

Untersuchung des kritischen Verhaltens nanokristallinen Gadoliniums mittels Magnetometrie und Neutronenkleinwinkelstreuung

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

von

Adrian Ferdinand

Saarbrücken
2011

Tag des Kolloquiums: 22.3.2012

Dekan: Univ.-Prof. Dr. Helmut Seidel

Mitglieder des
Prüfungsausschusses: Univ.-Prof. Dr. Heiko Rieger
Univ.-Prof. Dr. Rainer Birringer
Univ.-Prof. Dr. Rolf Pelster
Dr. Herbert Wolf

Zusammenfassung

In poly- und insbesondere nanokristallinen Ferromagneten können die verschiedensten Arten von Unordnung Einfluss auf den magnetischen Phasenübergang nehmen. Die Unordnung in diesem Zusammenhang umfasst unter anderem (i) die durch die regellose Kornorientierung verursachte regellose magnetische Anisotropie sowie (ii) eine Verteilung der magnetischen Austauschkopplungen, eingebracht durch die Defektstruktur der Korngrenzen. Für die vorliegende experimentelle Arbeit wurde der „localized-moment“ Ferromagnet Gadolinium als Modellsystem verwendet, um die Auswirkungen der Nanokristallinität auf das kritische Verhalten am Phasenübergang zu untersuchen. Zu diesem Zweck wurden konventionelle Magnetisierungsmessungen und komplementär dazu Messungen der Neutronenkleinwinkelstreuung durchgeführt, um Informationen sowohl über die makroskopischen als auch die mikroskopischen magnetischen Eigenschaften zu erhalten. Die Ergebnisse werden im Rahmen einer neuartigen Universalitätsklasse für Phasenübergänge zweiter Ordnung in ungeordneten Systemen interpretiert, welche durch Mean-Field-ähnliches asymptotisches Verhalten charakterisiert ist. Entsprechend der Merkmale des untersuchten Systems wird vorgeschlagen, von der Universalitätsklasse des verdünnten, dipolaren Ferromagneten mit korreliert regelloser Anisotropie zu sprechen.

Abstract

In poly- and especially nanocrystalline ferromagnets, different types of disorder can have a distinct influence on the ferromagnetic-to-paramagnetic phase transition. Among other things, this disorder comprises (i) the inter-grain random magnetic anisotropy which stems from the random grain orientations as well as (ii) a distribution of exchange coupling constants that is introduced by the defect cores of the grain boundaries. In this experimental work the localized-moment ferromagnet gadolinium provides a model system to investigate the impact of nanocrystallinity on the critical behaviour at the magnetic phase transition. For this purpose, conventional magnetization measurements and superradiant small-angle neutron scattering were used as complementary measurement techniques to obtain information on the macroscopic as well as the microscopic magnetic features. The results are interpreted in terms of a novel universality class for second-order phase transitions in disordered systems that is characterized by mean-field-like asymptotic behaviour. Due to the properties of the investigated system, it is suggested to denote this universality class as the diluted dipolar ferromagnet with correlated random anisotropy.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	9
2	Theorie	17
2.1	Der ferromagnetisch-paramagnetische Phasenübergang als kritisches Phänomen	17
2.2	Universalität, kritische Exponenten und Renormierungsgruppentheorie . .	23
2.3	Berücksichtigung dipolarer Wechselwirkungen in den magnetischen Modellsystemen	27
2.3.1	Isotrop dipolarer Ferromagnet	27
2.3.2	Uniaxial dipolarer Ferromagnet	28
2.4	Der Gadolinium-Einkristall als uniaxial dipolarer Ferromagnet	29
2.5	Einfluss von Unordnung auf kritisches Verhalten	32
2.5.1	Unkorrelierte Unordnung - „Bond dilution“ und „Random Exchange“	33
2.5.2	Der regellos verdünnte uniaxial dipolare Ferromagnet	35
2.5.3	Langreichweitig korrelierte Unordnung - Der Einfluss höherdimensionaler Defekte	36
2.5.4	Regellose Anisotropie	38
2.6	Untersuchung magnetischer Eigenschaften kondensierter Materie mittels Neutronenkleinwinkelstreuung	41
2.6.1	Einordnung der Messmethode	41

2.6.2	Neutronenstreuquerschnitte unpolarisierter Neutronen	43
3	Experimentelle Methoden, Datenbehandlung und Analysen	50
3.1	Probenherstellung mittels Edelgaskondensation	50
3.2	XRD - Korngrößenbestimmung nanokristallinen Gadoliniums	51
3.3	OIM - Korngrößenbestimmung grobkristallinen Gadoliniums	53
3.4	Dichtemessung	54
3.5	Magnetisierungsmessungen	55
3.5.1	Das Quantum Design PPMS Magnetometer	55
3.5.2	Magnetisierungsisothermen	55
3.5.3	AC-Suszeptibilität	59
3.6	Messung der spezifischen Wärme	64
3.7	Neutronenkleinwinkelstreuung	65
4	Ergebnisse	68
4.1	Magnetisierungsmessungen	68
4.1.1	Grobkristallines Gadolinium (Probe 1)	70
4.1.2	Undotiertes nanokristallines Gadolinium (Probe 2)	77
4.1.3	Dotiertes nanokristallines Gadolinium (Proben 3 und 4)	82
4.2	Neutronenkleinwinkelstreuung	89
5	Diskussion	96
5.1	Interpretation der Magnetisierungsmessungen	96
5.1.1	Zusammenfassung und erste Beurteilung der Ergebnislage	96
5.1.2	Interpretation des Mean-Field-Ergebnisses	100

5.1.3	Korngrößenabhängige T_C -Reduktion	109
5.2	Interpretation der Neutronen-Daten	112
6	Zusammenfassung und Ausblick	120
	Literaturverzeichnis	123
A	Kurvendiskussion des Potenzgesetzes zur Anpassung der reziproken Suszeptibilität	135
B	Einfluss der Neutronenwellenlänge auf elastische und inelastische magnetische Neutronenstreuung	138

Abbildungsverzeichnis

1.1	Vereinfachte Darstellung der atomaren und der magnetischen Struktur im Polykristall	12
1.2	DSC-Messungen und Messungen der Phase der komplexen AC-Suszeptibilität um den magnetischen Phasenübergang in nanokristallinem Gadolinium	15
2.1	Thermodynamische Größen bei Phasenübergängen erster und zweiter Ordnung	18
2.2	Phasendiagramme von Wasser und dem Ising-Modell	19
2.3	Droplet Picture	21
2.4	Effektiver Exponent γ_{eff} in den uniaxial dipolaren Ferromagneten $LiTbF_4$ und Gd	30
2.5	Temperaturabhängige AC-Suszeptibilität einkristallinen Gadoliniums . . .	32
2.6	Einfluss magnetischer Verdünnung auf die Curie-Temperatur T_C im 3d-Heisenberg-Ferromagneten	34
2.7	Verteilung der Anisotropieachsen in einem System mit zwei Freiheitsgraden der Spinorientierung	39
2.8	Schematische Darstellung der Neutronenstreuung	44
3.1	Röntgendiffraktogramm von nanokristallinem Gadolinium	51
3.2	Röntgendiffraktogramm von grobkristallinem Gadolinium	52
3.3	OIM-Aufnahme einer grobkristallinen Gadolinium-Probe	54

3.4	Anpassung der reziproken AC-Suszeptibilität und Range-of-fit-Auftragung für den kritischen Exponenten γ_{eff}	63
3.5	Blick in die Experimentierhalle am Forschungsreaktor FRG-1 am GKSS Forschungszentrum, Geesthacht	66
3.6	Isotropes zweidimensionales SANS-Streubild der grobkristallinen ^{160}Gd -Probe und zugehöriger radial gemittelter Streuquerschnitt geeicht auf korrekte absolute Einheiten	67
4.1	Temperaturabhängige AC-Suszeptibilität für Gadolinium-Proben unterschiedlicher Kristallitgröße	69
4.2	Grobkristalline Gd -Probe: Magnetisierungsisothermen in verschiedenen Darstellungen	70
4.3	Grobkristalline Gd -Probe: Isotherme bei 291 K angepasst mit einem Polynom zweiter Ordnung; temperaturabhängige Offsets dieser Anpassungen . .	71
4.4	Grobkristalline Gd -Probe: Doppeltlogarithmisch aufgetragene Magnetisierungsisothermen bei höheren Feldern und lineare Anpassung der 290 K-Isotherme	72
4.5	Grobkristalline Gd -Probe: Magnetisierungsisothermen $M(H_{\text{ext}}) _T$ in doppeltlogarithmischer Auftragung sowie als modifizierter Arrott-Plot	73
4.6	Grobkristalline Gd -Probe: Lage der T_{C} -Abschätzungen aus den Magnetisierungsisothermen in der temperaturabhängigen Suszeptibilität	74
4.7	Grobkristalline Gd -Probe: Aus Range-of-fit-Analyse der AC-Suszeptibilität erhaltene Mean-Field-Signatur bei $T_{\text{C}} := 292,021 \text{ K}$	76
4.8	Undotierte, nanokristalline Gd -Probe: Magnetisierungsisothermen in verschiedenen Darstellungen	77
4.9	Undotierte, nanokristalline Gd -Probe: Vergleich der linearen Anpassung mit der polynomiellen Anpassung der 287 K-Isotherme	79
4.10	Undotierte, nanokristalline Gd -Probe: Temperaturabhängige Offsets der polynomiellen Anpassungen der Isothermen	79
4.11	Undotierte, nanokristalline Gd -Probe: Lage der T_{C} -Abschätzungen aus den Magnetisierungsisothermen in der temperaturabhängigen Suszeptibilität . .	80

4.12	Undotierte, nanokristalline <i>Gd</i> -Probe: Aus Range-of-fit-Analyse der AC-Suszeptibilität erhaltene Mean-Field-Signatur bei $T_C := 286,758$ K	81
4.13	Dotierte, nanokristalline, scheibenförmige <i>Gd</i> -Probe: Magnetisierungsisothermen in verschiedenen Darstellungen	82
4.14	Dotierte, nanokristalline, scheibenförmige <i>Gd</i> -Probe: Lage der T_C -Abschätzungen aus den Magnetisierungsisothermen in der temperaturabhängigen Suszeptibilität	83
4.15	Dotierte, nanokristalline, scheibenförmige <i>Gd</i> -Probe: Aus Range-of-fit-Analyse der AC-Suszeptibilität erhaltene Mean-Field-Signatur bei $T_C := 270,320$ K	84
4.16	Dotierte, nanokristalline, stabförmige <i>Gd</i> -Probe: Magnetisierungsisothermen in verschiedenen Darstellungen	85
4.17	Dotierte, nanokristalline, stabförmige <i>Gd</i> -Probe: Lage der T_C -Abschätzungen aus den Magnetisierungsisothermen in der temperaturabhängigen Suszeptibilität	86
4.18	Dotierte, nanokristalline, stabförmige <i>Gd</i> -Probe: Aus Range-of-fit-Analyse der AC-Suszeptibilität erhaltene Mean-Field-Signatur bei $T_C := 253,386$ K	87
4.19	Dotierte, nanokristalline, stabförmige <i>Gd</i> -Probe: Einfluss der Entmagnetisierungskorrektur und der Porositätskorrektur auf die Magnetisierungsisothermen	88
4.20	DSC-Messungen der nano- und der grobkristallinen ^{160}Gd -Proben	89
4.21	Temperaturabhängige SANS-Intensitäten der ^{160}Gd -Proben	90
4.22	SANS-Streuquerschnitte der ^{160}Gd -Proben in Abhängigkeit des Streuvektors	91
4.23	SANS-Streuquerschnitte der ^{160}Gd -Proben bei $T = 290$ K nach Abzug der Streukurven bei den jeweils höchsten Temperaturen	92
4.24	Aus den SANS-Streuquerschnitten extrahierte Korrelationslängen	93
4.25	Extrapolation der SANS-Streuquerschnitte zu $q = 0$	95
5.1	Dotierte, nanokristalline, scheibenförmige <i>Gd</i> -Probe: Lineare Anpassung der doppeltlogarithmisch aufgetragenen Isothermen bei 271 K und 276 K	98
5.2	Hysteresen von Gadolinium bei unterschiedlichen Korngrößen	100

5.3	Signatur des isotrop dipolaren bzw. des Heisenberg-Ferromagneten im Crossover-Bereich grobkristallinen Gadoliniums	101
5.4	Grobkristalline Gd -Probe: Range-of-fit-Darstellung des effektiven Exponenten der Suszeptibilität über den gesamten Messbereich	103
5.5	Korngrößenabhängige Verschiebung der Phasenübergangstemperatur . . .	111
5.6	Grobkristalline ^{160}Gd -Probe: Vergleich der experimentell ermittelten Korrelationslängen mit theoretischen Verläufen	114
5.7	Grobkristalline ^{160}Gd -Probe: Vergleich der Streuquerschnitte bei verschiedenen Wellenlängen	115
5.8	Nanokristalline ^{160}Gd -Probe: Streuquerschnitte und Korrelationslänge bei kleinen Streuvektoren	117
5.9	Nanokristalline ^{160}Gd -Probe: Korrelationslänge in Abhängigkeit des Magnetfeldes und der Temperatur	119
A.1	Bereiche verschiedener Steigung und Krümmung in der reziproken Suszeptibilität	137

Tabellenverzeichnis

2.1	Phasenübergänge in eine geordnete Tieftemperaturphase in magnetischen Modellsystemen	25
2.2	Kritische Exponenten in dreidimensionalen Modellsystemen sowie im Mean-Field-Fall	27
4.1	Zusammenfassung der Ergebnisse der Magnetisierungsmessungen	88
5.1	Werte für den kritischen Exponenten δ aus der doppeltlogarithmischen Auftragung der Magnetisierungsisothermen	97

Kapitel 1

Einleitung

Kritische Phasenübergänge gehören zu einer besonderen Klasse physikalischer Phänomene. Sie zeichnen sich durch einen Zustand aus, in dem Fluktuationen physikalischer Größen auf allen Längenskalen im System vorliegen und dadurch das makroskopische Verhalten bestimmen. Damit grenzen sich kritische Phänomene ab von Vorgängen die beispielsweise durch klassische Kontinuumsbetrachtungen beschrieben werden können. In letzteren werden mikroskopische Fluktuationen einer Observablen vernachlässigbar, wenn man eine bestimmte Länge überschreitet, über die gemittelt wird [1]. Zu kritischen Phasenübergängen zählen so unterschiedliche Beobachtungen wie der flüssig-gasförmig-Übergang am kritischen Punkt, der Übergang zur Supraleitung ohne äußeres Magnetfeld, der zur Suprafluidität in ^4He , Ordnungs-Unordnungs-Phasenübergänge in Legierungen sowie der Übergang zur Ferroelektrizität oder zum Ferromagnetismus [2, 3]. Interessanterweise sind diese so unterschiedlich erscheinenden Phänomene gruppenweise durch bestimmte Gemeinsamkeiten in ihrem kritischen Verhalten gekennzeichnet, vor allem durch identische Werte für die sogenannten kritischen Exponenten, welche das Verhalten der relevanten thermodynamischen Größen unmittelbar am Übergang beschreiben. Diese Tatsache findet Ausdruck in der Formulierung der sogenannten Universalitätshypothese. Diese Hypothese bezeichnet eine solche Gruppe von Phasenübergängen mit bestimmten Gemeinsamkeiten im kritischen Verhalten als Universalitätsklasse und gibt die Kriterien zur Einordnung in die verschiedenen Klassen an (für mathematische Formulierungen dieser Hypothese siehe [4, 5]).

Magnetische kritische Phasenübergänge erfahren besondere Beachtung von theoretischer sowie experimenteller Seite. Von theoretischer, weil man sich zur Berechnung des kritischen Verhaltens einer Universalitätsklasse denjenigen Repräsentanten aus ihr aussuchen kann, der die einfachste und anschaulichste mathematische Betrachtung zulässt [6]. Das sind i.d.R. Ferromagnete mit ihrer Beschreibung beispielsweise im Ising-, XY- oder Heisenberg-Modell. Zu experimentellen Untersuchungen kritischer Phänomene eignen sich magnetische Phasenübergänge dadurch, dass relevante physikalische Größen wie die magnetische Nullfeldsuszeptibilität oder die isotherme Magnetisierung mit kommerziellen Magnetometern

vollautomatisiert gemessen werden können. Darüber hinaus ist der den kritischen Übergang kennzeichnende Ordnungsparameter in Ferromagneten mit der spontanen Magnetisierung eine sehr anschauliche physikalische Größe. Die eingangs genannten kritischen Fluktuationen sind stets Fluktuationen in diesem Ordnungsparameter.

Wesentliche Einblicke in die Natur kritischen Verhaltens jenseits phänomenologischer Ansätze erlauben die üblichen Modellsysteme wie das Isingmodell vor allem in Verbindung mit der Renormierungsgruppentheorie (RGT). Die Modelle gehen von Systemen aus wie beispielsweise einem Ensemble von Atomen verschiedener Elemente oder von magnetischen Momenten bzw. Spins angeordnet auf einem periodischen Gitter. In der RGT wird daran eine numerische quantitative Analyse des Übergangs in eine geordnete Tieftemperaturphase vorgenommen, in der sich das Ensemble durch eine bestimmte Translationsinvarianz auszeichnet. Für die genannten Ensembles bedeutet das, dass sich in der Tieftemperaturphase eine bestimmte Atomanordnung oder eine Struktur der magnetischen Momente räumlich periodisch wiederholt. So sind im Fall des idealen Ferromagneten bei der Temperatur $T = 0\text{ K}$ die magnetischen Momente kollinear zueinander ausgerichtet und die charakteristische Länge der Periodizität ist dadurch gleich der Ausdehnung des Systems. Der kritische Phasenübergang vollzieht sich bei einer Übergangstemperatur T_C , im Falle des Ferromagneten ist dies die Curie-Temperatur. Sie ist allgemein dadurch definiert, dass bei ihr eine Divergenz der Korrelationslänge kritischer Fluktuationen vorliegt. Damit einher gehen Divergenzen bestimmter thermodynamischer Größen. Diese Singularitäten gelten streng genommen nur im thermodynamischen Limes unendlich ausgedehnter Systeme.

In realen Systemen ist die Translationsinvarianz der geordneten Phase durch die endliche Ausdehnung und durch unvermeidbare Abweichungen von der wohldefinierten Ordnung der obigen Modelle gestört. Diese beiden Randbedingungen können wesentlich sein für das kritische Verhalten.

Der Aspekt endlicher Materialausdehnung wurde u.a. am magnetischen Phasenübergang in dünnen magnetischen Filmen variierender Dicke untersucht und in dem Kontext der Finite-Size-Scaling-Theorie diskutiert [7–14]. Diese Theorie gibt eine Abhängigkeit der Phasenübergangstemperatur T_C von einer charakteristischen Länge der Probenabmessung an, in dem genannten Beispiel von der Filmdicke. In ferromagnetischen Filmen bestehend aus der Seltenen Erde Gadolinium wurde entsprechend der theoretischen Vorhersage eine Verringerung von T_C mit abnehmender Filmdicke und bei Unterschreiten einer Dicke von drei bis fünf Monolagen ein Übergang von dreidimensionalem zu zweidimensionalem Ising-Verhalten beobachtet [9].

Der zweite Aspekt realer Systeme, die verletzte Translationsinvarianz bzw. Periodizität der geordneten Phase ist durch vielfältige Arten von Unordnung möglich. Im Festkörper wird strukturelle Unordnung durch alle Arten von Gitterfehlern sowie Verunreinigungen mit Fremdmaterial oder Fremdphasen realisiert. In realen magnetischen Systemen kann sich strukturelle Unordnung in magnetische Unordnung übertragen und Phänomene wie eine regellos orientierte magnetokristalline Anisotropie oder eine Verteilung magnetischer Kopplungsstärken hervorrufen. Beide Punkte werden häufig im Zusammenhang mit amorphen magnetischen Materialien und - wenn Kopplungen unterschiedlicher Vorzeichen zugelas-

sen werden - Spingläsern diskutiert [15]. Eine weitere Materialklasse, die beide genannten Arten magnetischer Unordnung in spezieller Form aufweist, sind untexturierte poly- und insbesondere nanokristalline magnetische Festkörper mit magnetokristalliner Anisotropie und in den Atomen lokalisierten magnetischen Momenten. Das (Un)ordnungsgefüge in dieser Materialklasse kommt wie im folgenden dargestellt zustande:

Polykristalle sind eine dichte Packung isotrop zufällig orientierter einkristalliner Bereiche, Kristallite oder auch Körner genannt, die durch Korngrenzen voneinander getrennt sind. In den Korngrenzen selbst liegt im Gegensatz zur kristallinen Ordnung der Körner eine atomare Fehlordnung vor, wodurch in diesen Bereichen geänderte Werte des Nächste-Nachbar-Abstands realisiert werden. Für ein ferromagnetisches Material mit magnetokristalliner Anisotropie sowie in den Atomen lokalisierten magnetischen Momenten übertragen sich diese strukturellen Charakteristika auf die magnetische (Un)ordnung (siehe Abbildung 1.1). Zum einen nämlich bewirkt die isotrop regellose Orientierungsverteilung der Kristallite eine ebensolche Verteilung der Anisotropieachsen, also der leichten und harten Richtungen der Magnetisierung. Das kann beispielsweise bewirken, dass ohne angelegtes äußeres Feld die Magnetisierungsorientierung von Korn zu Korn variiert mit einer charakteristischen Länge, die der Korngröße entspricht. Zum anderen nehmen die abstandsabhängigen magnetischen Kopplungsstärken eine Verteilung an entsprechend der Verteilung der Nächste-Nachbar-Abstände der Atome v.a. in den Korngrenzen. Die Korngröße D kann dabei als eine Stellschraube zur Festlegung des Ausmaßes magnetischer Unordnung betrachtet werden. Eine Variation von D geht einher mit einer Variation der charakteristischen Länge, auf der die Anisotropie fluktuiert und beeinflusst außerdem die Form der Verteilungsfunktion der Kopplungsstärken. Intuitiv gesehen sollte diese Verteilungsfunktion mit abnehmender Korngröße breiter werden: Eine Verringerung von D bedeutet einen Anstieg des Volumenanteils V_{KG} an Korngrenzen im System entsprechend $V_{KG} \propto 1/D$ [16], so dass die in den Korngrenzen vorherrschenden Kopplungsstärken ein stärkeres Gewicht in der Verteilung erhalten. Insbesondere in nanokristalliner Form sollten entsprechende Ferromagnete durch eine breite Verteilung von Austauschkopplungen als auch eine räumlich stark - nämlich auf der Nanometerskala - variierende Magnetisierungsorientierung ausgezeichnet sein. Diese Darstellung der magnetischen Unordnung in Polykristallen kann sicherlich durch weitere Aspekte ergänzt werden. So ist beispielsweise in der Korngrenzregion neben der Verteilung der Kopplungsstärken auch eine Zufallsverteilung der leichten Richtung von Atom zu Atom denkbar [17] und Linienfehler tauchen nicht nur als Tripellinien, d.h. Kontaktlinien dreier aneinander grenzender Körner auf, sondern auch als Versetzungen im Korninneren.

Die beschriebenen polykristallinen Magnete stellen also in jedem Fall die beiden genannten Arten von Unordnung in ein und demselben System bereit. Mit Abnahme der Korngröße vor allem in den unteren Nanometerbereich nimmt das Ausmaß der Unordnung in dem oben genannten Sinn zu. Die daraus resultierenden „dauer magnetischen“ Eigenschaften werden insbesondere an nanokristallinen Magneten seit mehreren Dekaden intensiv untersucht, wodurch manche der Materialien auch Einzug in technische Anwendungen gehalten haben. Die häufig interessierende Eigenschaft ist dabei die der magnetischen Härte. Durch hartmagnetische nanokristalline Materialien waren deutliche Verbesserungen der Koerzitivität

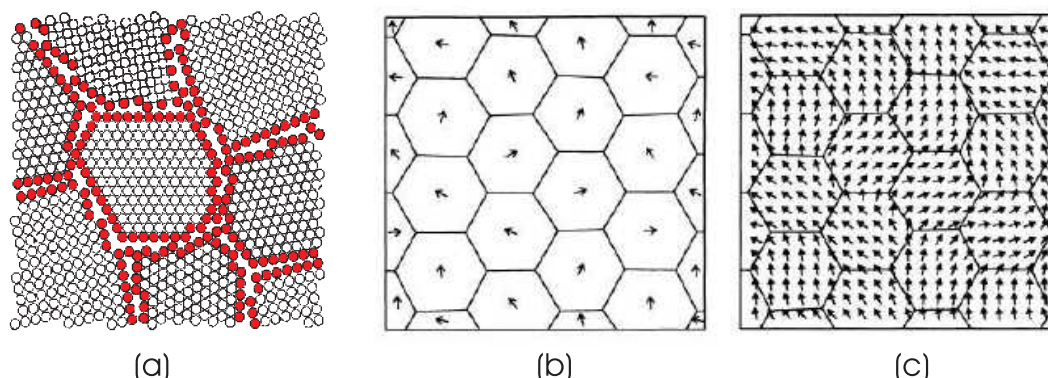


Abbildung 1.1: (a) Vereinfachte Darstellung der atomaren Struktur im Polykristall, mit rot markierten Atomen an den Korngrenzen. Vor allem dort liegen magnetische Kopplungen vor, die von denen im Korninneren abweichen. (b) Verteilung der Magnetisierungsorientierungen (leichte Achsen) im magnetischen Polykristall mit magnetokristalliner Anisotropie sowie (c) vereinfachte zugehörige Anordnung atomarer magnetischer Momente im Nullfeld [18].

und der Remanenz bei gleichzeitiger Miniaturisierung entsprechender Bauteile möglich. Anwendungsmöglichkeiten finden sich als Aktuatoren in mikro-elektromechanischen Systemen, in magnetischen Speichermedien und überall dort, wo Permanentmagnete eingesetzt werden. Die Materialien sind dabei üblicherweise identisch mit denen der entsprechenden nicht nanokristallinen Materialien wie NeFeB und die neuen magnetischen Effekte entstehen daher wesentlich aus den mikrostrukturellen Eigenschaften. Weichmagnetische nanokristalline Materialien hingegen bieten verbesserte Anwendungsmöglichkeiten im Bereich magnetischer Flussverstärkung, wofür Hochfrequenztransformatoren das klassische Beispiel sind. Bekannteste Vertreter der weichmagnetischen nanokristallinen Materialien sind die kommerziell erhältlichen Legierungen Vitroperm und Nanoperm [19, 20].

Welche genauen Folgen die Nanokristallinität und die mit ihr einhergehende charakteristische Defektstruktur jedoch für das kritische Verhalten hat, ist nicht hinreichend geklärt. Theoretische Arbeiten decken höchstens Teilaspekte dieser Fragestellung ab. So existieren zahlreiche Arbeiten zum kritischen Verhalten im sogenannten „random anisotropy model“ (RAM), mit dem ein System beschrieben wird, in dem auf jedes atomare magnetische Moment eine Anisotropie mit zufälliger Orientierung wirkt [21–29]. Diese Art regelloser Anisotropie ist nicht eins zu eins auf einen magnetischen Polykristall übertragbar, da in letzteren die Anisotropieachsen für die Momente im geordneten Korninneren wohldefiniert sind. Möglicherweise werden daher die verschiedenen Vorhersagen für das kritische Verhalten des Random Anisotropy Modells erst im Grenzfall verschwindender Korngröße relevant. Eine Korrelation der Anisotropieachsen wird zwar in Arbeiten von Chudnovsky et. al. berücksichtigt, diese befassen sich jedoch vorwiegend mit der Art der Tieftemperaturphase, nicht explizit mit den Auswirkungen auf das kritische Verhalten [30, 31].

Ebenfalls in zahlreichen Arbeiten betrachtet werden Auswirkungen einer regellosen Verteilung der magnetischen Kopplungsstärken oder auch einer sogenannten magnetischen Ausdünnung, d.h. dem räumlich regellosen Einbau schwächerer magnetischer Kopplungen oder gar dem Einbau unmagnetischer Defekte [32–36]. Die prominenteste unter diesen Arbeiten ist die von Harris [36], in der das nach ihm benannte Kriterium eingeführt wird, unter welchen Umständen diese Art magnetischer Unordnung eine Änderung des scharf definierten Phasenübergangs des Systems bewirkt. Ein scharf definierter Phasenübergang zeichnet sich in diesem Kontext durch eine wohldefinierte Übergangstemperatur aus.

Weitere Beiträge zu dem Gebiet wie die von Korzhenevskii et. al. befassen sich mit der Auswirkung höherdimensionaler oder langreichweitig korrelierter Defekte - hauptsächlich Linienversetzungen und die damit assoziierte magnetische Unordnung - und skizzieren verschiedene Szenarien für den Phasenübergang je nach Form der Korrelationsfunktion der Defekte [37–39].

Insgesamt spannen die theoretischen Vorhersagen für die einzelnen Unordnungsaspekte vielfältige Erwartungen für das kritische Verhalten in poly- und nanokristallinen Ferromagneten. Diese reichen vom möglichen Verschwinden des scharf definierten Phasenübergangs über die Existenz eines neuartigen Grundzustandes in der Tieftemperaturphase bis hin zu dem Szenario eines perkolativen Übergangs in eine stark inhomogene Phase. Genauso ist aber auch ein trotz Unordnung scharfer Phasenübergang denkbar, wobei neben unordnungsbedingten Änderungen nicht-universeller Größen wie der Übergangstemperatur T_C auch Änderungen universeller Größen möglich sind. In letzterem Fall nähme das ungeordnete System eine andere Universalitätsklasse an bzw. würde seine eigene neue Universalitätsklasse definieren. Bezugspunkt für die Änderung des kritischen Verhaltens ist dabei stets das entsprechend geordnete, also einkristalline Material mit vernachlässigbaren Defektkonzentrationen und Verunreinigungen.

Diese vielschichtige und dennoch nicht ausreichende theoretische Sachlage ist möglicherweise der Grund dafür, warum kaum experimentelle Untersuchungen zum kritischen Verhalten an magnetischen Polykristallen existieren. Aus grundlegendem wissenschaftlichen Interesse, aber vor allem auch weil magnetische Polykristalle eine natürlich vorkommende Materialklasse darstellen, ist es eine berechtigte Fragestellung, ob, und wenn ja, welchen Einfluss diese Defektstruktur auf das kritische Verhalten hat. Auf der Suche nach einem geeigneten Material zur experimentellen Annäherung der Problematik sind die Anforderungen klar vorgegeben:

- Es sollte im einkristallinen Zustand ein einfacher Ferromagnet sein, um weitere Verkomplizierungen durch die Art der geordneten magnetischen Phase zu vermeiden,
- dazu sollte das Material lokalisierte magnetische Momente besitzen und eine magnetokristalline Anisotropie vorweisen,
- zusätzlich sollte es sich in nanokristalliner Form präparieren lassen.

Diese Kriterien schließen die ferromagnetischen Elemente der $3d$ -Übergangsmetalle, al-

so Eisen, Nickel und Cobalt, aus. Sie sind durch Bandmagnetismus gekennzeichnet, d.h. sie liegen nicht als „localized-moment“-System vor, sondern erhalten ihre Magnetisierung im wesentlichen aus den Momenten itineranter Elektronen. Bandmagnetismus wird nicht durch die oben genannten Modellsysteme beschrieben [40]. Neben diesen bekanntesten ferromagnetischen Metallen existiert aber ein weiterer elementarer Ferromagnet: Die Seltene Erde bzw. das Lanthanoid Gadolinium (*Gd*). Die Seltenen Erden, die eine geordnete magnetische Tieftemperaturphase besitzen, unterscheiden sich wesentlich von den magnetischen Übergangsmetallen, weil sie durch die nur teilweise gefüllte $4f$ -Schale, die im metallischen Festkörper nicht zum Leitungsband beiträgt, stark in den Atomhüllen lokalisierte magnetische Momente besitzen [40, 41]. Diese Gegebenheit sollte durch Polykristallinität unbeeinflusst bleiben [42]. Gadolinium besitzt darüber hinaus eine schwache magnetokristalline Anisotropie [43–45], so dass es das einzige Element ist, das die ersten beiden der genannten Bedingungen erfüllt. Die Herstellbarkeit in nanokristalliner Form ist für Gadolinium ebenfalls gegeben. Mit der Methode der Edalgaskondensation läßt sich untexturiertes nanokristallines Gadolinium als Volumenmaterial in ausreichender Menge mit Ausgangskorngrößen von etwa $D \sim 10$ nm herstellen [17, 46–49]. Kornwachstum bis in den grobkristallinen Bereich oberhalb $D \sim 1 \mu\text{m}$ ist durch thermische Anlassbehandlungen möglich, wobei bei üblichen Behandlungsdauern einiger Stunden Mindesttemperaturen von etwa 400 K vorherrschen müssen.

In jüngeren Arbeiten sowohl theoretischer als auch experimenteller Art herrscht zusätzlich Einstimmigkeit bezüglich des kritischen Verhaltens einkristallinen Gadoliniums in unmittelbarer Nähe der Curie-Temperatur von $T_C \approx 293$ K. Es wird der Universalitätsklasse des sogenannten uniaxial dipolaren Ferromagneten zugeordnet [50–53]. Das kritische Verhalten in poly- bzw. nanokristallinem Gadolinium kann dadurch mit dem einkristallinen Referenzzustand verglichen werden und neben der relevanten RKKY-Austauschkopplung [54, 55] ist die Dipol-Dipol-Wechselwirkung als am kritischen Punkt relevante Wechselwirkung identifiziert. Sowohl RKKY- als auch Dipol-Wechselwirkung sind abstandsabhängig und somit sensitiv auf Variationen der Nächste-Nachbar-Abstände. Die Relevanz der langreichweitigen Dipol-Wechselwirkung für das kritische Verhalten in Gadolinium verkompliziert die Sachlage auf theoretischer Seite zusätzlich. Der Einfluss dipolarer Wechselwirkungen auf das kritische Verhalten war und ist genauso Gegenstand intensiver theoretischer Untersuchungen [53, 56–62] wie der Einfluss durch die vorgestellten Aspekte magnetischer Unordnung. Während jeder einzelne Aspekt für sich breite theoretische Behandlung findet, ist die Kombination zweier dieser Aspekte so herausfordernd wie selten in der einschlägigen Literatur. Einige wenige Veröffentlichungen existieren zu regelloser Anisotropie zuzüglich dipolarer Wechselwirkungen [63] sowie magnetischer Verdünnung in uniaxial dipolaren Ferromagneten. In letzterem Fall wird ein neuartiges kritisches Verhalten in einem winzigen Temperaturbereich bei T_C gefunden, das jedoch in der Praxis aufgrund begrenzter Temperaturentauung nicht zu beobachten sein sollte [64–68].

Beim aktuellen Forschungsstand und den Schwierigkeiten auf theoretischer Seite erscheint eine experimentelle Herangehensweise als wichtiger Schritt zur Annäherung der Problematik. Die experimentelle Herausforderung ist dabei die, eine mehr oder weniger

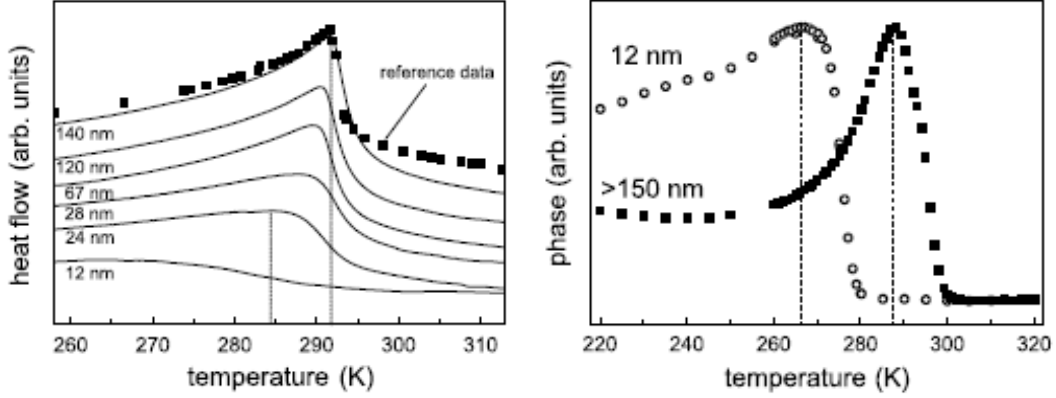


Abbildung 1.2: Links: Der temperaturabhängige Wärmefluss von DSC-Messungen an polykristallinem Gadolinium unterschiedlicher Korngröße. Ein Maximum ist ein typischer Hinweis auf einen Phasenübergang. Rechts: Die temperaturabhängige Phase der komplexen Größe der AC-Suszeptibilität für Gadolinium zweier verschiedener Korngrößen. Wie beim Wärmefluss im linken Graph auch erfolgt mit abnehmender Korngröße eine Verschiebung des Maximums zu kleineren Temperaturen hin (aus [46]).

wohldefinierte Phasenübergangstemperatur T_C zusammen mit Werten der kritischen Exponenten nahe T_C zu bestimmen. Dies sollte für Proben verschiedener Korngrößen erfolgen, so dass eine mögliche Einordnung in die bekannten Universalitätsklassen in Abhängigkeit der strukturellen Unordnung offengelegt wird. Entsprechende Untersuchungen wurden erstmals von Michels an nanokristallinem Gadolinium unternommen, welches mittels Edalgaskondensation hergestellt wurde [46, 69]. Mit Hilfe magnetischer und kalorimetrischer Messungen belegen seine Arbeiten die offensichtlich starke Beeinflussung des Phasenübergangs durch die Korngröße, vor allem wenn diese im unteren Nanometerbereich liegt. Mit abnehmender Korngröße verschiebt sich dabei der Übergang zu niedrigeren Temperaturen und erscheint zunehmend verbreitert (Abbildung 1.2). Michels verwendet mehrere Methoden zur Abschätzung der Übergangstemperatur T_C . Zur Angabe der korngrößenabhängigen T_C -Reduktion wählt er die Temperaturverschiebung des Phasenmaximums der AC-Suszeptibilität (rechter Graph der Abbildung 1.2). Die darüber erhaltene Abhängigkeit wird mit verschiedenen Modellen verglichen, von denen das der T_C -Reduktion aufgrund einer mit den Korngrenzen verknüpften magnetischen Ausdünnung eine gute Reproduktion der Daten gewährleistet. Die damaligen Daten zeigen aber auch, dass die verschiedenen vorgestellten Methoden zur Abschätzung von T_C zu deutlich unterschiedlichen Werten führen können und damit kein selbstkonsistentes Bild liefern. So wird eine Übergangstemperatur von $T_C = 258 \pm 5$ K anhand des Phasenmaximums einer nanokristallinen Probe angegeben, während DC-Magnetisierungsmessungen derselben Probe in der Darstellung der sogenannten Arrott-Plots auf $T_C = 267$ K hinweisen. Für verschiedene grobkristalline Proben werden dagegen mit den verschiedenen Methoden sehr ähnliche Werte um $T_C = 289$ K angegeben.

Werte kritischer Exponenten werden in Michels' Arbeiten allein aus DC-Magnetisierungsmessungen gewonnen. Sie weisen auf klassisches Mean-Field-Verhalten in nanokristallinem und auf das Verhalten eines Heisenberg-Ferromagneten in grobkristallinem Gadolinium hin.

Die Historie zur Aufklärung des kritischen Verhaltens einkristallinen Gadoliniums¹ und auch die Skalentheorie mit den Skalengesetzen für die kritischen Exponenten lehren nun, dass einzelne Messmethoden oder Messgrößen alleine nicht für sichere Aussagen taugen. Belastbare Aussagen müssen aus mehreren Messmethoden gewonnen werden, um nach Möglichkeit *einen wohldefinierten Wert* für die Phasenübergangstemperatur mit einem zugehörigen selbstkonsistenten Satz kritischer Exponenten zu erhalten. Dies sollte nicht nur das Ziel sein, um Aussagen über den Einfluss der Unordnung auf *universelle Größen* (Bsp. Universalitätsklasse), sondern auch über *nicht universelle Größen* wie T_C selbst tätigen zu können. Nur derart vertrauenswürdige Werte von T_C erlauben letztendlich auch die Untersuchung der T_C -Reduktion bei abnehmender Korngröße.

Die zentrale Frage der hier vorgestellten Arbeit ist, ob eine Einordnung von nano- und allgemein polykristallinem Gadolinium am magnetischen Phasenübergang in die bekannten Universalitätsklassen möglich ist. Dabei wird genau eine solche selbstkonsistente Ergebnislage angestrebt, wie sie die experimentellen Arbeiten aus [50,51] am Gadolinium-Einkristall vorgeben: Eine gut definierte Übergangstemperatur mit selbstkonsistentem Satz an kritischen Exponenten. Als übergeordnetes Ziel soll so der Einfluss der Poly- und insbesondere der Nanokristallinität auf das kritische Verhalten von Gadolinium nachvollzogen werden, um entscheiden zu können, ob regellose magnetokristalline Anisotropie und eine Verteilung der magnetischen Kopplungskonstanten Auswirkungen nur auf nicht-universelle oder gar auf universelle Größen am Phasenübergang haben. Die mögliche Einordnung in eine bekannte Universalitätsklasse wäre gleichbedeutend damit, ein physikalisches Modell des betrachteten Systems am Phasenübergang gefunden zu haben.

Für die Experimente wurde auf eine vielseitige Herangehensweise geachtet und die komplementären Methoden der Magnetometrie und der Neutronenkleinwinkelstreuung (**S**mall **A**ngle **N**eutron **S**cattering) ausgewählt, da dadurch der Zugang zu gemittelten Volumengrößen wie der Magnetisierung aber auch zu mikroskopischen Größen wie der Korrelationslänge kritischer Fluktuationen gegeben ist.

In dem folgenden Kapitel werden die hier angeschnittenen theoretischen Grundlagen ausführlicher vorgestellt.

¹Dazu findet sich in der Einleitung von Referenz [50] eine Übersicht.

Kapitel 2

Theorie

In diesem Kapitel werden notwendige Begriffe und Größen im Zusammenhang mit kritischen Phänomenen eingeführt. Dabei wird ein Bogen gespannt von der Einbettung kritischer Phänomene in den thermodynamischen Kontext, über ihre quantitative Beschreibung bis zu den relevanten zugrunde liegenden Modellsystemen, sowohl geordneter als auch ungeordneter Art. Ausführungen zur Neutronenstreuung beschließen diesen Teil der Arbeit, um im wesentlichen den Zusammenhang zwischen den messbaren Streuquerschnitten und der Korrelationsfunktion kritischer Spin-Fluktuationen vorzustellen.

2.1 Der ferromagnetisch-paramagnetische Phasenübergang als kritisches Phänomen

Phasenübergänge werden allgemein unterschieden durch ihre Ordnung. Mit der freien Enthalpie G als zugrunde gelegtes thermodynamisches Potential ist ein Phasenübergang n -ter Ordnung dadurch gekennzeichnet, dass die n -ten Ableitungen von G unstetig oder divergent bei der damit ausgezeichneten Phasenübergangstemperatur sind. Für den Phasenübergang erster und zweiter Ordnung ist dies in Abbildung 2.1 dargestellt. Beim Phasenübergang erster Ordnung besitzt die freie Enthalpie eine nicht differenzierbare Stelle bei der Phasenübergangstemperatur. Die Entropie als Ableitung erster Ordnung ist dort dann unstetig, was die Bedingung für das Auftreten latenter Wärme am Übergang ist. Beim Phasenübergang zweiter Ordnung tritt die Nichtdifferenzierbarkeit in der Entropie auf. Das führt zu einer Unstetigkeit oder im Falle des sogenannten „Lambda-Übergangs“ zu einer Divergenz in der spezifischen Wärme als Ableitung zweiter Ordnung von G . Beim Phasenübergang zweiter Ordnung ist die Entropie stetig bei der Übergangstemperatur wodurch keine latente Wärme auftritt.

Diese beiden Typen von Phasenübergängen können direkt in das Phasendiagramm von

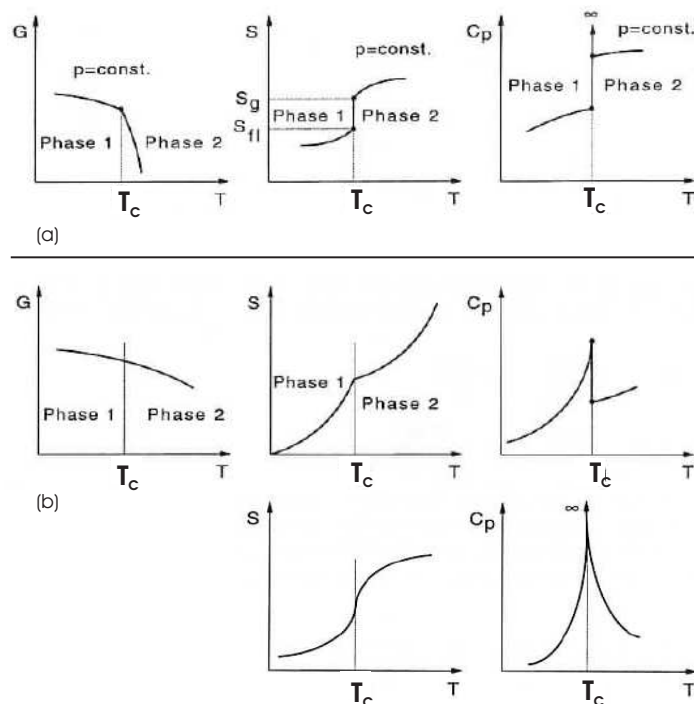


Abbildung 2.1: Thermodynamische Größen freie Enthalpie G , Entropie S und isobare spezifische Wärme c_p beim Phasenübergang erster (a) und zweiter Ordnung (b). S_{fl} und S_g stehen für die Entropie der flüssigen und der gasförmigen Phase beim Übergang zwischen diesen beiden Aggregatzuständen. Beim Übergang zweiter Ordnung kann die Entropie eine senkrechte Tangente bei T_c besitzen, wodurch die spezifische Wärme dort divergiert. Diesen Fall bezeichnet man als λ -Phasenübergang (aus [3]).

Wasser oder das eines Ising-Ferromagneten übertragen werden, wie sie in Abbildung 2.2 zu sehen sind. Das Phasendiagramm von Wasser im linken Graphen zeigt den vorherrschenden Aggregatzustand in Abhängigkeit von Druck P und Temperatur T . Geschieht durch die Änderung dieser Variablen ein Flüssig-Gasförmig-Phasenübergang entlang des Weges B, also über die Dampfdruckkurve hinweg, entspricht dies einem Übergang erster Ordnung. Die Dampfdruckkurve endet im sogenannten kritischen Punkt. Eine Zustandsänderung durch diesen Punkt hindurch entspricht einem kritischen Phasenübergang, dieser ist zweiter Ordnung. Ganz analog sind Phasenübergänge verschiedener Ordnung in magnetischen Systemen möglich. Im rechten Graphen von Abb. 2.2 ist das magnetische Phasendiagramm des Ising-Modells zu sehen, also eines Spinsystems mit einkomponentigen Spins. Statt äußerem Druck und Temperatur bestimmen nun die Parameter des angelegten Magnetfelds h und der Temperatur T den Zustand des Systems. Ganz analog zur Dampfdruckkurve existiert ein Bereich auf der Temperaturskala bei $h = 0$, bei dessen Überqueren im Parameterraum ein Phasenübergang erster Ordnung vollzogen wird. Dieser entspricht im wesentlichen einer Ummagnetisierung des als ferromagnetisch betrachteten Spinsystems.

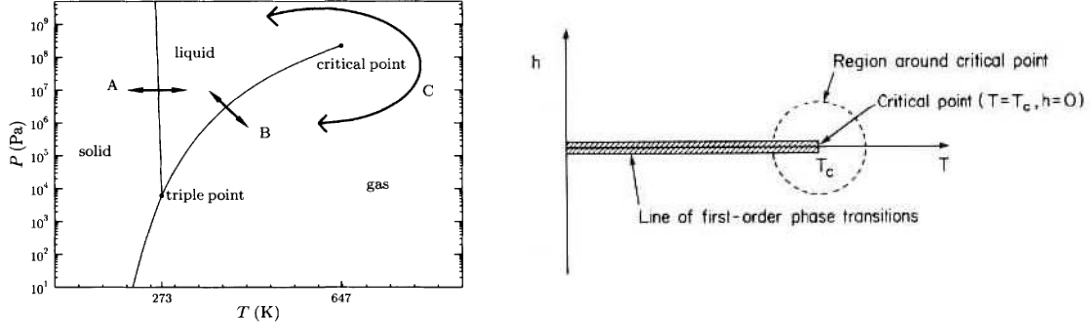


Abbildung 2.2: Links: Phasendiagramm von Wasser [70]. Rechts: Phasendiagramm des Ising-Modells [71].

Die Linie dieser Phasenübergänge endet wie die Dampfdruckkurve im kritischen Punkt, der die kritische Temperatur bzw. die Curie-Temperatur T_C des Ferromagneten festlegt. Eine Zustandsänderung durch den kritischen Punkt, insbesondere also die Variation der Temperatur durch T_C hindurch im Nullfeld, entspricht einem kritischen Übergang. Er findet statt zwischen der ungeordneten paramagnetischen Phase, die für $T > T_C$ vorliegt, und der geordneten ferromagnetischen Tieftemperaturphase für $T < T_C$.

Auf mikroskopischer Ebene kann man sich diese beiden Phasen und den kritischen Übergang zwischen ihnen folgendermaßen anschaulich vorstellen. Für den Fall des Ising-Ferromagneten wechselwirken die Spins durch Austauschkopplungen miteinander entsprechend dem Hamiltonoperator

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} s_i(t) s_j(t). \quad (2.1)$$

$s_i(t)$ steht für eine klassische zeitabhängige Spinvariable an der Position i . Bei positiver Austauschkopplung J_{ij} wird die Austauschenergie minimiert durch Parallelstellung der Spins, was ferromagnetischer Ordnung entspricht. Diese liegt beim absoluten Nullpunkt, $T = 0$ K, ohne Störung vor. Mit zunehmender Temperatur werden mehr und mehr Spins thermisch angeregt und nehmen höherenergetische Ausrichtungen und Anregungsmodi ein, wodurch die ferromagnetische Ordnung „aufgeweicht“ wird. Diese zeitabhängigen Spinfluktuationen $\delta s_i(t)$ ändern in der ferromagnetischen Phase jedoch nichts daran, dass der thermodynamische Mittelwert $\langle s_i \rangle$ eines Spins verschieden von Null ist. Setzt man

$$s_i(t) = \langle s_i \rangle + \delta s_i(t)$$

in (2.1) ein, erhält man im wesentlichen die Trennung des Hamiltonoperators in einen

Mean-Field-Term $\mathcal{H}_{\text{MF}}$ und einen Fluktuationsterm $\mathcal{H}_{\text{Fl}}$ [35]:

$$\begin{aligned}\mathcal{H} &= -\frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} \langle s_j \rangle s_i(t) - \frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} \delta s_j \delta s_i + c \\ &=: \underbrace{\hspace{10em}}_{\mathcal{H}_{\text{MF}}} + \underbrace{\hspace{10em}}_{\mathcal{H}_{\text{Fl}}} + c.\end{aligned}\tag{2.2}$$

In dem Summanden c tauchen Terme auf, die ausschließlich thermische Mittelwerte enthalten. Die Zeitabhängigkeit der Fluktuationen wurde nicht mehr explizit angeführt. Aus dem Mittel des Fluktuationsterms leitet sich die Korrelationsfunktion der Spinfluktuationen ab:

$$C_{ij} = \langle \delta s_i \delta s_j \rangle = \langle s_i \cdot s_j \rangle - \langle s_i \rangle \langle s_j \rangle.\tag{2.3}$$

Im paramagnetischen Bereich weit oberhalb der Phasenübergangstemperatur, $T \gg T_C$, ist die thermische Energie $k_B T$ (mit der Boltzmann-Konstanten k_B) deutlich größer als die Kopplungsenergie der Spins und die Wechselwirkung zwischen ihnen kann vernachlässigt werden. Die Spins reagieren auf äußere Einflüsse dann weitestgehend unabhängig, das heißt mit anderen Worten, dass keine Korrelation der Spinfluktuationen an unterschiedlichen Orten besteht. Die Korrelationsfunktion (2.3) verschwindet dann und ohne ein von außen angelegtes Magnetfeld ebenso der thermische Mittelwert $\langle s_i \rangle$.

Nahe der Curie-Temperatur T_C werden die thermische Energie und die Austauschenergie vergleichbar und die thermische Entordnung der Spins konkurriert mit der Etablierung der Spinordnung aufgrund der Austauschwechselwirkung. Diesen beiden Trends kann das System gerecht werden, indem es in Bereiche korrelierter Spinfluktuationen zerfällt. Bildlich kann man sich darunter Spincluster vorstellen, in denen die Spins kurzfristig in ferromagnetischer Ordnung vorliegen und bei thermischer Anregung kooperativ ihren Zustand ändern. Innerhalb dieser Cluster sind die Spinfluktuationen daher korreliert und die Korrelationsfunktion nimmt nahe T_C endliche Werte an. Für diese kritischen Fluktuationen verschwindet ohne angelegtes Feld nach wie vor der Mittelwert $\langle s_i \rangle$ aufgrund gleichwahrscheinlicher verschiedener Orientierungen der Spins.

In Abbildung 2.3 links ist eine Momentaufnahme der bisher beschriebenen Situation für das Ising-Modell gezeigt. Bei fester Temperatur treten Spincluster bis zu einer gewissen maximalen Ausdehnung ξ auf. Diese Ausdehnung der korrelierten Spinbereiche bezeichnet man als Korrelationslänge kritischer Fluktuationen oder synonym als thermische Korrelationslänge. Sie darf nicht mit der Reichweite der magnetischen Wechselwirkung verwechselt werden. ξ divergiert bei T_C , was schon aus einer einfachen energetischen Überlegungen folgt [71]:

Mit der Bildung eines Clusters, der gegenüber seiner Umgebung die entgegengesetzte Magnetisierung besitzt, muss eine Grenzflächenenergie E aufgebracht werden proportional zur Oberfläche A des Clusters. Die Bildung des Clusters durch thermische Anregung der Spins ist am ehesten dann möglich, wenn diese Energie die thermische Anregung $k_B T$ nicht

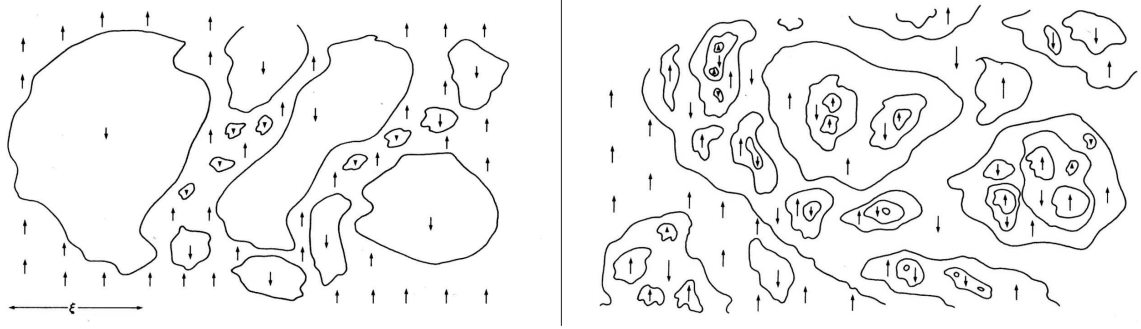


Abbildung 2.3: Links: Kritisch korrelierte Spincluster im Ising-Ferromagneten. Die Cluster nehmen eine maximale Ausdehnung ξ an. Rechts: Jeder der Cluster besteht selbst wieder aus kleineren kritisch korrelierten Bereichen, und diese ebenso. Die Korrelationslänge bei T_C ist beliebig groß, der thermische Mittelwert $\langle s_i \rangle$ eines Spins ist gleich Null [71].

überschreitet, d.h.

$$\begin{aligned}
 E &= A \cdot \frac{E}{A} \leq k_B T \\
 \Leftrightarrow \quad A &\leq \frac{k_B T}{E/A}.
 \end{aligned} \tag{2.4}$$

Mit der Annäherung der Phasenübergangstemperatur wird der Unterschied in der Magnetisierung der beiden Phasen „Spin up“ und „Spin down“ jedoch immer kleiner. Als Folge geht die Bildungsenergie E/A eines Clusters pro Einheitsfläche mit $T \rightarrow T_C$ gegen Null und seiner Oberfläche ist nach (2.4) keine Grenze gesetzt. Das bedeutet, dass die maximale Ausdehnung der Cluster, die thermische Korrelationslänge ξ , am Phasenübergang beliebig groß wird. Diese Tatsache stellt die Skaleninvarianz von Systemen am kritischen Punkt dar, also das Fehlen einer charakteristischen Länge, wie eingangs dieser Arbeit erwähnt. Das bisherige Bild ist nun noch dahingehend zu erweitern, dass nahe des Phasenübergangs jeder Cluster selbst ein kritisches System darstellt das in kleinere Cluster zerfällt, für die wiederum das gleiche gilt. Eine entsprechende Momentaufnahme kritischer Fluktuationen im Ising-Ferromagneten zeigt der rechte Teil von Abbildung 2.3.

Allgemein zeichnet sich ein kritischer Phasenübergang durch die folgenden Merkmale aus [40, 72]:

1. Am kritischen Punkt wird die Symmetrie des Systems gebrochen. Beispielsweise steht die hochsymmetrische paramagnetische Phase der nieder-symmetrischen ferromagnetischen Phase gegenüber. Diese Änderung wird von dem sogenannten Ordnungsparameter widerspiegelt, im Fall des ferro-paramagnetischen Übergangs ist dies die (spontane) Magnetisierung M , beim Flüssig-Gasförmig-Übergang die Differenz der

Dichten beider Phasen. Der Ordnungsparameter ist eine stetige Funktion der Temperatur, die oberhalb der kritischen Temperatur verschwindet. Kritische Übergänge werden daher auch als kontinuierliche Phasenübergänge bezeichnet.

2. Nahe des kritischen Punktes tauchen Regionen beider Phasen des entsprechenden Übergangs erster Ordnung in starker Durchmischung nebeneinander auf. Die typische Ausdehnung dieser Regionen, die thermische Korrelationslänge ξ , divergiert bei der kritischen Temperatur T_C .
3. Die Reaktionszeit des Systems auf äußere Störungen divergiert ebenfalls am kritischen Punkt. Dieses dynamische Phänomen bezeichnet man als „critical slowing down“.

Die Divergenz der Korrelationslänge ist verknüpft mit Divergenzen in der Korrelationsfunktion sowie bestimmten experimentell leichter zugänglichen thermodynamischen Größen. Einige von diesen Divergenzen wurden schon früh in Messungen beobachtet und als zentraler Punkt in entsprechende Theorien eingearbeitet. Die Singularitäten am Phasenübergang ergeben sich streng genommen nur im thermodynamischen Grenzfall unendlich vieler Teilchen, beruhen aber nicht auf einer unendlichen Summe extensiver Teilcheneigenschaften, sondern stellen Divergenzen in intensiven Größen dar. Auf sie wird im nächsten Abschnitt eingegangen.

