

**Flüssige Ferromagnete–**  
**Untersuchungen zur magnetischen Ordnung**  
**in unterkühlten Co-Pd-Schmelzen**

Inaugural - Dissertation  
zur  
Erlangung der Doktorwürde  
der  
Mathematisch - Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der  
Rheinischen Friedrich - Wilhelms - Universität  
zu  
Bonn

vorgelegt von  
**Joachim Reske**  
aus Hilden

Bonn im November 1996

Angefertigt mit Genehmigung  
der  
Mathematisch - Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der  
Rheinischen Friedrich - Wilhelms - Universität  
zu  
Bonn

Referent: Prof. Dr. Karl Maier  
Korreferent: Priv.Doz. Dr.habil. Dieter M. Herlach  
Tag der Promotion:

*„Les étoiles sont comme les épingles qui font le manteau de la nuit.“*

Pour Cécile

Merci que tu sois toujours là pour moi.

## Zusammenfassung

Gegenstand dieser Arbeit ist die Messung der magnetischen Suszeptibilität von Cobalt-Palladium-Legierungen im flüssig unterkühlten Zustand.

Mit der Technik der elektromagnetischen Levitation wurden Proben der Legierungszusammensetzung  $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$  bis zu 345K unter ihren Schmelzpunkt unterkühlt. Damit wurden in der *flüssigen* Legierung Temperaturen unterhalb des ferromagnetischen Phasenübergangs der *festen* Legierung erreicht.

Mit Hilfe einer modifizierten Faraday-Waage konnte die paramagnetische Suszeptibilität  $\chi(T)$  im flüssig unterkühlten Zustand einer Reihe von Legierungen  $\text{Co}_{100-x}\text{Pd}_x$  gemessen werden. Im untersuchten Konzentrationsbereich ( $15 \leq x \leq 35$ ) wurde in jedem Fall die Temperaturabhängigkeit  $\chi(T)$  nach einem Curie-Weiss-Gesetz beobachtet.

Durch Auswertung der inversen Suszeptibilitäten  $\chi^{-1}(T)$  konnten die Curie-Temperaturen für den flüssigen Zustand extrapoliert werden. Dabei zeigt sich aus dem Vergleich mit den im festen Zustand gemessenen Vergleichsdaten, daß die magnetische Phasenumwandlung in der flüssigen Phase unabhängig von der Legierungskonzentration *20K unterhalb* der Curie-Temperatur der jeweiligen festen Phase erfolgt. Die effektiven magnetischen Momente in flüssiger und fester Phase weisen dabei die gleiche Größe auf.

Die Experimente belegen erstmalig die Ausbildung magnetischer Ordnung in einem flüssigen Metall nach denselben qualitativen und quantitativen Gesetzmäßigkeiten eines festen Ferromagneten.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Erscheinungsformen des Magnetismus</b>	<b>3</b>
2.1	Magnetismus in Festkörpern . . . . .	3
2.1.1	Diamagnetismus . . . . .	5
2.1.2	Paramagnetismus . . . . .	6
2.1.3	Magnetische Ordnung . . . . .	8
2.1.4	Domänenstruktur . . . . .	12
2.1.5	Amorphe Ferromagnete . . . . .	13
2.2	Der magnetische Phasenübergang . . . . .	14
2.3	Flüssige Ferromagnete . . . . .	18
<b>3</b>	<b>Unterkühlte Metallschmelzen</b>	<b>21</b>
3.1	Thermodynamische Grundlagen . . . . .	21
3.1.1	Der Phasenübergang flüssig-fest . . . . .	21
3.1.2	Homogene Keimbildung . . . . .	23
3.1.3	Heterogene Keimbildung . . . . .	25
3.2	Elektromagnetische Levitation . . . . .	26
3.2.1	Prinzip der HF - Levitation . . . . .	27
3.2.2	Pyrometrische Temperaturmessung . . . . .	28
3.2.3	Regelung der Proben­temperatur . . . . .	30
3.3	Aufbau der Levitationsanlage . . . . .	31

<b>4</b>	<b>Suszeptibilitätsmessungen</b>	<b>34</b>
4.1	Das System Co - Pd . . . . .	34
4.2	Erste qualitative Experimente . . . . .	36
4.3	Das Faraday - Prinzip . . . . .	37
4.3.1	Die modifizierte Faraday - Waage . . . . .	38
4.3.2	Testmessungen und Empfindlichkeit der Waage . . . . .	42
4.4	$\chi$ -Messungen an flüssigem Co-Pd . . . . .	45
4.4.1	Durchführung der Messungen . . . . .	45
4.4.2	Ergebnisse . . . . .	48
4.4.3	Ein erweitertes Phasendiagramm . . . . .	50
<b>5</b>	<b>Diskussion der Ergebnisse</b>	<b>52</b>
5.1	Der magnetische Phasenübergang . . . . .	52
5.1.1	Spezifische Wärme . . . . .	52
5.1.2	Lokale Magnetfelder . . . . .	53
5.2	Die strukturelle Ordnung . . . . .	57
5.2.1	Atomare Nahstruktur . . . . .	58
5.2.2	Freies Volumen . . . . .	58
5.3	Theoretische Untersuchungen . . . . .	61
<b>6</b>	<b>Ausblick</b>	<b>64</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>66</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>72</b>
	<b>Lebenslauf</b>	<b>73</b>

# Kapitel 1

## Einleitung

Das Phänomen des Magnetismus hat Naturwissenschaftler von je her faszinieren können. Dabei war es besonders das Verhalten einiger weniger natürlich vorkommender Substanzen, auch ohne ein äußeres Magnetfeld, scheinbar aus dem Nichts, anziehende oder abstoßende Kräfte produzieren zu können, das die Phantasie der Forscher stimulierte. Der seit dem Altertum bekannte sogenannte „Magnetestein“ oder „Magnetit“ wurde wegen seiner Zusammensetzung schließlich zum Namensgeber für diese Stoffklasse und hat die Bezeichnung der **Ferromagnete** geprägt.

Heute wissen wir, daß die Phänomenologie dieser Stoffklasse weit ausgeprägter ist, als es die Eigenschaften von z.B. Cobalt, Eisen oder Nickel allein vermuten lassen. Man faßt diese Erscheinungsformen des Magnetismus mittlerweile unter dem Begriff „magnetische Ordnung“ zusammen und unterscheidet dabei unter anderen zwischen Ferro- Antiferro- und Ferrimagneten. Es gibt kristalline und amorphe, strukturell geordnete und ungeordnete Substanzen, die hart- oder weichmagnetische Eigenschaften aufweisen; die Kopplungsmechanismen und Spinstrukturen sind dabei außerordentlich vielfältig.

Eine Eigenschaft haben magnetisch geordnete Substanzen allerdings ob aller Unterschiede gemein:

**Sie existieren in der bisher bekannten physikalischen Erfahrungswelt ausschließlich im festen Zustand der Materie.**

Der Grund dafür ist einfach einzusehen. In allen Materialien, in denen magnetische Ordnung beobachtet wird, liegt die Temperatur des magnetischen Phasenübergangs weit unterhalb der Schmelztemperatur. Die geordnete Spinstruktur wird also durch die thermische Unordnung zerstört, lange bevor das Material flüssig wird.

Diese Überlegungen erfahren eine grundsätzliche Änderung, wenn man die Unterkühlbarkeit flüssiger Stoffe in Betracht zieht.

Insbesondere Übergangsmetalle und deren Legierungen lassen sich aus der flüssigen Phase zum Teil einige hundert Kelvin unter ihre Schmelztemperatur abkühlen, ohne dabei zu erstarren. Man spricht dann vom metastabilen Zustand der unterkühlten Schmelze.

In dieser Arbeit werden Experimente zur magnetischen Ordnung in unterkühlten Cobalt-Palladium-Schmelzen vorgestellt.

Diese Legierungen zeichnen sich durch eine minimale Temperaturdifferenz von Schmelzpunkt und ferromagnetischem Phasenübergang aus und scheinen somit prädestiniert, um durch Unterkühlung unter die Curie-Temperatur die ferromagnetische Ordnung in flüssigen Metallen erstmalig zu demonstrieren.

Kapitel 2 der Arbeit behandelt zunächst die Phänomenologie des Magnetismus und die zum Verständnis seiner verschiedenen Erscheinungsformen wesentlichen theoretischen Grundlagen. Dabei werden insbesondere die möglichen Kopplungsmechanismen der magnetischen Ordnung in amorphen und flüssigen Substanzen und das Verhalten beobachtbarer Parameter am magnetischen Phasenübergang diskutiert.

In Kapitel 3 wird auf die thermodynamischen Grundlagen der Unterkühlbarkeit flüssiger Stoffe eingegangen. Im Anschluß daran wird das Verfahren der elektromagnetischen Levitation zur Unterkühlung von Metallschmelzen vorgestellt, mit dessen Hilfe die Experimente dieser Arbeit durchgeführt wurden.

Kapitel 4 beschreibt die Funktion, den Aufbau und erste Tests einer modifizierten Faraday-Waage, mit der die Suszeptibilitäten der unterkühlten Schmelzen gemessen werden können. Anschließend werden die Ergebnisse der Suszeptibilitätsmessungen an einem weiten Konzentrationsbereich von levitierten  $\text{Co}_{100-x}\text{Pd}_x$ -Proben dargestellt.

Eine ausführliche Diskussion der Meßergebnisse erfolgt in Kapitel 5, wobei besonderer Wert auf die vergleichende Darstellung mit weiteren Messungen zum Ferromagnetismus in flüssigen Co-Pd Legierungen gelegt wird. Die Bewertung der Ergebnisse erfolgt im Hinblick auf die strukturelle und die magnetische Ordnung sowie auf theoretische Modellrechnungen zum Magnetismus in Flüssigkeiten.

Kapitel 6 gibt abschließend eine Übersicht der ausstehenden Fragestellungen und eine Auswahl geeignet scheinender Lösungsansätze. Hier ist besonders die Messung der sogenannten kritischen Exponenten des magnetischen Phasenübergangs zu nennen, die durch neue Verfahren zur verbesserten Unterkühlbarkeit von Metallschmelzen sowie geschicktes Legieren der Co-Pd-Proben mit ternären Zusätzen möglich sein sollte.



# Kapitel 2

## Erscheinungsformen des Magnetismus

Es gelten folgende Bezeichnungen:

**B** : magnetische Induktion oder Flußdichte, gemessen in  $\frac{Vs}{m^2} = \text{Tesla} = \text{T}$

**H** : magnetische Feldstärke, gemessen in  $\frac{A}{m}$

**M** : Magnetisierung, Einheit wie H

$\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \frac{Vs}{Am}$  : Induktionskonstante

$\mu_r$  : Permeabilität, reine Zahl

$\chi = \mu_r - 1$  : Suszeptibilität, reine Zahl

### 2.1 Magnetismus in Festkörpern

Im Vakuum ist die magnetische Induktion proportional zur magnetischen Feldstärke:

$$\mathbf{B} = \mu_0 \cdot \mathbf{H} \quad (2.1)$$

Dieser Zusammenhang wird in Materie durch die stoffspezifische Permeabilität  $\mu_r$  geändert:

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mu_r \mathbf{H} \quad (2.2)$$

$$= \mu_0 (1 + \chi) \mathbf{H} \quad (2.3)$$

$$= \mu_0 (\mathbf{H} + \mathbf{M}) \quad (2.4)$$

Dabei bezeichnet

$$\mathbf{M} = \chi \cdot \mathbf{H} \quad (2.5)$$

die Magnetisierung des Mediums durch den Einfluß des Magnetfeldes  $\mathbf{H}$ . Eine erste grobe Unterteilung der magnetischen Eigenschaften der Materie beruht nun auf den zwei Möglichkeiten von  $\mathbf{M}$ , sich parallel oder antiparallel zu  $\mathbf{H}$  auszurichten, also die magnetische Induktion  $\mathbf{B}$  im Medium zu verstärken bzw. abzuschwächen. Mit der durch Gl. 2.5 definierten Suszeptibilität

$$\chi = \frac{d\mathbf{M}}{d\mathbf{H}} \quad (2.6)$$

klassifiziert man in **Paramagnete** mit paralleler Ausrichtung von  $\mathbf{M}$  und  $\mathbf{H}$ , also  $\chi > 0$  und **Diamagnete** mit antiparalleler Ausrichtung und  $\chi < 0$  [KL 92]. In Abb.2.1 sind einige Substanzen nach ihrer Suszeptibilität aufgelistet.

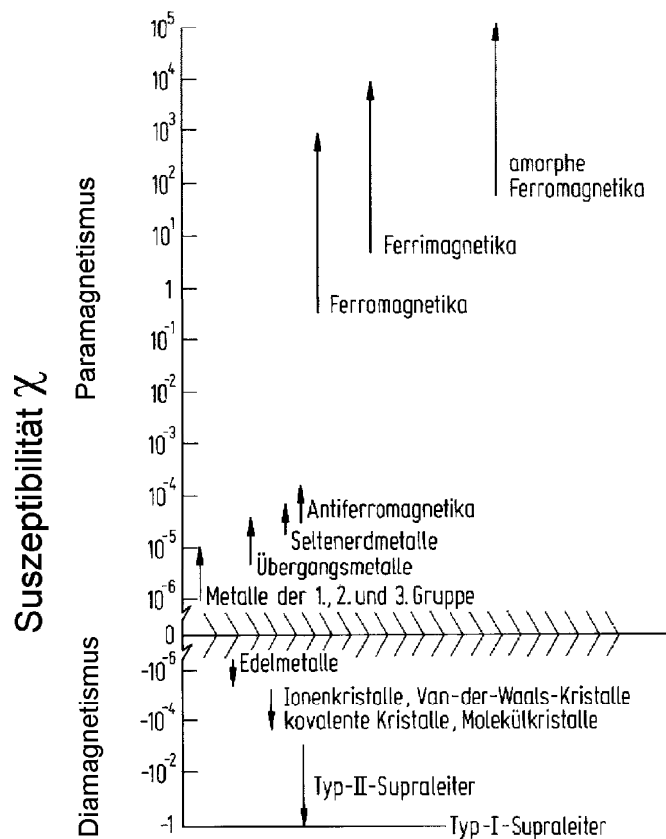


Abbildung 2.1: Charakterisierung verschiedener Festkörper nach ihrer Suszeptibilität  $\chi$  in Diamagnete ( $\chi < 0$ ) und Paramagnete ( $\chi > 0$ ). Die Pfeile geben etwa den Wertebereich für die jeweilige Stoffklasse an. Einige Materialien mit weitreichender magnetischer Ordnung (Ferro- und Ferrimagnetika) erreichen dabei Werte über  $10^5$ . Aus: [KL 92]

Dabei kann die Suszeptibilität durchaus eine Abhängigkeit von  $\mathbf{H}$  aufweisen, ist somit nicht notwendig ein reiner Proportionalitätsfaktor. Besonders in Ferromagneten besteht im Allgemeinen kein linearer, eindeutiger Zusammenhang zwischen  $\mathbf{M}$  und  $\mathbf{H}$  [KL 92].

Die mannigfaltigen magnetischen Eigenschaften in Materie werden ausschließlich durch deren elektronische Struktur bestimmt. Para- und diamagnetische Erscheinungsformen haben ihre Ursache dabei in den unterschiedlichen magnetischen Eigenschaften der Spin- und Bahn-Momente der Elektronen im Festkörper. Ein Elektron der Ladung  $e$  und Masse  $m_e$  besitzt aufgrund seines Spins ein permanentes magnetisches Dipolmoment der Größe

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = 9,274 \cdot 10^{-24} \text{Am}^2. \quad (2.7)$$

Führt es zusätzlich eine Bahnbewegung aus, zum Beispiel als Rumpfelektron in einem Atom-Orbital, so ist das resultierende magnetische Moment

$$\mu = l \cdot \mu_B, \quad (2.8)$$

wobei  $l$  den Bahndrehimpuls beschreibt. Für das magnetische Moment der Elektronenspins ist nun eine parallele Einstellung zum äußeren Magnetfeld energetisch günstiger. Die Bahnmomente werden dagegen bei Anlegen eines Magnetfeldes nach der Lenzschen Regel abgeschwächt, wie im Fall der Induktion bei makroskopischen Kreisströmen. Diese beiden Eigenschaften bilden die Grundlage zum Verständnis von Diamagnetismus, Paramagnetismus und der Ausbildung geordneter magnetischer Strukturen.

### 2.1.1 Diamagnetismus

Diamagnetische Stoffe sind durch eine weitgehend temperaturunabhängige Suszeptibilität  $\chi < 0$ , d.h die antiparallele Ausrichtung der Magnetisierung zum äußeren Feld gekennzeichnet. Offensichtlich ist in solchen Stoffen der Einfluß der Bahnmomente der Elektronen dominierend gegenüber freien polarisierbaren Spinmomenten. Diamagnete erfahren deshalb in äußeren Feldern eine repulsive Wechselwirkung, d.h. sie werden aus inhomogenen Magnetfeldern herausgedrängt.

Die verschiedenen Beiträge zur diamagnetischen Suszeptibilität rühren dabei sowohl von der Drehimpulsquantelung der lokalisierten Rumpfelektronen als auch -falls vorhanden- von den freien Elektronen des Elektronengases her.

Die Suszeptibilität aufgrund der einzelnen Bahnmomente wurde zuerst von Langevin unter Berücksichtigung des Larmor-Theorems abgeleitet und hat sich zum Beispiel bei der Beschreibung der Suszeptibilitäten von Edelgasen oder Ionenkristallen (siehe Abb.2.1) außerordentlich bewährt [Lan 05], [KL 92].

In Stoffen, die wegen einer geeigneten Bandstruktur ein freies Elektronengas ausbilden, werden die freien Elektronen unter dem Einfluß eines äußeren Feldes durch die Lorentzkraft auf Spiralbahnen gezwungen. Das führt analog zu den Überlegungen für Rumpfelektronen zu einem diamagnetischen Beitrag des freien Elektronengases zur Suszeptibilität [Lan 30].

Einen Spezialfall diamagnetischer Stoffe stellen die Supraleiter dar. Sie erreichen die kleinstmögliche Suszeptibilität  $\chi = -1$  und stellen somit ideale Diamagnete dar. Bei ihnen wird das Eindringen eines Magnetfeldes in das Innere des Festkörpers unterdrückt (Meissner-Ochsenfeld-Effekt).

### 2.1.2 Paramagnetismus

Paramagnetische Materialien zeichnen sich durch eine Suszeptibilität  $\chi > 0$  aus. Die Magnetisierung in der paramagnetischen Substanz ist parallel zum äußeren Feld ausgerichtet. Paramagnete erfahren daher in einem inhomogenen Magnetfeld eine attraktive Wechselwirkung, werden also in ein äußeres Feld hineingezogen. Beispiele für paramagnetische Stoffe sind in Abb.2.1 aufgeführt.

Solch ein Verhalten beruht im Gegensatz zum Diamagnetismus auf der Existenz freier ungepaarter Elektronenspins, die entweder aus nicht abgeschlossenen Schalen in Atomorbitalen oder gegebenenfalls aus dem freien Elektronengas herrühren können. Die Suszeptibilität dieser paramagnetischen Elektronen muß zusätzlich die diamagnetische Suszeptibilität ihrer Bahnmomente überwiegen.

In Feststoffen, die kein freies Elektronengas ausbilden, ist allein der Spin von Rumpfelektronen für das paramagnetische Verhalten verantwortlich. Maßgeblich für die Anordnung von Elektronen innerhalb eines Atoms und damit für die Kopplung zum Gesamtspin und zum effektiven magnetischen Moment des Atoms sind die Hundschen Regeln [Hun 25].

Sie haben ihre Ursache in der Verminderung der Coulomb-Energie der Atomhülle unter Berücksichtigung des Pauli-Prinzips. Wegen der Natur der Elektronen als Fermi-Teilchen führt die Anordnung von Elektronen in einer nichtgefüllten Schale dazu, daß parallele Spin-Stellungen bevorzugt auftreten. Parallele Spins haben antisymmetrische Raumwellenfunktionen und damit ungleiche Bahnen zur Folge; die Coulomb-Energie des Gesamtsystems wird dadurch verringert.

Die Hundschen Regeln wurden ursprünglich für den Aufbau der Hülle einzelner Atome aufgestellt. Aber auch bei der Bildung eines Festkörperverbundes bleiben sie zumindest qualitativ für die einzelnen Atome gültig, so daß der Paramagnetismus des gesamten Festkörpers als Summe einzelner paramagnetischer Momente verstanden werden kann.

Die thermische Unordnung im Festkörper wirkt dabei dem magnetischen Ordnungsvorgang entgegen. Aus der Ausrichtung statistisch unabhängiger Momente einzelner Atome durch ein externes Magnetfeld in einem Wärmebad folgt die Brillouin-Funktion [KL 92]. Sie beschreibt die Suszeptibilität einer paramagnetischen Substanz in Abhängigkeit von

- dem externen Magnetfeld  $B_{ext}$ ,
- der Temperatur  $T$  des Wärmebades,
- dem Landéschen  $g$ -Faktor
- und dem Gesamtdrehimpuls  $J$  der paramagnetischen Atome.

Für hohe Temperaturen und kleine Felder ( $\mu B \ll kT$ ) ist eine Näherung der Brillouin-Funktion möglich, die nicht mehr von  $B_{ext}$  abhängig ist. Man erhält so das bekannte Curie-Gesetz

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (2.9)$$

$$C = \mu_0 \cdot \frac{N}{3k_B} \cdot g^2 \cdot J(J+1) \cdot \mu_B^2 \quad (2.10)$$

$$= \mu_0 \cdot \frac{N}{3k_B} \cdot \mu_{eff}^2 \quad (2.11)$$

mit der Boltzmann-Konstanten  $k_B$  und der Zahl  $N$  der paramagnetischen Atome pro Volumen [Cur 95]. Durch Messung der Curie-Konstanten  $C$  über die lineare Temperaturabhängigkeit der inversen Suszeptibilität  $\chi^{-1}$  kann die Größe des effektiven magnetischen Moments pro Atom

$$\mu_{eff} = g \cdot \sqrt{J \cdot (J+1)} \cdot \mu_B \quad (2.12)$$

in der paramagnetischen Substanz nach Gl.2.11 berechnet werden. Die Übereinstimmung dieser Momente aus dem Curie-Gesetz mit den nach den Hundschen Regeln berechneten ist zum Beispiel bei den paramagnetischen Salzen der seltenen Erden ausgezeichnet.

Zusätzlich zu dieser stark temperaturabhängigen Suszeptibilität der lokalisierten Elektronen in Atomorbitalen trägt vor allem in Metallen das freie Elektronengas die *temperaturunabhängige* Pauli-Suszeptibilität  $\chi_0$  bei. Sie resultiert aus der Polarisation eines kleinen Teils des Elektronengases in einem externen Magnetfeld [Pau 27]. Dabei wird einem Teil der Elektronen eines Spin-Zustandes

der Übertritt in das andere Spin-Teilband energetisch möglich. Beispiele für solche Paramagnete sind Metalle, bei denen nicht der diamagnetische Anteil der Rumpfelektronen überwiegt.

Weitere Beiträge zum paramagnetischen Verhalten der Materie liefern der sogenannte van Vleck-Paramagnetismus und die Suszeptibilität der Spingläser, auf die hier aber nicht näher eingegangen werden soll.

### 2.1.3 Magnetische Ordnung

Para- und Diamagnete sind nur durch Anlegen eines äußeren Feldes magnetisierbar, während einige Stoffe auch *ohne* äußeres Feld ein resultierendes magnetisches Moment aufweisen, die sogenannte **spontane Magnetisierung**  $M_S$ .

Der Grund für die Ausbildung *geordneter* Spinstrukturen ist offenbar die Parallelausrichtung von Spinmomenten benachbarter Atome auch ohne den Einfluß eines äußeren Magnetfeldes. Die physikalische Ursache dafür ist wie schon für die Anordnung der Spins *innerhalb* eines Atoms in paramagnetischen Stoffen die Verminderung der elektrostatischen Coulombenergie der Elektronen, nunmehr aber zwischen *benachbarten* Atomen.

Für die Parallelausrichtung der Spins ist natürlich Energie erforderlich. Magnetische Ordnung kann sich demzufolge nur ausbilden, wenn der Gewinn durch Abbau von Coulomb-Energie den Aufwand an kinetischer Energie für die Spin-Symmetrisierung überwiegt.

Die direkte Dipol-Dipol Wechselwirkung zweier Spins untereinander ist jedoch auch im günstigsten Fall viel zu klein, um diese Parallelausrichtung zu erreichen. Die entscheidende Größe ist die Austauschenergie

$$E = -2J_{i,j}S_iS_j, \quad (2.13)$$

wobei  $S_i$  und  $S_j$  die Spinmatrizen der beteiligten Elektronen und  $J_{i,j}$  das Austauschintegral nach Heisenberg und Dirac bezeichnen [Hei 26], [Dir 26].

$E$  beschreibt den Unterschied der elektrostatischen Energie zweier Elektronen  $i$  und  $j$  zwischen paralleler und antiparalleler Spinstellung. Ist  $J$  positiv, so ist die parallele Spinstellung energetisch bevorzugt, ist  $J$  negativ, werden sich die Spins antiparallel einstellen.

Zur Ausbildung einer *ferromagnetischen* Ordnung mit der Parallelausrichtung der magnetischen Momente muß das Austauschintegral zwischen benachbarten Atomen daher positiv und möglichst groß sein. Ist es negativ für jeweils benachbarte Atome, so führt das zu einer abwechselnden Reihenfolge in der Ausrichtung der

Spins. Solch eine Kopplung in zwei Spin-Untergitter mit jeweils gleich großen, aber entgegengerichteten magnetischen Momenten nennt man wegen ihres alternierenden Charakters auch *antiferromagnetische* Ordnung [Née 32].

Treten Integrale mit positiven und negativen Vorzeichen auf, führt das zur Ausbildung des sogenannten *Ferrimagnetismus*, bei dem die einzelnen Spin-Untergitter neben abwechselndem Vorzeichen auch verschiedene Beträge der Magnetisierung aufweisen [Née 48]. Einen Sonderfall stellt die indirekte oder RKKY-Austauschkopplung dar, die mit einer oszillierenden Wechselwirkung zum Beispiel den Magnetismus der Seltenerdmetalle beschreibt [RK 54]. Die Auswirkung der Austauschwechselwirkung auf die resultierende Spinkonfiguration ist in Tab.2.1 dargestellt:

Austauschintegral	Art der Ordnung	typische Vertreter
positiv	Ferromagnetisch	Co, Fe, Ni
negativ	Antiferromagnetisch	MnO, NiO, MnF <sub>2</sub> , CoF <sub>2</sub>
alternierend	Ferrimagnetisch	Ferrite: Metalloxid·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

Tabelle 2.1: Auswirkung des Vorzeichens des Austauschintegrals auf die resultierende langreichweitige magnetische Ordnung. Für jede der drei Klassen sind einige typische Vertreter aufgelistet.

