

**Der Flüssige Ferromagnet - Kritisches Verhalten  
am magnetischen Phasenübergang der flüssigen  
Phase von  $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$**

**Inaugural - Dissertation**

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch - Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich - Wilhelms - Universität

zu

Bonn

vorgelegt von

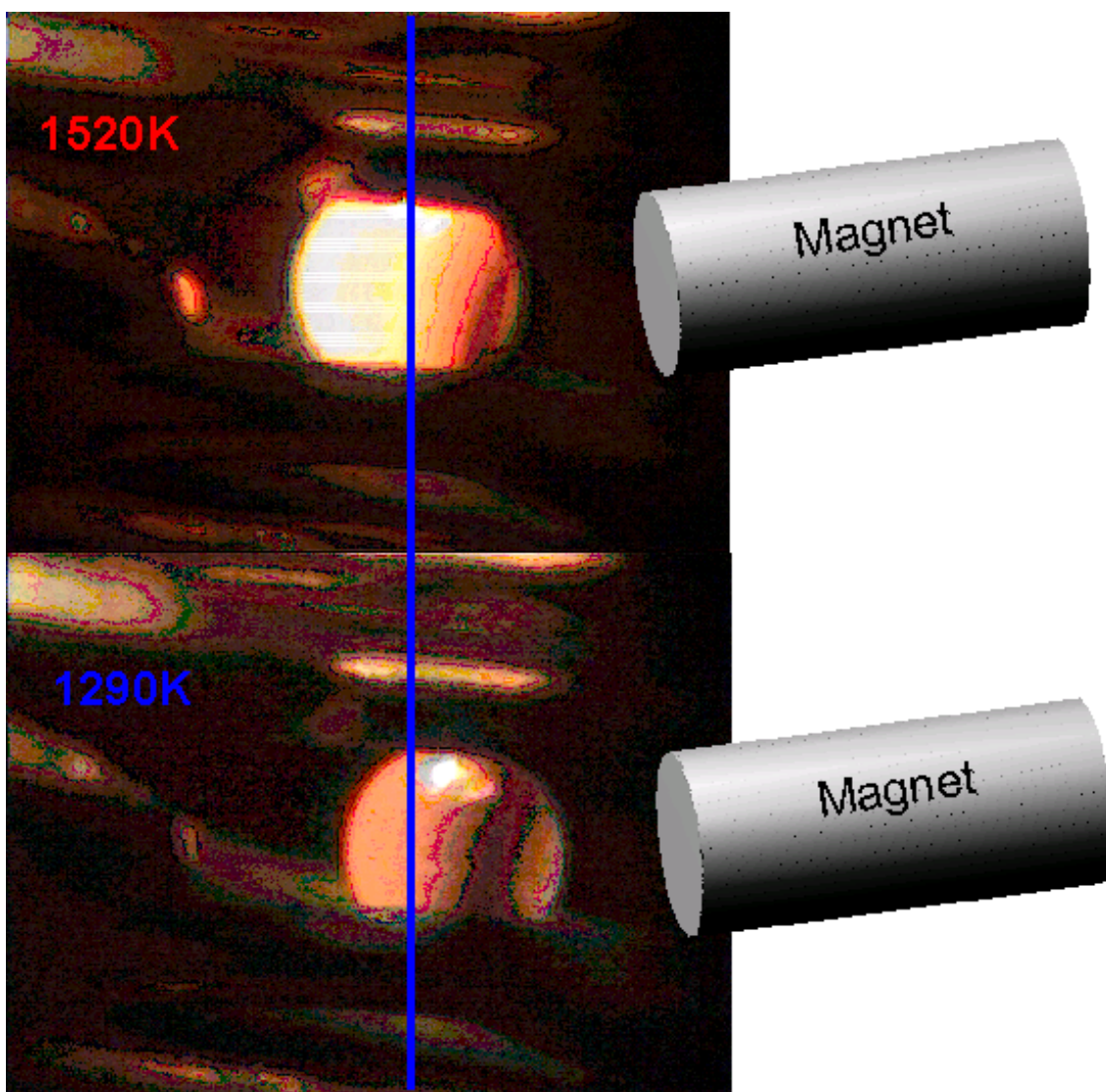
**Carsten Bühner**

aus Plettenberg

Bonn im Dezember 1998



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



Referent: Prof. Dr. Karl Maier  
Korreferent: Prof. Dr. Reinhard Maschuw  
Tag der Promotion:



*Meinen Eltern Helga und Walter Bühner.*

*”Auch in Wissenschaften kann man eigentlich nichts wissen, es will immer getan sein.“*

Johann Wolfgang von Goethe (1749-1832)



## Zusammenfassung

Der Ferromagnetismus in Flüssigkeiten ist bereits Ziel zahlreicher Untersuchungen gewesen. Obwohl theoretisch kein Argument gegen die Existenz magnetischer Ordnung in einer Schmelze existiert, wurde in der Natur bis Mitte dieses Jahrzehnts nichts gefunden. Denn die magnetische Übergangstemperatur – die Curie-Temperatur – liegt für alle bekannten Materialien weit unterhalb der Schmelztemperatur.

Es wird eine neuartige Technik vorgestellt, die elektromagnetische Mikro-Levitation, die es erstmalig ermöglichte, durch Unterkühlung die metallische Schmelze von  $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$  *unter* ihre Curie-Temperatur  $T_C(l)$  abzukühlen. Aus Messungen mit einer modifizierten Faradaywaage konnte die Übergangstemperatur  $T_C(l) = 1251\text{K}$  bestimmt werden, die damit 20K unterhalb der der festen Phase  $T_C(s) = 1271\text{K}$  liegt.

Für den magnetischen Phasenübergang zweiter Ordnung zeigt die spezifische Wärmekapazität  $c_H$  bei Annäherung an die kritische Temperatur  $T_C$  einen charakteristischen Anstieg. Dieser wurde mit Hilfe der Modulationskalorimetrie auch in der Flüssigkeit gefunden.

Messungen der Magnetisierung mit einer Förstersonde bei verschiedenen externen Magnetfeldern erlaubten die Extrapolation der Nullfeldsuszeptibilität  $\chi_0(T)$  nach einem Verfahren von ARROT-BELOV-KOUVEL und aus einem modifizierten Arrot-Plot. Es zeigte sich die für ungeordnete und amorphe Ferromagneten typische, ausgeprägte Krümmung in der  $\chi_0^{-1}(T)$ -Auftragung.

Diese Abweichung vom idealen Curie-Weiss-Gesetz wird durch den effektiven kritischen Exponenten  $\gamma(T)$  charakterisiert. Während die feste Phase der Legierung  $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$  einen nicht-monotonen Verlauf mit *scharfem* Maximum erkennen läßt, zeigt die Metallschmelze *den von amorphen Materialien wohlbekannten breiten Verlauf durch ein Maximum*.





---

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Historie . . . . .	1
1.2	Überblick . . . . .	3
<b>2</b>	<b>Unterkühlte Metallschmelzen</b>	<b>5</b>
2.1	Thermodynamische Grundlagen . . . . .	5
2.1.1	Der Phasenübergang flüssig–fest . . . . .	6
2.1.2	Keimbildung in unterkühlten Flüssigkeiten . . . . .	7
2.2	Experimenteller Zugang: Elektromagnetische Levitation . . . . .	9
2.2.1	Das Prinzip . . . . .	10
2.2.2	List und Tücke: Die Mikro-Levitation . . . . .	12
2.2.3	Temperaturerfassung: Strahlungsthermometer . . . . .	13
<b>3</b>	<b>Magnetismus</b>	<b>20</b>
3.1	Klassische Beschreibung . . . . .	21
3.1.1	Diamagnetismus . . . . .	22
3.1.2	Paramagnetismus . . . . .	22
3.1.3	Spontane magnetische Ordnung . . . . .	24
3.2	Quantenmechanische Betrachtung . . . . .	25
3.2.1	Isingmodell . . . . .	25
3.2.2	Heisenbergmodell . . . . .	26
3.2.3	Bandmagnetismus . . . . .	28
3.3	Amorphe Ferromagnetika . . . . .	29
3.4	Domänenstruktur . . . . .	31
3.4.1	Die magnetische freie Enthalpie . . . . .	31
3.4.2	Bereichsstrukturen . . . . .	32
3.5	Der ferromagnetische Phasenübergang . . . . .	33
3.5.1	Die Zustandsgleichung . . . . .	34

---

3.5.2	Kritische Größen . . . . .	34
3.5.3	Übergang von $T_C$ in den Hochtemperaturbereich . . . . .	35
3.5.4	Experimentelle Verfahren . . . . .	38
3.6	Ferromagnetismus in der Flüssigkeit . . . . .	40
<b>4</b>	<b>Technische Details</b>	<b>55</b>
4.1	Die Mikro-Levitationsanlage . . . . .	55
4.1.1	Die Hochfrequenztechnik . . . . .	55
4.1.2	Die Levitationsspule . . . . .	57
4.1.3	Der Rezipient . . . . .	57
4.2	Die Datenerfassung . . . . .	60
4.3	Experimenteller Ablauf . . . . .	61
4.4	Die Probenstabilisierung . . . . .	62
<b>5</b>	<b>Wärmekapazität</b>	<b>68</b>
5.1	Modulationskalorimetrie . . . . .	68
5.2	Ergebnisse . . . . .	69
<b>6</b>	<b>Magnetisierung</b>	<b>73</b>
6.1	Die modifizierte Faradaywaage . . . . .	73
6.1.1	Das Meßprinzip . . . . .	73
6.1.2	Empfindlichkeit der Waage . . . . .	75
6.1.3	Ergebnisse . . . . .	75
6.2	Die Förstersonde . . . . .	83
6.2.1	Das Meßprinzip . . . . .	83
6.2.2	Der Meßaufbau . . . . .	84
6.2.3	Ergebnisse . . . . .	85
6.3	Der kritische Phasenübergang . . . . .	86
6.3.1	Curie-Temperatur . . . . .	87
6.3.2	Arrot-Belov-Kouvel-Plot . . . . .	88
6.3.3	Modifizierter Arrot-Plot . . . . .	88
6.3.4	Parameter des magnetischen Phasenüberganges . . . . .	89
<b>7</b>	<b>Diskussion der Ergebnisse</b>	<b>101</b>
7.1	Ferromagnetismus in der Flüssigkeit . . . . .	101
7.2	Strukturelle Untersuchungen . . . . .	101
7.2.1	Atomare Nahstruktur . . . . .	102

---

7.2.2	Freies Volumen . . . . .	102
7.3	Magnetische Untersuchungen . . . . .	104
7.3.1	Neutronendepolarisation . . . . .	104
7.3.2	Myonen-Spin-Rotation . . . . .	104
7.3.3	Theoretische Untersuchungen . . . . .	105
7.4	Kritisches Verhalten . . . . .	106
7.5	Fazit . . . . .	109
<b>8</b>	<b>Ausblick</b>	<b>116</b>
<b>A</b>	<b>Korrekturfunktionen der elektromagnetischen Levitation</b>	<b>117</b>
<b>B</b>	<b>Feldberechnung der Levitationsspule</b>	<b>118</b>
<b>C</b>	<b>Experimentelle Ergebnisse</b>	<b>120</b>
	Literaturverzeichnis	122
	Danksagung	131
	Lebenslauf	133



# Kapitel 1

## Einleitung

### 1.1 Historie

Magnetismus ist eines der ältesten bekannten physikalischen Phänomene; aber auch dasjenige, welches noch bis zum heutigen nicht vollständig verstanden ist. Berichten zufolge war der Magnetkompaß im alten China bereits vor ca. 4500 Jahren in Gebrauch. In Europa wurde das Mineral *Magnetit*  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  erstmals 800 v. Chr. erwähnt, und THALES VON MILET (625-547 v. Chr.) wußte bereits, daß es Eisen anzieht. Er führte dies auf die "Seele" im Magneten zurück [Bro91, DK87].

Die Bezeichnung Magnetit (gr. *líthos magnétēs*, "Stein aus Magnesia") wird von LUKREZ auf den ersten Fundort des Magnetsteines zurückgeführt, die thessalonikische Stadt Magnesia. Nach PLINIUS hingegen soll der Hirte Magnes auf dem Berg Ida durch seine eisernen Schuhnägel und die eiserne Spitze seines Stabes festgehalten worden sein [Bro91].

Erste genauer dokumentierte Untersuchungen des Magnetismus erfolgten im Mittelalter; P. PEREGRINUS versuchte sich 1269 an der Erklärung des Erdmagnetismus. Die neuzeitliche Lehre vom Magnetismus wurde 1600 von W. GILBERT in seinem Werk "De Magnete" begründet. Darin berichtete er bereits, daß Magnete ihren Magnetismus in einem heißen Ofen verlieren.

Der Begriff des *kritischen Punktes* wurde erstmals 1869 von THOMAS ANDREWS öffentlich in seinem Vortrag über den Phasenübergang flüssig-gasförmig von  $\text{CO}_2$  vor der Royal Society verwendet [And69]. Aber erst 20 Jahre später führte JOHN HOPKINSON die *kritische Temperatur* im Zusammenhang mit dem magnetischen Phasenübergang ein [Hop89]: "the temperature at which the magnetism disappears which we may appropriately call the critical temperature".

Im Jahre 1895 widmete sich P. CURIE der genauen Untersuchung des magnetischen Phasenüberganges, indem er Parallelen zwischen Magnetismus und Flüssigkeit zog [Cur95]. Dabei entsprach die paramagnetische Phase der gasförmigen und der fer-

romagnetische Zustand dem flüssigen. Dem folgte mit der Molekularfeld-Hypothese von PIERRE WEISS der erste theoretische Ansatz über Magnetismus. Er postulierte ein homogenes Feld, das die Wechselwirkung zwischen den Molekülen vermittelt [Wei07].

Der experimentell von P. CURIE gefundene Zusammenhang zwischen paramagnetischer Suszeptibilität  $\chi$  und Temperatur T

$$\chi = \frac{C}{T} \quad \text{Curie – Gesetz}$$

wurde schließlich erweitert auf ferromagnetische Materialien

$$\chi = \frac{C}{T - T_C} \quad \text{Curie – Weiss – Gesetz}$$

In Erinnerung an P. CURIE, der 1906 bei einem Unfall ums Leben kam, wurde die kritische Temperatur  $T_C$ <sup>1</sup> des magnetischen Phasenüberganges *Curie Temperatur* genannt [WO10].

In der Folgezeit wurden neben dem *Ferromagnetismus* auch der *Antiferro-* und *Ferrimagnetismus* entdeckt und intensiver erforscht. Diese Erscheinungsformen des Magnetismus werden bis heute unter dem Begriff *magnetische Ordnung* zusammengefaßt.

Bis in die 60er Jahre war man der festen Überzeugung, daß die magnetische Ordnung an den festen, kristallinen Zustand der Materie gebunden sei. Denn in der Natur wurden ausschließlich ferromagnetische Substanzen mit einem regelmäßigen Gitteraufbau gefunden, und alle bis dahin durchgeführten theoretischen Betrachtungen setzten die Periodizität des Gitters voraus. 1960 wies A. I. GUBANOV auf der Grundlage eines theoretischen Modells auf die mögliche Existenz amorpher Ferromagnete hin [Gub60].

Heute haben diese Materialien – sie bestehen meist aus einem Übergangsmetall wie Eisen oder Kobalt und Nichtmetallen (C, Si, B oder P) – ihren festen Platz in Forschung und Anwendung. Da sie sich auf Grund der ungeordneten Struktur durch fehlende magnetische Anisotropie auszeichnen, eignen sie sich sehr gut als hochpermeable Werkstoffe für zahlreiche Aufgaben. Mit einem umfangreichen Legierungsbereich – man ist nicht mehr wie im kristallinen an feste Verhältnisse der Zusammensetzung gebunden – bieten sich einmalige Möglichkeiten des anwendungsorientierten Designs.

---

<sup>1</sup>Man beachte hier die zufällige Übereinstimmung des ersten Buchstabens im Namen CURIE und dem englischen "critical". Um Verwirrungen zu vermeiden, wird hier der Index  $C$  groß geschrieben, sofern es sich um den magnetischen Phasenübergang handelt. Der kleine Index  $c$  dagegen bezeichnet einen beliebigen Phasenübergang mit kritischem Verhalten.

Allen ferromagnetischen Materialien ist jedoch gemeinsam, daß ihre magnetische Ordnung an den *festen* Zustand gebunden ist. Leicht einsehbar, denn die Curie-Temperatur  $T_C$  aller dieser Substanzen liegt deutlich unterhalb ihrer Schmelztemperatur. So wird der magnetische Ordnungsbereich durch die thermische Unordnung weit vor Erreichen der flüssigen Phase verlassen.

## 1.2 Überblick

Ganz neue Möglichkeiten ergeben sich allerdings, zieht man die außerordentlich gute Unterkühlbarkeit flüssiger Übergangsmetalle und ihrer Legierungen in Betracht.

Diese lassen sich häufig bis zu einige hundert Kelvin unter ihre Schmelztemperatur abkühlen, ohne daß eine Kristallisation auftritt. Dieser metastabile Zustand wird als *unterkühlte Schmelze* bezeichnet.