Beispiele älterer Theorien sind die Van der Waals'sche Theorie zu Flüssig-Gasförmig-Phasenübergängen, die Überlegungen zur kritischen Opaleszenz von Ornstein-Zernike, die Weiss'sche Molekularfeldbehandlung magnetischer Übergänge oder die rein phänomenologische Landau-Theorie. Letztere wird auch als Mean-Field-Theorie bezeichnet. In ihr verallgemeinerte Landau die bestehenden Ideen und setzte für die freie Energie F eine Taylor-Entwicklung um den kritischen Punkt an mit dem Ordnungsparameter als freier Variablen:

$$F(T, M) = F_0(T) + a_2(T)M^2 + a_4(T)M^4 + \dots \quad (2.5)$$

Daraus läßt sich unter bestimmten Annahmen beispielsweise für die magnetische Anfangsuszeptibilität oberhalb T_C das Curie-Weiss-Gesetz ableiten:

$$\chi = \frac{C}{T - T_C}, \quad T > T_C. \quad (2.6)$$

All diese älteren Theorien erlauben teilweise ein brauchbares qualitatives Bild, eine quantitativ korrekte Wiedergabe kritischen Verhaltens in realen Systemen ist durch sie aber meistens nicht möglich. So beschreibt das Curie-Weiss-Gesetz häufig erst weit oberhalb T_C die Suszeptibilität realer Systeme zufriedenstellend, die Mean-Field-Betrachtung sollte aber durch die Reihenentwicklung (2.5) nahe T_C am genauesten sein. Für die spezifische Wärme liefert die Mean-Field-Rechnung generell eine Unstetigkeit bei der Übergangstemperatur - eine Divergenz oder einen starken Anstieg zu T_C hin wie beispielsweise beim λ -Übergang vermag sie jedoch nicht zu beschreiben. Die zu starke Näherung der Mean-Field-Theorie ist letzten Endes die der Vernachlässigung der kritischen Fluktuationen bezüglich ihres

räumlichen als auch zeitlichen Aspekts. Die Mean-Field-Theorie nimmt von der Magnetisierung nur an, dass sie unterhalb einer bestimmten Temperatur nicht verschwindet, oberhalb schon. Fluktuationen der Magnetisierung wie durch $\mathcal{H}_{\text{FI}}$ aus (2.2) beschrieben werden dadurch außen vor gelassen.

Einen theoretischen Durchbruch stellt Onsagers analytische Lösung für das kritische Verhalten des zweidimensionalen Ising-Modells von 1944 dar [73]. Diese Arbeit zeigte klar auf, dass Mean-Field-Überlegungen nicht allgemein zur Beschreibung kritischen Verhaltens geeignet sind und gab dem Forschungsgebiet einen neuen Impuls. In den 1960'ern Jahren äußerten sich die Anstrengungen in der Entwicklung der Universalitätshypothese und der Aufstellung der phänomenologischen Skalentheorie, Anfang der Siebziger gelang Wilson der Meilenstein der theoretischen Beschreibung kritischer Phänomene im Bild der Renormierungsgruppentheorie, wofür er 1982 den Nobelpreis erhielt. Diese Entwicklungen in der zweiten Hälfte des 20. Jahrhunderts sowie die quantitative Beschreibung kritischen Verhaltens sind Gegenstand des nächsten Abschnittes.

2.2 Universalität, kritische Exponenten und Renormierungsgruppentheorie

Die Divergenzen thermodynamischer Größen nahe T_C werden durch einfache Potenzgesetze beschrieben [2]. Deren Gültigkeit wird durch experimentelle Beobachtungen und theoretische Überlegungen wie der Skalentheorie belegt [40, 71]. Mit der reduzierten Temperatur $\varepsilon := (T - T_C)/T_C$ schreibt man für die magnetische Anfangssuszeptibilität χ , die Magnetisierung M , die spezifische Wärme c und die thermische Korrelationslänge ξ :

$$\chi \sim \varepsilon^{-\gamma} \quad , \quad T > T_C, H_{\text{ext}} = 0, \quad (2.7)$$

$$M \sim \varepsilon^\beta \quad , \quad T < T_C, H_{\text{ext}} = 0, \quad (2.8)$$

$$M \sim H_{\text{int}}^{1/\delta} \quad , \quad T = T_C, \quad (2.9)$$

$$c \sim \varepsilon^{-\alpha} \quad , \quad T > T_C, H_{\text{ext}} = 0, \quad (2.10)$$

$$\xi \sim \varepsilon^{-\nu} \quad , \quad T > T_C, H_{\text{ext}} = 0. \quad (2.11)$$

H_{ext} und H_{int} entsprechen dem angelegten äußeren und dem im Probenmaterial vorliegenden internen Magnetfeld. Die Gesetze für $T > T_C$ werden in gleicher Form für $T < T_C$ formuliert. Betrachtet man die Korrelationsfunktion C_{ij} aus Gleichung (2.3) als ortsabhängige Funktion $C(\vec{r})$ mit dem Spin j am Ort $\vec{r}$ und dem Spin i im Ursprung des Koordinatensystems, so wird für die zugehörige Fouriertransformierte ein weiteres Potenzgesetz angegeben [6, 40]:

$$\hat{C}(\vec{q}) \sim |\vec{q}|^{\eta-2}, \quad T = T_C. \quad (2.12)$$

$\hat{C}(\vec{q})$ wird in der Regel auch einfach als Korrelationsfunktion bezeichnet. Die Größen α , β , γ , δ , ν und η bezeichnet man als kritische Exponenten. Hier angegeben sind die typischen

statischen kritischen Exponenten, die von Exponenten zur Beschreibung dynamischen, also zeitabhängigen kritischen Verhaltens zu unterscheiden sind [74, 75]. Dynamische Aspekte spielen in dieser Arbeit keine weitere Rolle.

Mathematisch streng definiert wird ein asymptotisch kritischer Exponent λ einer physikalischen Größe $f(x)$ durch

$$\lambda := \lim_{x \rightarrow 0} \frac{\ln f(x)}{\ln x}. \quad (2.13)$$

Beispielsweise für eine Abhängigkeit der Form

$$f(x) = Cx^\lambda(1 + c_1x + c_2x^2 + \dots) \quad (2.14)$$

erfüllt λ die Definition eines kritischen Exponenten und im Grenzfall $x \rightarrow 0$, mit beispielsweise $x = \varepsilon$ also für $T \rightarrow T_C$ ergeben sich die einfachen temperaturabhängigen Potenzgesetze wie in (2.7)–(2.11). In diesen ist die Relation „ $\sim$ “ daher derart aufzufassen, dass die Potenzen in dem betrachteten Grenzfall die führenden Terme darstellen. C bezeichnet man als kritische Amplitude. Der Temperaturbereich nahe T_C , in dem die Potenzgesetze (2.7), (2.8), (2.10) und (2.11) das kritische System mit einem festen Satz asymptotisch kritischer Exponenten beschreiben, ist das sogenannte asymptotisch kritische Regime (ACR). Außerhalb des ACR verwendet man effektive kritische Exponenten zur Beschreibung eines kritischen Systems. Für die Anfangs-Suszeptibilität χ ist das der Kouvel-Fisher-Exponent [76]

$$\gamma_{\text{eff}}(T) := \frac{d \ln \chi^{-1}(T)}{d \ln \varepsilon} = (T - T_C) \chi(T) \frac{d \chi^{-1}}{dT} \Big|_T. \quad (2.15)$$

Die asymptotisch kritischen Exponenten und bestimmte Quotienten verschiedener kritischer Amplituden [77] sind universelle Größen. Das bedeutet, dass sie bei gegebenem kritischen System nur von dessen Raumdimensionalität d , der Anzahl n an Freiheitsgraden des Ordnungsparameters¹ und der Reichweite der relevanten Wechselwirkung (kurz- oder langreichweitig) abhängen. Dies ist die Aussage der Universalitätshypothese. Die Idee der Universalitätshypothese basiert auf dem Bild des kritischen Verhaltens, wie es im vorangehenden Abschnitt dargestellt wurde: Der Skaleninvarianz des Systems am kritischen Punkt aufgrund der divergierenden thermischen Korrelationslänge ξ . Die Idee ist die, dass durch die Langreichweitigkeit der Korrelation mikroskopische Details wie z.B. der Gittertyp, die Größe der magnetischen Momente oder bestimmte Details der Wechselwirkung irrelevant werden für das kritische Verhalten in Gestalt der universellen Größen. Nicht-universelle Größen wie die Übergangstemperatur T_C , die Ausdehnung des asymptotisch kritischen Regimes oder das kritische Verhalten außerhalb des ACR werden hingegen explizit durch mikroskopische Details beeinflusst.

Durch die Universalitätshypothese werden kritische Phasenübergänge in Universalitätsklassen eingeteilt, die im wesentlichen jeweils durch die Zahlen (d, n) , die Wechselwirkungs-Reichweite und einen Satz kritischer Exponenten gekennzeichnet sind.

¹Mit anderen Worten ist damit die Dimensionalität des Ordnungsparameters gemeint.

Die Universalitätsklassen der kurzreichweitigen Austauschwechselwirkungen werden bei gegebener Raumdimensionalität d und einem Ordnungsparameter mit $n \leq 3$ durch das entsprechende Ising- ($n = 1$), XY- ($n = 2$) oder Heisenberg-Spinsystem ($n = 3$) repräsentiert. Für diese Modelle existiert nicht für jede Kombination (d, n) ein Phasenübergang bei endlicher, nicht verschwindender Temperatur, wie die Übersicht in Tabelle 2.1 zeigt. Stattdessen gibt es zu jedem n eine bestimmte Raumdimension, die „lower critical dimension“, unterhalb derer ein solcher Übergang nicht möglich ist. Für $n = 1$ beispielsweise ist sie $d_l = 2$. Bei den Modellsystemen, die einen Phasenübergang mit endlicher Übergangstemperatur

Tabelle 2.1: Auftreten magnetischer Ordnung unterhalb einer endlichen Phasenübergangstemperatur in magnetischen Modellsystemen [78]. d gibt die Raumdimensionalität der Systeme an.

o - Kein Phasenübergang bei endlicher Temperatur

x - Phasenübergang bei endlicher Temperatur in geordnete Tieftemperaturphase

¹ - Phasenübergang bei $T = 0$ K

² - Tieftemperaturphase mit verschwindender spontaner Magnetisierung

d	1	2	3
Ising ($n = 1$)	o ¹	x	x
XY ($n = 2$)	o	x ²	x
Heisenberg ($n = 3$)	o	o ¹	x

zeigen, kann das kritische Verhalten in der Regel nicht analytisch berechnet werden wie im Fall des zweidimensionalen Ising-Systems. Eine Alternative stellen numerische Methoden basierend auf der Renormierungsgruppentheorie (RGT) dar. Die Anwendung dieser Theorie im Zusammenhang mit kritischen Phasenübergängen wurde durch Kenneth G. Wilson Anfang der 1970er eingeführt, er erhielt dafür 1982 den Nobelpreis. Die Grundidee ist dabei vergleichbar mit der der Universalitätshypothese:

Bei dem Phasenübergang treten thermische Fluktuationen des Ordnungsparameters um einen räumlich homogenen Grundzustand auf. Von der Korrelationslänge dieser Fluktuationen wird angenommen, dass sie bei der kritischen Temperatur T_C divergiert. In diesem Fall werden alle anderen charakteristischen Längenskalen im System sowie die meisten mikroskopischen Details (Gittertyp, magnetische Kopplungsstärke,...) irrelevant für das kritische Verhalten. Diese Skaleninvarianz am kritischen Punkt schlägt sich im Hamiltonoperator des Systems nieder. Unterteilt man das Volumen des Systems in aneinander grenzende gleich große Blöcke, so kann man jedem davon einen Blockspin als Mittel über alle einzelnen Spins zuweisen. Durch wiederholte Anwendung dieser Zusammenfassung von Spins erhält man eine zunehmend vergrößerte Darstellung des Spinensembles. Jeder Vergrößerungsschritt entspricht einer Transformation von den gegebenen auf neue Spinvariablen und damit auch auf einen neuen Hamiltonoperator. Am kritischen Punkt haben die Transformationen τ keinen Einfluss auf die qualitative Form des Hamiltonoperators $\mathcal{H}$

aufgrund der Skaleninvarianz, d.h. unabhängig von der Auflösung, mit der man das kritische System betrachtet, erhält man stets das gleiche Bild und denselben Hamiltonoperator. Entsprechend besteht die Kernaufgabe renormierungsgruppentheoretischer Berechnungen aus der Suche von Fixpunkten $\mathcal{H}^*$ in einem Raum von Hamiltonoperatoren:

$$\tau(\mathcal{H}^*) = \mathcal{H}^* \quad (2.16)$$

Existiert ein stabiler Fixpunkt, so vollzieht das untersuchte Modellsystem einen scharfen Phasenübergang, d.h. mit wohldefinierter Übergangstemperatur, in eine homogene Tieftemperaturphase. Werte für asymptotisch kritische Exponenten folgen aus der Phasenraumtrajektorie in asymptotischer Annäherung des Fixpunktes. Instabile Attraktoren im Raum der Hamiltonoperatoren geben Aufschluss über ein mögliches Crossover-Verhalten außerhalb des ACR. Crossover-Szenarien sind Ausdruck von miteinander konkurrierenden verschiedenen Wechselwirkungen. Im Crossover-Bereich werden instabile Fixpunkte von den Trajektorien im Operatorraum angenähert und wieder verlassen, um im asymptotisch kritischen Regime auf den stabilen Fixpunkt hin zu laufen. Ein solches Verhalten bei Annäherung des ACR spiegelt sich in einem entsprechenden Verlauf der effektiven kritischen Exponenten wider.

Allgemein sind die kritischen Exponenten nicht unabhängig voneinander, sondern durch die Skalengesetze miteinander verknüpft. Diese folgen wie auch die einfachen Potenzgesetze der thermodynamischen Größen aus der Skalentheorie und zeigen, dass nur zwei Exponenten unabhängig und alle weiteren durch diese bestimmt sind. Die Skalengesetze der statischen kritischen Exponenten sind:

$$\alpha + 2\beta + \gamma = 2, \quad (2.17)$$

$$\gamma = \beta(\delta - 1) \quad (2.18)$$

$$(2 - \eta)\nu = \gamma \quad (2.19)$$

$$2 - \alpha = d\nu. \quad (2.20)$$

Die erhaltenen Exponenten von analytisch lösbaren Modellsystemen deuten darauf hin, dass alle vier Bedingungen erfüllt sind, solange die Raumdimension $d \leq 4$ ist. Die Mean-Field-Theorie stellt keine Werte für α , ν und η zur Verfügung und kann daher nicht ohne weiteres mit den Skalengesetzen verknüpft werden. Eine der einfacheren Betrachtungen innerhalb der Renormierungsgruppentheorie, die Gaußsche Näherung [6, 40], ergibt aber über die Skalengesetze mit $d = 4$ einen Exponenten $\alpha = 0$ und ansonsten die bekannten Mean-Field-Exponenten. Die Exponenten der Gaußschen Näherung werden daher auch als Mean-Field-Exponenten bezeichnet und man kann festhalten, dass sie für $d = 4$ obige Skalengesetze erfüllen. Sie sind in Tabelle 2.2 zusammen mit den kritischen Exponenten für die üblichen dreidimensionalen Modelle angegeben.

Soweit wurde in den Modellen nur von kurzreichweitiger Austauschwechselwirkung zwischen Spins auf einem periodischen Gitter ausgegangen. Nach der Behandlung solcher Systeme wurde auch der Einfluss von langreichweitigen Wechselwirkungen und von Unordnung auf das kritische Verhalten im Rahmen der RGT untersucht. Neben dem Auftreten

Tabelle 2.2: Kritische Exponenten der üblichen dreidimensionalen Modellsysteme ($d = 3$) sowie für den Mean-Field-Fall [79–81]. n ist die Dimensionalität des Ordnungsparameters. Die Mean-Field-Exponenten entsprechen denen der Gaußschen Näherung und sind exakt.

	α	β	γ	δ	η	ν
Ising ($n = 1$)	0,106	0,326	1,2378	4,78	0,0375	0,6312
XY ($n = 2$)	-0,01	0,345	1,316	4,81	0,03	0,669
Heisenberg ($n = 3$)	-0,121	0,367	1,388	4,78	0,037	0,707
Mean-Field	0	0,5	1	3	0	0,5

neuartiger Fixpunkte, also neuer Universalitätsklassen, kann ein Fixpunkt und der damit verbundene Phasenübergang auch unordnungsbedingt verschwinden. Diese Aspekte werden in den folgenden Abschnitten vorgestellt. Eine ausführliche Darstellung der RGT und ihrer Anwendungen findet man in den Büchern [6, 82], Review-Artikeln [72, 83–85], in Wilsons Originalarbeiten [86, 87] von 1971 oder seinem Nobelpreis-Übersichtsartikel [1] von 1983.

2.3 Berücksichtigung dipolarer Wechselwirkungen in den magnetischen Modellsystemen

2.3.1 Isotrop dipolarer Ferromagnet

Der isotrop dipolare Ferromagnet wird als Heisenberg-Spinsystem mit den typischen kurzreichweitigen Austauschwechselwirkungen zuzüglich langreichweitiger Dipol-Wechselwirkungen modelliert. Dadurch erhält er auch die Bezeichnung als dipolarer Heisenberg-Ferromagnet. In den statischen kritischen Exponenten unterscheidet er sich kaum von denen des reinen Heisenberg-Ferromagneten, d.h. die Hinzunahme dipolarer Wechselwirkungen bewirkt nur eine schwache Änderung des asymptotisch kritischen Verhaltens [56–58]. Aus diesem Grund lassen sich die beiden Systeme experimentell anhand der asymptotischen Werte der statischen Exponenten so gut wie nicht unterscheiden, wohl aber über das dynamische kritische Verhalten oder unter bestimmten Bedingungen durch das Crossover-Verhalten bei Entfernung von T_C . Dieses Crossover-Verhalten kann beispielsweise mit dem temperaturabhängigen Verlauf des effektiven Kouvel-Fisher-Exponenten γ_{eff} aus Gleichung (2.15) verfolgt werden. Der Exponent zeigt bei schwachen dipolaren Wechselwirkungen im Crossover-Bereich ein charakteristisches Minimum, das den Übergang vom Heisenberg-Regime zum asymptotischen isotrop dipolaren Regime kennzeichnet. Dieses Minimum taucht im reinen Heisenberg-Ferromagneten, d.h. wenn Dipol-Wechselwirkungen außer Acht gelassen werden, nicht auf [59, 88, 89].

2.3.2 Uniaxial dipolarer Ferromagnet

Der uniaxial dipolare Ferromagnet (UDFM) wird in einer der theoretischen Pionierarbeiten als Ising-Spinsystem mit den typischen kurzreichweitigen Austauschwechselwirkungen zuzüglich langreichweitiger Dipol-Wechselwirkungen dargestellt [60]. Dies führt auch zu der Bezeichnung als dipolarer Ising-Ferromagnet. Der zugehörige Hamiltonoperator ist

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2}J \sum_{ij} s_i s_j - \frac{1}{2}(g\mu_B)^2 \sum_{i \neq k} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \left| \vec{R}_i - \vec{R}_k \right|^{2-d} s_i s_k, \quad (2.21)$$

wobei der erste Term für die direkte Austausch- und der zweite Term für die Dipol-Wechselwirkung steht; s_i ist ein einkomponentiger klassischer Spinvektor, der entlang der z-Achse als Anisotropieachse zeigt und am Ort $\vec{R}_i$ in einem d-dimensionalen Raumgitter sitzt. Die erste Summe soll ausschließlich Nächste-Nachbar-Kopplungen $J_{ij} = J$ berücksichtigen, die Dipolsumme alle dipolaren Wechselwirkungen.

In anderen Arbeiten werden für den UDFM auch andere Hamiltonoperatoren angegeben, in denen die Spins mehrkomponentig sind. In diesem Fall wird die uniaxiale Anisotropie durch weitere Randbedingungen beispielsweise an die Austauschkopplungskonstanten realisiert [53]. Wesentlicher Unterschied gegenüber dem isotrop dipolaren Ferromagneten bleibt aber die Existenz einer Vorzugsrichtung der Spins, und ihre Berücksichtigung geschieht in dem Hamiltonian (2.21) quasi als Zwangsbedingung in Form einkomponentiger Spins.

Sowohl nach der renormierungsgruppentheoretischen Behandlung [60, 61] als auch nach anderen mathematischen Methoden [90] weist das System für $d = 3$ einen scharfen Phasenübergang auf bzw. in der Sprache der Renormierungsgruppentheorie einen Fixpunkt. Bei dessen asymptotischer Annäherung sind die thermodynamischen Größen im wesentlichen durch Mean-Field Verhalten (bzw. die Exponenten der Gaußschen Näherung) zuzüglich logarithmischer Korrekturen gekennzeichnet. Diese Korrekturen erscheinen als multiplikative Faktoren zusammen mit den Potenzgesetzen, beispielsweise für die Anfangssuszeptibilität:

$$\chi \sim \varepsilon^{-1} |\ln \varepsilon|^x. \quad (2.22)$$

Für den logarithmischen Exponenten x wird u.a. in den früheren Arbeiten zur uniaxial dipolaren Universalitätsklasse der Wert $x = \frac{1}{3}$ angegeben. Die Autoren in [62] finden bei ihren Betrachtungen eine explizite Abhängigkeit von x von den Stärken der Dipol-Wechselwirkungen und der uniaxialen Anisotropie im Material und zeigen somit, dass diese Größe im Gegensatz zu den bekannten kritischen Exponenten nicht universell ist.

Die durch Gleichung (2.22) formulierte Divergenz gilt nur für die Komponente der Suszeptibilität entlang der leichten Richtung der Magnetisierung. Dies ist eine allgemein gültige Aussage für anisotrope Spinsysteme. Andere Einträge des Suszeptibilitätstensors divergieren nicht [91]. Dies wird im nächsten Abschnitt und dem über die Messung der Suszeptibilität noch einmal aufgegriffen.

Divergenzen in den thermodynamischen Größen, gekennzeichnet durch Mean-Field Verhalten inklusive logarithmischer Korrekturen, sind charakteristisch für Systeme, die

in ihrer „upper critical dimension“ d_c vorliegen. Damit wird die Raumdimension eines Modellsystems bezeichnet, oberhalb derer es vollständig klassisches (Mean-Field) Verhalten zeigt. Für den uniaxial dipolaren Ferromagneten gilt $d_c = 3$ und für $d > 3$ liegt reines Mean-Field-Verhalten vor [60, 62]. Für den klassischen Ising-, Heisenberg oder auch den dipolaren Heisenberg-Ferromagneten gilt hingegen $d_c = 4$. Logarithmische Korrekturen wurden experimentell verifiziert u.a. an TbF_3 [92], $GdCl_3$ [93], $LiTbF_4$ [94, 95] oder auch elementarem Gadolinium in einkristalliner Form, wodurch diese Ferromagnete der uniaxial dipolaren Universalitätsklasse zugeordnet werden konnten.

Eine Plausibilitätsbetrachtung zur Reduktion der „upper critical dimension“ auf 3 im UDFM findet sich in [83]: Der Dipol-Wechselwirkung wird die Tendenz zur Unterdrückung longitudinaler Spin-Fluktuationen zugeordnet, das sind Fluktuationen in der Spinkomponente parallel zur Richtung der spontanen Magnetisierung. Zudem hat ein Ising-Spinsystem per Definition keinerlei Möglichkeit zu transversalen Fluktuationen. Diese Unterdrückung kritischer Fluktuationen bewirkt eine Tendenz zu klassischem Mean-Field-Verhalten und führt in dreidimensionalen Systemen zu klassischen Exponenten mit logarithmischen Korrekturen.

Neben seinem asymptotischen Verhalten ist der uniaxial dipolare Ferromagnet auch durch spezielle Crossover-Szenarien gekennzeichnet. Experimente liefern ein charakteristisches Maximum in γ_{eff} , wie in Abbildung 2.4 exemplarisch für $LiTbF_4$ und Gd gezeigt. Lage und Höhe des Maximums variieren je nach untersuchtem Material. In [96] wird das Maximum in $LiTbF_4$ mit einem Übergang von Mean-Field- über Ising- zu asymptotisch uniaxial dipolarem Verhalten begründet. In der theoretischen Arbeit von Ried et. al. [62] wird allgemeiner gezeigt, dass das Crossover abhängig ist vom Verhältnis der uniaxialen Anisotropie zur Stärke der Dipol-Wechselwirkung im jeweiligen System. Bei vergleichsweise schwacher Anisotropie wie in Gadolinium sollte dann mit der Annäherung von T_C aus der paramagnetischen Phase heraus ein Übergang von Mean-Field- über Heisenberg- zu isotrop dipolarem Verhalten durchlaufen werden, bevor schließlich im asymptotisch Kritischen der uniaxial dipolare Fixpunkt angenähert wird.

2.4 Der Gadolinium-Einkristall als uniaxial dipolarer Ferromagnet

Die seltene Erde Gadolinium (Gd) nimmt im Festkörper eine hexagonal dichteste Kugelpackung ein, d.h. sie bildet eine stabile hcp-Gitterstruktur. Die sphärisch symmetrischen Gd^{3+} -Ionen besitzen halb gefüllte $4f$ -Orbitale (Elektronenkonfiguration $[Xe]4f^75d6s^2$), die im wesentlichen für das atomare magnetische Moment verantwortlich sind. Die $4f$ -Wellenfunktion ist stark innerhalb der Atomhülle lokalisiert und aufgrund des kaum vorhandenen Überlapps von einem Atom zum nächsten ist keine direkte Austauschwechselwirkung möglich. Stattdessen wechselwirken die magnetischen Momente indirekt über eine

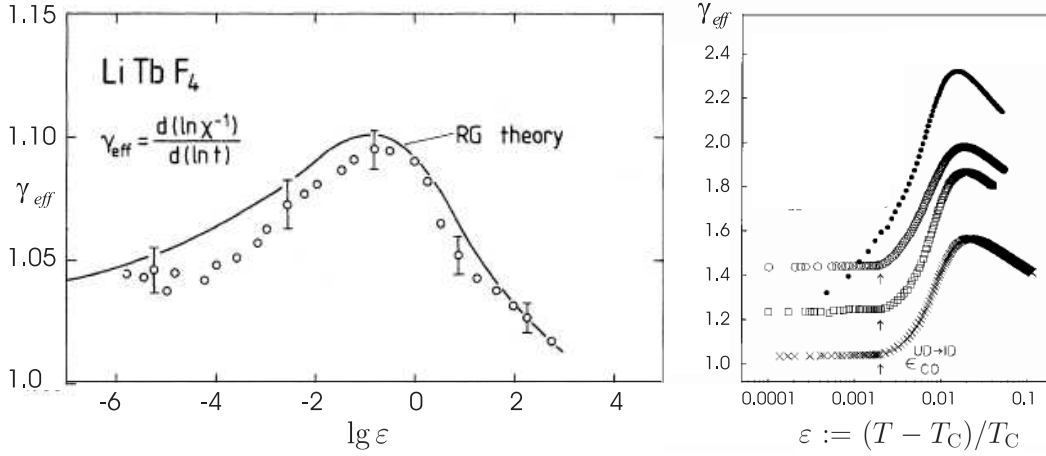


Abbildung 2.4: Temperaturabhängiger effektiver Exponent γ_{eff} der Anfangssuszeptibilität für LiTbF_4 (links, aus [97]) und Gadolinium (rechts, aus [51]). Die Darstellung für Gd stammt von einer Range-of-Fit-Analyse, die im Abschnitt 3.5.3 erläutert wird. Im rechten Graphen sind alle Kurven bis auf die unterste zu Gunsten ihrer Unterscheidbarkeit vertikal verschoben. Beide uniaxial dipolaren Systeme sind durch ein ausgeprägtes Maximum im γ_{eff} -Verlauf gekennzeichnet, das mit dem kritischen Crossover in Verbindung gebracht wird.

von den $5d6s$ -Leitungselektronen übertragene RKKY-Wechselwirkung. Die dabei polarisierten Leitungselektronen liefern neben den $4f$ -Spins einen kleinen zusätzlichen Beitrag von $0,63 \mu_B$ zum gesamten atomaren magnetischen Moment von $7,63 \mu_B$ [54,55,98]. Durch diesen Mechanismus wird Gd zum vierten einfachen elementaren Ferromagneten neben Eisen, Nickel und Cobalt und stellt unter den seltenen Erden das einzige Element mit einfachem ferromagnetischen Verhalten dar [41].

Trotz des verschwindenden Bahndrehimpulses ($L = 0$, Spinkonfiguration $^8S_{7/2}$) besitzt Gd eine uniaxiale magnetokristalline Anisotropie mit komplexem temperaturabhängigen Verhalten der Orientierung der leichten Richtung [99–102]. Oberhalb der Spinreorientierungstemperatur $T_{SR} = 230 \text{ K}$ und damit auch am ferromagnetisch-paramagnetischen Phasenübergang fällt die leichte Richtung mit der c -Achse des Gitters zusammen. Die am Phasenübergang relevante Anisotropiekonstante K_1 , die einen Beitrag $K_1 \sin^2 \theta$ zur Anisotropieenergie gibt (θ der Winkel zwischen Richtung der Magnetisierung und c -Achse) verschwindet selbst bei Durchwandern des Phasenübergangs zu Temperaturen oberhalb von T_C nicht.

Als Ursache der magnetokristallinen Anisotropie werden zum einen relevante Dipol-Dipol-Wechselwirkungen im Zusammenspiel mit einem nicht-idealen Verhältnis der Gitterkonstanten von $c/a = 1,59$ angesehen [103], wodurch jedoch nur ein Teil der Anisotropieenergie erklärt werden kann. Ein möglicher weiterer Beitrag könnte von Bandstruktureffekten nahe der Fermi-Energie stammen und wäre damit ein Anisotropiebeitrag der polarisier-

ten Leitungselektronen, der mittels Austauschwechselwirkung auf die $4f$ -Spins übertragen wird [45]. Kristallfeldbeiträge zur Anisotropie, die über die Spin-Bahn-Kopplung wirken, werden aufgrund des verschwindenden Bahndrehimpulses der Gadolinium-Ionen nicht in Betracht gezogen.

Entsprechend der Anmerkung im vorigen Abschnitt zeigen die Nullfeld-Suszeptibilitäten $\chi_{||}$ und $\chi_{\perp}$ parallel und senkrecht zur c -Achse aufgrund der Anisotropie deutlich unterschiedliche Verhalten am kritischen Punkt. $\chi_{||}$ erhält man durch Anlegen eines Magnetfelds entlang der c -Achse und Messung der zum Feld parallelen Magnetisierungskomponenten. Während $\chi_{||}$ durch die bekannte Divergenz charakterisiert ist, bleibt die Suszeptibilität $\chi_{\perp}$ der Basalebene endlich [91]. Messungen an Gadolinium, die diese theoretische Vorhersage stützen, lieferten Geldart et. al. 1989 [44].

Die uniaxiale Anisotropie war Grund dafür, dass in den Jahren 1999 und 2000 wieder über die Art der magnetischen Ordnung der Tieftemperaturphase diskutiert wurde, wobei das vorherrschende Bild reiner ferromagnetischer Ordnung in Gd durch das neue Szenario einer helikalen antiferromagnetischen Phase von Coey et. al. in Frage gestellt wurde [104]. Coeys Ergebnisse konnten jedoch von Kaul und Srinath durch reines ferromagnetisches Verhalten in einkristallinem Gadolinium erklärt werden, in dem Gitterfehler eine konische Verteilung der c -Achse und damit der leichten Richtung bei T_C verursachen, wodurch eine helikale Spinordnung vorgetäuscht werden kann [105].

Das Verhalten Gadoliniums als anisotroper Ferromagnet mit einer möglicherweise relevanten dipolaren Wechselwirkung lieferte eine gewisse Erwartungshaltung hinsichtlich der experimentell bestimmten kritischen Exponenten. Zu deren Bestimmung existieren zahlreiche Arbeiten, in denen teilweise recht unterschiedliche und widersprüchliche Ergebnisse vorgestellt wurden. Eine umfassendere Klärung dieser Sachlage erfolgte vor allem durch die Arbeiten von Srinath, Kaul und Kronmüller [50, 51]. Durch Magnetisierungs- und AC-Suszeptibilitätsmessungen hoher Temperraturauflösung an hochreinen Einkristallen fanden die Autoren eine ausgezeichnete Temperatur $T_C = 292,77$ K, bei der u.a. die durch eine parabolische Extrapolation [106] erhaltenen Nullfeldgrößen der spontanen Magnetisierung und der reziproken intrinsischen Suszeptibilität verschwinden und die Magnetisierungsisotherme durch das Potenzgesetz der kritischen Isotherme angepasst werden kann. Die Exponenten β , γ und δ zeigen im beobachteten asymptotisch kritischen Regime Mean-Field-Werte und die Hinzunahme logarithmischer Korrekturterme verbessert die Anpassung der experimentellen Daten merklich. Gadolinium wird daher in die Universalitätsklasse des uniaxial dipolaren Ferromagneten eingeordnet, wie es schon in einigen früheren Arbeiten erfolgte [52, 107] und auch durch jüngere theoretische Betrachtungen gestützt wird [53]. Abbildung 2.5 zeigt die Lage der Phasenübergangstemperatur und die Ausdehnung des asymptotisch kritischen Regimes, eingetragen in die temperaturabhängige Anfangssuszeptibilität einkristallinen Gadoliniums.

Die Autoren fanden des weiteren ein Crossover-Verhalten bei zunehmender Entfernung von T_C . Oberhalb der Curie-Temperatur hat das asymptotisch kritische Regime eine Ausdehnung von 0,59 K bzw. $\varepsilon = 2,02 \cdot 10^{-3}$. Daran schließt sich zwischen 293,85 K und 297 K ein isotrop dipolares Regime an das sich durch einen effektiven Exponenten $\gamma_{\text{eff}} = 1,39$

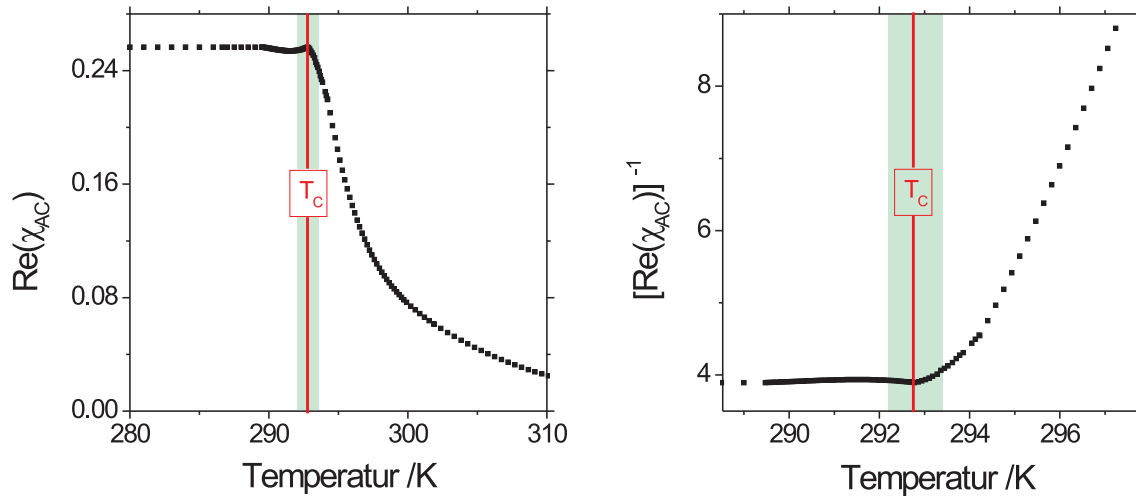


Abbildung 2.5: Links: Die Lage der Phasenübergangstemperatur $T_C = 292,77$ K und die Ausdehnung des asymptotisch kritischen Regimes ($292,17 \text{ K} < T < 293,36 \text{ K}$) in der temperaturabhängigen AC-Suszeptibilität einkristallinen Gadoliniums. Rechts: Entsprechend für die reziproke Suszeptibilität. Mit freundlicher Genehmigung von S.N. Kaul.

bemerkbar macht, bevor ein langsamer Übergang erfolgt zu Mean-Field-Verhalten weit oberhalb von T_C [51]. Dies entspricht bis auf das Fehlen eines Heisenberg-Regimes im Crossover den Vorhersagen aus [62]. Unterhalb der Curie-Temperatur hat das asymptotisch kritische Regime annähernd die selbe Ausdehnung von 0,6 K bzw. $\varepsilon = -2,08 \cdot 10^{-3}$ wie oberhalb. Von diesem aus wird ein Übergang zu einem Heisenberg-Regime vollzogen, das zwischen 289,3 K und 291,9 K vorliegt [50].

2.5 Einfluss von Unordnung auf kritisches Verhalten

Unordnung in Form von Festkörperdefekten kann auf zwei Arten unterteilt werden, je nachdem, ob die Defekte als mobil angenommen werden oder nicht. In dieser Arbeit werden nur theoretische Ergebnisse zu statischer Unordnung berücksichtigt („quenched disorder“). Unberücksichtigt bleibt damit jegliche Art von Unordnung, deren räumliche Verteilung bei der Annahme des thermodynamischen Gleichgewichts des Gesamtsystems variabel ist („annealed disorder“).

2.5.1 Unkorrelierte Unordnung - „Bond dilution“ und „Random Exchange“

Unkorrelierte Unordnung wird realisiert durch Punktdefekte mit zufälliger, also regelloser räumlicher Verteilung über das System. Punktdefekte können auftreten als Fremdatome auf Gitterplätzen, interstitiell oder als Gitterleerstellen. Im ferromagnetischen Festkörper können diese Gitterfehler auch einen magnetischen „Punktdefekt“ induzieren, indem die lokale Austauschkopplung gestört bzw. beim Auftreten eines unmagnetischen Fremdatoms oder einer Gitterleerstelle vernichtet wird. Ein derart zustande gekommenes räumlich regelloses Auftreten schwächerer oder ganz fehlender magnetischer Kopplungen bezeichnet man als magnetische Verdünnung („bond dilution“). Allgemeiner kann eine quasikontinuierliche Verteilung von Kopplungsstärken regellos im Ferromagneten vorliegen, also sowohl stärkerer als auch schwächerer defektinduzierter Austausch („Random Exchange“). Tauchen beide Vorzeichen für das Austauschintegral gleichberechtigt auf, d.h. liegen neben ferromagnetischen auch antiferromagnetische Nächste-Nachbar-Kopplungen vor, so werden Frustrationsphänomene relevant, die charakteristisch für Spingläser sind [15, 35].

Der Beitrag im Hamiltonoperator für diese Unordnung ist der von der magnetischen Austauschwechselwirkung aus Gleichung (2.1) bekannte, jedoch mit einer Verteilung $P(J_{ij})$ magnetischer Kopplungen. Im Fall der regellosen magnetischen Verdünnung eines Systems der Kopplungsstärke J mit der schwächeren Kopplungsstärke aJ ($0 \leq a < 1$) kann diese Verteilung beispielsweise geschrieben werden als

$$P(J_{ij}) = x\delta(J_{ij} - J) + (1 - x)\delta(J_{ij} - aJ). \quad (2.23)$$

x gibt die Konzentration der ursprünglichen Austauschkopplungen an, $(1 - x)$ die der schwächeren Kopplungen.

Ein bekannter Effekt in verdünnten Ferromagneten ist der der T_C -Abnahme mit zunehmender Verdünnung. Dies wurde zum Beispiel von Tsallis et. al. anschaulich für ein dreidimensionales Spin-1/2 Heisenberg-Modell dargestellt [33]. Geschieht die Verdünnung durch Entfernen magnetischer Kopplungen ($a = 0$), so tritt sogar ein Perkulationsphänomen dahingehend auf, dass unterhalb einer bestimmten Konzentration x_c an vorhandenen magnetischen Austauschkopplungen keine langreichweitige Ordnung mehr entstehen kann und somit auch keine endliche Übergangstemperatur T_C vorliegt (siehe Abbildung 2.6). Solange $a \neq 0$, findet aber bei noch so starker Verdünnung ein Übergang bei endlicher Temperatur in die ferromagnetisch geordnete Phase statt.

Eine häufige und intuitive Betrachtungsweise im Zusammenhang mit unkorrelierter Unordnung ist die folgende [36]: Liegt eine regellose magnetische Verdünnung (bzw. Verteilung von Kopplungsstärken) vor, so kann man das System in Bereiche unterteilen, in denen jeweils die Konzentration der fehlenden Kopplungen als konstant betrachtet werden kann (bzw. die Kopplungsstärken im wesentlichen gleich sind). Von einem Bereich zum nächsten ändert sich dann die Konzentration (die Kopplungsstärke) und das gesamte Ensemble dieser Bereiche spiegelt somit die Konzentrationsfluktuationen der fehlenden Kopplungen (Fluktuationen der Kopplungsstärke) wieder. Jedem Bereich wäre dann auf-

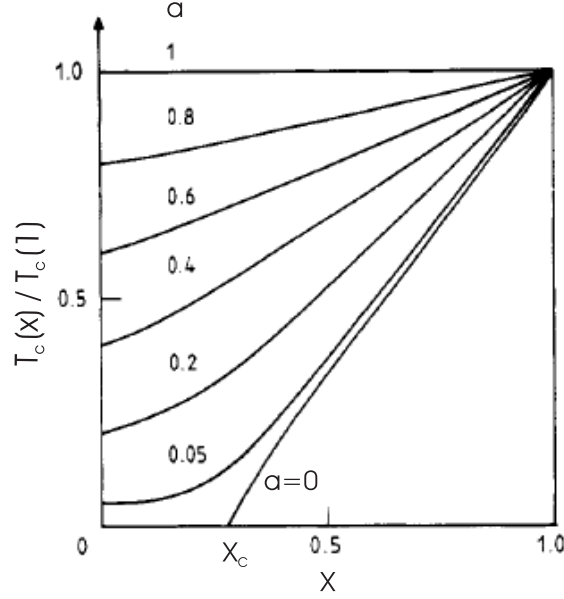


Abbildung 2.6: Abnahme der Curie-Temperatur durch magnetische Verdünnung im dreidimensionalen Heisenberg-Ferromagneten. Die Verdünnung erfolgt durch Ersetzen der Austauschkopplungen J durch schwächere Kopplungen aJ mit $0 \leq a < 1$. Die stärkeren Kopplungen J liegen in der Konzentration x vor [33].

grund der für ihn charakteristischen Stärke der magnetischen Wechselwirkungen auch eine eigene Phasenübergangstemperatur T_C zuzuordnen und im gesamten System läge somit eine T_C -Verteilung vor, die den Phasenübergang „verschmieren“ sollte, was im Gegensatz zu einem scharfen Phasenübergang mit wohldefinierter Übergangstemperatur stünde. Harris untersuchte diese intuitive Argumentation genauer und kam in dem nach ihm benannten Kriterium zu dem Schluss, dass dieses Bild nicht allgemein gilt [36]. Nur im Falle eines Exponenten $\alpha_p > 0$ der spezifischen Wärme des entsprechenden geordneten Systems sollte das Bild zutreffen und das kritische Verhalten von unkorrelierter Unordnung beeinflusst werden. Dies wird auch folgendermaßen formuliert: Nur wenn das geordnete System eine divergente Wärmekapazität aufweist ($\alpha_p > 0$), ändert sich auf jeden Fall durch unkorrelierte Unordnung das kritische Verhalten in Form der Exponenten [34]. Umgekehrt heißt das, wenn im geordneten System $\alpha_p \leq 0$ gilt, so kann Unordnung einen Einfluss haben, sie muss aber nicht. Für amorphe Heisenberg-Ferromagnete ($\alpha_p \leq 0$ nach Tabelle 2.2) wurde beispielsweise experimentell und theoretisch die Beibehaltung der Universalitätsklasse des reinen 3d-Heisenberg-Ferromagneten gefunden [35, 106].

Obwohl das Harris-Kriterium als leicht anwendbare Bedingung erscheint, muss es in der Praxis mit Vorsicht eingesetzt werden. Man muss sich bewusst sein, dass ausschließlich unkorrelierte Unordnung durch das Kriterium berücksichtigt wird und dass diese in der Regel nicht die einzige Realisierung von Defekten im realen Festkörper darstellt. Langreichweitig korrelierte Unordnung nämlich ist nicht nur in Polykristallen, sondern selbst

in vielen realen Einkristallen z.B. durch Linienversetzungen präsent. Diese Art der Unordnung bringt eine eigene charakteristische Längenskala in das System ein, die Einfluss auf die Ausdehnung kritischer Fluktuationen nehmen kann (siehe Abschnitt 2.5.3). Das heuristische Harris-Kriterium und genauso die Standard-Renormierungsgruppen-Betrachtungen, die seine theoretische Legitimation liefern, nehmen aber von vorn herein die thermische Korrelationslänge als einzig relevante Länge an und einen homogenen, geordneten Grundzustand als Tieftemperaturphase. Beide Werkzeuge sind also nur in klar definierten Grenzen brauchbar, um Aussagen über die Art eines kritischen Übergangs in einem realen inhomogenen System zu treffen. Für eine ausführlichere Darstellung dieses Punkts siehe [38]. Wendet man das Harris-Kriterium auf Gadolinium an, so darf nicht allein der Exponent $\alpha_p = 0$ der Gaußschen Näherung herangezogen werden. Durch den logarithmischen Korrekturterm $|\ln \varepsilon|^{\frac{1}{3}}$ liegt eine divergente spezifische Wärme des uniaxial dipolaren Ferromagneten vor, und unkorrelierte Unordnung sollte sein asymptotisch kritisches Verhalten daher beeinflussen [64]. Entsprechende Ergebnisse sind Gegenstand des nächsten Abschnitts. Daran anschließend werden Kernaussagen erweiterter theoretischer Betrachtungen vorgestellt, die korrelierte Defekte berücksichtigen und auch dadurch hervorgerufene inhomogene Grundzustände zulassen.

2.5.2 Der regellos verdünnte uniaxial dipolare Ferromagnet

Im Modell des regellos verdünnten uniaxial dipolaren Ferromagneten wird genau die Unordnung zugelassen, wie sie vom Harris-Kriterium berücksichtigt wird: Unkorrelierte Unordnung in Form magnetischer Verdünnung bzw. regelloser Austauschkopplungen. Durch deren Einfluss ergibt sich ein neues asymptotisch kritisches Verhalten: Anstatt der logarithmischen Korrekturen wie in Gleichung (2.22) tauchen neue multiplikative Korrekturterme auf [64, 68], die Potenzgesetze mit Mean-Field-Exponenten bleiben als Faktor aber weiterhin erhalten. Für die Suszeptibilität und die thermische Korrelationslänge ξ z.B. gilt im asymptotisch Kritischen

$$\chi \sim \xi^2 \sim \varepsilon^{-1} \cdot \exp \left[(0, 11795 \cdot |\ln \varepsilon|)^{\frac{1}{2}} \right]. \quad (2.24)$$

Als Crossover-Verhalten wird der Übergang vom ungestörten uniaxial dipolaren Verhalten des Systems ohne Verunreinigungen zum neuen asymptotischen Verhalten diskutiert [67]. Zentrales Ergebnis ist dabei, dass das asymptotische Verhalten wie in Gleichung (2.24) im Experiment praktisch nicht zu beobachten ist. Renormierungsgruppen-Berechnungen liefern Ausdehnungen des Crossovers über mindestens Hundert Größenordnungen im Bereich $0 < \varepsilon \ll 1$ der reduzierten Temperatur ε . Das Crossover-Verhalten hinsichtlich seiner Breite und den Werten der effektiven Exponenten ist dabei von der Konzentration an Verunreinigungen abhängig. Dies wurde in Messungen am regellos verdünnten uniaxial dipolaren Ferromagneten $LiTb_xY_{1-x}F_4$ für den Exponenten γ_{eff} experimentell verifiziert [65, 66].

2.5.3 Langreichweitig korrelierte Unordnung - Der Einfluss höherdimensionaler Defekte

Langreichweitig korrelierte Defekte können auf zwei Arten realisiert werden. Erstens durch eine nicht-zufällige Verteilung von Defekten beliebiger Dimension, also auch Punktdefekte. Zweitens durch mindestens eindimensionale Defekte wie Linien- oder Flächenversetzungen mit ausgedehntem Defektpotential. Im zweiten Fall ist eine langreichweitigere Korrelation der Defekte auch bei ihrer zufälligen Verteilung gewährleistet, nämlich durch ihre Ausdehnung. Genau wie die Punktdefekte im vorangehenden Absatz bewirken höherdimensionale Gitterfehler automatisch einen entsprechend ausgedehnten magnetischen Defekt, also lokale Änderungen der magnetischen Eigenschaften.

Korzhenevskii et. al. betrachten in [37] langreichweitig korrelierte Defekte, die durch einen Zusatzterm

$$\mathcal{H}_{\text{def}} = \sum_k V_d(\vec{r} - \vec{r}_k) \Theta(\vec{r}_k) |\varphi(\vec{r})|^2 \equiv V(\vec{r}) |\varphi(\vec{r})|^2 \quad (2.25)$$

im Hamiltonoperator beschrieben werden. Darin ist $V_d(\vec{r} - \vec{r}_k)$ das Potential am Ort $\vec{r}$, das hervorgerufen wird durch einen Defekt am Ort $\vec{r}_k$ und an den n -komponentigen Ordnungsparameter $\varphi(\vec{r})$ ankoppelt. $\Theta(\vec{r}_k)$ ist eine Funktion, die angibt, ob am Gitterort $\vec{r}_k$ ein Defekt vorliegt (Funktionswert 1) oder nicht (Funktionswert 0). $V(\vec{r})$ ist das zusammengefasste Defektpotential. Je nach Wert des Exponenten a der Korrelationsfunktion der Defekte, $g(\vec{r}) = \langle V(0)V(\vec{r}) \rangle \propto r^{-a}$, unterscheidet Korzhenevskii verschiedene Szenarien für das kritische Verhalten:

1. Fall:

$$a > a_+ := \min(2/\nu_p, d) \quad (2.26)$$

In diesem Fall hat die korrelierte Unordnung keinen Einfluss und der Phasenübergang wird wie im entsprechenden geordneten bzw. mit unkorrelierter Unordnung versetzten System vollzogen. d ist die Dimensionalität des Systems und ν_p der kritische Exponent der temperaturabhängigen thermischen Korrelationslänge im geordneten Referenzsystem.

2. Fall:

$$2/\nu - d =: a_- < a < a_+ \quad (2.27)$$

Mit abnehmendem a , also zunehmend langreichweitiger Korrelation der Unordnung nimmt diese auch zunehmend Einfluss auf den Übergang. In diesem Fall wird weiterhin ein scharfer Übergang in eine geordnete ferromagnetische Tieftemperaturphase stattfinden, der aber einer neuen Universalitätsklasse angehört. Das wird auch so formuliert, dass die Unordnung sich auf das globale kritische Verhalten auswirkt.

3. Fall:

$$a < a_- \quad (2.28)$$

Derart langreichweitig korrelierte Unordnung nimmt einen starken Einfluss, und der Übergang in die Phase langreichweitiger magnetischer Ordnung wird durch ein perkolatives Szenario beschrieben. Die Unordnung hat in diesem Fall zusätzlich zum globalen Verhalten auch auf das lokale kritische Verhalten Einfluss und es liegt eine räumlich variierende Übergangstemperatur vor. Bei einer Temperatur leicht oberhalb des Phasenübergangs wird an bestimmten Orten im Material die lokale kritische Temperatur unterschritten. Dort können dann lokal geordnete Regionen auftreten, die nicht durch die thermischen Fluktuationen zerstört werden. Mit abnehmender Temperatur nukleieren mehr und mehr dieser „Ordnungskeime“ und ihre mittlere Ausdehnung stellt eine weitere temperaturabhängige Längenskala dar. Die Phasenübergangstemperatur T_C ist durch die Divergenz dieser neuen charakteristischen Länge gegeben, also die Temperatur, bei der die Perkolationsschwelle des Netzwerks geordneter Bereiche erreicht ist [39, 108]. Die thermische Korrelationslänge der kritischen Fluktuationen nimmt bei T_C nur noch einen Sättigungswert an. Gleichung 2.28 muss für alle Werte von ν in dem Temperaturbereich $T > T_C$ erfüllt sein, wo die geordneten Bereiche auftreten. Der Grundzustand des Systems ist von inhomogener Natur und wird wie der perkolative Phasenübergang nicht von den renormierungsgruppentheoretischen Standard-Betrachtungen erfasst.

Bei zwei Arten von Defekten mit Exponenten $a < a'$ wird die mit a langreichweitiger korrelierte Defektart das kritische Verhalten bestimmen [109]. Im Polykristall mit Korngrenzen als zweidimensionalen und den Tripellinien oder Versetzungen im Korninneren als eindimensionale Defekte liegen verschiedene ausgedehnte Defekte vor, für die die Exponenten a und a' aber nicht ohne weiteres bekannt sind. Dadurch wird die Fallunterscheidung (2.26)-(2.28) schwer in der Praxis anwendbar, genauso wie Verallgemeinerungen des Harris-Kriteriums auf komplexere Defektstrukturen [37, 109] oder weitere Kriterien zur Diskriminierung von „klassischem“ und perkolativem Übergangsszenario [38]. In [110] findet sich jedoch ein Kriterium für die Relevanz von Defekten für das lokale kritische Verhalten, in dem nur bekannte Größen auftauchen:

$$d - \epsilon_d - 1/\nu_p < 0. \quad (2.29)$$

d bezeichnet die Raumdimensionalität des Systems, ϵ_d die Dimensionalität des Defekts, ν_p den Exponenten der Korrelationslänge im zugehörigen geordneten System. Für $d = 3$ und $\nu_p = 0,5$ für Gadolinum wird die Ungleichung erfüllt für Korngrenzen ($\epsilon_d = 2$), nicht aber für Linien- ($\epsilon_d = 1$) oder Punktdefekte ($\epsilon_d = 0$). Ausschließlich Korngrenzen könnten also nach diesem Kriterium die Art des Phasenübergangs ändern, müssten dazu aber notwendigerweise die langreichweitiger korrelierte Defektart darstellen. Eine Aussage über die Langreichweitigkeit eines Defekts kann auch anhand des von ihm bewirkten ortsabhängigen Spannungsfeldes getroffen werden. Das Spannungsfeld von Einzelversetzungen fällt mit r^{-1} ab und ist damit von langreichweitiger Natur [111]. Kleinwinkelkorngrenzen kann man sich nach dem Frank-Read-Modell aus Einzelversetzungen aufgebaut vorstellen und weisen in diesem Bild ein exponentiell abfallendes Spannungsfeld auf [112]. Ihre Auswirkung auf

das Kristallgitter ist also äußerst kurzreichweitig. Für Weitwinkelkorngrenzen, wie sie typischerweise in Polykristallen auftreten, ist das räumliche Verhalten des Spannungsfeldes nicht explizit bekannt. Ist es jedoch ähnlich kurzreichweitig wie in Kleinwinkelkorngrenzen oder klingt es gar noch schneller ab, so darf man daher erwarten, dass Versetzungen die für den Phasenübergang relevante Unordnung darstellen und nach dem Kriterium (2.29) ein klassischer kritischer magnetischer Phasenübergang in nanokristallinem Gadolinium erfolgt.

2.5.4 Regellose Anisotropie

Der Aspekt regelloser Anisotropie wurde von Harris, Plischke und Zuckermann in Gestalt des Random-Anisotropy-Modells (RAM) für amorphe Magnete eingeführt [21]. In der originalen Form entspricht es einem Heisenberg-Spinsystem, in dem jeder Spin einer zufällig orientierten uniaxialen Anisotropie ausgesetzt ist. Der Hamilton-Operator ist von der Form

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2}J \sum_{ij} \vec{s}_i \vec{s}_j - \mathcal{D} \sum_i (\hat{x}_i \vec{s}_i)^2. \quad (2.30)$$

Der erste Term ist der Austausch-Term, der zweite der der regellosen Anisotropie, $\hat{x}_i$ ist ein Einheitsvektor am Gitterplatz i mit zufälliger Richtung, $\mathcal{D} > 0$ gibt die Stärke der Anisotropie an. $\vec{s}_i$ stellt wie gehabt einen dreikomponentigen klassischen Spinvektor dar (d.h. $n = 3$). Allgemein ist im RAM die Dimensionalität n des Ordnungsparameters identisch mit der Dimensionalität des Raumes, in dem die Anisotropieachsen regellos orientiert sind [30]. Das ist in Abbildung 2.7 für den Fall $n = 2$ veranschaulicht. Für einen magnetischen Polykristall mit isotrop verteilten leichten Richtungen kann man also von einem $n = 3$ -Spinsystem ausgehen.

Harris et. al. zeigten, dass ihr Modell in einer Mean-Field-Beschreibung eine ferromagnetische Tieftemperaturphase ergibt, deren Curie-Temperatur mit zunehmendem Einfluss der Anisotropie gegenüber der Austausch-Wechselwirkung abnimmt. RGT-Rechnungen am RAM mit isotroper Orientierungsverteilung der Anisotropieachsen jedoch finden für den Fall ($d = 3, n = 3$) keinen physikalisch sinnvollen, stabilen Fixpunkt und sprechen sich daher für eine Unterdrückung des scharfen Phasenübergangs und der ferromagnetischen Ordnung aus [22, 25, 26]. In [26] wird dies sogar allgemeiner für $n \geq 2$ gezeigt. Die „Lower critical dimension“ für das RAM mit $n = 3$ wird zu $d_l = 4$ angegeben [23] und dieser Wert bleibt bei Berücksichtigung dipolarer Wechselwirkungen unverändert [63, 113].

Mit $d_l = 4$ stellt sich die Frage nach der möglichen Art der Tieftemperaturphase des RAM. Einige Autoren beantworten diese mit einem Spinglas-Zustand, also einem Zustand ohne spontane Magnetisierung, in dem Spins in zufällige Richtungen „eingefroren“ sind [23, 24]. Andere Autoren sagen eine neue Tieftemperaturphase voraus, bei der die spontane Magnetisierung verschwinden und die Anfangssuszeptibilität im gesamten Temperaturbereich der Phase unendlich sein soll [27–29]. Ob diese neuartige Phase in realen Systemen auftreten

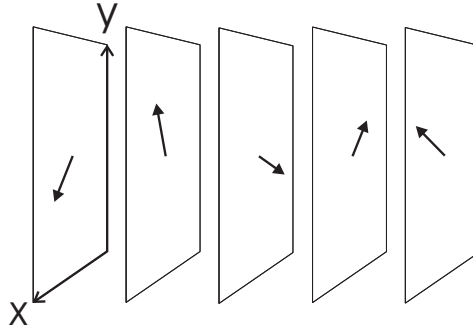


Abbildung 2.7: Zufällige Verteilung von leichten Richtungen in der x-y-Ebene. Jeder Pfeil kennzeichnet die leichte Richtung am Ort eines Atoms. Die (nicht gezeigten) atomaren Spins bzw. magnetischen Momente werden von den Orientierungen der Anisotropieachsen derart beeinflusst, dass sie ebenfalls in der x-y-Ebene orientiert sein können, d.h. $n = 2$. Sobald eine Anisotropieachse aus der x-y-Ebene heraus orientiert ist, ist dies auch für den zugehörigen Spin der Fall und es liegt ein ($n = 3$)-Spinsystem vor.

kann oder durch andere Beiträge im Hamiltonoperator unterdrückt wird, ist nicht allgemein geklärt. Ein Bild, das gerne beschrieben wird, um die Unterdrückung langreichweitiger ferromagnetischer Ordnung im RAM zu veranschaulichen, folgt einem Argument von Imry und Ma für Systeme mit regellosen Feldern („random field model“) [114]. Diese Autoren zeigten, dass die langreichweitige ferromagnetische Ordnung für $d \leq 4$, $n \geq 2$ instabil ist, da das Spinsystem durch einen Zerfall in Cluster der Größe L mehr Anisotropieenergie gewinnen kann als Austauschenergie aufgebracht werden muss. Diese Argumentation wird für Systeme mit regelloser Anisotropie adaptiert [23, 63].

Will man Bezug zu realen Systemen nehmen, fällt ein wesentlicher Schwachpunkt vieler theoretischer Arbeiten auf: Eine endliche Systemausdehnung und die damit verbundenen magnetostatischen Feldbeiträge des Entmagnetisierungs- und des Streufeldes werden nicht berücksichtigt. Die magnetostatische Energie, deren Minimierung zur ferromagnetischen Domänenstruktur führt, sollte aber in einem belastbaren theoretischen Fundament des RAM gleichberechtigt neben Austausch- und Anisotropiebeiträgen auftreten. Ein möglicher Ansatz findet sich in den Arbeiten von Chudnovsky [30, 31]. Dort wird die mögliche Konkurrenz der regellosen Anisotropie mit einer weiteren Anisotropiekomponenten („coherent anisotropy“) zugelassen, wie sie beispielsweise durch magnetostatische Feldbeiträge hervorgerufen werden kann. Desweiteren lässt der Autor eine Korrelation der Anisotropieachsen über eine Länge R_c zu, die ihren Ursprung in einer kurzreichweitigen strukturellen Ordnung hat. Vor allem diese Korrelation ist eine wesentliche Erweiterung des RAM hin zu den realen Gegebenheiten im Polykristall: Zwar kann man sich im Bereich der Korngrenzen eine von Atom zu Atom variierende regellose Anisotropie vorstellen, das Korninnere aber stellt einen Bereich kristalliner Ordnung dar, in dem die Anisotropieachse wohldefiniert sein sollte. R_c ist daher mit der mittleren Korngröße vergleichbar.