Bei Cobalt, Nickel und Eisen, den bekanntesten Vertretern des Ferromagnetismus, ist der resultierende Spin der Elektronen der nichtabgeschlossenen 3d-Schale für die magnetische Kopplung verantwortlich. Die 3d-Elektronen sind in diesen Fällen allerdings nicht in den Atomrümpfen lokalisiert, sondern im Festkörperverbund des jeweiligen Metalles als quasifreie Elektronen des sogenannten 3d-Leitungsbandes anzusehen.

Man hat die Bezeichnung der *itineranten* Elektronen im d-Band eingeführt, da sie sich wegen der geringen Bandbreite von einigen Elektronenvolt weder als komplett freie, noch als streng lokalisierte Teilchen beschreiben lassen. Ihre typische Verweildauer an einem Atom beträgt etwa  $10^{-15}$ s bis  $10^{-16}$ s [Bör 96].

Die Kopplungskonstante  $J$  verlangt in solchen Fällen allerdings eher die Interpretation eines Parameters der jeweiligen Austauschenergie als eines Austauschintegrals nach Gl.2.13, da dessen explizite Berechnung für itinerante Elektronen sehr aufwendig und nur in grober Näherung möglich ist.

Die ferromagnetische Ordnung stellt sich beim Bandmagnetismus durch den energetisch vorteilhaften Übertritt von Elektronen zwischen den Spin-Up und Spin-Down Teilbändern ein.

Die für lokalisierte Elektronen in Atomorbitalen diskutierte Austauschenergie behält aber auch beim Bandmagnetismus ihre qualitative Rolle. Ein Teil der

Elektronen besetzt energetisch höhere Niveaus des anderen Spin-Teilbandes, da durch ihre Eigenschaft als Fermionen die Elektronen mit parallelem Spin auch im Bandmodell eine geringere Coulomb-Energie haben.

In den meisten Fällen ist aber der Aufwand an kinetischer Energie zum Übertritt in das andere Teilband zu groß, so daß die meisten Metalle keine magnetische Ordnung aufweisen. Die allgemeine Bedingung für das Auftreten von spontaner Magnetisierung hängt nämlich neben dem Parameter  $J$  für die Stärke der Austauschkopplung auch von der Zustandsdichte an der Fermikante  $N(E_F)$  und dem Atomvolumen  $\Omega_0$  ab [Sto 38], wobei

$$J \cdot N(E_F) \cdot \Omega_0 > 1 \quad (2.14)$$

gelten muß. Diese von Stoner und Wohlfahrt angegebene Bedingung macht den Verlauf der **Bethe-Slater Kurve** verständlich, die die Bilanz der Austauschenergie zwischen dem nichtmagnetischen und dem magnetisch geordneten Zustand als Funktion des Atomabstandes normiert auf den Radius der nicht abgeschlossenen Schale darstellt [Sla 30].

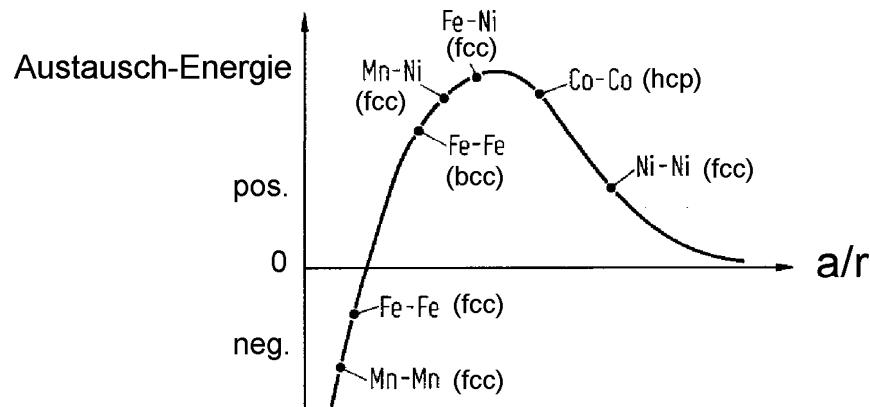


Abbildung 2.2: Energiebilanz zwischen nichtmagnetischem und spontan magnetisiertem Zustand als Funktion des Verhältnisses aus Atomabstand  $a$  und Radius  $r$  der nicht-abgeschlossenen Schale nach Bethe-Slater. Positive Bilanz bedeutet ferromagnetische Kopplung, negative dagegen Antiferromagnetismus, wie die eingezeichneten Beispiele zeigen. Für große  $a$  und kleine  $r$  wird das Material paramagnetisch. Aus: [KL 92]

Somit ist nach Gl. 2.14 für das Auftreten spontaner Magnetisierung auch in Übergangsmetallen eine positive, möglichst große Austauschenergie erforderlich. Zudem sind hohe Zustandsdichten bei der Fermi-Energie vorteilhaft, da dann für den Übertritt von Elektronen von einem Spin-Teilband in das andere nur wenig Energie notwendig ist.



Diese Bedingungen werden gerade von Cobalt, Nickel und Eisen erfüllt, die neben einem günstigen Atomabstand im Kristallgitter halbvolle, schmale Energiebänder aufweisen, die dann zu solchen hohen Zustandsdichten führen. Die dadurch resultierende spontane Magnetisierung der Spin-Teilbänder ist für Cobalt mit dem Dichte-Funktional Formalismus nach Andersen berechnet worden [AMP<sup>+</sup> 76]:

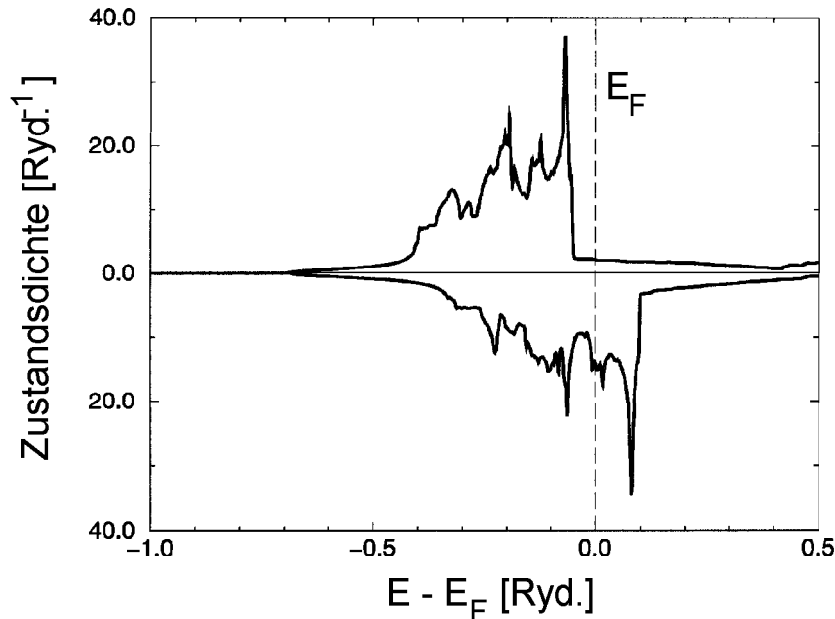


Abbildung 2.3: Elektronische Zustandsdichte in kristallinem Cobalt für die Teilbänder Spin-Up (nach oben) und Spin-Down (nach unten), berechnet nach dem Dichte-Funktional Formalismus. Die Fermi-Energie  $E_F$  verläuft lediglich durch das Spin-Down Teilband. Aus [Lie 95]

Ist der Atomabstand zu klein, kann die Kopplung durch den sogenannten *Superaustausch* zu antiferromagnetischer Ordnung wie z.B. im Fall des Manganoxid führen [KL 92]. Ist der Abstand zu groß, wird die entsprechende Substanz paramagnetisch, wie es bei den meisten Metallen tatsächlich der Fall ist.

Bei genügend hohen Temperaturen wird die magnetische Ordnung allerdings in allen ferromagnetischen Stoffen durch die thermische Unordnung zerstört. Dieser Ordnungs-Unordnungs Übergang geschieht bei der sogenannten Curie-Temperatur  $T_c$ . Oberhalb  $T_c$  verhält sich die Substanz paramagnetisch und ihre Suszeptibilität gehorcht dem Curie-Weiss-Gesetz

$$\chi = \frac{C}{T - T_c}, \quad (2.15)$$

wobei  $C$  die Curie-Konstante aus Gleichung 2.10 ist [Wei 07].

Die einzelnen magnetischen Momente sind in diesem Bereich offensichtlich wie bei reinen Paramagneten statistisch unabhängig voneinander. Aus der Messung der Suszeptibilität im paramagnetischen Bereich kann somit nach Gleichung 2.11 das effektive magnetische Moment pro Atom auch für Ferromagnete bestimmt werden.

In der ferromagnetischen Phase gehorcht die spontane Magnetisierung einer starken Temperaturabhängigkeit. Die resultierende Sättigungsmagnetisierung kann dabei durch kollektive Anregungen des gesamten Spinsystems, die sogenannten Spinwellen beschrieben werden [Blo 30]. Die Abweichung der Magnetisierung  $\mathbf{M}_S(T)$  in der ferromagnetischen Substanz von der Sättigung  $\mathbf{M}_S(0)$  am Temperaturnullpunkt folgt nach der Spinwellentheorie dem Blochschen Gesetz

$$\frac{\Delta \mathbf{M}_S}{\mathbf{M}_S(0)} = \frac{\mathbf{M}_S(0) - \mathbf{M}_S(T)}{\mathbf{M}_S(0)} \propto T^{\frac{3}{2}} \quad (2.16)$$

und ist für die meisten Ferromagnete eine gute Näherung im Tieftemperaturbereich  $T \ll T_c$ .

### 2.1.4 Domänenstruktur

Man unterscheidet bei ferromagnetischen Stoffen zwischen Hart- und Weichmagneten, je nachdem, ob sie neben der spontanen mikroskopischen Magnetisierung auch ein resultierendes makroskopisches Magnetfeld außerhalb des Festkörpers aufbauen.

Wegen der *Kristallanisotropie*, einer Eigenschaft der atomaren Fernordnung aller topologisch geordneten Stoffe, bilden sich in Ferromagneten sogenannte Domänenstrukturen oder *Weißsche Bereiche* aus, in denen die jeweilige Sättigungsmagnetisierung eine unterschiedliche Vorzugsrichtung hat. Der Grund für das sehr unterschiedliche Verhalten verschiedener ferromagnetischer Substanzen liegt in dem Bestreben zur Verringerung des magnetischen Streufeldes im Außenraum, weil das zur Minimierung der magnetischen Gesamtenergie des Systems beiträgt.

Benachbarte Domänen werden durch Blochwände voneinander getrennt, in denen unter Aufwendung der Wandenergie die verschiedenen Magnetisierungsrichtungen ineinander übergehen. Aus der Minimierung von Streufeld- und Wandenergie im Gleichgewicht ergibt sich für jedes Material die charakteristische Größe und Struktur der Weißschen Bezirke.

Die magnetische Domänenstruktur ist die Ursache der Hysterese der Magnetisierungskurven von Ferromagneten. Entscheidend ist dabei die Beweglichkeit der

Blochwände. Schwer bewegliche (gepinnte) Wände führen zu breiten Hystereseschleifen, also Materialien, die sich hartmagnetisch verhalten und als Permanentmagnete genutzt werden. Leicht bewegliche Wände führen dagegen zu weichmagnetischen Stoffen, die sich wegen der geringeren Hystereseverluste leichter magnetisieren lassen [KL 92]. Beispiele für die Einsatzbereiche von hart- oder weichmagnetisch geordneten Substanzen gibt es reichhaltig:

- starke Permanentmagnete, z.B. Fe-Nd-B und Co-Sm-Legierungen,
- Weichmagnete mit hoher Permeabilität  $\mu_r$ ,
- Ferrimagnete als schlechte elektrische Leiter in der HF-Technik

Die Anwendungen magnetischer Materialien als Magnetfeldabschirmungen, Magnetjochs, Polschuhe, Transformatorbleche, Permanentmagnete und Spulenkern etc. sind ungezählt und von essentieller Bedeutung im heutigen Leben.

### 2.1.5 Amorphe Ferromagnete

Feststoffe, die keine Fernordnung in der Zusammensetzung aus den atomaren Bestandteilen aufweisen, wie zum Beispiel Gläser, nennt man *amorph*. Sie zeichnen sich durch die völlig regellose Anordnung der verschiedenen Atomsorten aus, also sowohl durch chemische, als auch topologische Unordnung.

Die Ausbildung ferromagnetischer Ordnung ist auch in amorphen Substanzen möglich. Das Einsetzen der spontanen Magnetisierung basiert dabei auf denselben Prinzipien, wie sie in Kap.2.1.3 mit den Kopplungsmechanismen in kristallinen Übergangsmetallen beschrieben wurden.

Die Existenz von Ferromagnetismus in einer eingefrorenen flüssigkeitsähnlichen Struktur, also einem amorphen Material, wurde bereits im Jahr 1960 durch Gubanov vorhergesagt und nach der Entdeckung metallischer Gläser durch Duwez experimentell bestätigt [Gub 60], [Duw 67].

Die magnetischen Eigenschaften, insbesondere das Verhalten der Suszeptibilität am magnetischen Phasenübergang und die Temperaturabhängigkeit der Sättigungsmagnetisierung, werden allerdings durch die ungeordnete Struktur wesentlich geändert. Amorphe Substanzen weisen im allgemeinen ein viel kleineres effektives magnetisches Moment und eine wesentlich tiefere Curie-Temperatur auf als vergleichbare kristalline Legierungen.

Der Grund für diese Abweichungen ist in der statistisch zufälligen Anordnung der Atome in der amorphen Substanz zu suchen. Man unterscheidet dabei zwischen

der sogenannten *site-disorder*, die die regellose Verteilung verschiedener Atomsorten berücksichtigt und der *bond-disorder*, die den starken Fluktuationen der Austauschkopplung mit den variierenden Abständen benachbarter Atome Rechnung trägt [Fäh 84].

Aufgrund der topologisch ungeordneten Struktur zeichnen sich amorphe Ferromagnete durch das Fehlen jeglicher magnetischer Anisotropie aus. Sie sind daher extrem weichmagnetisch und hochpermeabel (siehe auch Abb.2.1). Aufgrund dieser Eigenschaften erfahren amorphe Ferromagnete wichtige technische Anwendungen, z.B. zur Magnetfeldabschirmung, als Schreib-Leseköpfe für Computer- und Videoanwendung oder als besonders verlustarme Transformatorbleche.

Besondere Beachtung finden dabei die Ferromagnete aus Übergangsmetallen T und Nichtmetallen M der Form  $T_{80}M_{20}$ , wie die Verbindungen FeNi-B und Fe-Si, deren Materialeigenschaften durch Legieren bzw. Herstellung in weiten Grenzen beeinflussbar sind.

Hergestellt werden amorphe Ferromagnete z.B. durch Aufdampfen auf ein gekühltes Substrat oder das sogenannte Melt-Spin-Verfahren, bei dem das Material in flüssiger Form auf schnell rotierende Walzen gespritzt wird. Im Prinzip wird dabei immer versucht, die ungeordnete Struktur einer Flüssigkeit durch schnelles Abschrecken aus der Schmelze einzufrieren. Die Abschreckraten erreichen eine Größenordnung von  $10^6 \text{K/s}$ .

## 2.2 Der magnetische Phasenübergang

Die Umwandlung paramagnetisch-ferromagnetisch ist ein Phasenübergang 2. Ordnung und erfolgt bei der für den jeweiligen Ferromagneten charakteristischen Curie-Temperatur  $T_c$ . Oberhalb  $T_c$  ist die Substanz nicht mehr magnetisch geordnet, da die thermische Energie die Ordnung zerstört; sie verhält sich paramagnetisch.

Am Phasenübergang bei  $T_c$  zeigt der magnetische Beitrag zur spezifischen Wärme  $c_p$  einen Sprung. Die weitere Umgebung des Übergangs wird in drei verschiedene Temperaturbereiche gegliedert, in denen die magnetischen Eigenschaften jeweils besonderen Materialgesetzen gehorchen.

- Für  $T \gg T_c$  folgt die Suszeptibilität  $\chi$  dem Curie-Weiss-Gesetz.
- Für  $T \ll T_c$  folgt die Sättigungsmagnetisierung  $\mathbf{M}_S(T)$  der Bloch-Funktion.
- Bei  $T \approx T_c$  beschreiben die kritischen Exponenten  $\beta$ ,  $\gamma$  und  $\delta$  die magnetischen Eigenschaften.

Das Curie-Weiss-Gesetz aus Gleichung 2.15 ist für hohe Temperaturen eine gute Näherung der Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität in der paramagnetischen Phase [Wei 07]. Bei Auftragung der inversen Suszeptibilität  $1/\chi$  gegen  $T$  ergibt sich dann eine Gerade. Aus der Messung der Curie-Konstanten  $C$  läßt sich das effektive magnetische Moment  $\mu_{eff}$  pro Atom nach Gl.2.11 errechnen. Es muß nicht ganzzahlig sein, was aus der Existenz der nichtlokalisierten itineranten Elektronen im Bändermodell ganz zwanglos folgt.

Für Temperaturen weit unterhalb der Curie-Temperatur wird das Verhalten der Sättigungsmagnetisierung  $\mathbf{M}_S(T)$  in der ferromagnetischen Phase durch die Bloch-Funktion nach Gl.2.16 beschrieben.

Im Bereich des magnetischen Phasenübergangs werden Sättigungsmagnetisierung und Suszeptibilität durch Skalengesetze beschrieben [Fis 74], [GK 80]. Je nach Temperaturbereich gilt

$$\mathbf{M}_S(T) \propto |T - T_c|^\beta \quad \text{für } T < T_c, \quad (2.17)$$

$$\chi(T) \propto (T - T_c)^{-\gamma} \quad \text{für } T > T_c \quad (2.18)$$

$$\mathbf{M}_S(T_c) \propto \mathbf{H}^{\frac{1}{\delta}} \quad \text{für } T = T_c, \quad (2.19)$$

wobei die sogenannten kritischen Exponenten  $\beta$ ,  $\gamma$  und  $\delta$  der Skalenrelation

$$\gamma = \beta(\delta - 1) \quad (2.20)$$

gehörten. Aus dem Heisenberg-Modell lassen sich diese drei Größen vorhersagen. Sie stimmen mit gemessenen Werten in der Regel gut überein [KL 92]. Tabelle 2.2 gibt einen Vergleich von Meßwerten und berechneten kritischen Exponenten für einige Ferromagnete an.

	Heisenberg	Co	Ni	Fe
$\beta$	0,365	0,36	0,4	0,389
$\gamma$	1,387	1,23	1,35	1,33
$\delta$	4,803	–	4,2	4,35

Tabelle 2.2: Kritische Exponenten am Phasenübergang für einige Ferromagnete. Zum Vergleich sind die theoretischen Vorhersagen des Heisenbergmodells angeführt. Die Übereinstimmung ist in den meisten Fällen sehr gut. Aus: [KL 92], [Cha 82]

Durch die kritischen Abweichungen vom Curie-Weiss-Gesetz bei  $T_c$  erfolgt der magnetische Phasenübergang erst bei der „ferromagnetischen Curie-Temperatur“, die stets etwas tiefer liegt als die „paramagnetische Curie-Temperatur“, die sich

aus der Extrapolation des Curie-Weiss-Gesetzes auf  $1/\chi=0$  ergibt. In Tabelle 2.3 sind diese Abweichungen sowie die Materialkonstanten im para- und ferromagnetischen Bereich für Co, Ni und Fe aufgelistet.

	$T_c$ [K]	$T_p$ [K]	$M_S(0)$ [ $10^3 \frac{A}{m}$ ]	$C$ [K]	$\mu_{eff}$ [ $\mu_B$ ]
Co	1395	1415	1446	2,24	1,72
Ni	629	649	510	0,588	0,606
Fe	1043	1100	1746	2,22	2,22

Tabelle 2.3: Ferro- und paramagnetische Curie-Temperaturen  $T_c$  und  $T_p$ , Sättigungsmagnetisierung  $M_S$  bei  $T=0K$ , Curie-Konstante  $C$  und effektives magnetisches Moment  $\mu_{eff}$  von Co, Ni und Fe. Aus: [KL 92], [Kit 83], [Kop 89]

Messungen an kristallinen und amorphen Ferromagneten ergeben trotz qualitativer Übereinstimmung Unterschiede des quantitativen Verhaltens von Suszeptibilität und Magnetisierung im kritischen Bereich des magnetischen Phasenübergangs.

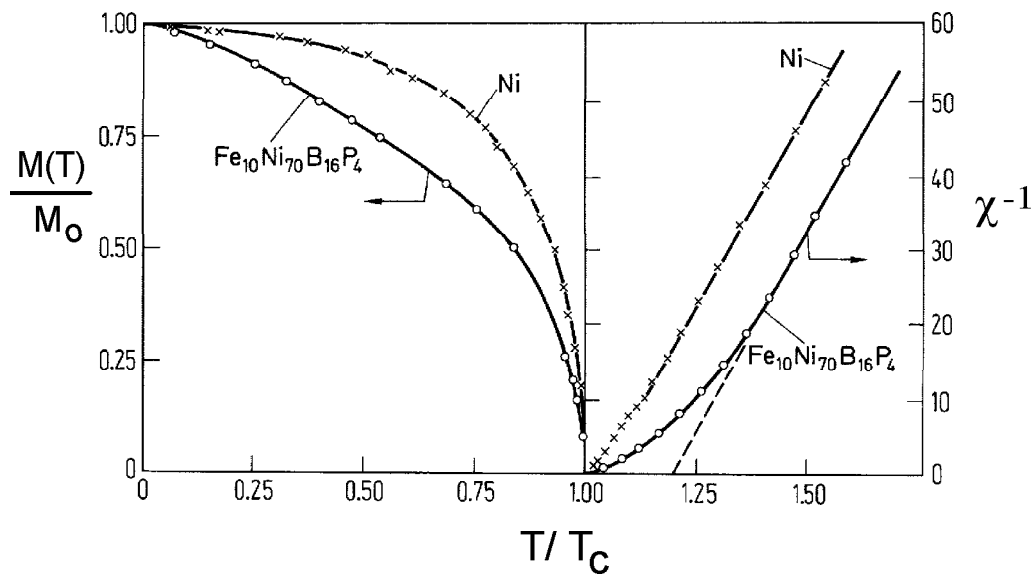


Abbildung 2.4: Verlauf der relativen Magnetisierung  $M(T)/M_0$  für  $T < T_c$  und der inversen Suszeptibilität  $\chi^{-1}$  für  $T > T_c$  für kristallines Ni und eine amorphe FeNiBP-Legierung. Trotz der weitgehend gleichen funktionalen Abhängigkeiten beider Ferromagnete ergeben sich qualitative Unterschiede bei  $T_c$ . Oberhalb  $T_c$  führt die Abweichung von  $\chi^{-1}$  von der Curie-Weiss-Geraden zu verschiedenen paramagnetischen Curie-Temperaturen  $T_p$ . Aus [KL 92]

Der effektive kritische Exponent

$$\gamma(T) = \chi \cdot (T - T_c) \cdot \frac{d\chi^{-1}}{dT} \quad (2.21)$$

wurde von Kouvel und Fisher eingeführt und erlaubt es, zwischen kristallin geordneten, ungeordneten und amorphen Ferromagneten zu unterscheiden. Er ist ein Maß dafür, wie stark das Spinsystem oberhalb  $T_c$  auf thermische Spinfluktuationen und kollektive Anregungen reagiert [KF 64].

Durch Monte-Carlo-Simulationen fand man Temperaturabhängigkeiten für  $\gamma(T)$ , die von der Struktur des ferromagnetischen Stoffes abhängen [Fäh 84]. Für kristallin geordnete Ferromagnete nähert sich  $\gamma(T)$  monoton, ausgehend vom Hochtemperaturwert  $\gamma=1$  des Curie-Weiss-Gesetzes, dem kritischen Wert (etwa 1,3 bis 1,4) bei  $T=T_c$ . Für ungeordnete und amorphe Ferromagnete weist  $\gamma(T)$  ein nichtmonotones Verhalten auf und durchläuft ein Maximum [Rei 90].

Ein Vergleich der Temperaturabhängigkeit von  $\gamma(T)$  für verschiedene kristalline und amorphe Festkörper ist in Abb.2.5 gegeben.

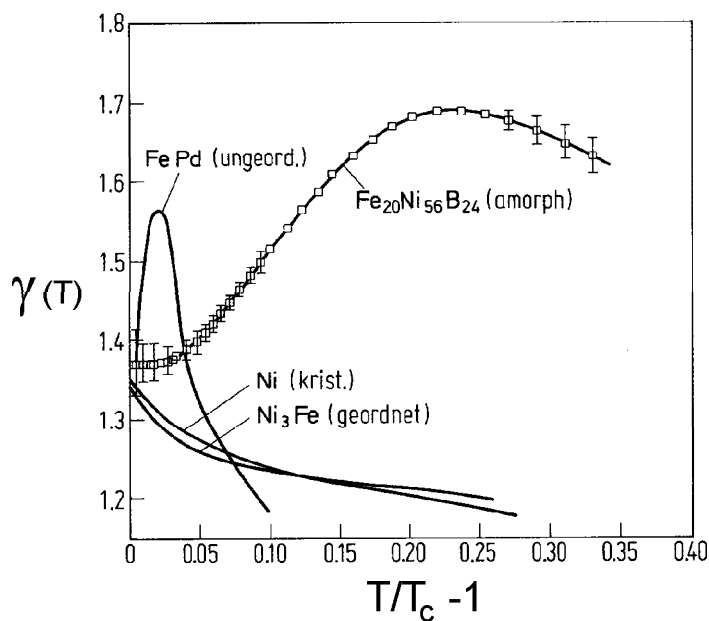


Abbildung 2.5: Temperaturabhängigkeit des kritischen Exponenten  $\gamma$  für kristallin geordnete, ungeordnete und amorphe Materialien oberhalb  $T_c$ . In geordneten Strukturen strebt  $\gamma(T)$  monoton den kritischen Wert bei  $T_c$  an; in ungeordneten und amorphen durchläuft  $\gamma$  ein Maximum. Aus: [KL 92]

Im Rahmen einer erweiterten Molekularfeldtheorie konnte dieses Verhalten gedeutet werden [FHK<sup>+</sup> 83]. Die Begründung ist in der sogenannten *Kohärenzlänge*

der Wechselwirkung zwischen den paramagnetischen Atomen zu finden. Bei hohen Temperaturen ist diese Kohärenzlänge von der Größenordnung der Atomabstände, und das paramagnetische Verhalten einer Substanz wird unabhängig von der jeweiligen Nah- oder Fernordnung. Dann wird die Suszeptibilität nach einem Curie-Weiss-Gesetz korrekt wiedergegeben.

In unmittelbarer Nähe des Phasenübergangs wird die Kohärenzlänge aufgrund der weitreichenden Fluktuationen der Spincluster derart groß, daß die kritischen Eigenschaften des Ferromagneten nicht von lokalen Fluktuationen der Austauschkopplung beeinflußt werden. Die magnetischen Fluktuationen mitteln über die Abmessungen der strukturellen Inhomogenitäten hinweg, sodaß die kritischen Exponenten des Phasenüberganges trotz unterschiedlicher Nah- und Fernordnungen dieselben Werte annehmen.