Im Legierungssystem Kobalt-Palladium findet man bei der Zusammensetzung  $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$  die bislang geringste bekannte Differenz zwischen Schmelzpunkt und Curie-Temperatur. Die hieran durchgeführten Experimente erlauben die erstmalige Darstellung des ferromagnetisch geordneten Zustandes einer *flüssigen* Phase.

In **Kapitel 2** werden die thermodynamischen Grundlagen am Phasenübergang fest-flüssig dargestellt. Dabei wird der Schwerpunkt auf Chancen und Möglichkeiten aber auch auf die Grenzen der Unterkühlbarkeit einer metallischen Schmelze gelegt. Schließlich folgt eine Einführung in das Verfahren der elektromagnetischen Levitation, das zur Durchführung der Experimente verwendet wurde.

Die Grundlagen der magnetischen Ordnung werden in **Kapitel 3** behandelt. Zunächst erfolgt der Zugang rein phänomenologisch, um im Anschluß durch die tiefere Betrachtungen der thermodynamischen Parameter am ferromagnetischen Phasenübergang erweitert zu werden.

Eine neuartige elektromagnetische Levitationsanlage wird in **Kapitel 4** vorgestellt. Diese Anlage ermöglichte erst das Erreichen der ferromagnetischen Phase in der Metallschmelze. Ergänzt wird diese Darstellung durch die Beschreibungen der Temperaturmessung und Datenerfassung.

Als Phasenübergang zweiter Ordnung zeigt der magnetische ein Maximum der Wärmekapazität  $c_H$  bei der Curie-Temperatur. **Kapitel 5** beschreibt die Messung in fester und flüssiger Phase von  $c_H$  mittels Modulationskalorimetrie.

Außerdem wurde die Magnetisierung einer flüssigen  $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$ -Schmelze im äußeren Feld gemessen. **Kapitel 6** stellt zwei verschiedene Meßverfahren – die modifizierte Faradaywaage und Messung des Dipolfeldes mittels einer Förstersonde – vor. Die Ergebnisse werden genutzt, um die kritischen Parameter des magnetischen Pha-

senüberganges für festes Co,  $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$  und flüssig unterkühltes  $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$  zu bestimmen.

In **Kapitel 7** werden die erhaltenen Ergebnisse diskutiert. Dabei erfolgt zunächst ein Vergleich mit weiteren Messungen zum magnetischen Phasenübergang aber auch zu strukturellen Untersuchungen. Im Rahmen theoretischer Modellrechnungen folgt eine Bewertung der Ergebnisse und es wird versucht, eine anschauliche Erklärung für das ungewöhnliche Verhalten amorpher Ferromagnetika zu liefern.

**Kapitel 8** schließlich liefert einen Überblick über noch bestehende Fragestellungen und deren Lösungsansätze.

**Zum Bild:** *Die Abbildung zeigt eine flüssige, unterkühlte  $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$ -Probe in einer Levitationsspule. Neben der frei schwebenden Probe befindet sich ein Permanentmagnet.*

Im Oberen Bild ist die Probe sehr heiß, nur etwa 100K unter die Liquidustemperatur  $T_{(l)} = 1610\text{K}$  unterkühlt. Der Magnet übt keinerlei Einfluß auf das Material aus.

Unten dagegen ist die Probe um weitere 230K abgekühlt worden, also 320K unter  $T_{(l)}$ . Das Material wird vom Permanentmagneten aus der Spulenachse ausgelenkt:

**Zwei Magneten ziehen sich an, der eine ist dabei flüssig.**



# Kapitel 2

## Unterkühlte Metallschmelzen

Ein Phänomen des Alltages, unterkühlte Flüssigkeiten – Besonders eindrucksvoll läßt sich dieser Vorgang mit einem einfachen Glas Wasser demonstrieren. Im Eisfach auf unter  $0^{\circ}\text{C}$  abgekühlt bleibt das Wasser dennoch flüssig – d.h. unterkühlt. Aber ein kleines Sandkorn als Kristallisationskeim genügt, um schlagartig die Kristallisation einzuleiten. Aus der unterkühlten Flüssigkeit entsteht ein Festkörper: Eis.

Eine andere, eher unangenehme Erfahrung ist der sogenannte Eisregen. Hierbei handelt es sich um Regentropfen, die auf ihrem Weg zum Boden unter den Schmelzpunkt des Wassers abkühlen, aber flüssig bleiben. Erst im Augenblick des Auftreffens gefrieren – kristallisieren – sie zu Eis. Auch hier ist Ursache ein Kristallisationskeim: die Berührung mit einer anderen Oberfläche.

### 2.1 Thermodynamische Grundlagen

Ein thermodynamisches System kann durch seine Zustandsvariablen Entropie  $S$ , Temperatur  $T$ , Druck  $p$ , Volumen  $V$  und die Teilchenzahl  $N$  beschrieben werden. Die Verwendung dieser Variablen erlaubt die Beschreibung von Zustandsänderungen – je nach Festlegung der unabhängigen Parameter – durch geeignete thermodynamische Potentiale. Ein thermodynamisches Gleichgewicht liegt dabei genau dann vor, wenn keine Zustandsänderung eintritt, d.h. die erste Ableitung nach der untersuchten Größe verschwindet.

Da ihre Variablen im Experiment einfach zu beobachten sind, wird häufig die Gibbs-

sche Energie oder freie Enthalpie  $G$

$$G = E + pV - TS \quad (2.1)$$

$E$ : innere Energie

$p$ : Druck

$V$ : Volumen

$T$ : Temperatur

$S$ : Entropie

auch als thermodynamisches Potential im engeren Sinne bezeichnet. Im thermodynamischen Gleichgewicht muß  $G$  dabei minimal werden.

Auf Basis dieser Zustandsfunktion läßt sich ein Phasenübergang nach P. EHRENFEST klassifizieren [Ehr33]. Die  $n$ -te Ableitung der freien Enthalpie nach ihren Zustandsgrößen sei am Umwandlungspunkt unstetig, während sie bis zur  $n - 1$ -ten Ordnung stetig sind. Dieser Übergang heißt dann *Phasenübergang  $n$ -ter Ordnung*.

### 2.1.1 Der Phasenübergang flüssig–fest

Ein wohlbekanntes Beispiel für einen Phasenübergang erster Ordnung ist die Umwandlung vom festen Zustand der Materie in den flüssigen.

Der Übergang eines einkomponentigen Systems, z.B. ein reines Übergangsmetall wie Kobalt, findet am Schmelzpunkt  $T_m$  von der festen in die flüssige Phase statt. Um dabei Atombindungen des Kristalls aufzubrechen, muß Energie aufgewendet werden, die *latente Wärme*. Bei  $T_m$  koexistieren die flüssige und feste Phase nebeneinander. Am Schmelzpunkt  $T_m$  bedeutet dies, daß die freie Enthalpie des festen (solid) Zustandes  $G_s$  gleich der des flüssigen (liquid)  $G_l$  ist (vgl. Abb. 2.1).

Eine Legierung, d.h. ein Metall aus mindestens zwei verschiedenen Elementen (z.B.  $\text{Co}_x\text{Pd}_{1-x}$ ) besitzt im allgemeinen keinen genau definierten Schmelzpunkt  $T_m$ , sondern einen ganzen Schmelzbereich für den ebenfalls gilt  $G_s = G_l$ . Diejenige Temperatur, die den Beginn dieses Bereiches kennzeichnet, also den Anfang des Aufschmelzens, heißt *Solidustemperatur*  $T_{(s)}$ . Bei der *Liquidustemperatur*  $T_{(l)}$  ist der Schmelzprozeß abgeschlossen, die Legierung ist vollständig flüssig.

Zwischen  $T_{(s)}$  und  $T_{(l)}$  koexistieren flüssige und feste Bestandteile. Da die Unterkühlungsexperimente den flüssigen Zustand beobachten, verwendet man die Liquidustemperatur  $T_{(l)}$  als Bezugstemperatur.

Unterhalb von  $T_m$  bzw.  $T_{(s)}$  gilt  $G_s < G_l$ , so daß die feste Phase thermodynamisch stabil ist. Die Funktion  $G_{min}$  in Abbildung 2.1 beschreibt bei gegebener Temperatur und konstantem Druck den Gleichgewichtszustand. Die für einen Phasenübergang erster Ordnung charakteristische Unstetigkeit am Schmelzpunkt  $T_m$  ist deutlich erkennbar. Makroskopisch ist diese meßbar in der latenten Wärme und einem Sprung

im spezifischen Volumen.

Erst diese Differenz zwischen fester und flüssiger Phase erlaubt die Unterkühlung einer Substanz unter ihren Schmelzpunkt, da es dadurch zur Ausbildung von Grenzflächen kommt.

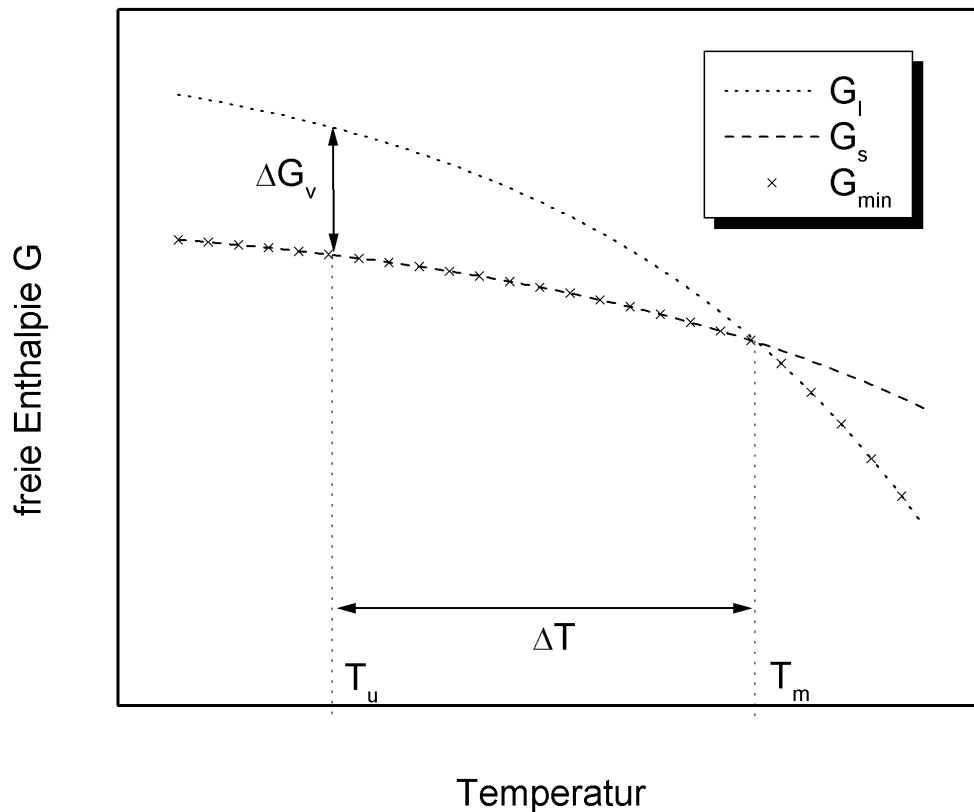


Abbildung 2.1: *Gibbssche freie Energie  $G$  der festen ( $s$ ) und flüssigen ( $l$ ) Phase bei konstantem Druck  $p$  als Funktion der Temperatur  $T$ . Der thermodynamische Gleichgewichtszustand liegt bei minimaler freier Enthalpie  $G_{\min}$  ( $\times$ ) vor. Bei der Schmelztemperatur  $T_m$  gilt  $G_s = G_l$ , flüssige und feste Phase können koexistieren, oberhalb ist die flüssige und unterhalb die feste Phase stabil. Wegen der Ausbildung von Grenzflächen kommt es zur Möglichkeit der Unterkühlung unter  $T_m$ . Die Schmelze ist bei der Temperatur  $T_u$  um  $\Delta T$  unterkühlt und somit metastabil.  $\Delta G_v(T_u) = G_s(T_u) - G_l(T_u)$  ist dabei die treibende Kraft für die Kristallisation.*

Bei einer Temperatur  $T_u < T_m$ , also einer Unterkühlung um  $\Delta T = T_m - T_u$  der Schmelze, ist die Differenz der Gibbsschen freien Energien der festen und flüssigen

Phase

$$\Delta G_v(T_u) = G_s(T_u) - G_l(T_u) \quad (2.2)$$

die "treibende Kraft" für die Kristallisation. Dieser steht diejenige Energie entgegen, die zum Aufbau der Grenzflächen fest-flüssig benötigt wird. Man erhält eine Aktivierungsschwelle für die Kristallisation, die den metastabilen Zustand der unterkühlten Schmelze erlaubt.

Diese Grenzflächenbetrachtung ist Grundlage für eine theoretische Betrachtung der Keimbildung in unterkühlten Flüssigkeiten.

## 2.1.2 Keimbildung in unterkühlten Flüssigkeiten

Entwickelt wurde die Keimbildungstheorie von M. VOLMER und A. WEBER [VW26] zunächst für die Kondensation aus übersättigtem Dampf. Nach einer Erweiterung von R. BECKER und W. DÖRING [BD35] wendeten D. TURNBULL und J. C. FISHER diese Theorie auf den Phasenübergang fest-flüssig an [TF49]. Ein ausführlicher Überblick über die verschiedenen Keimbildungsmechanismen liefert [Her91].

Strukturelle Fluktuationen in der unterkühlten Flüssigkeit führen permanent zur Bildung von lokalen Atomansammlungen unterschiedlicher Größe. Diese Cluster besitzen eine der festen Phase ähnliche Nahordnung, es kommt zur Ausbildung einer Grenzfläche zwischen der umgebenden Flüssigkeit und diesem "Mikrokristall".

Zwar wird bei der Entstehung des Clusters durch die freie Enthalpiedifferenz  $\Delta G_v(T_u)$  Energie frei, doch steht dem die Grenzflächenenergie  $\sigma$  zur umgebenden Flüssigkeit gegenüber.

Für einen als kugelförmig angenommenen Cluster mit dem Radius  $r$ , der sich vollständig in der Schmelze befindet, ergibt sich die Energiebilanz (vgl. Abb. 2.1)

$$\Delta G(r, T_u) = \frac{4}{3}\pi r^3 \cdot \Delta G_v(T_u) + 4\pi r^2 \cdot \sigma \quad (2.3)$$

mit  $\Delta G_v(T_u) < 0$  bei  $T_u < T_m$

In Abbildung 2.2 sind die beiden einzelnen Beiträge, die Grenzflächenenergie und die Schmelzwärme sowie die Differenz der freien Enthalpie  $\Delta G$  gegen den Keimradius aufgetragen. Zunächst überwiegt der oberflächenabhängige Anteil und solange der Keim eine kritische Größe von  $r_{krit}$  nicht überschreitet, ist es energetisch günstiger, wieder zu zerfallen. Ein Cluster mit  $r < r_{krit}$  bringt die notwendige Aktivierungsenergie  $\Delta G_{krit}$  nicht auf. Erst oberhalb des kritischen Radius  $r_{krit}$  wird durch weiteres Wachsen Energie gewonnen. Hat der Cluster einen Radius von  $r = r_0$  erreicht, ist die Energiebilanz negativ, d.h. die Atomansammlung bleibt stabil und wächst weiter: *das Material kristallisiert.*

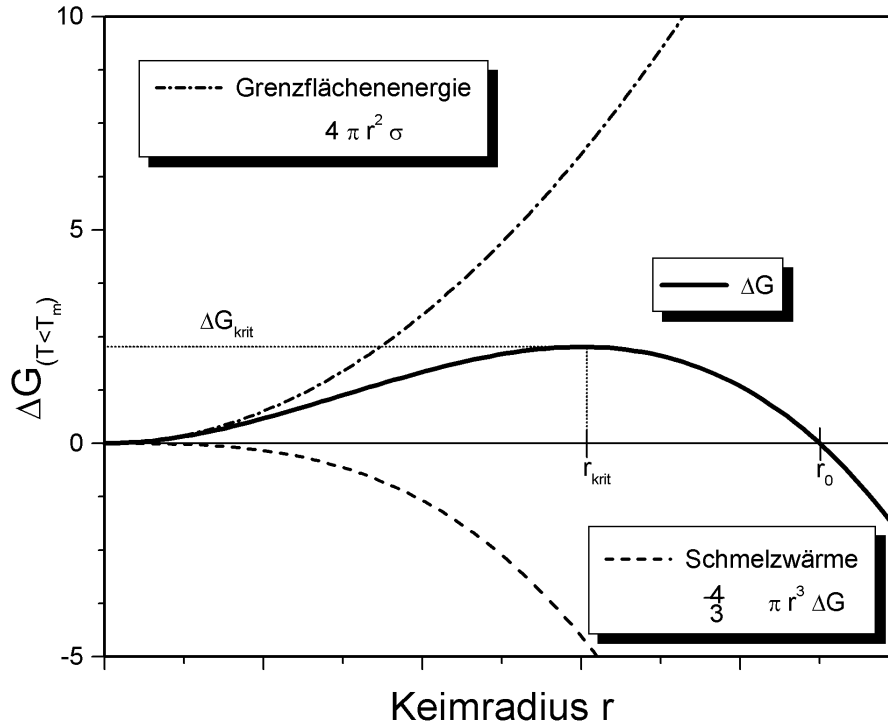


Abbildung 2.2: Differenz der freie Enthalpie  $\Delta G$  eines Keimes in der Schmelze. Wegen der Ausbildung von Grenzflächen kommt es zu einer Aktivierungsschwelle: Erst ein Keim mit  $r > r_{krit}$  kann unter Energiegewinn wachsen.