Nach Chudnovsky wird im Fall schwacher Anisotropie gegenüber starkem ferromagneti-

schem Austausch ein Grundzustand angenommen, der als korreliertes Spinglas bezeichnet wird. Diese Phase ist gekennzeichnet durch ferromagnetisch korrelierte Spins in Regionen der Ausdehnung $R_D \gg R_c$. Insgesamt rotiert die Magnetisierung jedoch kontinuierlich über das System, so dass die gesamte Magnetisierung verschwindet, im Gegensatz zur spontanen Magnetisierung in Ferromagneten. Im Unterschied zur Domänenstruktur realer Ferromagnete existieren keine scharfen Grenzen zwischen den ferromagnetisch korrelierten Bereichen und der Zerfall in die Spincluster ist wie im Imry-Ma-Argument durch die Unordnung anstatt durch eine endliche Systemausdehnung verursacht. Die Phase des korrelierten Spinglases kann durch eine schwache „coherent anisotropy“ in eine ferromagnetische Phase übergehen. Die „Coherent anisotropy“ wird beispielsweise verursacht durch eine anisotrope Mikrostruktur oder bestimmte Spannungs-/Dehnungsverhältnisse im Material, Chudnovsky läßt sie aber nur für amorphe Ferromagnete und nicht für Polykristalle zu.

Im Fall stärkerer Anisotropie wird der Systemzustand als stark ungeordnete Spinglasphase beschrieben mit vergleichbaren Korrelationslängen R_D und R_c . Das bedeutet, die Spins werden von der regellosen Anisotropie so stark beeinflusst, dass sie sich im wesentlichen entlang der lokalen leichten Achsen ausrichten. Der Fall starker regelloser Anisotropie wird von Callen et. al. in einer Molekularfeldnäherung genauer betrachtet [115]. Die Autoren beschreiben die Ausdehnung der unordnungsbedingt entstehenden Spincluster als groß gegenüber der Dicke der Grenzflächen zwischen ihnen. Zum Übergang von der paramagnetischen in die Spinglasphase wird in dieser Arbeit ebenso wie in denen von Chudnovsky keine Aussage getroffen.

Ähnliche Betrachtungen wie die gerade vorgestellten finden sich in den Arbeiten von Herzer zu poly- und insbesondere nanokristallinen Ferromagneten [116]. Auch in diesen Arbeiten ist das Verhältnis zwischen der Stärke der Austauschkopplung und der (magnetokristallinen) Anisotropie eine zentrale Größe, die in Form der ferromagnetischen Austauschlänge erfasst wird:

$$L_0 = \sqrt{A/K} \quad (2.31)$$

A ist die Austauschsteifigkeitskonstante, K die Anisotropiekonstante. L_0 gibt eine minimale Länge, über die die Orientierung der Spins bzw. magnetischen Momente nennenswert variieren. Dies entspricht einem Mindestmaß einer Korrelationslänge der Spins. Ist die Korngröße größer als L_0 , so folgt die Magnetisierungsorientierung im wesentlichen der lokalen Anisotropie und die Spinorientierung ändert sich entsprechend der Kornorientierung. Unterschreitet die Korngröße den Wert von L_0 , so liegen ferromagnetisch korrelierte Bereiche ausgedehnt über mehrere Kristallite vor, das heißt die Magnetisierung folgt nicht mehr der lokalen Anisotropierichtung jedes einzelnen Korns. Aus der Mittelung über alle Kristallite im ferromagnetisch korrelierten Bereich ergibt sich eine im Betrag verringerte effektive Anisotropie $\langle K \rangle$, die mit der sechsten Potenz der Korngröße variiert. Dieses Szenario liefert eine Erklärung der überlegenen weichmagnetischen Eigenschaften bestimmter nanokristalliner Legierungen. Trotz der Ähnlichkeit zu den Arbeiten von Chudnovsky werden die entsprechenden Phänomene ohne Anlehnung an Spingläser in der Nomenklatur der Ferromagnete diskutiert und die ferromagnetischen Eigenschaften

entsprechender Materialien mit regelloser Anisotropie bereits in Anwendungen genutzt, wie in der Einleitung erwähnt.

Diesen Abschnitt beschließen soll eine Bemerkung zur Vereinbarkeit der Universalitätshypothese mit den vorgestellten theoretischen Ergebnissen zu Unordnung. Die Universalitätshypothese könnte man derart interpretieren, dass Unordnung keine Auswirkung auf das asymptotisch kritische Verhalten haben sollte, sofern sie als mikroskopisches Detail vorliegt² und weder die relevanten Systemgrößen d , n und die Wechselwirkungs-Reichweite beeinflusst. Dies wäre jedoch ein Fehlschluss, der auch im Widerspruch zum Harris-Kriterium und dessen experimenteller und theoretischer Bestätigung stünde. Nach dem Harris-Kriterium nämlich hat unkorrelierte Unordnung im dreidimensionalen Ising-System ($\alpha_p = 0,106$) den Effekt abgeänderter Werte der kritischen Exponenten, und das, obwohl weder d , n , die Wechselwirkungs-Reichweite noch die Tatsache der divergierenden thermischen Korrelationslänge durch die Unordnung beeinflusst wird [34]. Diesen anscheinenden Widerspruch löst man, indem man die Universalitätshypothese als Aussage zu geordneten kritischen Systemen und die mögliche Einflussnahme durch Unordnung als eine Erweiterung ansieht. Ungeordnete Systeme können nach diesem Verständnis neue Universalitätsklassen begründen, ohne dass die Universalitätshypothese verletzt wird.

2.6 Untersuchung magnetischer Eigenschaften kondensierter Materie mittels Neutronenkleinwinkelstreuung

2.6.1 Einordnung der Messmethode

Streumethoden, bei denen das interessierende Material mit Neutronen oder energiereicher Röntgenstrahlung hoher Intensität bestrahlt wird, stellen heutzutage Standardmethoden zur Untersuchung statischer und dynamischer Eigenschaften kondensierter Materie dar. Neutronen wie Röntgenstrahlung können dabei beide sowohl als Sonde für strukturelle (die Kristallstruktur betreffend) als auch magnetische Eigenschaften dienen. Bei der Untersuchung magnetischer Phänomene bieten Neutronen aber den entscheidenden Vorteil, dass struktureller Streubeitrag („nukleare Streuung“) und magnetischer Streubeitrag von vergleichbarer Intensität sind. Bei Röntgenstreuung hingegen beträgt der rein magnetische Beitrag zur Streuintensität nur etwa 0,01 % des Beitrags der Ladungsstreuung (Streuung an den Atomhüllen) und ersterer wurde erst durch die hohen Intensitäten moderner Syn-

²Ein mikroskopisches Detail zeichnet sich im Sinne der Universalitätshypothese dadurch aus, dass es in seiner Ausdehnung oder charakteristischen Korrelationslänge klein ist gegenüber einer am kritischen Punkt beliebig anwachsenden thermischen Korrelationslänge.

chrotonquellen auflösbar [117].

Neutronen wechselwirken mit den Atomkernen und den ungepaarten Hüllenelektronen im Festkörpergitter, was zu der Unterscheidung von nuklearer und magnetischer Streuung führt. Die Messung der nuklearen Neutronenstreuung erlaubt wie die Ladungsstreuung von Röntgenstrahlung Rückschlüsse auf statische und dynamische Eigenschaften des Kristallgitters eines Festkörpers. Beispiele für statische Eigenschaften sind neben der Bestimmung der Kristallstruktur die Textur in Polykristallen, das Auftreten von Gitterfehlern oder auch von Objekten auf mesoskopischer Längenskala wie Korngrenzen in Polykristallen, Poren, Risse oder Ausscheidungen in Legierungen. Dynamische Eigenschaften wie die Phononen-Zustandsdichte und -Dispersionsrelation folgen aus inelastischer nuklearer Neutronenstreuung. Magnetische Neutronenstreuung liefert Informationen über die magnetische Struktur, die Korrelationen der Spins sowie ihre Dynamik in Form von Spinwellen oder Spindiffusion. Unabhängig von der verwendeten Sonde (Röntgenstrahlen $\leftrightarrow$ Neutronen) kann unterschieden werden zwischen diffuser Streuung und Bragg-Streuung. Bragg-Streuung ist kohärente elastische Streuung an den periodischen Strukturen im Streusystem, also dem Kristallgitter oder dem magnetischen Gitter. Die zugehörigen Gitterkonstanten liegen typischerweise im Angström-Bereich und sind somit vergleichbar mit üblichen Wellenlängen thermischer Neutronen ($\lambda \sim 1 \text{ \AA}$). Bragg-Streuung erscheint als Streuintensität bei diskreten Streuwinkeln (Braggreflexe). Diffuse Streuung dagegen bezeichnet das Auftreten von Streuintensität bei Streuwinkeln verschieden von denen der Braggreflexe. In ihrem Zusammenhang spricht man auch von kontinuierlich verteilter Streuintensität im Gegensatz zur diskreten Bragg-Streuung, weil sie i.d.R. über einen ausgedehnteren Winkelbereich auftritt. Diffuse Streuung kann vorliegen als Zwischenreflexintensität fernab der Braggreflexe, als so genannte Huang-Streuung in der Nähe von Braggreflexen oder als Kleinwinkelstreuung nahe des Primärstrahls (nicht abgelenkter Strahl der die Probe in Einfallrichtung durchtritt, Kleinwinkelstreuung ist also Streuung bei kleinen Streuvektoren q) [118]. Unter strukturellen Gesichtspunkten wird diffuse Streuung verursacht durch Abweichungen des Kristalls von der perfekten einkristallinen Ordnung wie z. B. Variationen in der Gitterplatzbesetzung bei mehrkomponentigen Kristallen oder thermische oder statische Fluktuationen in den Atompositionen (Stichwort Debye-Waller-Faktor bzw. Gitterverzerrungen). Analog dazu sind unter magnetischen Aspekten die Fluktuationen im Spinensemble als Ursache diffuser Streuung zu nennen. Beim kritischen magnetischen Phasenübergang sind es die kritischen Fluktuationen mit ihrer zu T_C hin divergierenden Korrelationslänge ξ , wie sie im Abschnitt 2.1 durch das Droplet-Picture anschaulich beschrieben wurden. Kritische magnetische Neutronenstreuung erfolgt also an Bereichen (räumlich und zeitlich) korrelierter magnetischer Momente, deren Ausdehnung mit der Annäherung an die Phasenübergangstemperatur stark zunimmt. Gerade durch diese Tatsache wird die Neutronenkleinwinkelstreuung (**S**mall **A**ngle **N**eutron **S**cattering) interessant zur Beobachtung kritischer Fluktuationen. Da nämlich bei Streuexperimenten jede charakteristische Länge L im untersuchten System Intensität auf einem Bereich des Streuvektors um $q \sim 1/L$ liefert, erlaubt Kleinwinkelstreuung im Gegensatz zu diffuser Streuung bei größeren q prinzipiell die Untersuchung größerer Materialinhomogenitäten. Kleinwinkelstreuung stammt von Inhomogenitäten magnetischer, struktureller oder chemischer Art, die über viele Gitter-

konstanten ausgedehnt sind [119]. Sie ist allgemein diffuse Streuung an nicht-periodischen Strukturen auf einer Größenskala von 1 nm bis zu einigen 100 nm. In dieser Arbeit wird sie in Form magnetischer Neutronenkleinwinkelstreuung benutzt um kritische Fluktuationen in nanokristallinem Gadolinium zu (unter)suchen.

2.6.2 Neutronenstreuquerschnitte unpolarisierter Neutronen

Die hier vorgestellten Auszüge der Streutheorie entstammen den Quellen [40, 120, 121]. Die Messgröße der Neutronenkleinwinkelstreuung ist der differentielle Neutronenstreuquerschnitt $d\sigma/d\Omega$. Er hat die folgende Bedeutung:

$$\frac{d\sigma(\vec{q})}{d\Omega} = \frac{\text{Anzahl der in das Raumwinkelement } d\Omega \text{ bei } \vec{q} \text{ in der Zeit } t \text{ gestreute Neutronen}}{I_0 \cdot t \cdot d\Omega} \quad (2.32)$$

I_0 ist dabei der Eingangsfluss der Neutronen vor der Probe, er hat die Einheit einer Intensität, $m^{-2}s^{-1}$. $\vec{q} := \vec{k}' - \vec{k}$ ist der Streuvektor, also die Differenz zwischen dem Wellenvektor $\vec{k}'$ der in eine bestimmte Richtung gestreuten Neutronen und dem Wellenvektor $\vec{k}$ der einfallenden Neutronen, siehe Abbildung 2.8. Der differentielle Streuquerschnitt hat die Einheit einer Fläche. Häufig wird er auf das Einheitsprobenvolumen normiert und hat dann die Einheit einer reziproken Länge. Um ihn bezüglich der Einheit vom totalen Streuquerschnitt σ zu unterscheiden wird die Pseudoeinheit „Steradian“ (1 sr) des Raumwinkelements explizit berücksichtigt. Entsprechend sind die differentiellen Streuquerschnitte in dieser Arbeit alle in $cm^{-1} \cdot sr^{-1}$ angegeben.

Der differentielle Streuquerschnitt ist nicht selektiv bezüglich der Energie der gestreuten Neutronen, im Gegensatz zum partiellen differentiellen Streuquerschnitt $d^2\sigma/(d\Omega dE')$, der nur die Streuereignisse von Neutronen einer Energie zwischen E' und $E' + dE'$ berücksichtigt. Die beiden Streuquerschnitte sind verknüpft über

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \int_0^\infty \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} dE'. \quad (2.33)$$

Im folgenden werden die Streuquerschnitte angegeben entsprechend den Ergebnissen aus der quantenmechanischen Betrachtung. Allgemein gilt für den partiellen differentiellen Neutronenstreuquerschnitt in erster Born'scher Näherung

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} = \frac{k'}{k} \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^2 \left| \langle \vec{k}'\sigma'\lambda' | V | \vec{k}\sigma\lambda \rangle \right|^2 \delta(E_\lambda - E_{\lambda'} + E - E'). \quad (2.34)$$

$|\sigma\rangle$ ist der Spinzustand des einfallenden Neutrons, $E = \hbar k^2/2m$ seine Energie, $|\lambda\rangle$ der Zustand des Streusystems vor dem Streuprozess und E_λ die zugehörige Energie. Wie bei den Wellenvektoren beschreiben die entsprechenden gestrichenen Größen $|\sigma'\rangle$, E' , $|\lambda'\rangle$ und $E_{\lambda'}$ Neutron und Streuer nach dem Streuprozess. m ist die Neutronenmasse, V das Streupotential, die Deltafunktion gewährleistet die Gesamtenergieerhaltung.

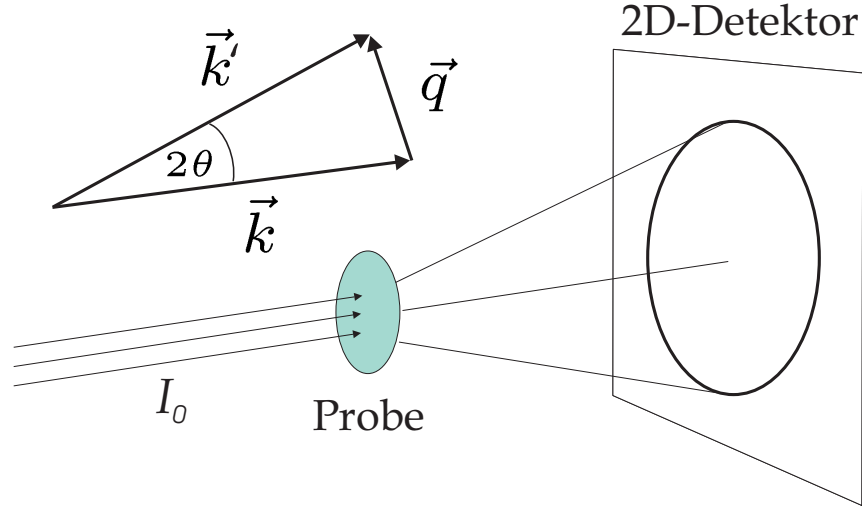


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung der Kleinwinkelneutronenstreuung. Der Winkel zwischen den Wellenvektoren $\vec{k}$ der einfallenden und $\vec{k}'$ der gestreuten Neutronen ist der Streuwinkel 2θ . $\vec{q}$ ist der Streuvektor. Bei der Kleinwinkelstreuung werden die Neutronen in Abhängigkeit von $\vec{q}$ auf einem zweidimensionalen Detektor hinter der Probe, also in Transmissionsgeometrie gemessen.

Magnetischer Streuquerschnitt

Magnetische Neutronenstreuung erfolgt durch die Wechselwirkung des Neutrons mit dem lokalen Magnetfeld $\vec{B}$ im Streusystem. Obwohl das Neutron keine Ladung trägt, ist es ein Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchen und besitzt ein mit dem Neutronenspin verbundenes magnetisches Moment $\vec{\mu}_N$. Das lokale Magnetfeld $\vec{B}$ wird in Gadolinium hauptsächlich durch den atomaren Spin erzeugt. Das Wechselwirkungspotential ist

$$V = -\vec{\mu}_N \cdot \vec{B}. \quad (2.35)$$

Für den partiellen „Spin-only“ Neutronenstreuquerschnitt³ in der Bornschen Näherung gilt

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} = \frac{k'}{k} \frac{N}{\hbar} (\gamma r_0)^2 |f(\vec{q})|^2 \sum_{\alpha\beta} (\delta_{\alpha\beta} - \hat{q}_\alpha \hat{q}_\beta) S^{\alpha\beta}(\vec{q}, \omega). \quad (2.36)$$

N ist die Anzahl der Atome im Streuer, $\gamma = 1,913$ gibt das magnetische Moment des Neutrons in der Einheit des nuklearen Magnetons an, $r_0 = 2,818 \text{ fm}$ ist der klassische Elektronenradius. $f(\vec{q})$ ist der magnetische Formfaktor. Er entspricht der Fouriertransformierten der atomaren Magnetisierung und wird in obigem Streuquerschnitt als identisch für alle Atome im Streuer vorausgesetzt. Bei Kleinwinkelstreuung am Polykristall sind identische magnetische Formfaktoren aller Atome gewährleistet, da $f(\vec{q})$ für kleine $|\vec{q}|$ in guter

³Das heißt zum lokalen Magnetfeld $\vec{B}$ trägt nur der Atomspin und keine Bahndrehimpulskomponente bei.

Näherung gleich Eins ist. Die Indizes α und β stehen für die Koordinaten x, y und z des kartesischen Laborsystems, $\delta_{\alpha\beta}$ ist das Kronecker-Delta. $\hat{q}_\alpha$ ist die α -Komponente des Einheitsvektors $\hat{q} = \vec{q}/q$ in Richtung des Streuvektors. ω ist eine Frequenz die die Energieänderung des Neutrons beim Streuprozess angibt entsprechend $\hbar\omega = E - E'$. $S^{\alpha\beta}(\vec{q}, \omega)$ ist die Streufunktion, für die gilt:

$$S^{\alpha\beta}(\vec{q}, \omega) = (2\pi N)^{-1} \sum_{jl} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-i\vec{q}(\vec{R}_l(0) - \vec{R}_j(t))) \exp(i\omega t) \langle S_l^\alpha(0) S_j^\beta(t) \rangle dt \quad (2.37)$$

Die Indizes j und l kennzeichnen die Atome des Streuers, $\vec{R}_j$ und $\vec{R}_l$ sind die zugehörigen Ortsvektoren. $S_j^\alpha(t)$ ist die α -Komponente des Spinoperators des Atoms j zum Zeitpunkt t . $\langle \dots \rangle$ bezeichnet wie gehabt den thermischen Mittelwert. Die Verwendung zeitabhängiger Operatoren deutet an, dass die quantenmechanische Streutheorie hier im Heisenberg-Bild angewendet wird. Verallgemeinert man die Korrelationsfunktion (2.3) aus Abschnitt 2.1 auf mehrkomponentige zeitabhängige Spinoperatoren, so erhält man folgende tensorielle Spin-Paarkorrelationsfunktion:

$$C^{\alpha\beta}(\vec{R}, t) = \langle (S_l^\alpha(0) - \langle S_l^\alpha \rangle) (S_j^\beta(t) - \langle S_j^\beta \rangle) \rangle = \langle S_l^\alpha(0) S_j^\beta(t) \rangle - \langle S_l^\alpha \rangle \langle S_j^\beta \rangle, \quad (2.38)$$

mit der Definition des Ortsvektors $\vec{R} := \vec{R}_j - \vec{R}_l$. Die Streufunktion (2.37) ist im wesentlichen die zeitliche Fouriertransformation und die räumliche Fourierentwicklung dieser Spin-Paarkorrelationsfunktion. Sie ist unabhängig von den Eigenschaften des Neutrons oder der Wechselwirkung beim Streuprozess, stattdessen spiegelt sie rein die räumlichen und zeitlichen Korrelationen des Spinensembles im Streuer wider.

Der Term $(\delta_{\alpha\beta} - \hat{q}_\alpha \hat{q}_\beta)$ in (2.36) sorgt dafür, dass nur bestimmte Komponenten der Streufunktion $S^{\alpha\beta}(\vec{q}, \omega)$ zum Streuquerschnitt bei festem $\vec{q}$ beitragen. In der entsprechenden Herleitung des Streuquerschnitts wird eine konkretere Bedeutung dieser Auswahlregel offen gelegt: Der Term ist Ausdruck der Tatsache, dass nur solche Magnetisierungskomponenten des Streuers zum Streuquerschnitt beitragen, die senkrecht zum Streuvektor $\vec{q}$ liegen. Für die magnetische Streuung von Neutronen an einem Einkristall bedeutet das, dass die Streuintensität bei einem bestimmten Streuvektor nur von Magnetisierungskomponenten stammt aus einer Ebene mit fester kristallographischer Orientierung. Beim Polykristall tragen zur Streuintensität beim selben Streuvektor zwar ebenfalls nur Magnetisierungskomponenten aus dieser Ebene bei, diese Magnetisierungskomponenten stammen aber aus vielen verschieden orientierten Kristalliten. In dem Fall werden Spinkorrelationen $\langle S_l^\alpha(0) S_j^\beta(t) \rangle$ in allen möglichen Kombinationen zweier beliebiger kristallographischer Orientierungen abgefragt.

Insgesamt zeigen die Gleichungen (2.36)-(2.38), dass in den partiellen magnetischen Neutronenstreuquerschnitt alle dynamischen Informationen des Spinsystems in Form der zeitabhängigen Korrelationsfunktion eingehen. Für das statische kritische Verhalten, charakterisiert durch die kritischen Exponenten aus Abschnitt 2.2, ist aber die statische Korrelationsfunktion $C^{\alpha\beta}(\vec{R}, t = 0)$ von Belang, die die räumlichen Spinkorrelationen zu einem festen Zeitpunkt beschreibt. Genauer gesagt interessiert ihre Fouriertransformierte

$\hat{C}^{\alpha\beta}(\vec{q})$, die entsprechend (2.12) bei $q = 0$ und $T = T_C$ divergiert. Diese Fouriertransformierte ist innerhalb der sogenannten statischen Approximation durch Neutronenstreuung zugänglich.

Statische Approximation für den magnetischen Streuquerschnitt

In dieser statischen Näherung wird angenommen, dass die Energieänderungen beim Großteil der Streuprozesse klein gegenüber der Anfangsenergie der Neutronen sind, $\hbar\omega \ll E$. Anfangs- und Endenergie E und E' sind dann vergleichbar und die Streuprozesse können im wesentlichen als quasielastisch angesehen werden. Der differentielle magnetische Streuquerschnitt misst in dieser Näherung die Fourierentwicklung der statischen Spin-Paarkorrelationsfunktion:

$$\frac{d\sigma(\vec{q})}{d\Omega} = \frac{N}{\hbar}(\gamma r_0)^2 |f(\vec{q})|^2 \sum_{\alpha\beta} (\delta_{\alpha\beta} - \hat{q}_\alpha \hat{q}_\beta) \hat{C}^{\alpha\beta}(\vec{q}) \quad (2.39)$$

Es kann gezeigt werden, dass unter der Bedingung $\hbar\omega \ll E$ ein Neutron sein Streuzentrum so schnell passiert, dass dieses als statisch erscheint. Dadurch wird die wesentliche Bestimmung des Streuquerschnitts durch die statische Korrelationsfunktion nachvollziehbar. Die Streuung in der statischen Approximation ist streng von rein elastischer Streuung zu unterscheiden. In letztere gehen ausschließlich Spinkorrelationen über unendliche Zeitabstände ein.

In der Neutronenkleinwinkelstreuung misst man den differentiellen Streuquerschnitt $d\sigma(\vec{q})/d\Omega$ und geht von der Gültigkeit der statischen Approximation aus, worauf später in der Arbeit genauer eingegangen wird. In dieser Approximation läßt sich zeigen, dass die magnetische Streuintensität am kritischen Punkt stark zunimmt und bei T_C und $\vec{q} = 0$ divergiert. Um das zu sehen, wird die Wellenvektor-abhängige Suszeptibilität eingeführt:

$$\chi^{\alpha\beta}(\vec{q}) = M^\beta(\vec{q})/H^\alpha(\vec{q}) \quad (2.40)$$

$H^\alpha(\vec{q})$ ist hier die Amplitude eines Magnetfeldes in Richtung α , das mit dem Wellenvektor $\vec{q}$ räumlich periodisch variiert. $M^\beta(\vec{q})$ ist die Amplitude der dadurch hervorgerufenen Magnetisierung in Richtung β . Die Definition soll im Grenzfall einer verschwindenden Magnetfeldamplitude gelten. Für $\vec{q} = 0$ und $H^\alpha \rightarrow 0$ geht $\chi^{\alpha\beta}$ in die Anfangssuszeptibilität des Ferromagneten über. Das sogenannte Suszeptibilitäts-Fluktuations-Theorem verknüpft diese Suszeptibilität mit den Korrelationen der Spins [121]:

$$\chi^{\alpha\beta}(\vec{q}) \propto \sum_{jl} \exp(-i\vec{q}(\vec{R}_l - \vec{R}_j)) \langle S_l^\alpha S_j^\beta \rangle \quad (2.41)$$

Damit ist der differentielle Streuquerschnitt in statischer Approximation durch diese Suszeptibilität bestimmt:

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma(\vec{q})}{d\Omega} &\propto \sum_{\alpha\beta} (\delta_{\alpha\beta} - \hat{q}_\alpha \hat{q}_\beta) \sum_{jl} \exp(-i\vec{q}(\vec{R}_l - \vec{R}_j)) \langle S_l^\alpha S_j^\beta \rangle \\ &\propto \sum_{\alpha\beta} (\delta_{\alpha\beta} - \hat{q}_\alpha \hat{q}_\beta) \chi^{\alpha\beta}(\vec{q}) \end{aligned} \quad (2.42)$$

Wie es für die statische Approximation typisch ist sind die Operatoren zeitunabhängig, oder gleichbedeutend, es sind die zeitabhängigen Operatoren des quantenmechanischen Heisenberg-Bildes zum Zeitpunkt $t = 0$. Für $\vec{q} = 0$ ist das fiktive angelegte Magnetfeld homogen und identisch mit seiner Amplitude H^α . $\chi^{\alpha\beta}(\vec{q})$ wird dann zu einer Komponenten des Tensors der statischen Anfangssuszeptibilität, wie man sie aus Bulk-Messungen in Magnetometern erhält. Im Ferromagneten divergieren bestimmte Komponenten der Anfangssuszeptibilität bei T_C , entsprechend dem Potenzgesetz (2.7). Diese Divergenzen übertragen sich bei $\vec{q} = 0$ nach (2.42) in den magnetischen Streuquerschnitt und nach (2.39) in die statische Spin-Paarkorrelationsfunktion.

Formen für den temperaturabhängigen magnetischen Streuquerschnitt

Zur Angabe analytischer Ausdrücke für den magnetischen Streuquerschnitt am kritischen Phasenübergang wird in der Literatur entsprechend (2.39) und (2.42) nicht zwischen dem Streuquerschnitt und der ihn dominierenden Korrelationsfunktion $\hat{C}(\vec{q})$ oder Suszeptibilität $\chi(\vec{q})$ unterschieden⁴. Insbesondere läßt sich die einfachste Form für den Streuquerschnitt bei einer Temperatur nahe T_C aus der folgenden Überlegung für die Suszeptibilität herleiten: $\chi(\vec{q})$ zeigt im Fall des Ferromagneten bei $\vec{q} = 0$ ein Maximum, das mit Annäherung der Curie-Temperatur anwächst und für $T = T_C$ in eine Divergenz übergeht. Nahe T_C kann daher $\chi^{-1}(q)$ in eine Potenzreihe um $q = 0$ entwickelt werden. Bricht man diese nach dem q^2 -Term ab, ergibt sich eine Lorentz-förmige Suszeptibilität (bzw. Streuquerschnitt bzw. Korrelationsfunktion)

$$\chi(q)|_T = \frac{A}{q^2 + \kappa^2}, \quad (2.43)$$

in der κ der reziproken thermischen Korrelationslänge ξ entspricht. A ist eine temperaturabhängige Konstante. Die zugehörige Spin-Paarkorrelationsfunktion im Ortsraum nimmt die sogenannte Ornstein-Zernike-Form an:

$$C(r) \propto \frac{\exp(-\kappa r)}{r}$$

Exakt bei T_C sollte sich dementsprechend $\chi(q) \propto q^{-2}$ ergeben, die Skalentheorie liefert jedoch das davon abweichende Ergebnis aus (2.12). Weitere Formen für den Streuquerschnitt

⁴Die Indizes $\alpha\beta$ zur Kennzeichnung der Komponenten werden hier weggelassen.

sind

$$\frac{d\sigma(\vec{q})}{d\Omega}|_T = \frac{A}{\left(\frac{1}{1-\eta/2}q^2 + \kappa^2\right)^{1-\eta/2}}, \quad (2.44)$$

$$\frac{d\sigma(\vec{q})}{d\Omega}|_T = \frac{A}{q^2 + \kappa_1^2} + \frac{B}{(q^2 + \kappa_2^2)^2}, \quad (2.45)$$

$$\frac{d\sigma(\vec{q})}{d\Omega}|_T = \frac{A}{q^2 + \kappa_1^2} + B \frac{\kappa_2^{2z-3}}{(q^2 + \kappa_2^2)^z}. \quad (2.46)$$

(2.44) wurde von Fisher und Burford 1967 angegeben. η entspricht darin dem kritischen Exponenten der Korrelationsfunktion $\hat{C}(\vec{q})$ [40]. (2.45) wird häufig im Zusammenhang mit amorphen Ferromagneten verwendet, die als „Random Anisotropy“-System aufgefasst werden [31, 122, 123]. Der Ausdruck (2.46) wird von Rhyne et. al. zur Anpassung des Streuquerschnitts amorpher *FeZr*-Legierungen verwendet. Der darin neben dem Lorentz-Term enthaltene zweite Summand beschreibt die Streuung an Spinclustern mit Maxwell'scher Größenverteilung [124]. Bei Annäherung der Phasenübergangstemperatur, also für $\kappa \rightarrow 0$ ($\xi \rightarrow \infty$), divergieren alle genannten Ausdrücke des kritischen magnetischen Streuquerschnitts bei $q = 0$.

Nuklearer Streuquerschnitt

Bei der nuklearen Streuung wechselwirkt das Neutron über die starke Wechselwirkung mit dem Atomkern. Die Wechselwirkungsreichweite ist etwa vier bis fünf Größenordnungen kleiner als die übliche DeBroglie-Wellenlänge der Neutronen von 1 Å und bewirkt daher bei Streuung an einem einzelnen festen Atomkern eine sphärisch symmetrische Streuintensität. Ein entsprechender isotroper nuklearer Streuquerschnitt lässt sich realisieren, indem in der Bornschen Näherung für das Wechselwirkungspotential eines einzelnen Atomkerns das sogenannte Fermi Pseudopotential angenommen wird:

$$V(\vec{r}) = \frac{2\pi\hbar^2}{m} b\delta(\vec{r}). \quad (2.47)$$

$\vec{r}$ ist der Ort des Atomkerns und b die Streulänge. Die Streulänge variiert selbst in einem einkomponentigen System von Atomkern zu Atomkern, da sie sowohl vom Isotop als auch von der Relativorientierung von Kern- und Neutronenspin abhängt. Die Verteilung der nuklearen Streulängen führt zu zwei Beiträgen im nuklearen Streuquerschnitt, der kohärenten und der inkohärenten nuklearen Streuung. Die kohärente Streuung ist die, die im Falle einer für alle Atomkerne einheitlichen Streulänge $\bar{b}$ vorliegt. $\bar{b}$ bezeichne hier den Mittelwert der Streulängenverteilung. Die inkohärente Streuung ist die Korrektur der kohärenten Streuung aufgrund der Streulängenverteilung. Für die beiden zugehörigen Streuquerschnitte kann man Ausdrücke angeben, die in ihrem Formalismus ähnlich zum magnetischen

Streuquerschnitt sind. So gilt für den kohärenten nuklearen Streuquerschnitt (partiell und differentiell):

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} \right)_{\text{coh}} = \frac{\sigma_{\text{coh}}}{4\pi} \frac{k'}{k} N S(\vec{q}, \omega) \quad (2.48)$$

mit $\sigma_{\text{coh}} = 4\pi(\bar{b})^2$, der Anzahl N der Atomkerne und der Streufunktion

$$S(\vec{q}, \omega) = (2\pi\hbar N)^{-1} \sum_{jl} \int_{-\infty}^{\infty} \langle \exp(-i\vec{q}\vec{R}_l(0)) \exp(i\vec{q}\vec{R}_j(t)) \rangle \exp(-i\omega t) dt. \quad (2.49)$$

Auch diese Streufunktion enthält ausschließlich Informationen über das Streusystem und ist die zeitliche und räumliche Fouriertransformation der zeitabhängigen Paar-Korrelationsfunktion

$$G(\vec{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^3} \frac{1}{N} \int \exp(-i\vec{q}\vec{r}) d\vec{q} \sum_{jl} \langle \exp(-i\vec{q}\vec{R}_l(0)) \exp(i\vec{q}\vec{R}_j(t)) \rangle. \quad (2.50)$$

In einer klassischen Betrachtung kann man zeigen, dass $G(\vec{r}, t)d\vec{r}$ die Wahrscheinlichkeit angibt, ein Atom zur Zeit t am Ort $\vec{r}$ anzutreffen, wenn irgendeins der Atome sich zum Zeitpunkt $t = 0$ im Ursprung befand.

Für den inkohärenten Streuquerschnitt kann man vergleichbare Ausdrücke angeben, jedoch mit σ_{coh} ersetzt durch $\sigma_{\text{incoh}} = 4\pi(\bar{b}^2 - (\bar{b})^2)$ und der Summe anstatt über alle möglichen Paare von Atomen nur über alle Einzelatome: $\sum_{jl} \rightarrow \sum_j$. Die inkohärente Streufunktion ist dann die Fouriertransformation der zeitabhängigen Eigenkorrelationsfunktion, in welche nur Korrelationen der Atomkerne mit sich selber eingehen.

Sowohl kohärente als auch inkohärente nukleare Streuung können elastisch oder inelastisch erfolgen, wobei kohärente elastische Streuung der Bragg-Streuung entspricht. Wie für die magnetische Streuung ist eine statische Approximation formal möglich, aber bei den typischen Wellenlängen der eingehenden Neutronen im Å-Bereich nicht gerechtfertigt.

Bei kritischer Steuung am magnetischen Phasenübergang ist man an nuklearen Streubeiträgen nicht interessiert. Läßt die Messmethode keine Separation von magnetischer und nuklearer Streuung zu, hat man zwei Möglichkeiten. Zum einen kann man annehmen, dass die magnetische Streuung am kritischen Punkt so stark anwächst, dass nukleare Streuung absolut und in ihrer Temperaturabhängigkeit vernachlässigbar ist. Dann wird die gemessene Streuintensität als magnetisch dominiert angesehen. Zum anderen kann man bei einer Temperatur oberhalb T_C , wo nur schwache paramagnetische Streuung vorliegt, die Gesamtintensität als nuklear dominiert betrachten. Geht man zusätzlich von einer vernachlässigbaren Temperaturabhängigkeit dieser nuklearen Streuung am magnetischen Phasenübergang aus, so kann man den nuklearen Beitrag von allen um T_C gemessenen Gesamtintensitäten abziehen, um die temperaturabhängige magnetische Streuung zu erhalten. In dieser Arbeit wurde der letztgenannte Weg verfolgt.

Kapitel 3

Experimentelle Methoden, Datenbehandlung und Analysen

3.1 Probenherstellung mittels Edelgaskondensation

Nanokristallines Gadolinium wurde mittels Edelgaskondensation gewonnen [47, 48]. Diese Methode erlaubt die Herstellung nanokristalliner Volumenmaterialien geringster Porosität in zufriedenstellender Menge und Reinheit. Als Rohmaterial dienten „Gd-Pieces“ von ChemPUR (Charge 200706, Reinheit 99,99 %) zur Herstellung von Standardproben, deren Korngrößen bei 15 – 20 nm lagen.

Gezielte Beimischung von Wismut (*Bi*) ermöglichte die Realisierung reduzierter Korngrößen. Bei gemeinsamer Verdampfung des *Gd*-Rohmaterials mit 2 at% Wismut („Bi granules“ von ChemPUR, Charge 131299, Reinheit 99,999 %) folgte eine Reduktion auf bis zu 8 nm. Solche Proben werden in der Arbeit als dotierte Proben bezeichnet.

Grobkristallines Gadolinium wurde durch Wärmebehandlung der nanokristallinen Standardproben hergestellt. Während der Behandlung befand sich die anzulassende Probe auf einem Tantalblech in einem versiegelten Quarzglasrohr unter *He*5.0-Atmosphäre.

Für die SANS-Messungen standen Proben zur Verfügung, die durch Edelgaskondensation des ^{160}Gd -Isotops gewonnen wurden (Rohmaterial mit 98,6 % Isotopenreinheit) [49, 125]. Dieses Isotop besitzt den für Gadolinium niedrigst möglichen Absorptionsquerschnitt von $\sigma_a = 0,77$ barn, aber nur eine natürliche Häufigkeit von $c = 21,8\%$. Für Gadolinium mit der natürlichen Isotopenmischung verhindert vor allem der Anteil an ^{157}Gd ($\sigma_a = 259000$ barn, $c = 15,7\%$) die Verwendbarkeit in Neutronenstreuexperimenten [126]. Alle edelgaskondensierten Proben lagen in Scheibenform vor mit einem Durchmesser von 8 mm und Dicken von einigen 100 μm . Für Magnetisierungsmessungen wurden daraus kleinere Scheiben von 3 mm Durchmesser ausgestanzt bzw. eine stabförmige Probe mit einer Drahtsäge ausgeschnitten. Die Maße des Stabs sind $4,35 * 1,01 * 0,25 \text{ mm}^3 (L * B * H)$.

3.2 XRD - Korngrößenbestimmung nanokristallinen Gadoliniums

Mit Hilfe der Röntgenbeugung (X-Ray Diffraction) wurde die Korngröße $\langle D \rangle_{\text{vol}}$ in den nanokristallinen Proben bestimmt. Die endliche Korngröße bewirkt eine Verbreiterung der Bragg-Reflexe des Polykristalls und kann aus dieser bestimmt werden.

Die Röntgendiffraktogramme wurden an einem „Siemens D5000“ Diffraktometer in θ - θ -Geometrie aufgenommen. Zum Entstehen eines Diffraktogramms trugen die Wellenlängen $\lambda_1 = 1,54056 \text{ \AA}$ und $\lambda_2 = 1,54439 \text{ \AA}$ des K_{α_1} - und des K_{α_2} -Übergangs von Kupfer bei. Die K_{β} -Streuung wurde detektorseitig aus der Streuintensität gefiltert. Diffraktogramme einer nano- und zum Vergleich auch einer grobkristallinen Probe sind in den Abbildungen 3.1 und 3.2 gezeigt. Bei der nanokristallinen Gadolinium-Probe fällt auf Anhieb die deutlich stärkere Verbreiterung der Bragg-Reflexe ins Auge.

Die aus dem Röntgendiffraktogramm zu extrahierenden Größen sind die Positionen und die Verbreiterungen der Bragg-Beugungsmaxima. Zu deren Bestimmung wurden die Diffraktogramme mit einer Summe von Pearson VII-Funktionen angepasst. Als Maß für die Linienverbreiterung diente die Breite bestimmt bei halber Höhe des jeweiligen Maximums

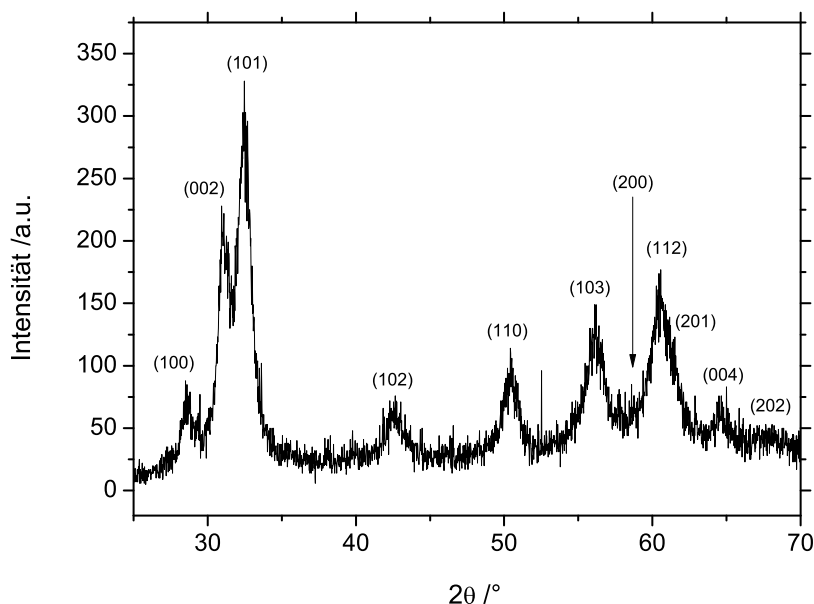


Abbildung 3.1: Röntgendiffraktogramm von nanokristallinem Gadolinium der Korngröße $\langle D \rangle_{\text{vol}} = 8 \text{ nm}$. Diese Korngröße wurde durch Dotierung mit Bi erzielt. Die Einwaagen von Gd und Bi bei der Probenherstellung lagen in einem Verhältnis vor, das einer Konzentration von 2 at% Bi entspricht.

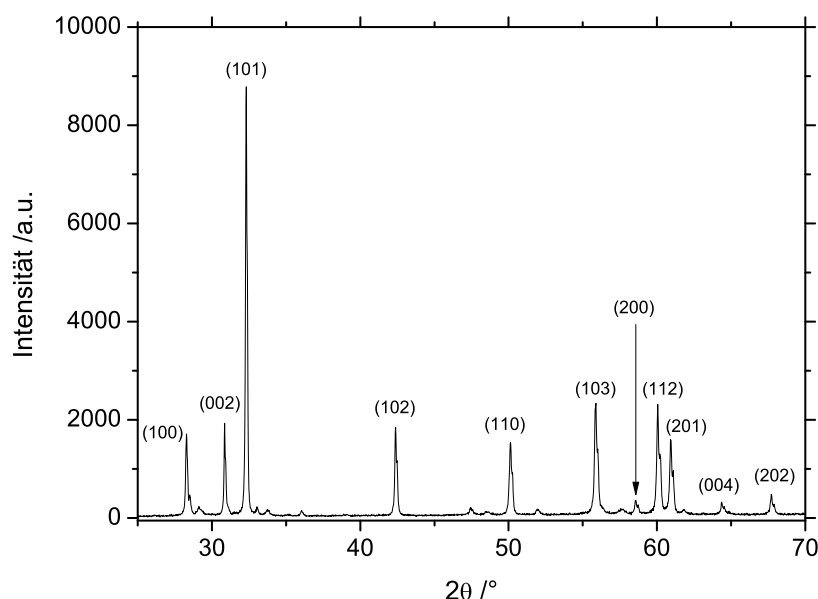


Abbildung 3.2: Röntgendiffraktogramm von grobkristallinem Gadolinium (Probe gkGd160), dessen Oberfläche vor der Messung Argon-ionengeätzt wurde. Die materialbedingte Linienverbreiterung dominiert nicht, wodurch die Korngröße nicht mehr aus dem Diffraktogramm bestimmt werden kann. Es bleibt die Gitterstruktur, die verifiziert werden kann. Die Beugungsmaxima von Gadolinium in hcp-Struktur sind indiziert. Nicht gekennzeichnete Maxima geringer Intensität stammen von Restverunreinigungen der Probe. Mittels Rasterelektronenmikroskopie wurde die Korngröße der Probe zu $D \approx 100 \mu\text{m}$ bestimmt, wie im nächsten Kapitel dargelegt.

(Full Width at Half Maximum). Nach Korrektur um gerätebedingte instrumentelle Verbreiterung wurde eine Variante der Williamson-Hall-Analyse durchgeführt [127]. Bei dieser Analyse wird neben der Korngrößen-bedingten auch eine verzerrungsbedingte Verbreiterung berücksichtigt. Zusätzlich zur Korngröße erhält man dann auch das Maß e an inhomogenen Verzerrungen. Inhomogene Verzerrungen entsprechen lokalen Variationen in den Netzebenenabständen bzw. einem Gitterparameter a des kristallinen Festkörpers. e wird definiert als die relative Breite der Gitterparameter-Verteilung: $e = \delta a/a$; für nanokristallines Gadolinium ergibt sich als Größenordnung $e \sim 0,001$. Der Korngrößenbedingte Beitrag zur Reflexverbreiterung wird für die Williamson-Hall-Analyse als Lorentz-förmig und der durch Verzerrungen bedingte Beitrag als Gauß-förmig angenommen. Desweiteren werden mittels XRD erhaltene Korngrößen als volumengewichtete mittlere Korngröße $\langle D \rangle_{\text{vol}}$ angegeben. Für diese Angabe werden die Korngrößenverteilung als Log-Normal-Verteilung genähert und die Kristallite als kugelförmig [128].

Korngrößen oberhalb etwa 100 nm sind mit der Röntgenbeugung nicht zugänglich, da die

mit Materialeigenschaften verknüpfte Linienverbreiterung dann zu klein wird gegenüber der instrumentellen Verbreiterung. Die Korngrößen an grobkristallinen Proben wurden daher elektronenmikroskopisch bestimmt wie im nächsten Abschnitt beschrieben.

Nicht ausgewertet wurden die Gitterkonstanten c und a der im Korninneren vorliegenden hcp-Struktur. Diesbezügliche Messungen wurden von Michels korngößen- und temperaturabhängig mit Röntgenweitwinkelbeugung am Synchrotron ESRF in Grenoble vorgenommen [69]. Für alle berücksichtigten Korngrößen, d.h. insbesondere sowohl für grob- als auch nanokristallines Gadolinium, ergaben sich nahe T_C Werte des c/a -Verhältnisses vergleichbar zum Gd -Einkristall mit $c/a = 1,591$ [41]. Michels Werte bewegen sich zwischen 1,590 und 1,593 und liegen damit unterhalb des Idealverhältnisses $c/a = 1,63$. Das bedeutet in Analogie zu der Ausführung für einkristallines Gadolinium in Abschnitt 2.4, dass innerhalb der Körner die Voraussetzungen für eine leichte Richtung der Magnetisierung entlang der c -Achse gegeben sind. Die Betrachtung untexturierter polykristalliner Gadoliniums als Random Anisotropy System sollte damit gerechtfertigt sein.

3.3 OIM - Korngrößenbestimmung grobkristallinen Gadoliniums

Die Korngröße grobkristallinen Gadoliniums wurde mit Hilfe orientierungsabbildender Mikroskopie (**O**rientation **I**maging **M**icroscopy) basierend auf Rückstreuелеlektronenbeugung (**E**lectron **B**ack **S**catter **D**iffraction) bestimmt [129]. Dazu stand ein Rasterelektronenmikroskop „7000F“ von Jeol mit „EDAX TSL Trident“ Analysesystem zur Verfügung. Die wärmebehandelten grobkristallinen Gadolinium-Proben zeigten oberflächliche Verunreinigungen, die für die OIM entfernt werden mussten. Dies gelang durch Argon-Ionenätzen der Proben in einem „Gatan 861 High Resolution Ion Beam Coater“. Bei dieser Methode wird die rotierende Probe mit einem Argon-Ionenstrahl unter einem 45° -Einfallswinkel beschossen und die verunreinigten Schichten abgetragen. Ein dadurch erhaltenes OIM-Bild zeigt Abbildung 3.3. Ausgehend von diesem Querschnitt durch das Korngefüge wird für jeden Kristallit die Korngröße D als Durchmesser eines Kreises gleichen Flächeninhalts berechnet. Die OIM liefert dann für den abgerasterten Oberflächenbereich eine Korngrößenverteilung „Gesamtflächenanteil an Kristalliten der Größe D in Abhängigkeit von D “. Zur Angabe der Korngröße einer grobkristallinen Probe diente das Maximum dieser Verteilung.

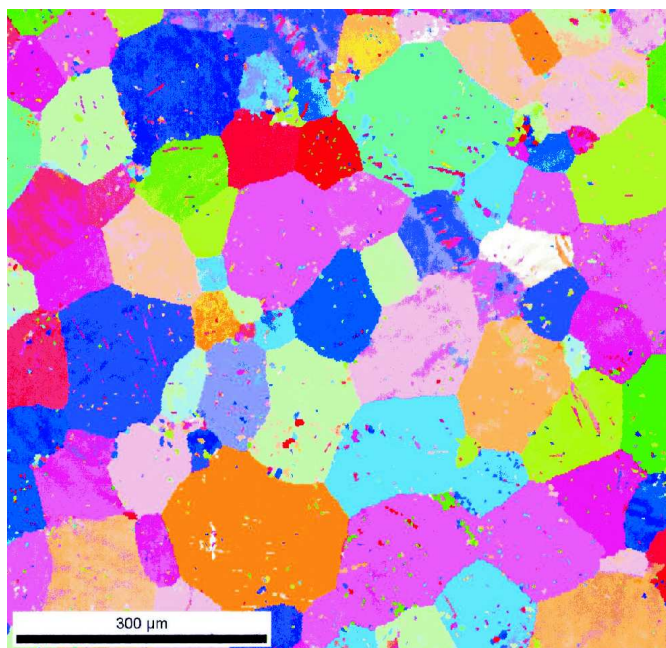


Abbildung 3.3: Darstellung der Oberfläche einer grobkristallinen Gadolinium-Probe mittels Orientation Imaging Microscopy, beruhend auf Rückstreuelektronenbeugung im Rasterelektronenmikroskop. Verschiedene Farben kennzeichnen die unterschiedlichen Körner. Die Probenoberfläche wurde vor der Untersuchung mittels Argon-Ionenätzen von Verunreinigungen befreit. Das Maximum der Korngrößenverteilung liegt bei $D \approx 100 \mu\text{m}$.

3.4 Dichtemessung

Die Materialdichten wurden nach dem Archimedischen Prinzip gemessen. Durch drei verschiedene Wiegeungen einer festen Probe an Luft und in einem flüssigen Medium kann man Rückschlüsse auf das Ausmaß an offener und geschlossener Porosität ziehen [130, 131]. Die geometrische Dichte ρ_{geo} ist die Dichte eines Festkörpers bezogen auf sein geometrisches Volumen, d.h. die Masse wird bezogen auf das reine Materialvolumen plus Volumen der offenen und geschlossenen Poren. ρ_{geo} ist stets kleiner als die reine Materialdichte ρ_{mat} und liefert die Gesamtporosität entsprechend $P = 100 \cdot (1 - \rho_{\text{geo}}/\rho_{\text{mat}})$. Dichtemessungen wurden an drei nanokristallinen Gadolinium-Tabletten vorgenommen und lieferten eine untere Grenze für die relative geometrische Dichte aller verwendeter Proben von $\rho_{\text{geo}} = 95\%$. Bezugspunkt ist hier die Einkristalldichte von $\rho_{\text{sc}} = 7,895 \text{ g/cm}^3$ [132]. Die mit dieser geometrischen Dichte verbundene Porosität stammt im wesentlichen von geschlossenen Poren, offene Porosität konnte nicht nachgewiesen werden. Im nächsten Abschnitt wird auf die geometrische Dichte im Zusammenhang mit den Magnetisierungsmessungen eingegangen. Die zur Verfügung gestellten Isotopenproben besaßen eine sehr geringe Porosität von $P = 1 \pm 0,5\%$ [125].

3.5 Magnetisierungsmessungen

3.5.1 Das Quantum Design PPMS Magnetometer

Magnetisierungsmessungen wurden mit einem „Quantum Design PPMS Model 6000“ durchgeführt. Dieses stellt über eine supraleitende Spule statische Magnetfelder bis zu 9 Tesla bereit und besitzt eine Temperaturstabilität von ± 15 mK. Damit bietet dieses Magnetometer sehr gute Voraussetzungen zur Messung der feldabhängigen Magnetisierung über einen weiten Feldbereich (Magnetisierungsisothermen) als auch der Anfangssuszeptibilität mit hoher Temperraturauflösung.

3.5.2 Magnetisierungsisothermen

Eine Magnetisierungsisotherme gibt die feldabhängige Magnetisierung $M(H_{\text{int}})|_T$ bei fester Temperatur T an. H_{int} ist dabei das interne Feld im magnetisierten Material. Für die Magnetisierung existieren verschiedene Darstellungsmöglichkeiten wie die Arrott-Plots oder die doppeltlogarithmische Auftragung, die später in diesem Abschnitt vorgestellt werden. Gemessen werden die Isothermen als DC-Moment in Abhängigkeit des angelegten Feldes H_{ext} . Letzteres wurde bei jeder gewünschten Temperatur in diskreten Schritten von 9 Tesla ($\hat{=}$ 90000 Oe) abwärts und die Temperatur aufsteigend meist in 1 K-Schritten verfahren. Zur Umrechnung des Moments auf die Volumenmagnetisierung wurde das Probenvolumen aus der Probenmasse und der Einkristalldichte von Gadolinium berechnet. Die Umrechnung vom angelegten Feld H_{ext} auf das interne Feld H_{int} ist prinzipiell möglich durch die Entmagnetisierungskorrektur gemäß

$$\vec{H}_{\text{int}} = \vec{H}_{\text{ext}} + \vec{H}_d = \vec{H}_{\text{ext}} - \mathbf{N}\vec{M} \quad (3.1)$$

$\vec{H}_d$ ist das von der Probenform abhängige Entmagnetisierungsfeld, $\mathbf{N}$ der Entmagnetisierungstensor, $\vec{M}$ die Magnetisierung. Für ein magnetisches Ellipsoid nimmt der Entmagnetisierungstensor Diagonalform an, wenn die Achsen des Koordinatensystems entlang der Halbachsen des Ellipsoids gewählt werden:

$$\vec{H}_{\text{int}} = \vec{H}_{\text{ext}} - \mathbf{N}\vec{M} = \vec{H}_{\text{ext}} - \begin{pmatrix} N_x & 0 & 0 \\ 0 & N_y & 0 \\ 0 & 0 & N_z \end{pmatrix} \cdot \vec{M} \quad (3.2)$$

Die N_i , ($i = x, y, z$) sind dabei die Entmagnetisierungsfaktoren des Ellipsoids „entlang seiner Halbachsen“. Betrachtet man von allen hier auftauchenden Vektorgrößen nur die Komponente parallel zum angelegten Feld (o.B.d.A. die z-Komponente), so lässt sich die Entmagnetisierungskorrektur also bequem in skalaren Größen vornehmen:

$$H_{\text{int},z} = H_{\text{ext},z} - N_z \cdot M_z \quad (3.3)$$

Die Legitimation der Vorgehensweise, sich bei den Magnetisierungsdaten auf die Entmagnetisierungskorrektur einer Komponente zu beschränken, folgt aus zwei Tatsachen. Zum einen liefert die Messung im Quantum Design PPMS gerade die Komponente des magnetischen Moments parallel zum angelegten Feld, d.h. es sind $H_{\text{ext},z}$ und M_z gegeben. Zum anderen werden die Proben mit einer Halbachse entlang der z-Achse, also parallel zum angelegten Feld ausgerichtet. Der zu dieser Halbachse gehörige Entmagnetisierungsfaktor ist also für N_z zu wählen. Dieser skalare, geometrische Entmagnetisierungsfaktor wird im weiteren nur noch mit N bezeichnet.

Die Anwendung der Formeln (3.2) und (3.3) zur Berechnung des internen Feldes einer scheiben- oder stabförmigen polykristallinen Probe impliziert zwei Näherungen, auf die an dieser Stelle eingegangen werden soll.

Eingehende Näherungen

1. Näherung der Probenform: Der Entmagnetisierungsfaktor der betrachteten Probe wird durch ihre äußere Form bestimmt. Diese entspricht für die meisten verwendeten Proben einer Scheibe, oder genauer gesagt einem Zylinder, dessen Höhe klein ist gegenüber dem Durchmesser der Grundfläche. Formeln für Entmagnetisierungsfaktoren werden in der Regel für Rotations- oder allgemeine Ellipsoide angegeben, beispielsweise von Osborn in [133]. Genau für diese Geometrien gelten (3.2) und (3.3). Eine Näherung besteht also darin, die vorliegende Probenform durch ein geeignetes Rotationsellipsoid zu beschreiben. Das ist für den Großteil der durchgeführten Messungen das oblate Rotationsellipsoid, für dessen Halbachsen $a = b \geq c$ gilt. Liegen Magnetfeld und Magnetisierung entlang der langen Halbachse a vor, so beträgt der Entmagnetisierungsfaktor nach Osborn

$$N = (2(m^2 - 1))^{-1} \cdot \left(\frac{m^2}{\sqrt{m^2 - 1}} \cdot \arcsin\left(\frac{\sqrt{m^2 - 1}}{m}\right) - 1 \right), \quad m = \frac{a}{c} \quad (3.4)$$

Für Messungen an den scheibenförmigen Proben ist a mit deren Radius und c mit der halben Probendicke zu identifizieren.

2. Näherung der Magnetisierung als homogen: Rotationsellipsoide sind stets homogen magnetisiert. Die zweite Näherung besteht daher in der Betrachtung der Magnetisierung und des Entmagnetisierungsfeldes als homogen. Die Näherung wird umso besser, je gesättigter die Probe ist, also je höher das angelegte Magnetfeld. Bei ausreichend hohen Feldern spiegeln die z-Komponenten der Vektorfelder dann im wesentlichen deren vollständiges Verhalten wieder, da die x- und y-Komponente kaum noch relevant sind und Betrag und z-Komponente der Vektorgrößen dann sehr ähnlich werden. Das ist ein Grund warum physikalische Schlussfolgerungen, die $\vec{H}_{\text{int}}$ betreffen, im Idealfall nicht aus Magnetisierungsdaten bei zu kleinen Feldern gezogen werden sollten.

Mit der Annahme des homogen magnetisierten Rotationsellipsoiden werden auch mikrostrukturelle Inhomogenitäten wie Porosität und regellose Kornorientierung vernachlässigt. Diese Gegebenheiten können aber durch Übergang zu einem effektiven Entmagnetisierungsfaktor berücksichtigt werden, wie nun dargestellt.