Der kritische Bereich oberhalb der Curie-Temperatur zeichnet sich dadurch aus, daß die magnetischen Fluktuationen der Spincluster und die strukturellen Inhomogenitäten des Stoffes vergleichbar groß werden können.

In kristallin geordneten Ferromagneten sind die strukturellen Inhomogenitäten in der Regel auf Fehler in der Fernordnung der magnetischen Atome beschränkt. Die magnetische Kohärenzlänge bleibt demzufolge bei Annäherung an die Curie-Temperatur kleiner als die strukturellen Fluktuationen im Material und  $\gamma(T)$  nimmt monoton zu, bis der Wert des kritischen Exponenten bei  $T_c$  erreicht ist.

In kristallin ungeordneten oder amorphen Ferromagneten konkurriert die magnetische Austauschkopplung im kritischen Bereich mit den Inhomogenitäten in der Nahordnung des Stoffes. Die Kohärenzlänge ist dann von der Größe der lokalen Schwankungen der magnetischen Austauschkopplung und  $\gamma(T)$  durchläuft ein Maximum.

## 2.3 Flüssige Ferromagnete

Flüssige Ferromagnete kommen in der bisher bekannten physikalischen Erfahrungswelt nicht vor.

Die einzige bekannte Ausnahme eines flüssigen Systems, welches magnetische Eigenschaften zeigt, ist die suprafluide A1-Phase in  $^3\text{He}$  unterhalb von 2,7mK (Physik-Nobelpreis 1996). Das ist allerdings ein exotisches System, bei dem überdies der Magnetismus nur *im äußeren Magnetfeld* durch die Ordnung der *Kernspins* hervorgerufen wird [Leg 77], [PW 78].

Die Schmelzpunkte aller bekannten ferromagnetischen Metalle liegen jedoch mindestens einige hundert Kelvin oberhalb der jeweiligen Curie-Temperatur. Das heißt, daß bei Erwärmung lange vor Erreichen der flüssigen Phase die magnetischen Eigenschaften durch die thermische Unordnung vollständig verlorengehen.



Die Theorie schließt jedoch die Möglichkeit der Existenz von magnetischer Ordnung in Flüssigkeiten nicht aus. Die magnetischen Korrelationszeiten, gegeben durch die Verweildauer  $t_o$  der Elektronen an einem Atom, sind etwa drei Größenordnungen kleiner als die Zeiten der atomaren Sprung- und Austauschprozesse in einer Flüssigkeit, abgeschätzt nach der inversen Debye-Frequenz

$$t_D = \frac{2\pi}{\omega_D} \approx 10^{-12} \text{ s}. \quad (2.22)$$

Die mittlere Verweildauer der Elektronen als itinerante Teilchen im 3d-Band von Übergangsmetallen läßt sich über die Heisenbergsche Unschärferelation aus der typischen Bandbreite  $W \approx 10 \text{ eV}$  abschätzen [Bör 95]:

$$t_o = \frac{h}{W} \leq 10^{-15} \text{ s} \quad (2.23)$$

Im Tieftemperaturbereich  $T \ll T_c$  der ferromagnetischen Phase werden die kollektiven Anregungen des Spinsystems auf einer Zeitskala entscheidend, die durch die inverse Spinwellenfrequenz gegeben ist:

$$t_s \approx 10^{-13} \text{ s} \quad (2.24)$$

Die Austauschkopplung der Elektronen sollte also in einer Flüssigkeit, wie die Ausbildung von Spinwellen, der Bewegung der Atome und damit den magnetischen Ionen instantan folgen können [Ma 76].

Aufgrund der unterschiedlichen Zeitskalen der elektronischen Prozesse und der Atombewegungen kam Handrich bereits 1969 anhand eines einfachen Heisenbergmodells zu dem Schluß, daß ferromagnetische Ordnung in Flüssigkeiten möglich sei [Han 69].

Urbain und Übelacker haben die paramagnetische Suszeptibilität von ferromagnetischen Übergangsmetallen in der flüssigen Phase und z.T. auch schon in unterkühlten Schmelzen gemessen [UÜ 67]. Insbesondere bei reinem Co änderte sich die inverse Suszeptibilität  $1/\chi$  beim Übergang fest-flüssig nur sehr wenig, und so wurden für flüssiges und für kristallines Co –wenngleich auch nur sehr ungenau– die gleichen Werte für die paramagnetische Curie-Temperatur  $T_p \approx 1400 \text{ K}$  extrapoliert. Die erreichten Unterkühlungen von  $\Delta T \approx 200 \text{ K}$  wurden allerdings im Tiegel erzielt und waren damit noch weit von der ferromagnetischen Phase des Co entfernt.

Chen et al. fanden in einigen unterkühlten quaternären Glasbildnern der Form  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{100-y}\text{B}_6\text{Al}_3\text{P}_{y-9}$  die Curie-Temperatur  $T_c$  oberhalb der Glastemperatur  $T_g$  [CSG 77]. Während der Messung des magnetischen Beitrags zur spezifischen Wärme kristallisierten die Gläser jedoch kurz vor Erreichen der Curie-Temperatur aus. Man kann also bedingt von einer unterkühlten Flüssigkeit im

ferromagnetischen Bereich sprechen. Das System hat mit einer Viskosität  $\eta > 10^{13}$  Pas allerdings eine Zähigkeit, bei der ein Zustand gemeinhin nicht mehr als flüssig bezeichnet wird.

Die Suche nach Flüssigmagneten führte häufiger in die Sackgasse. Busch und Güntherodt irrten z.B. mit der Interpretation einer Messung an einer unterkühlten Au-Co-Legierung, in der *feste* Partikel für den Meßeffect verantwortlich waren [BG 68]. Allgemein ergeben sich bei der Unterkühlung eutektischer Systeme wie in diesem Beispiel häufig Probleme mit der möglichen primären Erstarrung von Randphasen und deren Einfluß auf den Magnetismus.

„Magnetische Flüssigkeiten“ existieren in der technischen Anwendung reichhaltig als sogenannte „Ferrofluide“. Das sind kleine magnetische Partikel, die in einer Flüssigkeit, z.B. bestimmten Ölen aufgeschwemmt (dispergiert) werden und so die Vorteile von magnetischen Substanzen mit denen von Flüssigkeiten in einem *mehrphasigen* System vereinen [Sti 90].

In dieser Arbeit wird die Idee aus den 60er Jahren aufgegriffen, ferromagnetische Übergangsmetalle zu unterkühlen und gegebenenfalls bis in den ferromagnetischen Bereich der flüssig-unterkühlten Phase hinein abzukühlen.

Die Idee wurde gestärkt durch verbesserte experimentelle Techniken zur Unterkühlung von Metallschmelzen und die Möglichkeit, durch geschicktes Legieren den Abstand zwischen Schmelzpunkt und Curie-Temperatur und damit die zu überbrückende Temperaturdifferenz zu reduzieren.

# Kapitel 3

## Unterkühlte Metallschmelzen

### 3.1 Thermodynamische Grundlagen

Alle Elemente, so auch die Übergangsmetalle, zeichnen sich durch einen reproduzierbaren charakteristischen Schmelzpunkt  $T_m$  aus, bei dem sie in den flüssigen Zustand übergehen. Der Schmelzprozeß ist ein Phasenübergang 1. Ordnung, d.h. zum Schmelzen einer Substanz ist die latente Wärme oder Schmelzwärme erforderlich.

Wird ein metallischer Festkörper aus verschiedenen Elementen aufgebaut, spricht man von einer Legierung. Bei den meisten Legierungen existiert nun aber kein definierter Schmelzpunkt, sondern vielmehr ein ganzer Schmelzbereich, in dem die einzelnen Legierungsbestandteile sukzessive flüssig werden.

Die Temperatur, bei der der Schmelzprozeß einsetzt, die Legierung also noch fest ist, wird dabei als *Solidustemperatur* bezeichnet. Bei der *Liquidustemperatur* ist der Schmelzvorgang dann abgeschlossen, und die Legierung ist vollständig flüssig.

Zwischen Solidus- und Liquidustemperatur existiert daher ein Zweiphasenbereich, in dem die Probe gleichzeitig feste und flüssige Bestandteile aufweist. Die für ein Unterkühlungsexperiment an einem Legierungssystem relevante Bezugstemperatur ist demzufolge die Liquidustemperatur, die den Beginn der flüssigen Phase des Gesamtsystems markiert.

#### 3.1.1 Der Phasenübergang flüssig-fest

Der Zustand eines thermodynamischen Systems hängt von den Variablen Teilchenzahl  $N$ , Entropie  $S$ , Temperatur  $T$ , Druck  $p$  und Volumen  $V$  ab. Zur Beschreibung von Zustandsänderungen im Gleichgewicht werden je nach Festlegung

der unabhängigen Variablen des Systems geeignete thermodynamische Potentiale benutzt. Der Aggregatzustand eines Systems bei konstantem Druck  $p$  und konstanter Temperatur  $T$ , also zum Beispiel die Schmelze und der Festkörper, wird durch die freie Enthalpie oder Gibbs'sche freie Energie  $G$  beschrieben:

$$G = H - TS = E + pV - TS \quad (3.1)$$

wo  $H$  die Enthalpie bezeichnet. Unter Gleichgewichtsbedingungen wird  $G$  minimal. Das ist für den Phasenübergang flüssig-fest bei der Schmelztemperatur  $T_m$  unter konstantem (Atmosphären-)Druck der Fall.

Bei dieser Temperatur sind die freien Enthalpien der festen Phase  $G_s$  und der flüssigen Phase  $G_l$  identisch. Unterhalb  $T_m$  wird  $G_s$  kleiner als  $G_l$ ; d.h. der feste Zustand ist dann thermodynamisch stabil.

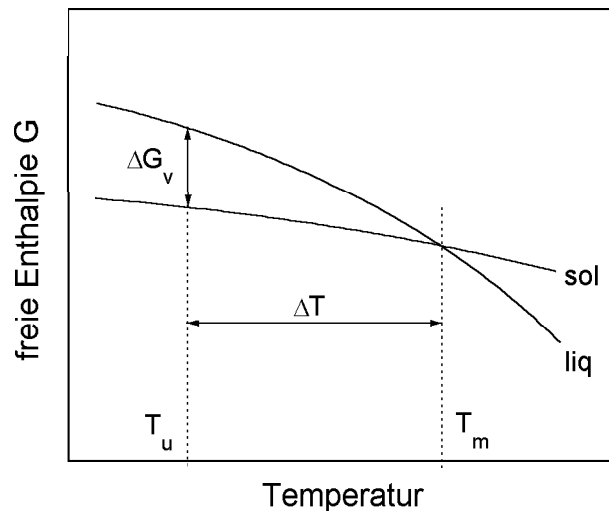


Abbildung 3.1: Freie Enthalpie  $G$  von fester (sol) und flüssiger Phase (liq) bei konstantem Druck als Funktion der Temperatur. Unterhalb des Schmelzpunktes  $T_m$  ist die feste Phase thermodynamisch stabil. Die bei der Temperatur  $T_u$  um  $\Delta T$  unterkühlte Schmelze ist metastabil. Treibende Kraft zur Kristallisation ist dann die Enthalpiedifferenz  $\Delta G_v$  zur festen Phase.

Bei der Temperatur  $T_u < T_m$ , also einer Unterkühlung der Schmelze um  $\Delta T = T_m - T_u$  ist die Differenz der freien Enthalpien von fester und flüssiger Phase (siehe auch Abb.3.1):

$$\Delta G_V = G_s - G_l \quad (3.2)$$

Diese freie Enthalpiedifferenz wird als treibende Kraft der Erstarrung bezeichnet. Bei der Abkühlung muß die Schmelze aber nicht notwendigerweise am Schmelzpunkt erstarren. Für die Auslösung der Erstarrung in einer unterkühlten Schmelze

ze ist die Überwindung einer Aktivierungsbarriere erforderlich. Die unterkühlte Schmelze ist also ein metastabiler Zustand.

Die Ursache für diese Aktivierungsenergie ist die Keimbildung, die auch der Anlaß der Kristallisation ist. Es wird zwischen homogener und heterogener Keimbildung unterschieden. Einen ausführlichen Überblick über verschiedene Keimbildungsmechanismen gibt [Her 91a].

### 3.1.2 Homogene Keimbildung

Ausgangspunkt für die Keimbildung sind Kristallisationskeime in der Schmelze. Die homogene Keimbildung ist dabei ein *intrinsischer* Prozeß, an dem nur Keim und Schmelze, nicht aber Fremdpartikel teilnehmen.

Die klassische Keimbildungstheorie wurde von Volmer und Weber für die Kondensation aus übersättigtem Dampf entwickelt [VW 26], von Becker und Döring erweitert [BD 35] und schließlich von Turnbull und Fisher auf den Phasenübergang flüssig–fest angewandt [TF 49].

Durch strukturelle Fluktuationen werden in der Flüssigkeit permanent lokale Atomansammlungen unterschiedlicher Größe, sogenannte Cluster gebildet. Die zufällige Bildung eines solchen Clusters mit einer Nahordnung gleich der der primär erstarrenden Phase im Festkörper bedeutet dann die Umwandlung in einen geordneten Zustand niedrigerer freier Enthalpie in der Flüssigkeit.

Bei der Bildung eines solchen Clusters wird demnach durch die freie Enthalpiedifferenz  $\Delta G_V$  zur festen Phase Energie in der Schmelze frei. Ein Teil dieser Energie wird allerdings benötigt, um die Grenzflächenenergie  $\sigma$  zur umgebenden Flüssigkeit aufzubringen. Nimmt man den Cluster als kugelförmig mit dem Radius  $r$  an, so gilt für die resultierende Energiebilanz des Clusters (siehe Abb.3.2):

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \cdot \Delta G_V + 4\pi r^2 \cdot \sigma \quad \text{mit} \quad \Delta G_V < 0 \quad \text{bei} \quad T < T_m \quad (3.3)$$

Aus der Extremalbedingung für die Energiebilanz

$$\frac{d(\Delta G)}{dr} = 0 \quad (3.4)$$

berechnet man den kritischen Radius des Clusters zu:

$$r_{krit} = \frac{2\sigma}{\Delta G_V} \quad (3.5)$$

Die Aktivierungsschwelle  $\Delta G$ , die zur Bildung eines Clusters mit dem Radius  $r_{krit}$  erforderlich ist, ist dann:

$$\Delta G_{krit} = \frac{16}{3} \pi \frac{\sigma^3}{\Delta G_V^2} \quad (3.6)$$

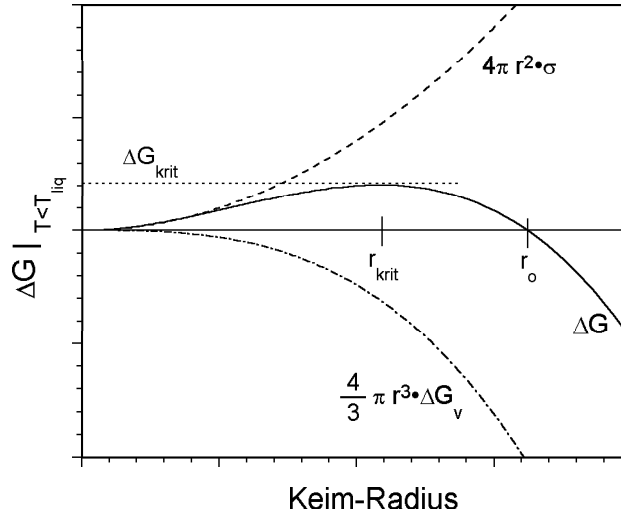


Abbildung 3.2: Freie Enthalpie-Differenz  $\Delta G$  eines Keims als Funktion seines Radius bei der Temperatur  $T < T_{liq}$  in der Schmelze.  $\Delta G$  setzt sich additiv zusammen aus Oberflächen-Anteil ( $\propto r^2$ , gestrichelt) und Volumen-Anteil ( $\propto r^3$ , strichpunktiert).  $\Delta G_{krit}$  ist die Aktivierungsschwelle zur Bildung eines Keims mit dem kritischen Radius  $r_{krit}$ ; bei  $r > r_0$  wird der Keim stabil.

Bei  $r < r_{krit}$  zefällt der Cluster wieder, da er die notwendige Aktivierungsenergie nicht aufbringt; bei  $r > r_{krit}$  wird durch Anwachsen des Keims Energie gewonnen. Bei  $r_0$  schließlich wird die Energiebilanz des Keims negativ (Abb.3.2); er löst mit einer schnell fortschreitenden Erstarrungsfront die Kristallisation aus. Die Erstarrungsgeschwindigkeiten bei großen Unterkühlungen ( $\Delta T \geq 300K$ ) liegen für die in dieser Arbeit behandelten Co-Pd Legierungen bei mehr als 30m/s [Vol 96].

Bei gegebener Temperatur ist demzufolge die Größe eines Clusters der entscheidende Parameter für das Einsetzen der Kristallisation der Schmelze. Der kritische Radius  $r_{krit}$  wird mit abnehmender Temperatur schnell kleiner. Damit steigt die Wahrscheinlichkeit homogener Keimbildung mit zunehmender Unterkühlung stark an.

Um die genaue Temperaturabhängigkeit der kritischen Keimgröße abschätzen zu können, muß man die Differenz der freien Enthalpien von fester und flüssiger Phase  $\Delta G_V$  sowie die Grenzflächenenergie  $\sigma$  als Funktion der Temperatur

kennen. Diese sind im allgemeinen nicht bekannt und experimentell nur schwer zugänglich. Mit Hilfe von Näherungsformeln für  $\Delta G_V(T)$  nach Dubey und Ramachandrarao [DR 84] und für  $\sigma(T)$  nach Spaepen [Spa 75] läßt sich jedoch eine grobe Abschätzung vornehmen:

Bei einer Unterkühlung von  $\Delta T=340\text{K}$  ist der kritische Radius  $r_{krit} \leq 2 \cdot 10^{-9}\text{m}$ ; ein kritischer Keim in einer unterkühlten Übergangsmetallschmelze enthält bei typischen Atomabständen von etwa  $2,5\text{\AA}$  demnach etwa 1000 Atome.

### 3.1.3 Heterogene Keimbildung

Die prinzipielle Grenze der Unterkühlbarkeit von Übergangsmetallen, wie z.B. Cobalt, Nickel oder Palladium, durch homogene Keimbildung liegt etwa bei  $500\text{K}$  [Pla 96]. Das limitierende Element eines Unterkühlungsexperimentes ist die heterogene Keimbildung.

Im Gegensatz zur homogenen Keimbildung sind nunmehr extrinsische Kristallisationskeime auf der Oberfläche und/oder im Inneren der Schmelze Ausgangspunkt für die Erstarrung. Darunter versteht man von außen eingebrachte Keime wie z.B. Verunreinigungen in der Probe oder hochschmelzende Metalloxide auf ihrer Oberfläche, aber auch den Kontakt mit Tiegelwänden.

Durch den Kontakt des Keims zu einem Substrat wird die Aktivierungsschwelle  $\Delta G_{krit}$  zur Bildung eines kritischen Keims herabgesetzt. Wie gut ein solcher Fremdkörper als Auslöser der Erstarrung geeignet ist, hängt von der Güte seines Benetzungsverhaltens zur unterkühlten Schmelze ab.

Man beschreibt die heterogene Keimbildung durch die Benetzung der Flüssigkeitsoberfläche mit einem kalottenförmigen Keim [Vol 29] (siehe Abb.3.3), wobei  $\theta$  den Benetzungswinkel zwischen dem Keim und der gemeinsamen Grenzfläche zur Schmelze angibt. Das Volumen des kritischen Keims wird dabei in Abhängigkeit von  $\theta$  verkleinert, wie in Abb.3.3 skizziert.

Die Volumenreduktion ist durch den katalytischen Faktor  $f(\theta)$  gegeben:

$$f(\theta) = \frac{1}{4}(2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta) \quad \text{mit} \quad 0 \leq f(\theta) \leq 1 \quad \text{für} \quad 0^\circ \leq \theta \leq 180^\circ \quad (3.7)$$

Die Aktivierungsschwelle  $\Delta G_{krit}$  der homogenen Keimbildung zur Bildung eines kritischen Keims wird in diesem Fall um den Faktor  $f(\theta)$  herabgesetzt, d.h.

$$\Delta G_{krit}^{het} = f(\theta) \cdot \Delta G_{krit}. \quad (3.8)$$

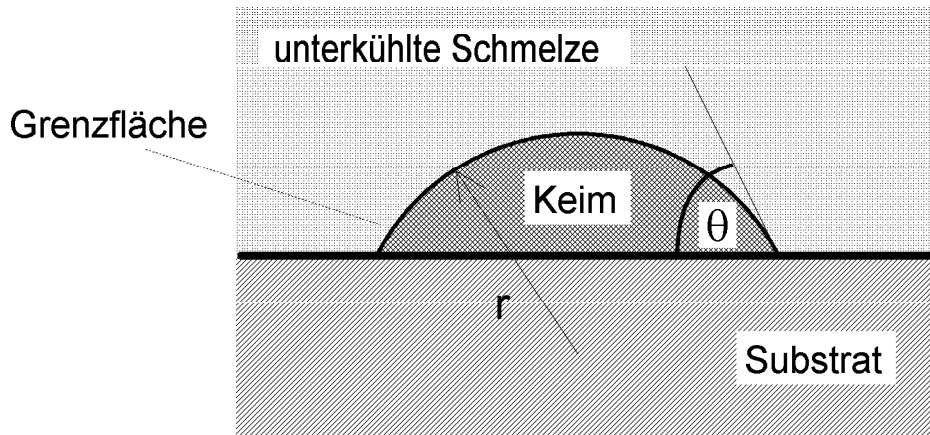


Abbildung 3.3: Benetzung eines kalottenförmigen heterogenen Keims vom Radius  $r$ , ausgehend von einem kristallinen Substrat, an der Grenze zu einer unterkühlten Schmelze.  $\theta$  ist der Benetzungswinkel zwischen Keim und Schmelze am Rand der gemeinsamen Grenzfläche. Je kleiner  $\theta$ , desto besser die Benetzung; bei Nichtbenetzung ist  $\theta=180^\circ$ . Aus: [Pla 94]

Die beiden Extremfälle sind die völlige Nichtbenetzung bei  $\theta=180^\circ$ , was wegen  $f(\theta)=1$  der homogenen Keimbildung entspricht und die totale Benetzung bei  $\theta=0^\circ$ , was die Aktivierungsenergie auf 0 herabsetzt.

Normalerweise reichen bei einer abkühlenden Flüssigkeit kristalline Verunreinigungen im Inneren und/oder die Benetzung an Gefäßwänden aus, um die Kristallisation unmittelbar unter dem Schmelzpunkt auszulösen.

Selbst beim Prozessieren von Reinstmaterialien (Reinheit besser als 99,999%) unter Schutzgasatmosphäre, die in Tiegeln aus Aluminiumoxid in Hartglas eingebettet werden, ist der katalytische Faktor  $f(\theta)$  immer noch wesentlich kleiner als 1.

Entscheidender Faktor bei der Unterkühlbarkeit ist daher immer die heterogene Keimbildung. Die zur Verbesserung der maximalen Unterkühlbarkeit auszu-schließenden Einflußfaktoren sind somit Probenverunreinigungen und Kontakt zu Tiegelmaterien.

## 3.2 Elektromagnetische Levitation

Das für die vorliegende Arbeit verwendete Verfahren, Metallschmelzen durch Einstrahlung elektromagnetischer Wechselfelder frei schwebend zu prozessieren, schließt die Keimbildung durch Kontakt mit Tiegelmaterien aus. Eine Übersicht gängiger Levitationsverfahren in der Physik gibt [Bra 89].



Mit der *elektromagnetischen Levitation* kann auch für längere Zeit der flüssige Zustand bei Temperaturen weit unterhalb der Schmelztemperatur aufrecht erhalten werden, siehe z.B. [Her 91b]. Das Verfahren ist allerdings auf die Levitation elektrisch leitender Materialien beschränkt.

### 3.2.1 Prinzip der HF - Levitation

Bei der elektromagnetischen Levitation befindet sich die Probe in einer Spule, die von einem hochfrequenten Wechselstrom durchflossen wird. Das innerhalb der Spule herrschende magnetische Wechselfeld induziert in elektrisch leitenden Materialien Wirbelströme und damit ein magnetisches Dipolmoment, welches nach der Lenzschen Regel dem äußeren Feld entgegengerichtet ist.

Ist der Strom durch die Spule groß genug, wird das Gewicht der Probe durch die so zustande kommende *Levitationskraft* kompensiert, und die Probe wird in Bereiche geringerer Magnetfeldstärke bewegt. Durch eine geeignete symmetrische Formgebung der Levitationsspule ist es möglich, daß die Probe im Magnetfeld im Inneren der Spule frei schwebt.

Aufgrund der Ähnlichkeit zum Verhalten von Supraleitern in externen Magnetfeldern nennt man diese Methode auch diamagnetisches Schweben. Beim Supraleiter wird das Magnetfeld aus der ideal diamagnetischen Phase verdrängt, bei der elektromagnetischen Levitation durch die induzierten Wirbelströme aus dem leitenden Material.

Durch die induzierten Wirbelströme wird aber nicht nur die Levitationskraft aufgebracht, sondern auch elektrische Leistung, die die Probe aufheizt. Levitationskraft  $F_L$  und Leistungsaufnahme  $P_L$  einer metallischen Probe vom Radius  $r$  mit spezifischem elektrischem Widerstand  $\rho(T)$  in einem magnetischen Wechselfeld der Amplitude  $\mathbf{H}$  sind nach [FJ 65] gegeben durch:

$$F_L \propto G(x) r^3 (\mathbf{H} \cdot \vec{\nabla}) \mathbf{H} \quad (3.9)$$

$$P_L \propto \rho(T) r F(x) \mathbf{H}^2 \quad (3.10)$$

Die Levitationskraft ist hiernach proportional zu Feld und Feldgradient, die elektrische Heizleistung zum Quadrat des Magnetfeldes.

Die Abhängigkeit von der Frequenz des Wechselfeldes steckt dabei in  $G(x)$  und  $F(x)$ ; zwei Korrekturfunktionen, die die Abhängigkeit der Hochfrequenzeinstrahlung vom Verhältnis  $x = \text{Radius/Skintiefe}$  in der Probe beschreiben. Ein guter Kompromiß aus Levitationskraft und Leistungsaufnahme ergibt sich für Werte bei  $x = 5-10$ .

Die Spulengeometrie ist in der Regel so ausgelegt, daß das magnetische Feld und der Feldgradient stabile Schwebeeigenschaften gewährleisten. Dazu sind oberhalb eines im Wesentlichen konisch gewickelten Spulenkörpers Gegenwicklungen zur Erhöhung des Feldgradienten angebracht, die die Schwebeposition nach Gl.3.9 stabilisieren.

Abb.3.4 zeigt die Form und Abmessungen einer typischen Levitationsspule, wie sie für die Experimente der vorliegenden Arbeit verwendet wurde. Eingezeichnet sind zusätzlich die berechneten Verläufe von Magnetfeld und Feldgradient in Richtung der Symmetrieachse für einen Strom  $I=400\text{A}$  durch die Levitationsspule [Eck 92].