Bei Metallen wie  $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$  schreitet diese Erstarrungsfront mit einer Geschwindigkeit von mehr als  $35 \frac{\text{m}}{\text{s}}$  fort (bei einer Unterkühlung von  $\Delta T > 300\text{K}$ , [VWWH98]). Die latente Wärme wird dabei sehr schnell freigesetzt, und makroskopisch kennzeichnet ein heller Blitz den Zeitpunkt der Erstarrung.

Aus der Extremalbedingung für die Energiebilanz (Gl. 2.3)

$$\left. \frac{d}{dr} \Delta G(r, T_u) \right|_{r=r_{krit}} = 0 \quad (2.4)$$

folgt der kritische Radius eines Clusters

$$r_{krit} = \frac{2\sigma}{\Delta G_v(T_u)} \quad (2.5)$$

und somit die Aktivierungsschwelle

$$\Delta G_{krit}(T_u) = \frac{16}{3} \pi \frac{\sigma^3}{\Delta G_v^2(T_u)} \quad (2.6)$$

Somit ist der kritische Keimradius bei gegebener Unterkühlung ein entscheidender Parameter für den Beginn der Kristallisation. Mit wachsender Unterkühlung wird  $r_{krit}$  rasch kleiner, d.h. die Anzahl von Atomen, die ein Cluster benötigt, um eine Erstarrung auszulösen, wird immer geringer.

Eine genauere Abschätzung der kritischen Keimradien in Abhängigkeit von der Temperatur setzt die Kenntnis der freien Enthalpiedifferenz der festen und flüssigen Phase  $\Delta G_v(T_u)$  sowie der Grenzflächenenergie  $\sigma(T)$  voraus. Im allgemeinen sind diese aber unbekannt und experimentell nur schwer zugänglich.

Allerdings kann mit Hilfe von Näherungen für  $\Delta G_v(T_u)$  (nach K. S. DUBEY und P. RACHMACHANDRARAO [DR84]) und  $\sigma(T)$  (nach SPAEPEN [Spa75]) eine grobe Abschätzung vorgenommen werden:

Der kritische Radius beträgt bei einer Unterkühlung um  $\Delta T = 340\text{K}$  etwa  $r_{krit} \approx 2 \cdot 10^{-9}\text{m}$ . Bei einem Übergangsmetall wie Kobalt umfaßt ein solcher Cluster etwa 1000 Atome [Res96].

Da an dieser Form der Keimbildung ausschließlich Konstituenten der Schmelze beteiligt sind, bezeichnet man diese als **homogene Keimbildung**.

Für Übergangsmetalle wie Kobalt, Palladium oder Nickel liegt das theoretische Limit der Unterkühlbarkeit bedingt durch homogene Keimbildung bei etwa 500K [Pla97].

Experimentell konnte diese Art der Keimbildung bislang nur bei Quecksilber nachgewiesen werden [Tur52], da bei den meisten Experimenten ein anderer Effekt die Unterkühlbarkeit einschränkt: **die heterogene Keimbildung**.

Anders als bei der homogenen Keimbildung sind hierbei Fremdpartikel beteiligt. Zwar ist der eigentliche Kristallisationskeim auch hier aus der gleichen Atomsorte wie die Schmelze aufgebaut, allerdings wirkt eine Fremdoberfläche als Mediator.

Befindet sich eine Fremdphase in Kontakt zur Schmelze – dies kann ein Partikel am Rand aber auch in der Flüssigkeit sein (vgl. Abb. 2.3) – so wird die Aktivierungsschwelle um den katalytischen Faktor

$$f(\Theta) = \frac{1}{4}(2 - 3 \cos(\Theta) + \cos^3(\Theta)) \quad (2.7)$$

verringert [Vol29].  $\Theta$  bezeichnet hierbei den Benetzungswinkel am gemeinsamen Berührungspunkt zwischen Keim, Schmelze und Fremdoberfläche.

Damit ergibt sich im Falle des Fremdphasenkontaktes die Aktivierungsschwelle der heterogenen Keimbildung

$$\Delta G_{het}(T_u, \Theta) = \Delta G_{krit}(T_u) \cdot f(\Theta) \quad (2.8)$$

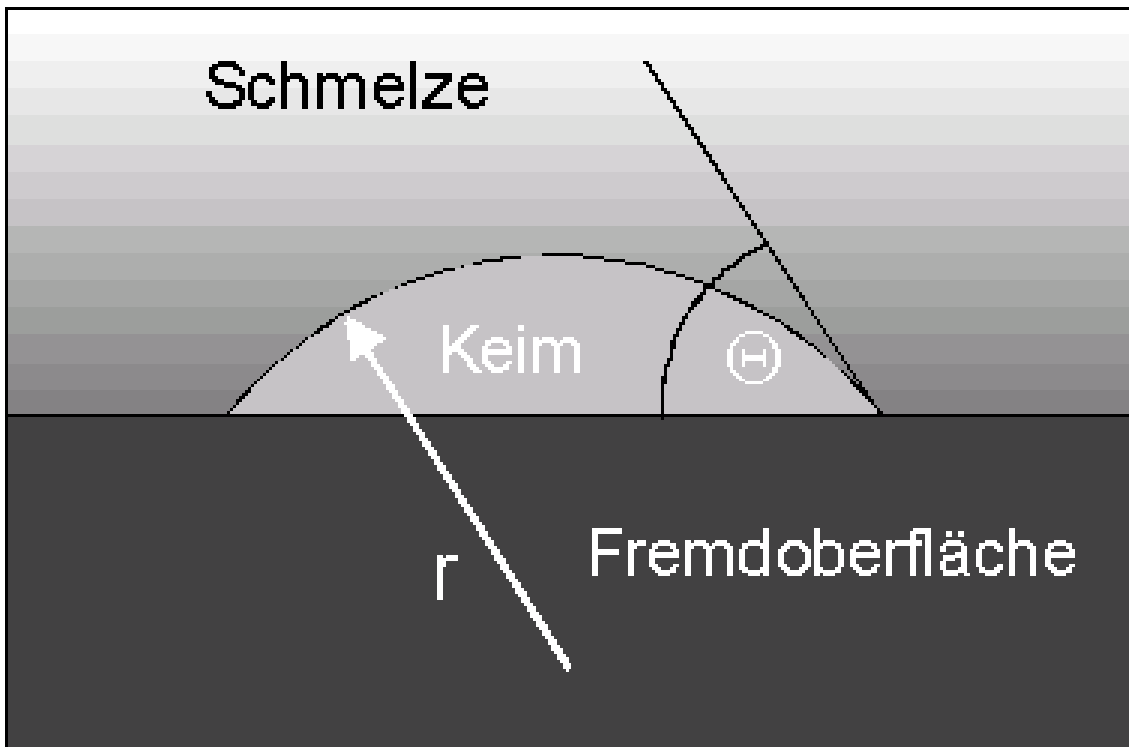


Abbildung 2.3: *Heterogene Keimbildung an der Grenzfläche zu einem Fremdpartikel.* An einer Fremdoberfläche bildet sich ein Keim in der Schmelze. Der Radius  $r$  des Keimes wird bestimmt durch die Benetzungseigenschaften der Materialien,  $\Theta$  ist der Benetzungswinkel.

Für  $\Theta < 180^\circ$  ist dieser Faktor kleiner 1. Die heterogene Keimbildung beschränkt so in der Regel die experimentell erreichbare Unterkühlung.

Aus diesen Überlegungen wird klar, daß der Erfolg eines Unterkühlungsexperimentes hauptsächlich von der Qualität der Umgebungsbedingungen abhängt. Durch eine geeignete Wahl von Tiegelsubstanzen, hochreinen Probenmaterialien und Schutzgasatmosphäre läßt sich die maximal erreichbare Unterkühlung deutlich verbessern. Allerdings haben auch Materialien wie z.B.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder amorphe Substanzen (Glas) einen endlich kleinen Benetzungswinkel  $\Theta < 180^\circ$ : *Der katalytische Faktor  $f(\Theta)$  bleibt kleiner 1.*

## 2.2 Experimenteller Zugang: Elektromagnetische Levitation

Die Ursache einer verfrühten Kristallisation liegt in der heterogenen Keimbildung, ist somit also abhängig von einem Kontakt zu einer Fremdoberfläche. Daher kommt ein Verfahren zum Einsatz, daß jede unerwünschte Berührung des Probenmaterials

mit Tiegelwänden vollständig ausschließt: *die elektromagnetische Levitation*.

Erstmals wurde dieses Verfahren 1923 in einem Gyroskop von H. ANSCHUTZ-KAEMPFE angewendet [AK23a, AK23b], aber auch in einem Reichspatent von O. MUCK vorgeschlagen [Muc23]. Allerdings gelang es erst E. C. ORKRESS und Mitarbeitern 1952, eine Aluminium-Probe stabil schweben zu lassen und gleichzeitig aufzuschmelzen [OWC<sup>+</sup>52]. Heute ist dieses Verfahren in der Forschung und Technik etabliert. Einen Überblick über verschiedene Levitationsverfahren findet sich in [Bra89].

Die elektromagnetische Levitation erlaubt es, den unterkühlten Zustand metallischer Proben über einen längeren Zeitraum - bis zu mehreren Stunden - weit unterhalb der Schmelztemperatur stabil zu erhalten.

### 2.2.1 Das Prinzip

Das Prinzip der elektromagnetischen Levitation ist ähnlich dem des diamagnetischen Schwebens eines Supraleiters in einem externen inhomogenen Magnetfeld. Dies hat dem Verfahren auch den Namen *diamagnetisches Schweben* eingebracht.

Wird eine elektrisch leitende Probe einem hochfrequenten magnetischen Wechselfeld ausgesetzt, so induziert dieses Wirbelströme in der Probe. Ähnlich der Feldverdrängung aus der ideal diamagnetischen Phase eines Supraleiters wird dabei das Feld aus der Probe gedrängt. Ist das magnetische Wechselfeld inhomogen, so ergibt sich eine resultierende Kraft in Richtung geringerer Feldstärke.

Ein solches Feld läßt sich durch eine konisch geformte Spule erzeugen, die von einem hochfrequenten Wechselstrom durchflossen wird. Zeigt die Spitze des Konus' dabei Richtung Erdboden, so ist die abstoßende Kraft der Gravitation entgegengerichtet: *die Levitationskraft*  $\mathbf{F}_L$ <sup>1</sup>. Bei ausreichend starkem Stromfluß läßt sich die Probe anheben und frei im Raum schwebend halten.

Neben der elementaren Voraussetzung der elektrischen Leitfähigkeit des Materials setzt diese Methode auch voraus, daß die Probe nicht ferromagnetisch ist. Denn auf Grund der Feldinhomogenität dieser Geometrie wird eine ferromagnetische Probe in die Spule hineingezogen.

Da die Probe i.a. einen endlichen elektrischen Widerstand besitzt, führen die induzierten Wirbelströme nicht nur zu einer Levitationskraft, sondern heizen auch gleichzeitig die Probe auf. Nach E. FROMM betragen für eine metallische Probe mit Radius  $r$  und spezifischem Widerstand  $\rho(T)$  in einem magnetischen Wechselfeld

---

<sup>1</sup>In dieser Arbeit gelte die Konvention, Vektoren in **Fettschrift** anzugeben, skalare Größen in *Kursivschrift*



der Amplitude  $\mathbf{H}$  die Levitationskraft [FJ65]

$$\mathbf{F}_L \propto G(x) r^3 (\mathbf{H} \cdot \vec{\nabla}) \mathbf{H} \quad (2.9)$$

und die aufgenommene Leistung

$$P_L \propto F(x) \rho(T) r \mathbf{H}^2 \quad (2.10)$$

$$x = \frac{r}{\delta}$$

$\delta$ : Skintiefe

$G(x)$ ,  $F(x)$ : Korrekturfunktionen, s. Anhang A, S. 117

Während die Levitationskraft also abhängig vom Produkt aus Feld und Feldgradient ist, steigt die Heizleistung mit dem Quadrat der Feldstärke.

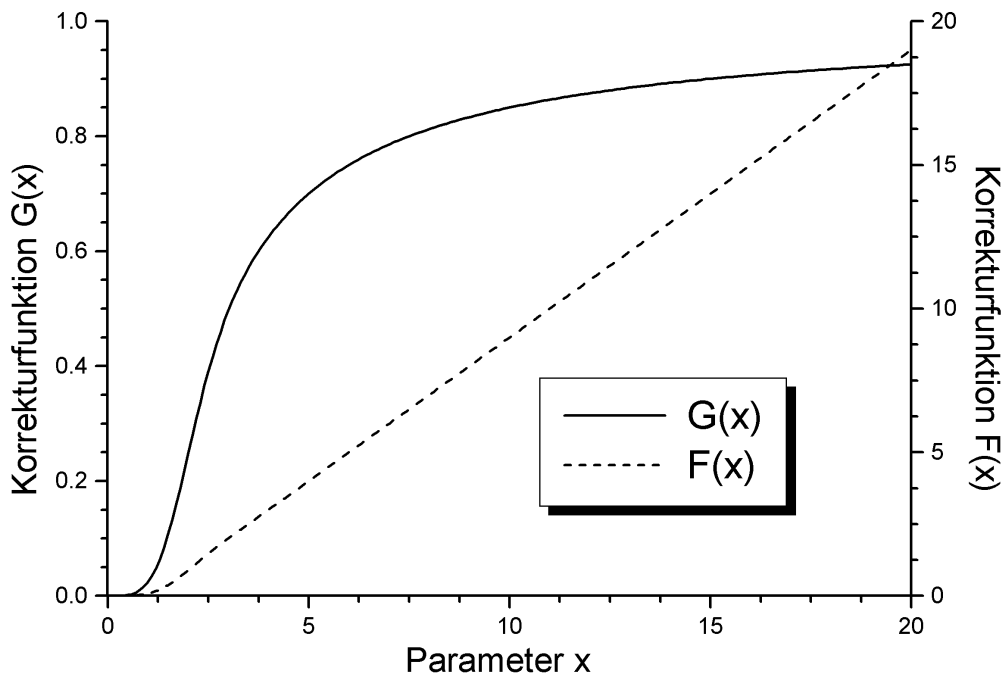


Abbildung 2.4: Korrekturfunktionen  $G(x)$  für die Levitationskraft  $\mathbf{F}_L$  und  $F(x)$  für die aufgenommene elektrische Leistung  $P_L$ . Der Parameter  $x = \frac{r}{\delta}$  berücksichtigt die Probengröße und die verwendete Frequenz. Bei Wahl von  $x = 5$  bis  $x = 10$  wird ein guter Kompromiß aus Levitationskraft und Leistungsaufnahme erreicht.

Die Probengröße und die Frequenz des Wechselfeldes werden mit dem Parameter  $x$ , dem Quotienten aus Radius  $r$  der Probe und Skintiefe  $\delta$  berücksichtigt. Abbil-

Abbildung 2.4 zeigt den Verlauf von  $G(x)$  und  $F(x)$ . Während bei gegebenem Probenradius die aufgenommene Leistung mit wachsender Frequenz zunimmt, geht  $G(x)$  in ein Plateau über. Die Wahl von  $x = 5$  bis  $x = 10$  bildet daher einen guten Kompromiß aus Levitationskraft und Leistungsaufnahme.