Für ein Pulver, das einen Behälter mit Volumen V_{geo} und Entmagnetisierungsfaktor N vollständig ausfüllt bis auf „packungsbedingte“ Zwischenräume zwischen den Körnern, kann ein effektiver Entmagnetisierungsfaktor N_P angegeben werden [78]:

$$N_P \simeq \frac{1}{3} + f \left(N - \frac{1}{3} \right) \quad (3.5)$$

Die Körner sind dabei näherungsweise kugelförmig und besitzen eine isotrope Orientierungsverteilung, so dass das lokale Entmagnetisierungsfeld von Korn zu Korn fluktuiert. Das von allen Pulverkörnern ausgefüllte Volumen sei V_K , $f := V_K/V_{\text{geo}} < 1$ ist der Füllgrad. Dieses Bild lässt sich auf den untexturierten Polykristall übertragen, wenn der Füllgrad ersetzt wird durch die relative geometrische Dichte:

$$f := \frac{V_K}{V_{\text{geo}}} \approx \frac{\rho_{\text{geo}}/m_K}{\rho_{\text{sc}}/m_K} = \frac{\rho_{\text{geo}}}{\rho_{\text{sc}}} \quad (3.6)$$

Die aus der Dichtemessung gewonnene geometrische Dichte erlaubt also über (3.5) und (3.6) eine Korrektur des Entmagnetisierungsfaktors um den Pulvercharakter der Polykristalle. Mit der unteren Schranke der relativen geometrischen Dichten von 95 % lässt sich der Effekt der Korrektur nach oben abschätzen:

Für Gd-Scheiben mit dem typischen Wert $N = 0,1$ ergibt sich ein korrigierter Entmagnetisierungsfaktor von $N_P = 0,112$, die Änderung ist also eher gering. Für die verwendete stabförmige Probe ergibt sich nach Osborn ein Faktor $N \approx 0,022$. Der um die Porosität korrigierte Wert $N_P = 0,0376$ zeigt demgegenüber eine Zunahme um etwa 70 %. Allgemein fällt die Korrektur des Entmagnetisierungsfaktors um die Porosität umso größer aus, je kleiner der Entmagnetisierungsfaktor.

Insgesamt lässt sich zur Entmagnetisierungskorrektur festhalten, dass sie aufgrund der eingehenden Näherungen nur eine ungefähre Vorschrift zur Berechnung des internen Feldes darstellt. Sie wird vertrauenswürdiger bei höheren angelegten Magnetfeldern und kann um eine Korrektur der Porosität ergänzt werden, die vor allem bei Proben mit sehr geringem Entmagnetisierungsfaktor (Stabprobe) sinnvoll sein kann, selbst bei geringer Porosität. Diese Tatsachen sind bei der Behandlung und Interpretation der Magnetisierungsdaten zu berücksichtigen.

Im verbleibenden Teil dieses Abschnitts werden die verschiedenen Darstellungsmöglichkeiten der Magnetisierungsisothermen vorgestellt.

Doppeltlogarithmische Auftragung der Magnetisierungsisothermen

Die kritische Isotherme sollte im Falle der Gültigkeit des Potenzgesetzes (2.9),

$$\begin{aligned} M|_{T=T_C} &\sim H_{\text{int}}^{1/\delta} \\ \Leftrightarrow \ln(M|_{T=T_C}) &\sim \frac{1}{\delta} \ln(H_{\text{int}}), \end{aligned} \quad (3.7)$$

in einer doppeltlogarithmischen Auftragung $\ln(M)$ gegen $\ln(H_{\text{int}})$ einen linearen Verlauf zeigen. Der reziproke Wert der Steigung liefert dabei den kritischen Exponenten δ .

Arrott-Plots und ihre Variationen

Weitere Darstellungen der Magnetisierungsisothermen folgen aus den Überlegungen von Arrott [134] und Arrott und Noakes [135], die darauf abzielten, eine Zustandsgleichung von Ferromagneten am Phasenübergang anzugeben und die Curie-Temperatur abzuschätzen. Für Ferromagnete, die am Phasenübergang Mean-Field-theoretisch beschrieben werden können, schließt Arrott für kleine Magnetisierungen M auf folgende Reihenentwicklung für das interne Magnetfeld:

$$H_{\text{int}} = \frac{1}{\chi} M + bM^3 + cM^5 + \dots \quad (3.8)$$

b und c sind rein temperaturabhängig, $\chi := M/H_{\text{int}}$ ist die Nullfeldsuszeptibilität, deren Definition sich im Grenzfall verschwindender Felder bzw. Magnetisierungen ergibt. χ divergiert bei T_C und der in M lineare Term auf der rechten Seite von (3.8) verschwindet dann. Sind die realisierten Felder ausreichend klein, um die Reihe nach dem M^3 -Term abzuberechnen, so kann man schreiben

$$\frac{H_{\text{int}}}{M} = \frac{1}{\chi} + bM^2. \quad (3.9)$$

Eine Auftragung von H_{int}/M gegen M^2 (inverser „Arrott-Plot“ oder auch „Arrott-Belov-Kouvel-Plot“) liefert in diesem Fall eine Gerade, die für $T = T_C$ durch den Ursprung geht. Aus der Temperatur der als Ursprungsgerade darstellbaren Magnetisierungsisotherme erhält man somit ein Maß für T_C . Diese Isotherme entspricht der kritischen Isothermen, beschrieben durch das Potenzgesetz (2.9) mit dem Mean-Field-Exponenten $\delta = 3$, wie sich durch einfache Umformung von (3.9) für $T = T_C$ zeigen läßt.

Für höhere Felder kann der M^5 -Term relevant werden und (3.8) läßt sich umschreiben in

$$\frac{H_{\text{int}}}{M} = \frac{1}{\chi} + bM^2 + cM^4. \quad (3.10)$$

Diese magnetische Mean-Field-Zustandsgleichung erlaubt eine gute Beschreibung der Magnetisierungsisothermen des *Gd*-Einkristalls auf dem in [50] realisierten Feldbereich. Bei

Gültigkeit der Zustandsgleichung sollten die Magnetisierungsisothermen in der Auftragung H_{int}/M gegen M^2 Parabeln darstellen, wobei wiederum die Isotherme bei T_C durch den Ursprung verläuft. Diese kritische Isotherme ist wegen des nicht vernachlässigbaren M^5 -Terms nicht mehr rein durch das Potenzgesetz (2.9) beschrieben.

Eine Verallgemeinerung dieser magnetischen Mean-Field-Zustandsgleichungen auf ein beliebiges ferromagnetisches Modell leiteten Arrott und Noakes aus der Skalenrelation (2.18) und den Potenzgesetzen der Suszeptibilität, kritischen Isotherme und spontanen Magnetisierung am kritischen Punkt ab [135]:

$$\left(\frac{H_{\text{int}}}{M}\right)^{1/\gamma} = \frac{T - T_C}{T_1} + \left(\frac{M}{M_1}\right)^{1/\beta}. \quad (3.11)$$

β , γ und δ sind die kritischen Exponenten des Modells, T_1 und M_1 sind Konstanten, die sich aus den Potenzgesetzen ergeben. Bei Gültigkeit dieser Zustandsgleichung liefert eine Auftragung der Isothermen als $M^{1/\beta}$ gegen $(H_{\text{int}}/M)^{1/\gamma}$ („modifizierter Arrott-Plot“) wiederum Geraden, wobei die Isotherme bei T_C durch den Ursprung geht und durch das Potenzgesetz (2.9) der kritischen Isotherme beschrieben wird.

Generell darf bei der Darstellung und Interpretation der Magnetisierungsisothermen der Fokus nicht bei zu kleinen Magnetfelder liegen. Dies ist neben der Anwendbarkeit der Entmagnetisierungskorrektur darin begründet, dass sich bei kleinen Magnetfeldern Signaturen ungesättigter Domänenstrukturen auf störende Art bemerkbar machen können [136]. Der Fokus auf nicht zu kleine Felder steht im Konflikt mit der Gültigkeit des Potenzgesetzes (2.9) der kritischen Isotherme im Grenzfall kleiner Felder nach Gleichung (2.13). In Ermangelung quantitativer Kriterien muss letztenendes die experimentelle Ergebnislage zeigen, ob dieser Konflikt beim untersuchten System relevant ist oder nicht.

3.5.3 AC-Suszeptibilität

Das Potenzgesetz (2.7) gilt für die intrinsische Anfangssuszeptibilität

$$\chi := \lim_{H \rightarrow 0} (M/H), \quad (3.12)$$

die sich aus der Volumenmagnetisierung M und dem im Material vorliegenden internen Magnetfeld $H \equiv H_{\text{int}}$ im Grenzfall verschwindender Felder errechnet. Da das interne Feld nicht ohne weitere Annahmen bekannt ist, folgt auch die intrinsische Anfangssuszeptibilität nicht direkt aus einer Messung. Die extrinsische Anfangssuszeptibilität hingegen bezieht sich auf das vorgegebene angelegte Magnetfeld H_{ext} und kann daher direkt aus dem Experiment abgeleitet werden:

$$\chi_{\text{ext}} := \lim_{H_{\text{ext}} \rightarrow 0} (M/H_{\text{ext}}) \quad (3.13)$$

Sie wird in Form der AC-Suszeptibilität gemessen. Bei dieser Messmethode wird ein kleines, homogenes, zeitabhängiges Magnetfeld an die Probe angelegt, das in komplexer Schreibweise die Form $H_{\text{ext}} = H_{\text{ext}}^0 \exp(i\omega t)$ besitzt. Messgröße ist das zeitabhängige magnetische

Moment $\mu = \mu^0 \exp(i\omega t + \phi)$, das gegenüber H_{ext} eine Phasenverschiebung ϕ besitzt. Die komplexe AC-Suszeptibilität ist dann

$$\chi_{\text{AC}} = \frac{M}{H_{\text{ext}}} = \frac{\mu^0 \rho}{m H_{\text{ext}}^0} \exp(i\phi), \quad (3.14)$$

mit der Probenmasse m und der Probendichte ρ . Die extrinsische Anfangssuszeptibilität identifiziert man mit dem Realteil der AC-Suszeptibilität:

$$\chi_{\text{ext}} \approx \text{Re}(\chi_{\text{AC}}) = \frac{\mu^0 \rho}{m H_{\text{ext}}^0} \cos \phi \quad (3.15)$$

Die Anfangssuszeptibilität wird also durch eine Messung bei kleinem endlichen Feld genähert. Der Grenzwert verschwindender Felder wird im folgenden nicht mehr explizit geschrieben. Das Quantum Design PPMS gibt neben anderen Größen den Phasenwinkel ϕ und den Betrag μ^0 des Probenmoments an. Für die Dichte ρ wurde die Einkristalldichte verwendet, die Kreisfrequenz des äußeren Feldes betrug durchgehend $\omega = 2\pi \cdot 111 \text{ Hz}$, die Feldamplitude $H_{\text{ext}}^0 = 10 \text{ Oe} \hat{=} 0,001 \text{ Tesla}$. Dieser Wert für H_{ext}^0 stellt einen Kompromiss zwischen kleinen angelegten Feldern im Sinne der Anfangssuszeptibilität und ausreichend großem gemessenen magnetischen Moment dar. Variationen der Feldparameter zu $H_{\text{ext}}^0 = 1 \text{ Oe}$ und/oder $\omega = 2\pi \cdot 50 \text{ Hz}$ haben keine Auswirkung auf den Temperaturverlauf der Messkurven. In Temperaturbereichen, wo entsprechend der Magnetisierungsisothermen die Phasenübergangstemperatur liegt, erfolgten Messungen der AC-Suszeptibilität mit hoher Temporauflösung von $\Delta T = 30 \text{ mK}$ oder 40 mK . Bei jedem Datenpunkt wurde vor der Messung eine Wartezeit von 25 min angesetzt, um ausreichende Temperaturstabilität zu gewährleisten. Die temperaturabhängige Suszeptibilität wurde wie weiter unten beschrieben angepasst, um den Exponenten γ zu erhalten.

Ganz allgemein ist die Anfangssuszeptibilität eine tensorielle Größe, deren Komponenten in anisotropen Systemen unterschiedlich sind. Ein konkretes Beispiel dafür wurde im Zusammenhang mit kritischen magnetischen Phänomenen schon in Abschnitt 2.4 genannt: Die Anfangssuszeptibilität $\chi_{||}$ parallel zur c -Achse in einkristallinem Gadolinium divergiert am kritischen Punkt, im Gegensatz zur Suszeptibilität $\chi_{\perp}$ in der Basalebene. In einem Laborkoordinatensystem, das entsprechend der Einheitszelle des interessierenden Materials gewählt wird, misst man den Eintrag $\chi^{\alpha\beta}$ des Suszeptibilitätstensors ($\alpha, \beta = x, y, z$), indem das Magnetfeld entlang der Achse β angelegt und die Magnetisierung entlang der Achse α bestimmt wird. Für $\chi_{||}$ wird das Magnetfeld entlang der c -Achse angelegt und die Magnetisierung parallel dazu bestimmt. Definiert die c -Achse die z -Richtung des Koordinatensystems, so entspricht $\chi_{||}$ dem Eintrag χ_{zz} des Suszeptibilitätstensors. Genau wie bei den Magnetisierungsisothermen liefert das Quantum Design PPMS auch bei der Suszeptibilitätsmessung ein magnetisches Moment parallel zum angelegten Feld. Es folgt also o.B.d.A. ein Eintrag χ_{zz} des Suszeptibilitätstensors, welcher aber im Falle polykristalliner Proben nicht mehr mit einer festen kristallographischen Richtung verknüpft werden kann. Wie aus dem Suszeptibilitäts-Fluktuations-Theorem (2.41) ersichtlich, wird die Komponente χ_{zz} durch Spinkomponenten S^z bestimmt, welche im Polykristall je nach Kornorientierung in eine beliebige kristallographische Richtung zeigen können. Beim Polykristall

ist die Messgröße der magnetischen Suszeptibilität daher nicht mehr auf klare analytische Weise mit dem Suszeptibilitätstensor des Einkristalls zu verknüpfen. Wäre ein klarer Zusammenhang der Suszeptibilität dieses ungeordneten Systems mit den Einträgen des Suszeptibilitätstensors des geordneten Einkristalls gegeben, so läge für die Fragestellung dieser Arbeit eine eindeutige theoretische Antwort vor: Das kritische Verhalten des Polykristalls, wie es mit der Suszeptibilität beobachtbar ist, sollte über diesen Zusammenhang aus der Suszeptibilität des Einkristalls folgen. Diese Situation ist nicht gegeben. Am Polykristall misst man letztenendes die Suszeptibilität eines Spinsystems, das von regelloser magnetokristalliner Anisotropie sowie magnetischer Verdünnung gekennzeichnet ist. Diese Suszeptibilität wird auf Signaturen bekannter Universalitätsklassen untersucht.

Anpassung der gemessenen Suszeptibilität und Range-of-fit-Analyse

Um den Exponenten γ der intrinsischen Anfangssuszeptibilität zu erhalten, erfolgt die Anpassung der temperaturabhängig gemessenen extrinsischen Suszeptibilität mit einem modifizierten Potenzgesetz. Dieses folgt direkt aus der Umrechnung der Magnetfelder H_{ext} und H_{int} ineinander. Die aus dem vorigen Abschnitt bekannte Entmagnetisierungskorrektur

$$H_{\text{int}} = H_{\text{ext}} - N \cdot M \quad (3.16)$$

gilt für ein homogen magnetisiertes Rotationsellipsoid, bei dem nur das Entmagnetisierungsfeld als intrinsischer Feldbeitrag auftritt. Der Index z wird hier nicht mehr explizit geschrieben. Bei der Darstellung der Magnetisierungsisothermen $M(H_{\text{int}})$ wird dieser Zusammenhang bei ausreichend hohen Magnetfelder als gültig angesehen. Die Umrechnung überträgt sich daher nicht ohne weiteres auf die Messung der AC-Suszeptibilität mit ihren kleinen angelegten Magnetfeldern. Mit einer allgemeineren Begründung kann nichtsdestotrotz ein analoger Zusammenhang für die Felder verwendet werden. Dazu nimmt man an, dass jegliche intrinsische Magnetfeldbeiträge proportional zur Magnetisierung sind, so dass das innere Feld ebenfalls geschrieben werden kann als

$$H_{\text{int}} = H_{\text{ext}} - \mathcal{N} \cdot M. \quad (3.17)$$

Darin ist $\mathcal{N}$ nicht mehr der reine geometrische Entmagnetisierungsfaktor N , sondern ein allgemeiner Proportionalitätsfaktor der den intrinsischen Feldbeitrag bestimmt. Dieser Zusammenhang ist motiviert durch die entsprechende Vorgehensweise bei einkristallinem Gadolinium [105], bei der neben dem Entmagnetisierungsfeld auch das uniaxiale Anisotropiefeld als intrinsischer Feldbeitrag berücksichtigt wird. Vor allem im polykristallinen Fall sind weitere Beiträge denkbar, die aber hier nicht explizit gegeben sein müssen. Relevant ist der resultierende Zusammenhang zwischen der intrinsischen und der gemessenen extrinsischen Suszeptibilität:

$$\chi_{\text{ext}}^{-1} = \frac{H_{\text{ext}}}{M} = \frac{H_{\text{int}} + \mathcal{N} \cdot M}{M} = \chi_{\text{int}}^{-1} + \mathcal{N} \quad (3.18)$$

Mit dem Potenzgesetz (2.7) der intrinsischen Suszeptibilität bei T_C ergibt sich

$$\chi_{\text{ext}}^{-1} = \Gamma^{-1} \left(\frac{T - T_C}{T_C} \right)^{\gamma_{\text{eff}}} + \mathcal{N}. \quad (3.19)$$

Γ ist die kritische Amplitude der Suszeptibilität. Der kritische Exponent γ_{eff} wird über seinen Index als effektiver Exponent ausgezeichnet, da er erst im Grenzwert $T_C \rightarrow 0$ dem asymptotisch kritischen Exponenten γ entspricht (vgl. (2.13) und zugehörige Ausführungen). Bei der Anpassung von $\chi_{\text{ext}}^{-1} \approx [\text{Re}(\chi_{\text{AC}})]^{-1}$ mit dieser Funktion impliziert man also die Divergenz der intrinsischen Suszeptibilität und kann den zugehörigen kritischen Exponenten γ_{eff} bestimmen. Die verschiedenen Darstellungsmöglichkeiten der Magnetisierungsisothermen geben die mögliche Übergangstemperatur T_C und damit den Fitbereich grob vor. Um das Fitproblem nicht zu schlecht zu konditionieren, werden nicht alle vier Größen Γ , T_C , γ_{eff} und $\mathcal{N}$ als freie Fitparameter gesetzt. Stattdessen wird T_C bei der Temperatur eines Messpunkts im interessanten Fitbereich fixiert. Der zugehörige Wert für $\mathcal{N}$ ergibt sich aus der Randbedingung, dass die reziproke intrinsische Suszeptibilität bei T_C verschwindet. $\chi_{\text{int}}^{-1}(T_C) = 0$ in Gleichung (3.18) eingesetzt ergibt

$$\chi_{\text{ext}}^{-1}(T_C) = \mathcal{N}. \quad (3.20)$$

$\mathcal{N}$ ergibt sich damit als Wert der reziproken gemessenen Suszeptibilität bei dem Messpunkt, bei dem T_C fixiert wurde (Abb. 3.4). In der Fitfunktion (3.19) bleiben damit Γ und γ_{eff} als freie Fitparameter erhalten. Eine Anpassung wird nun vorgenommen auf einem Temperatur-Bereich $T_C < T < T_{\text{max}}$ oberhalb von T_C , entsprechend der Gültigkeit des Potenzgesetzes (2.7) unmittelbar oberhalb von T_C . Die obere Grenze T_{max} des Fitbereichs wird dabei ebenfalls durch einen Datenpunkt festgelegt (Abb. 3.4). Da der Gültigkeitsbereich des Potenzgesetzes nicht bekannt ist und man im wesentlichen am asymptotisch kritischen Exponenten γ interessiert ist, wird die obere Grenze T_{max} des Fitbereichs variiert. Dies ist der Grundgedanke der Range-of-fit-Analyse (ROF), bei der man viele Anpassungen hintereinander durchführt auf sukzessive erweiterten Fitbereichen. Der kleinste realisierte Fitbereich besteht aus den ersten drei Datenpunkten der Suszeptibilität oberhalb von T_C . Die Vergrößerung des Fitbereichs erfolgt durch Verschiebung von T_{max} von einem Datenpunkt zum nächsten zu höheren Temperaturen hin. Mit der ROF-Auswertung erhält man dann die Entwicklung der freien Fitparameter mit anwachsendem Fitbereich. In der ROF-Auftragung wird diese Entwicklung gegen T_{max} oder $\varepsilon_{\text{max}} = (T_{\text{max}} - T_C)/T_C$ aufgetragen. Diese Auftragung enthält also die Ergebnisse für einen bestimmten Fitparameter in Abhängigkeit vom gewählten Fitbereich. Diese Art der Darstellung wird in Abbildung 3.4 noch einmal erläutert.

T_C wird für eine Range-of-fit-Auswertung zunächst willkürlich in einem Datenpunkt der AC-Suszeptibilität lokalisiert. Um diese Willkür zu beseitigen, wird im letzten Schritt der Suszeptibilitätsanalyse die ROF-Auswertung für alle möglichen T_C -Werte im interessanten Temperaturbereich durchgeführt. In diesem Bereich sucht man dann einen Wert für T_C , für den sich die reziproke Suszeptibilität durch das modifizierte Potenzgesetz (3.19) adäquat anpassen lässt und sich ein physikalisch sinnvoller Verlauf in der ROF-Auftragung

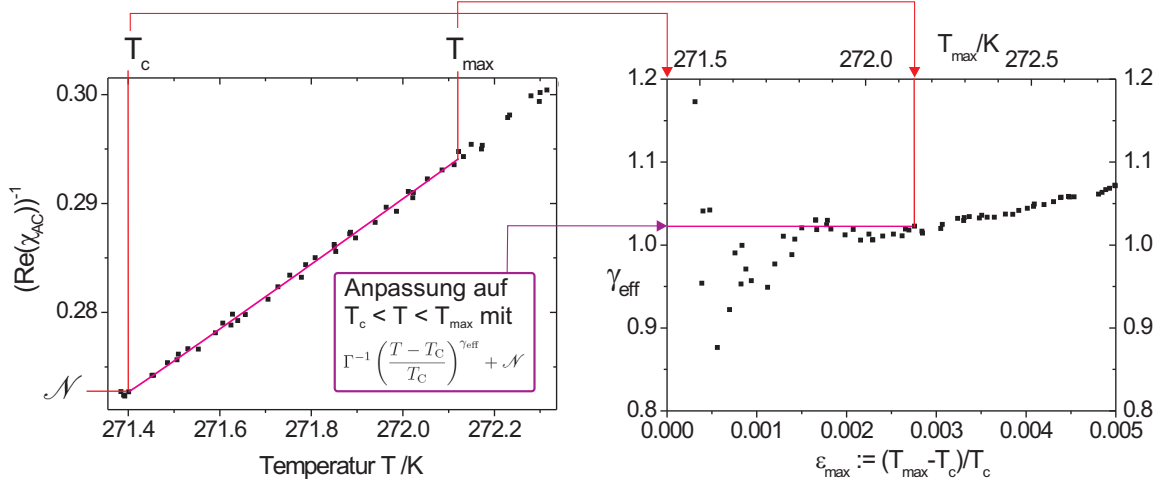


Abbildung 3.4: Links: Bei der Anpassung der reziproken AC-Suszeptibilität wird T_C in einem Datenpunkt fixiert. Der zugehörige Wert der reziproken AC-Suszeptibilität bestimmt den Proportionalitätsfaktor $\mathcal{N}$ der internen Feldbeiträge. Die Anpassung der Messdaten mit Gleichung (3.19) liefert einen Wert für γ_{eff} , der vom Fitbereich in Form von T_{max} abhängt. In der Range-of-fit-Analyse (ROF) wird T_{max} Datenpunkt für Datenpunkt erhöht und γ_{eff} gegen T_{max} bzw. ε_{max} aufgetragen (rechts). Auf der Suche nach physikalisch sinnvollen ROF-Verläufen von γ_{eff} wird anschließend auch die zunächst willkürlich festgelegte Übergangstemperatur T_C in bestimmten Grenzen variiert.

des kritischen Exponenten $\gamma_{\text{eff}}(\varepsilon_{\text{max}})$ ergibt. Im Sinne eines asymptotisch kritischen Regimes ist das Hauptkriterium für einen physikalisch sinnvollen Verlauf die asymptotische Annäherung von γ_{eff} für $\varepsilon_{\text{max}} \rightarrow 0$ an einen festen Wert oder einfach die Stabilität von $\gamma_{\text{eff}}(\varepsilon_{\text{max}})$ nahe T_C . Wenn dieser stabile kritische Exponent als der Exponent des asymptotisch kritischen Regimes interpretiert werden kann, so steht er unter der Voraussetzung eines Phasenübergangs zweiter Ordnung für dessen Universalitätsklasse.

Die ROF-Analyse bei festem T_C wurde automatisiert mit der Kalkulationssoftware „Mathematica“ durchgeführt. Jede einzelne Anpassung von Messdaten erfolgte dabei als nicht-lineare Regression mit gewichteter Fehlerquadratsumme. Die Fehlerquadratsumme F ¹ ist allgemein definiert als [137]

$$F = \sum_{i=1}^N \left(\frac{y_i - y(x_i; a_1, \dots, a_M)}{\sigma_i} \right)^2. \quad (3.21)$$

Der Datensatz bestehend aus N Datenpunkten (x_i, y_i) wird angepasst mit der Modellfunktion $y(x) = y(x; a_1, \dots, a_M)$. Die unabhängige Variable x ist also im gegebenen Fall

¹Die Fehlerquadratsumme wird üblicherweise als χ^2 abgekürzt und auch „Chi-square“ genannt, was wegen der Bezeichnung der Suszeptibilität mit χ hier vermieden wird.

die Temperatur, a_1 bis a_M sind die freien Fitparameter. Die Gewichte σ_i entsprechen den absoluten Messfehlern der Messgröße y in jedem Datenpunkt. Für die Messung des magnetischen Moments im Quantum Design kann ein konstanter relativer Messfehler angenommen werden, was bedeutet, dass der absolute Messfehler proportional zum Messwert ist. Für die Gewichte σ_i wurden daher die Messwerte y_i eingesetzt. Das Fitproblem besteht dann in der Minimierung der Fehlerquadratsumme als Funktion der freien Fitparameter. Als Minimierungsalgorithmus diente der Newton-Algorithmus, die freien Fitparameter Γ und γ_{eff} wurden immer mit dem Startwert 1 initialisiert. Desweiteren sind folgende Punkte bei der hier beschriebenen Range-of-Fit-Analyse der AC-Suszeptibilität zu beachten:

- Der darüber bestimmte Exponent γ_{eff} ist nicht identisch mit dem Kouvel-Fisher-Exponenten aus (2.15). γ_{eff} erhalten mit der ROF-Analyse wird aus der Suszeptibilität über einen ausgedehnten Temperaturbereich abgeleitet, der Kouvel-Fisher-Exponent bei einer bestimmten Temperatur resultiert aus der dort vorliegenden Suszeptibilität und ihrer Ableitung. Im Grenzwert $T \rightarrow T_C$ werden die beiden effektiven Exponenten identisch und entsprechen dem asymptotisch kritischen Exponenten γ .
- Mit dem festen Wert von $\mathcal{N}$ für alle Fitbereiche einer ROF-Analyse wird eine mögliche Temperaturabhängigkeit von $\mathcal{N}$ vernachlässigt. Daher sollten für zunehmend größere Fitbereiche die Absolutwerte des Exponenten γ_{eff} zunehmend weniger Beachtung finden. Eine nicht vernachlässigbare, aber nicht berücksichtigte Temperaturabhängigkeit von $\mathcal{N}$ kann nämlich den ROF-Verlauf der freien Fitparameter verfälschen.
- Interpretiert man einen bei T_C stabilen $\gamma_{\text{eff}}(\varepsilon_{\text{max}})$ -Verlauf als asymptotisch kritisches Regime, so ist aufgrund des vorangehenden Punktes die Ausdehnung dieses Regimes nur unter der Annahme, dass die Temperaturabhängigkeit von $\mathcal{N}$ in diesem Temperaturbereich vernachlässigbar ist, aus der ROF-Auftragung ablesbar. Davon wird im weiteren ausgegangen.

3.6 Messung der spezifischen Wärme

Die spezifische Wärme wurde an den ^{160}Gd -Proben im TOPEM-Modus eines Mettler-Toledo DSC-Kalorimeters gemessen (DSC: Differential Scanning Calorimetry). Dieser Modus ist eine jüngere Variante der temperaturmodulierten DSC-Technik [138]. Im Gegensatz zu den konventionelleren temperaturmodulierten Techniken, bei denen der konstanten Heiz- bzw. Kühlrate eine periodische Temperaturmodulation überlagert wird, basiert TOPEM auf einer sogenannten stochastischen Modulation. Diese beinhaltet zufällige Temperaturimpulse fester Größe, alternierenden Vorzeichens und zufälliger Dauer. Die Amplitude für die gezeigten Messungen betrug $\pm 0,01$ K bei einer zugrunde gelegten Heizrate von $0,1$ K/min.

3.7 Neutronenkleinwinkelstreuung

Die Kleinwinkelstreuexperimente mit unpolarisierten Neutronen wurden durchgeführt an den Instrumenten SANS2 am Neutronenreaktor FRG-1 des GKSS Forschungsinstituts in Geesthacht, KWS1 am Reaktor FRM-II in Garching sowie an der Anlage SANS1 an der Spallationsquelle am Paul Scherrer Institut (PSI) in Villigen, Schweiz. Der grobe Aufbau der Kleinwinkel-Anlagen ist aus den Abbildungen 3.5 und 2.8 ersichtlich: Der in seiner Wellenlänge und Kollimation einstellbare Neutronenstrahl wird auf die Probe geführt, die in einer für die Messzwecke angepassten Probenumgebung befestigt ist. In Verlängerung der Einfallrichtung befindet sich hinter der Probenumgebung die Detektorröhre, in der ein Flächendetektor mit Ortsauflösung in verschiedene Abstände zur Probe gefahren werden kann. Bei einem festen Detektorabstand wird dann die Intensität der gestreuten Neutronen in Transmission in einem bestimmten Raumwinkelement erfasst. Dieses kann durch Änderung der Detektorposition variiert werden.

Die erfasste Intensität setzt sich prinzipiell zusammen aus Neutronen aller Energien bzw. Wellenlängen. Nimmt man an, dass die Streuintensität im wesentlichen durch elastisch gestreute Neutronen dominiert wird (d.h. die Wellenvektoren der einfallenden und gestreuten Neutronen sind vom Betrag her identisch, $k \equiv |\vec{k}| = |\vec{k}'|$) so kann man den Streuwinkel 2θ mit dem Betrag $|\vec{q}|$ des Streuvektors verknüpfen: $q \equiv |\vec{q}| = 2k \cdot \sin \theta$. Unter dieser Annahme folgt also aus einer realisierten Messgeometrie in Form der Detektorgröße und -position ($\Rightarrow$ Bereich für 2θ) sowie der Wellenlänge der Neutronen ($\Rightarrow$ Wellenvektor k) der q -Bereich der Messung. Die Annahme quasielastischer Streuung deckt sich mit der Annahme der quasistatischen Approximation aus Absatz 2.6.2, die notwendig war um den magnetischen Streuquerschnitt mit der statischen Korrelationsfunktion der Spins zu verknüpfen.

Die verwendeten Wellenlängen der einfallenden Neutronen bewegten sich zwischen 4,5 Å und 10,6 Å. Die zugehörige relative Ungenauigkeit betrug durchgehend $\Delta\lambda/\lambda = 10\%$ ($\Delta\lambda$ die FWHM-Breite der Wellenlängenverteilung, λ der Mittelwert). Die Streuwinkel liegen bei der SANS typischerweise in der Größenordnung $(10^{-1} - 1)^\circ$.

Streuintensitäten wurden für eine nanokristalline ($\langle D \rangle_{\text{vol}} = 21 \text{ nm}$) und eine grobkristalline ^{160}Gd -Probe ($D \approx 10 \mu\text{m}$) ohne angelegtes Magnetfeld für verschiedene Temperaturen am Phasenübergang gemessen. Dafür wurde die Phasenübergangstemperatur im Vorfeld aus den Messungen der spezifischen Wärme und den Magnetisierungsmessungen abgeschätzt.

Die mit dem Flächendetektor unmittelbar gemessene Streuintensität S_{ij} hängt von zwei diskreten Ortsvariablen i und j ab, die die Position eines Pixels auf dem Detektor angeben. S_{ij} hat zunächst die Einheit „Zählereignisse pro Sekunde“, wird aber dimensionslos nach der notwendigen Normierung auf den eingehenden Neutronenfluss. Um letztenendes einen Streuquerschnitt zu erhalten, der rein von den intrinsischen Eigenschaften des Probenmaterials abhängt, wird S_{ij} korrigiert um die Streuung der Probenumgebung ohne Probe, die ebene Form des Detektors („Raumwinkelkorrektur“), bei schwachen Streuern um die stets vorhandene Untergrundstreuung, und schließlich auf das beleuchtete Probenvolumen bezogen [139, 140].

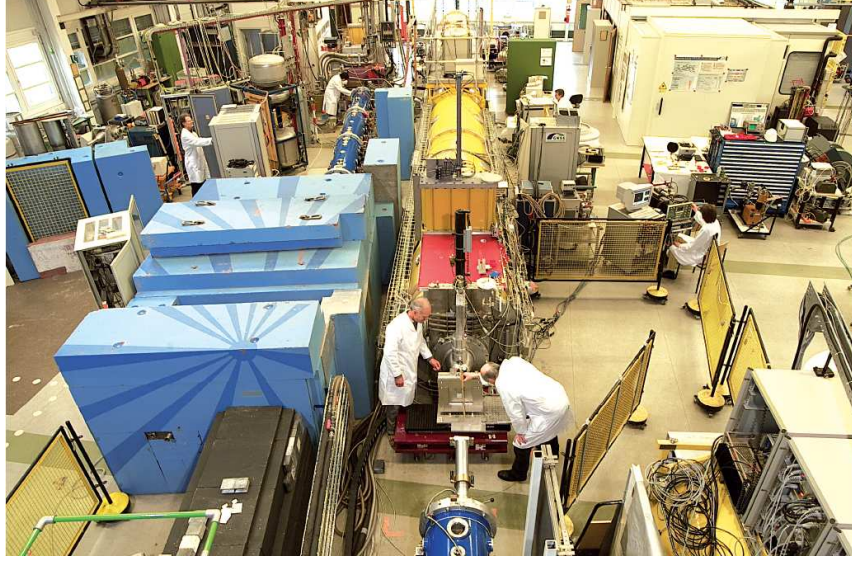


Abbildung 3.5: Blick in die Experimentierhalle am Forschungsreaktor FRG-1 am GKSS Forschungszentrum, Geesthacht (aus [141]). Mittig im Bild sind die wesentlichen Komponenten der Neutronenkleinwinkelanlage „SANS 2“ zu sehen, die auch für Messungen in dieser Arbeit verwendet wurde: Am unteren Bildrand erkennt man das Ende der blauen Kollimationsröhre, in der die Neutronen in Richtung der Probe geführt werden. Die sich anschließende Probenumgebung wird auf dem Bild gerade von zwei Wissenschaftlern aufgebaut. Dahinter befindet sich die gelbe Detektorröhre, die Probe-Detektor-Abstände bis zu 22 m erlaubt.

Die so erhaltene korrigierte Streuintensität $I_{S,ij}$ entspricht aber noch nicht dem Streuquerschnitt $(d\sigma/d\Omega)_{S,ij}$ geeicht auf korrekte Absolutwerte. Für dessen Angabe benötigt man nach Gleichung (2.32) den Neutronenfluss unmittelbar vor der Probe. Da der Eingangsfluss aber in der Regel nicht direkt vor der Probe gemessen wird, liegt die korrigierte Intensität $I_{S,ij}$ noch nicht in korrekten Absolutwerten vor und entspricht daher nicht dem Streuquerschnitt. Diese Eichung erfolgt mittels einer Standardprobe, die schnell gemessen werden kann und deren Streuquerschnitt theoretisch gegeben ist. Häufig eingesetzt werden dafür Wasser oder Vanadium. Mit der korrigierten Intensität $I_{W,ij}$ und dem Streuquerschnitt in korrekten Absolutwerten $(d\sigma/d\Omega)_{W,ij}$ von Wasser (Index W) folgt der Streuquerschnitt der Probe zu [140]

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{S,ij} = \frac{I_{S,ij}}{I_{W,ij}} \cdot \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{W,ij}. \quad (3.22)$$

Dieser Zusammenhang folgt aus der direkten Proportionalität der Streuintensität $I_{S,ij}$ zum Streuquerschnitt $(d\sigma/d\Omega)_{S,ij}$. Mit dieser Eichung erfolgt automatisch auch eine Korrektur der Messung bezüglich der ortsabhängigen Detektorsensitivität.

Alle erhaltenen zweidimensionalen Streubilder zeigten keine erkennbaren Anisotropien. Die Streuintensität hängt also nur vom Betrag des Streuvektors ab. In diesem Fall folgt durch

einfache radiale Mittelung von $(d\sigma/d\Omega)_{s,ij}$ ein eindimensionaler Streuquerschnitt $d\sigma(q)/d\Omega$. Dazu wird wie in Abbildung 3.6 veranschaulicht über die Werte des Streuquerschnitts in einem Ring mit mittlerem Radius q gemittelt. Von den damit erhaltenen Streuquerschnitten $d\sigma(q)/d\Omega|_T$ kann schließlich eine Messung bei hoher Temperatur als Maß für die nukleare Streuung abgezogen werden. Die verbleibenden magnetischen Streuquerschnitte, können unter der Annahme dominanter kritischer Streuung mit theoretischen Ausdrücken wie beispielsweise (2.43)-(2.46) angepasst werden, um die thermische Korrelationslänge ξ zu bestimmen.

Für die gesamte Datenreduktion der gemessenen Streuintensitäten und die radiale Mittelung wurden die üblichen Computerprogramme verwendet, die von den Neutronenquellen zur Verfügung gestellt werden. Dies sind „BerSANS“ im Fall der am PSI erhobenen Daten [142], „qtiKWS“ für die Daten vom FRM-II [143] und „SANDRA“ für die Messungen vom FRG-1 [144].

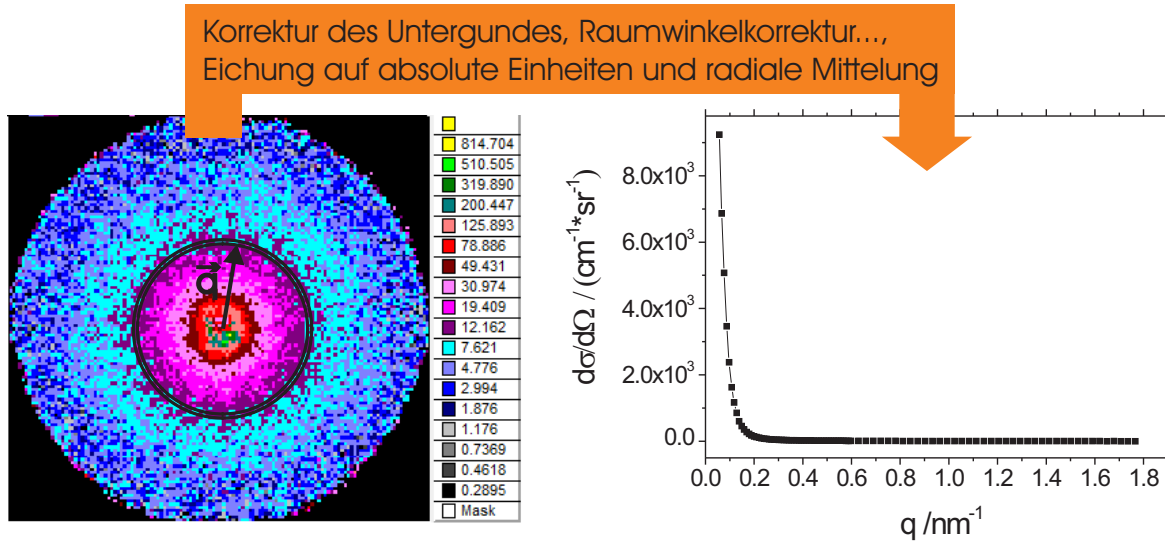


Abbildung 3.6: Links: Zweidimensionales SANS-Streubild der grokristallinen ^{160}Gd -Probe bei 292K und 2m Detektorabstand. Die zur Farbskala gehörige Einheit ist counts/sec . Für elastische Streuung und kleine Streuwinkel liegen die Streuvektoren wie gezeigt in der Detektorebene. Alle gemessenen Streubilder waren isotrop und konnten nach den üblichen Datenkorrekturen radial gemittelt werden. Rechts: Zugehöriger radial gemittelter Streuquerschnitt pro Einheitsvolumen geeicht auf korrekte absolute Einheiten.

Kapitel 4

Ergebnisse

4.1 Magnetisierungsmessungen

Zweck der Magnetisierungsmessungen ist erstens die Abschätzung der möglichen Phasenübergangstemperatur T_C nach den verschiedenen Darstellungsmöglichkeiten der Magnetisierungsisothermen aus Abschnitt 3.5.2. Zweitens kann man über die verschiedenen Varianten der Arrott-Plots oder die doppeltlogarithmisch aufgetragenen Isothermen Aussagen bezüglich der kritischen Exponenten β , γ und δ treffen. Drittens soll dann bei den für T_C abgeschätzten Werten die temperaturabhängige AC-Suszeptibilität mit der Range-of-fit-Analyse (ROF) auf passende Werte des kritischen Exponenten γ hin untersucht werden. „Passend“ bedeutet dabei, dass im Rahmen bekannter Universalitätsklassen Konsistenz zwischen dem Wert für γ aus der Suszeptibilität und den Werten für β und γ oder δ aus den Magnetisierungsisothermen gegeben ist.

Dass diese aus zwei Schritten bestehende Vorgehensweise notwendig ist, wird aus Abbildung 4.1 ersichtlich. Sie zeigt die temperaturabhängige AC-Suszeptibilität verschiedener Gadolinium-Proben mit Korngrößen von knapp 10 nm bis hin zu 100 μm . Der starke Anstieg in der Suszeptibilität, der mit dem magnetischen Phasenübergang in Verbindung steht, schiebt mit abnehmender Korngröße zu geringeren Temperaturen hin. Dies legt genau wie die Messungen der spezifischen Wärme von Michels (Abb. 1.2) eine Reduktion von T_C nahe. Gleichzeitig ist der Anstieg der Suszeptibilität auf einen zunehmend größeren Temperaturbereich ausgedehnt. Damit wird bei den nanokristallinen Proben auch der Bereich, in dem die Übergangstemperatur liegen könnte, immer größer. Daher sind erste Abschätzungen von T_C über eine relativ schnelle Messmethode sinnvoll (Magnetisierungsisothermen), um kleinere Temperaturbereiche von wenigen Kelvin Ausdehnung um die geschätzten T_C herum zu bestimmen, in denen mit der zeitaufwendigen Messung und Auswertung der AC-Suszeptibilität fortgefahren wird. Diese Analyse in zwei Schritten wurde auf eine grobkristalline ($D \approx 100 \mu\text{m}$ in Abb. 4.1) und mehrere nanokristalline Proben ange-

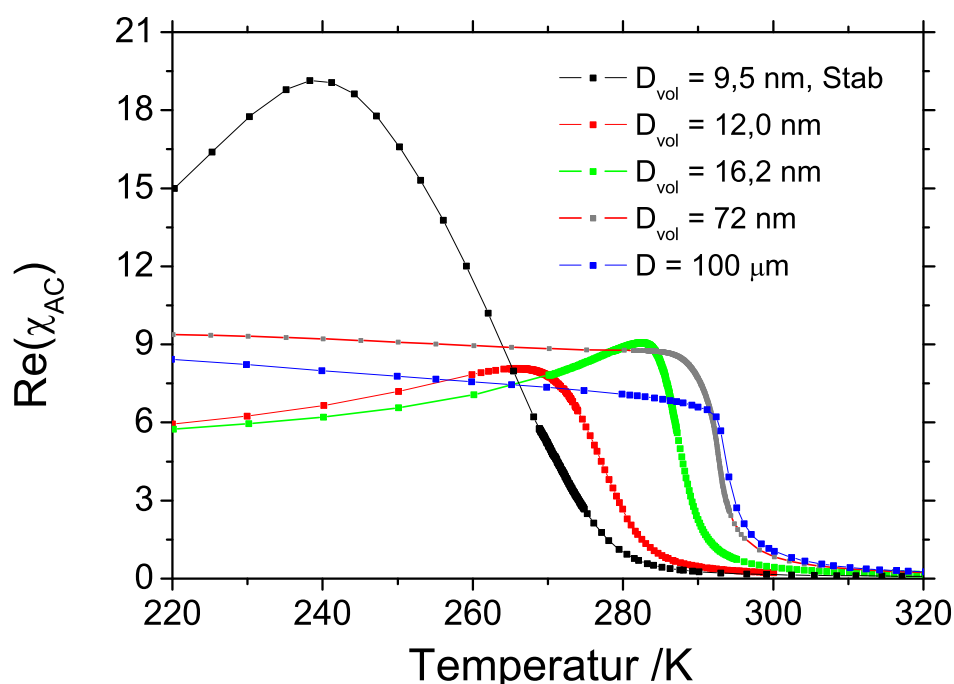


Abbildung 4.1: Temperaturabhängiger Realteil der AC-Suszeptibilität im SI-System für Gadolinium-Proben unterschiedlicher Kristallitgrößen. Für die grobkristalline Probe ($D = 100 \mu\text{m}$) vollzieht sich der starke Anstieg der Suszeptibilität zu einer Temperatur hin ähnlich der Curie-Temperatur in einkristallinem Gadolinium, $T_C = 292,77 \text{ K}$ [50, 51]. Bei Verringerung der Korngröße in den unteren Nanometerbereich ($D < 100 \text{ nm}$) zeigt sich eine starke Verbreiterung dieses Anstiegs sowie seine Verschiebung zu kleineren Temperaturen hin. Der hohe Absolutwert des Maximums der Stabprobe ist möglicherweise auf ihren niedrigen Entmagnetisierungsfaktor zurückzuführen (Stichwort Entmagnetisierungs-limitierung, [105]).

wendet. Bei den nanokristallinen Proben wurden eine undotierte ($\langle D \rangle_{\text{vol}} = 16,2 \text{ nm}$ in Abb. 4.1) und zur weiteren Minimierung der Korngröße eine dotierte Probe ($\langle D \rangle_{\text{vol}} = 12,0 \text{ nm}$) untersucht. Diese drei genannten Proben sind alle scheibenförmig. Zur Minimierung des Entmagnetisierungsfeldes und dessen möglichen Einflusses auf das kritische Verhalten wurde schließlich noch eine stabförmige, dotierte, nanokristalline Probe ($\langle D \rangle_{\text{vol}} = 9,5 \text{ nm}$) in die Messreihe mit aufgenommen. Die Ergebnisse werden beginnend mit der grobkristallinen Probe vorgestellt.

4.1.1 Grobkristallines Gadolinium (Probe 1)

Die grobkristalline Probe wurde durch Anlassbehandlung aus einer nanokristallinen Probe gewonnen, wie in Kapitel 3 beschrieben. Der ersten Wärmebehandlung von vier Stunden Dauer mit einer Höchsttemperatur von 750°C folgte eine zweite über drei Tage bei 150°C . Die Korngröße per OIM beträgt $D = 100\ \mu\text{m}$. Für den geometrischen Entmagnetisierungsfaktor liefert die Osborn-Formel (3.4) $N = 0,1058$. Mit diesem Wert wurde die Entmagnetisierungskorrektur entsprechend Gleichung (3.3) vorgenommen.

Abbildung 4.2 zeigt die Magnetisierungsisothermen zwischen 286 K und 294 K, aufgenommen in Schritten von 1 K. Die Einheit der Magnetisierung und des Magnetfelds ist stets

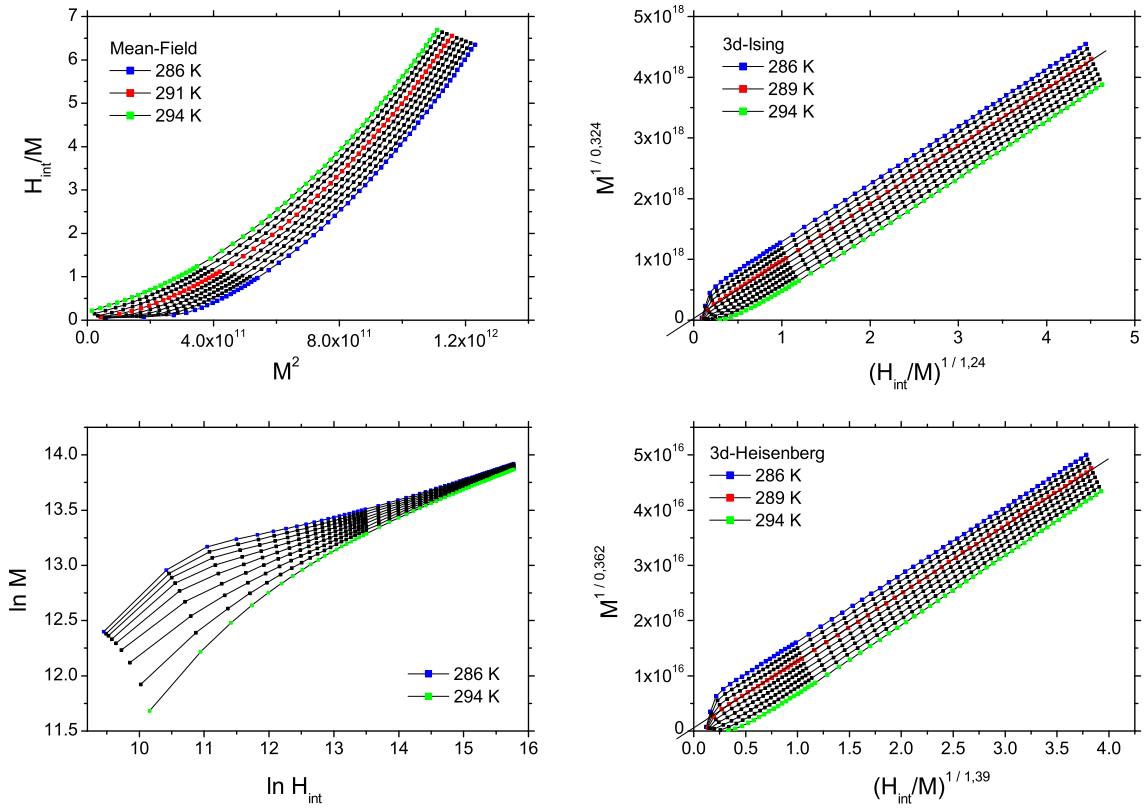


Abbildung 4.2: Magnetisierungsisothermen der grobkristallinen Gd-Probe ($D = 100\ \mu\text{m}$) in verschiedenen Darstellungen, aufgenommen in 1 K-Schritten. Oben links: Inverser Arrott Plot. Oben rechts: Modifizierter Arrott-Plot mit den 3d-Ising-Exponenten. Unten links: Doppeltlogarithmische Auftragung. Unten rechts: modifizierter Arrott-Plot mit den 3d-Heisenberg-Exponenten. Die Isotherme, nahe der Übergangstemperatur T_C ist jeweils rot eingetragen. Die Einheit der Magnetisierung und des internen Magnetfelds ist stets 1 A/m.

1 A/m. Ein und der selbe Datensatz ist gezeigt als Arrott-Belov-Kouvel-Plot (H_{int}/M gegen M^2) im Sinne der Mean-Field-Zustandsgleichungen (3.9) und (3.10), in der doppeltlogarithmischen Auftragung ($\ln(M)$ gegen $\ln(H_{\text{int}})$) und in den rechten beiden Diagrammen als modifizierte Arrott-Plots ($M^{1/\beta}$ gegen $(H_{\text{int}}/M)^{1/\gamma}$) unter Verwendung der Exponenten der 3d-Ising- als auch der 3d-Heisenberg-Universalitätsklasse. In den modifizierten Arrott-Plots (die beiden rechten Diagramme) fällt sofort der lineare Verlauf der Isothermen über einen weiten Feldbereich ins Auge, was die Gültigkeit der Zustandsgleichung (3.11) nahe legt. Die gekrümmten Kurvenabschnitte nahe des Ursprungs der Koordinatensysteme werden entsprechend der Anmerkung am Ende von Absatz 3.5.2 außer Acht gelassen. Für beide angenommenen Universalitätsklassen, 3d-Ising und 3d-Heisenberg, läßt sich die Isotherme bei 289 K annähernd als Ursprungsgerade darstellen. Diese Isotherme ist in den beiden Diagrammen rot eingetragen. Die Extrapolation ihres linearen Verlaufs zum Ursprung hin wird durch die per Hand eingetragene Gerade verdeutlicht. Über die modifizierten Arrott-Plots liefern also beide genannten Universalitätsklassen in der gegebenen Temporaufauflösung ein identisches Maß für die Übergangstemperatur von $T_{C,1} = 289$ K.

Die Darstellungen der Isothermen als Arrott-Belov-Kouvel-Plot sowie in doppeltlogarithmischer Auftragung bedürfen etwas genauerer Betrachtung. Erstere liefert Isothermen, die einen parabelförmigen Verlauf zeigen (oberes linkes Diagramm in Abbildung 4.2). Tatsächlich lässt sich jede der Isothermen sehr gut mit einem Polynom zweiter Ordnung anpassen, $f(x) = a + bx + cx^2$, was für die Gültigkeit der Mean-Field-Zustandsgleichung (3.10)

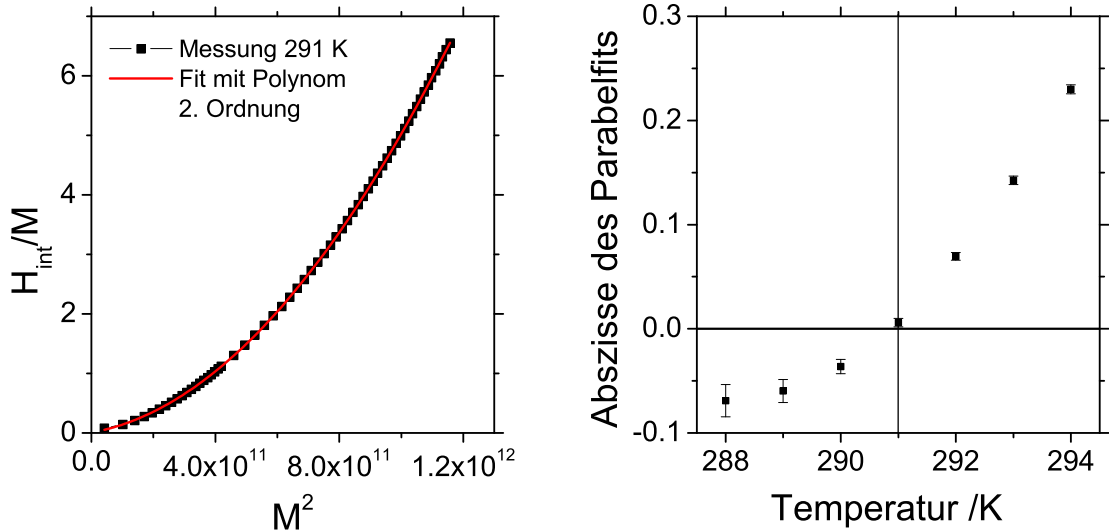


Abbildung 4.3: (Links: Die Magnetisierungsisotherme der grobkristallinen Probe bei 291 K in der Auftragung H_{int}/M gegen M^2 kann hervorragend mit einem Polynom zweiter Ordnung, $f(x) = a + bx + cx^2$, angepasst werden. Rechts: Die Temperaturabhängigkeit des Fitparameters a weist die Isotherme bei 291 K annähernd als „Ursprungsparabel“ und diese Temperatur damit als ein Maß für T_C aus.

spricht. Das ist exemplarisch im linken Teil der Abbildung 4.3 für die 291 K-Isotherme gezeigt. Trägt man den Fitparameter a gegen die Temperatur der Isothermen auf, ergibt sich der im rechten Diagramm der Abbildung gezeigte monotone Verlauf. Bei 291 K verschwindet das Offset a annähernd. Diese Isotherme gibt also als „Ursprungsparabel“ ein weiteres Maß für die Übergangstemperatur an: $T_{C,2} = 291$ K.

In der doppeltlogarithmischen Auftragung (unteres linkes Diagramm in Abbildung 4.2) besitzen alle Isothermen eine Krümmung, wodurch es schwer fällt, auf Anhieb eine kritische Isotherme zu identifizieren. Läßt man jedoch genau den Feldbereich außer Acht, auf dem die Isothermen in den modifizierten Arrott-Plots auch gekrümmt sind, so zeigen die Isothermen mit ansteigender Temperatur einen Krümmungswechsel von Links- zu Rechtskrümmung (Abbildung 4.4). Die rot hervorgehobene Isotherme bei 290 K verläuft auf dem nun betrachteten Feldbereich mit $\ln(H_{\text{int}}) \gtrsim 12$ annähernd linear und trennt damit den Bereich der Linkskrümmung vom Bereich der Rechtskrümmung. Diese Entwicklung der doppeltlogarithmisch aufgetragenen Isothermen ist auch an einkristallinem Gadolinium nahe T_C beobachtet worden [50]. Die lineare Anpassung der 290 K-Isothermen ist im rechten Diagramm von Abbildung 4.4 gezeigt. Aus der Steigung ergibt sich ein Wert für den kritischen Exponenten $\delta = 4,72$. Dieser liegt nahe der theoretischen Werte sowohl der 3d-Heisenberg, der 3d-XY als auch der 3d-Ising-Universalitätsklasse, wie aus Tabelle 2.2 ersichtlich. Als Maß für die Übergangstemperatur entsprechend der doppeltlogarithmisch aufgetragenen Magnetisierungsisothermen läßt sich $T_{C,3} = 290$ K festhalten.

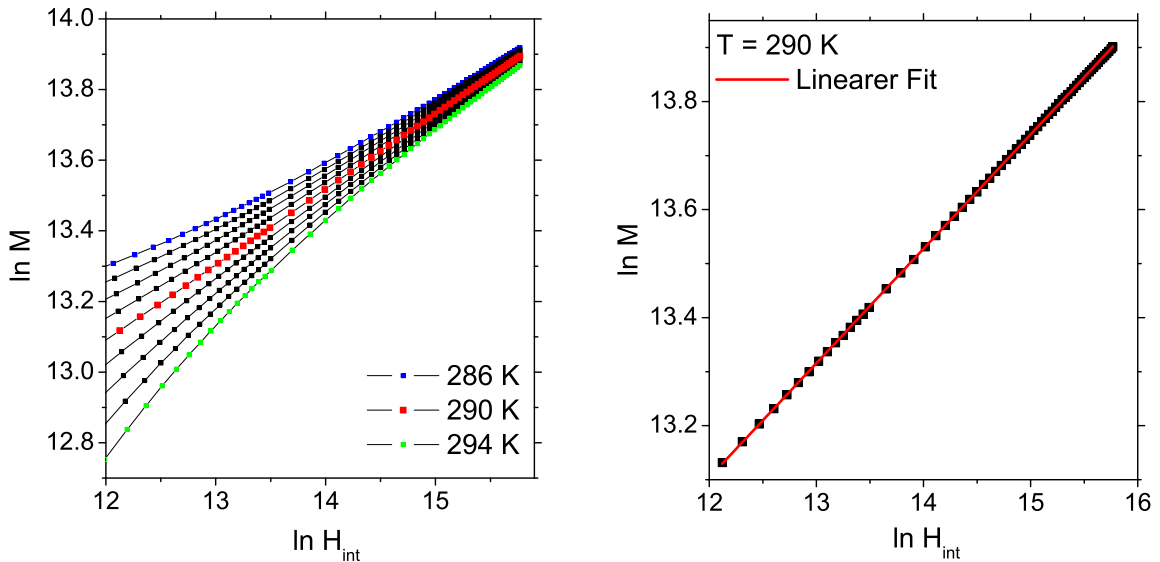


Abbildung 4.4: Links: Doppeltlogarithmisch aufgetragene Magnetisierungsisothermen der grobkristallinen Probe bei Feldern mit $\ln(H_{\text{int}}) \gtrsim 12$. Rechts: In diesem Feldbereich zeigt die 290 K-Isotherme ein lineares Verhalten. Interpretiert man die Isotherme daher als kritische Isotherme, so liefert der Kehrwert ihrer Steigung den Exponenten $\delta = 4,72$.