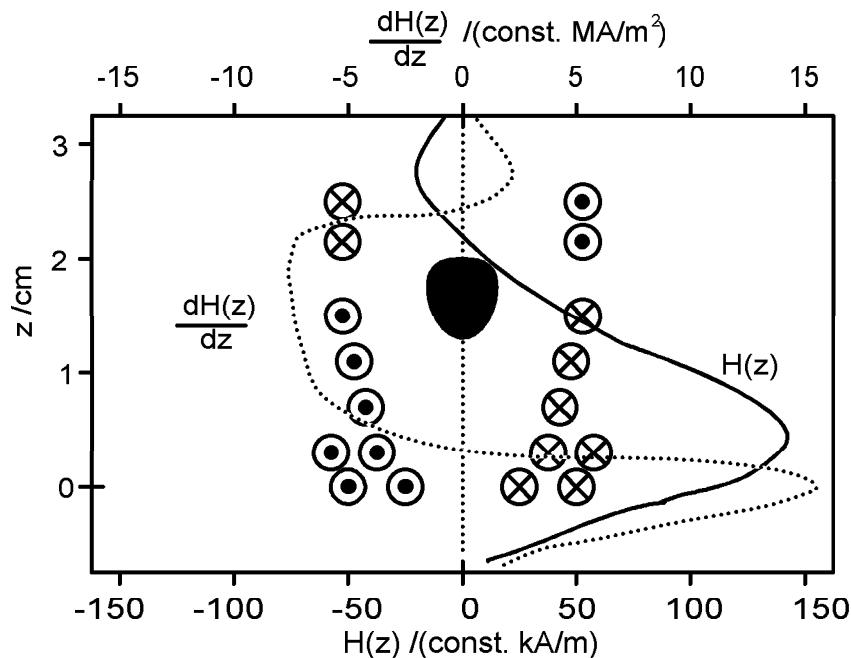


Abbildung 3.4: Berechneter Verlauf von Magnetfeld (durchgezogene Linie) und Feldgradient (punktierte Linie) in einer typischen Levitationsspule (Strom  $I=400\text{A}$ ) in Richtung der z-Achse. Die Position der Probe zwischen dem unteren Spulenkörper ( $\approx 6-7$  Wicklungen) und den oberen beiden Gegenwicklungen entspricht etwa dem Maximum des Feldgradienten. Aus [Eck 92]

### 3.2.2 Pyrometrische Temperaturmessung

An unterkühlten Metallschmelzen, die mit der elektromagnetischen Levitation behälterfrei prozessiert werden, kann die Temperatur nur *berührungslos* gemessen werden. Hier bietet sich die Verwendung eines Strahlungspyrometers an. Damit

wird die Temperatur über die Abhängigkeit der *spektralen Strahldichte*  $L$  von der Temperatur der Probe und der Wellenlänge  $\lambda$  des emittierten Lichtes gemessen.

Grundlegend für das Verfahren der Strahlungs-pyrometrie ist das Plancksche Strahlungsgesetz für schwarze Körper:

$$L(\lambda, T) = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{e^{\frac{hc}{\lambda kT}} - 1} \quad , \quad (3.11)$$

wobei  $c$  die Lichtgeschwindigkeit,  $h$  das Plancksche Wirkungsquantum und  $k$  die Boltzmannkonstante bezeichnet. Bei Temperaturen bis 2000K ist  $\lambda \cdot T$  im nahen Infrarotbereich hinreichend klein und das Plancksche Strahlungsgesetz wird unter Vernachlässigung der „-1“ im Nenner des Exponentialterms durch das Wiensche Strahlungsgesetz angenähert:

$$L_{Wien}(\lambda, T) = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5} \cdot e^{-\frac{hc}{\lambda kT}} \quad (3.12)$$

Metalle sind allerdings keine schwarzen Strahler. Ihre spektrale Strahldichte  $L(\lambda, T)$  ist geringer als die eines schwarzen Strahlers gleicher Temperatur. Diesem Umstand wird durch das Kirchhoffsche Gesetz unter Verwendung der spektralen Emissivität  $\epsilon(\lambda, T)$  des Strahlers Rechnung getragen. Dabei ist:

$$L_\epsilon(\lambda, T) = \epsilon(\lambda, T) \cdot L(\lambda, T) = L(\lambda, T_S) \quad (3.13)$$

Das heißt, daß ein Körper mit der Emissivität  $\epsilon < 1$  eine um den Faktor  $\epsilon$  verringerte spektrale Strahldichte aufweist, als ein schwarzer Strahler ( $\epsilon=1$ ) bei derselben Temperatur  $T$ .

Bei Messung der Temperatur  $T_S$  eines strahlenden Körpers der Emissivität  $\epsilon(\lambda, T)$  mit einem Pyrometer folgt aus dem Wienschen Gesetz für die wahre Temperatur  $T$  des Körpers:

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_S} + \frac{\lambda k}{ch} \cdot \ln \epsilon(\lambda, T) \quad (3.14)$$

Da  $\epsilon(\lambda, T)$  keine Konstante ist, kann die Kalibrierung der angezeigten Temperatur  $T_S$  an der wahren Temperatur  $T$  nur bei Kenntnis der Temperaturabhängigkeit der Emissivität erfolgen. Diese ist von unterkühlten Flüssigkeiten in der Regel nicht genügend genau bekannt, um Kalibrierungsfehler der Temperaturanzeige auszuschließen.

Wird nun ein Quotientenpyrometer eingesetzt, mit dem die spektrale Strahldichte bei zwei verschiedenen, jedoch eng benachbarten Wellenlängen  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$  gemessen wird, dann folgt aus dem Wienschen Strahlungsgesetz für die Abweichung von wahrer und angezeigter Temperatur [Lie 76]:

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_S} + \frac{k}{hc} \cdot \frac{1}{\frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2}} \cdot \ln \frac{\epsilon(\lambda_1, T)}{\epsilon(\lambda_2, T)} \quad (3.15)$$

Die Temperaturabhängigkeit der Emissivitäten zweier eng beieinander liegender Wellenlängen ist bei Metallen über einen großen Temperaturbereich hinreichend gleich, sodaß man mit der Näherung

$$\epsilon(\lambda_1, T) \propto \epsilon(\lambda_2, T) \implies \ln \frac{\epsilon(\lambda_1, T)}{\epsilon(\lambda_2, T)} = \text{const.} \quad (3.16)$$

die vereinfachte Beziehung

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_S} + c \quad (3.17)$$

erhält [KHH<sup>+</sup> 90]. Die Kalibrierung der Pyrometeranzeige  $T_S$  auf die wahre Temperatur  $T$  durch Einstellung der Eichkonstanten  $c$  an der Pyrometerelektronik kann nunmehr bei einer gut bekannten Temperatur des Strahlers, in der Regel am Schmelzpunkt oder seiner Liquidustemperatur erfolgen.

Die Genauigkeit der *absoluten* Temperaturanzeige über den relevanten Temperaturbereich hängt neben der Genauigkeit der Eichtemperatur vom Verlauf der Emissivität des Strahlers als Funktion der Temperatur und natürlich vom Abstand von der Eichtemperatur ab.

Ein solcher Abgleich bleibt aber insbesondere in flüssigen Metallen über einen Bereich von einigen 100K eine gute Näherung, so daß das Quotientenpyrometer im wichtigen Bereich der unterkühlten Schmelze immer die richtige Temperatur anzeigt. Die Fehler liegen in der Größe  $\pm 5\text{K}$  [KHH<sup>+</sup> 90].

Die Relativgenauigkeit der Temperaturmessung ist nur durch die Empfindlichkeit der Pyrometerelektronik auf kleine Änderungen in der Lichtintensität beschränkt. Das von uns benutzte Pyrometer<sup>1</sup> ist ein Quotientenpyrometer mit den Meßwellenlängen bei 950nm und 1050nm im Infrarotbereich und hat eine vom Hersteller angegebene Relativgenauigkeit von  $\pm 1\text{K}$ .

### 3.2.3 Regelung der Probertemperatur

Die Leistungsaufnahme in der Levitationsspule nach Gl.3.10 ist in der Regel so hoch, daß das levitierte Material bereits aufgeschmolzen wird. Zur Abkühlung der Proben benutzt man dann die konvektive Kühlung über einen Strom inerten Gases, meist Helium.

---

<sup>1</sup>Impac ISQ4

Dabei hat sich die zusätzliche Kühlung mit einem reduzierenden Gas als besonders sinnvoll herausgestellt, da damit etwaige auf der Probenoberfläche vorhandene Oxidverunreinigungen chemisch abgebaut werden können. Die Probenreinheit wird dadurch in erheblichem Maße gesteigert und die Wahrscheinlichkeit der heterogenen Keimbildung wesentlich vermindert [Pla 94].

Bei den Experimenten der vorliegenden Arbeit wurde ein Helium-Wasserstoff-Gemisch zur Kühlung verwendet, da Wasserstoff besonders effizient zur Reduktion der Oxide von Übergangsmetallen geeignet ist [Pla 94]. Der H<sub>2</sub>-Anteil im Kühlgas betrug dabei 20 Vol.%, die Gasreinheit war besser als 99,999%.

Da für die Experimente die genaue Regelung der Probertemperatur im unterkühlten Bereich notwendig war, wurde der Kühlgasstrom über ein elektromagnetisches Regelventil dosiert. Die Ventilsteuerung konnte wahlweise von Hand bedient werden, um die Temperatur manuell zu verändern, oder über einen Proportional-Integral-Differential (PID) Regelkreis konstant gehalten werden.

Der Soll-Wert für die gewünschte konstant zu haltende Temperatur konnte über ein Potentiometer am PID-Regler vorgegeben werden. Als Ist-Wert-Geber für die gegenwärtige Probertemperatur wurde der analoge Stromausgang des Quotientenpyrometers in den Regelkreis eingeschleift. Der Ausgang des Reglers steuerte dann das elektromagnetische Ventil direkt an.

Damit konnte die Probertemperatur in jedem Temperaturbereich auf  $\pm 3\text{K}$  konstant gehalten werden. Auch die intrinsischen Temperaturschwankungen aufgrund von Temperaturgradienten in der Probe durch die nichthomogene Heizung und Kühlung bewegen sich wegen der starken Konvektion in der Flüssigkeit ebenfalls in dieser Größe.

### 3.3 Aufbau der Levitationsanlage

Die Levitationsanlage, die für die Experimente der vorliegenden Arbeit verwendet wurde, wird von einem Hochfrequenzgenerator<sup>2</sup> mit einer Maximalleistung von 5000 Watt bei einer Arbeitsfrequenz von 260kHz gespeist. Die Levitationsspule aus 3mm Kupferrohr wird über einen internen Wasserkreislauf gekühlt.

Da die levitierten Proben innerhalb der Spule während der Experimente von allen Seiten frei beobachtbar sein sollten und die leichte Zugänglichkeit für Messungen in geringem Abstand gewährleistet sein mußte, schied die Verwendung eines Ultrahochvakuumrezipienten aus Platzgründen aus.

Die Wahl fiel auf die sogenannte Glasrohrlevitation, bei der ein Quarzglasrohr von etwa 12mm Durchmesser innerhalb der Levitationsspule befestigt wurde und

---

<sup>2</sup>Hüttinger, Freiburg

so für den erforderlichen Atmosphärenabschluß sorgte. Die Proben von etwa 6mm Durchmesser konnten so innerhalb des Glasrohres frei schwebend prozessiert werden. In Abb.3.5 ist eine Skizze der gesamten Anlage mit allen Bestandteilen wiedergegeben.

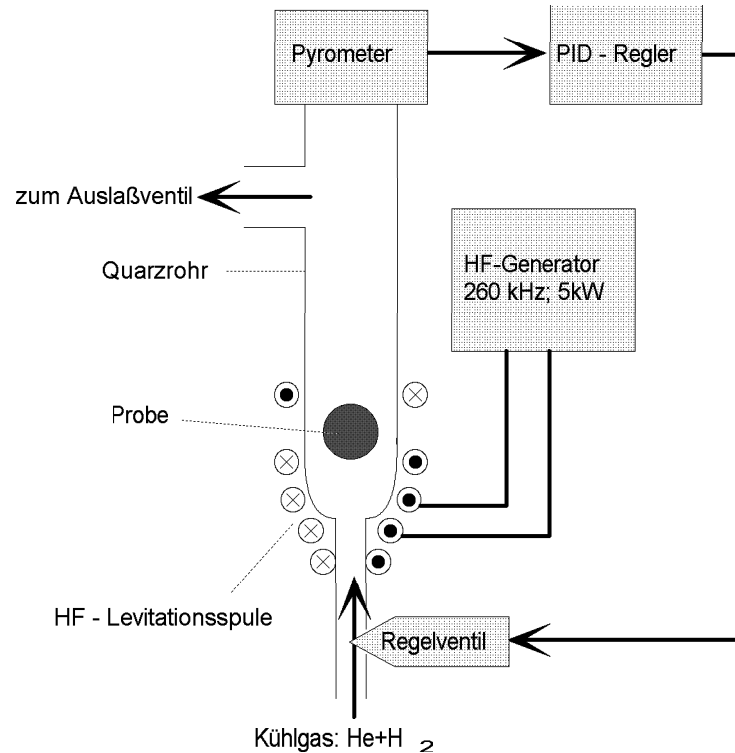


Abbildung 3.5: Skizze der gesamten Levitationsanlage. Die Probe wird frei schwebend in einem Quarzglasrohr prozessiert. Ihre Position ist durch das HF-Wechselfeld zwischen dem unteren Spulenkörper und den oberen Gegenwindungen verankert. Die Temperatur wird pyrometrisch gemessen, die Regelung erfolgt über einen PID-Kreis durch Konvektion mit einem Schutzgasgemisch aus 80Vol%He und 20Vol%H<sub>2</sub>.

Die Proben wurden über das Regelventil von unten mit dem Helium-Wasserstoff Gemisch mit leichtem Atmosphären-Überdruck angeblasen. Der Kühlgasstrom konnte so durch das leicht geöffnete Auslaßventil am oberen Ende der Apparatur entweichen.

Die Temperaturmessung mit dem Pyrometer erfolgte bei einer Integrationszeit von 10ms über ein Sichtfenster oberhalb der Probe. Das Temperatursignal wurde über ein Digitalmultimeter von einem Rechner mit geeignetem Programm<sup>3</sup> mit einer Frequenz von 5Hz ausgelesen, simultan aufgezeichnet und auf dem Bildschirm graphisch dargestellt.

<sup>3</sup>Fa. B. Bartyzel, Bonn

Damit waren zuverlässige Kontrollen der Temperaturmessung und die genaue Kalibrierung des Pyrometers an der Liquidustemperatur auch zu späteren Zeitpunkten möglich. Ein solcher Meßschieb mit einer Erstarrung der Probe aus der tiefen Unterkühlung und dem nachfolgenden Aufschmelzen bei der Liquidustemperatur ist in Abb.3.6 gegeben.

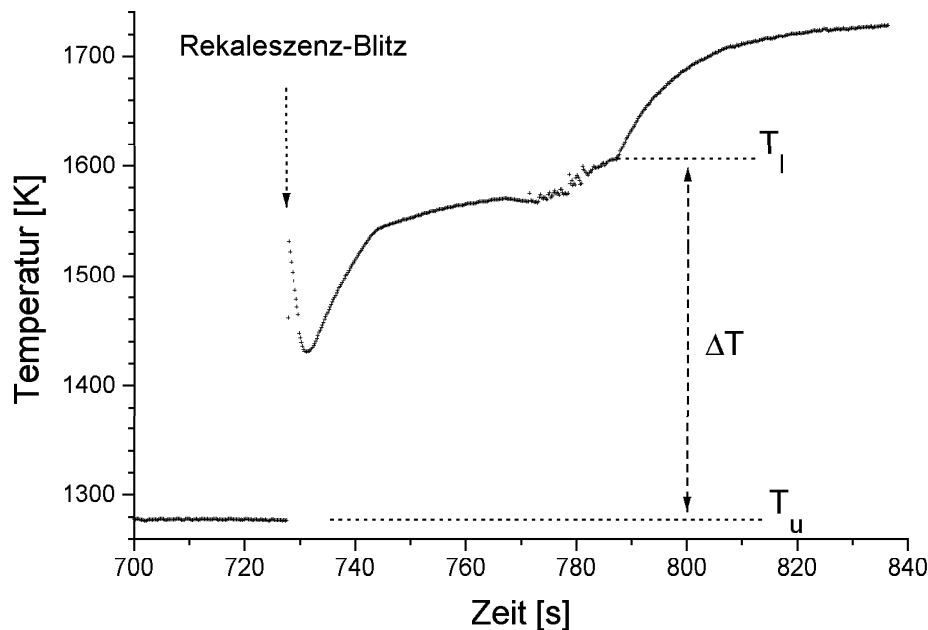


Abbildung 3.6: Pyrometrisch gemessenes Temperatur-Zeit-Profil eines Unterkühlungsversuchs. Zu Beginn ist die Probe bei  $T_u$  bereits um  $\Delta T=330\text{K}$  unterkühlt. Die Erstarrung wird durch das Freiwerden der Kristallisationswärme, die Rekaleszenz angezeigt. Beim anschließenden Aufheizen ist das Plateau zu sehen, während dessen die Schmelzwärme zugeführt wird und die Liquidustemperatur  $T_l$ , bei der die Probe vollständig flüssig wird.

Anhand des typischen Rekaleszenzblitzes, der das plötzliche Freiwerden der gesamten Schmelzwärme bei der schnellen Erstarrung der Probe anzeigt, ist eindeutig der Zustand der unterkühlten Schmelze zu erkennen. Das Auftreten der Rekaleszenz bei einem Unterkühlungsexperiment gibt somit die Gewißheit, daß die Probe noch flüssig und nicht bereits zu einem früheren Zeitpunkt erstarrt war.

# Kapitel 4

## Suszeptibilitätsmessungen

### 4.1 Das System Co - Pd

Bei der Suche nach einer geeigneten Übergangsmetall-Legierung, welche mit der Technik der elektromagnetischen Levitation im flüssigen Zustand bis unter die eigene Curie-Temperatur unterkühlt werden soll, sind drei wesentliche Anforderungen zu beachten:

- Die Differenz zwischen Schmelzpunkt und Curie-Temperatur muß so klein wie möglich sein.
- Das Metall muß eine gute Unterkühlbarkeit aufweisen.
- Das Legierungssystem soll vollständig mischbar sein.

Die wichtigste Bedingung ist sicherlich der minimale Abstand von Curie- und Schmelztemperatur, denn dadurch wird die durch Unterkühlung zu überbrückende Temperaturdifferenz determiniert. Als Ausgangspunkt für die Suche nach einer geeigneten Legierung kommt hier nur Cobalt in Frage, das Element mit der höchsten relativen Curie-Temperatur  $T_r = \frac{T_c}{T_m}$ .

Im Legierungssystem Cobalt-Palladium ist bei der Zusammensetzung  $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$  diese Bedingung erfüllt. Aufgrund einer Anomalie im Verlauf von Liquidustemperatur  $T_l$  und Curie-Temperatur  $T_c$  erreicht deren Abstand bei Zugabe von Palladium zu reinem Cobalt bei der Konzentration 80:20 den kleinsten Wert aller binären Systeme [Bak 92].

In Abb.4.1 ist das Phasendiagramm des Systems Cobalt-Palladium abgebildet. Der Pfeil markiert das Minimum zwischen  $T_l$  und  $T_c$  bei der Legierung  $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$ .



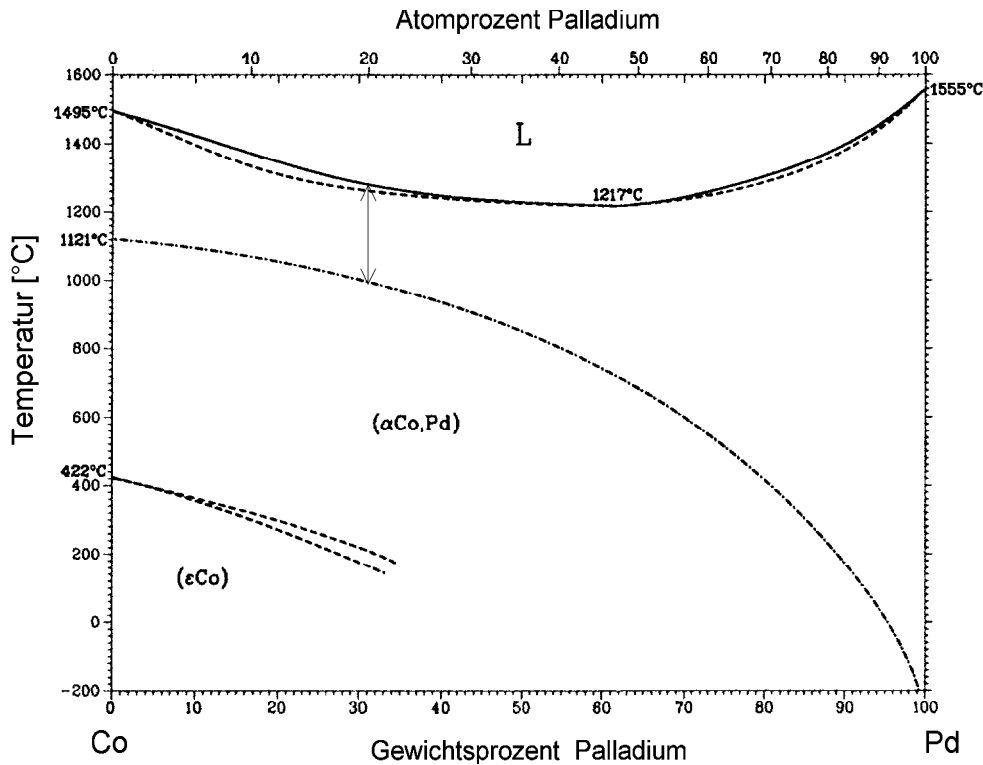


Abbildung 4.1: Phasendiagramm des Legierungssystems Cobalt-Palladium. Die durchgezogene bzw. gestrichelte Linie im oberen Bereich zeichnet den Verlauf von  $T_{liq}$  bzw.  $T_{sol}$  nach; die strichpunktierte Linie die Curie-Temperatur  $T_c$ . Der Abstand zwischen  $T_{liq}$  und  $T_c$  erreicht bei 20 Atom%Pd sein Minimum (siehe Pfeil). Die Legierung ist über den gesamten Konzentrationsbereich vollständig mischbar und liegt oberhalb 700K kubisch flächenzentriert vor. Aus: [Bak 92]

Die Legierung ist im gesamten Konzentrationsbereich ferromagnetisch, sogar noch bei fast verschwindendem Co-Anteil [BWD<sup>+</sup> 61]. Die Curie-Temperatur nimmt dann allerdings mit zunehmendem Pd-Anteil ab.

Ein wichtiger Vorteil besteht darin, daß Co und Pd bei jeder Konzentration ein vollständig mischbares System bilden. Metallurgische Probleme bei der Unterkühlung, wie sie beispielsweise bei eutektischen Systemen mit der primären Erstarrung von Randphasen auftreten können [BG 68], sind damit ausgeschlossen. Die problemlose Unterkühlbarkeit von Übergangsmetallen und deren Legierungen mit der elektromagnetischen Levitation wurde bereits in [Her 91b] berichtet.

Im interessanten Bereich oberhalb 700K ist das System Co-Pd kubisch flächenzentriert. Als ungeordnete Legierung mit 12 nächsten Nachbarn liegt damit nach dem Modell der Kugelschüttung die größtmögliche Ähnlichkeit der Nahordnung der Flüssigkeit mit der in der festen Phase vor.

## 4.2 Erste qualitative Experimente

Die ersten qualitativen Experimente zur magnetischen Ordnung in einer unterkühlten  $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$  Schmelze wurden nach der Idee von K. Maier durchgeführt. D. Platzek gelang es am 18. April 1994, die Schmelze bis unter die Curie-Temperatur der festen Phase  $T_c=1271\text{K}$  abzukühlen<sup>1</sup>.

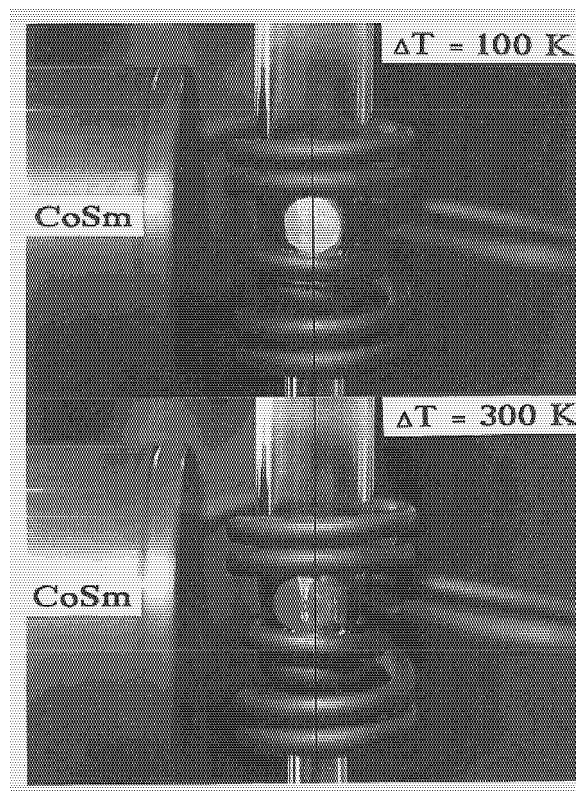


Abbildung 4.2: Demonstrationsexperiment zum flüssigen Ferromagneten. Das Photo zeigt eine  $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$ -Probe, in der Glasrohranlage levitiert. Links von der Spule ist ein CoSm-Permanentmagnet in einem Kupfergehäuse zur HF-Abschirmung angebracht. Die Position der Probe zwischen den Spulenwicklungen entspricht bei hoher Temperatur ( $\approx 100\text{K}$  Unterkühlung, oberes Bild) der schwarz eingezeichneten Symmetrieachse. Bei großer Unterkühlung ( $\approx 300\text{K}$ , unteres Bild), etwa  $30\text{K}$  oberhalb  $T_c$ , wird die Probe deutlich aus der Symmetrieachse ausgelenkt. Aus: [PNH<sup>+</sup> 94],[HMP<sup>+</sup> 95]

<sup>1</sup>Die Experimente fanden im Institut für Raumsimulation der DLR-Köln statt, wo die Räumlichkeiten mit der Levitationsanlage zur Verfügung standen.

In diesem Zustand zeigte die Probe eine starke attraktive Wechselwirkung im Feld eines extern angebrachten Co-Sm Permanentmagneten [PNH<sup>+</sup> 94]. Ein Photo dieses Experimentes ist in Abb.4.2 abgebildet.

Bei einer Unterkühlung von  $\Delta T \approx 300\text{K}$  unter die Liquidustemperatur war die Kraft auf die Probe derart groß, daß sie aus der Symmetrieachse der Levitationsspule herausgezogen wurde, bis sie bei der Berührung des Quarzglasrohres erstarrte. Bei hohen Temperaturen in der unterkühlten Schmelze oder zum Vergleich prozessierten Aluminium- und Nickel-Proben hingegen trat dieser Effekt nicht auf. Dies war der erste qualitative Hinweis auf die einsetzende magnetische Ordnung in einem flüssigen Metall im unterkühlten Zustand.