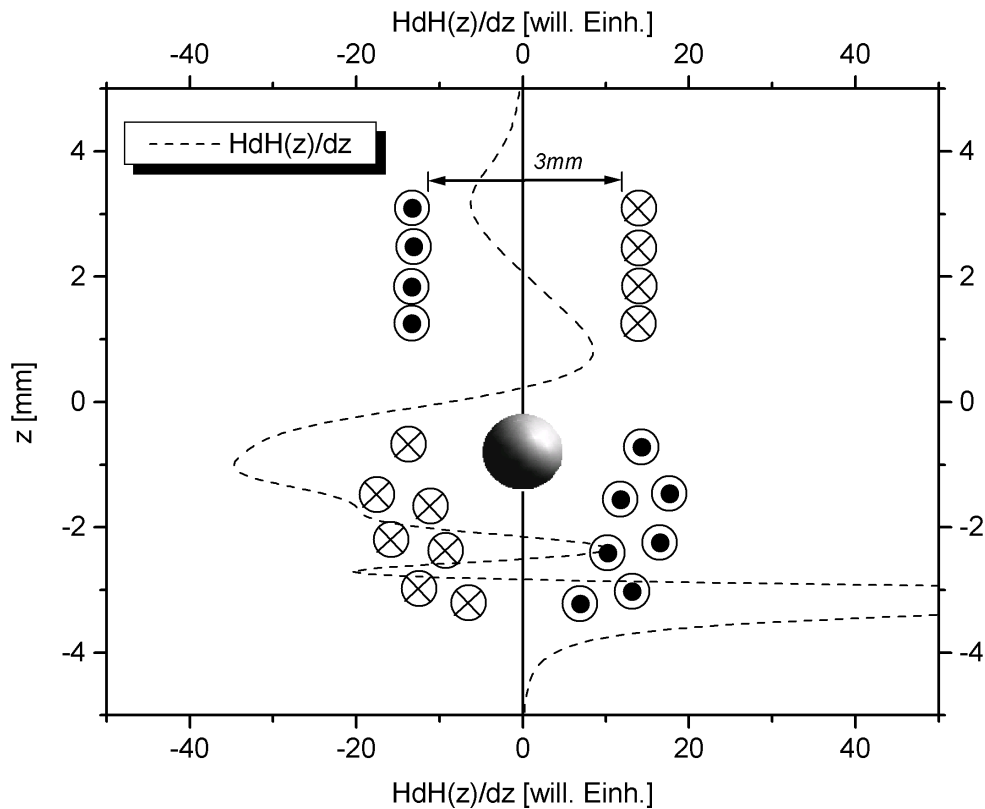


Abbildung 2.5: *Kraftberechnung in einer Levitationsspule wie sie in dieser Arbeit verwendet wurde. Spule und Probe im Schnittbild. Der Verlauf wurde entlang der z-Achse für einen Spulenstrom von 42A berechnet, dies entspricht etwa 1.2kW HF-Leistung. Die Probe schwebt stabil etwas unterhalb der Spulenmitte.*

Am Beispiel einer für diese Arbeit typischen Levitationsspule ist in Abbildung 2.5 die Kraftberechnung nach Gleichung 2.9 dargestellt. Der dieser Rechnung zugrunde liegende Strom beträgt 42A, dies entspricht einer HF-Leistung von 1.2kW bei 18MHz (Berechnung s. Anhang B, S. 118). Weiterhin ist ein Schnittbild einer typischen Levitationsspule eingezeichnet. Der untere Teil der Spule ist meist konisch geformt. Einige entgegengesetzt durchflossene Wicklungen im oberen Teil produzieren eine maximale Feldinhomogenität in der Spulenmitte, so daß eine Probe stabil im Raum schwebt. Zusätzliche Windungen im unteren Spulenteil verstärken die

Tragekraft.

Meist befindet sich eine wasserdurchflossene Levitationsspule aus Kupferrohr direkt innerhalb eines Rezipienten oder um ein Glasrohr herumgewickelt. Die Probe kann so unter Vakuumbedingungen oder Schutzgasatmosphäre gehalten werden. Ein magnetisches Wechselfeld ausreichender Stärke läßt die Probe schweben und gleichzeitig aufheizen. Bei ausreichender Heizleistung  $P_L$  schmilzt die Probe schließlich auf.

Das bislang übliche Verfahren verwendet eine Arbeitsfrequenz von einigen hundert kHz und Proben in einer Größe von 6-7mm Durchmesser mit bis zu 1000mg Masse [VWWH98, Pla97, Res96]. Derartige Proben sind im levitierten Zustand tropfenförmig deformiert und die maximal erreichbare Unterkühlung einer  $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$ -Schmelze ( $T_l = 1610\text{K}$ ) liegt bei  $T_u = 1273\text{K}$  [Res96], etwa 20K oberhalb der Curie-Temperatur der flüssigen Phase  $T_C(l) = 1253\text{K}$ .

Das Ziel einer reproduzierbaren Abkühlung der  $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$ -Schmelze bis nahe an oder gar unter die Curie-Temperatur  $T_C$  verlangt einen neuen Weg, der nun dargestellt werden soll.

### 2.2.2 List und Tücke: Die Mikro-Levitation

Die Kristallisation einer metallischen Schmelze geschieht sehr schnell (vgl. S. 8), so daß die Kristallisationsfront in Bruchteilen von Sekunden ( $50\text{-}200\mu\text{s}$ ) die ganze Probe durchwandert hat. Es bleibt keine Zeit für weitere Prozesse, d.h. ein ausreichend großer Keim verursacht mit einer Wahrscheinlichkeit von eins die Erstarrung. Unter der wohlberechtigten Annahme, daß nur die heterogene Keimbildung Ursache hierfür ist, läßt sich die stationäre heterogene Keimbildungsrate  $I_s(\Delta T)$  pro Volumen und Zeit der Unterkühlung als Funktion der Unterkühlung  $\Delta T = T_m - T_u$  angeben [TF49].

Damit erhält man folgenden Zusammenhang zwischen der Keimbildungsrate  $I_s$ , dem Probenvolumen  $V$  und der Zeit der Unterkühlung  $t_u$

$$I_s(\Delta T) \cdot V \cdot t_u = 1 \quad (2.11)$$

Eine deutliche Verringerung des Probenvolumens  $V$  und der Dauer der Unterkühlung  $t_u$  erlauben eine höhere Keimbildungsrate und somit die tiefere Unterkühlung. Die Verkleinerung der Probe von 6-7mm auf etwa 1mm im Durchmesser und Experimentierzeiten von 1-2s sollten eine Verbesserung um ca. 20K erwarten lassen [Pla97].

Wie in Abbildung 2.4 zu erkennen, verlangt die veränderte Probendimension die Anpassung der Parameter für die Levitationsanlage. Um stabiles Schweben zu gewährleisten, muß die Arbeitsfrequenz in das Kurzwellenband (3-30MHz) verlegt und die Dimension der Levitationsspule angepaßt werden. Erste Versuche mit einer

verkleinerten Anlage waren sehr vielversprechend [Bü95].

Die *Mikro-Levitation* bringt allerdings noch einige weitere Vorteile mit sich:

- Nach dem ersten Laplaceschen Satz ergibt sich der Krümmungsdruck  $p_D$  eines Flüssigkeitstropfens mit Radius  $r$  aus der Oberflächenspannung  $\sigma$  nach

$$p_D = \frac{2\sigma}{r} \quad (2.12)$$

Der Druck auf die Oberfläche der flüssigen Probe wird gegenüber etablierten Anlagen etwa verfünffacht. Ein sehr offensichtlicher Gewinn liegt hier in beträchtlich geringeren Deformationen und somit einer starken Annäherung an die ideale Kugelform. Erst damit werden quantitative magnetische Messungen möglich, da der Entmagnetisierungsfaktor für eine Kugel,  $N = \frac{1}{3}$ , genau bekannt ist.

- Die erhöhten Rückstellkräfte an der Probenoberfläche vermindern deutlich die Eigenschwingungen der Probe. Die Frequenz liegt nunmehr im Bereich von 1kHz [Jac97]. Auf Grund der hohen Frequenz und der geringen Amplitude der Oberflächenschwingungen lassen sich Reflexionen von beispielsweise Lampen auf der Oberfläche scharf erkennen.

- Da die Probe sowohl in sich stabiler als auch wesentlich kleiner ist, können hier Levitationsspulen mit einem sehr hohen Feldgradienten eingesetzt werden. Neben der sehr stabilen Schwebeposition erlaubt diese Methode auch die Temperaturregulierung ausschließlich durch Variation der Heizleistung. Ein Gasstrom, der abgedampfte und kondensierte Partikel mitreißen und in die Probe schießen könnte, ist nicht mehr notwendig.

- Die geringe Wärmekapazität einer Probe mit einem Durchmesser von 1mm garantiert nicht nur einen schnellen Wärmeausgleich über das Probenvolumen sondern wegen des günstigeren Volumen- zu Oberflächenverhältnisses auch eine verminderte Trägheit, Änderungen der eingestrahnten HF-Leistung zu folgen. Dies erlaubt höhere Abkühlraten und kürzere Meßzeiten.

### 2.2.3 Temperaturerfassung: Strahlungsthermometer

Die Methode der elektromagnetischen Levitation erlaubt zwar eine berührungslose Probenverarbeitung, verlangt allerdings auch kontaktfreie Meßverfahren. Die Temperatur wird daher nach dem Verfahren der Strahlungspyrometrie gemessen.

Grundlage für diese Meßmethode ist das *Plancksche Gesetz* für Schwarzkörperstrahlung. Für die spektrale Strahlungsdichte  $\varrho(\lambda, T)$  des abgegebenen Lichtes der Wellenlänge  $\lambda$  bei der Temperatur  $T$  des Schwarzen

Strahlers gilt

$$\varrho(\lambda, T) = \frac{2hc^2}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{e^{\frac{hc}{\lambda k_B T}} - 1} \quad (2.13)$$

$k_B = 1.3807 \cdot 10^{-23} \text{JK}^{-1}$ : Boltzmann-Konstante

$h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{Js}$ : Plancksches Wirkungsquant

$c = 2.9979 \cdot 10^8 \text{ms}^{-1}$ : Lichtgeschwindigkeit

Glühende Metallschmelzen wie in dieser Arbeit verwendet, haben eine maximale Temperatur von 2000K. Da handelsübliche Pyrometer im Infrarotbereich messen, ist wegen  $e^{\frac{hc}{\lambda k_B T}} \gg 1$  die Näherung des Planckschen Gesetzes durch das *Wiensche Strahlungsgesetz* gerechtfertigt

$$\varrho_{\text{Wien}}(\lambda, T) = \frac{2hc^2}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{e^{\frac{hc}{\lambda k_B T}}} \quad (2.14)$$

Im allgemein ist die zu messende Strahlungsquelle kein Schwarzer Strahler, ihre Strahlungsdichte ist bei gleicher Temperatur geringer. Nach dem *Kirchhoffschen Gesetz* gilt für die Strahlungsdichte  $\varrho(\lambda, T)$  eines beliebigen Strahlers mit einer spektralen Emissivität  $\epsilon(\lambda, T)$

$$\varrho(\lambda, T) = \epsilon(\lambda, T) \cdot \varrho_s(\lambda, T) = \varrho_s(\lambda, T_s) \quad (2.15)$$

Bei der Temperatur  $T$  liegt also die Strahlungsdichte  $\varrho_s(\lambda, T)$  des Schwarzen Strahlers – dieser hat immer die Emissivität  $\epsilon = 1$  – um einen Faktor  $\epsilon^{-1}(\lambda, T)$  über der eines Materiales mit  $\epsilon(\lambda, T) < 1$ , d.h. bei gleicher Strahlungsdichte ist die Temperatur des Schwarzen Strahlers  $T_s$  kleiner als die des betrachteten Körpers.

Aus dem Wienschen Strahlungsgesetz ergibt sich für die wahre Temperatur  $T$  eines Körpers mit der Emissivität  $\epsilon(\lambda, T)$  aus der gemessenen Temperatur  $T_s$

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_s} + \frac{\lambda k_B}{hc} \cdot \ln \epsilon(\lambda, T) \quad (2.16)$$

Die Emissivität  $\epsilon(\lambda, T)$  ist im allgemeinen nicht konstant und experimentell schwierig zugänglich. Damit wird die genaue Kalibrierung eines Strahlungsthermometers nahezu unmöglich. Bei Metallen ändert sich allerdings im Infraroten das *Emissivitätsverhältnis*  $\frac{\epsilon(\lambda_1, T)}{\epsilon(\lambda_2, T)}$  zweier benachbarter Wellenlängen  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$  nur geringfügig, so daß dieses als konstant angesehen werden kann [KHHM90]. Diese Tatsache macht man sich bei einem Quotientenpyrometer zunutze.

Die Verhältnistemperatur  $T_r$  ist diejenige Temperatur, bei der das Verhältnis der Strahlungsdichten für zwei verschiedene Wellenlängen  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$  des betrachteten Gegenstandes gleich dem Verhältnis der Strahlungsdichten eines Schwarzen Strahlers ist

$$\frac{\varrho(\lambda_1, T)}{\varrho(\lambda_2, T)} = \frac{\varrho_s(\lambda_1, T_r)}{\varrho_s(\lambda_2, T_r)} \quad (2.17)$$

Mit Hilfe des Wienschen Strahlungsgesetzes (Gl. 2.14) erhält man für die wahre Temperatur  $T$  und die gemessene Temperatur  $T_r$

$$\frac{1}{T} - \frac{1}{T_r} = \ln \left( \frac{\epsilon(\lambda_1, T)}{\epsilon(\lambda_2, T)} \right) \cdot \frac{k_B}{hc} \cdot \frac{1}{\frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2}} \quad (2.18)$$

Mit  $\frac{\epsilon(\lambda_1, T)}{\epsilon(\lambda_2, T)} = \text{const.}$  wird dies zu

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_r} + \text{const.} \quad (2.19)$$

Durch Einstellung des Emissivitätsverhältnisses kann nun ein Quotientenpyrometer anhand einer gut bekannten Temperatur kalibriert werden, so daß die wahre Temperatur angezeigt wird. Eine typische Temperatur ist beispielsweise der Schmelzpunkt des betrachteten Metalls. Neben der genaueren Rechnung für Gleichung 2.18 findet sich eine ausführlichere Darstellung der Strahlungspyrometrie sowie weiterer technischer Methoden der Temperaturmessung in [Lie76].

---

# Kapitel 3

## Magnetismus

Die Bezeichnungen und Definitionen in der Literatur sind recht uneinheitlich. Vorweg werden daher die in dieser Arbeit verwendeten Definitionen, Größen und Einheiten zusammengestellt<sup>1</sup>:

- B** : magnetische Induktion oder Flußdichte,  
gemessen in Tesla  $T = \frac{Vs}{m^2} = \frac{Wb}{m^2}$   
*dies entspricht  $10^4$  Gauß*
- H** : magnetische Feldstärke,  
gemessen in  $\frac{A}{m} = \frac{N}{Wb}$   
*dies entspricht  $4\pi \cdot 10^{-3}$  Oersted*
- M** : Magnetisierung in gleichen Einheiten wie **H**
- $\mu_0$  =  $4\pi \cdot 10^{-7} \frac{Vs}{Am}$ , Induktionskonstante
- $\mu_B$  =  $9.2740 \cdot 10^{-27} Am^2$ , Bohrsches Magneton
- $\mu_r$  : Permeabilitätszahl, dimensionslos
- $\chi$  =  $\mu_r - 1$  Suszeptibilität, dimensionslos

---

<sup>1</sup>In dieser Arbeit gelte die Konvention, Vektoren in **Fettschrift** anzugeben, skalare Größen in *Kursivschrift*

### 3.1 Klassische Beschreibung

Die magnetische Induktion ist im Vakuum proportional zur Stärke des Magnetfeldes

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H} \quad (3.1)$$

In Materie wird den geänderten Verhältnissen durch die stoffspezifische Permeabilität  $\mu_r$  Rechnung getragen

$$\mathbf{B} = \mu_r \mu_0 \mathbf{H} \quad (3.2)$$

Meist ist die Permeabilität  $\mu_r$  nur wenig verschieden von eins. Die Einführung der Suszeptibilität  $\chi$  mit

$$\mu_r = 1 + \chi$$

erlaubt daher eine additive Beschreibung

$$\mathbf{B} = \mu_0(1 + \chi)\mathbf{H} \quad (3.3)$$

$$= \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M}) \quad (3.4)$$

Dabei bezeichnet

$$\mathbf{M} = \chi \cdot \mathbf{H} \quad (3.5)$$

die Magnetisierung der Materie im Magnetfeld  $\mathbf{H}$ . Dabei ist kein linearer Zusammenhang zwischen  $\mathbf{M}$  und  $\mathbf{H}$  vorausgesetzt. Insbesondere bei ferromagnetischen Stoffen ist der Verlauf nichtlinear und nichteindeutig.

Die durch Gleichung 3.5 definierte Suszeptibilität

$$\chi = \frac{d\mathbf{M}}{d\mathbf{H}} \quad (3.6)$$

erlaubt zunächst eine einfache Klassifizierung aller Substanzen im Hinblick auf ihr Verhalten im äußeren Magnetfeld.

Das Verhalten der Materie im Magnetfeld ist durch die Wirkung auf ihre Elektronen erklärbar, da die magnetischen Eigenschaften ausschließlich durch die elektronische Struktur bestimmt werden.



### 3.1.1 Diamagnetismus

Wird eine Substanz von einem inhomogenen Magnetfeld *abgestoßen*, so bezeichnet man diese als *diamagnetisch*.

Verursacht wird dieses Verhalten durch die Bahnmomente der Elektronen. Durch Anlegen eines äußeren Feldes werden die auf ihren Orbitalen umlaufenden Elektronen ähnlich einer Leiterschleife beeinflusst: Entsprechend der Lenzschen Regel werden mikroskopische Ströme induziert, die das externe Feld schwächen.

Die Magnetisierung eines solchen Stoffes ist dem äußeren Feld entgegengesetzt, es gilt

$$\chi < 0$$

Diamagnetismus zeigt keine Temperaturabhängigkeit. Einen idealen Diamagneten mit  $\chi = -1$  stellen Typ-I-Supraleiter dar (Meissner-Ochsenfeld-Effekt). In Abbildung 3.1 sind einige Beispiele an Substanzen und Zahlwerte für die Suszeptibilität genannt.

Für eine genauere quantenmechanische Behandlung dieses Phänomens sei der Leser auf weitergehende Literatur verwiesen [KL92, Nol86].