Die soweit erhaltenen T_C -Abschätzungen folgen aus dem Datensatz der Magnetisierung in Abhängigkeit des internen Feldes bei den verschiedenen Temperaturen. Die Abschätzungen sind daher abhängig von der Entmagnetisierungskorrektur, also insbesondere von den mit ihr verbundenen Näherungen der Probenform und der homogenen Magnetisierung. In anderen Worten: Die bei der Entmagnetisierungskorrektur gemachten Fehler bewirken Fehler in den T_C -Abschätzungen. Um deren Ausmaß einschätzen zu können, wird die absolute Auswirkung der Entmagnetisierungskorrektur auf die T_C -Abschätzungen verifiziert. Abbildung 4.5 zeigt die doppeltlogarithmischen Isothermen und den modifizierten Arrott-Plot für 3d-Heisenberg-Exponenten, diesmal jedoch unter Verwendung des angelegten Feldes H_{ext} anstatt des materialinternen Feldes H_{int} . In beiden Darstellungen ergeben sich

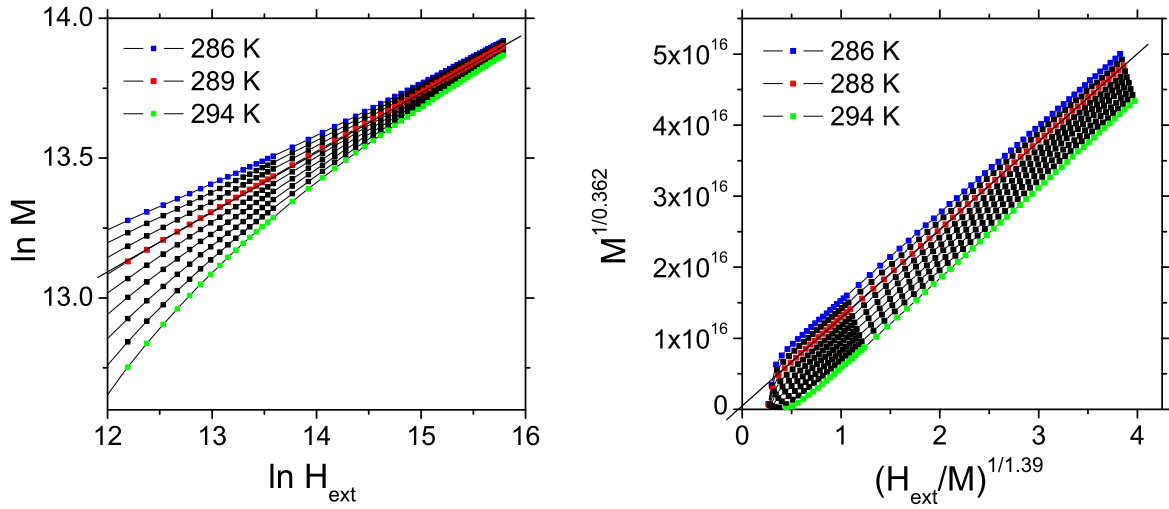


Abbildung 4.5: Magnetisierungsisothermen $M(H_{\text{ext}})|_T$ der grobkristallinen Probe unter Verwendung des angelegten Magnetfeldes anstatt des internen, in doppeltlogarithmischer Auftragung (links) sowie als modifizierter Arrott-Plot mit Heisenberg-Exponenten (rechts).

für die $M(H_{\text{ext}})|_T$ -Isothermen qualitativ ganz ähnliche Verläufe wie für die $M(H_{\text{int}})|_T$ -Isothermen. In der doppeltlogarithmischen Darstellung (links in Abb. 4.5, vergleiche mit linkem Teil der Abbildung 4.4) liegt nach wie vor ein Übergang im Krümmungsverhalten vor, die lineare Isotherme liegt dabei bei 289 K. Im modifizierten Arrott-Plot (rechts in Abb. 4.5, vergleiche mit unterem rechten Diagramm in Abbildung 4.2) zeigen die Isothermen weiterhin einen linearen Verlauf über einen weiten Feldbereich. Die Isotherme, für die dieser Verlauf in seiner Extrapolation dem Ursprung am nächsten kommt, liegt bei 288 K. Ohne Entmagnetisierungskorrektur sind die Werte für T_C also in beiden Darstellungen ein Kelvin niedriger als mit Korrektur. Wenn die Korrektur eine Änderung der T_C -Abschätzung von einem Kelvin bewirkt, so kann man erwarten, dass nicht zu große

Fehler in der Korrektur Fehler in der Abschätzung hervorrufen, die deutlich kleiner als ein Kelvin sind. Bei der für die Magnetisierungsisothermen typischen Temperaturlösung von einem Kelvin sollten sich die Ungenauigkeiten der Entmagnetisierungskorrektur daher nicht auf die T_C -Abschätzungen auswirken: Die Entmagnetisierungskorrektur ist eine kleine Korrektur, deren Fehler/Ungenauigkeit eine Auswirkung auf den Wert von T_C hat, die kleiner als die Temperaturlösung der Isothermen angesehen werden kann. Somit sind die vorgestellten T_C -Abschätzungen nicht beeinflusst von den Näherungen der Entmagnetisierungskorrektur. Eine Berücksichtigung der Porosität im Entmagnetisierungsfaktor nach Gleichung (3.5) braucht dann für die grobkristalline Probe nicht berücksichtigt zu werden, da sie für scheibenförmige Proben eine kleine Korrektur der Entmagnetisierungskorrektur darstellt und damit bei der gegebenen Temperaturlösung ebenfalls keine Änderung der T_C -Abschätzungen bewirkt.

In Abbildung 4.6 sind die aus den Magnetisierungsisothermen $M(H_{\text{int}})|_T$ abgeschätzten T_C -Werte in die temperaturabhängige AC-Suszeptibilität eingetragen. Die Suszeptibilität wird stets als dimensionslose Größe im SI-System angegeben. Wenn sich die grobkristalline *Gd*-Probe wie ein 3d-Heisenberg-, 3d-XY oder 3d-Ising-Ferromagnet am Phasenübergang verhält, so sollte die Übergangstemperatur entsprechend der Isothermen bei $T_{C,1}$ oder $T_{C,3}$ liegen. Im rechten Diagramm der Abbildung 4.6 erkennt man aber, dass diese möglichen T_C -Werte in einem Bereich angesiedelt sind, wo die reziproke AC-Suszeptibilität im wesent-

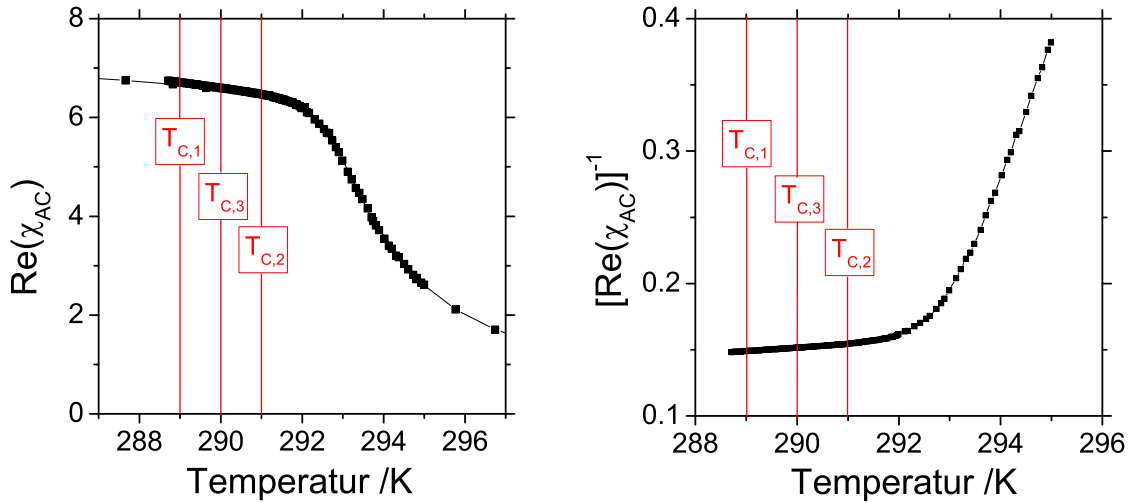


Abbildung 4.6: Lage der T_C -Abschätzungen aus den Magnetisierungsisothermen in der temperaturabhängigen Suszeptibilität der grobkristallinen Probe. $T_{C,1} = 289$ K folgt aus den modifizierten Arrott-Plots mit 3d-Heisenberg- oder 3d-Ising-Exponenten. $T_{C,2} = 291$ K folgt aus dem Arrott-Belov-Kouvel-Plot, basierend auf der Mean-Field-Zustandsgleichung (3.10). $T_{C,3} = 290$ K folgt aus der doppeltlogarithmischen Auftragung der Isothermen, nach der über den Exponenten $\delta = 4,72$ sowohl die Universalitätsklasse des 3d-Heisenberg-, des 3d-XY als auch des 3d-Ising-Ferromagneten am Phasenübergang möglich erscheint.

lichen linear verläuft. Das modifizierte Potenzgesetz (3.19) zur Anpassung der reziproken Suszeptibilität kann einen linear von der Temperatur abhängenden Verlauf beschreiben, wenn der Exponent $\gamma_{\text{eff}} = 1$ ist. In der Tat liefert die Range-of-fit-Analyse in diesem Temperaturbereich Werte des effektiven Exponenten nahe 1. Dies entspricht aber dem Mean-Field-Bild des Übergangs und ist nicht mit der 3d-Heisenberg-, der 3d-XY oder der 3d-Ising-Universalitätsklasse vereinbar. In der AC-Suszeptibilität der grobkristallinen Probe ist die einzig mögliche Signatur des 3d-Heisenberg-Ferromagneten nahe 293 K zu sehen¹. Diese Signatur gibt einen weiteren Kandidaten für die Übergangstemperatur mit $T_C = 292,85$ K. Die Diskrepanz von etwa drei Kelvin zu den bezüglich der Universalitätsklasse konsistenten Kandidaten $T_{C,1}$ und $T_{C,3}$ ist nicht durch die Messungenauigkeit zu erklären. Vielmehr ist die Diskrepanz derart zu deuten, dass in der 3d-Heisenberg-Universalitätsklasse keine selbstkonsistente Beschreibung der Magnetisierungsdaten grobkristallinen Gadoliniums am Phasenübergang möglich ist. Gleiches gilt für die Klassen des 3d-XY- und des 3d-Ising-Ferromagneten, für die mit der ROF-Analyse keine Signaturen erhalten werden. Selbstkonsistent bedeutet in diesem Zusammenhang, dass aus beiden angewandten Messmethoden, Magnetisierungsisothermen und AC-Suszeptibilität, im Rahmen der Messgenauigkeit ein bezüglich der Universalitätsklasse *und* der Übergangstemperatur konsistentes Bild des Phasenübergangs folgt.

Die Forderung nach dieser Selbstkonsistenz in der Beschreibung des Phasenübergangs der grobkristallinen *Gd*-Probe wird nur in der Mean-Field-Betrachtung erfüllt. Der aus den Isothermen im Arrott-Belov-Kouvel-Plot erhaltene T_C -Kandidat $T_{C,2} = 291$ K liegt ebenfalls in dem Temperaturintervall, in dem die reziproke Suszeptibilität linear verläuft und daher über die ROF-Analyse ein Mean-Field-Ergebnis liefern sollte. Tatsächlich findet sich bei $T_C := 292,021$ K² eine Signatur des effektiven Exponenten γ_{eff} , die besonders deutlich asymptotisches Mean-Field-Verhalten wiedergibt (Abbildung 4.7): Der effektive Exponent nähert sich mit $\varepsilon_{\text{max}} \rightarrow 0$ immer mehr dem Mean-Field-Wert $\gamma = 1$ an und konzentriert sich für $\varepsilon_{\text{max}} < 0,0012$ um ihn herum (Abb. 4.7 oben links). Der Bereich $0 < \varepsilon_{\text{max}} < 0,0012$ wird im nächsten Kapitel als asymptotisch kritisches Regime (ACR) oberhalb der Phasenübergangstemperatur interpretiert. Die Fehlerquadratsumme F steigt bei der ROF-Analyse mit zunehmender Entfernung von diesem Regime immer weiter an (Abb. 4.7 oben rechts). Das untere linke Diagramm in Abbildung 4.7 zeigt die Anpassung im ACR selber und im unteren rechten Diagramm ist die relative Abweichung jedes Messpunktes im ACR von dieser Anpassung dargestellt.

Die verbleibende Diskrepanz von etwa einem Kelvin zwischen der aus den Isothermen erhaltenen Mean-Field-Übergangstemperatur $T_{C,2} = 291$ K und $T_C = 292,021$ K aus der Suszeptibilität ist signifikant kleiner als die entsprechende Diskrepanz im Bild der 3d-Heisenberg-Universalitätsklasse. Die Diskrepanz von einem Kelvin könnte verursacht sein durch die grobe Temperaturauflösung der Isothermen von ebenfalls einem Kelvin sowie die Grenzen der Temperaturgenauigkeit des verwendeten Magnetometers insbesondere bei

¹Auf diese wird im nächsten Kapitel noch einmal eingegangen.

²Das Definitionszeichen wird verwendet aufgrund der zur ROF-Analyse vorgenommenen Fixierung der Übergangstemperatur in einem Messpunkt der Suszeptibilität.

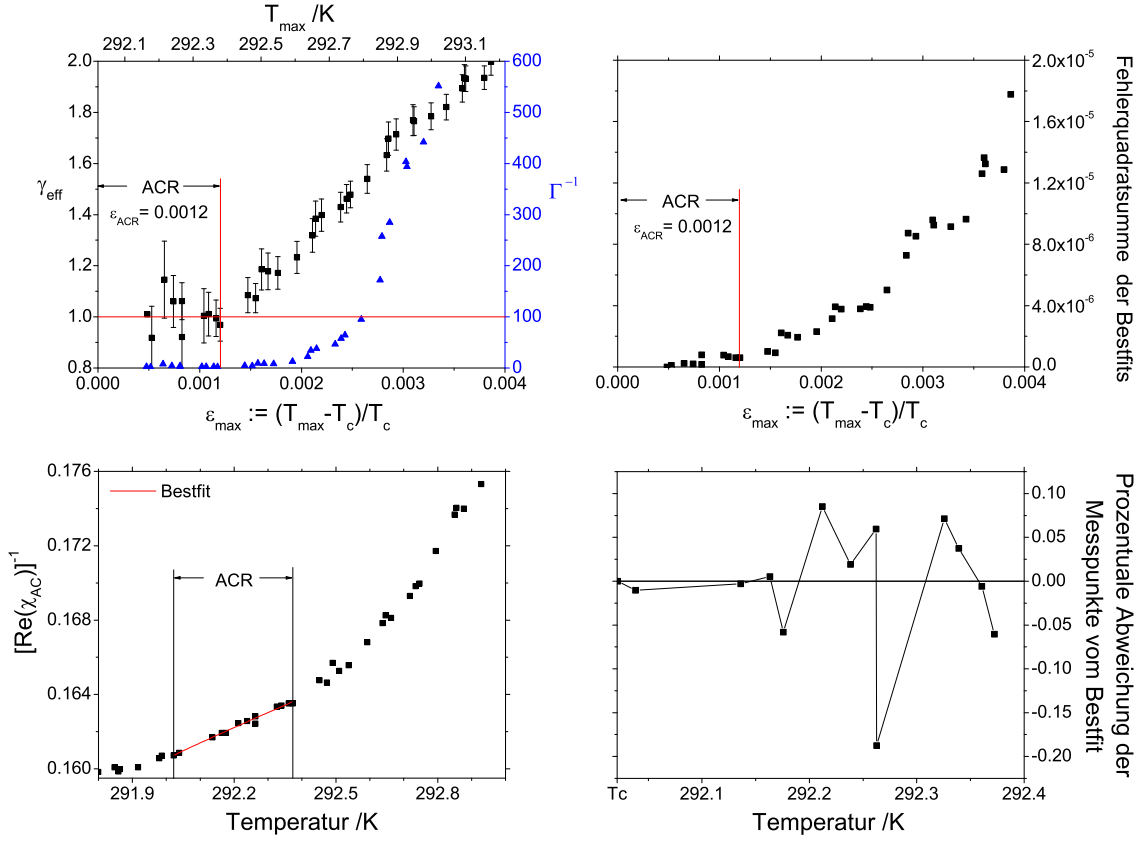


Abbildung 4.7: Aus Range-of-fit-Analyse der Suszeptibilität der grobkristallinen Probe erhaltene Mean-Field-Signatur bei $T_C := 292,021$ K. Oben links: ROF-Verläufe der freien Fitparameter γ_{eff} und Γ . Oben rechts: ROF-Verlauf der Fehlerquadratsumme (3.21). Unten links: Reziproke Suszeptibilität und ihre Anpassung mit dem modifizierten Potenzgesetz (3.19) auf dem als asymptotisch kritisches Regime (ACR) interpretierten Bereich $0 < \varepsilon < 0,0012$. Unten rechts: Prozentuale Abweichung der Messdaten im ACR von der Anpassung.

Aus- und Wiedereinbau der Probe zwischen den Messungen der Isothermen und der Suszeptibilität.

Insgesamt lässt sich festhalten, dass der Phasenübergang in der grobkristallinen *Gd*-Probe am besten in einer Mean-Field-Betrachtung beschrieben werden kann. Dabei gilt auf dem realisierten Feldbereich der Magnetisierungsisothermen die gleiche magnetische Zustandsgleichung (3.10) wie im Einkristall. Die Übergangstemperatur liegt nach der ROF-Analyse der Suszeptibilität bei $T_C = 292,021$ K. Der Bereich unmittelbar bei T_C , in dem der effektive Exponent der Suszeptibilität den Mean-Field-Wert $\gamma = 1$ annähert, hat eine reduzierte Temperaturausdehnung von $\varepsilon = 0,0012$.

4.1.2 Undotiertes nanokristallines Gadolinium (Probe 2)

Die undotierte nanokristalline Probe ($\langle D \rangle_{\text{vol}} = 16,2 \text{ nm}$) wurde ebenfalls als Pellet von 3 mm Durchmesser aus einem 8 mm-Pellet ausgestanzt. Der Entmagnetisierungsfaktor nach Osborn ist $N = 0,0708$. Abbildung 4.8 gibt den Überblick über die Magnetisierungsisothermen in den vier gewohnten Darstellungsweisen. Es fällt auf, dass die Isothermen in den

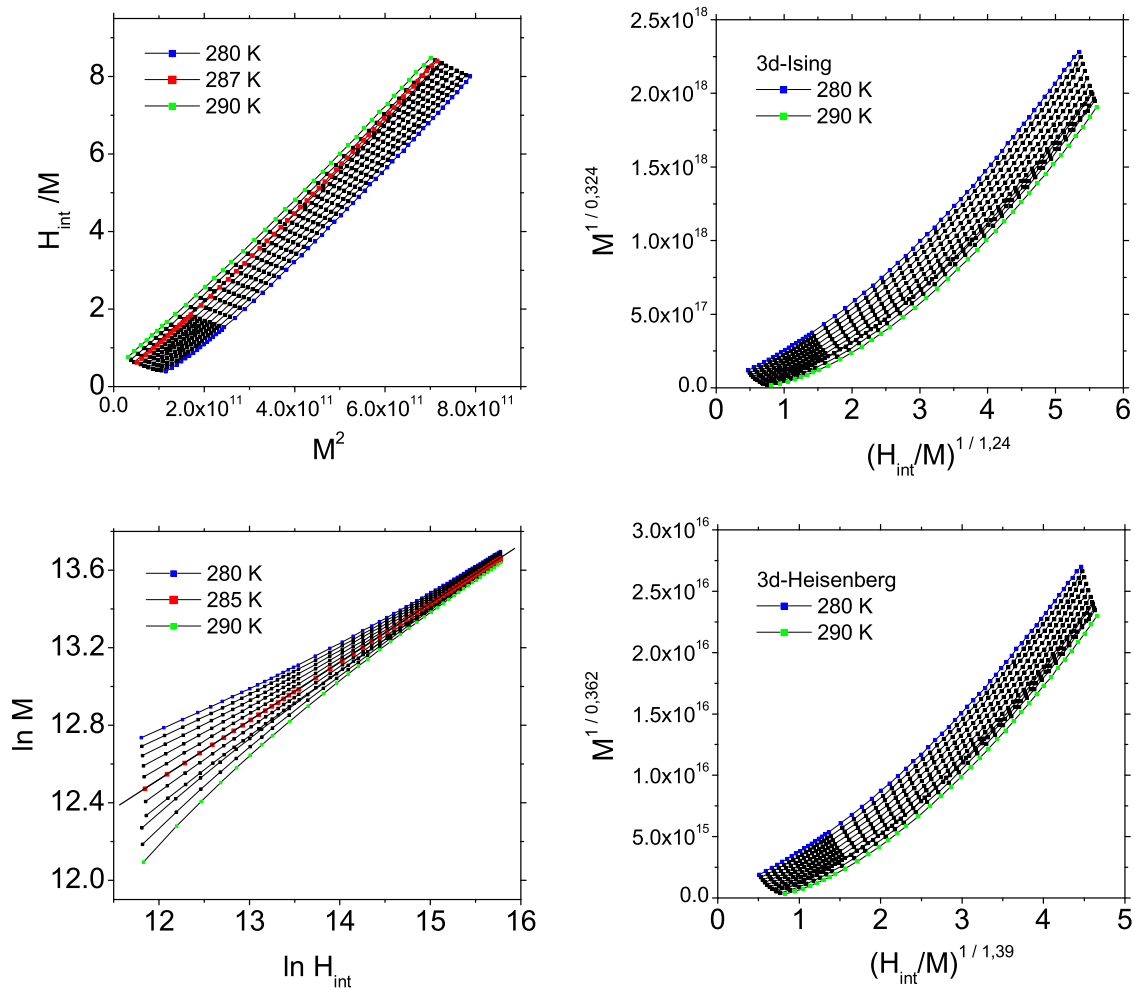


Abbildung 4.8: Magnetisierungsisothermen der undotierten, nanokristallinen, scheibenförmigen *Gd*-Probe ($\langle D \rangle_{\text{vol}} = 16,2 \text{ nm}$) in verschiedenen Darstellungen. Oben links: Inverser Arrott Plot. Oben rechts: Modifizierter Arrott-Plot mit den 3d-Ising-Exponenten. Unten links: Doppellogarithmische Auftragung. Unten rechts: modifizierter Arrott-Plot mit den 3d-Heisenberg-Exponenten.

modifizierten Arrott-Plots (Diagramme rechts oben und rechts unten) nun eine deutliche Krümmung über den gesamten Feldbereich zeigen im Gegensatz zu dem linearen Verlauf bei der grobkristallinen Probe. Höchstens im oberen Feldbereich könnte man lineare Anpassungen vornehmen, die jedoch im abgedeckten Temperaturbereich von 280 K bis 290 K weit vom Ursprung des Koordinatensystems entfernt wären. Eine mit den Hochfelddaten vereinbare Ursprungsgerade ist erst bei Temperaturen weit unter 280 K zu erwarten. Die durch die Ursprungsgerade angezeigte Übergangstemperatur läge dann unterhalb der Temperatur von etwa 282 K, bei der das Maximum der AC-Suszeptibilität liegt (vergleiche Abbildung 4.1 oder 4.11 weiter unten). T_C wäre also in einem Bereich anzusiedeln, wo die Suszeptibilität streng monoton wachsend ist bzw. die reziproke Suszeptibilität streng monoton fallend. Im Anhang A wird mit Hilfe einfacher Kurvendiskussion gezeigt, dass ein solcher Bereich der reziproken Suszeptibilität nicht physikalisch sinnvoll durch das modifizierte Potenzgesetz (3.19) beschrieben werden kann:

Bei streng monoton fallender reziproker Suszeptibilität, die Linkskrümmung besitzt, wird das Potenzgesetz nur Werte für den Exponenten γ_{eff} kleiner als Eins liefern, d.h. insbesondere nicht die Werte des 3d-Ising- oder 3d-Heisenberg-Ferromagneten. Bei streng monoton fallender reziproker Suszeptibilität, die Rechtskrümmung besitzt, sind Werte des Exponenten größer als Eins möglich, jedoch wird dann die kritische Amplitude Γ und damit die intrinsische Suszeptibilität negativ. Letzteres ist nicht zu vereinen mit dem Bild der positiven Anfangssuszeptibilität des Ferromagneten. Der Vergleich mit der temperaturabhängigen Suszeptibilität ergibt also insgesamt, dass die modifizierten Arrott-Plots mit 3d-Ising- oder 3d-Heisenberg-Exponenten keine physikalisch sinnvollen Abschätzungen für T_C ergeben.

In der Darstellung des Arrott-Belov-Kouvel-Plots (Abbildung 4.8 oben links) erweisen sich die Isothermen als annähernd linear im Gegensatz zum ausgeprägten parabelförmigen Verlauf bei der grobkristallinen Probe. Die genaue Untersuchung bestätigt aber, dass die Linearität nur angenähert wird und tatsächlich noch eine leichte Parabelform der Isothermen vorliegt. Abbildung 4.9 stellt für die Messung bei 287 K die lineare Anpassung und die Anpassung mit einem Polynom zweiter Ordnung gegenüber. Unter der jeweiligen Darstellung des Fits ist die relative Abweichung der Messpunkte vom Fit aufgetragen. Der lineare Fit offenbart eine deutlich systematischere Abweichung von der Messung sowie höhere Absolutwerte der Abweichung als der Polynomfit. Der Polynomfit erscheint hingegen als adäquate Beschreibung der Isotherme und belegt wie schon am grobkristallinen Gadolinium die Gültigkeit der Mean-Field-Zustandsgleichung (3.10).

Beide Anpassungen wurden auf einem bei kleinen Feldern eingeschränkten Bereich vorgenommen (auf dem Bereich mit $M^2 \geq 1,93 \cdot 10^{11} \text{ A}^2/\text{m}^2$). Die vorangehenden Aussagen zur Qualität des linearen Fits und des Polynomfits bleiben auch gültig, wenn der Anpassung der volle Messbereich zugrunde gelegt wird. Die Parabelform der Magnetisierungsisothermen ist also über den gesamten Messbereich ausgeprägt. Anpassungen auf dem gesamten Feldbereich erlauben jedoch keine Identifikation einer Ursprungsparabel, also einer Isothermen, die in ihrer Extrapolation (näherungsweise) durch den Ursprung verläuft. Werden die Datenpunkte nahe des Ursprungs ($M^2 < 1,93 \cdot 10^{11} \text{ A}^2/\text{m}^2$) bei der Anpassung nicht berücksichtigt, so ergibt sich hingegen ein deutlicher Nulldurchgang der Konstanten

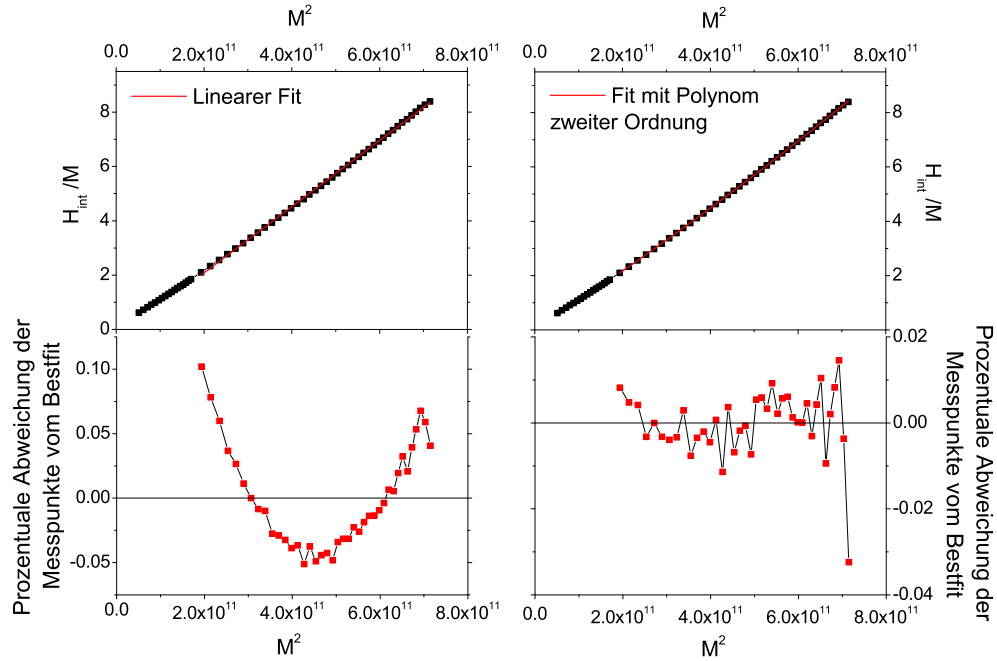


Abbildung 4.9: Anpassungen der 287 K-Isotherme der undotierten, nanokristallinen *Gd*-Probe. Links: Lineare Anpassung. Rechts: Anpassung mit einem Polynom zweiter Ordnung, $f(x) = a + bx + cx^2$, entsprechend der Mean-Field-Zustandsgleichung (3.10). Die unteren Graphen geben die prozentuale Abweichung der Messpunkte von dem jeweiligen Fit an.

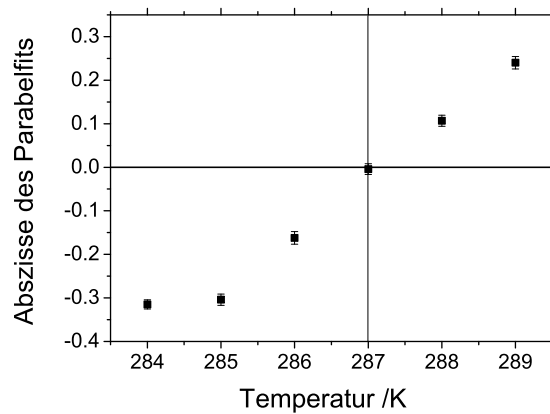


Abbildung 4.10: Temperaturabhängige Offsets a der Isothermen der undotierten, nanokristallinen *Gd*-Probe. Dazu wurde jede Isotherme mit einem Polynom zweiter Ordnung angepasst wie im rechten Teil von Abbildung 4.9 gezeigt.

a der Parabeln bei 287 K (Abbildung 4.10). Der Kandidat für die Übergangstemperatur im Mean-Field-Bild des Phasenübergangs ist somit $T_{C,1} = 287$ K.

In der doppeltlogarithmischen Darstellung präsentieren sich die Isothermen wie bei grobkristallinem Gadolinium (unten links in Abbildung 4.8): Ab einem bestimmten internen Feld $\ln(H_{\text{int}}) \approx 12$ vollzieht sich mit zunehmender Temperatur ein Krümmungswechsel. Die lineare Isotherme ergibt in ihrer Interpretation als kritische Isotherme eine zweite Abschätzung der Übergangstemperatur bei $T_{C,2} = 285$ K. Der zugehörige kritische Exponent ist dann $\delta = 3,31$, also nahe des Mean-Field-Wertes von 3.

Die aus den Isothermen abgeleiteten T_C -Kandidaten sind in Abbildung 4.11 in den Graph der temperaturabhängigen Suszeptibilität eingetragen. Wie bei der grobkristallinen Probe hängen diese Abschätzungen wenig von der Entmagnetisierungskorrektur und ihren Näherungen ab. Beispielsweise im Arrott-Belov-Kouvel-Plot unter Verwendung des externen anstatt des internen Feldes ist die Isotherme bei 287 K immer noch die, die in ihrer Extrapolation dem Ursprung am nächsten kommt. In dieser Auflösung ändert sich also das Maß für die Übergangstemperatur durch die Entmagnetisierungskorrektur und ihre Ungenauigkeit nicht.

Sowohl $T_{C,1}$ als auch $T_{C,2}$ sind höher als die Temperatur des Suszeptibilitätsmaximums und liegen in einem Bereich, wo die reziproke Suszeptibilität streng monoton steigt und links gekrümmt ist. Im Gegensatz zu dem streng monoton fallenden Bereich der reziproken Suszeptibilität ist dort eine physikalisch sinnvolle Beschreibung mit dem Potenzgesetz (3.19) möglich. Dies wird ebenfalls in Anhang A gezeigt.

Die Range-of-fit-Analyse wurde um die beiden T_C -Abschätzungen herum durchgeführt. Bei $T_C := 286,758$ K findet man eine deutliche Mean-Field-Signatur des effektiven Exponenten

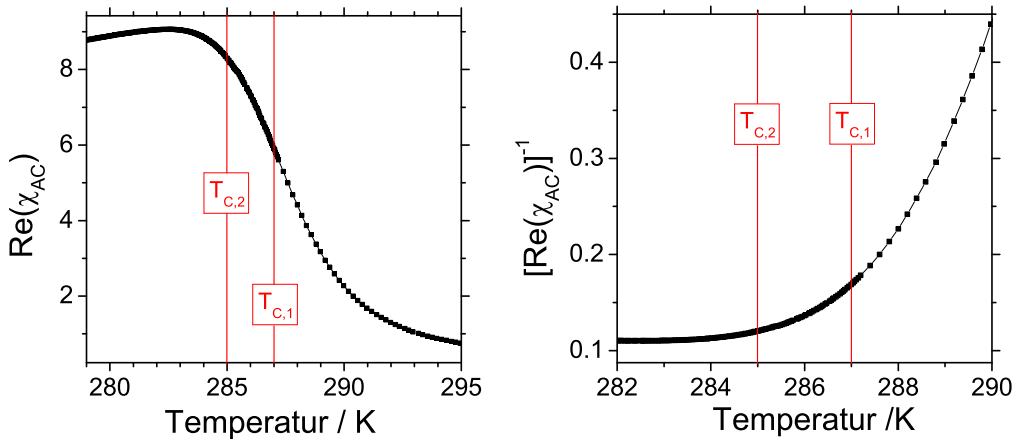


Abbildung 4.11: Lage der T_C -Abschätzungen aus den Magnetisierungsisothermen in der temperaturabhängigen Suszeptibilität der undotierten, nanokristallinen Gd -Probe: $T_{C,1} = 287$ K folgt aus dem Arrott-Belov-Kouvel-Plot, basierend auf der Mean-Field-Zustandsgleichung (3.10). $T_{C,2} = 285$ K folgt aus der doppeltlogarithmischen Auftragung der Isothermen, nach der der Exponent $\delta = 3,31$ nahe des Mean-Field-Werts liegt.

γ_{eff} (Abbildung 4.12). Wie bei der grobkristallinen Probe konzentrieren sich die Werte für etwa $\varepsilon_{\text{max}} < 0,0012$ um 1. Dieser Bereich wird wieder als Ausdehnung des asymptotisch kritischen Regimes angesehen.

Für diese nanokristalline Probe kann man festhalten, dass alleine die Mean-Field-Beschreibung des Phasenübergangs selbstkonsistent ist bezüglich der Ergebnisse aus Magnetisierungsisothermen und Suszeptibilität. Die kritische Temperatur beträgt entsprechend der deutlichsten Mean-Field-Signatur aus der Range-of-fit-Analyse $T_C = 286,758$ K. Sie liegt nahe der Abschätzung $T_{C,1} = 287$ K aus den Magnetisierungsisothermen in der Darstellung des Arrott-Belov-Kouvel-Plots, der die Gültigkeit der Mean-Field-Zustandsgleichung (3.10) am Phasenübergang belegt.

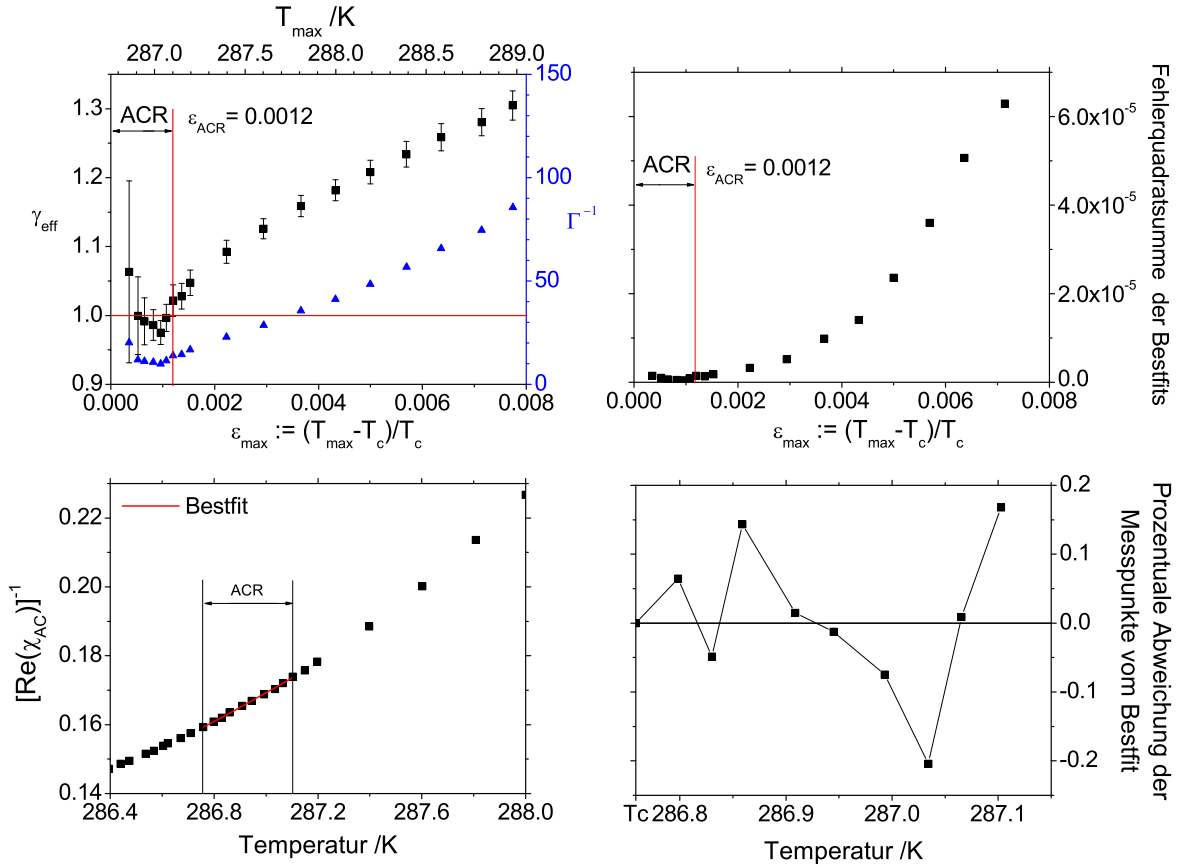


Abbildung 4.12: Aus der Range-of-fit-Analyse der Suszeptibilität der undotierten, nanokristallinen Probe erhaltene Mean-Field-Signatur bei $T_C := 286,758$ K. Oben links: ROF-Verläufe der freien Fitparameter γ_{eff} und Γ . Oben rechts: ROF-Verlauf der Fehlerquadratsumme (3.21). Unten links: Reziproke Suszeptibilität und ihre Anpassung mit dem modifizierten Potenzgesetz (3.19) auf dem als asymptotisch kritisches Regime (ACR) interpretierten Bereich $0 < \varepsilon < 0,0012$. Unten rechts: Prozentuale Abweichung der Messdaten im ACR von der Anpassung.

4.1.3 Dotiertes nanokristallines Gadolinium (Proben 3 und 4)

Scheibenförmige Probe (Probe 3)

Bei den mit Wismut dotierten Proben wurde zunächst eine scheibenförmige Probe untersucht. Diese unterscheidet sich von der vorangehend vorgestellten Probe 2 im wesentlichen nur durch die Dotierung und die damit hervorgerufene reduzierte Korngröße von $\langle D \rangle_{\text{vol}} = 12,0 \text{ nm}$. Dafür wurden bei der Edeltgaskondensation zum eingesetzten *Gd*-Rohmaterial 1,5 at% *Bi*-Rohmaterial hinzugegeben und beides aus demselben Verdampferschiffchen heraus zusammen verdampft. Der eingewogene Wismut-Anteil übertrug sich nach den Ergebnissen stichprobenartiger EDX-Messungen mit einer Ungenauigkeit von $\pm 2 \text{ at\%}$ in die fertige Probe. Der geometrische Entmagnetisierungsfaktor des ausgestanzten 3 mm-Pellets ist $N = 0,0863$.

Abbildung 4.13 zeigt die Magnetisierungsisothermen. In jeder der vier Darstel-

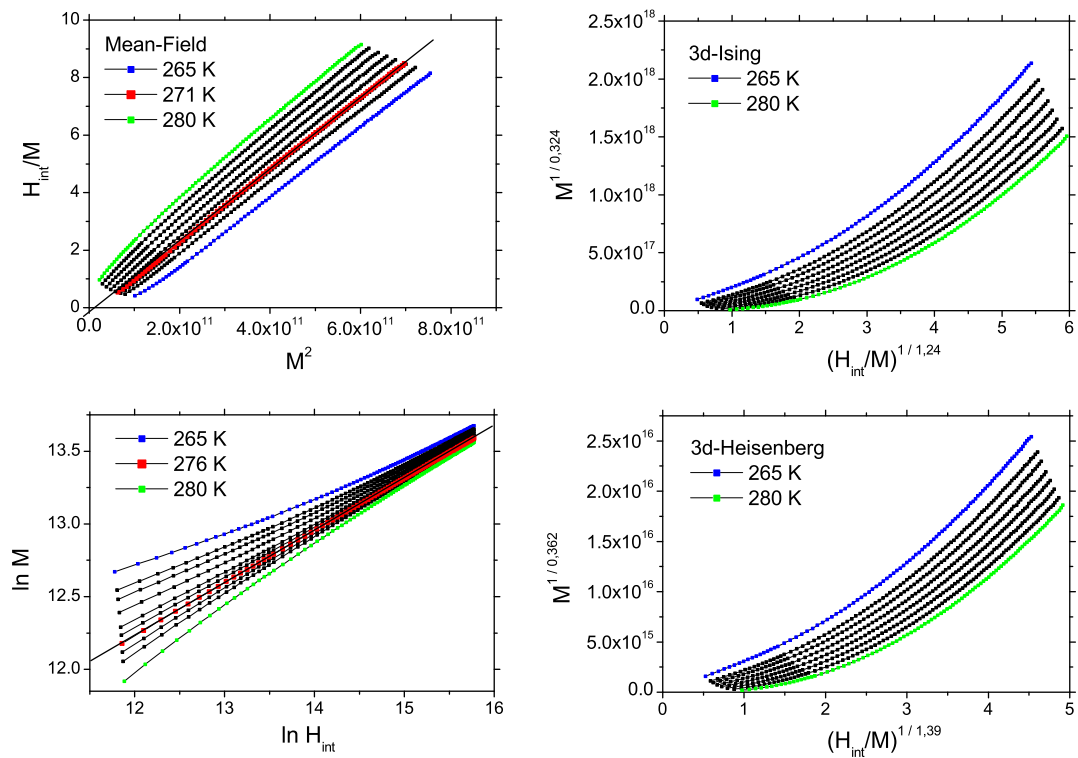


Abbildung 4.13: Magnetisierungsisothermen der dotierten, nanokristallinen, scheibenförmigen *Gd*-Probe ($\langle D \rangle_{\text{vol}} = 12,0 \text{ nm}$) in verschiedenen Darstellungen. Oben links: Inverser Arrott Plot. Oben rechts: Modifizierter Arrott-Plot mit den 3d-Ising-Exponenten. Unten links: Doppellogarithmische Auftragung. Unten rechts: modifizierter Arrott-Plot mit den 3d-Heisenberg-Exponenten.

lungsmöglichkeiten ergibt sich ein Verlauf der dem entsprechenden bei der undotierten Probe 2 ganz ähnlich ist (vergleiche Abbildung 4.8). Aus den modifizierten Arrott-Plots mit Exponenten β und γ des 3d-Ising- oder 3d-Heisenberg-Ferromagneten folgt wieder keine brauchbare Abschätzung für T_C (Abbildung 4.13 rechts). Die Begründung ist die gleiche wie bei der undotierten nanokristallinen Probe. Im Arrott-Belov-Kouvel-Plot folgt die Abschätzung zu $T_{C,1} = 271$ K. Die Isothermen zeigen im Gegensatz zur undotierten Probe 2 aber nun keine Anzeichen eines parabelförmigen Verlaufs mehr, sondern verhalten sich ab einem gewissen Mindestfeld linear ($M^2 \gtrsim 2,5 \cdot 10^{11} \text{ A}^2/\text{m}^2$, Abbildung 4.13 oben links). Demnach sollte die Mean-Field-Zustandsgleichung (3.9) gelten. Nach der doppeltlogarithmischen Auftragung liegt die Übergangstemperatur bei $T_{C,2} = 276$ K (Abbildung 4.13 unten links). Für den Exponenten der kritischen Isotherme folgt aus dieser Auftragung $\delta = 2,79$, also wieder ein Wert nahe des theoretischen Mean-Field-Wertes von $\delta = 3$.

Abbildung 4.14 zeigt die Lage beider T_C -Kandidaten in der temperaturabhängigen Suszeptibilität. Die Kandidaten liegen in der Hochtemperaturflanke des Suszeptibilitätsmaximums, also dem Bereich, wo laut Anhang A physikalisch sinnvolle Werte für die Fitparameter der Range-of-fit-Analyse möglich sind. Die T_C -Abschätzungen sind darüber hinaus wiederum im Rahmen der Temperaturaufösung der Isothermen stabil gegenüber der Entmagnetisierungskorrektur und deren Näherungen. Um beide Kandidaten wurde die Range-of-fit-Analyse durchgeführt. Bei $T_C := 270, 320$ K lag die deutlichste Mean-Field-Signatur vor (Abbildung 4.15), also nahe der Abschätzung $T_{C,1}$ aus dem Arrott-Belov-Kouvel-Plot. Der Bereich $0 < \varepsilon_{\max} < 0,0028$, auf dem der effektive Exponent γ_{eff} dem Mean-Field-Wert 1 am nächsten kommt, wird wieder als asymptotisch kritisches Regime betrachtet. In jedem Fall erscheint die Beschreibung des Phasenübergangs ausschließlich in der Mean-Field-Betrachtung möglich.

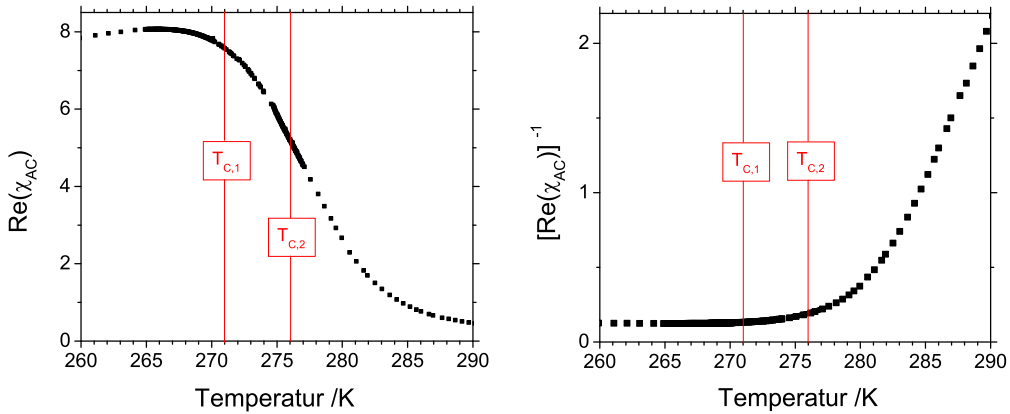


Abbildung 4.14: Lage der T_C -Abschätzungen aus den Magnetisierungsisothermen in der temperaturabhängigen Suszeptibilität der dotierten, nanokristallinen, scheibenförmigen *Gd*-Probe: $T_{C,1} = 271$ K folgt aus dem Arrott-Belov-Kouvel-Plot. $T_{C,2} = 276$ K folgt aus der doppeltlogarithmischen Auftragung. Aus letzterer folgt der Exponent der kritischen Isotherme zu $\delta = 2,79$.

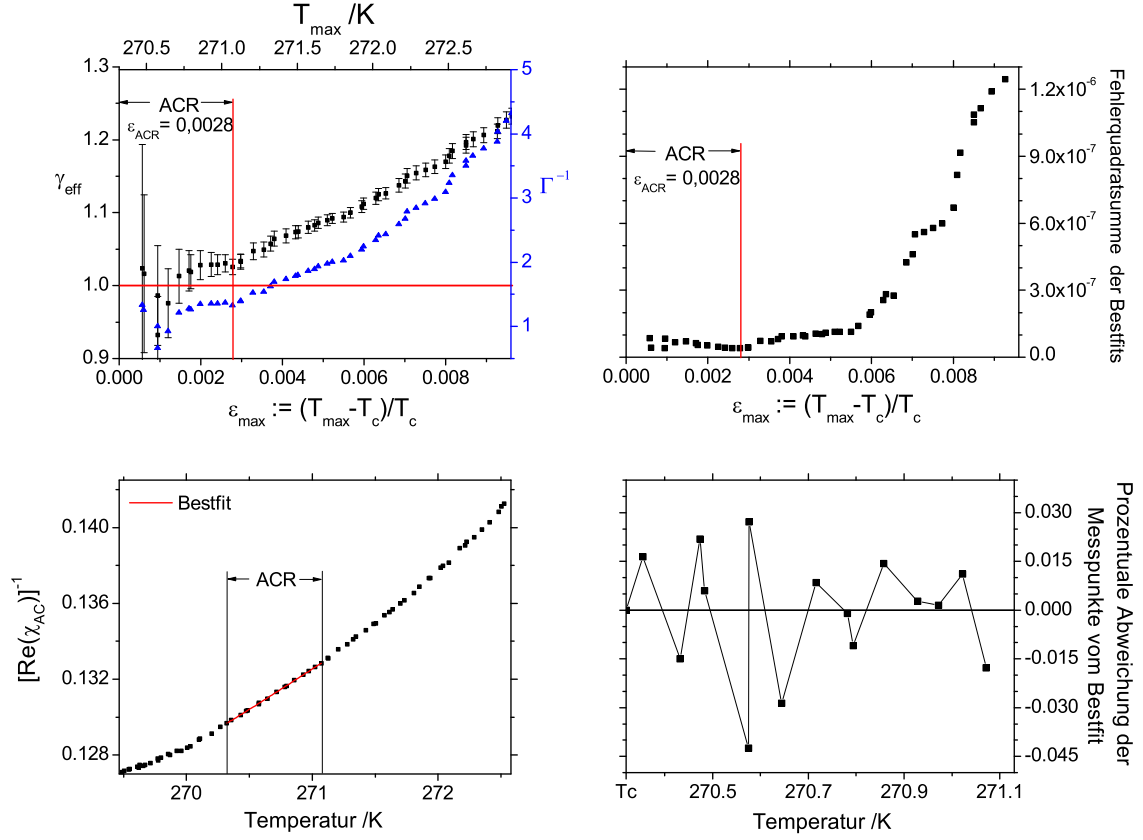


Abbildung 4.15: Aus Range-of-fit-Analyse der Suszeptibilität der dotierten, nanokristallinen, scheibenförmigen Probe erhaltene Mean-Field-Signatur bei $T_C = 270,320$ K. Oben links: ROF-Verläufe der freien Fitparameter γ_{eff} und Γ . Oben rechts: ROF-Verlauf der Fehlerquadratsumme (3.21). Unten links: Reziproke Suszeptibilität und ihre Anpassung mit dem modifizierten Potenzgesetz (3.19) auf dem als asymptotisch kritisches Regime (ACR) interpretierten Bereich $0 < \varepsilon < 0,0028$. Unten rechts: Prozentuale Abweichung der Messdaten im ACR von der Anpassung.

Stabförmige Probe (Probe 4)

Der *Gd*-Stab mit der Korngröße $\langle D \rangle_{\text{vol}} = 9,5$ nm wurde aus einer Probe gewonnen, zu deren Herstellung 2 at% *Bi* zum *Gd*-Rohmaterial gegeben wurden. Durch die Stabform wird das Entmagnetisierungsfeld im Material und damit dessen möglicher Einfluss auf intrinsische Eigenschaften verringert. Der geometrische Entmagnetisierungsfaktor wurde nach den Ausführungen von Osborn zum allgemeinen Ellipsoid zu $N = 0,022$ abgeschätzt [133]. Auch diese Probe bestätigt das Mean-Field-Bild des ferro-paramagnetischen Phasenübergangs in poly- und nanokristallinem Gadolinium, und die entsprechenden Ergeb-

nisse werden nur noch in aller Kürze wieder gegeben.

Aus den Magnetisierungsisothermen folgen wieder zwei Schätzungen für die Phasenübergangstemperatur (Abbildung 4.16). Der Arrott-Belov-Kouvel-Plot gibt $T_{C,1} = 254\text{ K}$, wobei der lineare Bereich der Isothermen, auf dem die Mean-Field-Zustandsgleichung (3.9) die Daten beschreibt, zu noch höheren Feldern verschoben ist als bei Probe 3 ($M^2 \gtrsim 3,5 \cdot 10^{11} \text{ A}^2/\text{m}^2$). Aus den doppeltlogarithmisch aufgetragenen Isothermen folgt $T_{C,2} = 271\text{ K}$, der kritische Exponent δ ist nach dieser Darstellungsweise 2,44. Die modifizierten Arrott-Plots sind nach wie vor ungeeignet zur T_C -Abschätzung. Abbildung 4.17 stellt die Abschätzungen in der temperaturabhängigen Suszeptibilität dar. Beide Werte liegen in der Hochtemperaturflanke des Suszeptibilitätsmaximums. Range-of-fit um die beiden Abschätzungen herum liefert eine sehr deutliche asymptotische Annäherung des effektiven Exponenten γ_{eff} an den Mean-Field-Wert 1 bei $T_C := 253, 386\text{ K}$,

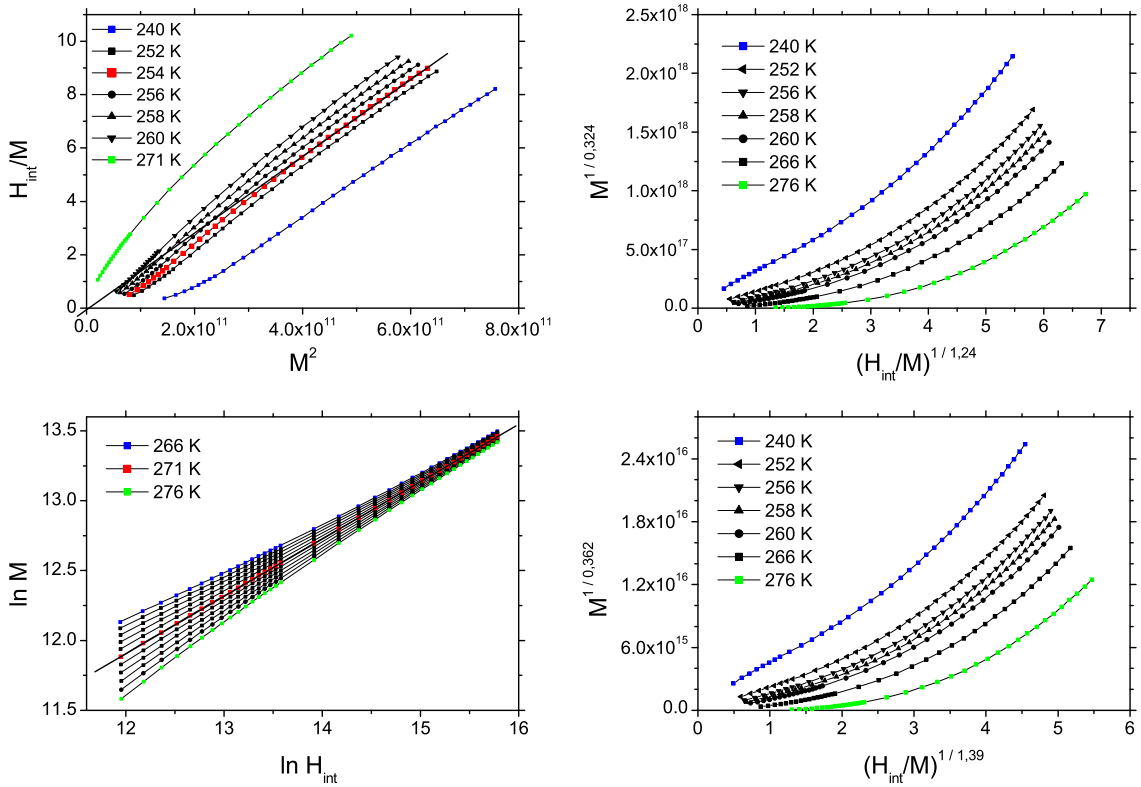


Abbildung 4.16: Magnetisierungsisothermen der dotierten, nanokristallinen, stabförmigen Gd -Probe ($\langle D \rangle_{\text{vol}} = 9,5\text{ nm}$) in verschiedenen Darstellungen. Oben links: Inverser Arrott Plot. Oben rechts: Modifizierter Arrott-Plot mit den 3d-Ising-Exponenten. Unten links: Doppeltlogarithmische Auftragung. Unten rechts: modifizierter Arrott-Plot mit den 3d-Heisenberg-Exponenten. Die Einheit der Magnetisierung und des internen Magnetfelds ist wie gehabt 1 A/m .

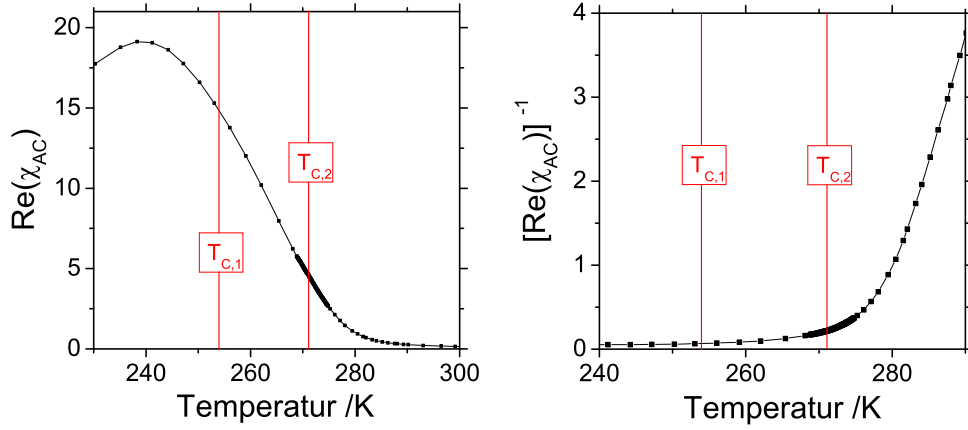


Abbildung 4.17: Lage der T_C -Abschätzungen aus den Magnetisierungsisothermen in der temperaturabhängigen Suszeptibilität der dotierten, nanokristallinen, stabförmigen Gd -Probe: $T_{C,1} = 254\text{ K}$ folgt aus dem Arrott-Belov-Kouvel-Plot. $T_{C,2} = 271\text{ K}$ folgt aus der doppeltlogarithmischen Auftragung. Aus letzterer folgt der Exponent der kritischen Isotherme zu $\delta = 2,44$.

also nahe der T_C -Abschätzung aus dem Arrott-Belov-Kouvel-Plot (Abbildung 4.18). Die Ausdehnung des Bereichs auf dem γ_{eff} die 1 am besten annähert ist $\varepsilon_{\text{max}} < 0,0039$.