Der erste Versuch zur Quantifizierung des Effektes war die Messung der Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität der Flüssigkeit durch Keuser und Platzek mit einer einfachen magnetischen Pendel-Waage.

Dabei wurde an  $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$ -Schmelzen oberhalb der Curie-Temperatur der festen Phase der Verlauf der Suszeptibilität nach einem Curie-Weiss-Gesetz gefunden. Durch Extrapolation dieser Abhängigkeit zu tieferen Temperaturen konnte eine Curie-Temperatur für die flüssige Phase im Bereich der Curie-Temperatur der festen Legierung extrapoliert werden [Keu 94].

Leider waren die Messungen weder im Hinblick auf die Absolutwerte der Suszeptibilität der Flüssigkeit, noch auf die Genauigkeit der Bestimmung der Curie-Temperatur besonders zuverlässig, da die Empfindlichkeit der Pendel-Waage nur sehr beschränkt war.

### 4.3 Das Faraday - Prinzip

Die Messung einer physikalischen Größe an einer levitierten Probe kann nur berührungslos geschehen. Daher kann auch die Suszeptibilität der unterkühlten Co-Pd Schmelzen nur durch die Fernwirkung der elektromagnetischen Wechselwirkung erfolgen.

Induktive Verfahren zur Messung der Suszeptibilität sind im vorliegenden Fall wegen der großen HF-Feldstärke der elektromagnetischen Levitation nur schwierig anwendbar.

Die quantitative Bestimmung der Suszeptibilität von para- und ferromagnetischen Proben kann aber nach dem *Faraday-Prinzip* durch Messung der Kraft auf die Probe in einem äußeren Magnetfeld erfolgen. Diese Kraft  $F_z$  auf die Probe ist proportional zu Magnetfeld, Feldgradient und zu ihrer Suszeptibilität. In Luft mit  $\mu_r = 1$  gilt nach [GB 68]:

$$F_z = \chi \cdot V \cdot \frac{1}{\mu_0} \cdot B_z \cdot \frac{\partial B}{\partial z} \quad (4.1)$$

Führt man durch Normierung auf die jeweilige Probendichte  $\rho$  die spezifische Suszeptibilität

$$\chi_g = \frac{\chi}{\rho} \quad (4.2)$$

ein, so schreibt sich Gleichung 4.1 in der Form

$$F_z = \chi_g \cdot M \cdot \frac{1}{\mu_0} \cdot B_z \cdot \frac{\partial B}{\partial z} \quad (4.3)$$

wobei M die einfach meßbare Masse der Probe ist. Mit dem Faraday-Prinzip mißt man die Kraft normalerweise direkt an der Probe zwischen den geeignet geformten Polschuhen eines starken inhomogenen Elektromagneten.

Im vorliegenden Fall ist die Messung der Kraft direkt an der Probe wegen des tiegfüreren Prozessierens in der Levitationsanlage nicht möglich. Der Grundgedanke beim Aufbau eines geeigneten berührungslosen Meßverfahrens folgte daher dem Prinzip *actio=reactio* [New 87], denn die Kraft  $F_z$  auf die Probe im inhomogenen Magnetfeld wirkt selbstverständlich auch auf den Magneten selber. Daher soll die Bestimmung der Suszeptibilität der Probe nach dem Faraday-Prinzip durch die Messung der Kraft *am Magneten* der Faraday-Waage erfolgen.

Dieses *modifizierte Faraday-Prinzip* wurde angewendet, um die Suszeptibilität an *behälterfrei* prozessierten Proben im metastabilen unterkühlten Zustand *berührungsfrei* zu messen.

### 4.3.1 Die modifizierte Faraday - Waage

Das durch den Permanentmagneten der modifizierten Faraday-Waage am Ort der levitierten Probe erzeugte Magnetfeld darf nicht derart groß sein, daß die Kraftwirkung, wie in Abb.4.2 eine Auslenkung der Probe selber verursacht. Die Probe muß vielmehr, um bei konstantem Abstand Waage-Probe und damit bei konstanten Feldparametern  $B_z$  und  $\frac{\partial B}{\partial z}$  messen zu können, durch das HF-Wechselfeld in der Levitationsspule fixiert sein.

Durch die Levitationsspule wird am Probenort ein magnetisches Wechselfeld der Amplitude  $B_{lev} \approx 200\text{mT}$  mit einem Feldgradienten von etwa  $20\text{T/m}$  induziert, wie in Abb.3.4 gezeigt [Eck 92]. Durch dieses Feld wird die Probe in der Spule fest verankert. Über die schnelle zeitliche Änderung von  $B_{lev}$  mit  $260\text{kHz}$  wird bei der statischen Messung mit der Faraday-Waage hinweggemittelt.

Der Co-Sm Permanentmagnet aus dem Demonstrationsexperiment Abb.4.2 erzeugte im Abstand von  $2,5\text{cm}$  am Probenort eine magnetische Induktion der Größe  $B_{ext} = 100\text{mT}$ . Die Messung erfolgte mit einer Hallsonde. Aus der Abstandsabhängigkeit des Feldes wurde der Feldgradient zu etwa  $10\text{T/m}$  berechnet.

Der Permanentmagnet der Faraday-Waage wurde infolgedessen so ausgelegt, daß sowohl Feld, als auch Feldgradient am Probenort um zwei Größenordnungen kleiner sind als  $B_{lev}$  und  $B_{ext}$ . Die Wahl fiel auf einen kleinen Co-Sm Magneten von  $5 \cdot 5 \cdot 10 \text{ mm}^3$  Abmessung. Der Verlauf der magnetischen Induktion  $B_z$  als Funktion des Abstandes von der Oberfläche des Magneten wurde mit einer Hallsonde gemessen und ist in Abb.4.3 dargestellt.

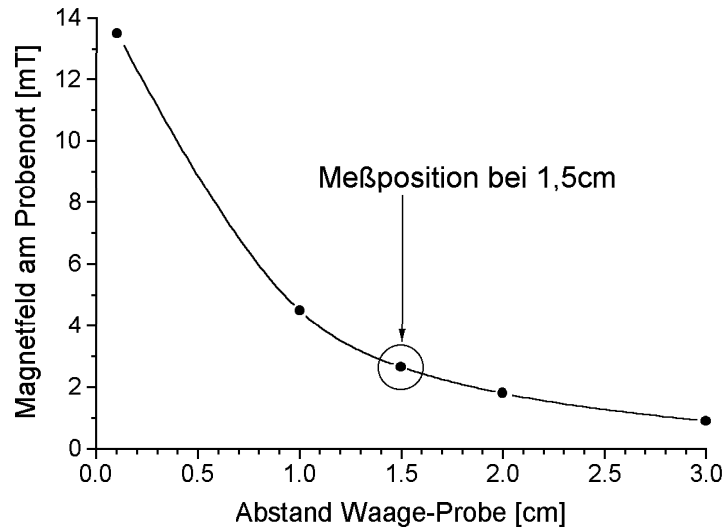


Abbildung 4.3: Abstandsabhängigkeit der magnetischen Induktion  $B_z$ , die vom Permanentmagneten der Faraday-Waage am Ort der levitierten Probe erzeugt wird. Der Abstand von 1,5cm während der Messungen ist markiert. Das Feld beträgt dort 2,6mT, der Feldgradient in Richtung der Probe ist 0,22T/m.

Im Abstand von 1,5cm vom Magneten, der während der Messungen zu den levitierten Proben eingehalten wurde, beträgt die magnetische Induktion  $B_z=2,6\text{mT}$ , der Feldgradient ist 0,22T/m. Das heißt, daß die Kraftkonstante Feld mal Feldgradient aus Gleichung 4.1 über drei Größenordnungen kleiner ist, als die des Stabmagneten aus Abb.4.2 und die der Levitationsspule selber. Die Nichtbeeinflussung der Schwebeposition der levitierten Proben durch die Faraday-Waage als Voraussetzung für eine verlässliche Meßanordnung ist damit gewährleistet.

Wegen der starken Abstandsabhängigkeit des Magnetfeldes  $B_z$  am Probenort aus Abb.4.3 und somit der zu messenden Kraft  $F_z$  muß die Bestimmung der Suszeptibilität an einer levitierten Probe nach diesem Verfahren bei *konstantem Abstand* von Probe und Magnet erfolgen.

In der Konstruktion der modifizierten Faraday-Waage wird diese Bedingung durch einen Nullabgleich des beweglich aufgehängten Magneten auf eine feste reproduzierbare Position erfüllt. Der Co-Sm Magnet wurde dazu an einen Waagebalken

aus Balsaholz befestigt, der in seinem Drehpunkt an einem Torsionsdraht frei beweglich aufgehängt ist. Die Schwingungsebene liegt somit in der Horizontalen.

Die erforderliche Nullpunktkompensation des Magneten erfolgt elektromagnetisch mit zwei Kompensationsspulen, die in Richtung der Drehbewegung des Waagebalkens auf beiden Seiten des Magneten angebracht sind und wird optisch kontrolliert. Eine schematische Darstellung der Waage ist in Abb.4.4 zu sehen.

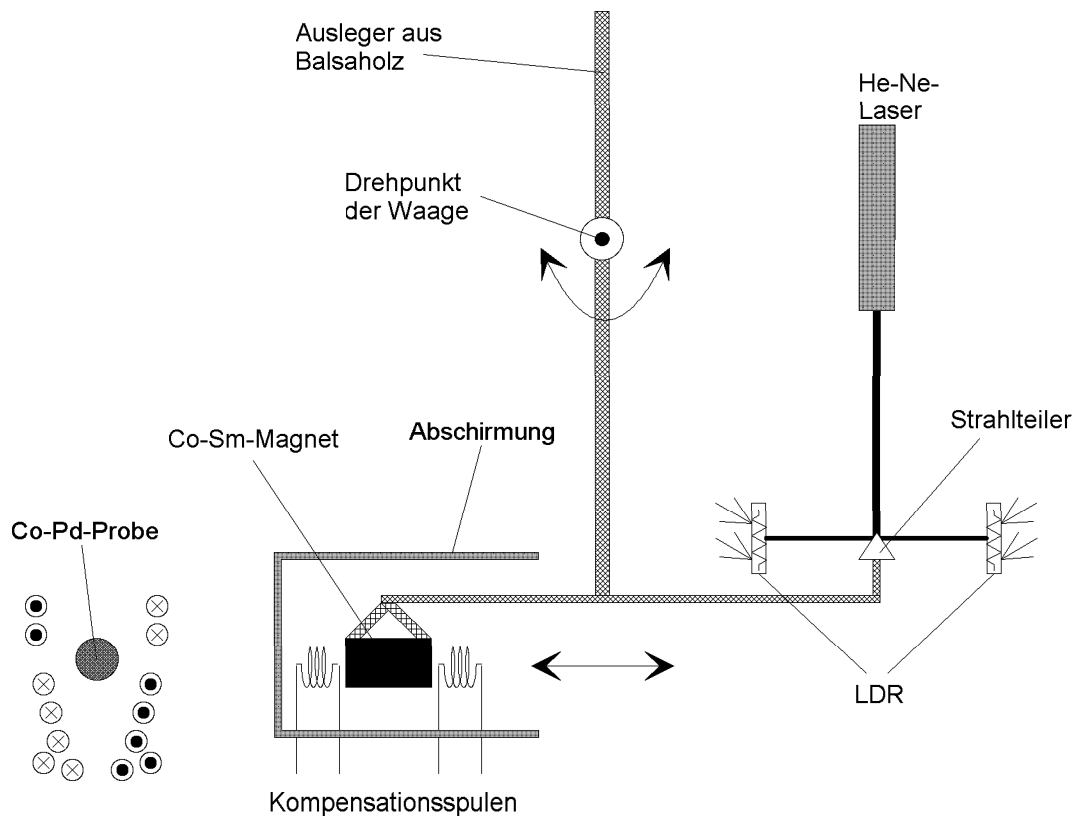


Abbildung 4.4: Schnittbild der modifizierten Faraday-Waage. Die Waage ist im Drehpunkt an einem 0,2mm Torsionsdraht aus Edelstahl aufgehängt, wobei die Drehebene in der Zeichenebene liegt. Mit zwei Kompensationsspulen am CoSm-Magnet wird der Ausleger in seiner Ruhelage fixiert. Die Kraft  $F_z$  auf den Magneten wird über die der Probe zugewandte Spule kompensiert. Die Position des Auslegers wird optisch mit Laserstrahl, Strahlteiler und zwei LDR in Brückenschaltung kontrolliert. Ein Aluminium-Becher schirmt die Hochfrequenz der Levitationsspule ab.

Der Aufbau des Auslegers der Waage erfolgte aus Balsaholz nach Art einer Hängebrückenkonstruktion. Eingeklebte Verstrebungen erhöhen die Dämpfung von Torsionsbewegungen. Die Abmessungen wurden so gewählt, daß die gesamte Waage neben der Levitationsanlage plaziert werden konnte. Der gesamte Aufbau wurde

in einem Aluminium-Gehäuse untergebracht, um die Hochfrequenzeinstrahlung der Levitationsanlage abzuschirmen.

Der Ausleger der Waage ist etwa 50cm lang und an einem 1m langen Torsionsdraht aus 0,2mm Edelstahl aufgehängt. Die Spannung des Drahtes ist über ein Federsystem in der Einspannvorrichtung einstellbar. Der Magnet am Ende des Waagebalkens befindet sich dabei auf Höhe der Levitationsspule und kann bis auf wenige Millimeter an sie herangeführt werden. Die Schwingungsperiode des gesamten Systems beträgt 10 Sekunden.

Die beiden Kompensationsspulen auf beiden Seiten des beweglichen Waagenmagneten sind so beschaltet, daß sie bei Stromfluß durch entgegengerichtete Magnetfelder eine abstoßende Kraft auf den Waagenmagneten ausüben. Der Magnet befindet sich daher in seiner Ruhelage zwischen den beiden Spulen in einem Potentialminimum. Mit den elektrischen Strömen durch die beiden Spulen wird somit die Lage dieses Potentialminimums und damit die Ruhelage des gesamten Waagebalkens präzise eingestellt.

Wird nun bei der Messung der Suszeptibilität der levitierten Proben der Ausleger der Waage durch die Kraft  $F_z$  auf den Magneten aus seiner Ruhelage ausgelenkt, kann durch Änderung des Stromes durch die der Probe zugewandte Kompensationsspule die ursprüngliche Ruhelage und damit der konstante Abstand des Magneten zur Probe wiederhergestellt werden.

Da diese Stromänderung in der Kompensationsspule ein Magnetfeld erzeugt, welches genau die magnetische Kraft  $F_z$  auf den Co-Sm Magneten kompensiert, ist die Kraftmessung an der Waage nach dem modifizierten Faraday-Prinzip durch die Messung des Kompensationsstroms möglich. Mit Gl.4.1 folgt dann:

**Die Änderung des Kompensationsstroms ist proportional zur Suszeptibilität der Probe.**

$$I_{komp} \propto \chi \quad (4.4)$$

Zur Bestimmung der exakten Position des Auslegers wurde am Waagebalken ein optisches Kontrollsystem angebracht. Ein Helium-Neon Laserstrahl wird dazu über einen Strahlteiler aus poliertem Aluminium auf zwei lichtempfindliche Widerstände (LDR) abgebildet.

Das Widerstandsverhältnis der LDR kann auf diese Art mit einer Wheatstone-Brückenschaltung sehr empfindlich gemessen werden und ermöglicht mit den Kompensationsspulen über den Nullabgleich der Brücke die Einstellung einer reproduzierbaren Nullpunkt-Position des Waagebalkens.

### 4.3.2 Testmessungen und Empfindlichkeit der Waage

Bevor die modifizierte Faraday-Waage an flüssig unterkühlten Co-Pd-Legierungen eingesetzt wurde, erfolgte ein Test der Empfindlichkeit der Waage mit der Messung der Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität von reinem, festem Cobalt. Dadurch konnte auch der erforderliche Kompensationsstrom als direkte Meßgröße an der bekannten Suszeptibilität von Co kalibriert werden. Abb.4.5 zeigt den Verlauf der inversen spezifischen Suszeptibilität von Co im paramagnetischen Bereich oberhalb der Curie-Temperatur nach [Ada 86].

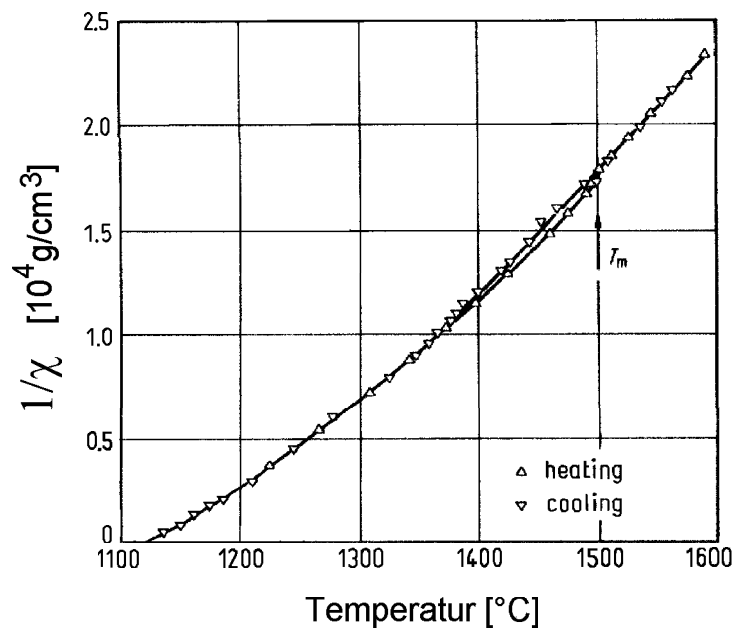


Abbildung 4.5: Inverse spezifische Suszeptibilität von Cobalt in festem und flüssigem Zustand. Die Symbole bezeichnen die Messung während des Aufheizvorgangs ( $\Delta$ ) und des Abkühlens der Proben ( $\nabla$ ). Dabei gelang bereits die Unterkühlung unter den Schmelzpunkt  $T_m$ , wie die Schleife zwischen  $1400^\circ\text{C}$  und  $1500^\circ\text{C}$  zeigt. Diese Messung wurde zur Kalibrierung der modifizierten Faraday-Waage benutzt. Deutlich zu erkennen ist die kontinuierliche, leichte Krümmung der Kurve über den gesamten Temperaturbereich der festen Phase. Aus: [Ada 86]

In der Abbildung ist deutlich zu erkennen, daß die Suszeptibilität von Cobalt über den gesamten Temperaturbereich eine leichte Abweichung vom idealen paramagnetischen Curie-Weiss Verhalten aufweist. Die Kalibrierung der modifizierten Faraday-Waage kann daher nur in begrenzten Temperaturbereichen mit einer linearen Approximation erfolgen.

Die Testmessungen an festem Cobalt erfolgten unter Verwendung der Levitationsanlage wie in Kap.3.3 beschrieben, um einen quantitativen Vergleich mit



den Messungen an flüssigen Proben zu erhalten. Zur Messung wurde eine etwa 1g schwere kugelförmige Cobaltprobe auf einem Probenteller innerhalb der Levitationsspule fixiert und induktiv aufgeheizt. Die Messung und Regelung der Temperatur erfolgte, wie in Kap.3.2.3 beschrieben.

Nach Positionierung der modifizierten Faraday-Waage neben der Levitationsanlage und Aufheizen der Cobalt-Probe auf eine Temperatur knapp unterhalb des Schmelzpunktes wurde der Waagebalken mit den beiden Kompensationsspulen in eine stabile Nullage gebracht und die LDR-Brückenschaltung der optischen Kontrolle auf Null abgeglichen. Die Ströme durch die beiden Spulen betragen dabei typisch 20–30mA.

Dann wurde die Proben temperatur sukzessive abgekühlt und bei geeigneten Werten jeweils für einige Sekunden konstant gehalten, bis der Strom durch die vordere Kompensationsspule nachgeregelt und damit die Waage wieder in die ursprüngliche Nullage gebracht war. In Abb.4.6 ist die Änderung dieses Kompensationsstromes als Funktion der Temperatur dargestellt. Die rechte Y-Achse wurde mit der spezifischen Suszeptibilität aus Abb.4.5 für den abgebildeten Temperaturbereich kalibriert.

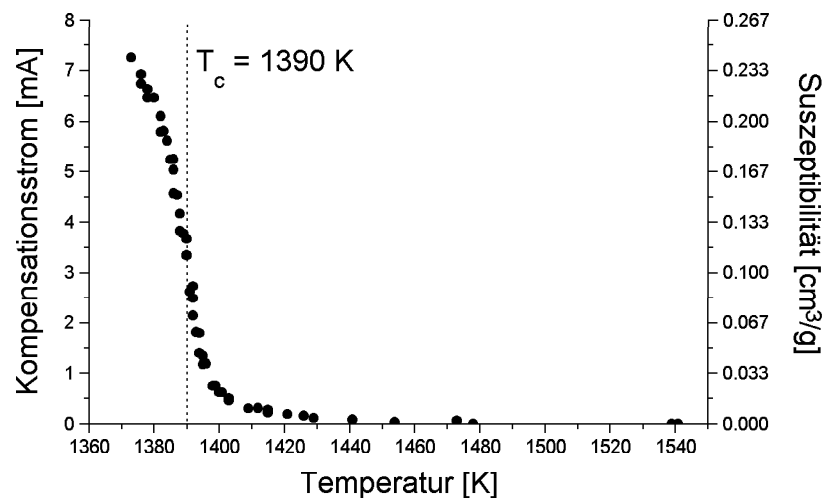


Abbildung 4.6: Suszeptibilitäts-Messung an festem Co zur Kalibrierung der Faraday-Waage. Die Co-Probe ist während der Messung in der Levitationsanlage auf einem Probenhalter fixiert. Die linke Y-Achse zeigt den Kompensationsstrom  $I_k$  der Waage, die rechte die dazu proportionale spezifische Suszeptibilität  $\chi_g$  des Co. Die gestrichelte Linie markiert die Curie-Temperatur  $T_c$ ; unterhalb wird das für Ferromagnete typische Abbiegen von  $\chi_g$  in den Bereich der spontanen Magnetisierung  $M_s(T)$  beobachtet.

Bei Annäherung an die Curie-Temperatur des Co ist ein starker Anstieg des gemessenen Kompensationsstromes zu erkennen, wie man es für eine der Proben-suszeptibilität proportionale Meßgröße erwartet. Unterhalb  $T_c$  knickt die Kurve

in Sättigung ab und signalisiert damit das Einsetzen der spontanen Magnetisierung der festen Phase.

Die Gültigkeit des Curie-Weiss Gesetzes für die gemessene Kurve wird deutlich, wenn die Änderung des Kompensationsstromes *invers* gegen die Temperatur aufgetragen wird. Nach Gl.2.15 erwartet man dann im paramagnetischen Bereich eine Gerade in  $T$ . Die inverse Auftragung der Meßwerte an Co aus Abb.4.6 ist in Abb.4.7 dargestellt. Zum Vergleich ist auch hier die rechte Y-Achse mit der inversen spezifischen Suszeptibilität aus [Ada 86] kalibriert.

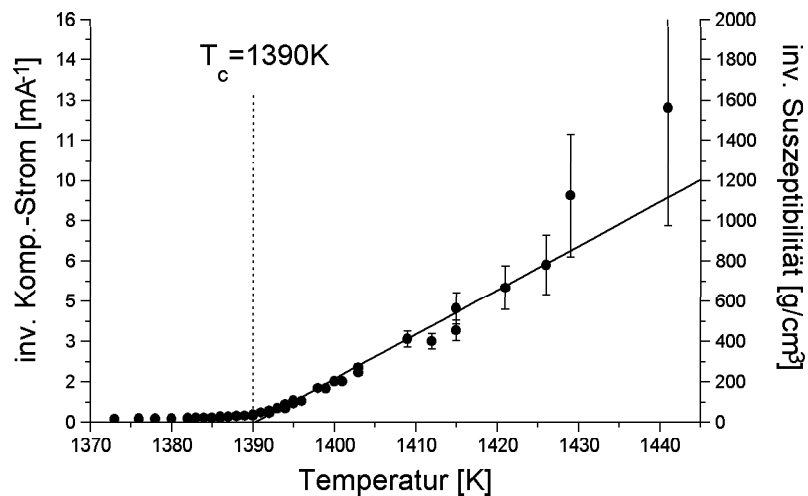


Abbildung 4.7: Suszeptibilitäts-Messung an festem Co aus Abb.4.5 in inverser Auftragung. Die linke Y-Achse zeigt den inversen Kompensationsstrom  $I_k^{-1}$ , die rechte die inverse Suszeptibilität  $\chi_g^{-1}$ . Die eingezeichnete Gerade entspricht einer mit dem Fehler gewichteten Curie-Weiss-Anpassung an die Messpunkte oberhalb der Curie-Temperatur  $T_c$ . Die Extrapolation  $\chi_g^{-1}=0$  ergibt  $T_c=1390\text{K}$  für festes Co. Unterhalb  $T_c$  ist wieder das für Ferromagnete typische Abknicken in den Bereich der spontanen Magnetisierung zu sehen.

Man erkennt den linearen Verlauf nach einem Curie-Weiss-Gesetz im Hochtemperaturbereich und das Abknicken der Meßpunkte in die magnetische Sättigung unterhalb  $T_c$ . Die Bestimmung der Curie-Temperatur erfolgt über die Extrapolation des linearen Verlaufs bei hohen Temperaturen auf  $1/\chi_g=0$  und führt zu  $T_c=1390\text{K}$  in guter Übereinstimmung mit den Literaturwerten.

An den eingezeichneten Fehlerbalken sieht man aber auch die begrenzte Empfindlichkeit der Meßmethode auf den Temperaturbereich unmittelbar oberhalb der Curie-Temperatur. Nur im Bereich bis etwa 50K oberhalb  $T_c$  ist die Suszeptibilität der Probe groß genug, um eine meßbare Kraft auf die Waage auszuüben. Bei höheren Temperaturen ist die Kraftwirkung auf die Waage zu gering und eine zuverlässige Messung der Suszeptibilität nicht mehr möglich.