*Diamagnetismus tritt bei allen Materialien auf.* Jedoch können andere Effekte diesen deutlich überlagern. Dann spricht man nicht mehr von diamagnetischen Substanzen, sondern wählt das stärkere Phänomen zu deren Charakterisierung.

### 3.1.2 Paramagnetismus

Wird ein Material von einem inhomogenen Magnetfeld *angezogen*, so spricht man von *Paramagnetismus*.

Die Magnetisierung ist hier parallel zum äußeren Feld, es gilt

$$\chi > 0$$

Verantwortlich für diese Erscheinungsform des Magnetismus ist der Spin der Elektronen. Ein Elektron der Masse  $m_e$  und der Ladung  $e$  besitzt auf Grund seines Spins ein permanentes Dipolmoment der Größe

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = 9.2740 \cdot 10^{-24} \text{ Am}^2$$

$e = 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ : Elementarladung

$\hbar = 1.0546 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$ : Plancksches Wirkungsquantum

$m_e = 511 \text{ keVc}^{-2}$ : Ruhemasse eines Elektrons

Für dieses magnetische Moment – das sogenannte Spinnmoment – ist die parallele Ausrichtung zu einem äußeren Feld energetisch günstiger. Dies setzt ungepaarte

Elektronen aus einem nicht vollständig gefüllten Atomorbital oder im freien Elektronengas voraus.

Für die Anordnung der Elektronen in der Atomhülle sind die Hund'schen Regeln [Hun25] maßgebend. Sie haben ihre Ursache in der Absenkung der Coulombenergie der Atomhülle unter Berücksichtigung des Pauli-Prinzips. Auf Grund ihrer gegenseitigen Abstoßung wird im Mittel ein möglichst großer Abstand der Elektronen vorgezogen. Die zugehörige asymmetrische Raum-Wellenfunktion zwingt die Fermionen nach dem Pauli-Prinzip zur parallelen Spinausrichtung, also einer symmetrischen Spin-Wellenfunktion.

Daher tritt Paramagnetismus nur auf, wenn die Entartung der Bahnen durch ein externes Magnetfeld aufgehoben wird und hat seine Ursache allein in der Coulombabstoßung der Elektronen.

Die thermische Unordnung wirkt im Festkörper der magnetischen Ordnung entgegen. Unter diesem Aspekt erhielt P. LANGEVIN ausgehend von einer Ansammlung  $N$  unabhängiger magnetischer Momente in einem äußeren Magnetfeld durch die Wahl eines rein statistischen Ansatzes die Brillouin-Funktion zur Beschreibung der Magnetisierung [Lan05a, Lan05b]<sup>2</sup>. Der von P. CURIE experimentell gefundene und unter dem Namen *Curie-Gesetz* bekannte Zusammenhang [Cur95]

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (3.7)$$

konnte so theoretisch für kleine Felder ( $\mu_0 B \ll k_B T$ ) nachvollzogen werden. Die Curiekonstante  $C$  ergibt sich dabei zu

$$\begin{aligned} C &= \mu_0 \cdot \frac{N}{3k_B} \cdot g^2 \mu_B^2 \cdot J(J+1) \\ &= \mu_0 \cdot \frac{N}{3k_B} \cdot \mu_{eff}^2 \end{aligned} \quad (3.8)$$

$k_B = 1.3807 \cdot 10^{-23} \text{JK}^{-1}$ : Boltzmann-Konstante

$g$ : Landé-Faktor

$J$ : Gesamtdrehimpuls des Atoms

Die Größe

$$\mu_{eff} = g\mu_B \cdot \sqrt{J(J+1)} \quad (3.9)$$

wird als *effektives magnetisches Moment* bezeichnet. Die Messung der paramagnetischen Suszeptibilität  $\chi$  erlaubt die Bestimmung von  $\mu_{eff}$  durch Gleichung 3.7 und Gleichung 3.8. Im Falle der paramagnetischen Salze der Seltenerdmetalle ist

<sup>2</sup>Die Tatsache, daß es sich um Elektronenspins handelt, war P. LANGEVIN dabei unbekannt. Er akzeptierte einfach die Existenz permanenter magnetischer Momente. Erst nach 1925 wurden die genaueren Ursachen durch die Einführung des Spins der Elektronen von W. PAULI geklärt. Dies ändert allerdings nichts an der Korrektheit der Beschreibung.

die Übereinstimmung mit den aus den Hundischen Regeln berechneten effektiven magnetischen Momenten ausgezeichnet.

Neben diesem *Curie-Paramagnetismus*, der eine starke Temperaturabhängigkeit aufweist, findet sich vor allem in Metallen ein weiterer Beitrag: der temperaturunabhängige *Pauli-Paramagnetismus* [Pau27]. Im äußeren Magnetfeld  $B$  wird das Band mit antiparallelem Elektronenspin um  $\mu_B B$  angehoben, das mit parallelem um  $\mu_B B$  abgesenkt. Dabei ist die Stärke dieses Effektes abhängig von der Zustandsdichte an der Fermikante  $N(E_F)$ , und man erhält für die *Pauli-Suszeptibilität*

$$\chi = \mu_0 \mu_B^2 N(E_F)$$

Weitere Beiträge ergeben sich aus der Betrachtung des *Van-Vleck-Paramagnetismus* [Vle32] und der Beachtung von Spingläsern [Fis83]. Für deren Behandlung sei auf weitergehende Literatur verwiesen [Nol86, KL92].

### 3.1.3 Spontane magnetische Ordnung

Schließlich existiert eine weitere Stoffklasse, für die ebenfalls gilt

$$\chi > 0$$

Diese Materialien werden ebenfalls in ein inhomogenes externes Magnetfeld hineingezogen aber, anders als bei den Paramagneten, zeigen diese Stoffe – z.B. die Übergangsmetalle Kobalt, Nickel und Eisen – auch **ohne** äußeres Magnetfeld ein magnetisches Moment. Sie besitzen eine *spontane Magnetisierung*  $\mathbf{M}_S$ .

Ursache für diese spontane Magnetisierung ist die kollektive Ausrichtung mehrerer magnetischer Momente im Material. P. WEISS postulierte 1907 die Existenz eines Molekularfeldes und ersetzte die Wechselwirkung zwischen einzelnen Momenten durch ein homogenes internes Feld  $B_{Int}$  [Wei07]. Die Betrachtungen von P. LANGEVIN wurden um diesen Beitrag erweitert und man erhielt das *Curie-Weiss-Gesetz*

$$\chi = \frac{C}{T - T_C} \quad (3.10)$$

Es beschreibt die Abhängigkeit der Suszeptibilität von der Temperatur oberhalb der Übergangstemperatur. Diese aus Experimenten bereits bekannte Temperatur  $T_C$  wurde hier bestätigt und in Erinnerung an P. CURIE *Curie-Temperatur* genannt [WO10]. Oberhalb von  $T_C$  verschwindet die spontane Magnetisierung und das Material verhält sich wie ein Paramagnet.

Das effektive magnetische Moment  $\mu_{eff}$  läßt sich aus der Curie-Konstanten  $C$  (s. Gl. 3.8) bestimmen. Es gilt unter Austausch der atomaren magnetischen Momente  $J$  in Gleichung 3.9 gegen den Elektronenspin  $S$

$$\mu_{eff} = g\mu_B \cdot \sqrt{S(S+1)} \quad (3.11)$$

P. WEISS hatte in seinem Postulat keine weitere Aussage über die Herkunft des Molekularfeldes gemacht. Um Curie Temperaturen von ca. 1000K zu erklären, müßte dieses Molekularfeld  $B_{Int}$  eine Stärke von etwa  $10^3\text{T}$  haben. Eine reine Dipol-Dipol-Wechselwirkung genügt hierzu nicht. Diese könnte lediglich  $T_C \approx 1\text{K}$  erklären. Demnach genügen zur Erklärung dieses Phänomens die klassischen Vorstellungen nicht mehr, und nur quantenmechanische Betrachtungen können spontan ordnende Spinstrukturen erklären.

## 3.2 Quantenmechanische Betrachtung

Ursache für die Ausbildung einer geordneten Spinstruktur ist die spontane parallele Ausrichtung der Elektronenspins in einem Festkörper. Ähnlich dem Paramagnetismus führt die Verminderung der elektrostatischen Coulombenergie – dieses mal *zwischen benachbarten* Atomen – zur Paralleleinstellung der Spinnomente. Für das genauere Verständnis müssen die Hundschen Regeln vom einzelnen Atom auf den Festkörper übertragen werden. Wäre diese Verminderung allerdings der alleinige Effekt, so würden sämtliche Metalle eine spontane Magnetisierung zeigen. Dagegen steht häufig ein Gewinn an kinetischer Energie, da ein Teil der Elektronen höhere Energieniveaus besetzen müssen.

Die quantitative Auswertung dieser beiden Effekte erweist sich als recht aufwendig, es müssen geeignete Modelle gefunden werden.

### 3.2.1 Isingmodell

W. LENZ schlug 1925 seinem Schüler E. ISING ein simples Modell des Ferromagnetismus vor. Jeder Spin  $S$  innerhalb eines Kristalls sollte sich parallel oder antiparallel zu einem äußeren Feld  $B$  einstellen können und nur mit seinem nächsten Nachbarn wechselwirken. Die Frage war, ob sich im Grenzfall  $B \rightarrow 0$  spontane Magnetisierung ausbilden würde.

Der zugehörige Hamiltonoperator lautet

$$\hat{\mathcal{H}} = - \sum_{i,j} I_{i,j} \hat{S}_i \hat{S}_j \quad (3.12)$$

$I_{i,j}$  ist dabei das Austauschintegral zweier Elektronen mit Spin  $S_i$  bzw.  $S_j$ . E. ISING konnte die ihm gestellte Aufgabe nur in einer Dimension lösen und fand keinen magnetischen Phasenübergang bei endlicher Temperatur [Isi25]. Erst R. E. PEIERLS konnte durch überzeugende Argumente 1936 in zwei Dimensionen einen Phasenübergang bei endlicher Temperatur  $T > 0\text{K}$  demonstrieren [Pei36]. Die exakte Lösung des 2-dimensionalen Problems gelang schließlich L. ONSAGER 1944 [Ons44].

Die Ergebnisse dieser Lösung weichen jedoch erheblich von den experimentell gefundenen Größen ab.

In drei Dimensionen ist bislang lediglich eine numerische Approximation gelungen (z.B. [MJW69, Moo69]), doch auch diese Ergebnisse stimmen nicht mit Daten aus Experimenten überein.

### 3.2.2 Heisenbergmodell

W. HEISENBERG wählte eine etwas allgemeinere Darstellung und ließ eine beliebige Spinausrichtung zu

$$\hat{\mathcal{H}} = - \sum_{i,j} I_{i,j} \hat{\mathbf{S}}_i \cdot \hat{\mathbf{S}}_j \quad (3.13)$$

Dabei ist  $I_{i,j}$  das Austauschintegral zwischen den Spins der Atome  $i$  und  $j$  und  $\mathbf{S}_i$  der Elektronenspin des  $i$ -ten Atoms [Hei26, Dir26]. Reduziert man die Betrachtung in Gleichung 3.13 auf die  $z$ -Komponente der Spins, so erhält man wieder die Darstellung 3.12 des Isingmodells.

$$E = -2I_{i,j} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j$$

ist dabei gerade der Unterschied an elektrostatischer Energie zweier Elektronen  $i$  und  $j$  zwischen paralleler und antiparalleler Spinstellung. Ist  $I_{i,j}$  positiv, so wird die parallele Spinausrichtung bevorzugt, bei  $I_{i,j} < 0$  die antiparallele.

Das Verhalten des Austauschintegrales  $I_{i,j}$  erlaubt damit die Charakterisierung der spontanen magnetischen Ordnung.

Experimentell leicht zugänglich sind die Suszeptibilität und Magnetisierung. Bei Erhöhung der Temperatur wirkt die thermische Energie der spontanen Ordnungsbildung entgegen, oberhalb der Übergangstemperatur verschwindet sie ganz. Daher betrachtet man häufig zur Charakterisierung das Temperaturverhalten dieser beiden Parameter.

#### Ferromagnetismus

Der Ferromagnetismus ist wohl die bekannteste Art der spontanen magnetischen Ordnung. In diesem Fall sind alle magnetischen Momente möglichst parallel ausgerichtet und somit ist das Austauschintegral positiv und möglichst groß. Typische Vertreter sind die Übergangsmetalle Eisen, Nickel und Kobalt, aber auch deren Legierungen.

Ein Ferromagnet besitzt eine scharfe Übergangstemperatur, die Curie-Temperatur  $T_C$  (vgl. Gl. 3.10) oberhalb derer er sich wie ein Paramagnet verhält. Abbildung 3.3 veranschaulicht den Verlauf der Suszeptibilität  $\chi$  und der spontanen Magnetisierung

$M_S$ . Wegen Gleichung 3.10 ist es dabei anschaulicher, die inverse Suszeptibilität aufzutragen. Unterhalb  $T_C$  ist  $\chi$  keine gute beschreibende Größe mehr (vgl. Gl. 3.5), aus diesem Grunde wählt man  $M_S$ .

### Antiferromagnetismus

Der Antiferromagnetismus tritt auf bei  $I_{i,j} < 0$ , d.h. zwei benachbarte Spins werden sich antiparallel zueinander ausrichten.

Es kommt im Festkörper zu einer abwechselnden Reihenfolge der Ausrichtung des Spins. Bei dieser Kopplung kann man zwei Spin-Untergitter mit jeweils gleich großen aber entgegengesetzten magnetischen Momenten unterscheiden. Daher auch der Name *antiferromagnetische Ordnung* [Né32]. Nach außen tritt bei diesen Materialien kein magnetisches Moment in Erscheinung. Beispiele sind Cr, MnO, NiO, MnF<sub>2</sub>, CoF<sub>2</sub>.

Im Gegensatz zu einem Ferromagneten nennt man diejenige Temperatur, oberhalb derer die antiferromagnetische Kopplung verschwindet, die *Néel Temperatur*  $T_N$ . Auch hier liegt für  $T > T_N$  paramagnetisches Verhalten vor, und es gilt das Curie-Weiss-Gesetz. Es ist charakteristisch für antiferromagnetische Materialien, daß die aus dem Hochtemperaturbereich nach Gleichung 3.10 extrapolierte Curie-Temperatur  $T_C$  negativ ist.

Unterhalb von  $T_N$  ist die Suszeptibilität abhängig von der Richtung der kristallographisch bedingten Lagen der spontan magnetisierten Untergitter (s. Abb. 3.2). Wird ein Magnetfeld senkrecht zur Spinrichtung angelegt, so ist die Suszeptibilität temperaturunabhängig (a), parallel dazu ändert sie sich stark mit der Temperatur (b). Für eine weitergehende Behandlung siehe [Nol86, KL92] oder den Übersichtsartikel [Wei73].

### Ferrimagnetismus

Ferrimagnetismus ist eine Mischung aus Ferro- und Antiferromagnetismus. Wie im Falle des Antiferromagnetismus gibt es zwei Untergitter mit entgegengesetzter Ausrichtung. Nur ist hier die Kopplung innerhalb der Gitter nicht gleich stark, so daß makroskopisch unterhalb der Übergangstemperatur  $T_C$  eine spontane Magnetisierung auftritt (vgl. Abb. 3.3). Das Austauschintegral  $I_{i,j}$  nimmt in diesem Fall positive und negative Werte an.

Bekanntester Vertreter dieser *Ferrite* ist das Magnetit Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Diese Substanz ist auch unter dem Begriff *Magneteisenstein* bekannt. Der Magnetismus verdankt ihr seinen Namen.

Im Hochtemperaturbereich gilt auch hier das Curie-Weiss-Gesetz (Gl. 3.10). Die

aus diesem Zusammenhang extrapolierte Übergangstemperatur liegt immer unterhalb  $T_C$  (s. Abb. 3.3). Für eine weitergehende Behandlung sei auf [Né48, KL92] verwiesen.

### 3.2.3 Bandmagnetismus

Die Vorstellung, die dem Heisenbergoperator (s. Gl. 3.13) zugrunde liegt, geht von lokalisierten Elektronen aus. In Metallen wie Kobalt, Eisen oder Nickel ist dies jedoch nicht zutreffend. Hier werden die für den Magnetismus verantwortlichen 3d-Elektronen durch Bänder beschrieben.

Die Elektronen wechseln zwischen den Atomrümpfen, wobei die Verweildauer – invers zur Breite des 3d-Bandes (einige eV) – am Atom etwa  $10^{-15}$ - $10^{-16}$ s beträgt. Wegen dieses schnellen Wechsels spricht man auch von *itineranten Elektronen*. Dagegen liegt die Zeitskala magnetischer Phänomene in der Größenordnung der Spinwellenfrequenz, einige  $10^{-12}$ - $10^{-13}$ s, ist also deutlich langsamer. Die magnetische Ordnung mittelt somit über die schnellen Quantenfluktuationen und es entsteht auf der langsameren Zeitskala eine Spindichte am Atom, die als lokalisiert betrachtet werden kann (vgl. Abb. 3.4).