Ein Punkt der bei der stabförmigen Probe gesondert untersucht werden muss, ist die Berücksichtigung der Porosität in der Entmagnetisierungskorrektur. Am Ende des Absatzes 3.5.2 wurde gezeigt, dass die Korrektur der probenüblichen Porosität nach Gleichung (3.5) vor allem den Entmagnetisierungsfaktor der stabförmigen Probe verändert, weniger den der scheibenförmigen Proben. Daher muss am Gd -Stab die Auswirkung dieser Porositätskorrektur auf die T_C -Abschätzung betrachtet werden. Dazu zeigt Abbildung 4.19 im linken Diagramm in schwarz die Magnetisierungsisothermen im Arrott-Belov-Kouvel-Plot unter Verwendung des angelegten Feldes H_{ext} anstatt des internen Feldes. Im rechten Diagramm sind in schwarz die Isothermen ebenfalls im Arrott-Belov-Kouvel-Plot gezeigt, jedoch mit der Entmagnetisierungskorrektur unter Verwendung eines porositätskorrigierten Entmagnetisierungsfaktors $N = 0,0376$. In beiden Diagrammen sind zum Vergleich in rot die Isothermen mit der üblichen Entmagnetisierungskorrektur eingetragen, also die Isothermen wie in Abbildung 4.16 oben links. Der Vergleich zeigt, dass sich die Isothermen nicht erkennbar voneinander unterscheiden, egal ob das externe oder das interne Feld verwendet wird oder die Entmagnetisierungskorrektur unter Berücksichtigung der Porosität erfolgt oder nicht. Offensichtlich wird bei der Stabprobe der starke Einfluss der Porositätskorrektur im Entmagnetisierungsfaktor von der geringen Beeinflussung der Isothermen durch die Entmagnetisierungskorrektur aufgehoben. Die T_C -Abschätzung ist also innerhalb der hier vorliegenden Temperraturauflösung der Isothermen stabil gegenüber der Entmagnetisierungskorrektur und der Art ihrer Durchführung bzgl. der Porosität.

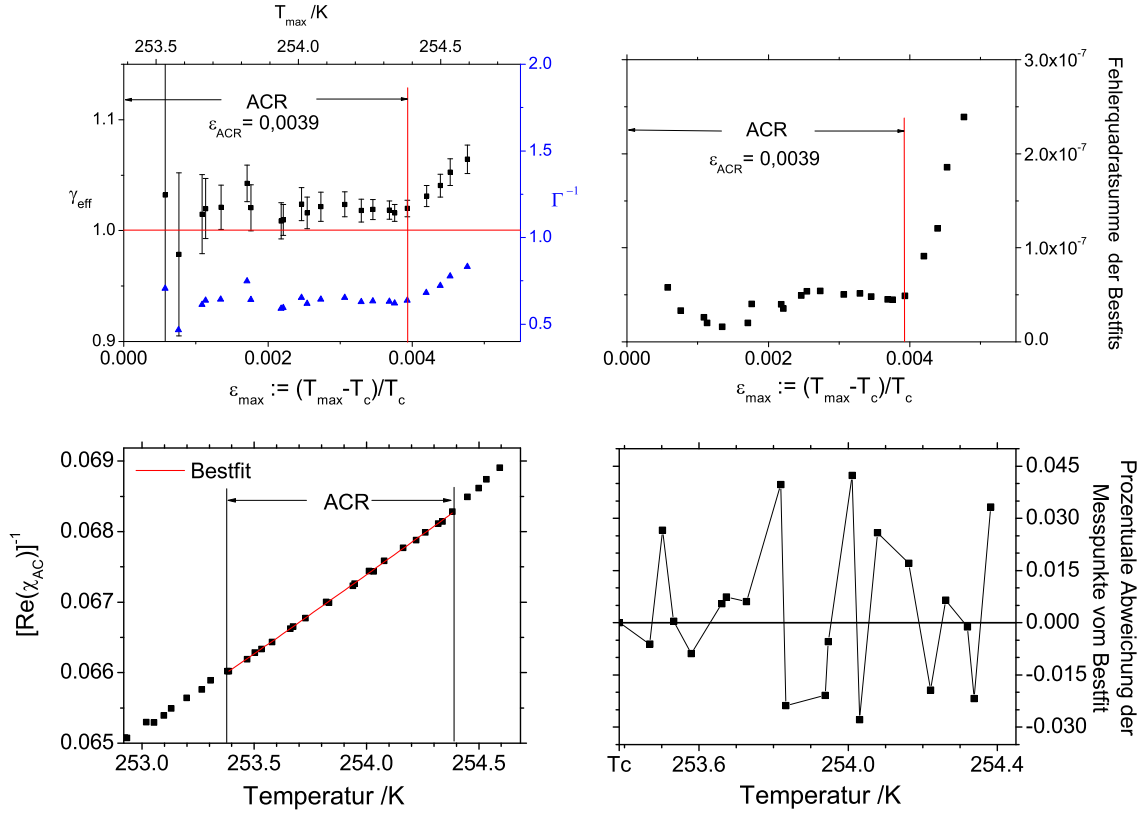


Abbildung 4.18: Aus Range-of-fit-Analyse der Suszeptibilität der dotierten, nanokristallinen, stabförmigen Probe erhaltene Mean-Field-Signatur bei $T_C = 253,386$ K. Oben links: ROF-Verläufe der freien Fitparameter γ_{eff} und Γ . Oben rechts: ROF-Verlauf der Fehlerquadratsumme (3.21). Unten links: Reziproke Suszeptibilität und ihre Anpassung mit dem modifizierten Potenzgesetz (3.19) auf dem als asymptotisch kritisches Regime (ACR) interpretierten Bereich $0 < \varepsilon < 0,0039$. Unten rechts: Prozentuale Abweichung der Messdaten im ACR von der Anpassung.

In Tabelle 4.1 sind die wesentlichen Ergebnisse der Magnetisierungsmessungen zusammengefasst. Im Einklang mit den Ergebnissen von Michels nimmt die Übergangstemperatur mit kleiner werdender Korngröße ab [46, 69]. Für alle vier Proben, und damit für grob- und nanokristallines Gadolinium, lässt sich der Phasenübergang am besten mit den Mean-Field-Zustandsgleichungen (3.10) (Probe 1 und 2) und (3.9) (Probe 3 und 4) für die feldabhängige Magnetisierung beschreiben und einem Exponenten γ der Suszeptibilität nahe des Mean-Field-Wertes 1. Der Gültigkeitsbereich der Zustandsgleichungen schiebt dabei mit kleiner werdender Korngröße zu höheren Feldern. Der Temperaturbereich nahe T_C , der im nächsten Kapitel als asymptotisch kritisches Regime interpretiert wird, nimmt mit abnehmender Korngröße zu. Seine Ausdehnung ε_{ACR} liegt aber für alle Proben in derselben Größenordnung wie beim Gadolinium-Einkristall mit $\varepsilon_{\text{ACR}}^{\text{Einkristall}} = 0,00202$ [50].

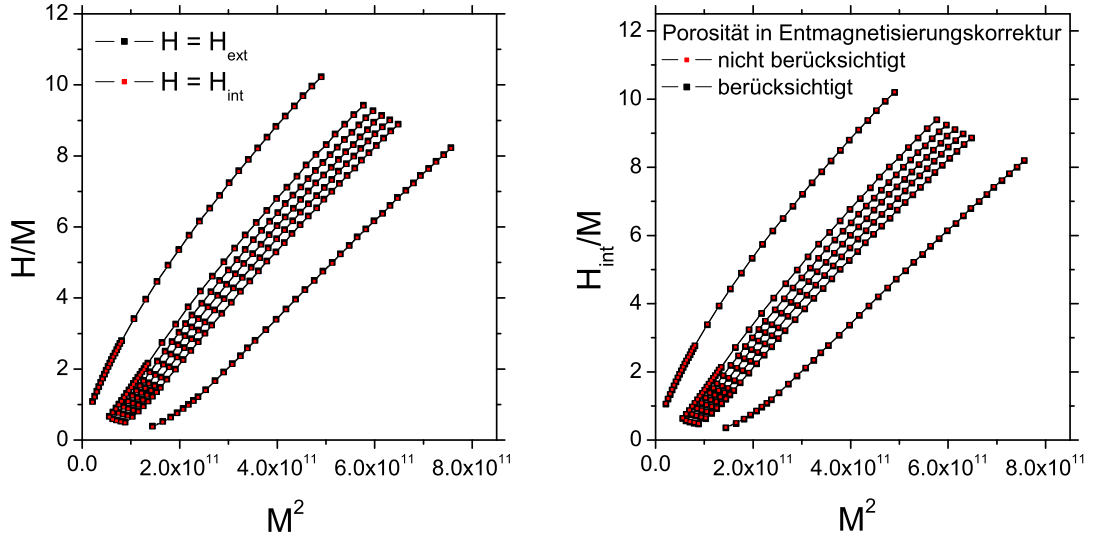


Abbildung 4.19: Einfluss der Entmagnetisierungskorrektur und der Porositätskorrektur des Entmagnetisierungsfaktors auf die Magnetisierungsisothermen im Arrott-Belov-Kouvel-Plot. Links: Vergleich der Magnetisierungsisothermen ohne ($H = H_{\text{ext}}$) und mit Entmagnetisierungskorrektur ($H = H_{\text{int}}$). Die Entmagnetisierungskorrektur ist hier die übliche rein geometrische, ohne Berücksichtigung der Porosität. Rechts: Vergleich der entmagnetisierungskorrigierten Isothermen mit und ohne Porositätskorrektur des Entmagnetisierungsfaktors. In beiden Fällen ist kein Unterschied zu erkennen.

Tabelle 4.1: Zusammenfassung der Ergebnisse der Magnetisierungsmessungen. Die Korngröße D entspricht bei allen nanokristallinen Proben $\langle D \rangle_{\text{vol}}$. N ist der geometrische Entmagnetisierungsfaktor, $\mathcal{N}$ der Proportionalitätsfaktor des intrinsischen Feldbeitrags entsprechend (3.17) und (3.20). Die Werte für γ_{eff} und Γ folgen aus der Anpassung der reziproken Suszeptibilität über den als asymptotisch kritisches Regime angesehenen Temperaturbereich.

Probe	1	2	3	4
D	100 μm	16, 2 nm	12, 0 nm	9, 5 nm
N	0,1058	0,0708	0,0863	0,022
$\text{at}\%Bi$	-	-	1,5	2
T_C/K	292,021	286,758	270,320	253,386
$\mathcal{N}$	0,16072	0,15925	0,12968	0,06602
ε_{ACR}	0,0012	0,0012	0,0028	0,0039
γ_{eff}	$0,97 \pm 0,06$	$1,02 \pm 0,02$	$1,03 \pm 0,01$	$1,020 \pm 0,007$
Γ^{-1}	$1,9 \pm 0,9$	14 ± 2	$1,33 \pm 0,09$	$0,64 \pm 0,03$

4.2 Neutronenkleinwinkelstreuung

Zur Durchführung der SANS-Messungen sollten mögliche Werte der Phasenübergangstemperaturen der ^{160}Gd -Proben im Vorfeld abgeschätzt werden. Magnetisierungsmessungen mit dem Quantum Design Magnetometer waren an diesen Proben aufgrund ihrer Größe nicht möglich. Messungen der temperaturabhängigen spezifischen Wärme konnten jedoch im TOPEM-Modus vorgenommen werden und sind in Abbildung 4.20 gezeigt. Ganz ähnlich wie bei der temperaturabhängigen AC-Suszeptibilität liegt ein Anstieg der spezifischen Wärme vor, der im nanokristallinen Fall zu kleineren Temperaturen verschoben ist. Die Übergangstemperaturen wurden als Schnittpunkt zweier mit den Daten vereinbarer Geraden wie in der Abbildung gezeigt grob abgeschätzt. Für die grobkristalline Probe ergibt sich ein Wert von knapp 292 K, für die nanokristalline Probe knapp 284 K. Ein Abgleich mit den im vorangehenden Abschnitt ermittelten T_C -Werten zeigt, dass die Abschätzung für die nanokristalline Isotopenprobe etwas niedriger als erwartet ausfällt:

Die ^{160}Gd -Proben liegen mit ihren Korngrößen ($\langle D \rangle_{\text{vol}} = 21\text{ nm}$ und $D \approx 10\text{ }\mu\text{m}$) zwischen den Proben 1 und 2 aus Tabelle 4.1, so dass die Übergangstemperaturen der

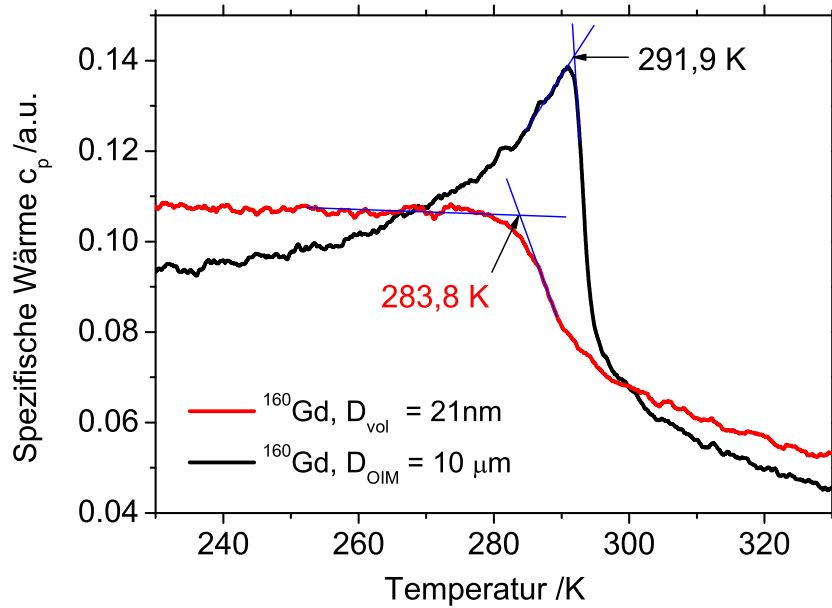


Abbildung 4.20: DSC-Messungen der nano- und der grobkristallinen ^{160}Gd -Proben. Die Phasenübergangstemperatur kann grob abgeschätzt werden als Schnittpunkt zweier Geraden, die die Messdaten am Anstieg der Suszeptibilität beschreiben. Diese einfache Methode liefert an einkristallinem Gadolinium ein sehr gutes Ergebnis [50].

^{160}Gd -Proben auch zwischen denen von Probe 1 und 2 erwartet werden können, also $286,758\text{ K} < T < 292,021\text{ K}$. Die T_C -Abschätzung der nanokristallinen ^{160}Gd -Probe anhand der spezifischen Wärme fällt nicht in dieses Intervall. Daher wurde darauf geachtet, dass die bei den SANS-Messungen realisierten Temperaturen sowohl die T_C -Abschätzung aus der spezifischen Wärme als auch den aus den Magnetisierungsmessungen folgenden Temperaturbereich umfassen.

Abbildung 4.21 zeigt die temperaturabhängige Streuintensität auf verschiedenen Intervallen des Streuvektors. Jedes Intervall wird durch seinen Mittelwert q_{av} und seine Breite δq festgelegt, mit $\delta q = 0,45\text{ nm}^{-1}$ für die nanokristalline und $\delta q = 0,075\text{ nm}^{-1}$ für die grobkristalline Probe. Um die Intensitäten in solchen q -Intervallen zu erhalten, wurden alle Zählereignisse in einem entsprechenden Kreisring im zweidimensionalen Streubild addiert (vergleiche linker Teil von Abbildung 3.6) und auf den eingehenden Neutronenfluss normiert. Die weiteren in Abschnitt 3.7 genannten Datenkorrekturen wurden nicht berücksichtigt. Die Streuintensitäten verhalten sich für beide Proben qualitativ ähnlich. Für kleine Streuvektoren nimmt sie monoton mit der Temperatur ab, wie man es für nichtkritische magnetische Streuung erwarten kann³. Für zunehmend höhere Werte des

³Beispielsweise ist die Intensität magnetischer Bragg-Streuung proportional zum Quadrat der spontanen

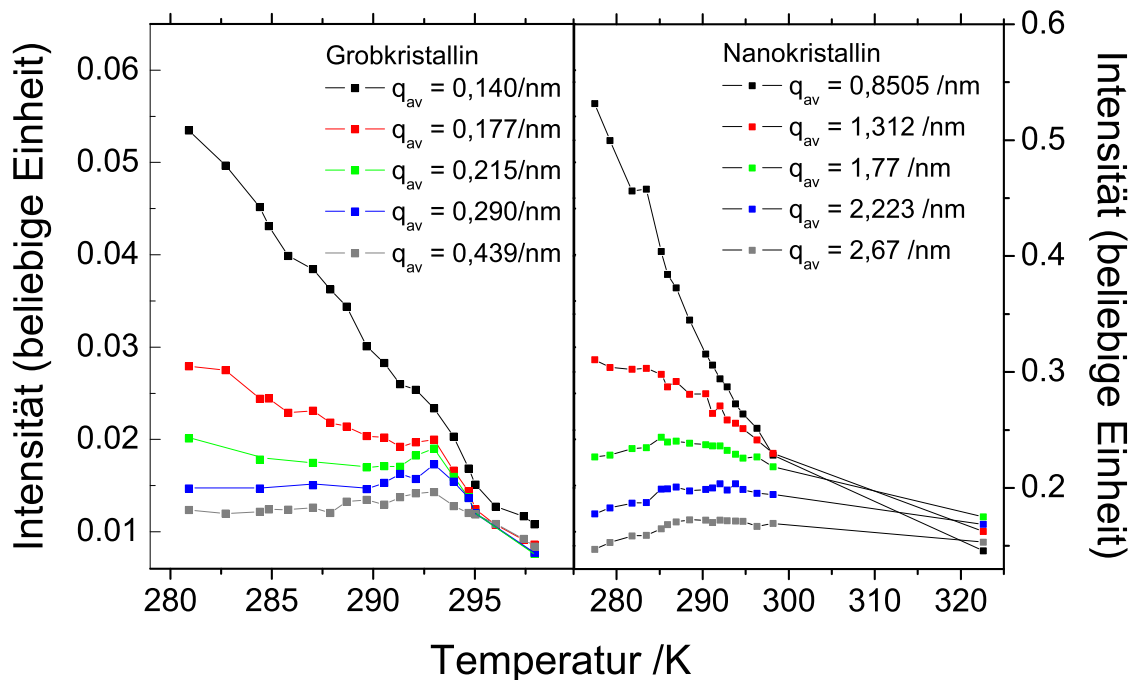


Abbildung 4.21: Temperaturabhängige SANS-Intensitäten der ^{160}Gd -Proben. Links: Grobkristalline Probe. Rechts: Nanokristalline Probe. Die Intensitäten gelten für verschiedene Intervalle des Streuvektors mit jeweiligem Mittelwert q_{av} .

Streuvektors ändert sich dieser Verlauf und es wird ein schwaches Maximum sichtbar. Für die grobkristalline Isotopenprobe geschieht dies oberhalb eines Werts des Streuvektors von etwa $0,177 \text{ nm}^{-1}$ und das Maximum liegt bei $T = 293 \text{ K}$. Bei der nanokristallinen Probe tritt das Maximum ab einem Streuvektor von etwa $q = 1,77 \text{ nm}^{-1}$ auf. Bezüglich der Temperatur ist es nicht so klar definiert wie im grobkristallinen Fall, sondern dehnt sich annähernd plateauartig zwischen etwa 285 K und 295 K aus. Wie im Abschnitt zur statischen Approximation in Kapitel 2 gezeigt, wächst die kritische magnetische Streuintensität für $T \rightarrow T_C$ und $q \rightarrow 0$ stark an und divergiert in Realisierung der Grenzfälle. Kritische Kleinwinkelstreuung wird also am Phasenübergang durch ein Maximum in der temperaturabhängigen Streuintensität charakterisiert. In den gezeigten Streuintensitäten liegt nicht nur ein Maximum oberhalb bestimmter Werte des Streuvektors vor, sondern wie in den Messungen der Suszeptibilität und der spezifischen Wärme auch ist dieses Maximum bei der nanokristallinen Probe breiter als bei der grobkristallinen Probe. Dieses schwache Maximum wird daher als kritische Signatur in den Streudaten angesehen.

Abbildung 4.22 zeigt die radial gemittelten Streuquerschnitte der beiden Isotopenproben in doppeltlogarithmischer Darstellung für einige ausgewählte Temperaturen. In doppeltlinearer Auftragung ist von den radial gemittelten Streuquerschnitten nur ein starker Anstieg Magnetisierung, die mit zunehmender Temperatur monoton abfällt.

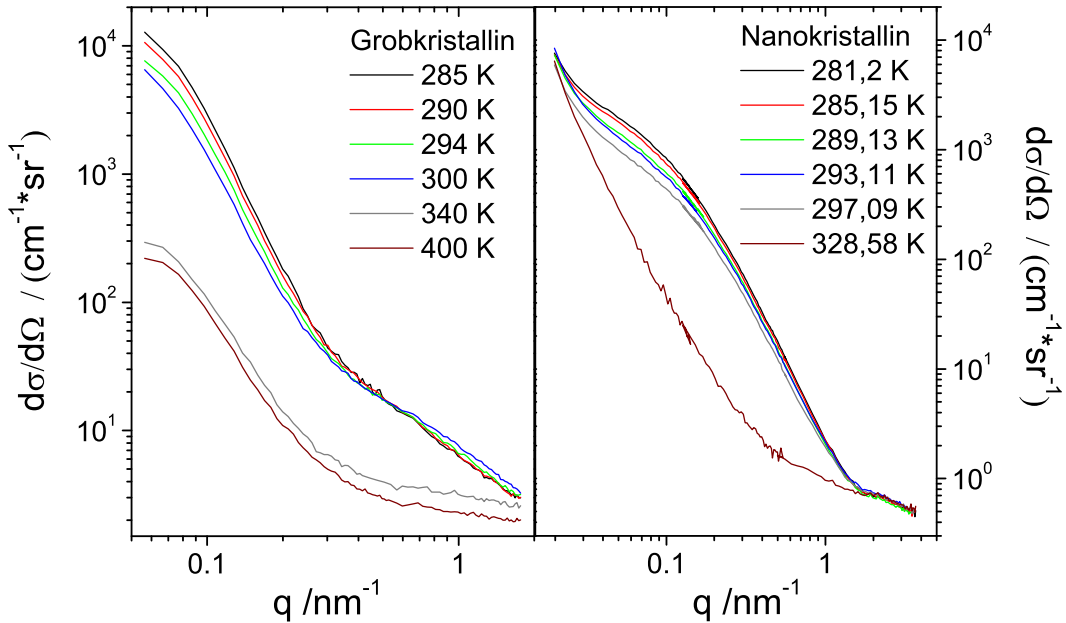


Abbildung 4.22: SANS-Streuquerschnitte der ^{160}Gd -Proben in Abhängigkeit des Streuvektors. Dargestellt ist der Streuquerschnitt pro Einheitsvolumen geeicht auf korrekte absolute Einheiten. Links: Grobkristalline Probe. Rechts: Nanokristalline Probe.

zu abnehmenden Werten des Streuvektors hin zu erkennen (rechter Teil in Abbildung 3.6), außerdem erstrecken sich die Streuquerschnitte über mehrere Größenordnungen, weswegen die doppeltlogarithmische Darstellung sinnvoll ist. Für die Daten in dieser Form wurden alle in Abschnitt 3.7 genannten Datenkorrekturen berücksichtigt, d.h. die Daten liegen auch in korrekten Absolutwerten des Streuquerschnitts vor. Noch nicht berücksichtigt ist der Abzug der Messung bei der höchsten Temperatur als Maß für den nuklearen Streubeitrag. Bei der grobkristallinen Probe ist die höchste realisierte Temperatur 400 K, bei der nanokristallinen Probe 328, 58 K. Die zugehörigen Streuquerschnitte sind deutlich niedriger als die, die bei Temperaturen gemessen wurden, wo der Phasenübergang vermutet wird. Der dementsprechende Anstieg der Streuquerschnitte mit abnehmender Temperatur wird dem ansteigenden magnetischen Streubeitrag bei Annäherung des Phasenübergangs zugeschrieben. Während dieser Anstieg bei der grobkristallinen Probe auch bei den kleinsten zugänglichen q ($q \approx 0,06 \text{ nm}^{-1}$) stark ausgeprägt ist, laufen alle Streuquerschnitte der nanokristallinen Probe bei den kleinsten q ($q \approx 0,02 \text{ nm}^{-1}$) wieder zusammen. Entsprechend ergeben sich nach Abzug der 400 K- bzw. 328, 58 K-Streukurve unterschiedliche Verläufe der verbleibenden, als magnetisch dominiert angesehenen Streuquerschnitte. Diese magnetischen Streuquerschnitte beider Proben sind exemplarisch für $T = 290 \text{ K}$ in Abbildung 4.23 dargestellt. Die Streuquerschnitte der anderen Temperaturen sind qualitativ gleich.

Auf die Streuquerschnitte des grobkristallinen Gadoliniums hat die Subtraktion der Hochtemperatur-Streukurve keinen großen Einfluss. Wie schon im linken Diagramm von

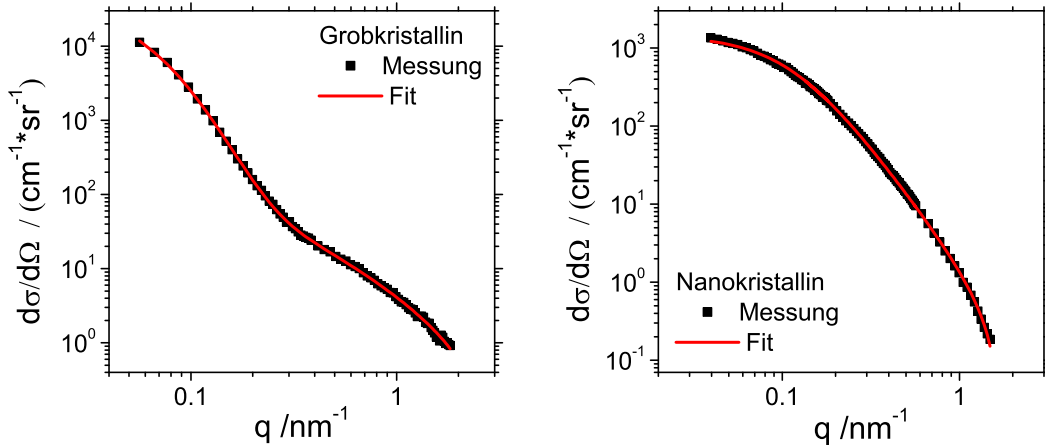


Abbildung 4.23: Links: Streuquerschnitt der grobkristallinen ^{160}Gd -Probe bei $T = 290 \text{ K}$ nach Abzug der 400 K-Streukurve. Die rot dargestellte Anpassung erfolgte mit der durch Gleichung (2.46) gegebenen Funktion. Rechts: Streuquerschnitt der nanokristallinen ^{160}Gd -Probe bei $T = 290 \text{ K}$ nach Abzug der 328, 58 K-Streukurve. Die rot dargestellte Anpassung erfolgte mit der durch Gleichung (2.44) gegebenen Funktion. Um diese näherungsweise magnetischen Streuquerschnitte zu erhalten, spielt es keine Rolle, ob die Streuquerschnitte zuerst radial gemittelt und dann die Subtraktion der Hochtemperaturmessung durchgeführt wird, oder umgekehrt. Das Resultat ist identisch.

Abbildung 4.22 ergibt sich ein Kurvenverlauf, der die Zusammensetzung der Streukurve aus zwei Beiträgen nahelegt. Dementsprechend lassen sich bestmögliche Anpassungen mit Hilfe der durch (2.46) definierten Funktion vornehmen, unter Verwendung zweier unterschiedlicher Korrelationslängen $\xi_1 = \kappa_1^{-1}$ und $\xi_2 = \kappa_2^{-1}$. ξ_1 ist die Korrelationslänge des Lorentz-Terms, der die Streuquerschnitte bei den größeren q wiedergibt, ξ_2 die Korrelationslänge des zweiten Terms, der die Anpassung bei kleineren q gewährleistet. Anpassungen sind in Abbildung 4.23 rot dargestellt.

Auf die Streuquerschnitte der nanokristallinen Probe hat die Subtraktion der Hochtemperatur-Streukurve deutlichen Einfluss. Die besten Anpassungen der resultierenden magnetischen Streuquerschnitte gelingen mit der Funktion aus (2.44). Für den Exponenten η ergeben sich dabei Werte zwischen $-1,1$ und $-1,38$, was sich nicht vereinen lässt mit den theoretischen Vorhersagen für die Universalitätsklassen aus Tabelle 2.2. Dies unterstützt die Interpretation des Großteils der Streuintensität als nicht-kritisch. Trotz dieses Befundes lassen sich die Streuquerschnitte mit Ausdrücken für kritische Streuung anpassen. Im Gegensatz zur grobkristallinen Probe ist die Subtraktion der Hochtemperatur-Streukurve bei der nanokristallinen Probe aber Voraussetzung, um zufriedenstellende Anpassungen zu ermöglichen. Die Streuquerschnitte vor Abzug der 328, 58 K-Messung (rechtes Diagramm in Abbildung 4.22) lassen sich nämlich mit keiner der theoretischen Ausdrücke (2.43)-(2.46) beschreiben.

Abbildung 4.24 zeigt schließlich die mit den Anpassungen erhaltenen Korrelationslängen.

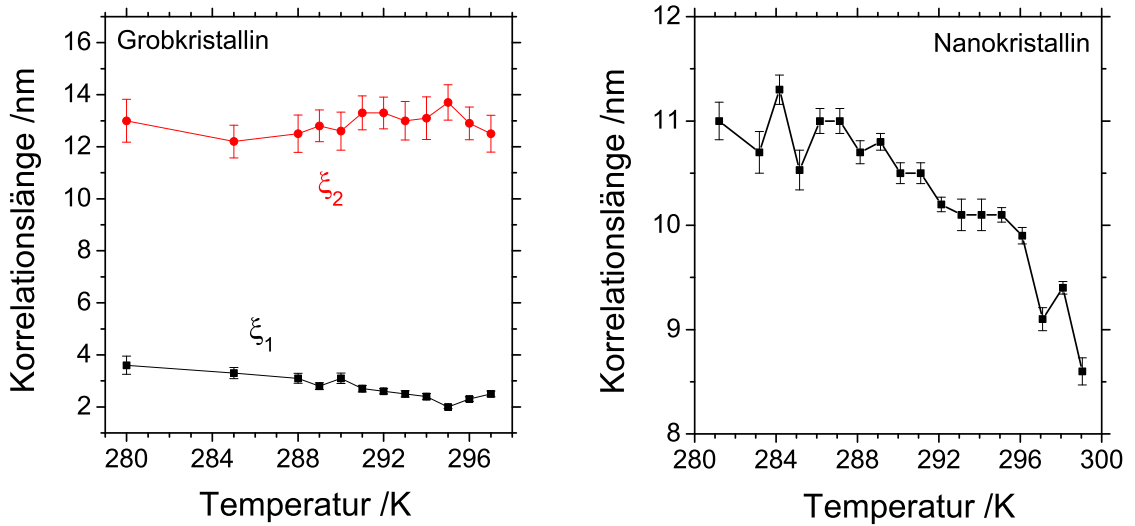


Abbildung 4.24: Aus den Anpassungen der SANS-Streuquerschnitte folgende Korrelationslängen. Links: Grobkristallines ^{160}Gd . Eine sehr gute Anpassung der Streuquerschnitte ist mit (2.46) möglich. Die kleinere Korrelationslänge ξ_1 folgt dabei aus dem Lorentz-Beitrag, der die Daten bei den größeren q beschreibt. Rechts: Nanokristallines ^{160}Gd . Die Anpassung der Streuquerschnitte basiert auf Gleichung (2.44).

Für die grobkristalline Probe ergeben sich zwei im wesentlichen temperaturunabhängige Korrelationslängen ξ_1 und ξ_2 (linkes Diagramm in der Abbildung). ξ_1 aus dem Lorentz-Term von (2.46) ist dabei die kleinere Korrelationslänge. Für die nanokristalline ^{160}Gd -Probe folgt eine Korrelationslänge, die im wesentlichen mit zunehmender Temperatur abfällt. Das typische Verhalten der thermischen Korrelationslänge am Phasenübergang, also ein starker Anstieg zu einer Temperatur hin, ist in keinem der Verläufe erkennbar. Die Werte und Temperaturabhängigkeiten der Korrelationslängen ändern sich darüber hinaus nicht oder nicht signifikant, wenn

- bei der grobkristallinen Probe die Anpassungen an den Streuquerschnitten *ohne* Abzug der Hochtemperatur-Messung erfolgt,
- die Fitbereiche leicht variiert werden,
- die Korrelationslängen der nanokristallinen Probe aus den Fouriertransformierten der Streuquerschnitte ermittelt werden, d.h. direkt aus der Spin-Paarkorrelationsfunktion $C(r)$ im Realraum [145]. Bei dieser Vorgehensweise wird $C(r)$ zu $r = 0$ extrapoliert und die Korrelationslänge als der Wert von r bestimmt, bei dem die Korrelationsfunktion auf $C(r = 0)/e$ abgefallen ist. Diese Methode setzt kein Modell für den Streuquerschnitt voraus. Die erhaltenen Werte der Korrelationslänge liegen bei 6 – 7 nm, während die leicht monoton fallende Temperaturabhängigkeit weiter bestehen bleibt. Die gefundene Größenordnung und die Temperaturabhängigkeit der Korrelationslänge sind somit modellunabhängig.

Neben der temperaturabhängigen Korrelationslänge erhält man aus einer Anpassung der radial gemittelten Streuquerschnitte auch deren Extrapolation zu verschwindendem Streuvektor: $(d\sigma/d\Omega)|_{q=0}$. Sie entspricht nach der statischen Approximation der magnetischen Anfangssuszeptibilität. Im Falle eines Phasenübergangs zweiter Ordnung sollte der Streuquerschnitt bei $q = 0$ wie die Suszeptibilität eine Divergenz bei T_C aufweisen. Um dies zu verifizieren, wurden die Streuquerschnitte aus Abbildung 4.22 nach Abzug der Hochtemperaturmessungen separat bei kleinen q angepasst ($0,033\text{ nm}^{-1} < q < 0,126\text{ nm}^{-1}$ für die nanokristalline Probe und $0,056\text{ nm}^{-1} < q < 0,190\text{ nm}^{-1}$ für die grobkristalline). Ungenauigkeiten der „globalen“ Anpassungen (Anpassungen wie in Abbildung 4.23) bei kleinen q wurden dadurch vermieden. In der Auftragung $(d\sigma/d\Omega)^{-1}$ gegen q^2 waren Anpassungen mittels Polynomen zweiter Ordnung möglich. Das Resultat ist in Abbildung 4.25 gezeigt. Wie bei den temperaturabhängigen Streuintensitäten bei nicht verschwindenden q sind schwache Anzeichen kritischer Streuung zu beobachten. In einem im wesentlichen mit zunehmender Temperatur abfallenden Verlauf erkennt man bei beiden Proben Maxima oberhalb von 290 K. Ein starker Anstieg zu einer ausgezeichneten Temperatur hin im Sinne der divergierenden Anfangssuszeptibilität kann hingegen nicht festgestellt werden.

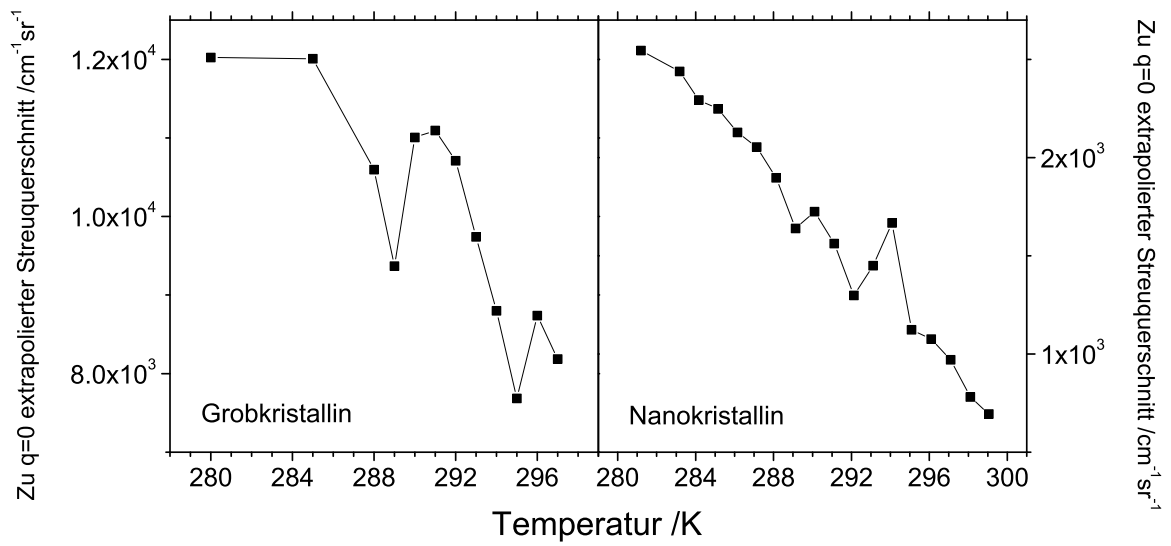


Abbildung 4.25: Extrapolation der SANS-Streuquerschnitte zu $q = 0$. Die extrapolierten Werte wurden aus einer Anpassung der radial gemittelten Streuquerschnitte bei kleinen q gewonnen.

Kapitel 5

Diskussion

5.1 Interpretation der Magnetisierungsmessungen

5.1.1 Zusammenfassung und erste Beurteilung der Ergebnislage

Der wesentliche Befund der im vorangehenden Kapitel vorgestellten Magnetisierungsmessungen ist der eines Mean-Field- oder Mean-Field-ähnlichen Verhaltens¹ von mikro- und nanokristallinem Gadolinium am magnetischen Phasenübergang. Dieses Ergebnis liegt sowohl für die scheibenförmigen Proben vor als auch eine stabförmige Probe, mit der das Entmagnetisierungsfeld minimiert wurde. Das Mean-Field-Verhalten manifestiert sich zunächst in der Gültigkeit der Mean-Field-Zustandsgleichungen (3.9) und (3.10) für die Magnetisierungsisothermen. Darüber hinaus ergibt eine Range-of-fit-Analyse der AC-Suszeptibilität, dass diese nahe den aus den Isothermen abgeschätzten Phasenübergangstemperaturen durch ein Potenzgesetz (3.19) beschrieben werden kann, wie es am kritischen Phasenübergang von der para- in die ferromagnetische Phase gültig sein sollte. Die Suszeptibilitäten aller untersuchten Proben zeigen dabei einen besonders hervorstechenden Verlauf des effektiven Exponenten γ_{eff} mit Werten nahe 1 für $T \rightarrow T_C$. Dieser Wert für γ_{eff} entspricht ebenfalls einem Mean-Field-Verhalten am Übergang, so dass Magnetisierungsisothermen und Suszeptibilität eine konsistente Ergebnislage liefern. Die Übergangstemperatur T_C folgt direkt als eine der gemessenen Temperaturen aus der Range-of-fit-Analyse. Die Abweichung zwischen diesem T_C und der Abschätzung aus den Magnetisierungsisothermen ist mit etwa 1 K bei der grobkristallinen Probe 1 maximal, erreicht damit aber lediglich den Wert der Temperaturauflösung der Isothermen. Auch bezüglich T_C werden beide Messmethoden daher im Rahmen der experimentellen Genauigkeit als konsistent angesehen.

¹Im folgenden nur noch als Mean-Field-Verhalten bezeichnet

Die 3d-Ising- oder die 3d-Heisenberg-Universalitätsklasse können für polykristallines Gadolinium ausgeschlossen werden, da entweder die AC-Suszeptibilität keine zu den Isothermen konsistenten Ergebnisse bringt (Probe 1), oder die Isothermen in den modifizierten Arrott-Plots keinen sinnvollen Verlauf aufweisen (Proben 3-4). Insbesondere für mikrokristallines Gadolinium ist dies ein neues Ergebnis.

Die doppeltlogarithmische Darstellung der Isothermen erscheint ungeeignet zur Lokalisation von T_C und zur Einordnung in die Universalitätsklassen. Lässt man einen gewissen Messbereich bei kleinen Feldern außer Acht, kann man zwar wie an einkristallinem Gadolinium eine lineare Isotherme beobachten, die daraus gefolgerten Werte des kritischen Exponenten δ scheinen jedoch kontinuierlich mit der Korngröße anzuwachsen, wie die in Tabelle 5.1 dargestellten Ergebnisse zeigen. Diese Abweichungen der experimentellen von

Tabelle 5.1: Werte für den kritischen Exponenten δ aus der doppeltlogarithmischen Auftragung der Magnetisierungsisothermen. Die dazu linear angepassten Isothermen liegen bei den angegebenen Temperaturen vor. Neben den Proben 1 bis 4 aus Kapitel 4 ist eine weitere angelassene Probe mit einer Korngröße von $30\,\mu\text{m}$ berücksichtigt.

$\langle D \rangle_{\text{vol}}$	Temperatur/ K	δ
9, 5 nm	271	2,44
12 nm	276	2,79
16, 2 nm	285	3,31
30 μm	290	4,55
100 μm	290	4,72

den theoretischen Werten aus Tabelle 2.2 könnte man verschiedenen Gründen zuschreiben wie beispielsweise nicht berücksichtigten, intrinsischen Beiträgen zum internen Magnetfeld oder natürlich auch der Tatsache, dass die üblichen Universalitätsklassen nicht zur Beschreibung polykristallinen Gadoliniums geeignet sind. Demgegenüber steht aber die Beschreibungsmöglichkeit des Phasenübergangs in einem Mean-Field-Bild, wenn die Isothermen im inversen Arrott-Plot gemeinsam mit der AC-Suszeptibilität betrachtet werden. Dieses Mean-Field-Bild folgt *allein* unter Verwendung des Entmagnetisierungsfeldes als interner Feldbeitrag und *ist* prinzipiell mit den bekannten Universalitätsklassen vereinbar². Entsprechend diesem Bild würde man in doppeltlogarithmischer Auftragung kritische Isothermen erwarten, die einen Exponenten mit dem Mean-Field-Wert $\delta = 3$ ergeben. Tatsächlich liegen solche Isothermen auch vor, jedoch nur auf bestimmten Feldbereichen und bei anderen Temperaturen als denen aus Tabelle 5.1. Es sind genau die aus dem inversen Arrott-Plot folgenden kritischen Isothermen in Form der Ursprungsgeraden oder

²Wie in Kapitel 2 gesagt, zeigen der uniaxial dipolare Ferromagnet oder sein magnetisch verdünntes Pendant Mean-Field-Verhalten, jedoch mit temperaturabhängigen Korrekturtermen wie in (2.22) und (2.24) angegeben. Das Mean-Field-Modell wird sogar exakt für eine Raumdimension $d > 4$ beispielsweise für den Ising-Ferromagneten.

Ursprungsparabel, die diese Erwartung erfüllen. Betrachtet man nämlich eine derart identifizierte kritische Isotherme in doppeltlogarithmischer Auftragung, so ist genau auf dem Feldbereich, auf dem (3.9) gilt, auch der Wert 3 für δ realisiert. Das folgt zwangsläufig aus der Äquivalenz der Mean-Field-Zustandsgleichung (3.9) und des Potenzgesetzes (2.9) der kritischen Isothermen mit $\delta = 3$.

In der doppeltlogarithmischen Auftragung ist man versucht, die über den weitesten Temperaturbereich linear vorliegende Isotherme als die kritische zu interpretieren. Diese Isothermen sind aber *nicht* identisch mit den kritischen aus dem inversen Arrott-Plot. Hält man an dem Mean-Field-Bild, gewonnen aus den inversen Arrott-Plots und der AC-Suszeptibilität, fest, bleibt nur der Schluß, dass die linearen Isothermen der doppeltlogarithmischen Auftragung nicht die kritischen darstellen. Demnach sind die Werte für δ aus Tabelle 5.1 auf eine Fehlinterpretation der Magnetisierungsdaten in doppeltlogarithmischer Auftragung zurückzuführen.

In Abbildung 5.1 ist die Situation am Beispiel der doppeltlogarithmisch aufgetragenen Isothermen der dotierten, nanokristallinen, scheibenförmigen Probe verdeutlicht. Die entsprechend der Mean-Field-Beschreibung des Phasenübergangs kritische Isotherme bei 271 K wurde angepasst auf dem Feldbereich, auf dem sie auch im inversen Arrott-Plot im we-

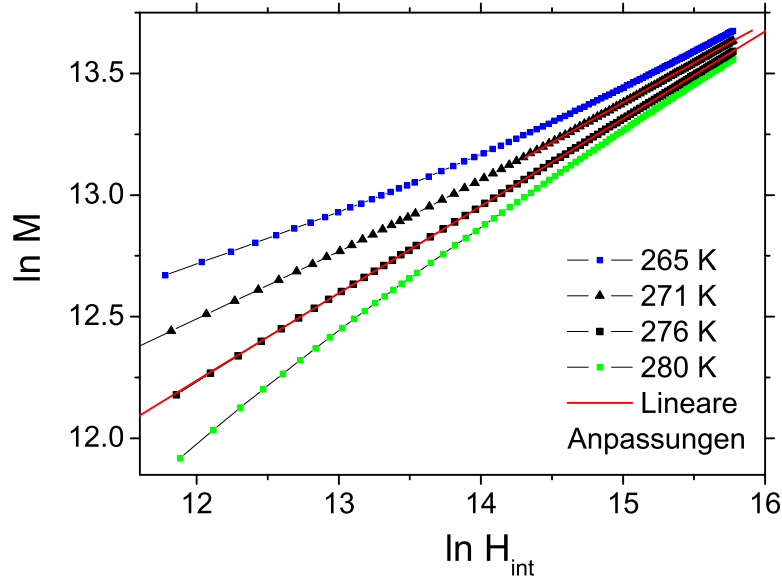


Abbildung 5.1: Lineare Anpassungen der doppeltlogarithmisch aufgetragenen Isothermen der dotierten, nanokristallinen, scheibenförmigen *Gd*-Probe (Probe 3). Die Anpassung bei 271 K auf einem eingeschränkten Feldbereich führt zu einem Exponenten $\delta = 3,058$, also annähernd dem Mean-Field-Wert $\delta = 3$ der kritischen Isotherme. Die Anpassung der auf dem gesamten realisierten Feldbereich linearen Isotherme bei 276 K ergibt $\delta = 2,79$. Die Einheit von M und H_{int} ist wie gehabt A/m .

sentlichen linear verläuft ($\ln M \geq 13,199$ bzw. $M^2 \geq 2,9144 \cdot 10^{11} \text{ A}^2/\text{m}^2$, vergleiche oberer linker Graph in Abbildung 4.13). Augenscheinlich besitzt diese Isotherme in der doppeltlogarithmischen Auftragung über den gesamten Feldbereich Krümmung. Auf dem genannten eingeschränkten Feldbereich ist die lineare Anpassung jedoch sehr zufriedenstellend und ergibt eine Steigung von $b = 0,327$, was einem Exponenten $\delta = 1/b = 3,058$ entspricht. Dies ist sehr nahe am Mean-Field-Wert $\delta = 3$ und der verbleibende Unterschied mag an der Temperaturlösung der Isothermen und der dadurch groben T_C -Abschätzung liegen. Demgegenüber führt die vermeintliche kritische Isotherme bei 276 K, die über den gesamten berücksichtigten Feldbereich linear verläuft, zu dem Wert $\delta = 2,79$ aus Tabelle 5.1. Bei den Isothermen der Proben 1 und 2, die sich mit der Mean-Field-Zustandsgleichung (3.10) höherer Ordnung beschreiben lassen, existiert ebenfalls ein Feldbereich mit $\delta = 3$. Dieser Bereich liegt bei Feldern, die ausreichend klein sind, so dass der M^4 -Term in (3.10) vernachlässigbar wird. Dann gilt wieder die Zustandsgleichung (3.9) und die vorangehend beschriebene Sachlage ist gegeben.

Der Übergang in der gültigen Zustandsgleichung von (3.10) (Proben 1 und 2) zu (3.9) (Proben 3 und 4) geht einher mit einer Verschiebung ihres Gültigkeitsbereichs zu höheren Feldern bzw. Magnetisierungen, wenn die Korngröße abnimmt. Dies ist direkt den inversen Arrott-Plots der Proben zu entnehmen (obere linke Graphen in Abbildungen 4.2, 4.8, 4.13, 4.16). Beide Entwicklungen können in Analogie zum Korngrößen-abhängigen Hystereseverhalten von Gadolinium gesehen werden. Hysteresen wurden von Döbrich bei $T = 5 \text{ K}$ gemessen [125] und sind in Abbildung 5.2 gezeigt. Die wesentlichen Auswirkungen einer Korngrößenreduktion in den Nanometerbereich sind die bei mittleren und hohen Feldern verringerte Magnetisierung sowie ein Ausschmieren des Feldbereichs, auf dem die Annäherung an die Sättigungsmagnetisierung erfolgt. Der Sättigungsbereich selber wird dadurch mit abnehmender Korngröße zu zunehmend höheren Feldern verschoben. Eine ähnliche Folge zunehmender Spinunordnung scheint in den Magnetisierungsisothermen nahe des Phasenübergangs vorzuliegen. Im inversen Arrott-Plot schieben offensichtlich der linear dominierte (entsprechend M^2 -Term aus (3.10)) und der parabolische Bereich (entsprechend M^4 -Term aus (3.10)) mit abnehmender Korngröße zu höheren Feldern:

Bei der grobkristallinen Probe gilt im experimentell realisierten Feldbereich die Zustandsgleichung (3.10), die zur Parabelform der Isothermen führt (Abb. 4.2 oben links). Bei der Probe 2 mit $\langle D \rangle_{\text{vol}} = 16,2 \text{ nm}$ liegt nur noch eine schwache Parabelform vor (Abb. 4.8 oben links). Das heißt, der M^4 -Term hat an Gewicht verloren und man befindet sich annähernd im linear dominierten Teil der Parabel, welcher bei kleinen Argumenten vorliegt. In dieser Interpretation sollte bei höheren als den realisierten Feldern die Parabelform wieder ausgeprägter sein, da dann im wesentlichen der M^4 -Term die Magnetisierungswerte bestimmt. Bei den Proben 3 und 4 mit noch kleinerer Kristallitgröße ist dann im zugänglichen Messbereich nur noch der lineare Verlauf zu beobachten (Abbildungen 4.13 und 4.16, jeweils oben links). Dieser verlagert sich mit abnehmender Korngröße weiter zu höheren Feldern und ist zu kleineren Feldern von einem Bereich begrenzt, der von der Mean-Field-Zustandsgleichung abweicht. Bei diesen Proben würde man dann bei sehr großen Feldern, weit außerhalb des Messbereichs, den parabolischen Verlauf erwarten.

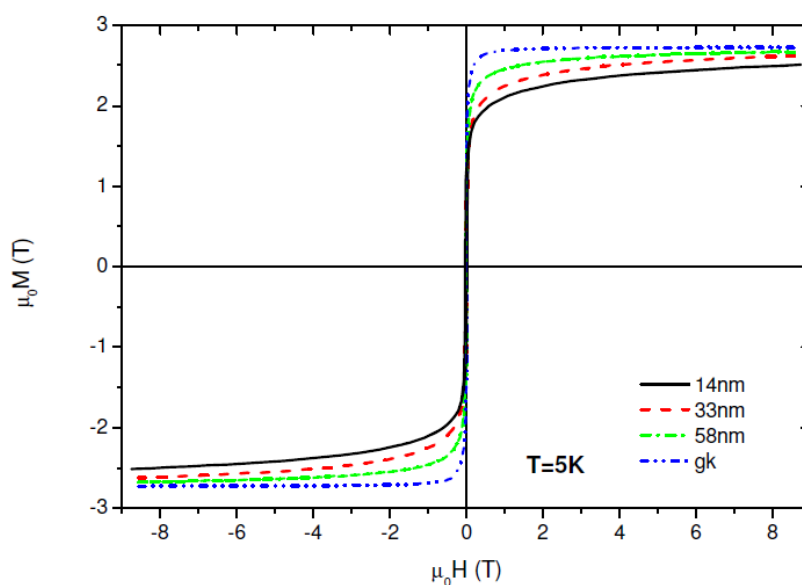


Abbildung 5.2: Hysteresen von Gadolinium bei unterschiedlichen Korngrößen und $T = 5\text{ K}$, aus [125].

5.1.2 Interpretation des Mean-Field-Ergebnisses

Das in den Magnetisierungsdaten nahe T_C gefundene Mean-Field- oder Mean-Field-ähnliche Verhalten kann auf den ersten Blick auf verschiedene Arten interpretiert werden. Zieht man die bekannten theoretischen Modelle in Betracht, so gibt es drei Möglichkeiten: Erstens könnte der Phasenübergang vollständig der Mean-Field-Theorie entsprechen, wie es für den ferromagnetischen Phasenübergang in geordneten Systemen mit $d > 4$ zutrifft. Die zweite Möglichkeit ist, dass das Verhalten eine Signatur des uniaxial dipolaren Ferromagneten (vergleiche Absatz 2.3.2) oder drittens, eine Signatur des uniaxial dipolaren Ferromagneten mit regellosen Austauschkopplungen darstellt (Absatz 2.5.2). Um eine Aussage zur Universalitätsklasse poly- und nanokristallinen Gadoliniums zu treffen, muss auch entschieden werden, ob das Mean-Field-(ähnliche) Verhalten dem asymptotisch kritischen oder dem Crossover-Bereich zugeordnet wird. In letzterem Fall würde der Exponent der Suszeptibilität rein als effektiver Exponent betrachtet werden. Die verschiedenen Möglichkeiten werden nun genauer diskutiert.

Reines Mean-Field-Verhalten

Die Mean-Field-Theorie beschreibt Phasenübergänge oberhalb der „upper critical dimension“, also z.B. für $d > 4$ im Fall von Heisenberg- und Ising-Ferromagnet. In der Mean-Field-Betrachtung des Phasenübergangs sind keine kritischen Crossover oberhalb T_C vorgesehen.

Stattdessen wird die Suszeptibilität für $T > T_C$ durch das Curie-Weiss-Gesetz (2.6) beschrieben. Wollte man das gefundene kritische Verhalten als reines Mean-Field-Verhalten interpretieren, sollte daher ausschließlich das Potenzgesetz (2.7) mit $\gamma = 1$, was äquivalent zum Curie-Weiss-Gesetz ist, die intrinsische Suszeptibilität oberhalb der Curie-Temperatur beschreiben. Es dürften also keine Signaturen anderer Universalitätsklassen im effektiven Exponenten γ_{eff} zu beobachten sein. Dies ist nicht gegeben:

Die Suszeptibilität der in dieser Arbeit verwendeten grobkristallinen Probe 1 zeigt ausserhalb des Mean-Field Bereichs eine kritische Signatur, die dem 3d-Heisenberg- bzw. dem isotrop dipolaren Ferromagneten zugeordnet werden kann. Dies ist in Abbildung 5.3 gezeigt. Im linken Diagramm ist die Range-of-fit-Auftragung des effektiven Exponenten γ_{eff} für eine angenommene Übergangstemperatur von $T_C := 292,85 \text{ K}$ dargestellt. Auffällig ist das Plateau des Exponenten bei einem Wert von etwa 1,42, also nahe des Wertes von 1,388 der 3d-Heisenberg-Universalitätsklasse. Dieser Verlauf muss aber mit Vorsicht genossen werden, denn die Range-of-fit-Analyse setzt entsprechend der Randbedingung (3.20) explizit die Divergenz der intrinsischen Suszeptibilität bei dem willkürlich angenommenen T_C -Wert voraus. Die Phasenübergangstemperatur der grobkristallinen Probe 1 wurde aber nicht bei 292,85 K, sondern bei $T_C = 292,021 \text{ K}$ lokalisiert. Die Vorgehensweise

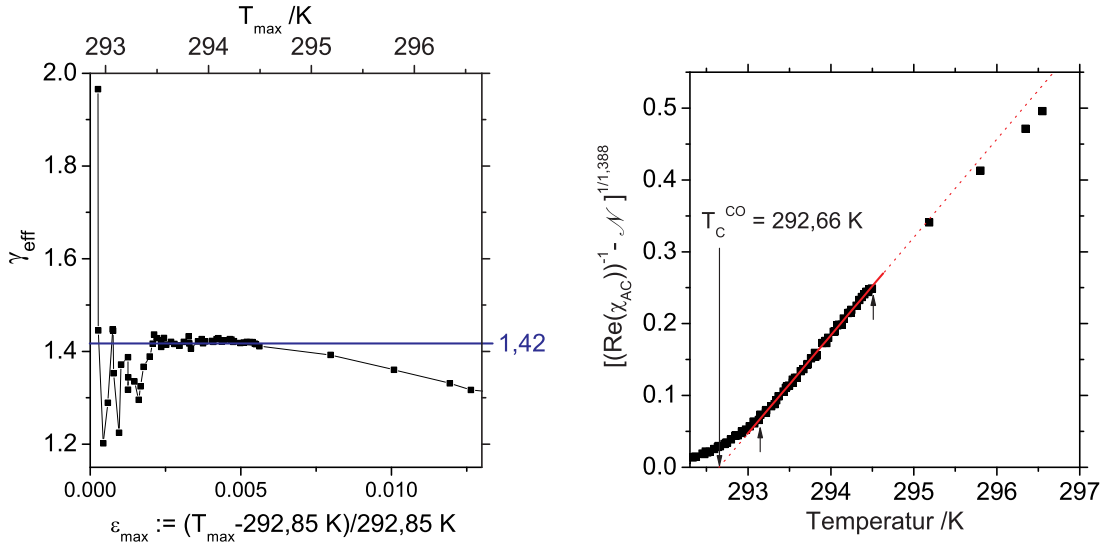


Abbildung 5.3: Signatur des isotrop dipolaren bzw. des Heisenberg-Ferromagneten im Crossover-Bereich grobkristallinen Gadoliniums (Probe 1). Links: In der Range-of-fit-Analyse mit $T_C := 292,85 \text{ K}$ ergibt sich ein Plateau des effektiven Exponenten bei etwa $\gamma_{\text{eff}} = 1,42$. Rechts: In dieser Auftragung folgt das Crossover-Regime als der lineare Teil der Kurve. Die durchgezogene rote Linie stellt eine lineare Anpassung auf dem Bereich dar, der durch die aufwärts gerichteten Pfeile markiert ist. Die Anpassung ist durch die gepunkteten Linien verlängert. Aus der Nullstelle der Anpassung folgt nach Gleichung (5.2) die Crossover-Temperatur $T_C^{\text{CO}} = 292,66 \text{ K}$.

der ROF-Analyse ist also fernab von T_C nicht mehr ganz korrekt. Zur Verifizierung des Crossover-Regimes (CO) ist stattdessen die nun beschriebene Auftragsart angebracht. Gleichung (3.19) auf einen instabilen Fixpunkt im Crossover-Bereich angepasst, gibt

$$\chi_{ext}^{-1} = \Gamma_{CO}^{-1} \varepsilon_{CO}^{\gamma_{eff}} + \mathcal{N}, \quad (5.1)$$

mit der reduzierten Temperatur nun bezogen auf die Crossover-Temperatur T_C^{CO} des instabilen Fixpunktes: $\varepsilon_{CO} := (T - T_C^{CO})/T_C^{CO}$. Dies kann man umschreiben zu

$$(\chi_{ext}^{-1} - \mathcal{N})^{1/\gamma_{eff}} = \Gamma_{CO}^{-1/\gamma_{eff}} \varepsilon_{CO} = \frac{\Gamma_{CO}^{-1/\gamma_{eff}}}{T_C^{CO}} \cdot T - \Gamma_{CO}^{-1/\gamma_{eff}}. \quad (5.2)$$

Beschreibt dieser Ausdruck die Messdaten für einen bestimmten Wert des effektiven Exponenten, so ergibt eine Auftragung von $(\chi_{ext}^{-1} - \mathcal{N})^{1/\gamma_{eff}}$ gegen die Temperatur T also eine Gerade. Die entsprechende Darstellung für grobkristallines Gadolinium mit $\gamma_{eff} = 1,388$ findet sich im rechten Teil von Abbildung 5.3. $\mathcal{N}$ wurde dazu aus Tabelle 4.1 zu 0,16072 übernommen, d.h. eine Temperaturabhängigkeit des Parameters wird nicht berücksichtigt. In der Tat liegt ein linearer Verlauf auf einem Temperaturbereich $293,130 \text{ K} \leq T \leq 294,493 \text{ K}$ vor³. Nach (5.2) liefert die Nullstelle der linearen Anpassung die Crossover-Temperatur des instabilen Fixpunktes. Sie folgt zu $T_C^{CO} = 292,66 \text{ K}$ und liegt damit ausserhalb des Mean-Field-Bereichs, welcher auf $T_C = 292,021 \text{ K} \leq T \leq 292,371 \text{ K}$ ausgedehnt ist. Ob dieses kritische Crossover-Regime die Signatur des 3d-Heisenberg- oder des isotrop dipolaren Ferromagneten darstellt, kann an dieser Stelle nicht geklärt werden aufgrund der fast identischen statischen Exponenten beider Universalitätsklassen.