Zur Abschätzung der Empfindlichkeit der Waage auf die spezifische Suszeptibilität  $\chi_g$  und der Kraft  $F_z$  am Waagebalken geht man von der Unsicherheit der direkten Meßgröße, dem Strom  $I_k$  durch die vordere Kompensationsspule aus. Der statistische Meßfehler des Kompensationsstroms aufgrund von Schwingungen und Erschütterungen betrug während der Messungen an levitierten Proben:

$$\Delta I_k \approx 0,01 \text{ mA} \quad (4.5)$$

Daraus folgt mit der Kalibrierung an reinem Cobalt aus Abb.4.5 für den Fehler der spezifischen Suszeptibilität in Abb.4.6:

$$\Delta \chi_g \approx 3 \cdot 10^{-4} \frac{\text{cm}^3}{\text{g}} \quad (4.6)$$

Mit der Masse der Cobaltprobe von etwa 1g und den Parametern des Magnetfeldes aus Abb.4.3 berechnet sich mit Gl.4.3 die Empfindlichkeit der Kraftmessung mit der modifizierten Faraday-Waage zu

$$\Delta F_z \approx 10^{-7} \text{ N} \quad (4.7)$$

Die Kompensationsspulen erzeugen eine Veränderung des Magnetfeldes am Probenort. Dieses zusätzliche Feld wurde mit einer Hallsonde gemessen. Die Änderungen des Kompensationsstromes  $\Delta I_k \approx 10 \text{ mA}$  während der Testmessungen an Co entsprechen danach Änderungen des Feldes am Probenort von etwa  $10^{-3} \text{ mT}$ . Das ist verglichen mit dem Feld des Waagen-Magneten von  $2,6 \text{ mT}$  ein Effekt im Promille-Bereich und kann daher als Fehlerquelle vernachlässigt werden.

## 4.4 $\chi$ -Messungen an flüssigem Co-Pd

### 4.4.1 Durchführung der Messungen

Die Eignung der modifizierten Faraday-Waage für quantitative Messungen der Suszeptibilität unterkühlter Proben in der Levitationsanlage ist damit sichergestellt. Aufgrund der Eichmessung an Co ist es darüberhinaus möglich, Absolutwerte der Suszeptibilität auch für flüssige Proben anzugeben.

Vor jeder Suszeptibilitätsmessung wurde die Pyrometeranzeige an der Liquidustemperatur der eingebauten Probe kalibriert, um jederzeit die wahre Temperatur zu kennen. Die dazu erforderlichen Liquidustemperaturen wurden durch unabhängige Messungen mit der Differentiellen Thermo-Analyse DTA ermittelt [Wil 95]. Die Probenbestandteile aus Reinstmaterial (Co 99,999%, Pd 99,95%) wurden auf besser als 1 Mikrogramm abgewogen. Die Probenmassen betragen etwa 1g.

Das Legieren der Probenkomponenten erfolgte unter Schutzgas in der Levitationsanlage. Die Probe wurde dann im flüssigen Zustand auf etwa 1800K geheizt, um bei einer möglichst kleinen Suszeptibilität bei hoher Temperatur die Faraday-Waage abgleichen zu können. Das geschah wie bei der Eichmessung an festem Cobalt mit Hilfe der beiden Kompensationsspulen.

Nach dem Abgleich wurden die Proben durch Erhöhung des Kühlgasstroms bei konstanter HF-Leistung abgekühlt und unterkühlt. Der Strom durch die hintere Spule blieb während der Messungen konstant (typ. 20mA), während der Kompensationsstrom durch die vordere Spule als direkte Meßgröße der Suszeptibilität der Probe benutzt und aufgezeichnet wurde.

Bei geeigneten Werten im unterkühlten Bereich wurde die Probentemperatur für einige Sekunden konstant gehalten und die Waage mit Hilfe des Kompensationsstroms auf die Nullposition abgeglichen. Temperatur und Strom wurden notiert, dann wurde weiter abgekühlt. Dieser Meßprozeß wiederholte sich, bis die Probe schließlich mit deutlich sichtbarer Rekaleszenz auskristallisierte und damit die Meßreihe beendete. In Abb.4.8 sind die Ergebnisse der Messungen an unterkühltem  $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$  dargestellt.

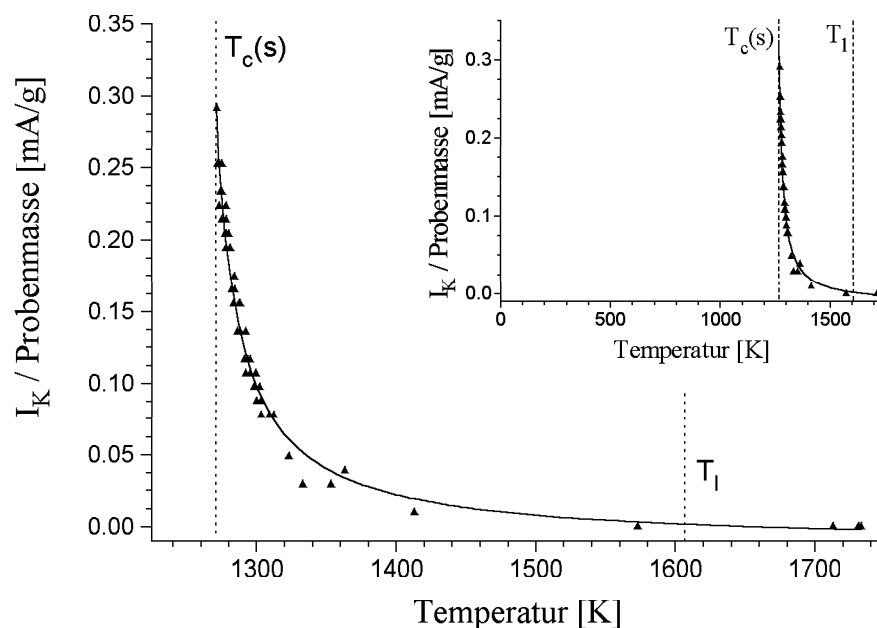


Abbildung 4.8: Suszeptibilitäts-Messung an flüssigem  $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$ , unterkühlt bis 340K unter die Liquidustemperatur  $T_l$ . Aufgetragen ist der Kompensationsstrom  $I_k$  normiert auf die Probenmasse. Bei Annäherung an die Curie-Temperatur  $T_c(s)$  der festen Phase steigt  $I_k$  einem Curie-Weiss-Gesetz folgend an (durchgezogene Linie). Das Insert zeigt den Verlauf der Suszeptibilität über den gesamten Temperaturbereich.

Aufgetragen ist die auf die Probenmasse normierte Änderung des Kompensationsstromes als Funktion der Temperatur der Schmelze. Man erkennt den rapiden Anstieg des Meßsignals bei Annäherung an die eingezeichnete Curie-Temperatur der festen Phase  $T_c(s)$ . Das Verhalten gleicht qualitativ und quantitativ dem Verlauf der Eichmessung an festem Cobalt aus Abb.4.6 im paramagnetischen Bereich.

Das Insert in Abb.4.8 zeigt den Verlauf des Kompensationsstroms über den gesamten Temperaturbereich. Hier wird deutlich, daß es sich nicht um rein paramagnetisches Verhalten handeln kann, da die Suszeptibilität der Schmelze bereits bei wesentlich höherer Temperatur divergiert.

Zur Überprüfung der Gültigkeit des Curie-Weiss-Gesetzes in der flüssigen Phase wurden die Meßwerte reziprok aufgetragen. In Abb.4.9 ist die inverse spezifische Suszeptibilität aus Abb.4.8 abgebildet. Zum Vergleich sind die Meßwerte einer festen  $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$  Probe mit eingetragen.

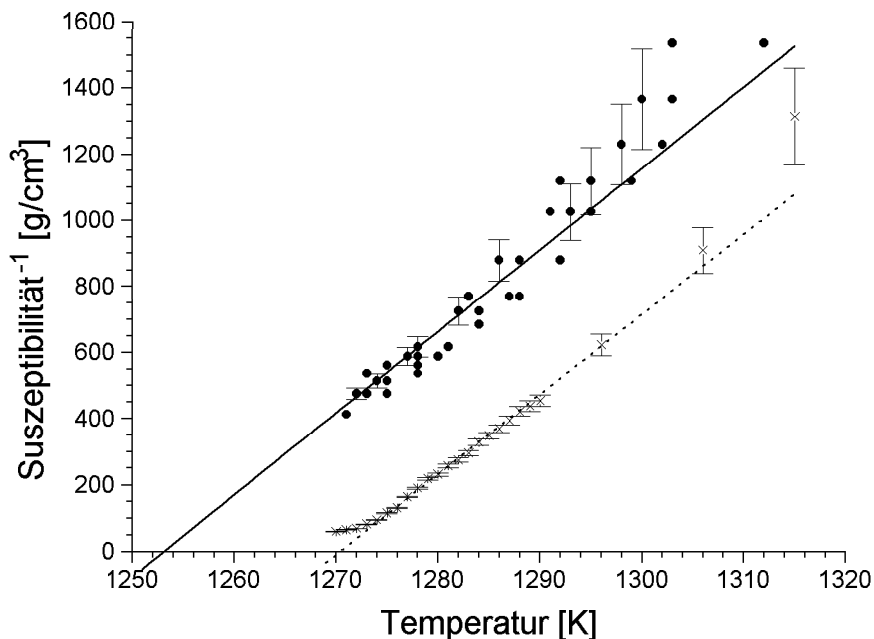


Abbildung 4.9: Inverse spezifische Suszeptibilitäten  $\chi_g^{-1}$  aus Abb.4.7 von festem ( $\times$ ) und flüssigem ( $\bullet$ )  $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$ . Die gestrichelte bzw. durchgezogene Linie entspricht der mit dem Fehler gewichteten Anpassung eines Curie-Weiss-Gesetzes. Die Extrapolation auf  $\chi_g^{-1} = 0$  ergibt die jeweiligen Curie-Temperaturen  $T_c(s)$  und  $T_c(l)$ . Man erkennt die Differenz von etwa 20K in den Curie-Temperaturen der beiden Phasen und unterhalb  $T_c(s)$  das Abbiegen der Suszeptibilität der festen Phase in die spontane Magnetisierung.

### 4.4.2 Ergebnisse

Der Verlauf der inversen Suszeptibilitäten nach einem Curie-Weiss-Gesetz ist in fester und flüssiger Phase erkennbar. Zur Messung in der festen Phase wurde die Probe auf einem Probenhalter in der Levitationsanlage fixiert. Die Meßwerte in der Flüssigkeit streuen aufgrund der Oszillationen der frei schwebenden Schmelze natürlich stärker als die aus der unbeweglichen festen Probe.

Durch die Extrapolation der Geraden konnten die Curie-Temperaturen der festen und der flüssigen Phase bestimmt werden. Der Wert für festes  $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$  ist  $T_c(s)=1271\text{K}$  und damit in Übereinstimmung mit dem Phasendiagramm in Abb.4.1 [Bak 92]. Flüssiges  $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$  besitzt eine etwas niedrigere Curie-Temperatur von  $T_c(l)=1253\text{K}$  [RHK<sup>+</sup> 95].

Offensichtlich ist die weitreichende Kopplung der magnetischen Momente in der unterkühlten Schmelze nur unwesentlich schwächer als in der festen Legierung. Die gleichen Steigungen der inversen Suszeptibilitäten von fester und flüssiger Probe in Abb.4.9 lassen genau wie die nur geringfügig abgesenkte Curie-Temperatur auf die gleiche Größe der effektiven magnetischen Momente in Festkörper und Flüssigkeit schließen.

Die Messung der Suszeptibilität an unterkühlten Schmelzen wurde auf eine möglichst große Legierungspalette  $\text{Co}_{100-x}\text{Pd}_x$  in der Umgebung der Zusammensetzung 80:20 ausgedehnt, wo die Differenz von Schmelzpunkt und Curie-Temperatur nach Abb.4.1 noch genügend klein ist.

**In allen Fällen ( $15 \leq x \leq 35$ ) wurde dabei der Verlauf nach einem Curie-Weiss-Gesetz in der flüssigen Phase nachgewiesen.**

Die Bestimmung der Curie-Temperaturen erfolgte für jede Einzelmessung getrennt durch gewichtete lineare Regression der invertierten Kompensationsströme, wie in Abb.4.9 eingezeichnet. Aus den so erhaltenen Curie-Temperaturen der Einzelmessungen wurde der Mittelwert gebildet. Der Fehler ist dabei aus der Standardabweichung des Mittelwerts und einem konstanten Eichfehler der Temperaturanzeige zusammengesetzt.

Unmittelbar nach einer Messung erfolgte jeweils eine Gewichtskontrolle, um einen eventuellen Massenverlust der Probe durch z.B. Abspritzen oder Abdampfen von Probenmaterial nachweisen zu können. Der Massenverlust war in allen Proben kleiner als 1mg, das ist weniger als 1 Promille des Anfangsgewichtes von ca. 1g.

Die Unterkühlungen lagen bei den Experimenten unabhängig von der prozessierten Legierung weit über 300K. Unter die Curie-Temperatur der flüssigen Phase, also in den ferromagnetischen Bereich hinein zu unterkühlen, ist allerdings niemals gelungen.

In Tabelle 4.1 sind die Ergebnisse der Messungen an allen untersuchten Co-Pd Legierungen eingetragen. Außer den Curie-Temperaturen der festen und der flüssigen Phase sind für jede Legierungskonzentration die Liquidustemperatur aus der DTA und die erreichte maximale Unterkühlung eingetragen.

Legierung	$T_l$ [K]	$T_c(s)$ [K]	Fehler [K]	$T_c(l)$ [K]	Fehler [K]	$\Delta T_{max}$ [K]
Co	1768	1390	$\pm 5 \pm 1$	—	—	—
Co <sub>85</sub> Pd <sub>15</sub>	1649	1294	$\pm 5 \pm 1$	1282	$\pm 5 \pm 2$	349
Co <sub>82</sub> Pd <sub>18</sub>	1625	1283	$\pm 5 \pm 1$	1258	$\pm 5 \pm 4$	350
Co <sub>80</sub> Pd <sub>20</sub>	1610	1271	$\pm 5 \pm 1$	1253	$\pm 5 \pm 3$	345
Co <sub>75</sub> Pd <sub>25</sub>	1572	1223	$\pm 5 \pm 1$	1206	$\pm 5 \pm 2$	345
Co <sub>72</sub> Pd <sub>28</sub>	1570	1194	$\pm 5 \pm 1$	1180	$\pm 5 \pm 5$	360
Co <sub>65</sub> Pd <sub>35</sub>	1537	1132	$\pm 5 \pm 1$	1118	$\pm 5 \pm 10$	352

Tabelle 4.1: Ergebnisse der Suszeptibilitätsmessungen mit der Faraday-Waage. Angegeben sind die Liquidustemperatur  $T_l$  [Wil 95] und die Curie-Temperaturen der festen Phase  $T_c(s)$  bzw. der flüssigen Phase  $T_c(l)$  für alle gemessenen Legierungskonzentrationen. Der Fehler beinhaltet die Ungenauigkeit der pyrometrischen Messung der absoluten Temperatur von  $\pm 5K$  und den jeweiligen statistischen Fehler aus der Schwankung der Einzelmessungen.  $\Delta T_{max}$  gibt die bei den Messungen jeweils erreichten tiefsten Unterkühlungen unter  $T_l$  an.

Die angegebenen Curie-Temperaturen der festen Legierungen sind dabei in guter Übereinstimmung mit den Vergleichswerten aus dem Phasendiagramm in Abb.4.1 [Bak 92].

In allen Legierungen sind die Steigungen der inversen Suszeptibilitäten in der Schmelze im Rahmen der Meßfehler vergleichbar groß wie die in der festen Phase.

Die Ermittlung der genauen Zahlwerte der Curie-Konstanten aus der Anpassung eines Curie-Weiss-Gesetzes und die Berechnung des effektiven magnetischen Moments pro Atom in der Flüssigkeit ist jedoch nicht zuverlässig möglich. Dazu ist die Kalibrierung der Waage an der Suszeptibilität von festem Co mit einem zu großen Fehler behaftet.

Die Messungen lassen somit zwar die reproduzierbare Bestimmung der Curie-Temperatur zu, Absolutwerte für die effektiven magnetischen Momente aber können wegen der verschiedenen Fehlereinflüsse aus der Meßungenauigkeit und der Eichung der Waage nur mit zu großer Unsicherheit bestimmt werden. Auf die Wiedergabe der Werte wird daher hier verzichtet.

Um die Curie-Konstante und damit die effektiven magnetischen Momente zu ermitteln, muß die Suszeptibilität bei hoher Temperatur gemessen werden. Die

Faraday-Waage ist nur in einem Bereich bis etwa 50K oberhalb der Curie-Temperatur empfindlich zur Bestimmung von Suszeptibilitäten, so daß der wichtige Hochtemperaturbereich einer Messung unzugänglich blieb.

Wegen der zu geringen Empfindlichkeit auf kleine Suszeptibilitäten ist die modifizierte Faraday-Waage in der vorliegenden Form zur Messung effektiver magnetischer Momente nicht geeignet.

### 4.4.3 Ein erweitertes Phasendiagramm

In Abb.4.10 sind alle Ergebnisse der Suszeptibilitätsmessungen an festen und flüssig unterkühlten Co-Pd Proben sowie die von [Wil 95] ermittelten Liquidustemperaturen in einem erweiterten Phasendiagramm graphisch dargestellt.

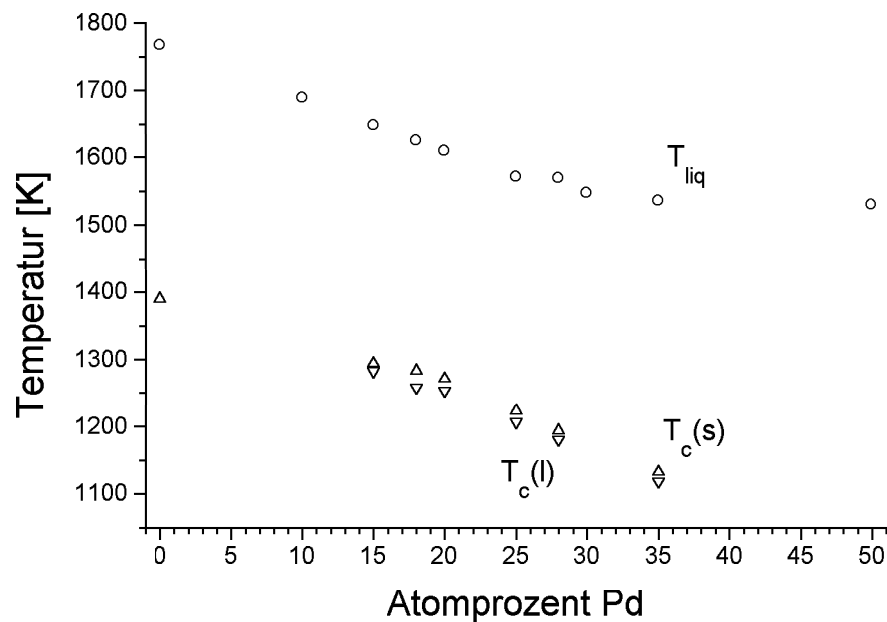


Abbildung 4.10: Erweitertes Phasendiagramm des Systems Co-Pd. Eingezeichnet sind die Liquidustemperaturen ( $\circ$ ) aus [Wil 95] und die mit der Faraday-Waage gemessenen Curie-Temperaturen der festen ( $\triangle$ ) und der flüssigen Phase ( $\nabla$ ) als Funktion des Pd-Anteils. Der Meßfehler ist kleiner als die Symbolgröße. Die Differenz  $T_c(s) - T_c(l) = 20\text{K}$  ist im ausgemessenen Konzentrationsbereich 15%–35% Pd unabhängig von der Legierungszusammensetzung.

Die Differenz der Curie-Temperaturen von fester und flüssiger Phase ist im System Cobalt-Palladium im Bereich von 15at%Pd bis 35at%Pd unabhängig von der Legierungszusammensetzung. Es gilt:  $T_c(s) - T_c(l) = 20\text{K}$ .



Die nur geringe Absenkung der Curie-Temperaturen und die Vergleichbarkeit der Suszeptibilitäten von fester und flüssiger Phase zeigen, daß die magnetische Kopplung durch den Übergang von der ungeordneten Kristallstruktur des Festkörpers zur regellosen Anordnung der Atome in der Schmelze nur unwesentlich beeinträchtigt wird.

Offensichtlich ist auch in flüssigen Metallen die Ausbildung langreichweitiger magnetischer Ordnung möglich.

# Kapitel 5

## Diskussion der Ergebnisse

### 5.1 Der magnetische Phasenübergang

Aus der Messung der paramagnetischen Suszeptibilität an unterkühlten  $\text{Co}_{100-x}\text{Pd}_x$ -Schmelzen im Bereich  $15 \leq x \leq 35$  ergeben sich Curie-Temperaturen für die flüssige Phase, die unabhängig von der Legierungszusammensetzung etwa 20K unterhalb der Curie-Temperatur des Festkörpers liegen.

Das Verhalten einer metallischen Flüssigkeit nach den qualitativen und quantitativen Gesetzmäßigkeiten klassischer kristalliner Ferromagnete im paramagnetischen Temperaturbereich oberhalb der Curie-Temperatur ist mit diesen Messungen experimentell belegt.

Es gibt neben der Messung der makroskopischen Suszeptibilität und thermodynamischen Meßmethoden noch eine Reihe anderer Nachweismethoden für ferromagnetische Kopplung, vor allen Dingen mikroskopische Sonden, die für die lokale Magnetisierung *innerhalb* der Substanz empfindlich sind. Besondere Bedeutung auf diesem Gebiet haben die Streuung polarisierter Neutronen und die Myonen-Spin-Rotation  $\mu\text{SR}$  erlangen können.

#### 5.1.1 Spezifische Wärme

Der ferromagnetische Phasenübergang zeigt nach Kap.2.2 neben der Divergenz der Suszeptibilität bei der  $T_c$  und der unterhalb  $T_c$  einsetzenden spontanen Magnetisierung ein weiteres charakteristisches Merkmal. Der magnetische Beitrag zur spezifischen Wärme  $c_p$  zeigt am Phasenübergang einen sprunghaften Verlauf.

Messungen der spezifischen Wärme  $c_p$  an kleinen, in Aluminiumoxid-Tiegeln in Hartglas eingebetteten, unterkühlten Co-Pd-Tröpfchen zeigen ebenfalls diesen

typischen Anstieg bei Annäherung an die Curie-Temperatur der flüssigen Phase [WGW 96]. In Abb.5.1 ist dieser Anstieg für flüssiges  $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$  dargestellt. Zum Vergleich ist der Verlauf von  $c_p$  in der Umgebung von  $T_c(s)$  der festen Phase eingezeichnet.

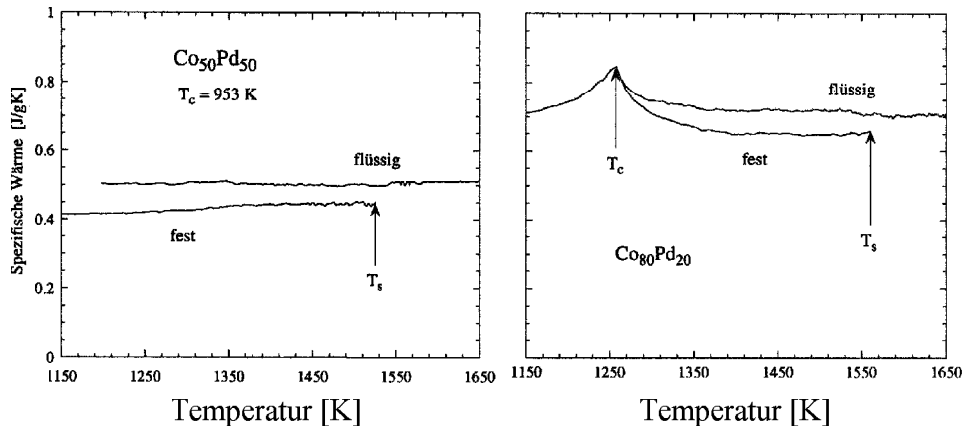


Abbildung 5.1: Spezifische Wärme  $c_p$  von  $\text{Co}_{50}\text{Pd}_{50}$  und  $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$ . Die Messung erfolgte an festen und flüssigen Proben im Tiegel;  $T_s$  markiert den Schmelzpunkt. In  $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$  durchläuft  $c_p$  bei  $T_c$  der festen Phase ein Maximum (siehe Pfeil). Die unterkühlte Flüssigkeit zeigt bei Annäherung an  $T_c(l)$  dasselbe Verhalten. In  $\text{Co}_{50}\text{Pd}_{50}$  verlaufen beide Meßschriebe linear, da die Curie-Temperatur nicht erreicht wird. Der Fehler der Messungen entspricht der Schwankungsbreite der Meßschriebe. Aus: [GWW 96]

Im Gegensatz dazu ist die spezifische Wärme der flüssigen  $\text{Co}_{50}\text{Pd}_{50}$ -Probe in Abb.5.1 im abgebildeten Temperaturbereich nahezu konstant. Die Curie-Temperatur dieser Probe liegt außerhalb des gezeigten Bildausschnittes und kann durch Unterkühlung im Tiegel nicht mehr erreicht werden.

In der Hartglashülle lassen sich leider nicht die extremen Unterkühlungen wie mit behälterfreien Verfahren erreichen. Die Ergebnisse belegen aber trotzdem die Nachweisbarkeit des ferromagnetischen Phasenübergangs in unterkühlten Co-Pd Schmelzen mit einer thermophysikalischen Meßmethode.

### 5.1.2 Lokale Magnetfelder

Bei der Ausbildung ferromagnetischer Ordnung sind lokale Magnetfelder entscheidend. Eine Methode, die Temperaturabhängigkeit innerer Felder in para- und ferromagnetischen Proben zu messen, ist die Myonen-Spin-Rotation  $\mu\text{SR}$ .

Experimente zur mikroskopischen Magnetisierung in levitierten Co-Pd Schmelzen mit der  $\mu\text{SR}$  wurden am Paul-Scherrer Institut in der Schweiz durchgeführt. Ausführlich wird darüber in [Pla 96] berichtet.

Die Wechselwirkung des Myonen-Spins mit dem am Myonenort wirkenden Magnetfeld führt zu einer Larmor-Präzession, die über den Zerfall der Myonen in Positronen gemessen wird. Beim Experiment wird dazu ein monoenergetischer Strahl polarisierter Myonen in der levitierten Probe gestoppt. Eine Koinzidenzelektronik mit Myonen-Startzähler und Stoppzähler für die Zerfallspositronen registriert den  $\mu$ -Zerfall in der Probe als Funktion der Zeit. Da der Zerfall über die schwache Wechselwirkung erfolgt, sieht man die Präzessionsfrequenz dem Lebensdauerspektrum überlagert.

Die Larmorfrequenz  $f_L$  der Myonen liefert das am Myonenort wirkende lokale Magnetfeld  $B_l$ , das *Fermifeld*. Im paramagnetischen Bereich oberhalb der Curie-Temperatur ist die Abweichung von  $B_l$  vom äußeren Feld  $B_a$  nach einem einfachen Modell proportional zur Suszeptibilität der Probe [HFF<sup>+</sup> 86]. Aus der Temperaturabhängigkeit von  $f_L$  kann demnach die Curie-Temperatur bestimmt werden.

Der zweite wichtige Meßparameter eines  $\mu$ SR-Experimentes ist die Dämpfung des Präzessionssignals. Sie beinhaltet Informationen über Inhomogenitäten der Feldverteilung in der Probe. In Abb.5.2 sind die Ergebnisse der  $\mu$ SR-Messungen an unterkühltem  $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$  dargestellt.