Um eine theoretische Betrachtung zu ermöglichen, muß der Ansatz von W. HEISENBERG (Gl. 3.13) geringfügig modifiziert werden. Anstatt des Austauschintegrals  $I_{i,j}$  wird nun die Kopplungskonstante  $I$  als Parameter der jeweiligen Austauschenergie betrachtet. Für die sehr komplexe Aufgabe sind allerdings nur Näherungsverfahren und numerische Berechnungen realisierbar.

Betrachtet man das 3d-Band eines Metalls wie Kobalt, so kann man es in zwei Teilbänder unterteilen: Eines mit Spin-Up und eines mit Spin-Down. In ferromagnetischen Materialien ist der Übertritt von einem Band in das andere energetisch günstig, da auch hier eine kollektive Paralleleinstellung die Coulombenergie vermindert. Dem steht allerdings die Erhöhung der kinetischen Energie gegenüber, die mit dem Bandwechsel verbunden sein kann. Dies ist auch der Grund dafür, daß nicht alle Übergangsmetalle Ferromagnetismus zeigen. Nur im Falle von Eisen, Kobalt und Nickel überwiegt der Vorteil aus der Verminderung der Coulombenergie.

Dies wurde von E. C. STONER und E. P. WOHLFAHRT erkannt [Sto38, Woh53]. Sie formulierten eine Bedingung für das Auftreten von Ferromagnetismus

$$IN(E_F)\Omega_0 > 1 \quad (3.14)$$

$I$	Austauschparameter
$N(E_F)$	: Zustandsdichte der Elektronen an der Fermi-Kante
$\Omega_0$	: Atomvolumen

Anschaulich bedeutet dies für das untersuchte System:

1. Das Austauschintegral bzw. der  $J$ -parameter muß positiv und möglichst groß sein.
2. Eine große Zustandsdichte reduziert den Aufwand an kinetischer Energie. Der ferromagnetische Zustand wird daher begünstigt.
3. Schmale, halbgefüllte Energiebänder sind für große Zustandsdichten prädestiniert.

Die Aufspaltung der Energieniveaus und somit auch die Zustandsdichte, hängen vom Abstand der Atome ab. Wenn dieser groß ist, so ist die Abstoßung der Elektronen und damit der Energiegewinn durch Parallelstellung der Spins gering. Im anderen Extrem, d.h. bei kleinen Atomabständen, ist die Aufspaltung der Energieniveaus stark und die Zustandsdichte klein. Die Anhebung eines Elektrons erfordert einen hohen Energiebetrag.

Die *Bethe-Slater-Kurve* (s. Abb. 3.5) veranschaulicht diese Gratwanderung [Sla30]. Dargestellt ist die Energiedifferenz zwischen spontan magnetisiertem und unmagnetisiertem Zustand in Abhängigkeit vom Verhältnis der Gitterkonstanten zum Radius der nichtabgeschlossenen Schale. Der Bereich, in dem Ferromagnetismus auftreten kann, ist sehr schmal. Die Übergangsmetalle Kobalt, Eisen und Nickel erfüllen diese Bedingung.

Die von O. K. ANDERSEN eingeführten numerischen Rechnungen auf Grundlage des *Dichte-Funktional-Formalismus* erlauben heute die Berechnung der Zustandsdichten an Übergangsmetallen [AMP<sup>+</sup>76]. Für kristallines Kobalt (fcc) zeigt Abbildung 3.6 die gesamte elektronische Zustandsdichte am Atom. Die gestrichelte Linie kennzeichnet dabei den Beitrag der 3d-Elektronen. Es ist zu erkennen, daß hauptsächlich das 3d-Band für den Ferromagnetismus des Kobalts verantwortlich ist.

### 3.3 Amorphe Ferromagnetika

Feststoffe wie Kobalt oder Eisen liegen in der Regel kristallin vor. Somit läßt sich aus der Position einiger weniger Atome (der Einheitszelle) und dem Wissen über ihre Abstände untereinander jede Position im Gitter berechnen. Die Struktur ist periodisch fortsetzbar und *topologisch geordnet*, es liegen eine Nah- und Fernordnung vor.

Nun ist es aber auch vorstellbar, daß Atome keine feste Abstandsbeziehung mehr zueinander haben und es daher keine Fernordnung mehr gibt (z.B. Gläser). Ein solcher Festkörper ist *topologisch ungeordnet* und man nennt ihn *amorph*.



In mehrkomponentigen Systemen muß man den Begriff amorph von *chemisch ungeordnet* abgrenzen. Im zweiten Fall werden im Kristallgitter einzelne Atome durch fremde ersetzt, ohne dabei zwei periodische Untergitter (z.B. NaCl) zu erzeugen. Dieser Begriff macht damit keine Aussage über die räumliche Beziehung der Konstituenten zueinander, und somit kann eine kristalline Substanz durchaus chemisch ungeordnet sein (z.B. das System  $\text{Co}_x\text{Pd}_{1-x}$ ). Aber sie ist damit nicht amorph<sup>3</sup>.

Da die Modelle zur Betrachtung der magnetischen Ordnung bis in die 60er Jahre immer von einer periodischen Struktur ausgingen, nahm man an, daß Ferromagnetismus nicht in amorphen Substanzen auftreten könne. Erschwerend kam hinzu, daß natürlich vorkommende Magnete immer kristallin sind. Erst die theoretischen Betrachtungen von A. I. GUBANOV wiesen auf die mögliche Existenz amorpher Ferromagneten hin [Gub60]. Die experimentelle Herstellung solcher Materialien gelang C. W. B. GRIGSON, D. B. DOVE und G. R. STILWELL 1964 durch Aufdampfen einer Eisenlegierung auf ein gekühltes Substrat [GDS64].

In der Folgezeit wurden verschiedene Verfahren zur Herstellung amorpher Materialien entwickelt, einen guten Überblick liefert [HK80]. Das gängigste beruht darauf, daß die metallische Schmelze auf eine schnell rotierende, gekühlte Kupferscheibe gespritzt wird. Man erreicht dabei Kühlraten von etwa  $10^6 \text{Ks}^{-1}$ , und der topologisch und chemisch ungeordneten Zustand der Flüssigkeit wird eingefroren: *Melt-Spin-Technik* [PM69].

Besondere Bedeutung finden ferromagnetische Legierungen aus Übergangsmetallen T mit Nichtmetallen M in der Zusammensetzung  $\text{T}_{80}\text{M}_{20}$  -  $\text{T}_{70}\text{M}_{30}$ , z.B. FeNi-B. Der Ferromagnetismus beruht auf denselben Grundlagen wie bereits für kristalline Substanzen diskutiert. Der Austauschmechanismus ist im wesentlichen auf die interatomare Austauschkopplung itineranter Elektronen zurückzuführen (vgl. Abb. 3.4).

Ebenso wie bei kristallinen Ferromagneten läßt sich ein scharfer Phasenübergang bei endlicher Curie-Temperatur  $T_C$  und ein reproduzierbares magnetisches Moment nachweisen [Han74]. Allerdings ist die Zahl der Bohr-Magnetonen  $\mu_B$  pro Atom und  $T_C$  kleiner als bei vergleichbaren kristallinen Materialien. Die Ursache ist allein in der strukturellen Unordnung der amorphen Ferromagnete zu suchen [Han74, RSH76].

Wegen der topologisch ungeordneten Struktur zeichnen sich die amorphen Ferromagnete durch eine fehlende magnetische Anisotropie aus, worauf ihre Anwendung als hochpermeabler Werkstoff beruht. Außerdem bieten diese Legierungen die Möglichkeit, die Zusammensetzungen in weiten Grenzen zu variieren und so technischen Anforderungen anzupassen.

---

<sup>3</sup>In der Literatur werden die Begriffe *ungeordnet* und *amorph* gelegentlich synonym verwendet, obwohl eine genauere Spezifikation des Sachverhaltes notwendig ist. In dieser Arbeit bedeutet daher "amorph" topologisch ungeordnet, auf "chemische" Unordnung wird explizit hingewiesen.

## 3.4 Domänenstruktur

Im täglichen Sprachgebrauch meint die Bezeichnung "Magnet" bzw. "Ferromagnet" ein Material, das nach außen ein starkes magnetisches Moment zeigt (z.B. Haftmagnete). Allerdings umfassen diese Begriffe noch längst nicht alle Ferromagnete, denn es gibt auch solche, die keine Magnetisierung nach außen zeigen.

Ursache hierfür sind Domänenstrukturen und magnetische Anisotropien, die zu *hartmagnetischem* und *weichmagnetischem* Verhalten führen.

### 3.4.1 Die magnetische freie Enthalpie

Die Betrachtung der Beiträge zur magnetischen freien Enthalpie erlauben eine qualitative Erklärung der Domänenbildung.

Bezeichnet  $\mathbf{M}_S$  den Vektor der spontanen Magnetisierung, so ergibt sich für die magnetische freie Enthalpie  $G$  im Minimum

$$G = \int (F_A + F_{H_S} + F_K + F_M + F_{H_{Ext}}) d^3r \quad (3.15)$$

Die einzelnen Anteile haben dabei folgende Bedeutung:

1.  $F_A$  ist die Austauschenergiedichte, abhängig vom Heisenbergschen Austauschparameter  $I$ , mit  $F_A \propto I(\nabla\mathbf{M}_S)^2$ .
2.  $F_{H_S}$  bezeichnet die Streufeldenergiedichte, erzeugt durch inhomogene Magnetisierungszustände sowie magnetische Oberflächenladungen. Diese ist proportional zum Quadrat des durch die Ladungen verursachten Streufeldes  $\mathbf{H}_S$ .
3.  $F_K$  berücksichtigt die magnetische Kristallanisotropie. Bei Übergangsmetallen (Co, Fe, Ni) zeichnet die Spin-Bahn-Kopplungsenergie hierfür verantwortlich. Bei einer Auslenkung der gekoppelten Spins erfahren auch die Bahnmomente ein Drehmoment. Die daraus resultierende Änderung der Überlappung der Elektronenwolken hat Einfluß auf die gesamte Kristallenergie<sup>4</sup>.
4.  $F_M$  Der Einfluß der magnetoelastischen Kopplungsenergiedichte hat seinen Ursprung in der Tatsache, daß ferromagnetische Substanzen bei Magnetisierung eine Verlängerung oder Verkürzung erfahren. Ähnlich wie die Kristallanisotropie kann dies auf die Spin-Bahn-Kopplung zurückgeführt werden. Umgekehrt kann auch eine mechanische Spannung auf ein ferromagnetisches Material die Richtung der spontanen Magnetisierung beeinflussen.

5.  $F_{H_{Ext}}$  ist die magnetostatische Energiedichte von  $\mathbf{M}_S$  im äußeren Feld  $\mathbf{H}_{Ext}$ . Es gilt  $F_{H_{Ext}} \propto \mathbf{M}_S \cdot \mathbf{H}_{Ext}$ .

Die beiden letztgenannten Effekte, die Kristallanisotropie und mechanische Verspannungen, führen zu hart- und weichmagnetischem Verhalten.

Liegt eine ausgeprägte Kristallanisotropie bzw. eine starke mechanische Verspannung vor, so ist das Material in einer Vorzugsrichtung leichter magnetisierbar als in den anderen. Das heißt aber auch eine einmal in einer Vorzugsrichtung ausgerichtete Substanz ist nur schwer ummagnetisierbar. Es liegt ein Permanentmagnet vor, und man sagt das Material ist magnetisch *hart*. Diese Vorzugsrichtung wird dann als *leichte* Magnetisierungsrichtung bezeichnet.

Abbildung 3.7 stellt die Magnetisierung  $\mathbf{M}$  eines solchen Hartmagneten im äußeren Feld  $\mathbf{H}$  in einer *Hysteresekurve* dar. Da Ummagnetisierungsprozesse im harten Ferromagneten auf Grund der Anisotropien behindert sind, bleibt nach Anlegen und anschließendem Abschalten eines äußeren Feldes die Remanenz-Magnetisierung  $\mathbf{M}_R$  übrig. Um diese wieder zu beseitigen, wird ein Gegenfeld, das Koerzitivfeld  $\mathbf{H}_C$ , benötigt.

Ein *weichmagnetisches* Material zeichnet sich auf Grund fehlender Verspannungen oder Anisotropien durch leichte Ummagnetisierbarkeit aus. Die Magnetisierung kann einem externen Feld beliebig folgen (s. Abb. 3.7). Die technische Anwendung hierfür liegt beispielsweise in Schreib-Lese-Köpfen moderner Festplatten.

Die fehlende Kristallanisotropie macht amorphe ferromagnetische Substanzen so attraktiv, da sie sehr weichmagnetisch bei hoher Permeabilität sind. Jedoch führt der Abschreckprozeß zu erheblichen lokalen mechanischen Verspannungen, so daß auch hier eine magnetische "Resthärte" bestehen bleibt. Erst ein vollständig relaxiertes amorphes System wäre magnetisch ideal weich.

In beiden Fällen führen extrem starke Felder zur magnetischen Sättigung des Ferromagneten, d.h. alle Spins sind parallel ausgerichtet, und die Magnetisierung steigt nicht weiter.

Die Frage, warum Ferromagnete nach außen unmagnetisch erscheinen können, soll im folgenden geklärt werden.

### 3.4.2 Bereichsstrukturen

Ein makroskopischer Ferromagnet, der keine äußere Magnetisierung aufweist, ist in zahlreiche homogen magnetisierte Bereiche, die sogenannten *Domänen*, aufgeteilt (vgl. Abb. 3.9 **d**). Innerhalb einer solchen Domäne ist die Magnetisierung parallel zu einer durch die Kristallanisotropie bzw. mechanischen Verspannung definierten leichten Richtung.

Der Übergangsbereich zwischen zwei solchen Bereichen wird *Domänenwand* oder *Bloch-Wand* genannt (vgl. Abb. 3.8). Eine erste Beschreibung erfolgte durch F. BLOCH [Blo32], die genauere, auch theoretische Behandlung gaben L. NÉEL, L. LANDAU und E. LIFSHITZ [LL35, Né44].

Die Aufteilung des Ferromagneten in Domänen hat seine Ursache im Bestreben nach der Minimierung der Gesamtenergie (vgl. Gl. 3.15). Das Bestreben, das Streufeld im Außenraum zu minimieren, sorgt für den Zerfall in mehrere Domänen. Abbildung 3.9 zeigt diesen Vorgang. Die Spinausrichtung erfolgt vorzugsweise in der leicht magnetisierbaren Richtung (**a**)), es werden Bereiche ausgebildet, die entgegengesetzt ausgerichtet sind (**b**)). Sogenannte Abschlußdomänen in Prismenform können zu einer weiteren Verminderung der Streufeldenergie (**c**) und **d**)) führen.

Die Größe der Domänen sowie die Dicke der Bloch-Wände werden bestimmt durch die Kristallanisotropie bzw. die Verspannungen sowie die Austauschenergie. Letztere hat das Bestreben, eine möglichst breite Bloch-Wand zu schaffen, da sie einer Spinauslenkung aus der kollektiven Richtung entgegenwirkt. Andererseits wird die Kristall- bzw. Verspannungsenergie kleiner bei möglichst schneller Durchschreitung der schweren Richtung, d.h. schmale Domänenwände werden bevorzugt.

Für den experimentellen Nachweis haben sich drei Verfahren etabliert.

Die *Bitter-Streifen-Technik*; Der Ferromagnet wird an der Oberfläche mit einer kolloidalen Lösung ferromagnetischer Teilchen belegt. Im Bereich starker Gradienten (in den Wandbereichen) sammeln sich diese besonders an und sind optisch sichtbar.

Der *magnetooptische Kerr- und Faradayeffekt* macht sich die Tatsache zunutze, daß ein magnetisierter Ferromagnet die Polarisationssebene von Licht drehen kann. Vom Kerr-Effekt spricht man bei Reflexion, vom Faraday-Effekt bei Durchstrahlung.

Beim Durchgang durch eine ferromagnetische Schicht wird eine Elektronenstrahl durch die Lorentzkraft abgelenkt. Dies nutzt man zur Abbildung bei der *Lorentz-Mikroskopie* aus.

## 3.5 Der ferromagnetische Phasenübergang

Thermische Anregungen wirken den ordnenden Kräften der Austauschenergie entgegen. Daher bildet sich die spontane magnetische Ordnung (vgl. Abschnitt 3.1.3) nur unterhalb einer bestimmten Umwandlungstemperatur, der Curie-Temperatur  $T_C$ , aus.

Der genaueren Betrachtung ferromagnetischer Systeme in diesem Übergangsbereich, dem *kritischen Temperaturbereich*, sind die folgenden Abschnitte gewidmet.

### 3.5.1 Die Zustandsgleichung

In Analogie zum Übergang eines thermodynamischen Systems vom flüssigen in den festen Zustand (vgl. Abschnitt 2.1) läßt sich eine magnetische thermodynamische Zustandsfunktion definieren

$$G(T, H) = U - TS - HM \tag{3.16}$$

M: Magnetisierung Die ersten  
 H: Magnetisches Feld

Ableitungen dieser Funktion sind stetig. Nicht so die zweiten. Der magnetische Beitrag zur spezifischen Wärme

$$c_H = -T \left( \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_H \tag{3.17}$$

durchläuft ein Maximum bei der Übergangstemperatur  $T_C$ , die Suszeptibilität

$$\chi = -\frac{\partial^2 G}{\partial H^2} = \frac{\partial M}{\partial H} \tag{3.18}$$

divergiert an diesem Punkt. Nach der Einteilung von P. EHRENFEST ist dieser Phasenübergang somit ein Übergang 2. Ordnung [Ehr33].