Weitere Hinweise auf kritische Crossover oberhalb T_C in poly- und nanokristallinem Gadolinium sind gegeben. In [146] wird in einer nanokristallinen Probe der Korngröße $D_{vol} = 13,9 \text{ nm}$ ein γ_{eff} -Verlauf beobachtet, der als Crossover von einem isotrop dipolaren Regime zu einem Heisenberg-Regime interpretiert werden kann. Zusätzlich wird in den γ_{eff} -Verläufen der hier untersuchten Proben 1 bis 4 ein Maximum beobachtet, welches an das Crossover in geordneten uniaxial dipolaren Systemen erinnert (Abbildung 5.4, vergleiche mit Abbildung 2.4). Mit diesem letzten Vergleich muss man jedoch vorsichtig sein, da die hier verwendete Range-of-Fit-Prozedur mit wachsender reduzierter Temperatur ε zunehmend unzuverlässig werden kann, wie im Kapitel 3 erläutert. Die beiden zuvor genannten Hinweise auf kritische Crossover in polykristallinem Gadolinium sind jedoch belastbar und sprechen eindeutig gegen reines Mean-Field-Verhalten in grob- und nanokristallinem Gadolinium.

Uniaxial dipolarer Ferromagnet (UDFM)

Gegen die Interpretation des Mean-Field Verhaltens als eine asymptotisch kritische Signatur des UDFM sprechen mehrere Punkte, darunter an erster Stelle, dass ein Freiheitsgrad

³Der Bereich ist wohl noch weiter zu höheren Temperaturen ausgedehnt. Eine genauere obere Grenze kann aber aufgrund der Temperaturaufösung der Messung nicht angegeben werden, ist aber für die aktuelle Diskussion nebensächlich.

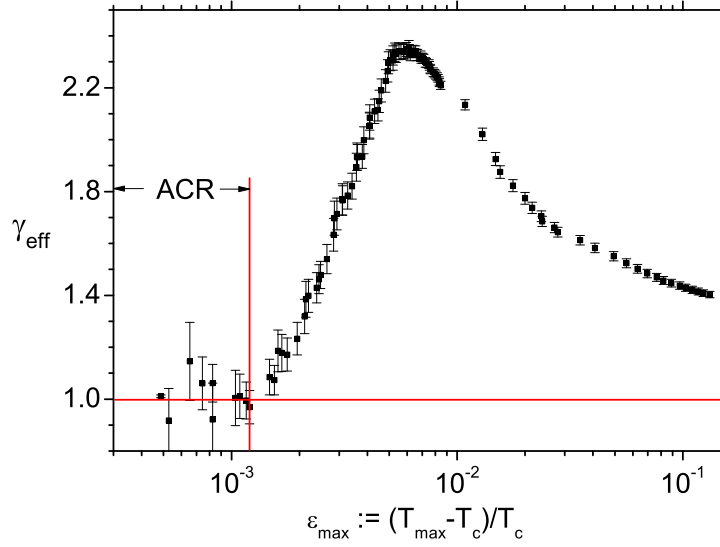


Abbildung 5.4: Grobkristalline *Gd*-Probe: Range-of-fit-Darstellung des effektiven Exponenten γ_{eff} der Suszeptibilität über den gesamten Messbereich

der Magnetisierung von $n = 1$ aufgrund der regellosen Orientierung der Kristallite nicht gerechtfertigt erscheint. Anstatt einer makroskopischen leichten Richtung wie im UDFM sollte in polykristallinem Gadolinium $n = 3$ erfüllt sein entsprechend Abbildung 2.7 und den zugehörigen Erläuterungen.

Zusätzlich erscheint das Mean-Field-Verhalten der Polykristalle ein Ergebnis zu sein, das unabhängig von der Probenorientierung vorliegt. Alle Proben wurde ohne besondere Ausrichtung in dem Magnetometer positioniert bis auf die Vorgabe, dass Entmagnetisierungseffekte minimiert werden. Das heißt die scheibenförmigen Proben und die Stabprobe wurden „stehend“ vermessen bei ebenfalls vertikalem äußeren Magnetfeld. Das Mean-Field-Ergebnis wurde für alle zugehörigen Messgeometrien erhalten, und gerade das muss beim UDFM nicht erfüllt sein, da das asymptotisch kritische Verhalten des uniaxial dipolaren Ferromagneten sich nur in der Suszeptibilität zeigt, die parallel zur leichten Richtung gemessen wird. Außer für die dazu senkrechte Richtung ist das Verhalten der Suszeptibilität am Phasenübergang nicht bekannt und man sollte im allgemeinen davon ausgehen, dass nicht jede ihrer Komponenten durch Mean-Field-Verhalten ausgezeichnet ist (vergleiche Abschnitt 2.3.2 und 2.4).

Eine weitere Argumentationsweise gegen die Interpretation im Sinne einer asymptotischen UDFM-Signatur beruht auf der Tatsache, dass durch die Korngrenzen in polykristallinem Gadolinium zumindest schon der bezüglich der Austauschkonstanten regellose UDFM vorliegen sollte. Berücksichtigt man weitere Aspekte der Unordnung wie die regellose Anisotropie, sollte für das System kein Grund bestehen, sich wieder zur Universalitätsklasse des reinen UDFM zurück zu entwickeln.

Insgesamt könnte die Signatur also höchstens vom instabilen Fixpunkt des UDFM im Crossover-Bereich stammen. Aber unabhängig davon, ob die Signatur im asymptotisch kritischen oder im Crossover-Bereich liegt, würde man mit abnehmender Korngröße keine Zunahme der Ausdehnung der Signatur erwarten, wie sie entsprechend Tabelle 4.1 vorliegt. Es erscheint nämlich als eine vernünftige Annahme, dass eine kritische Signatur des UDFM bezüglich ihrer Ausdehnung umso stärker ausgeprägt ist, je stärker die Anisotropie. Dieses naheliegende Verhalten würde die Randbedingung erfüllen, dass im Grenzfall verschwindender Anisotropie auch der zugehörige Fixpunkt verschwindet. Nach dieser Annahme sollte die Temperatúrausdehnung der mit der Anisotropie verbundenen kritischen Signatur mit abnehmender Korngröße kleiner werden oder unverändert bleiben:

Sie sollte kleiner werden, wenn das Szenario der effektiven gemittelten Anisotropie zutrifft ($D < L_0$ am Ende von Abschnitt 2.5.4). Eine Abnahme der Korngröße sollte dann im ferromagnetischen Korrelationsvolumen zu einer zunehmenden Ausmittelung der Anisotropie und dadurch zu einer geringeren Ausdehnung des mit ihr verbundenen kritischen Regimes führen. Unverändert sollte die Ausdehnung bei Variation der Korngröße bleiben, wenn die Orientierung der Magnetisierung im wesentlichen der Kornorientierung folgt und die magnetischen Momente dadurch im wesentlichen den Bulkwert der Anisotropie „spüren“. Eine Zunahme der Ausdehnung wie sie hier experimentell vorliegt ist jedoch schwer vorstellbar. Insgesamt erscheint eine Interpretation des Mean-Field-Verhaltens als Signatur des uniaxial dipolaren Ferromagneten daher nicht haltbar.

Uniaxial dipolarer Ferromagnet mit regellosem Austausch

Die Interpretation des gefundenen Mean-Field-Verhaltens als eine Signatur des uniaxial dipolaren Ferromagneten mit regellosem Austausch (vergleiche Absatz 2.5.2) erscheint grundsätzlich naheliegend. Das Netzwerk der Korngrenzen sowie weitere mögliche strukturelle Defekte sollten eine Verteilung der Austauschkopplungsstärke bewirken, die deutlich von der in der einkristallinen Referenz abweicht. Jedoch besitzt der derart regellose uniaxial dipolare Ferromagnet genau wie der UDFM eine makroskopische Vorzugsrichtung der Spins ($n = 1$), und nach wie vor ist dies nicht mit dem Kristallgefüge eines Polykristalls mit regelloser Anisotropie zu vereinen.

Davon abgesehen soll der asymptotische Bereich des regellosen UDFM experimentell nicht erreichbar sein. Würde diese Universalitätsklasse zutreffen, sollten die realisierten Temperaturen also ausschließlich dem Crossover-Bereich zugeordnet werden und die Mean-Field-Signatur könnte den instabilen Fixpunkt des reinen UDFM darstellen. Diese Möglichkeit ist aber schon im vorangehenden Abschnitt diskutiert worden und erscheint als nicht vereinbar mit der Korngrößenabhängigkeit der Ausdehnung des Mean-Field-Bereichs.

Es bleibt noch die Deutungsmöglichkeit des gefundenen Mean-Field-Verhaltens als ein instabiler Fixpunkt des regellosen UDFM, also als eine Crossover-Signatur. Aufgrund der geringen Temperatúrausdehnung des asymptotisch kritischen Regimes im regellosen UDFM erscheint es aber als sehr unwahrscheinlich, dass eine Crossover-Signatur des regellosen

UDFM überhaupt beobachtet werden kann. Instabile Fixpunkte sind gerade dadurch ausgezeichnet, dass sie im Raum der Hamiltonoperatoren zwar angenähert werden, nicht aber asymptotisch. Für die Signatur eines Fixpunktes im *Crossover* kann daher erwartet werden, dass sie in ihrer Temperatúrausdehnung kleiner ist als die *asymptotisch* kritische Signatur desselben Fixpunktes. Das heißt, da im asymptotisch Kritischen der regellose uniaxial dipolare Fixpunkt experimentell nicht zugänglich ist, sollte er es nach dieser intuitiven Betrachtung erst recht nicht im Crossover-Bereich sein.

Insgesamt erscheint eine Interpretation des Mean-Field-Verhaltens als asymptotische oder als nichtasymptotische Signatur des regellosen UDFM also ebenfalls nicht gerechtfertigt.

Berücksichtigung von Korrekturtermen in der Anpassung der Suszeptibilität

Eine Entscheidung für oder gegen diese beiden letzten Modelle sollte prinzipiell anhand der Korrekturterme aus den Gleichungen (2.22) und (2.24) möglich sein. Bei der Gültigkeit der Korrekturen sollte die Suszeptibilität bei T_C besser angepasst werden, wenn man die Terme in der Fitfunktion (3.19) berücksichtigt. Betrachtet man nach wie vor Γ und γ_{eff} als freie Fitparameter, so sehen die Fitfunktionen für die reziproke AC-Suszeptibilität wie folgt aus:

Für den uniaxial dipolaren Ferromagneten

$$\chi_{\text{ext}}^{-1} = \Gamma^{-1} \varepsilon^{\gamma_{\text{eff}}} \cdot |\ln \varepsilon|^{-x} + \mathcal{N}. \quad (5.3)$$

Für den uniaxial dipolaren Ferromagneten mit regelloser Austauschkopplung

$$\chi_{\text{ext}}^{-1} = \Gamma^{-1} \varepsilon^{\gamma_{\text{eff}}} \cdot \exp \left[-(0,11795 \cdot |\ln \varepsilon|)^{\frac{1}{2}} \right] + \mathcal{N}. \quad (5.4)$$

Im Fall des logarithmischen Korrekturterms $|\ln \varepsilon|^x$ des uniaxial dipolaren Ferromagneten ergibt sich die Schwierigkeit, dass dann bei der Anpassung der Suszeptibilität drei freie Fitparameter auftauchen, Γ , γ und x . Derartige Anpassungen wurden an der Suszeptibilität von Probe 4 vorgenommen, da bei ihr das asymptotische Mean-Field-Verhalten am deutlichsten ausgeprägt ist ($\varepsilon_{\text{ACR}} = 0,0039$). Es zeigt sich, dass das Fitproblem zu schlecht konditioniert ist, um noch belastbare Aussagen treffen zu können. Die Fehler in den Fitparametern werden sehr groß und ihre Werte hängen stark von den Initialwerten ab. Bei einer Anpassung auf dem ACR mit fixiertem Exponent $x = 1/3$ ergab sich ein kritischer Exponent $\gamma = 1,074$. Dies entspricht einer größeren Abweichung vom Mean-Field-Wert 1 als bei der Anpassung ohne logarithmischen Korrekturterm ($\gamma = 1,020$). Bei einer Anpassung auf dem ACR mit fixiertem $\gamma = 1$ ergibt sich ein Exponent $x = 0,123$. Die Fehlerquadratsummen dieser beiden Anpassungen unter Berücksichtigung der logarithmischen Korrektur unterscheiden sich kaum von dem Wert aus der Anpassung ohne Korrekturterm (Unterschied $< 1,5\%$). Eine Änderung der Ausdehnung des asymptotisch kritischen Regimes wird nicht ersichtlich.

Der Korrekturterm des uniaxial dipolaren Ferromagneten mit regellosem Austausch

entsprechend (2.24) bringt keinen weiteren Fitparameter mit sich. Ebenfalls an den Daten von Probe 4 ergibt eine Berücksichtigung dieses Terms bei wie gehabt zwei freien Fitparametern Γ und γ auf dem ACR einen Exponenten $\gamma = 0,951$. Dieser Wert ist ebenfalls etwas weiter von dem Mean-Field-Wert entfernt als bei der Anpassung ohne Korrekturterm ($\gamma = 1,020$). Die Fehlerquadratsummen der Fits mit und ohne Korrekturterm unterscheiden sich um nur etwa 0,1% und stellen damit kein starkes Kriterium zur Entscheidung für eine der Fitfunktionen dar. Hält man die kritische Amplitude Γ bei einem geeigneten Wert fest, so dass nur noch γ als freier Fitparameter der ROF-Analyse bleibt, so nimmt der Exponent bei T_C Werte an, die deutlich näher bei 1 liegen als bei der Anpassung aus Abbildung 4.18. Anstatt $\gamma \approx 1,02$ erhält man ungefähr $0,995 < \gamma < 1,005$, die Werte zeigen jedoch eine systematische Abweichung vom Mean-Field-Wert 1. Dies ist aber nicht anders, wenn dieselbe ROF-Analyse ohne Korrekturterm vorgenommen wird, d.h. nur (3.19) als Fitfunktion und Γ fest. Bei dieser Fitvariante ist die Fehlerquadratsumme im ACR jedoch eindeutig kleiner ($5,7 \cdot 10^{-8}$) als die bei Berücksichtigung des Korrekturterms ($1,6 \cdot 10^{-7}$). Bei den Proben 1 bis 3 ergeben sich die gleichen Tendenzen.

Insgesamt ist eine Diskriminierung zwischen der Güte dieser verschiedenen Anpassungen schwierig. Unterschiede in den Fehlerquadratsummen oder den resultierenden Fitparametern sind in vielen Fällen klein oder im Falle der Fitfunktion (5.3) des uniaxial dipolaren Ferromagneten ist das Fitproblem zu schlecht konditioniert. Es kann aber festgehalten werden, dass bei den durchgeführten Fitvarianten die Berücksichtigung des Korrekturterms aus (2.22) oder (2.24) grundsätzlich keine Verbesserungen bewirkt. Beim Vergleich der Anpassungen basierend auf dem reinen Mean-Field-Potenzgesetz (Fitfunktion (3.19)) mit dessen Erweiterung auf den regellosen uniaxial dipolaren Ferromagneten (Korrekturterm entsprechend (2.24) bzw. Fitfunktion (5.4)) liegen leichte Tendenzen zugunsten der ersteren Variante vor. Diese Tendenzen unterstützen obige Interpretation, dass der uniaxial dipolare Ferromagnet mit regelloser Austauschkopplung nicht die Universalitätsklasse polykristallinen Gadoliniums darstellt.

Entsprechend der vorangehenden Überlegungen erscheint weder die Mean-Field-Theorie noch der reine oder der verdünnte uniaxial dipolare Ferromagnet zur Beschreibung des beobachteten Mean-Field-Verhaltens polykristallinen Gadoliniums geeignet. Neben diesen theoretischen Beschreibungen ist aber keine weitere bekannt, die dies vermag. Es liegt daher nahe, das Ergebnis $\gamma \approx 1$ bei T_C als asymptotisch kritisches Verhalten anzusehen, das so noch nicht theoretisch beschrieben ist. Es ist denkbar, dass die Mean-Field-Signatur den führenden Term des asymptotisch kritischen Verhaltens einer Universalitätsklasse darstellt, die mit der hier vorliegenden Art von Unordnung zusammenhängt. Dies würde die zunehmende Ausdehnung des asymptotisch kritischen Regimes mit abnehmender Korngröße über die damit zunehmende Unordnung begreifbar machen. Dieser Gedanke einer neuen Universalitätsklasse ist durchaus berechtigt:

Polykristallines Gadolinium ist ein Material, das man sich lokal (im Korninnern) als „ $n = 1$ “-System und global als „ $n = 3$ “-System vorstellen kann. Es treten regellose

Anisotropie, magnetische Verdünnung, langreichweitige Defekte sowie wahrscheinlich nicht vernachlässigbare dipolare Wechselwirkungen nebeneinander auf, was in dieser Gesamtheit in keiner der vorgestellten theoretischen Arbeiten behandelt wird und in dieser Komplexität möglicherweise auch nicht behandelt werden kann. Gerade die Aspekte der regellosen Anisotropie und des regellosen Austausches stellen bei der theoretischen Beschreibung von u.a. amorphen Ferromagneten konkurrierende Konzepte dar, die nach dem Kenntnisstand zur vorliegenden Arbeit keine Vereinigung miteinander erfuhren. Daher besteht die Möglichkeit, dass ein System, das all diese Unordnungsaspekte vereint, sich durch ein neues kritisches Verhalten auszeichnet. Ein Hamiltonoperator des Systems könnte dabei folgendermaßen aussehen [147]:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{RKKY}} + \mathcal{H}_{\text{dipolar}} + \mathcal{H}_{\text{UA}} + \mathcal{H}_{\text{CRUA}} + \mathcal{H}_{\text{SRUA}}, \quad (5.5)$$

mit den Beiträgen $\mathcal{H}_{\text{RKKY}}$ und $\mathcal{H}_{\text{dipolar}}$ der RKKY- und der Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen den atomaren Spins, einem Term

$$\mathcal{H}_{\text{UA}} = -\mathcal{D} \sum_i (s_i^z)^2,$$

der die uniaxiale Anisotropie im Korninnern berücksichtigt (analog zum *Gd*-Einkristall), dem Term

$$\mathcal{H}_{\text{CRUA}} = -\mathcal{D}_{\text{CRUA}} \sum_j (\hat{x}_j \vec{S}_j)^2,$$

der die regellose Anisotropie beschreibt hervorgerufen durch die regellose Kornorientierung („**correlated random uniaxial anisotropy**“), und einem Term

$$\mathcal{H}_{\text{SRUA}} = -\mathcal{D}_{\text{SRUA}} \sum_k (\hat{x}_k \vec{s}_k)^2$$

zur Erfassung der regellosen Anisotropie von einem Atom zum nächsten in den Korngrenzregionen („**site random uniaxial anisotropy**“). Die verschiedenen $\mathcal{D}$ bezeichnen die jeweilige Anisotropiekonstante, die z-Achse definiert in jedem Korn die Orientierung der leichten Richtung, $\hat{x}$ steht für einen zufällig orientierten Einheitsvektor, $\vec{s}$ wie gehabt für einen klassischen atomaren Spinvektor und $\vec{S}$ für den resultierenden Spin eines Kristallits. Die Indizes i bzw. k laufen über alle Atome im Korninneren bzw. im Korngrenzbereich, der Index j kennzeichnet die Kristallite. Regelloser Austausch bzw. magnetische Verdünnung können über eine entsprechende Verteilungsfunktion der Kopplungsstärken der RKKY-Wechselwirkung realisiert werden.

Voraussetzung für das vorgeschlagene Szenario ist natürlich, dass die Unordnung den Phasenübergang zweiter Ordnung nicht unterdrückt. Entsprechend den Ausführungen aus Abschnitt 2.5 besteht aber kein Grund, dies anzunehmen, da keiner der relevanten Unordnungsaspekte für sich genommen dem Fortbestehen des kritischen Übergangs in poly- und nanokristallinem Gadolinium zwingend widerspricht:

Unkorrelierte, regellose magnetische Austauschkopplung führt zu neuen Fixpunkten im

Ising-Ferromagneten [34] und im uniaxial dipolaren Ferromagneten (Absatz 2.5.1 und 2.5.2). Dass der kritische Phasenübergang nicht mehr stattfindet, wird nur ab einer ausreichend hohen Konzentration an *gänzlich fehlenden* magnetischen Kopplungen erwartet (vergleiche Abbildung 2.6). Will man die Korngrenzen als langreichweitig korrelierte Defekte betrachten, so hängt ihr Einfluss auf den magnetischen Übergang explizit von der Langreichweitigkeit der Autokorrelationsfunktion ihres Defektpotentials im Vergleich zu den weiteren vorkommenden Defektarten ab. Korngrenzen können nach dem Kriterium (2.29) in Absatz 2.5.3 prinzipiell den Phasenübergang in einen perkolativen Übergang überführen, vorausgesetzt sie stellen die langreichweitigste Defektart im System dar. Das Ergebnis der Signatur eines kritischen Phasenübergangs mit Mean-Field-Exponenten sowie die Tatsache, dass kein perkolativer Übergang mit diesen Mean-Field-Exponenten bekannt ist [148], untermauern jedoch die am Ende von 2.5.3 geäußerte Vermutung, dass Korngrenzen diese Voraussetzung nicht erfüllen, also nicht der am langreichweitigsten korrelierte Defekttyp sind. Für das kritische Verhalten relevante langreichweitige Defekte könnten eindimensionale Gitterfehler sein, die nach (2.29) an der Existenz eines kritischen Phasenübergangs nichts ändern, sehr wohl aber Einfluss auf das kritische Verhalten in Form der kritischen Exponenten haben können. Der Aspekt regelloser magnetokristalliner Anisotropie hat nach den im Abschnitt 2.5.4 genannten theoretischen Arbeiten zwar einen zerstörerischen Einfluss auf den Phasenübergang zweiter Ordnung, diese Erkenntnis ist jedoch schwer auf reale Systeme übertragbar, die gegenüber den theoretischen Modellen durch den zusätzlichen Term der magnetostatischen Energie im Hamiltonoperator ausgezeichnet sind. Zwar ist dessen Auswirkung auf das kritische Verhalten nicht bekannt, zumindest aber kann nach den Arbeiten von Chudnovsky und Herzer eine ferromagnetische Multidomänenstruktur für die Tieftemperaturphase realer Random Anisotropy Magnete angenommen werden. Insgesamt erscheint es dadurch berechtigt, bei polykristallinem Gadolinium von einem kritischen Phasenübergang in eine geordnete Tieftemperaturphase zu sprechen. Das als asymptotisch interpretierte Mean-Field-Verhalten inklusive möglicher neuer Korrekturterme könnte dabei Ausdruck der Tatsache sein, dass auch in diesem ungeordneten System die dipolare Wechselwirkung am Phasenübergang relevant ist. Im UDFM ergibt sich durch die wohldefinierte Anisotropie im Zusammenspiel mit den dipolaren Wechselwirkungen eine Reduktion der Upper Critical Dimension von 4 auf 3 und am kritischen Punkt liegt Mean-Field-Verhalten kombiniert mit dem langsam variierenden Term der logarithmischen Korrekturen vor. Bei Hinzunahme des Aspekts regellosen Austauschs im UDFM ändert sich dieser multiplikative Korrekturterm, der Mean-Field-Term des kritischen Verhaltens bleibt aber bestehen. Bei dem Zerfall des Systems in viele unterschiedlich orientierte Bereiche könnte daher ebenso ein neuer multiplikativer Korrekturterm neben dem weiterhin gültigen Mean-Field-Term auftreten.

Interessant ist an dieser Stelle, dass die regellose Anisotropie in diesem Szenario keinen Übergang des Systems in die Universalitätsklasse des isotrop dipolaren Ferromagneten bewirkt. Dies muss als Ausdruck der Tatsache gedeutet werden, dass der Hamiltonoperator des isotrop dipolaren Ferromagneten nicht zur Beschreibung polykristallinen Gadoliniums geeignet ist. Zwischen den Spins wirkt demnach nicht lediglich der isotrope Heisenberg-Austauschmechanismus zusammen mit dipolaren Wechselwirkungen. Stattdessen liegt für

die meisten Spins lokal eine Vorzugsrichtung der Magnetisierung vor (im Korninneren), und erst global, also über das Korngefüge hinweg betrachtet ergibt sich die Anzahl der Spinfreiheitsgrade zu $n = 3$ wie im isotrop dipolaren Ferromagneten.

In die angedachte neue Universalitätsklasse könnte nanokristallines genauso wie mikrokristallines Gadolinium eingeordnet werden, was prinzipiell auch nachvollziehbar ist. Beide Grenzfälle sind durch die Korngrenzen und die zufällige Kornorientierung ausgezeichnet, im nanokristallinen System ist die damit verbundene Unordnung aber um ein vielfaches ausgeprägter in dem schon genannten Sinn, dass die magnetische Verdünnung in höherer Konzentration vorliegt, die Verteilung der Kopplungsstärken wahrscheinlich breiter und die charakteristische Länge der Variationen der leichten Richtung deutlich kleiner wird. Die vermutete, neuartige Universalitätsklasse wird als die des verdünnten dipolaren Ferromagneten mit korreliert regelloser Anisotropie angesehen.

Aufbauend auf der Vorstellung *einer* neuartigen Universalitätsklasse ist auch eine komplexere Sachlage darstellbar, bei der für grobkristallines und nanokristallines Gadolinium zwei verschiedene neuartige Fixpunkte vorliegen. Die Fixpunkte wären charakterisiert durch die explizite analytische Form bzw. das Gewicht jedes einzelnen Beitrages im Hamiltonian 5.5 und zugehörige multiplikative Korrekturen zum Mean-Field-Potenzgesetz der Suszeptibilität. Ein solcher Übergang von einem Fixpunkt zu einem anderen mit abnehmender Korngröße wäre dann beispielsweise bedingt durch eine Änderung der Verteilungsfunktion der Austauschkopplungen in $\mathcal{H}_{\text{RKKY}}$ und einen im Grenzfall sehr kleiner Kristallite schwindenden Einfluss von $\mathcal{H}_{\text{UA}}$ zugunsten von $\mathcal{H}_{\text{SRUA}}$. Unterschiedliche Einflüsse der Einzelbeiträge im Hamiltonian auf die Ausdehnung des ACR wären dabei ein Ansatzpunkt um zu begründen, dass sich die Ausdehnung der Mean-Field-Signatur von der grobkristallinen Probe 1 zur nanokristallinen Probe 2 nicht wesentlich ändert (siehe Tabelle 4.1).

5.1.3 Korngrößenabhängige T_C -Reduktion

In Anlehnung an die Untersuchungen von Michels [69] sollen die hier gefundenen, kongrößenabhängigen T_C -Verschiebungen auf ihre mögliche Ursache geprüft werden. Michels betrachtete unter anderem folgende mögliche Mechanismen:

1. Eine druckinduzierte Verringerung der Übergangstemperatur, die ihre Ursache in den Grenzflächen- und (Tripel-)Linienspannungen findet.
2. Eine Verringerung von T_C durch abgeschwächte magnetische Austauschkopplungen hauptsächlich in den Korngrenzen, wie schon in Abschnitt 2.5.1 erwähnt.

Im ersten Szenario wird von der Kapillargleichung nach Weißmüller und Cahn ausgegangen, die den volumengemittelten, durch Grenzflächen induzierten Druck $\langle \Delta p \rangle_V$ in den angrenzenden Kristalliten mit der mittleren Korngrenzflächenspannung $\langle f \rangle_A$ und der mittleren

Tripellinienspannung $\langle l \rangle_L$ verknüpft [149]:

$$\langle \Delta p \rangle_V = \frac{4 \langle f \rangle_A}{3 \langle L \rangle_{\text{area}}} + \frac{\langle l \rangle_L}{\langle L \rangle_{\text{area}}^2} \approx \frac{8 \langle f \rangle_A}{3 \langle D \rangle_{\text{vol}}} + \frac{4 \langle l \rangle_L}{\langle D \rangle_{\text{vol}}^2}. \quad (5.6)$$

Im zweiten Schritt wurde der für edelgaskondensierte Materialien typische Zusammenhang $\langle L \rangle_{\text{area}} \approx \langle D \rangle_{\text{vol}}/2$ zwischen der flächengemittelten Säulenlänge und der volumengemittelten Korngröße verwendet [128]. Diesen Ausdruck kombiniert Michels mit der druckabhängigen T_C -Verringerung von Gadolinium, $\Delta T_C = -18 \frac{\text{K}}{\text{GPa}} \cdot \Delta p$ [150], zu

$$|\Delta T_C| = 18 \frac{K}{GPa} \left[\frac{8 \langle f \rangle_A}{3 \langle D \rangle_{\text{vol}}} + \frac{4 \langle l \rangle_L}{\langle D \rangle_{\text{vol}}^2} \right]. \quad (5.7)$$

Die mittlere Korngrenzflächen- und Tripellinienspannung bestimmte Michels aus den Gitterparametern seines Probenmaterials zu $\langle f_A \rangle = 0,9 \text{ N/m}$ und $\langle l \rangle_L = -3,3 \cdot 10^{-9} \text{ N}$.

Im zweiten Szenario geht Michels von der Abschätzung der Phasenübergangstemperatur über die Austauschkopplungskonstante nach Fisher aus [32], $k_B T_C \sim 3J$. Diese lässt sich erweitern auf ein Spinsystem mit N Austauschkopplungen, von denen N_{KG} Kopplungen um einen Wert bJ ($0 \leq b \leq 1$) abgeschwächt sind (magnetische Verdünnung). Diese schwächeren Kopplungen haben also die Stärke $(1-b)J$, und $(1-b)$ kann mit dem Vorfaktor a aus Abschnitt 2.5.1 identifiziert werden. Die Phasenübergangstemperatur für dieses System verhält sich dann wie

$$T_C(N_{\text{KG}}) \sim \left(\frac{N - N_{\text{KG}}}{N} \right) \frac{3J}{k_B} + \frac{N_{\text{KG}}}{N} \frac{(1-b)3J}{k_B} = \frac{3J}{k_B} - \frac{3bJ}{k_B} \frac{N_{\text{KG}}}{N}. \quad (5.8)$$

Weiterhin kann man den Anteil an schwächeren Kopplungen mit dem Volumenanteil der Korngrenzphase V_{KG}/V identifizieren und diesen über stereologische Betrachtungen mit der Korngröße verknüpfen:

$$\frac{N_{\text{KG}}}{N} = \frac{V_{\text{KG}}}{V} \approx \frac{4l}{\langle D \rangle_{\text{vol}}}, \quad (5.9)$$

wobei l die Korngrenzdicke bezeichnet. Mit dem Maß für die Übergangstemperatur des nicht verdünnten Systems, $T_{C,p} \sim 3J/k_B$, erhält Michels damit für die T_C -Reduktion

$$|\Delta T_C| \sim 4 b l T_{C,p} / \langle D \rangle_{\text{vol}}. \quad (5.10)$$

Experimentell erhaltene Werte für die T_C -Reduktion sind zusammen mit der nach Gleichung (5.7) berechneten druckinduzierten Reduktion in Abbildung 5.5 gezeigt. Wie schon in den Untersuchungen von Michels wird klar, dass das Szenario der druckinduzierten T_C -Verringerung die experimentellen Werte nicht allein erklären kann, da es einen maximalen Effekt von etwa $|\Delta T_C| = 2 \text{ K}$ liefert. In durchgehend allen nanokristallinen Proben ist der Effekt jedoch deutlich höher.

Das Szenario der magnetischen Verdünnung in den Korngrenzen nach Gleichung (5.10) erscheint demgegenüber sinnvoll, wie Michels auch befand. Betrachtet man die undotierten Proben für sich, so skaliert $|\Delta T_C|$ mit der reziproken Korngröße, und aus der Steigung

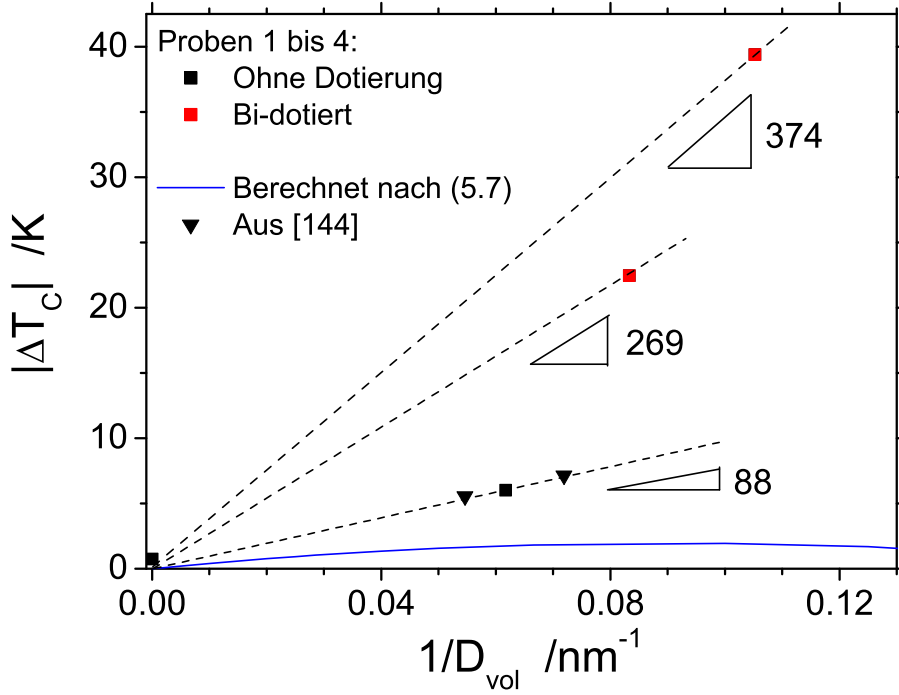


Abbildung 5.5: Korngrößenabhängige Verschiebung der Phasenübergangstemperatur

von $88 \text{ K} \cdot \text{nm}$ kann die Abschwächung b bestimmt werden. Mit $T_{C,p} = 292,77 \text{ K}$ [50] und $l \approx 1 \text{ nm}$ folgt $b = 0,075$, also eine Abschwächung der Austauschkopplungen in den Korngrenzen um $7,5\%$. Für die Datenanpassung wurden Ergebnisse an zwei nanokristallinen Proben aus [146] mitverwendet ($\langle D \rangle_{\text{vol}} = 14 \text{ nm}$ und $\langle D \rangle_{\text{vol}} = 18 \text{ nm}$). Die entsprechenden Datenpunkte sind in Abbildung 5.5 gesondert gekennzeichnet. Diese übernommenen Werte für die T_C -Reduktion wurden ebenfalls mittels Range-of-fit-Analyse der magnetischen Suszeptibilität gewonnen, wobei die Messung an demselben Magnetometer erfolgte wie für die vorliegende Arbeit.

Für die *Bi*-dotierten nanokristallinen Proben ergibt sich ein zumindest quantitativ abgeändertes Bild. Die T_C -Reduktionen sind deutlich ausgeprägter als im undotierten Material und lassen sich nicht mit einer Abschwächung der Austauschkopplung um $7,5\%$ vereinigen. Nach (5.10) kann man bei fester Abschwächung b die T_C -Reduktion in Abhängigkeit der reziproken Korngröße als eine Ursprungsgerade darstellen. Der Wert von b bestimmt die Geradensteigung und die reziproke Korngröße legt nach (5.9) die Konzentration der abgeschwächten Austauschkopplungen fest. Würde der Effekt der Wismut-Dotierung darin liegen, ausschließlich über die dotierungsbedingt verringerte Korngröße die Übergangstemperatur weiter zu reduzieren, so würde man erwarten, dass die Datenpunkte der dotierten Proben in Abbildung 5.5 ebenfalls auf der Geraden mit der Steigung $88 \text{ K} \cdot \text{nm}$ liegen. Dass sie dies nicht tun, kann derart gedeutet werden, dass die Wismut-

Atome zusätzlich zur Korngrößenreduktion einen Einfluss auf die Abschwächung der Austauschkopplung ausüben. Die Datenpunkte sollten also Geraden mit anderer Steigung und damit anderem Wert für b entsprechen. Legt man durch die Datenpunkte der dotierten Proben Ursprungsgeraden, so folgen aus den Steigungen eine Abschwächung um 23 % für Probe 3 ($\langle D \rangle_{\text{vol}} = 12 \text{ nm}$, 1,5 at% Bi in Einwaage) und um 32 % für Probe 4 ($\langle D \rangle_{\text{vol}} = 9,5 \text{ nm}$, 2 at% Bi in Einwaage).

Die damit erhaltenen Werte für b sind als mittlere Abschwächung der Austauschkopplung im Material zu interpretieren, da im allgemeinen mit verschiedenen Defekten (Fremdatom $\leftrightarrow$ Korngrenze) auch verschiedene oder unterschiedlich starke magnetische Wechselwirkungen verbunden sind. Die Abschwächung der magnetischen Wechselwirkung bei Einbau eines diamagnetischen Bi -Atoms könnte deutlich stärker ausfallen als die Abschwächung in der Korngrenzphase, so dass auch geringe Bi -Konzentrationen schon zu den beobachteten starken Anstiegen in b nach obigem Modell führen. Bezüglich der Phasenübergangstemperatur als nichtuniverselle Größe haben die beiden Defekte „Fremdatom“ und „Korngrenze“ qualitativ gesehen ein und denselben Einfluss: Eine mit zunehmender Defektkonzentration zunehmende T_C -Reduktion. Unterschiede sind quantitativer Art. Das für alle Proben, dotiert und undotiert, gefundene Mean-Field-Verhalten nahe T_C legt demgegenüber nahe, dass die beiden Defektsorten sich hinsichtlich ihres Einflusses auf universelle Größen in nanokristallinem Gadolinium nicht unterscheiden.

5.2 Interpretation der Neutronen-Daten

Die wesentlichen Resultate der SANS-Messungen sind die folgenden:

- In den temperaturabhängigen Streuintensitäten sowohl von grob- als auch nanokristallinem Gadolinium tritt oberhalb gewisser Streuvektoren eine Signatur einer Art kritischer Streuung auf. Bei kleineren Streuvektoren zeigt die Streuintensität eine rein monotone Abhängigkeit von der Temperatur und wird als nicht kritisch angesehen. In der Extrapolation der Streuquerschnitte zu $q = 0$ sind wie bei höheren q höchstens schwache Anzeichen kritischer magnetischer Streuung feststellbar.
- Die aus den Anpassungen der Streuquerschnitte bestimmten Spin-Korrelationslängen zeigen in dem Temperaturbereich, in dem der Phasenübergang bei beiden Proben vollzogen werden sollte, keine Anzeichen eines Anstiegs zu einer Temperatur hin im Sinne der bei T_C divergierenden thermischen Korrelationslänge. Stattdessen zeigen sie nur eine schwache Temperaturabhängigkeit bzw. einen monotonen Abfall bei zunehmender Temperatur.

Diese Ergebnislage erlaubt es nicht, das Bild des kritischen Phasenübergangs in poly- und nanokristallinem Gadolinium, wie es aus den Magnetisierungsmessungen abgeleitet

wird, zu bestätigen. Die Neutronendaten allein verleiten eher dazu, sich gegen einen kritischen Phasenübergang zweiter Ordnung mit divergierender thermischer Korrelationslänge auszusprechen. Diese Interpretation ist jedoch nicht gerechtfertigt, da aus einer Nichtbeobachtung nicht die Nichtexistenz folgt. Es ist also natürlich möglich, dass in Konsistenz mit den Magnetisierungsmessungen kritische Spinfluktuationen mit divergierender Korrelationslänge vorliegen, diese aber nicht mittels SANS beobachtet werden können. Zwar ist die Neutronenkleinwinkelstreuung als Messmethode durch den Zugang zu sehr kleinen Streuvektoren besonders prädestiniert zur Beobachtung dominanter kritischer Streuung, es sind aber verschiedene Gründe vorstellbar, die die Beobachtung verhindern. Sie werden im folgenden genauer analysiert.

Der Temperaturbereich

Der Temperaturbereich muss den Phasenübergang umschließen. Diese Anforderung zur Beobachtung dominanter kritischer Streuung wird als erfüllt angesehen. Die möglichen Phasenübergangstemperaturen der Isotopenproben wurden direkt aus den Messungen der spezifischen Wärme als auch über die Magnetisierungsdaten der Proben 1 bis 4 abgeschätzt und beide Maße für T_C sind im SANS-Messbereich enthalten. Ein unrealistisch großer systematischer Fehler in der Temperaturbestimmung der SANS-Messungen wird nicht zuletzt dadurch ausgeschlossen, dass in den temperaturabhängigen Streuintensitäten aus Abbildung 4.21 Maxima bei großen Streuvektoren und für den Phasenübergang sinnvollen Temperaturen beobachtet werden.

Die Temperaturauflösung

Die Temperaturauflösung der SANS-Messungen von 1 Kelvin könnte zu grob sein, um den Anstieg des Streuquerschnitts oder der thermischen Korrelationslänge bei T_C zu beobachten. Im Falle eines durch Mean-Field-Exponenten ausgezeichneten kritischen Phasenübergangs sollte das Potenzgesetz $\xi = A|\varepsilon|^{-0,5}$ gültig sein auf einem Bereich um T_C , der die zweifache Ausdehnung des asymptotisch kritischen Regimes besitzt. Nun kann die Beobachtung eines starken Anstiegs bei der gegebenen Temperaturauflösung fehlschlagen, weil das ACR zu klein ist, oder weil im ACR die Divergenz nicht ausreichend verbreitert. Letzteres ist in Abbildung 5.6 verdeutlicht, wo die an der grobkristallinen Isotopenprobe bestimmten Korrelationslängen mit theoretischen Verläufen entsprechend dem Potenzgesetz für ξ verglichen werden. T_C wurde für die berechneten Verläufe zu 292,5 K vorgegeben. Es wird offensichtlich, dass für ausreichend kleine kritische Amplituden A die Divergenz der Korrelationslänge derart „zusammengestaucht“ werden kann, dass sie im Experiment übergangen wird. Aufgrund der kritischen Signaturen, die für beide Isotopenproben vorliegen (Maxima in Abbildung 4.21 und 5.8 weiter unten), werden solche Szenarien jedoch als unwahrscheinlich angesehen.

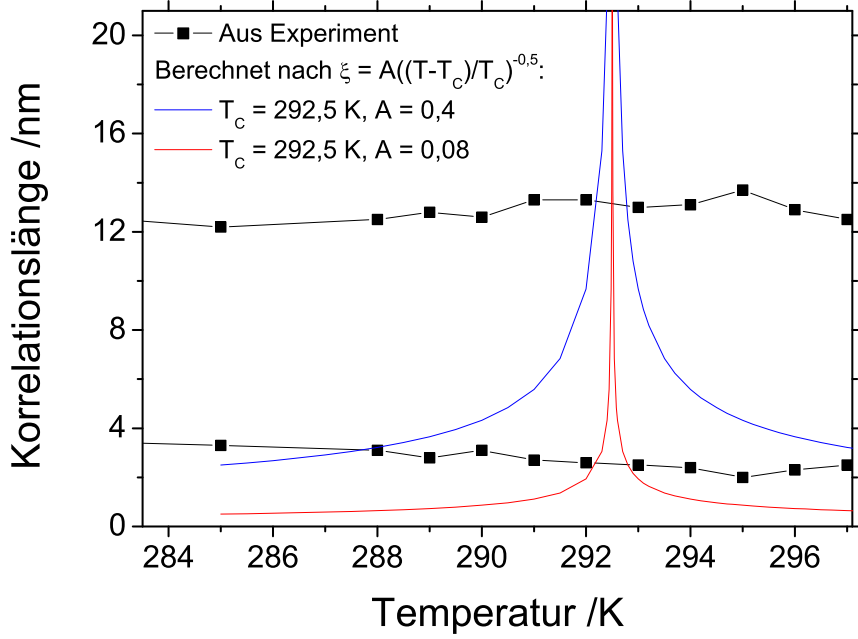


Abbildung 5.6: Vergleich der experimentell ermittelten Korrelationslängen der grobkristallinen ^{160}Gd -Probe mit theoretischen Verläufen. Die theoretischen Verläufe entsprechen dem Potenzgesetz der thermischen Korrelationslänge in der Gaußschen Näherung, $\xi = A|\varepsilon|^{-0.5}$, mit $T_C = 292,5\text{ K}$ und der kritischen Amplitude A wie angegeben. Die Auftragung der berechneten Kurven erfolgt zu Gunsten einer deutlichen Darstellbarkeit auf einem Temperaturbereich, der merklich größer als die vermutete Ausdehnung des asymptotisch kritischen Regimes ist.

Die Erfüllung quasielastischer Streuung im Sinne der quasistatischen Approximation

Ob die quasistatische Approximation gerechtfertigt und damit nach (2.39) die Messung der statischen Korrelationsfunktion möglich ist, kann durch einen Energievergleich abgeschätzt werden [151]. Die Approximation ist gerechtfertigt, wenn die charakteristische Energie E_C kritischer Fluktuation deutlich unter der Energie E der einfallenden Neutronen liegt. E_C kann abgeschätzt werden zu $E_C = k_B T_C (qa)^{5/2}$, mit dem Streuvektor q und dem interatomaren Abstand a . Mit $T_C = 293\text{ K}$, $q = 1\text{ nm}^{-1}$ und $a = 1\text{ Å}$ folgt als obere Abschätzung $E_C = 0,08\text{ meV}$. Mit einer deBroglie-Wellenlänge $\lambda = 11\text{ Å}$ der einfallenden Neutronen ergibt sich für deren Energie $E = \hbar^2 k^2 / 2m = 2\hbar^2 \pi^2 / \lambda^2 m = 0,68\text{ meV}$. E_C beträgt also im ungünstigsten Szenario etwa 12 % der Neutronenenergie. Der Anteil inelastischer Streubeiträge wird nach dieser Abschätzung daher zumindest als klein angesehen.

Eine alternative Herangehensweise zur qualitativen Untersuchung der Relevanz inelastischer Streuung wurde durch Messungen bei verschiedenen Wellenlängen λ verfolgt. Der

Grundgedanke dazu basiert auf dem magnetischen „Spin-only“-Streuquerschnitt in der Form [40]

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} = \frac{k'}{k} (\gamma r_0)^2 \sum_{\alpha\beta} \left[(\delta_{\alpha\beta} - \hat{q}_\alpha \hat{q}_\beta) \sum_{jl} \exp(i\vec{q}(\vec{R}_j - \vec{R}_l)) \langle \lambda | S_l^\alpha f(\vec{q}) | \lambda' \rangle \langle \lambda' | S_j^\beta f(\vec{q}) | \lambda \rangle \right]. \quad (5.11)$$

Die Nomenklatur aus dem Abschnitt 2.6.2 wurde hier verwendet⁴. In Anhang B wird gezeigt, dass nach diesem Ausdruck der elastische magnetische Streuquerschnitt unabhängig von der Neutronenwellenlänge sein sollte, der inelastische Streuquerschnitt im allgemeinen aber nicht. Die Messung des Streuquerschnitts bei verschiedenen Wellenlängen und sonst identischen Messbedingungen sollte also qualitativ zeigen, ob inelastische Beiträge eine Rolle spielen. An der grobkristallinen ^{160}Gd -Probe wurde dies bei einer Temperatur von 293 K verifiziert für $\lambda = 5,8 \text{ \AA}$ und $10,6 \text{ \AA}$. Die Streuquerschnitte sind in Abbildung 5.7 dargestellt. Bis auf die mit den beiden Wellenlängen verknüpften q -Bereiche unterscheiden sich die Streukurven augenscheinlich nur wenig. Intensitätsunterschiede werden aber durch die doppeltlogarithmische Auftragungsweise „verniedlicht“. Vergleicht man

⁴Durch die Bezeichnung der Zustände des Streuers vor und nach dem Streuprozess als $|\lambda\rangle$ und $|\lambda'\rangle$ ist keine Verknüpfung mit der Wellenlänge λ der einfallenden Neutronen beabsichtigt. Die verwendete Nomenklatur orientiert sich hier an der in der Literatur üblichen.

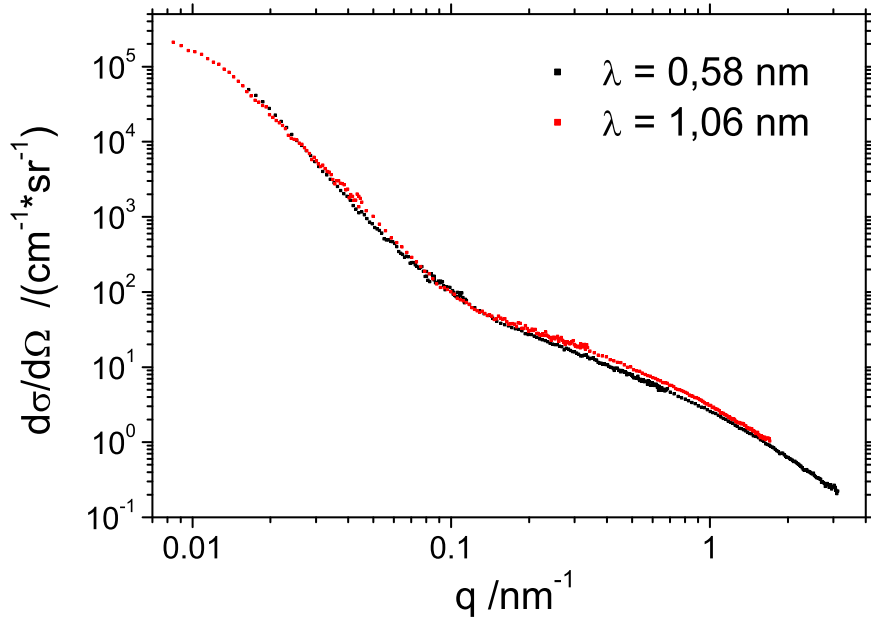


Abbildung 5.7: Vergleich der Streuquerschnitte der grobkristallinen ^{160}Gd -Probe bei $T = 293 \text{ K}$ und verschiedenen Wellenlängen λ der einfallenden Neutronen. Bei elastischer Streuung sollten die Streuquerschnitte bis auf den q -Bereich deckungsgleich sein.

Absolutwerte der Streuquerschnitte, ergeben sich relative Unterschiede von beispielsweise 14 % bei $q = 0,017 \text{ nm}^{-1}$ und 20 % bei $q = 1 \text{ nm}^{-1}$. Zur Angabe der Abweichungen wurde der Streuquerschnitt bei $5,8 \text{ \AA}$ als Referenzpunkt (100 %) angesetzt. Diese wellenlängenabhängigen Änderungen sind größer als der mittlere Messfehler von etwa 5 % und könnten von möglicherweise kleinen, aber dennoch messbaren inelastischen Streubeiträgen stammen. Die quasistatische Näherung kann also im vorliegenden Fall in ihrer Gültigkeit begrenzt sein.

Der zugängliche Streuvektorbereich

Genau wie der Temperaturbereich muss auch der untersuchte Streuvektorbereich der passende sein zur Beobachtung dominanter kritischer Streuung. Einerseits sollten die Streuvektoren in ihrem Betrag so klein wie möglich gewählt werden, da die Divergenz im Streuquerschnitt bei $q = 0$ und $T = T_C$ vorliegt. Andererseits will man keine Beiträge der Primärstrahlintensität wechselwirkungsfrei transmittierter Neutronen messen. In Annäherung von $q = 0$ sollte also ein Streuvektorbereich existieren, auf dem für eine ausreichend kleine reduzierte Temperatur ε kritische Streuung über alle anderen denkbaren Streubeiträge dominiert. Kann man diesen Messbereich nicht ausreichend annähern, können nicht-kritische Beiträge den Streuquerschnitt dominieren. Wie im Abschnitt 4.2 dargelegt, scheint letzteres der Fall zu sein für $q < 1,77 \text{ nm}^{-1}$ bei der nanokristallinen und $q < 0,177 \text{ nm}^{-1}$ bei der grobkristallinen Isotopenprobe (siehe Ausführungen zu Abbildung 4.21).

Ein Hinweis, dass bei weiter abnehmendem q jedoch wieder kritische Streuung dominieren könnte, geben die Streuquerschnitte der nanokristallinen Probe. Betrachtet man die aus Abbildung 4.22 bekannten Querschnitte bei den kleinsten realisierten Werten von q , so fällt auf, dass sie bei 293 K und 294 K ein neues Verhalten aufweisen im Sinn eines gegenüber den anderen Temperaturen deutlich stärkeren Anstiegs. Dies ist im linken Graphen der Abbildung 5.8 zu sehen. Gerade ein solcher Anstieg um eine ausgezeichnete Temperatur herum ist charakteristisch für kritische Streuung. Der beobachtete Anstieg überträgt sich zwangsläufig in ein Maximum der zu $q = 0$ extrapolierten Streuquerschnitte bei 294 K, das schon in Abbildung 4.25 vorgestellt wurde. Dieses Maximum könnte je nach dem weiteren Verlauf der Streuquerschnitte für $q \rightarrow 0$ in eine Divergenz übergehen. Auch die aus den Streukurven extrahierten Korrelationslängen nehmen schließlich ein Maximum um 294 K an, wenn man die Anpassung mit dem Ausdruck (2.44) auf einen Bereich kleinerer Streuvektoren beschränkt. Dies ist für den Fitbereich $0,033 \text{ nm}^{-1} < q < 0,262 \text{ nm}^{-1}$ im rechten Graph der Abbildung 5.8 dargestellt. Auch hier darf vermutet werden, dass das Maximum immer deutlicher wird, wenn Anpassungen auf Bereichen noch kleinerer Streuvektoren durchgeführt werden könnten.

Obwohl diese Signatur kritischer Streuung an der nanokristallinen ^{160}Gd -Probe mit einer Korngröße von $\langle D \rangle_{\text{vol}} = 21 \text{ nm}$ beobachtet wird, stimmt die zugehörige ausgezeichnete Temperatur interessanterweise gut mit der Phasenübergangstemperatur einkristallinen

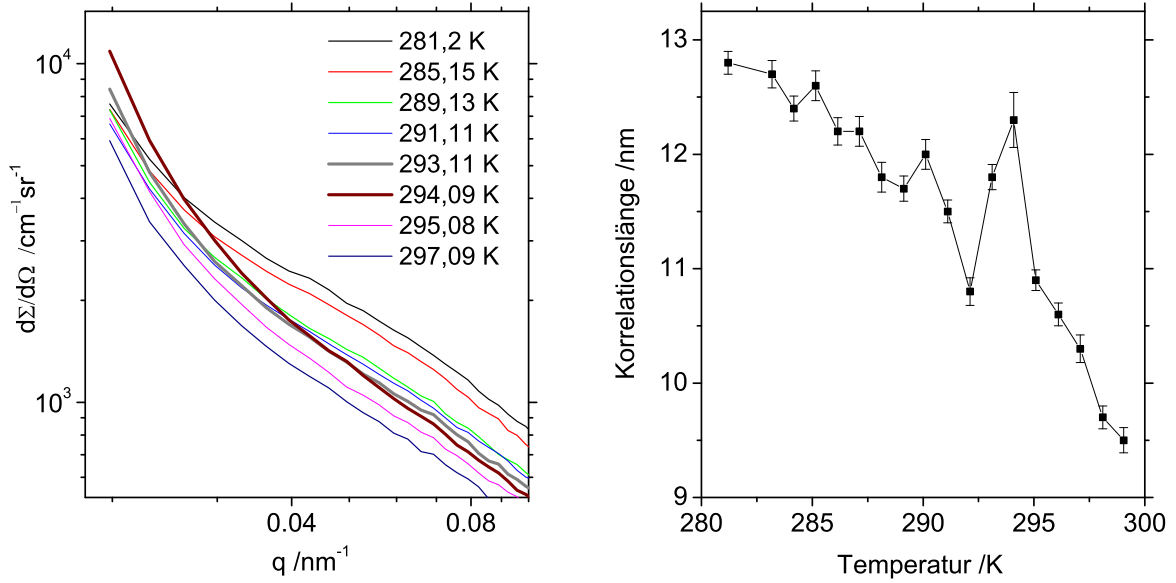


Abbildung 5.8: Links: Streuquerschnitte aus Abbildung 4.22 bei kleinen q . Die Streukurven bei etwa 293 K und 294 K zeigen einen deutlich stärkeren Anstieg als die anderen. Rechts: Korrelationslängen erhalten aus der Anpassung der Streuquerschnitte auf einem auf kleinere q beschränkten Fitbereich ($0,033 \text{ nm}^{-1} < q < 0,262 \text{ nm}^{-1}$). Die Anpassung erfolgte wieder entsprechend Gleichung (2.44) nach Abzug der Streukurve bei 328,58 K. Der starke Anstieg der Streuquerschnitte bei 293 K und 294 K überträgt sich in ein lokales Maximum der Korrelationslänge.

Gadoliniums überein. Dieses überraschende Ergebnis kann man verstehen, wenn man die Signatur den kritischen Fluktuationen im Inneren jedes einzelnen Kristallits zuschreibt. Bei bestimmten Temperaturen nahe des Einkristall- T_C sind die Spins im Korninneren kritisch korreliert über eine Länge kleiner gleich der Korngröße. Dies ist bei $\langle D \rangle_{\text{vol}} = 21 \text{ nm}$ erfüllt für die Werte der Korrelationslänge in Abbildung 5.8. Im Bild der T_C -Reduktion verursacht durch magnetische Verdünnung in den Korngrenzen (beispielsweise nach Gleichung (5.10)) „spüren“ diese Spinfluktuationen die Korngrenzen nicht. Erst wenn die Korrelationslänge über die Korngröße anwächst, wird die Korngrenzphase wahrgenommen und der Einfluss des magnetisch verdünnten Systems auf das kritische Verhalten kommt zum Tragen: Entsprechend dem Ausmaß an magnetischer Verdünnung stellt sich eine reduzierte globale Phasenübergangstemperatur des Systems ein, an der die Divergenz der kritischen Fluktuationen, der Suszeptibilität etc. nach möglicherweise abgeänderten Potenzgesetzen erfolgt. Demnach wird für die nanokristalline ^{160}Gd -Probe bei $T_C \approx 288 \text{ K}$ und Streuvektoren kleiner als den hier erreichten (unterhalb etwa 10^{-2} nm^{-1}) das Maximum im dann kritisch dominierten Streuquerschnitt und in der Korrelationslänge kritischer Spinfluktuationen erwartet. Die Position des bei kleinen q beobachteten Maximums von etwa 294 K wird also

nicht als Hinweis auf die Phasenübergangstemperatur verstanden.

Bei der grobkristallinen Isotopenprobe liegt an der unteren Grenze des vermessenen q -Bereichs keine so deutliche Signatur kritischer Streuung wie bei der nanokristallinen Probe vor. Lediglich die Extrapolation der Streuquerschnitte zu $q = 0$ läßt ein lokales Maximum erkennen (Abbildung 4.25). Dies mag seine Begründung in der Tatsache finden, dass das grobkristalline Gadolinium nicht zu so kleinen q hin gemessen wurde wie das nanokristalline, und dass ein deutlicher Anstieg der Streuquerschnitte bei der Phasenübergangstemperatur daher ausserhalb des Messbereichs erfolgt. Während der Messbereich bei der nanokristallinen Probe bis $0,02 \text{ nm}^{-1}$ reicht, endet der Bereich bei der grobkristallinen Probe bei $0,056 \text{ nm}^{-1}$. Darüber hinaus kann aber auch der Bereich nicht-kritischer Streuung im grobkristallinen Fall zu kleineren q hin ausgedehnt sein als im nanokristallinen.