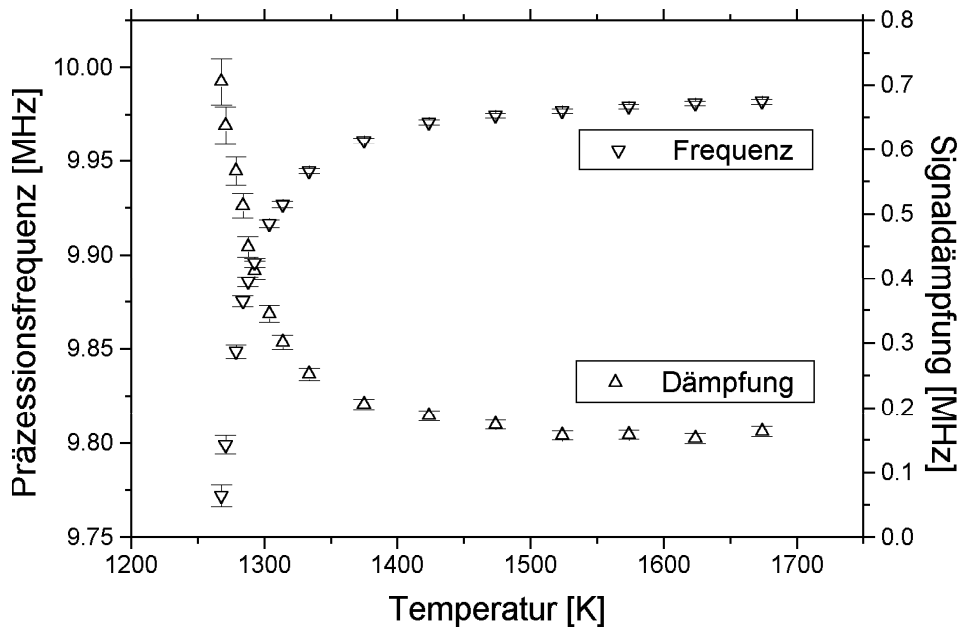


Abbildung 5.2: Larmorfrequenz ( $\nabla$ ) und Dämpfung ( $\triangle$ ) der  $\mu$ SR in flüssigem  $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$  bei  $B_a=75\text{mT}$  als Funktion der Temperatur. Das Fermifeld am Myonenort ist  $B_a$  entgegengerichtet, wie die Verringerung der Frequenz mit der Temperatur zeigt. Bei Annäherung an  $T_c(l)=1253\text{K}$  divergieren beide Meßgrößen. Dieses Verhalten ist dasselbe wie bei Messungen an festen Ferromagneten oberhalb  $T_c$ . Aus [BHH<sup>+</sup> 95]

Bei Annäherung an die Curie-Temperatur  $T_c(l)$  der flüssigen Phase divergieren beide Meßgrößen. Der starke Anstieg der Signaldämpfung kann dabei nicht auf Temperaturinhomogenitäten in der Probe zurückgeführt werden. Er weist vielmehr auf das Einsetzen starker kollektiver Spinfluktuationen oberhalb  $T_c(l)$  hin. Dieses Verhalten ist qualitativ und quantitativ identisch mit der Temperaturabhängigkeit der Dämpfung in festen ferromagnetischen Stoffen bei Annäherung an die Curie-Temperatur [Für 87], [Pla 96].

Der Verlauf der Präzessionsfrequenz zeigt, daß das Fermifeld am Myonenort dem äußeren Feld entgegengerichtet ist. Auch dieses Verhalten ist nach [Für 87] und [Pla 96] aus Messungen an festen ferromagnetischen Legierungen bekannt. Trägt man die Abweichung  $\Delta f$  zwischen  $f_L$  und der Frequenz  $f_a$ , die dem äußeren Magnetfeld  $B_a$  entspricht, reziprok gegen die Temperatur auf, so beobachtet man ein ausgeprägtes Curie-Weiss Verhalten, wie es für  $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$  in Abb.5.3 dargestellt ist.

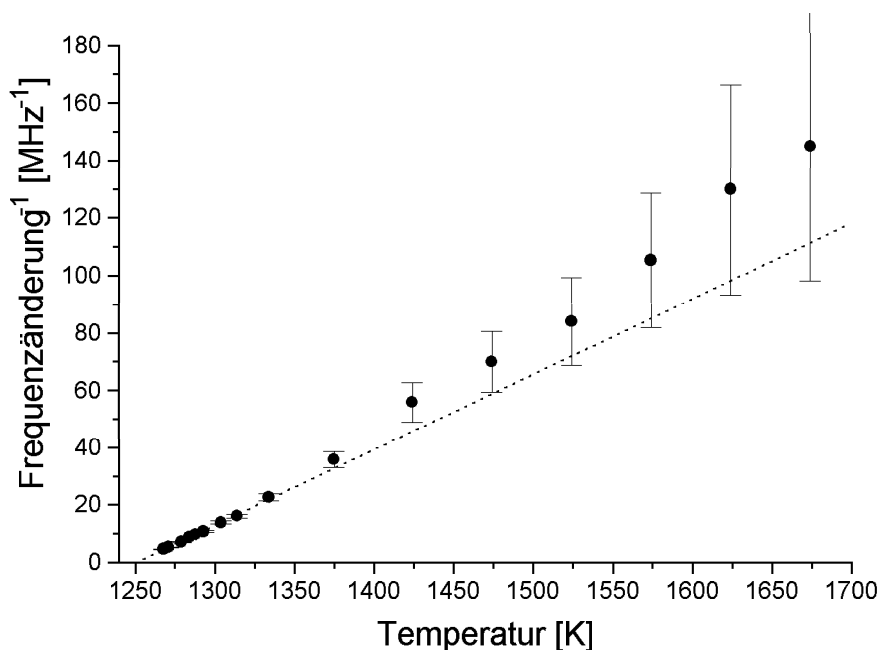


Abbildung 5.3: Inverse Frequenzänderung ( $\Delta f^{-1}$ ) der Messung aus Abb.5.2 als Funktion der Temperatur. Die Frequenzänderung ist der Suszeptibilität proportional. Die gewichtete Anpassung (gestrichelte Linie) zeigt die Gültigkeit des Curie-Weiss-Gesetzes auch für lokale Magnetfelder in flüssigem  $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$  und ergibt eine Curie-Temperatur  $T_c(l)=1251\text{K}$  in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Suszeptibilitätsmessungen aus Kap. 4.4. Aus [BHH<sup>+</sup> 95], [Pla 96]

Die Frequenzänderung  $\Delta f$  ist der Probenssuszeptibilität proportional. Daher liefert die Extrapolation auf  $(\Delta f)^{-1}=0$  die Curie-Temperatur. Der Wert für  $T_c(l)=1251\text{K}$

aus der Temperaturabhängigkeit der mikroskopischen Magnetisierung in  $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$  ist in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Suszeptibilitätsmessungen aus Kap.4.4.

In weiteren Experimenten wurde die Messung der Temperaturabhängigkeit der lokalen Magnetfelder mit der  $\mu\text{SR}$ -Technik auf einen breiten Konzentrationsbereich von flüssig unterkühlten  $\text{Co}_{100-x}\text{Pd}_x$ -Legierungen ausgedehnt. In allen Fällen konnte der Verlauf der Larmorfrequenz nach einem Curie-Weiss-Gesetz beobachtet werden [Pla 96]. In Tabelle 5.1 sind die daraus extrapolierten Curie-Temperaturen für die verschiedenen Legierungen  $10 \leq x \leq 30$  im Vergleich mit den Ergebnissen der Suszeptibilitäts-Messungen zusammengestellt.

Legierung	$T_c(l)$ [K] ( $\mu\text{SR}$ )	$T_c(l)$ [K] (Faraday)	$\Delta T_{max}$ [K] ( $\mu\text{SR}$ )
$\text{Co}_{90}\text{Pd}_{10}$	1332	—	343
$\text{Co}_{85}\text{Pd}_{15}$	1299	1282	339
$\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$	1251	1253	340
$\text{Co}_{75}\text{Pd}_{25}$	1218	1206	333
$\text{Co}_{70}\text{Pd}_{30}$	1184	1180 (bei 72:28)	349

Tabelle 5.1: Curie-Temperaturen  $T_c(l)$ , ermittelt aus den  $\mu\text{SR}$ -Messungen an flüssig unterkühlten Co-Pd-Schmelzen. Zum Vergleich sind die Werte der Messungen mit der Faraday-Waage aus Tab.4.1 eingetragen. Die Konsistenz der Ergebnisse der beiden verschiedenen Methoden ist im Rahmen der Fehler der pyrometrischen Temperaturmessung ausgezeichnet. Die letzte Spalte enthält die bei den  $\mu\text{SR}$ -Messungen erreichten tiefsten Unterkühlungen  $\Delta T_{max}$ . Aus: [BHH<sup>+</sup> 95], [HBH<sup>+</sup> 96], [Pla 96]

Die Curie-Temperaturen, die sich aus den Messungen der lokalen Magnetfelder in flüssig unterkühlten Co-Pd-Proben mit der  $\mu\text{SR}$ -Technik ergeben, sind für alle untersuchten Legierungszusammensetzungen in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Faraday-Waagen-Messung aus Kap.4.4.

Bei den Experimenten mit der  $\mu\text{SR}$  ist es jedoch wie bei den Messungen mit der Faraday-Waage nie gelungen, unterhalb der Curie-Temperatur in der ferromagnetischen Phase der unterkühlten Schmelze Meßwerte aufzunehmen. Ein Nachweis der spontanen Nullfeld-Magnetisierung, wie er mit mikroskopischen Sonden erfolgen kann, steht daher noch aus.

Ein wesentliches Problem bei solchen Messungen wird neben dem bloßen Erreichen solch extremer Unterkühlungen die Einhaltung einer konstanten Temperatur der unterkühlten Schmelze für die Dauer der Akkumulation der Meßdaten sein. Im Fall der  $\mu\text{SR}$  dauert es immerhin etwa 10 Minuten, bis die Statistik der Messung eine vernünftige Auswertung ermöglicht.

Mit verbesserten Techniken zur Unterkühlung von Metallschmelzen ist es mittlerweile möglich, den unterkühlten Zustand auch *unterhalb* der Curie-Temperatur für kurze Zeit aufrecht zu erhalten [Büh 95], [Alb 96]. Die Messung der Suszeptibilität einer  $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$ -Probe bis 20K unter  $T_c(1)$  ist in einer miniaturisierten Levitationsanlage bereits gelungen. Die Suszeptibilität zeigt dabei den von festen Proben bekannten Verlauf der magnetischen Sättigung [Alb 96].

Der Nachweis der spontanen Nullfeld-Magnetisierung in flüssigen Metallen mit mikroskopischen Sonden sollte bei einer weiteren Verbesserung der Unterkühlbarkeit damit möglich sein.

## 5.2 Die strukturelle Ordnung

Bei der Frage nach der Natur der Kopplung magnetischer Momente zu ferromagnetischer Ordnung in einer Flüssigkeit kommt der Untersuchung der atomaren Nahordnung eine zentrale Rolle zu. Geeignete Parameter zur Charakterisierung von Unterschieden in der Nahordnung sind z.B. das freie Volumen zwischen den regellos verteilten Atomen oder die sogenannte Paarkorrelationsfunktion.

Die Paarkorrelationsfunktion gibt Auskunft über den mittleren Abstand der nächsten Nachbarn für feste, amorphe und flüssige Materialien. Dabei gibt die Koordinationszahl die Anzahl dieser Nachbarn an. In einer kubisch raumzentrierten bcc-Struktur beträgt sie beispielsweise 8, in einer flächenzentrierten fcc-Struktur dagegen 12 Nachbaratome.

Daß die Änderung der Nahordnung bereits im paramagnetischen Bereich eines Ferromagneten wesentliche Unterschiede in der magnetischen Kopplung zur Folge hat, sieht man am Beispiel des Eisens. Dort hat der Phasenübergang von der bcc-Struktur mit 8 nächsten Nachbarn in die fcc-Struktur mit 12 nächsten Nachbarn durch die Umordnung der Atome einen radikalen Sprung in der Suszeptibilität zur Folge [UÜ 67].

Die Co-Pd-Legierungen sind nach Abb.4.1 oberhalb 700K kubisch flächenzentriert. Die Auswirkungen des Schmelzprozesses auf die Nahordnung in der Schmelze sollten in diesem Fall wesentlich geringer sein, da nach dem Modell der Kugelschüttung auch in einer Flüssigkeit im Mittel 12 nächste Nachbarn erwartet werden.

Ein wichtiger Parameter für die Stärke der ferromagnetischen Ordnung und die Lage der Curie-Temperatur ist wegen der starken Abstandabhängigkeit der Austauschwechselwirkung die Dichte des Materials. Solche Abhängigkeiten kann man z.B. durch Messung der Magnetisierung nach der Verkleinerung der Atomabstände in Druckzellen bestimmen.

Bei der Behandlung von Ferromagnetismus in flüssigen Metallen sind die Verhältnisse genau anders herum, da dicht gepackte Kristallstrukturen im flüssigen Zustand eine geringere Dichte aufweisen als in der festen Phase. Im Fall der kubisch-flächenzentrierten Co-Pd-Legierungen beträgt der Dichtesprung am Schmelzpunkt etwa 4% [Bra 83].

Zur experimentellen Bestimmung der Nahordnungsparameter *freies Volumen* und *Paarkorrelationsfunktion* haben sich besonders die Methoden EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) und Positronenzerstrahlung etablieren können.

### 5.2.1 Atomare Nahstruktur

EXAFS wird zur Bestimmung der radialen Verteilung der Atome in Materie eingesetzt. Die Meßgrößen sind dabei der mittlere Abstand der nächsten Nachbarn vom Aufatom sowie deren Koordinationszahl. Die Messung erfolgt in der Regel mit Röntgenstrahlung an der K-Absorptionskante des Aufatoms.

Man mißt die Absorption bzw. Fluoreszenz in Abhängigkeit der Energie. Die so erhaltenen Spektren enthalten die beiden Meßgrößen in Form von Schwingungsfrequenz und Amplitude [HB 82].

Die ersten Messungen mit EXAFS zur Bestimmung dieser Größen an unterkühlten Co-Pd Schmelzen wurden an der K-Kante der Co-Atome mit der in Kap.3.3 beschriebenen Levitationsanlage am HASYLAB in Hamburg durchgeführt. Wegen des großen Probendurchmessers von 6mm war nur die Messung der Fluoreszenzstrahlung möglich. In der Schmelze wurde bei hohen Temperaturen ein stark gedämpftes EXAFS-Signal beobachtet [JEM<sup>+</sup> 96].

Die Auswertung wird durch die Tatsache erschwert, daß in einer Flüssigkeit die Paarkorrelationsfunktion nicht symmetrisch ist und so das gängige Modell zur Ermittlung des mittleren Abstands zum nächsten Nachbarn aus den gemessenen Oszillationen nicht anwendbar ist [CS 80]. Messungen zur Temperaturabhängigkeit der radialen Verteilung werden daher erst nach Modellierung einer asymmetrischen Paarkorrelationsfunktion und verbesserter Meßgenauigkeit erwartet.

### 5.2.2 Freies Volumen

Messungen mit der Zerstrahlung von thermalisierten Positronen in kondensierter Materie sind gut geeignet, strukturelle Phasenumwandlungen über die Änderung des freien Volumens zu detektieren. Beispiele sind hier die hcp-fcc Umwandlung in Cobalt [MWT 79] oder die bcc-fcc Umwandlung in Eisen [SHW<sup>+</sup> 73]. Beides



sind Phasenumwandlungen, die sich über eine Umordnung der Atome im Kristallgitter und damit der freien Volumina auszeichnen, ohne jedoch wesentliche makroskopische Dichteunterschiede nach sich zu ziehen.

Über die Methode der Positronenannihilation als Verfahren zur Messung des freien Volumens wird ausführlich in [Sch 81] berichtet.

Durch die Messung der Dopplerverbreiterung der 511-keV Annihilationslinie der Positronenzerstrahlung konnte die Temperaturabhängigkeit des freien Volumens in festen, flüssigen und flüssig unterkühlten  $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$ -Proben bestimmt werden [BHM<sup>+</sup> 96].

Dabei wurde insbesondere die Frage untersucht, ob der nahende magnetische Phasenübergang in der tief unterkühlten Schmelze Auswirkungen auf die atomare Nahordnung z.B. durch Clusterbildung zeigt.

Die Meßergebnisse dieser Arbeit sind in Abb.5.4 gezeigt. Die Meßgröße, der sogenannte S-Parameter, ist dabei ein Maß für das freie Volumen.

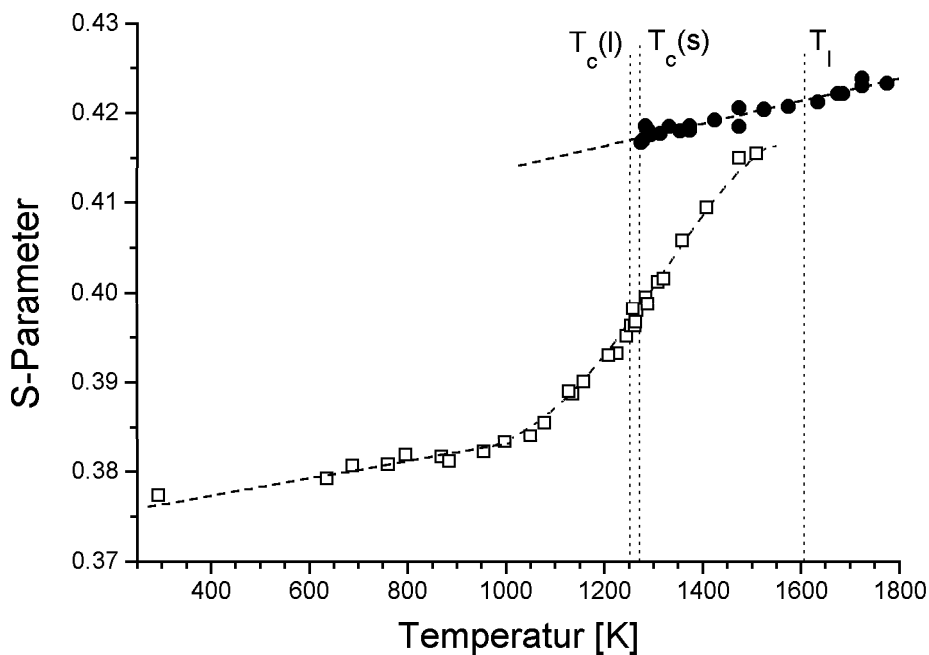


Abbildung 5.4: S-Parameter der Positronenannihilation für festes ( $\square$ ) und flüssiges ( $\bullet$ )  $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$ . Die vertikalen Linien markieren die Curie-Temperaturen  $T_c(l)$  und  $T_c(s)$  und die Liquidustemperatur  $T_l$ . Der Anstieg des S-Parameters in der festen Phase ab 1000K zeigt die Bildung von Leerstellen im thermischen Gleichgewicht; die Meßpunkte in der Flüssigkeit zeigen ein signifikant größeres freies Volumen als das einer Einfachleerstelle der festen Phase. Aus [BHM<sup>+</sup> 96], [Pla 96]

In der festen Phase steigt der S-Parameter zunächst linear mit der Temperatur an (untere gestrichelte Gerade). Dies wird durch die thermische Volumenausdehnung der festen Probe verursacht. Bei etwa 1000K setzt dann die Bildung von Einfachleerstellen im thermischen Gleichgewicht ein, die kurz vor dem Schmelzpunkt die Sättigung erreicht.

Nach dem Aufschmelzen der Probe hat der S-Parameter einen deutlich höheren Wert und zeigt damit, daß das mittlere freie Volumen der Flüssigkeit größer ist, als das einer Einfachleerstelle der festen Phase. Dies ist mit dem etwa 4-prozentigen Dichtesprung der Legierung am Schmelzpunkt im Einklang.

Die Messungen in der Flüssigkeit erstrecken sich über 500K, davon allein 350K in der metastabilen Phase der unterkühlten Schmelze. In Abb.5.5 ist ein vergrößerter Ausschnitt aus diesem Temperaturbereich wiedergegeben.

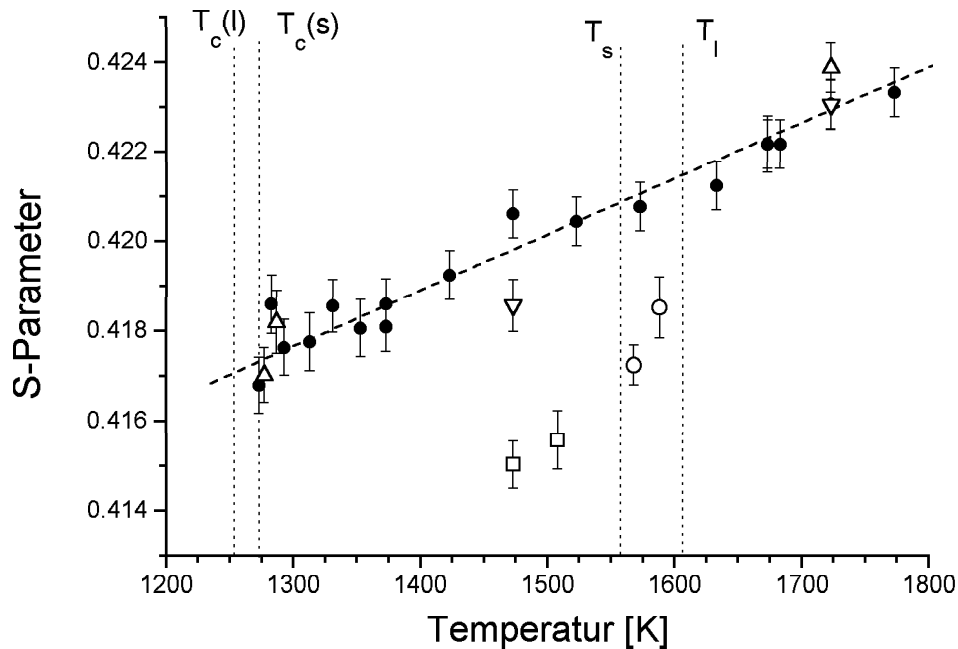


Abbildung 5.5: Vergrößerter Ausschnitt aus Abb.5.3 im Hochtemperaturbereich. Die ( $\square$ ) zeigen die beiden letzten Meßpunkte im Sättigungsbereich der festen Phase. Der Schmelzprozeß zwischen  $T_s$  und  $T_l$  ist von einem weiteren Anstieg des S-Parameters begleitet ( $\circ$ ). Die Meßpunkte in der Flüssigkeit zeigen im gesamten Bereich über 500K eine lineare Temperaturabhängigkeit. Ein Einfluß des magnetischen Phasenübergangs bei tiefen Temperaturen ist genau so wenig detektierbar wie die Änderung der Kühlgaszusammensetzung (( $\bullet$ ) 80%He + 20%H<sub>2</sub>, ( $\triangle$ ) 97%He + 3%H<sub>2</sub>, ( $\nabla$ ) 100%He). Aus [BHM<sup>+</sup> 96], [Pla 96]

Im gesamten Bereich der flüssigen Phase hängt das freie Volumen linear von der Temperatur ab, wie die gewichtete lineare Regression der Meßpunkte zeigt (obere

gestrichelte Gerade). Dabei zeigt der S-Parameter keine Anomalie beim Übergang flüssig-flüssig unterkühlt und keinerlei Abhängigkeit von der Vorgeschichte der flüssigen Probe, wie beispielsweise durch Relaxationseffekte in metallischen Gläsern beobachtet [Not 95]. Dies zeigt, daß die Schmelze auch im unterkühlten Bereich thermodynamisch relaxiert ist.

Ein Einfluß der Zusammensetzung des Kühlgases aus Helium und Wasserstoff im Hinblick auf die Wasserstofflöslichkeit in der Schmelze ist unbedeutend, wie die verschiedenen Meßpunkte in Abb.5.5 zeigen.

Besondere Beachtung wurde der Messung am magnetischen Phasenübergang gewidmet. Dabei zeigen die Positronenmessungen wenige Kelvin oberhalb  $T_c(1)$  keine Änderung des S-Parameters bei einsetzender magnetischer Ordnung. Das heißt, daß ein Einfluß der magnetischen Ordnung auf die Konzentration von Leerstellen im thermodynamischen Gleichgewicht nicht beobachtet werden kann. Dieses Resultat ist in Übereinstimmung mit früheren Messungen der Positronenstrahlung [MWT 79] und der Selbstdiffusion [HL 65] an festem Cobalt, wogegen in festem Eisen ein Effekt gefunden wurde [HMM 77].

Die wesentlichen Ergebnisse der Untersuchungen zur Nahordnung in den unterkühlten  $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$ -Schmelzen lassen sich nach [Pla 96] folgendermaßen zusammenfassen:

- Die unterkühlte Schmelze ist nicht von der normal flüssigen Phase zu unterscheiden. Auch bei tiefen Unterkühlungen nahe  $T_c(1)$  ist keine signifikante Änderung der Nahordnung detektierbar.
- Die unterkühlte Co-Pd Schmelze ist im Gegensatz zu amorphen Ferromagneten in einem lokalen thermodynamischen Gleichgewicht und daher strukturell völlig relaxiert.
- Ein Einfluß der chemischen Zusammensetzung des Kühlgases auf die atomare Nahordnung ist nicht meßbar.

### 5.3 Theoretische Untersuchungen

Nach den Ausführungen aus Kap.2.3 sollte weder die regellose Verteilung von verschiedenen Atomsorten noch die Beweglichkeit der einzelnen Atome der Ausbildung einer ferromagnetischen Ordnung in einer Flüssigkeit entgegenstehen. Ein flüssiger Ferromagnet sollte wegen der strukturellen Isotropie überdies ideal weichmagnetisch sein.

Die Abschätzung der Zeitskalen für die weitreichende Kopplung der magnetischen Momente in einem flüssigen Ferromagneten und der Sprungfrequenz der Flüssigkeitsatome ergibt etwa 3 Größenordnungen Unterschied. Die spontane Magnetisierung sollte demnach der Atombewegung praktisch instantan folgen können.

Die regellose Verteilung der verschiedenen Atomsorten in der Flüssigkeit, also die chemische Unordnung, wird als *site-disorder* bezeichnet. Nach [Fäh 84], der diesen Einfluß auf den Magnetismus in amorphen Substanzen durch Monte-Carlo Simulationen untersucht hat, führt die *site-disorder* zu einer starken Absenkung der Curie-Temperatur in solchen Stoffen.

Da das Legierungssystem Co-Pd aber über den gesamten Konzentrationsbereich vollständig mischbar ist, also schon die festen Legierungen chemisch ungeordnet vorliegen, sollte sich in der Flüssigkeit nach der Vorstellung der Kugelschüttung kein wesentlicher Unterschied mehr dazu einstellen.

Eine etwaige Clusterbildung in der Schmelze bei tiefen Temperaturen würde wegen der geringen kritischen Keimgröße nach Kap.3.1.2 augenblicklich zur Kristallisation führen und wäre überdies auch mit der Positronenvernichtung beobachtet worden. Die *site-disorder* ist vielmehr die Ursache für die sukzessive Verringerung der Curie-Temperatur in der festen Legierung mit wachsendem Palladium-Anteil.