Die Messung dieser beiden experimentell leicht zugänglichen Materialparameter eignet sich ausgezeichnet zur genaueren Charakterisierung des magnetischen Phasenüberganges.

### 3.5.2 Kritische Größen

In der unmittelbaren Umgebung um  $T_C$  lassen sich diese Singularitäten mit Exponenten verknüpfen [GK80], wie es L. LANDAU in einem ersten phänomenologischen Ansatz zeigte [Lan37]. So erhält man im kritischen Bereich für die Sättigungsmagnetisierung  $\mathbf{M}_S$  und die Suszeptibilität  $\chi$

$$\mathbf{M}_S(T) \propto |T - T_C|^\beta \quad \text{bei } T < T_C \tag{3.19}$$

$$\chi(T) \propto (T - T_C)^{-\gamma} \quad \text{bei } T > T_C \tag{3.20}$$

$$\mathbf{M}_S(T) \propto \mathbf{H}^{\frac{1}{\delta}} \quad \text{bei } T = T_C \tag{3.21}$$

Die *kritischen Exponenten*  $\beta$ ,  $\gamma$  und  $\delta$  sind nicht unabhängig und gehorchen der Skalenrelation

$$\gamma = \beta(\delta - 1) \tag{3.22}$$

Aus der Berechnung der Austauschwechselwirkung lassen sich diese drei Größen angeben. Tabelle 3.1 gibt die theoretisch berechneten Werte für die einfache

	Molekularfeld-Theorie <sup>a</sup>	Ising-Modell <sup>b</sup>	Heisenberg-Modell <sup>b</sup>
$\gamma$	1	1.24	1.387
$\beta$	0.5	0.325	0.365
$\delta$	3	4.81	4.803

Tabelle 3.1: *Kritische Exponenten des magnetischen Phasenüberganges berechnet nach den verschiedenen theoretischen Modellen.*

Quellen: <sup>a</sup>nach [Lan37], <sup>b</sup>nach [GZJ77]

Molekularfeld-Theorie, das Ising-Modell (Gl. 3.12) und die Heisenberg-Betrachtung (Gl. 3.13) wieder.

Experimentell bestimmte Werte für die Übergangsmetalle Kobalt, Eisen und Nickel finden sich in Tabelle 3.2. Die Ergebnisse des dreidimensionalen Heisenberg-Modelles stimmen mit diesen gut überein. Eine ausführliche Zusammenstellung experimenteller Ergebnisse findet sich in [HK80, KL92].

	Kobalt <sup>a</sup>	Eisen <sup>b</sup>	Nickel <sup>c</sup>
$\gamma$	1.23	1.33	1.35
$\beta$	0.36	0.389	0.378
$\delta$	–	4.35	4.58

Tabelle 3.2: *Experimentell bestimmte kritische Exponenten der Übergangsmetalle Kobalt, Eisen und Nickel.* Die Werte stimmen gut mit den theoretischen Voraussagen des Heisenberg-Modelles überein.

Quellen: <sup>a</sup>aus [GM74], <sup>b</sup>aus [KL92], <sup>c</sup>aus [KC68]

Für Temperaturen deutlich oberhalb der Curie-Temperatur folgt die Beschreibung der Suszeptibilität wieder dem Curie-Weiss-Gesetz Gl. 3.10.

### 3.5.3 Übergang von $T_C$ in den Hochtemperaturbereich

Das *kritische Verhalten* in der unmittelbaren Umgebung der Curie-Temperatur macht sich experimentell in einer Abweichung vom Curie-Weiss-Gesetz (Gl. 3.10) bemerkbar. Abbildung 3.10 zeigt die Auftragung der inversen Suszeptibilität gegen die auf  $T_C$  normierte Temperatur für kristallines Nickel und eine amorphe FeNiBP-Legierung.

Bei  $T_C$  erfolgt der Übergang in die ferromagnetische Phase. Im Hochtemperaturbereich folgen die Messungen dem Curie-Weiss-Gesetz (gestrichelte Linie), allerdings ergibt die Extrapolation der Curie-Temperatur  $T_C$  aus diesem Bereich eine Diskrepanz zur experimentell bestimmten Übergangstemperatur. Besonders bei chemisch

ungeordneten und amorphen Legierungen wird dies deutlich, aber auch kristalline Substanzen zeigen dieses Verhalten.

Dieser Tatsache wird durch die im vorigen Abschnitt eingeführten kritischen Exponenten Rechnung getragen. In unmittelbarer Nähe von  $T_C$  erfolgt die korrekte Beschreibung durch ein Gesetz nach Gleichung 3.20. Man erhält die korrekte Übergangstemperatur  $T_C$ . Weit oberhalb gilt wieder Gl. 3.10, allerdings führt die Extrapolation aus diesem Temperaturbereich zu einer von  $T_C$  abweichenden Übergangstemperatur  $\Theta$ , der *paramagnetischen Curie-Temperatur*. Bei Ferromagneten gilt stets  $\Theta > T_C$ .

Tabelle 3.3 enthält die experimentell bestimmten Größen  $T_C$  und  $\Theta$  des magnetischen Phasenüberganges für die Übergangsmetalle Kobalt, Eisen und Nickel. Außerdem sind die Sättigungsmagnetisierung  $M_0$ , die Curie Konstante  $C$  und das effektive magnetische Moment  $\mu_{eff}$  angegeben. Typisch für 3d-Bandleiter sind die wegen des itineranten Charakters der Elektronen nichtganzzahligen Werte für  $\mu_{eff}$ .

	$T_C$ [K] <sup>a</sup>	$\Theta$ [K] <sup>a</sup>	$M_0$ [ $10^3 \frac{\text{Å}}{\text{m}}$ ] <sup>a</sup>	$C$ [K] <sup>b</sup>	$\mu_{eff}$ [ $\mu_B$ ] <sup>a</sup>
Co	1385 <sup>c</sup>	1420	1460	2.24	1.73
Fe	1043	1100	1740	2.22	2.22
Ni	630	650	524	0.588	0.617

Tabelle 3.3: *Experimentell bestimmte magnetische Kenngrößen der Übergangsmetalle Kobalt, Eisen und Nickel.* Es sind die Curie-Temperatur  $T_C$ , die paramagnetische Curie-Temperatur  $\Theta$ , die Sättigungsmagnetisierung  $M_0$ , die Curie Konstante  $C$  und das effektive magnetische Moment  $\mu_{eff}$  angegeben.

Quellen: <sup>a</sup>aus [JP96], <sup>b</sup>aus [Kop89], <sup>c</sup>aus [RK67]

Messungen der Suszeptibilität  $\chi$  im Bereich zwischen  $T_C$  und dem Hochtemperaturbereich zeigen qualitativ ein deutlich unterschiedliches Verhalten zwischen homogen geordneten Ferromagneten<sup>5</sup> und chemisch ungeordneten bzw. amorphen Legierungen. In Abbildung 3.10 ist dies erkennbar an der ausgeprägteren Krümmung der  $\chi^{-1}(T)$ -Kurve des amorphen Materiales im Vergleich zu Nickel.

Zur Charakterisierung dieses Verhaltens führten J. S. KOUVEL und M. E. FISHER 1964 den sogenannten *effektiven kritischen Exponenten* ein [KF64]

$$\gamma(T) = \chi \cdot (T - T_C) \cdot \frac{d(\chi^{-1})}{dT} \quad (3.23)$$

Der effektive kritische Exponent ist ein Maß für die Reaktion des Spinsystems auf thermische Spinfluktuationen und kollektive Anregungen. Die Abweichung der

<sup>5</sup>chemisch und topologisch geordnet, kristallin

Größe  $\gamma(T)$  von  $\gamma$  kennzeichnet dabei den Gültigkeitsbereich von Gleichung 3.20. Monte-Carlo-Simulationen haben gezeigt, daß diese Größe sehr empfindlich von der Struktur eines Ferromagneten abhängt [Fä84].

Bei chemisch geordneten kristallinen Materialien fällt  $\gamma(T)$  mit steigender Temperatur monoton ab, um schließlich in den Wert der einfachen Molekularfeld-Theorie  $\gamma = 1$  überzugehen [KF64]. Im ungeordneten bzw. amorphen Fall durchläuft  $\gamma(T)$  ein Maximum [FHK<sup>+</sup>83] (s. Abb. 3.11). In der Nähe des Phasenüberganges nähert sich  $\gamma(T)$  in allen Fällen dem kritischen Wert  $\gamma \approx 1.37$ .

Dieses Verhalten läßt sich im Rahmen der korrelierten Molekularfeld-Theorie deuten [FHK<sup>+</sup>83]. Betrachtet man eine Ansammlung von Elektronenspins im Wärmebad, so bezeichnet man die räumliche Größe, innerhalb der noch eine magnetische Korrelation stattfindet, als *thermische Korrelationslänge*  $\xi(T)$ .

Magnetische Momente mit einem Abstand  $r \ll \xi(T)$  sind somit stark korreliert, sie bilden einen Spincluster. Bei  $r \gg \xi(T)$  dagegen besteht keinerlei Verbindung mehr. Bei hohen Temperaturen wird diese Korrelationslänge  $\xi(T)$  sehr klein, und die magnetischen Momente sind vollständig entkoppelt. Das System ist paramagnetisch und unabhängig von jeder strukturellen Nah- oder Fernordnung. Das Verhalten der Suszeptibilität wird durch das Curie-Weiss-Gesetz korrekt beschrieben.

Im anderen Extrem, also in unmittelbarer Umgebung um  $T_C$ , divergiert  $\xi(T)$ . Nahe am Phasenübergang mitteln die weitreichenden Wechselwirkungen der Spincluster über lokale Fluktuationen der Austauschwechselwirkung hinweg. Aus diesem Grund findet man bei  $T_C$  die gleichen kritischen Exponenten  $\gamma$ ,  $\beta$  und  $\delta$ , unabhängig vom strukturellen Aufbau des Ferromagneten.

Im Übergangsbereich zwischen diesen beiden Extrema machen sich Effekte der strukturellen Inhomogenitäten bemerkbar. In kristallinen, geordneten Ferromagneten liegen in der Regel nur Fehler in der Fernordnung vor. Die thermische Korrelationslänge bleibt daher immer kleiner als die strukturellen Fluktuationen im Material:  $\gamma(T)$  nimmt mit sinkender Temperatur monoton zu.

In kristallinen, chemisch ungeordneten und amorphen Ferromagneten dagegen treten erhebliche Fluktuationen der Struktur auf. Dies führt zu lokalen Schwankungen der Austauschwechselwirkung. Die schwächenden Anteile haben das frühere Einsetzen des magnetischen Phasenüberganges zur Folge ( $T_C$  ist niedriger im Vergleich zu einer geordneten Substanz). Bereiche dichter magnetischer Strukturen sorgen zunächst für eine Persistenz lokaler Spincluster, bis  $\xi(T)$  kleiner wird als die Reichweite der Nächst-Nachbar-Wechselwirkung.  $\gamma(T)$  durchläuft ein Maximum.



### 3.5.4 Experimentelle Verfahren

Die zunächst groben Meßmethoden zu Anfang des letzten Jahrhunderts ließen keinen Zweifel an der Richtigkeit des Curie-Weiss-Gesetzes (s. S. 24). Aus der Auftragung  $\chi^{-1}$  gegen die Temperatur ließen sich Materialgrößen wie Curie-Temperatur  $T_C$  und effektives magnetsches Moment  $\mu_{eff}$  leicht bestimmen.

Doch präzisere Messungen und genauere theoretische Modelle zeigten die Unzulänglichkeiten dieser Betrachtung auf. Wie im vorigen Abschnitt gezeigt wurde, hat das Curie-Weiss-Gesetz keineswegs einen allgemeinen Gültigkeitsbereich. Bei den meisten realen Materialien gilt es nur im Hochtemperaturbereich, für manche noch nicht einmal dort [FS84, Arr85].

Physikalisch ist der Grund im Ansatz für das einfache Curie-Weiss-Gesetz zu suchen. Die einfache Molekularfeld-Theorie vernachlässigt vollständig die kurzreichweitigen Fluktuationen der Austauschwechselwirkung. Besonders im Bereich des Phasenüberganges wird das Verhalten der Spincluster aber von diesen bestimmt [FHK<sup>+</sup>83].

Erst Modifikationen an diesem Modell und Betrachtungen im Rahmen der Ising- und Heisenberg-Vorstellung tragen diesem Sachverhalt Rechnung. Bei der genauen Extraktion der Materialparameter aus experimentellen Daten ergeben sich Schwierigkeiten mit deren Lösung sich verschiedene Autoren beschäftigt haben. Die in dieser Arbeit verwendeten Verfahren und ihre Grundlagen werden nun näher ausgeführt.

Die sich spontan ausbildende Spin-Ordnung ist ein Charakteristikum für "magnetische" Materialien. Um dies genauer zu studieren, ist eine Betrachtung der Suszeptibilität ohne äußeres Feld, d.h. bei  $\mu_0\mathbf{H} = 0\text{T}$ , erforderlich. Am Phasenübergang allerdings verschwinden diese Effekte oberhalb von  $T_C$  gerade, und makroskopisch sind ausschließlich Reaktionen des Systems auf ein äußeres Magnetfeld experimentell zugänglich. Aus diesem Grunde muß die *Nullfeldsuszeptibilität*  $\chi(\mathbf{H} = 0) \equiv \chi_0$  aus experimentell im endlichen Feld  $\mu_0\mathbf{H} \neq 0\text{T}$  gewonnenen Daten auf  $\mu_0\mathbf{H} \rightarrow 0\text{T}$  extrapoliert werden.

#### Bestimmung der Curie-Temperatur nach Noakes und Arrot

1964 haben J. E. NOAKES und A. ARROT erfolgreich Magnetisierungsmessungen an Eisen und Eisenlegierungen durchgeführt. Die Messung der Magnetisierung bei kleinen Feldern (2-15mT) erlaubten die Annahme eines verschwindenden Feldes [NA64]. Die Betrachtung in unmittelbarer Umgebung des magnetischen Phasenüberganges ließ dann die Annahme der Gültigkeit von Gleichung 3.20 zu. Nach

Logarithmierung und Differentiation nach  $T$  erhält man daraus

$$\frac{(T - T_C)}{\gamma} = \left( \chi \cdot \frac{d(\chi^{-1})}{dT} \right)^{-1} \quad (3.24)$$

Die Auftragung von  $\left( \chi \cdot \frac{d(\chi^{-1})}{dT} \right)^{-1}$  gegen  $T$  läßt eine Gerade erwarten, deren Schnittpunkt mit der Abszisse die Curie-Temperatur  $T_C$  ergibt.

Man beachte, daß dieses Vorgehen weder die absolute Kenntnis der Suszeptibilität noch des kritischen Exponenten voraussetzt. Allerdings schränkt dieses Verfahren wegen der kleinen externen Magnetfelder und der beschränkten Empfindlichkeit der Meßeinrichtungen den betrachteten Temperaturbereich erheblich ein. Für Ergebnisse im Hochtemperaturbereich, z.B. Messung von  $\gamma(T)$ , müssen daher andere Verfahren gewählt werden.

### Arrot-Belov-Kouvel-Plot

Ein anderer Weg ist die Messung der Magnetisierung  $\mathbf{M}$  bei verschiedenen stärkeren externen Magnetfeldern. K. P. BELOV und A. N. GORYAGA wie auch J. S. KOUVEL haben die Auftragung der Isothermen von  $\mathbf{M}^2$  gegen  $\frac{H_z}{M_z}$  vorgeschlagen [BG56, Kou57].

Die Magnetisierung  $M_z$  eines Materiales in einem nicht zu großen Feld in  $z$ -Richtung  $H_z$  kann mit Hilfe der Brillouin-Funktion (vgl. S.23 und [Lan05a, Lan05b]) angegeben werden. Eine Reihenentwicklung dieser Funktion führt zu einem Ausdruck der Form [KF64]

$$H_z = \frac{(T - T_C)}{C} M_z + \frac{k_b T}{q \mu_B} \left( \frac{M_z}{M_0} \right)^3 + O \left( \left( \frac{M_z}{M_0} \right)^5 \right) \quad (3.25)$$

$$\begin{aligned} C & : \text{ Curie-Konstante} \\ q & = \frac{10\mu_0(S+1)}{9\mu_B S \left(1 + \frac{S^2}{(S+1)^2}\right)} \\ S & : \text{ Spin} \\ M_0 & : \text{ Sättigungsmagnetisierung bei } T = 0\text{K} \end{aligned}$$

Der erste Term entspricht dem bekannten Curie-Weiss-Gesetz Gl. 3.10, der zweite beschreibt die Abweichung von diesem Gesetz. Höhere Terme in  $\frac{M_z}{M_0}$  können nahe bei  $T_C$  und für hinreichend kleine äußere Felder vernachlässigt werden. Die Größe  $q$  kann dabei als effektives magnetisches Moment der Korrektur erster Ordnung aufgefaßt werden.