Die letzten Abschnitte zusammenfassend kann festgehalten werden, dass mehrere Punkte gegeben sind, die die Beobachtung kritischer Streuung mit der Neutronenkleinwinkelstreuung verhindert oder zumindest erschwert. Dazu zählt die Möglichkeit nicht vernachlässigbarer inelastischer Streubeiträge, durch die die quasistatische Approximation nur teilweise gerechtfertigt ist. In diesem Fall misst der Neutronenstreuquerschnitt nicht streng die statische Korrelationsfunktion kritischer Spinfluktuationen. Zusätzlich scheint nur an den Rändern des SANS-typischen Streuvektorbereichs kritische Streuung vorzuliegen, auf dem Großteil des Bereichs hingegen nicht-kritische Streuung. Die Beobachtungen bei den kleinsten realisierten q vor allem im Fall der nanokristallinen Probe deuten aber darauf hin, dass dominante kritische Streuung für $q < 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$ beobachtet werden könnte, also unterhalb des mit SANS zugänglichen q -Bereichs. Aus den entsprechenden Streuquerschnitten sollte eine Korrelationslänge kritischer Fluktuationen abgeleitet werden können, die einen starken Anstieg hin zu einer bestimmten Temperatur, der Phasenübergangstemperatur T_C , zeigt. In Einklang mit den Ergebnissen der Magnetisierungsmessungen sollte dieser Anstieg nahe diesem T_C durch das Potenzgesetz (2.11) beschrieben werden mit einem kritischen Exponenten $\nu = 0,5$ entsprechend Tabelle 2.2.

Es stellt sich noch die Frage nach dem Ursprung der nicht-kritischen Streuung, die für grobkristallines Gadolinium unterhalb $q \approx 0,177 \text{ nm}^{-1}$ und für nanokristallines Gadolinium unterhalb $q \approx 1,77 \text{ nm}^{-1}$ auftritt. Diese Streuung ist durch eine mit zunehmender Temperatur monoton abfallende Streuintensität (Abbildung 4.21) und eine kaum temperaturabhängige Korrelationslänge charakterisiert (Abbildung 4.24). Das Temperaturverhalten der Streuintensität kann als Beleg dafür gewertet werden, dass die entsprechenden Streuquerschnitte von magnetischen Beiträgen dominiert sind, die mit Überschreiten des Phasenübergangs zu höheren Temperaturen schwächer werden. Einen Hinweis auf die Bedeutung der hier bestimmten Korrelationslängen geben SANS-Messungen bei Temperaturen deutlich unterhalb T_C an derselben nanokristallinen ^{160}Gd -Probe, wie sie in der vorliegenden Arbeit zur Verfügung stand. In Abbildung 5.9 sind die aus diesen Messungen extrahierten Korrelationslängen für 5 K, 78 K und 250 K in Abhängigkeit des angelegten Magnetfeldes aufgetragen [125]. Wichtig für den Vergleich mit den aus Nullfeldmessungen am Phasenübergang

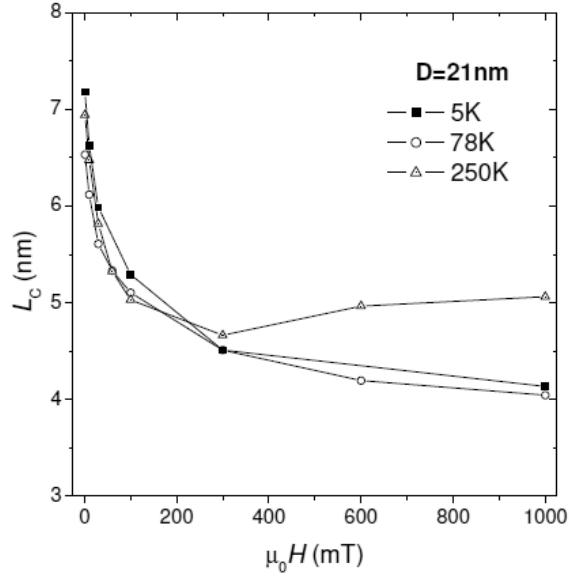


Abbildung 5.9: Korrelationslänge der Spinfehlorientierung der nanokristallinen ^{160}Gd -Probe in Abhängigkeit des Magnetfeldes und der Temperatur (aus [125]).

gewonnenen SANS-Resultaten sind die Daten bei verschwindendem angelegtem Magnetfeld. Dort liegt eine Korrelationslänge von etwa 7 nm vor, ohne dass sich dieser Wert deutlich mit der Temperatur ändert. Diese Korrelationslänge unterscheidet sich im Absolutwert nur wenig von der aus Abbildung 4.24, die am Phasenübergang derselben Probe bestimmt wurde. Auch eine nachfolgend variierte Analyse dieser Tieftemperatur-SANS-Experimente, bei der aus einer Anpassung der Spin-Korrelationsfunktion im Realraum *zwei* charakteristische Längen bestimmt wurden, ergeben bezüglich der Größenordnung vergleichbare Werte von $\xi_1 = 6$ nm und $\xi_2 = 26$ nm (beide aus Nullfelddaten) [125, 152]. ξ_1 wurde aufgrund seiner Größe der (statischen) Spinfehlorientierung zugeordnet, die mit der Korngrenzphase verknüpft ist, ξ_2 mit der magnetischen Unordnung, die aus der regellosen Anisotropie des Kristallitgefüges folgt (entsprechend dem Beitrag $\mathcal{H}_{\text{CRUA}}$ aus dem Hamiltonian (5.5)). Sowohl die Absolutwerte dieser Korrelationslängen, ihre Unabhängigkeit von der Temperatur über einen Bereich von 5 K bis 250 K, als auch die Tatsache, dass die magnetokristalline Anisotropie in Gadolinium über den Phasenübergang hinaus vorliegt [43], legen die Vermutung nahe, dass die entsprechenden statischen Spinkorrelationen auch am Phasenübergang noch realisiert sind und dort nicht-kritische Streubeiträge liefern, wie sie hier beobachtet wurden. Die aus den Anpassungen der SANS-Streuquerschnitte über den gesamten q -Bereich extrahierten Korrelationslängen sind also sehr wahrscheinlich den korrelierten Spinfehlorientierungen zuzuordnen, die der für poly- und nanokristallines Gadolinium charakteristischen, defektgesteuerten magnetischen Mikrostruktur entstammen.

Kapitel 6

Zusammenfassung und Ausblick

Die vorgestellte Arbeit befasst sich mit der Untersuchung des magnetischen Phasenübergangs in poly- und insbesondere nanokristallinem Gadolinium. Es sollte hauptsächlich untersucht werden, ob diese seltene Erde in dieser defektdominierten Form in das theoretische Konzept der Universalitätsklassen für Phasenübergänge zweiter Ordnung (kritische Phasenübergänge) eingeordnet werden kann. An den mittels Edelgaskondensation hergestellten Proben wurden neben den Methoden zur Charakterisierung der Mikrostruktur vor allem drei Arten von Experimenten vorgenommen, um Aussagen über das kritische Verhalten treffen zu können: Hochfeldmagnetisierungsmessungen („Magnetisierungsisothermen“) mit angelegten Feldern bis zu 9 Tesla, Messungen der magnetischen Anfangssuszeptibilität in Form der AC-Suszeptibilität hochaufgelöst in der Temperatur sowie temperaturabhängige Neutronenkleinwinkelstreuung im Nullfeld.

Magnetisierungsmessungen (Hochfeld- wie Suszeptibilitätsmessungen) wurden an vier Proben durchgeführt, einer grobkristallinen und drei nanokristallinen Proben, letztere teilweise mit geringen Mengen Wismut versetzt zur Korngrößenreduktion. Die Proben waren scheibenförmig bis auf die Probe mit der kleinsten Korngröße von $\langle D \rangle_{\text{vol}} = 9,5 \text{ nm}$, welche als länglicher Quader vorlag („stabförmig“) zur Minimierung von Entmagnetisierungseffekten. Die Magnetisierungsmessungen ergeben für alle vier Proben eine Mean-Field- oder Mean-Field-ähnliche Beschreibung des Phasenübergangs:

Die Magnetisierungsisothermen lassen sich über den gesamten oder zumindest weite Feldbereiche mit magnetischen Mean-Field-Zustandsgleichungen beschreiben, was im sogenannten Arrott-Belov-Kouvel-Plot (inverser Arrott-Plot) dargestellt werden kann. Nahe der aus diesen Plots gewonnenen Abschätzungen für die Phasenübergangstemperatur T_C findet sich in der Anfangssuszeptibilität jeder Probe ein Bereich, der durch ein Potenzgesetz beschrieben werden kann, wie es für den Phasenübergang zweiter Ordnung in einem Mean-Field Bild gilt. Konkret manifestiert sich dieses Bild in der Suszeptibilität über einen Wert des kritischen Exponenten γ nahe 1. Bei der Analyse der Suszeptibilität kam eine sogenannte Range-of-fit-Analyse zum Einsatz, die in der hier verwendeten Form ein sehr genaues Maß

für T_C sowie eine Ausdehnung des asymptotisch kritischen Regimes angibt. Dieses bezüglich der Übergangstemperaturen und der Mean-Field-Beschreibung über zwei Messmethoden und vier Proben konsistente Bild spricht für einen Phasenübergang zweiter Ordnung in poly- und nanokristallinem Gadolinium. Dieses Ergebnis wird nicht beeinflusst durch die Entmagnetisierungskorrektur, die im Zusammenhang mit den Magnetisierungsisothermen durchgeführt wird. Zusätzlich kann der Einfluss einer Korrektur zur Berücksichtigung der Probenporosität als vernachlässigbar angesehen werden.

Das Mean-Field-Ergebnis ist zunächst vielversprechend hinsichtlich der Einordnung des Systems in eine bekannte Universalitätsklasse, letzten Endes erscheinen die in Frage kommenden Klassen (uniaxial dipolarer Ferromagnet mit und ohne regellose Austauschkopplung und die reine Mean-Field-Theorie des Phasenübergangs) jedoch aufgrund unterschiedlicher physikalischer Gesichtspunkte als ungeeignet: Durch das mit abnehmender Korngröße anwachsende asymptotisch kritische Regime, die im Material vorliegende regellose Anisotropie, Hinweise auf ein Crossover-Verhalten zumindest in mikrokristallinem Gadolinium und schließlich auch eine unterstützende Sachlage in der einschlägigen Literatur bietet sich die Interpretation des Mean-Field-Ergebnisses in Gestalt einer Universalitätsklasse an, die so noch nicht theoretisch beschrieben wurde. Diese vorgeschlagene, neuartige Universalitätsklasse wird entsprechend den Hauptcharakteristika des hier untersuchten Materials als die des verdünnten, dipolaren Ferromagneten mit korreliert regelloser Anisotropie bezeichnet.

Die Neutronenkleinwinkelstreuexperimente (SANS) wurde an zwei zur Verfügung gestellten Gadolinium-Proben des ^{160}Gd -Isotops durchgeführt. Anzeichen kritischer Streuung sind gegeben und an der nanokristallinen Isotopenprobe werden Hinweise auf kritisch korrelierte Spinfluktuationen beobachtet, die im Inneren der Kristallite erfolgen. Die Schlussfolgerung aus den Magnetisierungsmessungen kann aber nicht untermauert werden, da der Großteil der Streuintensität nicht-kritischen Ursprungs scheint. Dominante kritische Streuung, aus deren Analyse weitere Informationen über das kritische Verhalten folgen, werden für die beiden verwendeten Proben vor allem bei Streuvektoren unterhalb des mit SANS zugänglichen Bereichs vermutet.

Zur weiteren Bestätigung des Mean-Field-Bildes eines kritischen Phasenübergangs in nanokristallinem Gadolinium wären Messungen mit anderen Methoden wünschenswert, um Werte für weitere kritische Exponenten zu erhalten. Ziel sollte es sein, mit einem ausreichenden Satz an Exponenten die Gültigkeit der Skalenrelationen zwischen ihnen zu verifizieren. Gleiches sollte für die kritischen Amplituden geschehen, um das universelle kritische Amplitudenverhältnis zu bestimmen. Sowohl für die Skalenrelationen als auch zur Berechnung eines kritischen Amplitudenverhältnisses müssen drei Exponenten bzw. drei Amplituden bekannt sein. In dieser Arbeit wurden die kritischen Exponenten γ und δ der Suszeptibilität und der kritischen Isotherme behandelt. Den Exponenten β der spontanen Magnetisierung könnte man möglicherweise mit Myonenspinrotation ermitteln. Dazu wären im Gegensatz zur Neutronenstreuung auch Gd -Proben mit natürlicher Isotopenzusammensetzung geeignet. Das heißt es könnten direkt die für diese Arbeit mittels Magnetometrie analysierten Proben verwendet werden. Wesentlicher Nachteil jedoch von Methoden, die ausschließlich

in Großforschungseinrichtungen durchgeführt werden können, ist im Zusammenhang mit kritischen Phänomenen die knappe Messzeit. Sie steht in Konflikt mit der Suche nach dem für den Phasenübergang relevanten Temperaturbereich und der notwendigen hohen Temperaturauflösung. An den hier vorgestellten Proben wurde zwar ein robustes Maß für T_C ermittelt, dieses ist jedoch auch stets von der gerätespezifischen Temperaturgenauigkeit beeinflusst. Bei Untersuchung derselben Proben mit einer neuen Messmethode in einer neuen Probenumgebung wären daher wieder gewisse Toleranzen auf die ermittelten Wert der Phasenübergangstemperaturen zu geben und entsprechend Zeit für die „ T_C -Suche“ zu veranschlagen. Eine Labormethode im „kleinen“ Maßstab wie die Kalorimetrie würde sich daher eher anbieten für weitere Untersuchungen. Die für diese Arbeit entwickelte Vorgehensweise bei der Range-of-fit-Analyse der Suszeptibilität könnte dabei eins zu eins auf entsprechende Daten angewendet werden. Ideal wären verschiedene Messmethoden, die sich derselben Probenumgebung bedienen.

Zur möglichen Beobachtung dominanter kritischer magnetischer Streuung wären USANS-Messungen (**U**ltra **S**mall **A**ngle **N**eutron **S**cattering) interessant. Damit können Streuvektoren erreicht werden, die unterhalb des mit konventioneller SANS zugänglichen Bereichs liegen (typischerweise $10^{-4} - 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$). Solche Messungen sind in der Regel langwierig und würden im Falle des magnetischen Phasenübergangs in Gadolinium die realisierbaren Messzeiten sprengen. Interessanter wäre die Untersuchung von dotiertem nanokristallinen ^{160}Gd mit konventioneller SANS. Durch Verwendung von Wismut kann wie gezeigt die Korngröße auf unter $\langle D \rangle_{\text{vol}} = 10 \text{ nm}$ reduziert werden. Die mit abnehmender Korngröße erhöhte strukturelle Defektdichte verstärkt die Unordnung im Spinsystem, so dass mit der verringerten Korrelationslänge der Mikrostruktur auch die Korrelationslänge der statischen Spinfehlorientierungen reduziert werden könnte. Bei einer verringerten Korrelationslänge der defektinduzierten Spinfehlorientierung, die hier als Ursache für die nicht-kritische Streuintensität vermutet wird, sollten die nicht-kritischen Streubeiträge dann auch zu höheren Werten des Streuvektors schieben. Diese Verschiebung würde den mittels SANS sichtbaren Bereich dominanter kritischer Streuung ausdehnen. Der Anstieg der Streuintensität, der sich bei der nanokristallinen ^{160}Gd -Probe bei den kleinsten q und $T = 293 - 294 \text{ K}$ andeutet, würde sich dann auf einen größeren q -Bereich ausdehnen und eine vernünftige Auswertung hinsichtlich der Korrelationslängen kritischer Spinfluktuationen gestatten. Damit könnte die SANS eine Bestätigung für einen kritischen Phasenübergang in nanokristallinem Gadolinium geben, wie er aus den Magnetisierungsmessungen abgeleitet wurde. Um die Gültigkeit der statischen Approximation zu verbessern, sollten Neutronen möglichst geringer Wellenlänge gewählt werden. Mit abnehmender Wellenlänge verschiebt sich jedoch der Messbereich der Streuvektoren wieder zu höheren Werten, was in Konflikt mit der möglichen Beobachtung dominanter kritischer Streuung bei kleinsten q steht. Einen dahingehend guten Kompromiss für die Wellenlänge der einfallenden Neutronen zu finden, wäre eine weitere Herausforderung zukünftiger Messungen.

Zur Vorbereitung solcher SANS-Experimente ist eine gute Abschätzung der Phasenübergangstemperatur angebracht. Jegliche thermodynamische Größen verbreitern bei sehr kleinen Korngrößen aber stark, wie die Messungen der spezifischen Wärme und der Anfangssuszeptibilität zeigen. Dadurch sollten grobe T_C -Abschätzungen anhand eines Ma-

ximums einer Messgröße oder der Methode aus Abbildung 4.20 kritisch hinterfragt werden, vor allem in Anbetracht des Befundes, dass verschiedene Methoden zu stark voneinander abweichenden Abschätzungen führen können (siehe Probe 4 aus Absatz 4.1). Basierend auf den vorgestellten Ergebnissen bietet der Arrott-Belov-Kouvel-Plot der Magnetisierungsisothermen jedoch eine entsprechend den vorliegenden Ergebnissen fundierte und leicht realisierbare Methode der T_C -Abschätzung für Gadolinium, die sich als Ausgangspunkt für weitere Untersuchungen anbietet.

Literaturverzeichnis

- [1] K. G. Wilson, The renormalization group and critical phenomena, *Rev. Mod. Phys.* **55**, 583–600 (1983).
- [2] M. E. Fisher, The theory of equilibrium critical phenomena, *Rep. Prog. Phys.* **30**, 615–730 (1967).
- [3] W. Greiner, L. Neise und H. Stöcker, *Thermodynamik und statistische Mechanik*, Verlag Harri Deutsch, 2. Aufl. (1993).
- [4] R. B. Griffiths, Dependence of critical indices on a parameter, *Phys. Rev. Lett.* **24**, 1479–1482 (1970).
- [5] R. B. Griffiths und J. C. Wheeler, Critical points in multicomponent systems, *Phys. Rev. A* **2**, 1047–1064 (1970).
- [6] S. Ma, *Modern theory of critical phenomena*, Westview Press (2000).
- [7] K. Baberschke, M. Farle und M. Zomack, The ferromagnetic order and the critical exponent γ of Gd monolayers and thin films on W(110), *Appl. Phys. A* **44**, 13–18 (1987).
- [8] M. Farle, K. Baberschke, U. Stetter, A. Aspelmeier und F. Gerhardter, Thickness-dependent Curie temperature of Gd(0001)/W(110) and its dependence on the growth conditions, *Phys. Rev. B* **47**, 11571–11574 (1993).
- [9] M. Gajdzik, T. Trappmann, C. Sürgers und H. v. Löhneysen, Morphology and magnetic properties of submonolayer Gd films, *Phys. Rev. B* **57**, 3525–3530 (1998).
- [10] H. Lutz, P. Scoboria, J. E. Crow und T. Mihalisin, Effects of finite size on critical phenomena: The resistivity anomaly in Ni films, *Phys. Rev. B* **18**, 3600–3612 (1978).
- [11] F. Huang, J. Mankey, M. T. Kief und R. F. Willis, Finite-size scaling behavior of ferromagnetic thin films, *J. Appl. Phys.* **73**, 6760–6762 (1993).

- [12] E. E. Fullerton, K. T. Riggs, C. H. Sowers, S. D. Bader und A. Berger, Suppression of biquadratic coupling in Fe/Cr(001) superlattices below the Néel transition of Cr, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 330–333 (1995).
- [13] T. Ambrose und C. L. Chien, Finite-size effects and uncompensated magnetization in thin antiferromagnetic CoO layers, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 1743–1746 (1996).
- [14] E. Weschke, H. Ott, E. Schierle, C. Schüßler-Langeheine, D. V. Vyalikh, G. Kaindl, V. Leiner, M. Ay, T. Schmitte, H. Zabel und P. J. Jensen, Finite-size effect on magnetic ordering temperatures in long-period antiferromagnets: Holmium thin films, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 157204 (2004).
- [15] D. H. Ryan, *Recent progress in random magnets*, World Scientific Publishing, 1. Aufl. (1992).
- [16] K. J. Kurzydowski und B. Ralph, *The quantitative description of the microstructure of materials*, CRC Press (1995).
- [17] R. Kruk, M. Ghafari, H. Hahn, D. Michels, R. Birringer, C. E. Krill III, R. Kmieć und M. Marszałek, Grain-size-dependent magnetic properties of nanocrystalline Gd, *Phys. Rev. B* **73**, 054420 (2006).
- [18] T. Schrefl, J. Fidler und H. Kronmüller, Remanence and coercivity in isotropic nanocrystalline permanent magnets, *Phys. Rev. B* **49**, 6100 (1994).
- [19] G. Herzer, M. Vazquez, M. Knobel, A. Zhukov, T. Reininger, H. A. Davies, R. Grössinger und J. L. Sanchez Ll., Round table discussion: Present and future applications of nanocrystalline magnetic materials, *J. Magn. Magn. Mater.* **294**, 252–266 (2005).
- [20] D. Sellmyer und R. Skomski (Hg.), *Advanced magnetic nanostructures*, Springer, New York (2006).
- [21] R. Harris, M. Plischke und M. J. Zuckermann, New model for amorphous magnetism, *Phys. Rev. Lett.* **31**, 160–162 (1973).
- [22] A. Aharony, Critical behaviour of amorphous magnets, *Phys. Rev. B* **12**, 1038–1048 (1975).
- [23] R. A. Pelcovits, E. Pytte und J. Rudnick, Spin-Glass and ferromagnetic behavior induced by random uniaxial anisotropy, *Phys. Rev. Lett.* **40**, 476–479 (1978).
- [24] J. H. Chen und T. C. Lubensky, Mean field and epsilon-expansion study of spin glasses, *Phys. Rev. B* **16**, 2106–2114 (1977).
- [25] R. Fisch, Phase transitions in random-anisotropy magnets, *Phys. Rev. B* **41**, 11705 (1990).

- [26] M. Dudka, R. Folk und Y. Holovatch, Critical properties of random anisotropy magnets, *Journ. Magn. Magn. Mat.* **294**, 305–329 (2005).
- [27] A. Aharony, Critical phenomena in systems with random anisotropies, *Journ. Magn. Magn. Mat.* **31**, 1432 (1982).
- [28] A. Aharony und E. Pytte, Infinite susceptibility phase in random uniaxial anisotropy magnets, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 1583 (1980).
- [29] R. Fisch, Infinite susceptibility phase in planar random-anisotropy magnets, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 2041 (1991).
- [30] E. M. Chudnovsky und R. A. Serota, Amorphous magnets with small random anisotropy, *J. Phys. C* **16**, 4181–4190 (1983).
- [31] E. M. Chudnovsky, Magnetic properties of amorphous magnets, *J. Appl. Phys.* **64**, 5770–5775 (1988).
- [32] M. E. Fisher und A. E. Ferdinand, Interfacial, boundary, and size effects at critical points, *Phys. Rev. Lett.* **19**, 169–172 (1967).
- [33] C. Tsallis, R. B. Stinchcombe und B. Buck, Critical properties of the D=3 bond-mixed quantum Heisenberg ferromagnet, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **17**, 301 (1984).
- [34] R. Folk, Y. Holovatch und T. Yavors’kii, Critical exponents of a three-dimensional weakly diluted quenched Ising model, *Physics-Uspekhi* **46**, 169–191 (2003).
- [35] M. Fähnle, Thermodynamische Eigenschaften ungeordneter ferromagnetischer Systeme, Habilitationsarbeit, Univ. Stuttgart (1984).
- [36] A. B. Harris, Effect of random defects on the critical behaviour of Ising models, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **7**, 1671–1692 (1974).
- [37] A. L. Korzhenevskii, K. Herrmanns und W. Schirmacher, Second-order phase transition in crystals with long-range correlated quenched defects, *Phys. Rev. B* **53**, 14834–14842 (1996).
- [38] A. L. Korzhenevskii, H.-O. Heuer und K. Herrmanns, Percolative phase transition in a disordered Ising model with finite disorder correlation length, *J. Phys. A: Math. Gen.* **31**, 927–950 (1998).
- [39] A. L. Korzhenevskii, K. Herrmanns und H.-O. Heuer, Inhomogeneous ground state and the existence of two length scales near phase transitions in real solids, *Europhys. Lett.* **45**, 195–200 (1999).
- [40] M. F. Collins, *Magnetic critical scattering*, Oxford University Press, 1. Aufl. (1989).

- [41] S. Legvold, *Ferromagnetic Materials*, Bd. 1, Kap. Rare Earth Metals and Alloys, S. 183–295, North-Holland Publishing Company, Amsterdam (1980).
- [42] T. Moriya, *Spin fluctuations in itinerant electron magnetism*, Springer-Verlag, Berlin (1985).
- [43] C. D. Graham, Some magnetic properties of Gd single crystals, *J. Appl. Phys.* **34**, 1341 (1963).
- [44] D. J. W. Geldart, P. Hargraves, N. M. Fujiki und R. A. Dunlap, Anisotropy of the critical magnetic susceptibility of gadolinium, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 2728 (1989).
- [45] M. Colarieti-Tosti, S. I. Simak, R. Ahuja, L. Nordström, O. Eriksson, D. Aber, S. Edvardsson und M. S. S. Brooks, Origin of magnetic anisotropy of Gd metal, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 157201 (2003).
- [46] D. Michels, C. E. Krill III und R. Birringer, Grain-size-dependent Curie transition in nanocrystalline Gd: the influence of interface stress, *J. Magn. Magn. Mater.* **250**, 203 (2002).
- [47] C. G. Granqvist und R. A. Buhrman, Ultrafine metal particles, *J. Appl. Phys.* **47**, 2200 (1976).
- [48] R. Birringer, H. Gleiter, H.-P. Klein und P. Marquardt, Nanocrystalline materials - An approach to a novel solid structure with gas-like disorder ?, *Phys. Lett.* **102A**, 365–369 (1984).
- [49] A. Michels, F. Döbrich, M. Elmas, A. Ferdinand, J. Markmann, M. Sharp, H. Eckertlebe, J. Kohlbrecher und R. Birringer, Spin structure of nanocrystalline gadolinium, *Europhys. Lett.* **81**, 66003 (2008).
- [50] S. Srinath und S. Kaul, Static universality class for gadolinium, *Phys. Rev. B* **60**, 12166–12176 (1999).
- [51] S. Srinath, S. Kaul und H. Kronmüller, Observation of isotropic dipolar to uniaxial dipolar crossover in gadolinium, *Phys. Rev. B* **59**, 1145–1151 (1999).
- [52] G. Bednarz, D. J. W. Geldart und M. A. White, Heat capacity of gadolinium near the Curie temperature, *Phys. Rev. B* **47**, 14247 (1993).
- [53] S. Henneberger, E. Frey, P. G. Maier, F. Schwabl und G. M. Kalvius, Critical dynamics of a uniaxial and dipolar ferromagnet, *Phys. Rev. B* **60**, 9630–9649 (1999).
- [54] A. T. Hindmarch und B. J. Hickey, Direct experimental evidence for the Rudermann-Kittel-Kasuya-Yosida interaction in rare-earth metals, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 116601 (2003).

- [55] C. Santos, W. Nolting und V. Eyert, Ferromagnetism and temperature-dependent electronic structure of hcp gadolinium, *Phys. Rev. B* **69**, 214412 (2004).
- [56] A. Aharony und M. E. Fisher, Critical behavior of magnets with dipolar interactions. I. Renormalization group near four dimensions, *Phys. Rev. B* **8**, 3323–3341 (1973).
- [57] M. E. Fisher und A. Aharony, Dipolar interactions at ferromagnetic critical points, *Phys. Rev. Lett.* **30**, 559–562 (1973).
- [58] A. D. Bruce und A. Aharony, Critical exponents of ferromagnets with dipolar interactions: Second-order ϵ expansion, *Phys. Rev. B* **10**, 2078–2087 (1974).
- [59] E. Frey und F. Schwabl, Renormalized field-theory for the static crossover in isotropic dipolar ferromagnets, *Phys. Rev. B* **43**, 833–841 (1991).
- [60] A. Aharony, Critical behavior of magnets with dipolar interactions. V. Uniaxial magnets in d dimensions, *Phys. Rev. B* **8**, 3363–3370 (1973).
- [61] E. Brézin und J. Zinn-Justin, Critical behavior of uniaxial systems with strong dipolar interactions, *Phys. Rev. B* **13**, 251–254 (1976).
- [62] K. Ried, Y. Millev, M. Fähnle und H. Kronmüller, Phase transitions in ferromagnets with dipolar interactions and uniaxial anisotropy, *Phys. Rev. B* **51**, 15229–15249 (1995).
- [63] J. R. Cullen, The nature of magnetic order in amorphous random-axis systems, *Journ. Magn. Magn. Mat.* **73**, 167–170 (1988).
- [64] A. Aharony, New singularities in the critical behavior of random Ising models at marginal dimensionalities, *Phys. Rev. B* **13**, 2092 (1976).
- [65] P. Beauvillain, J. Seiden und I. Laursen, Unusual critical behavior of the diluted uniaxial dipolar ferromagnet $LiTb_{0.3}Y_{0.7}F_4$, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 1362 (1980).
- [66] P. Beauvillain, C. Chappert, J. P. Renard, J. Seiden und I. Laursen, Critical behavior and high-temperature susceptibilities of the randomly-diluted uniaxial dipolar ferromagnets $LiTb_xY_{1-x}F_4$, *Journ. Magn. Magn. Mat.* **31**, 1103–1104 (1983).
- [67] R. Liebmann, B. Schaub und H. G. Schuster, Crossover behaviour in random uniaxial ferromagnets with dipolar interactions, *Z. Phys. B* **37**, 69–73 (1980).
- [68] H. G. Schuster, Phase transitions in random uniaxial systems with dipolar interactions, *Z. Phys. B* **27**, 251–259 (1977).
- [69] D. Michels, *Der Einfluss der Nanokristallinität auf den ferro-paramagnetischen Phasenübergang: Eine Fallstudie an nanokristallinem Gadolinium*, Dissertation, Univ. des Saarlandes (2005).

- [70] S. Blundell, *Magnetism in condensed matter*, Oxford University Press, 1. Aufl. (2001).
- [71] L. P. Kadanoff, *Phase transitions and critical phenomena*, Bd. 5A, Kap. 1 - Scaling, universality and operator algebras, S. 1–34, Academic Press Inc., London (1976).
- [72] K. G. Wilson und J. Kogut, The renormalization group and the ϵ expansion, *Phys. Rep.* **12**, 75–200 (1974).
- [73] L. Onsager, Crystal statistics. I. A two-dimensional model with an order-disorder transition, *Phys. Rev.* **65**, 117 (1944).
- [74] B. I. Halperin und P. C. Hohenberg, Scaling laws for dynamic critical phenomena, *Phys. Rev.* **177**, 952 (1969).
- [75] P. C. Hohenberg und B. I. Halperin, Theory of dynamic critical phenomena, *Rev. Mod. Phys.* **49**, 435 (1977).
- [76] J. S. Kouvel und M. E. Fisher, Detailed magnetic behavior of Nickel near its Curie Point, *Phys. Rev.* **136**, A1626 (1964).
- [77] A. Aharony und P. C. Hohenberg, Universal relations among critical amplitudes, *Physica B* **86**, 611–612 (1977).
- [78] J. M. D. Coey, *Magnetism and magnetic materials*, Cambridge University Press (2010).
- [79] M. J. George und J. J. Rehr, Two-series approach to partial differential approximants: three-dimensional Ising models, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 2063–2066 (1984).
- [80] G. A. J. Baker, B. G. Nickel und D. I. Meiron, Critical indices from perturbation analysis of the Callan-Symanzik equation, *Phys. Rev. B* **17**, 1365–1374 (1978).
- [81] Ferer und Hamid-Aidinejad, Three-dimensional Heisenberg ferromagnet: A series investigation, *Phys. Rev. B* **34**, 6481–6486 (1986).
- [82] C. Domb und M. S. Green (Hg.), *Phase transitions and critical phenomena*, Bd. 6, Academic Press Inc., London (1976).
- [83] M. Fisher, The renormalization group in the theory of critical behavior, *Rev. Mod. Phys.* **46**, 597–616 (1974).
- [84] A. Pelissetto und E. Vicari, Critical phenomena and renormalization-group theory, *Phys. Rep.* **368**, 549–727 (2002).
- [85] M. Fisher, Renormalization group theory: Its basis and formulation in statistical physics, *Rev. Mod. Phys.* **70**(2), 653–681 (1998).

- [86] K. G. Wilson, Renormalization group and critical phenomena 1. Renormalization group and the Kadanoff scaling picture, *Phys. Rev. B* **4**, 3174–3183 (1971).
- [87] K. G. Wilson, Renormalization group and critical phenomena 2. Phase-space cell analyses of critical behavior, *Phys. Rev. B* **4**, 3184–3205 (1971).
- [88] A. D. Bruce, Susceptibility crossover in dipolar ferromagnets, *J. Phys. C* **10**, 419–433 (1977).
- [89] T. Nattermann und S. Trimper, Influence of dipolar interaction in critical behaviour, *J. Phys. C* **9**, 2589–2600 (1976).
- [90] A. I. Larkin und D. E. Khmel'nitskii, Phase transition in uniaxial ferroelectrics, *Sov. Phys.-JETP* **29**, 1123–1128 (1969).
- [91] E. Riedel und F. Wegner, Scaling approach to anisotropic magnetic systems statics, *Z. Phys.* **225**, 195–215 (1969).
- [92] J. Brinkmann, R. Courths und H. J. Guggenheim, Logarithmic corrections to the critical behavior of uniaxial, ferromagnetic TbF_3 , *Phys. Rev. Lett.* **40**, 1286–1289 (1978).
- [93] J. Kötzler und G. Eiselt, Thermodynamic critical amplitudes in the dipolar critical region of a uniaxial ferromagnet, *Phys. Lett.* **58**, 69–72 (1976).
- [94] J. Als-Nielsen, L. M. Holmes und H. J. Guggenheim, Wave-vector-dependent susceptibility at $T > T_C$ in a dipolar Ising ferromagnet, *Phys. Rev. Lett.* **32**, 610–613 (1974).
- [95] G. Ahlers, A. Kornblit und H. J. Guggenheim, Logarithmic corrections to the Landau specific heat near the Curie temperature of the dipolar Ising Ferromagnet $LiTbF_4$, *Phys. Rev. Lett.* **34**, 1227–1230 (1975).
- [96] E. Frey und F. Schwabl, Renormalized field-theory for the static crossover in uniaxial dipolar ferromagnets, *Phys. Rev. B* **42**, 8261–8272 (1990).
- [97] R. Frowein, J. Kötzler, B. Schaub und H. G. Schuster, Crossover to mean-field behavior at marginal dimensionality, *Phys. Rev. B* **25**, 4905 (1982).
- [98] H. E. Nigh, S. Legvold und F. H. Spedding, Magnetization and electrical resistivity of gadolinium single crystals, *Phys. Rev.* **132**, 1092 (1963).
- [99] G. Will, R. Nathans und H. A. Alperin, Neutron diffraction investigation of a gadolinium single crystal, *J. Appl. Phys.* **35**, 1045 (1964).
- [100] J. W. Cable und E. O. Wollan, Neutron diffraction study of the magnetic behavior of gadolinium, *Phys. Rev.* **165**, 733 (1968).

- [101] W. D. Corner und B. K. Tanner, The easy direction of magnetization in gadolinium, *J. Phys. C* **9**, 627 (1976).
- [102] A. Schenck und F. N. Gygax, *Handbook of magnetic materials*, Bd. 9, Kap. 2 - Magnetic materials studied by muon spin rotation spectroscopy, S. 57–286, Elsevier Science (1995).
- [103] N. M. Fujiki, K. De’Bell und D. J. W. Geldart, Lattice sums for dipolar systems, *Phys. Rev. B* **36**, 8512–8516 (1987).
- [104] J. M. D. Coey, V. Skumryey und K. Gallagher, Is gadolinium really ferromagnetic ?, *Nature* **401**, 35 (1999).
- [105] S. Kaul und S. Srinath, Gadolinium: A helical antiferromagnet or a collinear ferromagnet, *Phys. Rev. B* **62**, 1114–1117 (2000).
- [106] S. Kaul, Static critical phenomena in ferromagnets with quenched disorder, *J. Magn. Magn. Mater.* **53**, 5–53 (1985).
- [107] D. J. W. Geldart, K. De’Bell, J. Cook und M. J. Laubitz, Dipole-dipole interactions and the critical resistivity of gadolinium, *Phys. Rev. B* **35**, 8876–8879 (1987).
- [108] S. L. Ginzburg, Effect of large-scale inhomogeneities on second-order phase transitions, *Sov. Phys.-JETP* **46**, 1029 (1977).
- [109] A. Weinrib und B. I. Halperin, Critical phenomena in systems with long-range correlated quenched disorder, *Phys. Rev. B* **27**, 413 (1983).
- [110] R. Z. Bariev, Critical properties of a system near a defect of „fractional“ dimensionality, *Sov. Phys.-JETP* **67**, 2170 (1988).
- [111] J. P. Hirth und J. Lothe, *Theory of dislocations*, Krieger Publishing (1991).
- [112] A. P. Sutton und R. W. Baluffi, *Interfaces in crystalline materials*, Clarendon Press (1995).
- [113] J. R. Cullen, Effect of dipolar coupling on the magnetism of disordered solids, *Journ. Appl. Phys.* **61**, 4413–4415 (1987).
- [114] Y. Imry und S. K. Ma, Random-field instability of the ordered state of continuous symmetry, *Phys. Rev. Lett.* **21**, 1399–1401 (1975).
- [115] E. Callen, Y. J. Liu und J. R. Cullen, Initial magnetization, remanence, and coercivity of the random anisotropy amorphous ferromagnet, *Phys. Rev. B* **16**, 263–270 (1977).
- [116] G. Herzer, *Handbook of magnetic materials*, Bd. 10, Kap. 3 - Nanocrystalline soft magnetic alloys, S. 415–462, Elsevier Science (1997).

- [117] T. Springer, *Vorlesungsmanuskripte 27. IFF Ferienkurs: Streumethoden zur Untersuchung kondensierter Materie*, Kap. A1 - Einleitung und Überblick, Forschungszentrum Jülich GmbH (1996).
- [118] W. Schilling, *Vorlesungsmanuskripte 27. IFF Ferienkurs: Streumethoden zur Untersuchung kondensierter Materie*, Kap. C5 - Diffuse Streuung an Kristallen mit Fehlordnung, Forschungszentrum Jülich GmbH (1996).
- [119] H.-G. Haubold, *Vorlesungsmanuskripte 27. IFF Ferienkurs: Streumethoden zur Untersuchung kondensierter Materie*, Kap. C6 - Einführung in die Röntgenkleinwinkelstreuung, Forschungszentrum Jülich GmbH (1996).
- [120] G. L. Squires, *Introduction to the theory of thermal neutron scattering*, Dover Publications, 1. Aufl. (1978).
- [121] J. Als-Nielsen, *Phase transitions and critical phenomena*, Bd. 5A, Kap. 3 - Neutron scattering and spatial correlation near the critical point, S. 87–164, Academic Press Inc., London (1976).
- [122] J. J. Rhyne und C. J. Glinka, Critical behaviour and magnetic ordering in amorphous $TbFe_2$, *J. Appl. Phys.* **55**, 1691–1693 (1984).
- [123] J. J. Rhyne, Quenching of long-range magnetic order by random interactions in amorphous alloys, *Physica B* **136**, 30–35 (1986).
- [124] J. J. Rhyne, R. W. Erwin, J. A. Fernandez-Baca und G. E. Fish, Magnetic correlations in amorphous $FeZr$ alloys, *J. Appl. Phys.* **63**, 4080–4082 (1988).
- [125] F. Döbrich, *Magnetische Mikrostruktur von nanokristallinem Gadolinium: Untersuchungen mit Neutronenstreuung*, Dissertation, Univ. des Saarlandes (2010).
- [126] V. F. Sears, Neutron scattering lengths and cross sections, *Neutron News* **3**, 26–35 (1992).
- [127] J. Markmann, V. Yamakov und J. Weissmüller, Validating grain-size analysis from X-ray line broadening: A virtual experiment, *Script. Mat.* **59**, 15–18 (2008).
- [128] C. E. Krill III und R. Birringer, Estimating grain-size distributions in nanocrystalline materials from X-ray diffraction profile analysis, *Philosophical magazine A* **77**(3), 621–640 (1998).
- [129] J. A. Venables und C. J. Harland, Electron back-scattering patterns - A new technique for obtaining crystallographic information in the scanning electron microscope, *Philosophical magazine* **27**(5), 1193–1200 (1973).
- [130] J. Markmann, *Mikrostrukturuntersuchungen an kaltgewalztem nanokristallinem Palladium*, Dissertation, Univ. des Saarlandes (2005).

- [131] A. Ferdinand, *Untersuchung des Einflusses von Kristallitgröße, Porosität und Dotierungen auf die elektrische Leitfähigkeit nanokristallinen Ceroxids*, Diplomarbeit, Univ. des Saarlandes (2007).
- [132] <http://www.goodfellow.com/G/Gadolinium.html>.
- [133] J. A. Osborn, Demagnetizing factors of the general ellipsoid, *Phys. Rev.* **67**, 351–357 (1945).
- [134] A. Arrott, Criterion for ferromagnetism from observations of magnetic isotherms, *Phys. Rev.* **108**, 1394–1396 (1957).
- [135] A. Arrott und J. E. Noakes, Approximate equation of state for nickel near its critical temperature, *Phys. Rev. Lett.* **19**, 786–789 (1967).
- [136] Aharoni, *Introduction to the theory of ferromagnetism*, Oxford University Press, 1. Aufl. (1989).
- [137] W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky und W. T. Vetterling, *Numerical Recipes*, Cambridge University Press (1989).
- [138] I. Fraga, S. Montserrat und J. M. Hutchinson, TOPEM, a new temperature modulated DSC technique - application to the glass transition of polymers, *J. Therm. Anal. Cal.* **87**, 119 (2007).
- [139] C. J. Glinka, J. G. Barker, B. Hammouda, S. Krueger, J. J. Moyer und W. J. Orts, The 30m small-angle neutron scattering instruments at the National Institute of Standards and Technology, *J. Appl. Cryst.* **31**, 430–445 (1998).
- [140] S. Van Petegem, SANS data calibration: why and how ?, *PSI intern* (2004).
- [141] http://www.hzg.de/imperia/md/content/gkss/zentrale_einrichtungen/genf/neutronen.pdf.
- [142] <http://www.helmholtz-berlin.de/forschung/magma/magnetismus/instrumentierung-und-projekte/neutronen/neutronenstreuinstrumente/v4/sans/data-analysis-en.html>.
- [143] <http://iffwww.iff.kfa-juelich.de/pipich/dokuwiki/doku.php/qtikws>.
- [144] http://www.hzg.de/imperia/md/content/gkss/zentrale_einrichtungen/genf/sandra.pdf.
- [145] A. Michels, R. N. Viswanath, J. G. Barker, R. Birringer und J. Weissmüller, Range of magnetic correlations in nanocrystalline soft magnets, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 2672041–2672044 (2003).
- [146] A. C. Probst, *Kritisches Verhalten von nanokristallinem Gadolinium am ferro-/paramagnetischen Phasenübergang*, Dissertation, Univ. des Saarlandes (2011).
- [147] *Private Mitteilung, S.N.Kaul, Mai 2011.*

- [148] D. Stauffer, Scaling theory of percolation clusters, *Phys. Rep.* **54**, 1–79 (1979).
- [149] J. Weissmüller und J. W. Cahn, Mean stresses in microstructures due to interface stresses: A generalisation of a capillary equation for solids, *Acta Mater.* **45**, 1899 (1997).
- [150] B. Coqblin, *The electronic structure of rare-earth metals and alloys: The magnetic rare-earths*, Academic Press, London (1977).
- [151] S. V. Grigoriev, S. V. Maleyev, A. I. Okorokov und V. V. Runov, Observation of two length scales of magnetic correlations in the Invar $Fe_{75}Ni_{25}$ alloy above T_C by means of small-angle neutron scattering and neutron depolarization, *Phys. Rev. B* **58**, 3206–3211 (1998).
- [152] F. Döbrich, M. Elmas, A. Ferdinand, J. Markmann, M. Sharp, H. Eckerlebe, J. Kohlbrecher, R. Birringer und A. Michels, Spin structure of nanocrystalline gadolinium, *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 156003 (2009).

Anhang A

Kurvendiskussion des Potenzgesetzes zur Anpassung der reziproken Suszeptibilität

Die reziproke Suszeptibilität wird mit dem modifizierten Potenzgesetz (3.19),

$$\chi_{ext}^{-1} = \Gamma^{-1} \left(\frac{T - T_C}{T_C} \right)^{\gamma_{eff}} + \mathcal{N},$$

auf mögliche Signaturen bekannter Universalitätsklassen hin untersucht. Nach den Universalitätsklassen dreidimensionaler Systeme sind die theoretischen Werte für den kritischen Exponenten γ der Suszeptibilität größer oder gleich Eins (Tabelle 2.2). Solche Werte können nicht in jedem beliebigen Bereich der reziproken Suszeptibilität realisiert werden. Stattdessen bestimmt das Steigungs- und Krümmungsverhalten der Messdaten, welche Werte für die freien Fitparameter aus (3.19) möglich sind. Da die Fitfunktion bei erfolgreicher Anpassung das Steigungs- und Krümmungsverhalten der Messdaten übernimmt, kann mit der Kurvendiskussion der Fitfunktion untersucht werden, wie sich Steigung und Krümmung der Messdaten auf die Fitparameter auswirken. Unter Verwendung von $T > T_C > 0$ ergeben sich aus den Ableitungen erster und zweiter Ordnung von (3.19) nach der Temperatur folgende Zusammenhänge:

- Reziproke Suszeptibilität streng monoton steigend:

$$\begin{aligned} \Gamma^{-1}\gamma/T_C &> 0 \\ \Rightarrow (\Gamma^{-1} > 0 \quad \wedge \quad \gamma > 0) \quad \vee \quad (\Gamma^{-1} < 0 \quad \wedge \quad \gamma < 0) \end{aligned} \tag{A.1}$$

- Reziproke Suszeptibilität streng monoton fallend:

$$\begin{aligned} \Gamma^{-1}\gamma/T_C &< 0 \\ \Rightarrow (\Gamma^{-1} > 0 \quad \wedge \quad \gamma < 0) \quad \vee \quad (\Gamma^{-1} < 0 \quad \wedge \quad \gamma > 0) \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

- Reziproke Suszeptibilität links gekrümmt:

$$\begin{aligned} \Gamma^{-1}\gamma(\gamma - 1)/T_C^2 &> 0 \\ \Rightarrow (\Gamma^{-1} > 0 \quad \wedge \quad \gamma > 1) \\ \vee \quad (\Gamma^{-1} < 0 \quad \wedge \quad 0 < \gamma < 1) \\ \vee \quad (\Gamma^{-1} > 0 \quad \wedge \quad \gamma < 0) \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

- Reziproke Suszeptibilität rechts gekrümmt:

$$\begin{aligned} \Gamma^{-1}\gamma(\gamma - 1)/T_C^2 &> 0 \\ \Rightarrow (\Gamma^{-1} < 0 \quad \wedge \quad \gamma > 1) \\ \vee \quad (\Gamma^{-1} > 0 \quad \wedge \quad 0 < \gamma < 1) \\ \vee \quad (\Gamma^{-1} < 0 \quad \wedge \quad \gamma < 0) \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

In Abbildung A.1 sind die drei Bereiche der reziproken Suszeptibilität mit unterschiedlicher Steigung oder Krümmung gezeigt, die zu untersuchen sind.

Bereich 1

Hier ist die reziproke Suszeptibilität streng monoton fallend und linksgekrümmt. Das bedeutet, dass für eine brauchbare Anpassung mit dem modifizierten Potenzgesetz die Bedingungen aus (A.2) und (A.3) erfüllt sind. Die Kombination dieser Bedingungen mit dem logischen „und“ führt zu dem Ergebnis $(\Gamma^{-1} > 0 \quad \wedge \quad \gamma < 0) \vee (\Gamma^{-1} < 0 \quad \wedge \quad 0 < \gamma < 1)$. Das heißt auf Bereich 1 sind nur Werte für den Fitparameter γ kleiner als Eins möglich und somit insbesondere nicht die Werte des 3d-Ising- oder 3d-Heisenberg-Ferromagneten.

Bereich 2

Hier ist die reziproke Suszeptibilität streng monoton fallend und rechtsgekrümmt. Das bedeutet, dass für eine brauchbare Anpassung mit dem modifizierten Potenzgesetz die

Bedingungen aus (A.2) und (A.4) erfüllt sind. Die logische „und“-Verknüpfung liefert als resultierendes Ergebnis ($\Gamma^{-1} < 0 \wedge \gamma > 1$). Auf diesem Bereich sind also Werte des kritischen Exponenten möglich, wie sie von den 3d-Universalitätsklassen theoretisch vorgegeben werden. Jedoch ist eine kritische Amplitude $\Gamma < 0$ für einen Ferromagneten unphysikalisch, da damit die intrinsische Suszeptibilität $\chi_{\text{int}} = \Gamma \varepsilon^{-\gamma}$ am Phasenübergang negativ wäre.

Bereich 3

In diesem Bereich ist die reziproke Suszeptibilität streng monoton steigend und linksgekrümmt. Die logische „und“-Verknüpfung der Bedingungen (A.1) und (A.3) ergibt ($\Gamma^{-1} > 0 \wedge \gamma > 1$). Auf diesem Bereich sind also Anpassungen möglich, die sowohl eine positive kritische Amplitude Γ als auch Werte der bekannten 3d-Universalitätsklassen für den kritischen Exponenten γ erlauben.

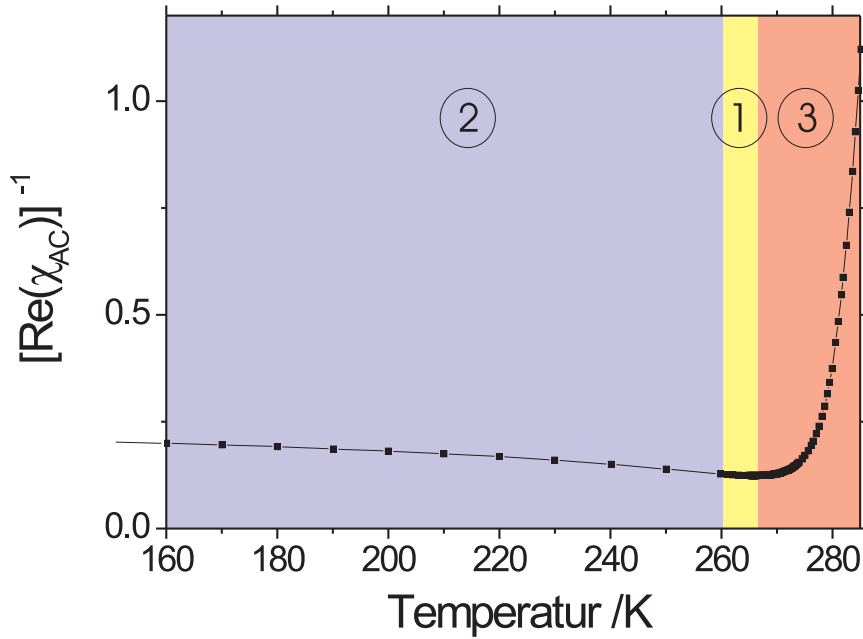


Abbildung A.1: Bereiche verschiedener Steigung und Krümmung in der reziproken Suszeptibilität. Bereich 1: Die reziproke Suszeptibilität ist streng monoton fallend und linksgekrümmt. Bereich 2: Streng monoton fallend und rechtsgekrümmt. Diese beiden Bereiche liegen unterhalb des Minimums der reziproken Suszeptibilität, das dem Maximum der Suszeptibilität am Phasenübergang entspricht. Bereich 3: Bei Temperaturen oberhalb des Minimums ist die reziproke Suszeptibilität streng monoton steigend und linksgekrümmt.

Anhang B

Einfluss der Neutronenwellenlänge auf elastische und inelastische magnetische Neutronenstreuung

Im folgenden wird anhand des magnetischen „Spin-only“-Neutronenstreuquerschnitts (5.11) argumentiert, dass der elastische magnetische Streuquerschnitt unabhängig von der Neutronenwellenlänge sein sollte, der inelastische Streuquerschnitt im allgemeinen aber nicht. (5.11) ist für elastische als auch inelastische Streuung gültig:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} = \frac{k'}{k} (\gamma r_0)^2 \sum_{\alpha\beta} \left[(\delta_{\alpha\beta} - \hat{q}_\alpha \hat{q}_\beta) \sum_{jl} \exp(i\vec{q}(\vec{R}_j - \vec{R}_l)) \langle \lambda | S_l^\alpha f(\vec{q}) | \lambda' \rangle \langle \lambda' | S_j^\beta f(\vec{q}) | \lambda \rangle \right].$$

Der Streuvektor $\vec{q}$ wird für die folgenden Überlegungen festgehalten.

Betrachtung rein elastischer Streuung

In diesem Fall wird unabhängig von der Wellenlänge keine Energie zwischen Neutronen und Streuer ausgetauscht. Der Zustand des Streuers ändert sich also nicht ($|\lambda\rangle = |\lambda'\rangle$) und der Term in eckigen Klammern in (5.11) bei Variation der Wellenlänge ebenfalls nicht. $\frac{k'}{k}$ ist bei elastischer Streuung unabhängig von der Wellenlänge immer Eins. Im Fall rein elastischer Streuung hat eine Variation der Wellenlänge daher keinen Einfluss auf den magnetischen „Spin-only“-Streuquerschnitt.

Betrachtung rein inelastischer Streuung

Im Gegensatz zur elastischen Streuung ändert sich nun der Zustand des Streuers beim Streuprozess ($|\lambda\rangle \neq |\lambda'\rangle$) sowie der Betrag des Wellenvektors der Neutronen ($k \neq k'$). Eine Variation der Wellenlänge der einfallenden Neutronen ergibt einen neuen Wellenvektor k und wirkt sich auf nicht bekannte Art auf den Zustand $|\lambda'\rangle$ des Streuers und den Wellenvektor k' nach dem Streuprozess aus. Wenn eine Variation der Wellenlänge einfallender Neutronen zu anderen Anregungen im Streuer und damit zu geändertem Energieübertrag und Wellenvektor k' führt, sollte der „Spin-only“-Neutronenstreuquerschnitt ebenfalls variieren, weil sich darin der Term in eckigen Klammern und auch im allgemeinen $\frac{k'}{k}$ ändern. Bewirkt die Variation der Wellenlänge jedoch keine neuen Zustandsänderungen bzw. Übergänge $|\lambda\rangle \rightarrow |\lambda'\rangle$ im Streuer, so bleibt der Term in eckigen Klammern unabhängig von der Wellenlänge. Der Streuquerschnitt hängt dann nur noch über $\frac{k'}{k}$ von der Neutronenwellenlänge ab, und diese Abhängigkeit kann leicht quantifiziert werden. Ist $E = \hbar^2 k^2 / 2m$ die Neutronenergie vor der Streuung und $E' = \hbar^2 k'^2 / 2m$ danach, so ist die konstante, also von der Wellenlänge unabhängige Energieänderung der Neutronen:

$$\begin{aligned} \Delta E &= \frac{\hbar^2}{2m}(k'^2 - k^2) \\ \Leftrightarrow \frac{k'}{k} &= \sqrt{\frac{2m \Delta E}{\hbar^2 k^2} + 1} \\ \Leftrightarrow \frac{k'}{k} &= \sqrt{\frac{\lambda^2 m \Delta E}{2\pi^2 \hbar^2} + 1}, \end{aligned}$$

mit der Neutronenwellenlänge $\lambda = 2\pi/k$.

Insgesamt ist also für inelastische „Spin-only“-Streuung eine Beeinflussung des Streuquerschnitts durch die Wellenlänge zu erwarten, für elastische Streuung hingegen nicht.

Danksagung

Ich möchte mich bei all denjenigen bedanken, die zum Entstehen und Gelingen der Arbeit einen Beitrag geleistet haben. Dies sind von fachlicher Seite natürlich an erster Stelle mein Doktorvater Rainer Birringer und mein Betreuer Andreas Michels. Danke für das in mich gesetzte Vertrauen und die vielen experimentellen Möglichkeiten, die ich wahrnehmen konnte um dieses Thema zu bearbeiten. Danke auch an die zahlreichen Unterstützungen seitens Jürgen Markmann, Jörg Schwarz und Jörg Schmauch, Raghavan Viswanath, Maxim Smetanin, Helmut Eckerlebe, Joachim Kohlbrecher, Jörg Baller, Sandor Balog. Für viel Spaß und Hilfestellung während der externen Messzeiten bedanke ich mich bei Frank Döbrich, Dirk Honecker und Jens-Peter Bick.

Ehrlicher Dank auch von privater Seite bei Max Ziehmer, Andreas Michels, Frank Döbrich und Jürgen Markmann für die sehr nette Freizeitgestaltung vor allem in der ersten Hälfte der Promotion.

Auf ganz privater Seite gebührt mein Dank meinen lieben Eltern, Claudia und Holger Ferdinand, für das Gesamtpaket und das immer offene Ohr wenn ich mal wieder jammern wollte. Danke an meine coole Omma Inge Braun, die mir bei jeder Tages- und Nachtzeit wahrscheinlich ein tolles Essen zubereiten würde. Dank an meine kleine große Schwester Nicola, bei der ich meinem Ärger über die Arbeit auch immer freien Lauf lassen durfte und die eine tolle „Tanz(ritual)partnerin“ war und hoffentlich ab und zu mal wieder ist.

Absolut größten Dank und Anerkennung schulde ich dem großen und dem kleinen L, meiner eigenen kleinen und hoffentlich bald mal größeren Familie: Lara und Lilith. Kleines L, du bist einfach nur toll und insgesamt einfach eine Riesenbereicherung in meinem Leben. Ich freue mich darauf dich weiter wachsen zu sehen und hoffe, unser Verhältnis wird nur noch besser als es eh schon ist. Großes L, ich weiß dass ich nicht nochmal jemanden wie dich finde der den ganzen Zirkus mitmacht und den ganzen doofen Wahnsinn (v.a. meinen eigenen) mit so schönem eigenen, anderem aber auch natürlich manchmal anstrengendem Wahnsinn ausbalanciert. Wir sind wie der grüne Punkt, du zeigst in die eine Richtung, ich in die andere, trotzdem sind wir uns ähnlich, passen super zusammen und ziehen im Endeffekt an einem Strang. Ying und Yang kann da nur noch einpacken. Ich bin dein gelber Sack, deine Boxbirne, wenn ich mich anstrengte dein Taschenwärmer, dein nervendes schlechtes Autogewissen, dein Choleriker, Zuspätkommer, Putzfimmelsimulant

und verbaler Wohnungsaufräumer, One-second-Man, seltener auch mal Manly-Man, der Geschirrverweigerer, Nervensäge, Eisdealer, Sonntagsfahrer, Herzensbrecher :(das Wiesel, viel zu alter Möchtegern-Sugardaddy und im Kern einfach der, der dich verdammt nochmal liebt auch wenn du es nicht glaubst. Du bist und bleibst mein LBT, Larabinowitschkowskaya, Supermom, Happy-Place-Erfinder, Sterneköchin, meine Fluchtwagenfahrerin, Tüte-in-Schrank-Maschine, „Wish you were here“-Assoziation, Fast-Liebesbriefschreiberin, mein Publikum wenn ich singe (oh jaaaa!), meine Mensch-ärger-dich-nicht-Meisterin, mein Antreiber, meine Wochenendplanerin, Logistik-Management-Göttin, Nervensäge, Massageopfer, Lieblingstänzerin, Mani-/Pediküre-Tante, baldige G60-Zähmerin und wenn mir sonst nix einfällt eben meine Manowar-Hasserin und Hackbrettvirtuosin (?!). Alles weitere besprechen wir unter vier Augen. Für immer IGBD.