Als *bond-disorder* bezeichnet man dagegen die topologische Unordnung bei regelloser Anordnung der Atome in einer amorphen Substanz. Sie hat Fluktuationen der Austauschkopplung zwischen benachbarten Atomen zur Folge, da das Austauschintegral stark abstandsabhängig ist und die Abstände in einer Flüssigkeit lokal stark variieren.

Der Einfluß der *bond-disorder* auf die magnetische Kopplung verursacht aber nach [Fäh 84] auch bei starken Variationen der *bond*-Stärken nur ganz geringe Absenkungen der Curie-Temperatur. Die mittleren Atomabstände in der Schmelze sind außerdem wegen des geringen Dichtesprungs am Schmelzpunkt nur unwesentlich größer als in der festen Phase. So ist es naheliegend, daß die *bond-disorder* in den unterkühlten Co-Pd Schmelzen die Absenkung der Curie-Temperaturen gegenüber den festen Proben verursacht.

Ein Hinweis ist im Fall der flüssigen Co-Pd Legierungen der konstante Abstand  $T_c(s) - T_c(l) = 20\text{K}$  und die gleichen Steigungen der Suszeptibilitätskurven in der festen und der flüssigen Phase.

In [Bör 96] wurden elektronentheoretische Untersuchungen zum Magnetismus amorpher und flüssiger  $\text{Co}_{1-x}\text{Pd}_x$ -Legierungen mit Hilfe der spinpolarisierten Dichtefunktionaltheorie in der lokalen Spin-Dichte-Näherung durchgeführt. Die aus der Theorie abgeleiteten effektiven Einteilchengleichungen, die Kohn-Sham-Gleichungen, wurden mit der Linear-Muffin-Tin-Orbital Methode in Atomkugelnäherung gelöst.

Dabei ergab sich, daß Palladium bei leicht verringerter Dichte von einem paramagnetischen zu einem ferromagnetischen Material übergeht. Die kritische Dichte  $\rho_c$ , bei der der Übergang stattfindet, liegt bei kubisch-flächenzentriertem Pd höher als bei amorphem Pd. Antiferromagnetische oder nichtkollineare Spinstrukturen wurden nicht gefunden.

Die amorphen Legierungen sind für alle Konzentrationen ferromagnetisch. Das mittlere magnetische Moment pro Atom wird mit steigendem Pd-Anteil kleiner und fällt im Grenzfall  $x \rightarrow 1$  auf Null ab. Das mittlere Moment pro Co-Atom steigt dagegen mit wachsendem  $x$ . An den Pd-Atomen bildet sich im gesamten Konzentrationsbereich ein magnetisches Moment aus, welches erst bei  $x \rightarrow 1$  verschwindet [BF 96].

Die theoretischen Untersuchungen erlauben allerdings lediglich die Aussage über die Stärke der ferromagnetischen Ordnung am Temperaturnullpunkt. Die Vorhersage von konzentrationsabhängigen Curie-Temperaturen ist damit nicht möglich.

Der Vergleich der von Börnsen berechneten effektiven magnetischen Momente  $\mu_{eff}$  pro Atom bzw. pro Co-Atom als Funktion der Legierungszusammensetzung mit den gemessenen effektiven Momenten aus den Curie-Konstanten sollte aber bei verbesserter Meßgenauigkeit möglich sein. Dadurch würde man Aufschluß über die Unterschiede der magnetischen Kopplungsstärke in flüssigen und festen Stoffen gewinnen können.

Ein weiterer wichtiger Anhaltspunkt für das unterschiedliche Verhalten von amorphen und kristallin geordneten Ferromagneten ist neben der Curie-Temperatur und den effektiven magnetischen Momenten das Verhalten der Suszeptibilität im kritischen Bereich oberhalb des magnetischen Phasenübergangs.

In Gl.2.21 in Kap. 2.2 wurde der sogenannte effektive kritische Exponent  $\gamma(T)$  eingeführt, mit dem die Krümmung der Suszeptibilitätskurve beim Übergang zur spontanen Magnetisierung quantifiziert werden kann. Dabei zeigt dieser Parameter nach [Fäh 84] für kristallin geordnete Ferromagnete ein monoton ansteigendes Verhalten vom Wert 1 des Curie-Weiss-Gesetzes zum Wert des kritischen Exponenten bei  $T_c$ .

Anders verhält sich  $\gamma(T)$  für amorphe Ferromagnete, wo wegen der Beeinflussung der weitreichenden Spinfluktuationen oberhalb der Curie-Temperatur durch die strukturellen Inhomogenitäten des Materials ein ausgeprägtes Maximum durchlaufen wird (siehe Abb.2.5). Die Messung dieses kritischen Exponenten an einem flüssigen Ferromagneten als Spezialfall eines vollständig relaxierten amorphen Systems ist demzufolge als wichtiger Test im Vergleich mit den Modellrechnungen zur magnetischen Kopplung anzusehen.

# Kapitel 6

## Ausblick

Die Entdeckung des ferromagnetischen Verhaltens in flüssigen Co-Pd-Legierungen bereichert die Physik der kondensierten Materie um ein bislang unbekanntes Phänomen. Die magnetischen Eigenschaften der Flüssigkeit sind denen der festen Phase überaus ähnlich, obwohl die unterkühlte Schmelze völlig isotrop ist und keinerlei atomare Fernordnung aufweist.

Das primäre Ziel der weiteren Arbeiten an unterkühlten Metallschmelzen ist das *Erreichen* der ferromagnetischen Phase, also die Unterkühlung *unter* die Curie-Temperatur der Flüssigkeit für längere Zeit. Dieses Ziel soll durch zwei verschiedene, sich ergänzende experimentelle Methoden erreicht werden:

- Ternäre Zusätze zum System Co-Pd, um den Abstand  $T_l - T_c$  zu reduzieren.
- Die miniaturisierte Kurzwellen-Levitation nach [Büh 95] und [Alb 96].

Durch geschicktes Legieren der Basismaterialien Co und Pd mit geeigneten ternären Zusätzen sollte es möglich sein, die Differenz zwischen Schmelzpunkt und Curie-Temperatur weiter zu verringern. Geeignet dazu sind entweder Metalle, die die Liquidustemperatur weiter herabsetzen, ohne die magnetische Kopplung zu beeinträchtigen, oder aber Zusätze, deren Einfluß auf die atomaren Abstände nach der Bethe-Slater-Kurve (siehe Abb.2.2) die magnetische Ordnung noch verstärkt.

Erste Ergebnisse mit der Kurzwellenlevitation zeigen mittlerweile die verbesserte Unterkühlbarkeit von Co-Pd Schmelzen auf Temperaturen bis zu 40K unter  $T_c(l)$  [Alb 96]. Die miniaturisierten Proben mit Durchmessern  $d \leq 1\text{mm}$ , d. h. Massen bis 20mg werden dabei in einem 20MHz Hochfrequenzfeld außerordentlich ruhig und stabil prozessiert. An solcherart behälterfrei prozessierten Proben kann die Messung der spezifischen Wärme  $c_p$  nach dem Verfahren der Modulationskalorimetrie [Kra 94] auch *unterhalb*  $T_c(l)$  erfolgen. Der Beitrag des magnetischen Phasenübergangs zu  $c_p$  soll damit gemessen werden.

Inzwischen existiert eine verbesserte, automatisierte Version der Faraday-Waage, die neben einer weiter erhöhten Meßgenauigkeit den Vorteil eines elektronischen Abgleichs über einen PI-Regelkreis bietet und damit eine erhebliche Verkürzung der Meßzeiten mit sich bringt. Mit der verbesserten Meßgenauigkeit lassen sich die Curie-Weiss-Gesetze im Hochtemperaturbereich der Schmelzen präzise messen und die effektiven magnetischen Momente pro Atom in den verschiedenen untersuchten Legierungen aus den Curie-Konstanten berechnen und mit denen der festen Phase vergleichen.

Messungen mit dieser Waage an stark unterkühlten  $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$ -Proben in der Kurzwellenlevitation zeigen bei Temperaturen *unterhalb* des magnetischen Phasenübergangs das für Ferromagnete typische Sättigungsverhalten der Suszeptibilität beim Übergang in die spontane Magnetisierung [Alb 96].

Die nächsten Experimente mit der Faraday-Waage dienen der Messung der Sättigungsmagnetisierung der flüssig-ferromagnetischen Phase und der kritischen Exponenten des Phasenübergangs, um den Flüssigmagneten im Rahmen der bekannten Eigenschaften kristalliner und amorpher Ferromagnete vergleichen und einordnen zu können. Interessant ist in diesem Zusammenhang insbesondere die Frage nach der Domänenstruktur und damit einer möglichen Hysterese des Flüssigmagneten.

Die Möglichkeiten einer Anwendung eines flüssigen Magneten als Spezialfall eines vollständig relaxierten amorphen Systems sind indes an die Entwicklung eines thermodynamisch *stabilen* flüssigen Magneten geknüpft. In diesem Fall allerdings wären sie von großer Zahl und außerordentlicher technischer Bedeutung:

Nach S. Kobe [HK 80] müßten „...*flüssige Ferromagnete völlig isotrop und daher ideale Weichmagnete sein...*“

# Literaturverzeichnis

- [Ada 86] K. Adachi et al.: *Landolt Börnstein, New Series, Group III, Volume 19a, Part 32: Magnetic Properties of Metals*; Springer, Berlin (1986)
- [Alb 96] T. Albrecht: *Nachweis der ferromagnetischen Phase der  $Co_{80}Pd_{20}$ -Schmelze*; Diplomarbeit, Universität Bonn (1996)
- [AMP<sup>+</sup> 76] O. K. Andersen, J. Madsen, U. K. Paulsen, O. Jepsen, J. Kollar; *Proc. Int. Conf. Magnetism 1976, Vol.1, p. 249*; North-Holland, Amsterdam (1976)
- [Bak 92] H. Baker, Editor: *Alloy Phase Diagrams, Vol. 3*; ASM International, Materials Park (1992)
- [BD 35] R. Becker and W. Döring; *Ann. Phys.* **24**, 719 (1935)
- [BF 96] N. Börnsen and M. Fähnle: *Ab-Initio Calculation of Local Magnetic Moments for the Liquid Ferromagnet  $Co_{1-x}Pd_x$* ; eingereicht bei J. Magn. Mater.
- [BG 68] G. Busch and H.-J. Guentherodt: *Ferromagnetic Behavior of Liquid Alloys*; *Phys. Lett.* **27A**, 110 (1968)
- [BHH<sup>+</sup> 95] C. Bühner, D. Herlach, D. M. Herlach, K. Maier, C. Notthoff, D. Platzek and J. Reske: *Long-Range Magnetic Order in Undercooled Metallic Melts studied by Muon-Spin Rotation*; Progress Report, Jahresbericht PSI (CH) (1995)
- [BHM<sup>+</sup> 96] C. Bühner, U. Holzwarth, K. Maier, D. Platzek and J. Reske: *Positron Annihilation in Solid, Liquid and Undercooled Melts*; *Appl. Phys. A* **63**, 191 (1996)
- [Blo 30] F. Bloch; *Z. Phys.* **61**, 206 (1930)
- [Bör 95] N. Börnsen: *Elektronentheoretische Untersuchungen zum Magnetismus amorpher und flüssiger Co-Pd-Legierungen*; Diplomarbeit, Universität Bonn (1996)



- [Bra 83] E. A. Brandes, Editor: *Smithells Metals Reference Book*, Seiten 11-193; Butterworths, London (1983)
- [Bra 89] E. H. Brandt: *Levitation in Physics*; Science **243**, 349 (1989)
- [Büh 95] C. Bühner: *Elektromagnetische Levitation en miniature*; Diplomarbeit, Universität Bonn (1995)
- [BWD<sup>+</sup> 61] R. M. Bozorth, P. A. Wolff, D. D. Davis, V. B. Compton and J. H. Wernick: *Ferromagnetism in Dilute Solutions of Cobalt in Palladium*; Phys. Rev. **122**, 1157 (1961)
- [Cha 82] J. Chappert: *Magnetism of Metals and Alloys, Chapter 5: Magnetism of Amorphous Metallic Alloys*; North-Holland Publishing, Amsterdam · New York · Oxford (1982)
- [CS 80] E. D. Crozier and A. J. Seary; Can. J. Phys. **58**, 1388 (1980)
- [CSG 77] H. S. Chen, R. C. Sherwood and E. M. Gyorgy; IEEE Trans. Magn. **MAG-13**, 1538 (1977)
- [Cur 95] P. Curie; Ann. Chim. Phys. **5**, 289 (1895)
- [Dir 26] P. A. M. Dirac; Proc. Roy. Soc. **112A**, 661 (1926)
- [DR 84] K. S. Dubey and P. Ramachandrarao; Acta Met. **32**, 91 (1984)
- [Duw 67] P. Duwez; Trans. Am. Soc. Metals **60**, 607 (1967)
- [Eck 92] K. Eckler: *Dendritisches Wachstum in unterkühlten Metallschmelzen*; Dissertation, Universität Bochum (1992)
- [Fäh 84] M. Fähnle: *Monte Carlo Study of Phase Transitions in Bond- and Site-Disordered Ising and Classical Heisenberg Ferromagnets*; J. Magn. Magn. Mater. **45**, 279 (1984)
- [FHK<sup>+</sup> 83] M. Fähnle, G. Herzer, H. Kronmüller, R. Meyer, M. Saile and T. Egami; J. Magn. Magn. Mater. **38**, 240 (1983)
- [Fis 74] M. E. Fisher; Rev. Mod. Phys. **46**, 597 (1974)
- [FJ 65] E. Fromm and H. Jehn: *Electromagnetic Forces and Power Absorption in Levitation Melting*; Brit. Journ. Appl. Phys. **16**, 653 (1965)
- [Für 87] K. Fürderer: *Positive Myonen und Leerstellen im thermischen Gleichgewicht in ferromagnetischen Metallen*; Dissertation, Universität Stuttgart (1987)

- [GB 68] H. G6ddecke, W. Baran: *Kohlrausch · Praktische Physik, Bd. 2, Kap. 6.7.5.: Dia- und Paramagnetika*; B. G. Teubner, Stuttgart (1968)
- [GK 80] W. Gebhardt, U. Krey: *Phasenübergänge und kritische Phänomene*; Vieweg, Braunschweig · Wiesbaden (1980)
- [Gub 60] A. I. Gubanov; *Fiz. Tverd. Tela* **2**, 502 (1960)
- [GWW 96] G. Wilde, G. P. Görlner and R. Willnecker: *The Specific Heat of Highly Undercooled (Co, Ni, Fe) - Pd Melts*; in Druck, *J. Non-Cryst. Solids* (1996)
- [Han 58] M. Hansen, Editor: *Constitution of Binary Alloys*; McGraw-Hill Book Company, New York · Toronto · London (1958)
- [Han 69] K. Handrich; *Phys. Stat. Sol.* **32**, 55 (1969)
- [HB 82] T. M. Hayes and J. B. Boyce; *Solid State Phys.* **37**, 173 (1982)
- [HBH<sup>+</sup> 96] D. Herlach, C. Bühner, D. M. Herlach, K. Maier, C. Notthoff, D. Platzek and J. Reske: *Long-Range Magnetic Order in an Undercooled Co-Pd Melt studied by Muon-Spin-Rotation*; wird veröffentlicht
- [Hei 26] W. Heisenberg; *Z. Phys.* **38**, 441 (1926)
- [Her 91a] D. M. Herlach: *Nichtgleichgewichtserstarrung unterkühlter Metallschmelzen*; Habilitationsschrift, Universität Bochum (1991)
- [Her 91b] D. M. Herlach; *Annu. Rev. Mater. Sci.* **21**, 23 (1991)
- [HFF<sup>+</sup> 86] D. Herlach, K. Fürderer, M. Fähnle and L. Schimmele: *What can we learn about Critical Magnetic Phenomena from Muon Spin Rotation Experiments?*; *Hyperfine Interact.* **31**, 287 (1986)
- [HK 80] K. Handrich und S. Kobe: *Amorphe Ferri- und Ferromagnete*; Akademie-Verlag, Berlin (1980)
- [HL 65] A. Hässner and W. Lange; *Phys. Stat. Sol.* **8**, 77 (1965)
- [HMM 77] G. Hettich, H. Mehrer and K. Maier; *Scripta Met.* **11**, 795 (1977)
- [HMP<sup>+</sup> 95] D. M. Herlach, K. Maier, D. Platzek und J. Reske: *Gibt es Ferromagnetismus in flüssigen Metallen?*; *Phys. Blätter* **51**, 816 (1995)
- [Hun 25] F. Hund; *Z. Phys.* **33**, 855 (1925)

- [JEM<sup>+</sup> 96] G. Jacobs, I. Egry, K. Maier, D. Platzek, J. Reske and R. Frahm: *Extended X-Ray Absorption Fine Structure Studies of Levitated Undercooled Metallic Melts*; Rev. Sci. Instr. **67** (1996)
- [KAF<sup>+</sup> 86] W.-U. Keller, T. Albrecht, M. Fähnle and M. Kronmüller: *Magnetic Phase Transition in Amorphous and Crystalline Ferromagnets*; J. Magn. Mater. **62**, 169 (1986)
- [Keu 95] F. Keuser: *Titel Aufbau eines <sup>3</sup>He-Verdampferkryostaten und eines supraleitenden 2T-Magneten sowie erste Messungen an flüssigen Ferromagneten*; Diplomarbeit, Universität Bonn (1994)
- [KF 64] J. S. Kouvel and M. E. Fisher; Phys. Rev. A **136**, 1626 (1964)
- [KHH<sup>+</sup> 90] S. Krishnan, G. P. Hansen, R. H. Hauge and J. L. Margrave: *Spectral Emissivities and Optical Properties of Electromagnetically Levitated Liquid Metals as Functions of Temperature and Wavelength*; High Temp. Sci. **29**, 17 (1990)
- [Kit 83] C. Kittel: *Einführung in die Festkörperphysik, Kap.15: Ferromagnetismus und Antiferromagnetismus*; R. Oldenbourg, München · Wien (1983)
- [KL 92] H. Kronmüller, M. Lambeck: *Bergmann · Schaefer, Bd. 6, Kap. 8: Magnetismus in Festkörpern*; Walter de Gruyter, Berlin · New York (1992)
- [Kop 89] K. Kopitzki: *Einführung in die Festkörperphysik, Kap. 5: Magnetische Eigenschaften der Festkörper*; B. G. Teubner, Stuttgart, (1989)
- [Kra 94] Y. Kraftmakher: *High-Temperature Specific Heat of Metals*; Eur. J. Phys. **15**, 329 (1994)
- [Lan 05] P. Langevin; Ann. Chim. Phys. **5**, 70 (1905)
- [Lan 30] F. Landau; Z. Phys. **64**, 629 (1930)
- [Leg 77] J. Leggett; Nature (London) **270**, 585 (1977)
- [Lie 76] F. Lieneweg: *Handbuch der technischen Temperaturmessung, Kap. 9: Strahlungsthermometer*; Vieweg, Braunschweig (1976)
- [Lie 95] M. A. Liebs: *Elektronentheorie verkanteter Spinstrukturen (Spinverkipungen in amorphen Ferromagneten)*; Dissertation, Universität Stuttgart (1995)
- [Ma 76] S. K. Ma: *Modern Theory of Critical Phenomena*; Benjamin, Reading (1976)

- [MWT 79] H. Matter, J. Winter and W. Triftshäuser; Appl. Phys. **20**, 135 (1979)
- [Née 32] L. Néel; Ann. Phys. (Paris) **18**, 5 (1932)
- [Née 48] L. Néel; Ann. Phys. (Paris) **3**, 137 (1948)
- [New 87] I. Newton: *Philosophiae Naturalis Principa Mathematicae*; (1687)
- [Not 95] C. Notthoff: *Untersuchung von metallischen Gläsern und unterkühlten Metallschmelzen mit mikroskopischen Sonden*; Diplomarbeit, Universität Bonn (1995)
- [Pau 27] W. Pauli; Z. Phys. **41**, 81 (1927)
- [Pla 94] D. Platzek: *Oberflächeninduzierte Keimbildung und Leerstellen in unterkühlten Metallschmelzen*; Diplomarbeit, Universität Bonn (1994)
- [Pla 96] D. Platzek: *Ein flüssiger Ferromagnet Untersuchungen mit mikroskopischen Sonden*; Dissertation, Universität Bonn (1996)
- [PNH<sup>+</sup> 94] D. Platzek, C. Notthoff, D.M. Herlach, G. Jacobs, D. Herlach and K. Maier: *Liquid Metal Undercooled Below its Curie-Temperature*; Appl. Phys. Lett. **65**, 1723 (1994)
- [PW 78] N. Paulsen and J. C. Wheatley; Phys. Rev. Lett. **40**, 557 (1978)
- [Rei 90] R. Reißer: *Magnetische Phasenübergänge in amorphen Materialien*; Dissertation, Universität Stuttgart (1990)
- [RHK<sup>+</sup> 95] J. Reske, D.M. Herlach, F. Keuser, K. Maier and D. Platzek: *Evidence for the Existence of Long-Range Magnetic Ordering in a Liquid Undercooled Metal*; Phys. Rev. Lett. **75**, 737 (1995)
- [RK 54] M. A. Ruderman, C. Kittel; Phys. Rev. **96**, 99 (1954)
- [Sch 81] H. E. Schaefer: *Gitterlücken und Positronenzerstrahlung in Metallen*; Habilitationsschrift, Universität Stuttgart (1981)
- [Sla 30] J. C. Slater; Phys. Rev. **35**, 509 (1930)
- [SMW<sup>+</sup> 73] H. E. Schaefer, K. Maier, M. Weller, D. Herlach, A. Seeger and J. Diehl; Scripta Met. **11**, 803 (1973)
- [Spa 75] F. Spaepen; Acta Met. **23**, 729 (1975)
- [Sti 90] K. Stierstadt; Phys. Blätter **39**, 377 (1990)

- [Sto 38] E. C. Stoner; Proc. Roy. Soc. London **165A**, 372 (1938)
- [TF 49] D. Turnbull and J. C. Fisher; J. Chem. Phys. **17**, 71 (1949)
- [UÜ 67] G. Urbain and E. Übelacker: *The Measurement of the Magnetic Suszeptibility of some Elements (Fe, Co, Ni, Ge, Sn, Te) in the Liquid State*; Adv. Phys. **16**, 429 (1967)
- [Vol 29] M. Volmer; Z. Elektrochem. **35**, 555 (1929)
- [Vol 96] T. Volkmann, DLR Köln: mündliche Mitteilung bisher unveröffentlicher Resultate
- [VW 26] M. Volmer und A. Weber; Z. phys. Chem **119**, 227 (1926)
- [Wei 07] P. Weiss; J. Phys. **6**, 661 (1907)
- [Wil 95] G. Wilde, DLR Köln: mündliche Mitteilung bisher unveröffentlicher Resultate
- [WGW 96] G. Wilde, G. P. Görler and R. Willnecker: *Specific Heat Capacity of Undercooled Magnetic Melts*; Appl. Phys. Lett. **68**, 2953 (1996)

# Danksagung

Mein besonderer Dank gilt meinem Lehrer Karl Maier, Dierk Herlach und Dieter M. Herlach, ohne deren Idee im April 1994 („Machen Sie mal gschwind...“) diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Ich danke Dieter Platzek für Freundschaft und Partnerschaft.

Thomas Albrecht („Es gibt da ein Problem...“) und Carsten Bühner möchte ich für die tolle Stimmung bei den Flüssigmagnetikern danken.

Vielen Dank den Königen Christoph Deckers, Holger Greif, Mathias Haaks, Sabine Hansen, Christoph Hugenschmidt, Ulrike Männig, Martin Tongbhoyai, Tobias Wider, den Ehemaligen Frank Emert, Frank Keuser und Petra Schaaff und natürlich unserem „Oberassi“ Uwe Holzwarth für die schöne Zeit im Paradies.

Ich danke Gerd Jacobs und Gerhard Wilde für die großartige Zusammenarbeit.

Vielen Dank den Mitarbeitern des Instituts für Raumsimulation der DLR, besonders der Gruppe D.M. Herlach und dem Leiter Prof. Dr. B. Feuerbacher.

Der  $\mu$ SR-Mannschaft des Paul-Scherrer Instituts in der Schweiz danke ich für die hervorragende Unterstützung während unserer Strahlzeiten.

Prof. Dr. M. Fähnle und Nils Börnsen vom MPI für Metallforschung Stuttgart, sowie Prof. Dr. H. R. Petry vom ITKP der Universität Bonn danke ich für viele wertvolle Tips und Anregungen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft gilt mein Dank für die Unterstützung der Arbeit im Rahmen des Schwerpunktprogrammes „Unterkühlte Metallschmelzen“.

Weiterhin gilt mein Dank allen anderen Personen, die mit zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, speziell:

- U. Lauff, J. Major und H. Stoll vom MPI für Metallforschung Stuttgart,
- Prof. Dr. R. Frahm vom HASYLAB in Hamburg,
- Prof. Dr. P. Herzog für die anregenden Diskussionen,
- Frau S. Engelhard, Dr. K. Freitag, S. Hinderlich und W. Schaub,
- A. D’Hein, J. Seul und D. Wolf von der Elektronikwerkstatt des ISKP,
- den Mitarbeitern der feinmechanischen Werkstatt des ISKP,
- Frau B. Gatzweiler, Frau E. Schoppmann, Frau D. Theisen und dem guten Geist des Hauses Dr. G. Mertler.

Ich möchte den Brackets und meinen Freunden Blazej Bartyzel, Olaf Köhnken, Bernd Müller, Markus Rieche und Valentino Usein danken; für alles...

# Lebenslauf

## Persönliche Daten:

Name: Joachim Karl Walter Reske  
Geburtsdatum: 12. Juni 1967  
Geburtsort: Hilden  
Familienstand: ledig

## Schulbildung:

August 1973 - Februar 1974 Grundsschule Scheidterstraße, Solingen  
Februar 1974 - Juni 1977 Grundsschule Wienerstraße, Solingen  
August 1977 - Juni 1986 Gymnasium Schwertstraße, Solingen  
14. Juni 1986 Zeugnis der allgemeinen Hochschulreife

## Militär- und Zivildienst:

Juli 1986 - Juni 1987 Grundwehrdienst als Wehrpflichtiger  
Juli 1987 - Juni 1988 Zivildienst als anerkannter Kriegsdienstverweigerer

## Hochschulausbildung:

Oktober 1988 - Februar 1993 Studium der Physik an der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn  
Februar 1993 Diplomhauptprüfungen in Physik  
April 1993 - April 1994 Diplomarbeit in Physik am Institut für Strahlen- und Kernphysik der Universität Bonn  
29. April 1994 Zeugnis als Diplomphysiker

## Berufliche Tätigkeiten:

April 1993 - April 1994 studentische Hilfskraft im Institut für Strahlen- und Kernphysik der Universität Bonn  
Juni 1994 - November 1994 wissenschaftlicher Mitarbeiter der Klinik und Poliklinik für Nuklearmedizin der Universität Bonn  
seit Dezember 1994 wissenschaftlicher Mitarbeiter im Institut für Strahlen- und Kernphysik der Universität Bonn, Vorbereitung der Promotion zum Dr. rer. nat.