Nach dieser Gleichung sollten isotherme Kurven von  $M_z^2$  gegen  $\frac{H_z}{M_z}$  eine Schar von parallelen Geraden ergeben. Diejenige Gerade die durch den Ursprung führt, entspricht dabei der Curie-Temperatur  $T_C$ , die Schnittpunkte mit der Abszisse für  $T > T_C$  ergeben die inverse Nullfeldsuszeptibilität  $\chi_0^{-1}$ .

### Modifizierter Arrot-Plot

A. ARROT und J. E. NOAKES haben 1967 einen einfachen Zusammenhang angegeben, der durch geeignete Wahl der Parameter eine Anpassung an experimentelle Magnetisierungsmessungen erlaubt [AN67]

$$\left(\frac{H_z}{M_z}\right)^{\frac{1}{\gamma}} = \frac{T - T_C}{T_1} + \left(\frac{M_z}{M_1}\right)^{\frac{1}{\beta}} \quad (3.26)$$

$M_1, T_1, \beta, \gamma$  : Fitparameter

Diese zunächst empirische Annahme berücksichtigt in den Grenzfällen  $T \rightarrow T_C$  und  $H_z \rightarrow 0$  einige wohlbekannt Relationen.

Für  $T > T_C$  findet man Gl. 3.20 wieder

$$\lim_{H_z \rightarrow 0} \left(\frac{H_z}{M_z}\right) = \left(\frac{T - T_C}{T_1}\right)^{\gamma}$$

Bei  $T = T_C$  erhält man den Ausdruck Gl. 3.21

$$\left(\frac{H_z}{M_z}\right) = \left(\frac{M_z}{M_1}\right)^{\delta-1} \quad \text{mit } \delta - 1 = \frac{\gamma}{\beta}$$

Für den ferromagnetischen Bereich  $T < T_C$  mit  $T_2 = T_1 \cdot M_1^{-\frac{1}{\beta}}$  findet sich schließlich noch der Ausdruck 3.19

$$\lim_{H_z \rightarrow 0} M \equiv M_S(T) = \left(\frac{T_C - T}{T_2}\right)^{\beta}$$

Bei richtiger Wahl der kritischen Exponenten  $\beta$  und  $\gamma$  folgt zwanglos, daß die Auftragung von isothermen  $M_z^{\frac{1}{\beta}}$  gegen  $\left(\frac{H_z}{M_z}\right)^{\frac{1}{\gamma}}$  im Bereich um den magnetischen Phasenübergang eine Schar von Geraden ergeben sollte. Ähnlich der Methode von Arrot-Belov-Kouvel führt diejenige Gerade mit  $T = T_C$  durch den Ursprung.

Aus der Extrapolation der Geraden auf die Abszisse läßt sich die inverse Nullfeldsuszeptibilität  $\chi_0^{-1}$ , aus der auf die Ordinate die spontane Magnetisierung  $M_S$  in z-Richtung bestimmen.

Da bei dieser Methode die kritischen Exponenten  $\beta$  und  $\gamma$  als Fitparameter auftreten, ist eine präzise Messung der Magnetisierung bis unmittelbar an die Curie-Temperatur notwendig.

## 3.6 Ferromagnetismus in der Flüssigkeit

Zunächst soll eine ferromagnetische Flüssigkeit klar von den sogenannten "Ferrofluiden" abgegrenzt werden. Hierbei handelt es sich um feine, feste ferromagnetische

Partikel von ca. 10nm Größe, die in einem Lösungsmittel suspendiert werden. Somit ist es keine echte magnetische Flüssigkeit.

Die superfluide  $^3\text{He-A}_1$ -Phase<sup>6</sup> zeigt unterhalb von 2.7mK magnetische Eigenschaften. Jedoch tritt die parallele Anordnung der  $^3\text{He}$  Kernspins nur bei Anwesenheit eines äußeren Magnetfeldes auf [Leg77, PW78]. Somit handelt es sich bei diesem System nicht um Ferromagnetismus.

Einen interessanten Weg beschritten H. S. CHEN, R. C. SHERWOOD und E. M. GYORGY. Sie bestimmten für einige glasbildende quintäre Legierungen der Form  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{100-y}\text{B}_6\text{Al}_3\text{P}_{y-9}$  die Curie-Temperatur  $T_C$  und die Glastemperatur  $T_g$  [CSG77]. Bei einigen Zusammensetzungen fanden die Autoren  $T_C > T_g$ , d.h. oberhalb der Glastemperatur trat Ferromagnetismus auf. Bei einer Viskosität von  $\eta > 10^{13}\text{Pas}$ , die den Glasübergang definiert, ist das Material allerdings derart zäh, daß kaum die Rede von einer *Flüssigkeit* sein kann. Weiterhin geben die Autoren zwar eine Relaxationszeit von 1s bei  $T_C$  an, stellen allerdings Alterungsprozesse fest. Die strukturelle Gleichgewichtslage und Stabilität dieses Zustandes erscheinen somit eher fragwürdig.

Natürlicherweise kommen demnach flüssige Ferromagnete nicht vor. Dies hat seinen Grund in der Tatsache, daß bei allen bekannten ferromagnetischen Materialien der Schmelzpunkt mindestens einige hundert Kelvin über der Curie-Temperatur liegt. Damit löst bei Erwärmung die thermische Energie die magnetische Ordnung weit vor Erreichen der flüssigen Phase auf.

Theoretisch jedoch läßt sich die Existenz einer ferromagnetischen Phase in der Flüssigkeit nicht ausschließen. Wie im Abschnitt 3.2.3 auf S. 28 bereits festgestellt, beträgt die Verweildauer eines 3d-Elektrons am Atom etwa  $10^{-15} - 10^{-16}\text{s}$ , die Zeitskala der magnetischen Phänomene, also kollektiver Anregungen, liegt bei  $10^{-13}\text{s}$ . Dagegen finden Sprung- und Austauschprozesse in einer Flüssigkeit, abgeschätzt aus der inversen Debye-Frequenz, bei Zeiten größer  $10^{-12}\text{s}$  statt.

Auf Grund dieser unterschiedlichen Zeitskalen, der verhältnismäßig langsamen atomaren und der schnellen elektronischen Bewegungen, folgerte K. HANDRICH bereits 1969 die mögliche Existenz von Ferromagnetismus in der Flüssigkeit [Han69].

In den 50er Jahren kam die Idee der Unterkühlung einer Metallschmelze auf. Y. NAKAGAWA untersuchte verschiedene vollständig mischbare Systeme. Dabei fand er in der flüssig-unterkühlten Phase bei Auftragung der inversen Suszeptibilität  $\chi^{-1}$  gegen die Temperatur einen Verlauf nach dem Curie-Weiss-Gesetz mit endlicher Curie-Temperatur  $T_C > 0\text{K}$  [Nak56, Nak59].

Wesentlich tiefere Unterkühlungen an reinen Metallen gelangen G. URBAIN und

---

<sup>6</sup>Für die Entdeckung dieses Quantenzustandes bei  $^3\text{He}$  erhielten DAVID M. LEE, DOUGLAS D. OSHERHOFF und ROBERT C. RICHARDSON 1996 den Nobelpreis für Physik.

E. ÜBERLACKER [UÜ67]. Für reines Kobalt gelang die Unterkühlung um  $\Delta T \approx 200\text{K}$  und es wurde die paramagnetische Curie-Temperatur  $\Theta \approx 1400\text{K}$  bestimmt.

Manchmal führte die Suche nach dem "flüssigen Ferromagneten" auch in die Irre. So interpretierten beispielsweise G. BUSCH und H.-J. GÜNTHERODT bei einer Messung an einer unterkühlten Au-Co-Legierung [BG68] feste Ausscheidungen als Ferromagnetismus in der Flüssigkeit [Nak69].

Abbildung 3.12 zeigt das Phasendiagramm des Systems Co-Pd. Bei der Zusammensetzung im Verhältnis 80:20 Atom% (s. Pfeil) ist der Abstand zwischen Liquidustemperatur und Curie-Temperatur der festen Phase minimal. Es ist keine binäre Legierung mit geringeren Abstand bekannt [Bak92].

Wegen der vollständigen Mischbarkeit des Systems über den gesamten Konzentrationsbereich sind Ausscheidungen wie im Falle von Au-Co ausgeschlossen. Im Bereich oberhalb  $700\text{K}$  ( $\hat{=} 427^\circ\text{C}$ ) ist das chemisch ungeordnete System kubisch flächenzentriert und hat somit 12 nächste Nachbarn. Damit liegt nach dem Modell der Kugelschüttung die größtmögliche Ähnlichkeit der Nahordnung zur Flüssigkeit vor.

Die Idee der 50er Jahre, eine Metallschmelze unter ihren Schmelzpunkt zu unterkühlen, wieder aufgreifend gelang es D. PLATZEK 1994 erstmals, die metallische Legierung  $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$  unter die Curie-Temperatur  $T_C(s) = 1273\text{K}$  der festen Phase abzukühlen [PNH<sup>+</sup>94]. Dabei wurde die elektromagnetische Levitation mit Proben von  $1000\text{mg}$  Masse angewendet, um eine frühzeitige Kristallisation zu vermeiden, die bis dato die Grenze der Experimente darstellte.

Erste Messungen der Suszeptibilität an  $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$  ergaben für die flüssige Phase eine Curie-Temperatur von  $T_C(l) = 1253\text{K}$  [RHK<sup>+</sup>95].

Diese vielversprechenden Ergebnisse werden nun mit einer neuen Art der elektromagnetischen Levitationstechnik kombiniert, die eine tiefere Unterkühlung, bis unter die Curie-Temperatur der *flüssigen* Phase, erlaubt. Die Beschreibung dieser Anlage und der erhaltenen Ergebnisse ist Thema der folgenden Kapitel.

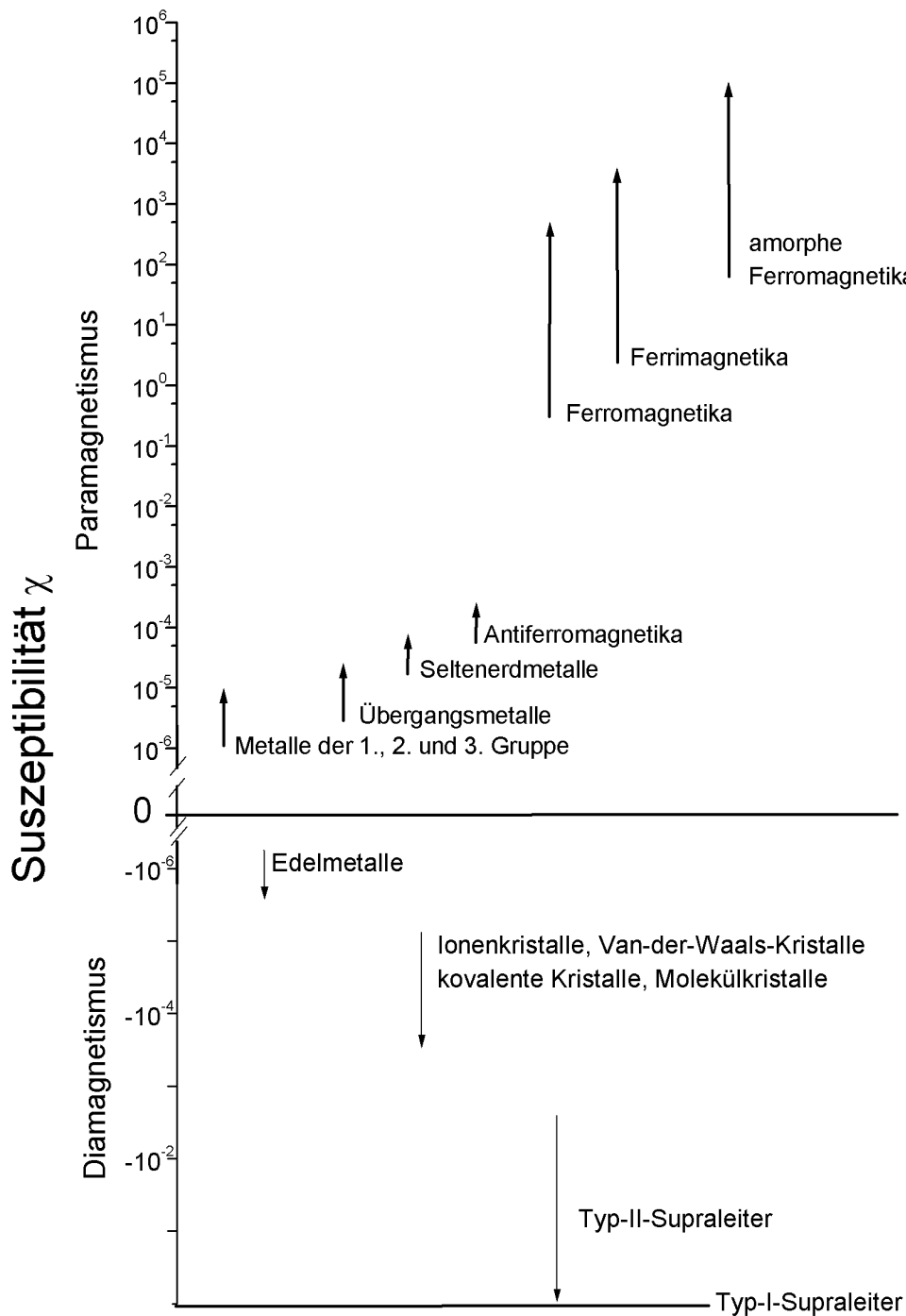


Abbildung 3.1: Überblick über die Klassifizierung verschiedener magnetischer Substanzen. Kriterium ist die Suszeptibilität  $\chi$ . Für  $\chi < 0$  spricht man von Diamagnetismus, für  $\chi > 0$  von Paramagnetismus. Die Pfeile geben den ungefähren Wertebereich der jeweiligen Stoffklasse wieder. Ferro- und Ferrimagnetika erreichen sogar Werte bis zu  $10^5$ .

Quelle: [KL92]

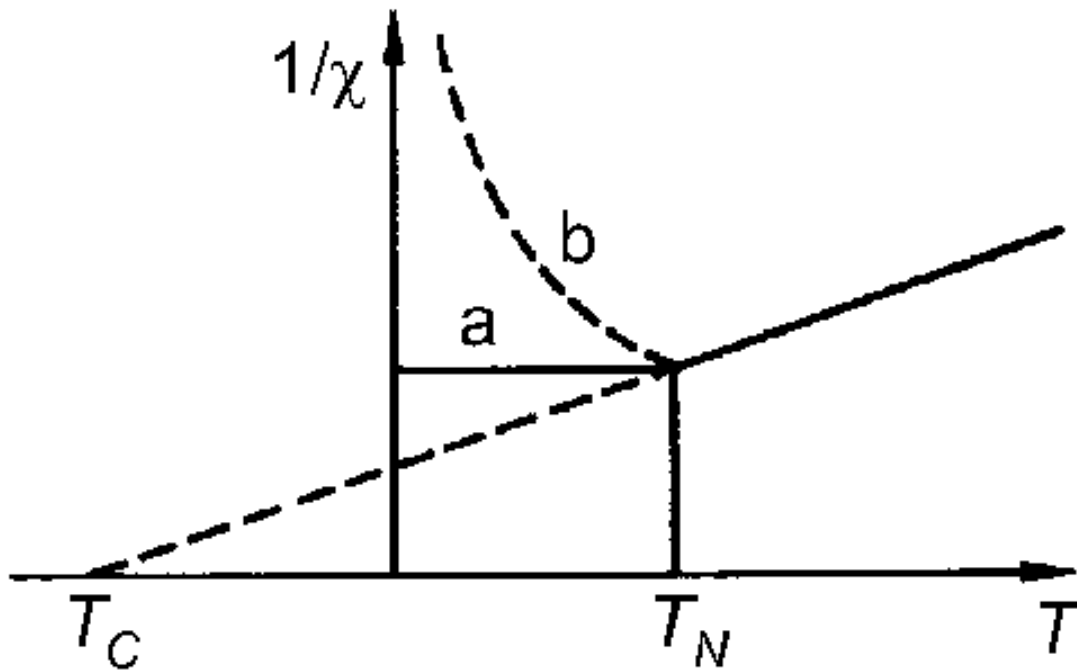


Abbildung 3.2: *Inverse Suszeptibilität eines antiferromagnetischen Materials in Abhängigkeit von der Temperatur.* Die Néel-Temperatur  $T_N$  kennzeichnet den Phasenübergang. Typisch ist eine aus dem Hochtemperaturverhalten extrapolierte negative Curie-Temperatur  $T_C$ . Unterhalb von  $T_N$  ist die Suszeptibilität von der kristallographisch bedingten Ausrichtung der Spin-Untergitter abhängig. a) senkrecht zum äußeren Magnetfeld, keine Temperaturabhängigkeit; b) parallel zum äußeren Feld, starke Änderung mit der Temperatur.

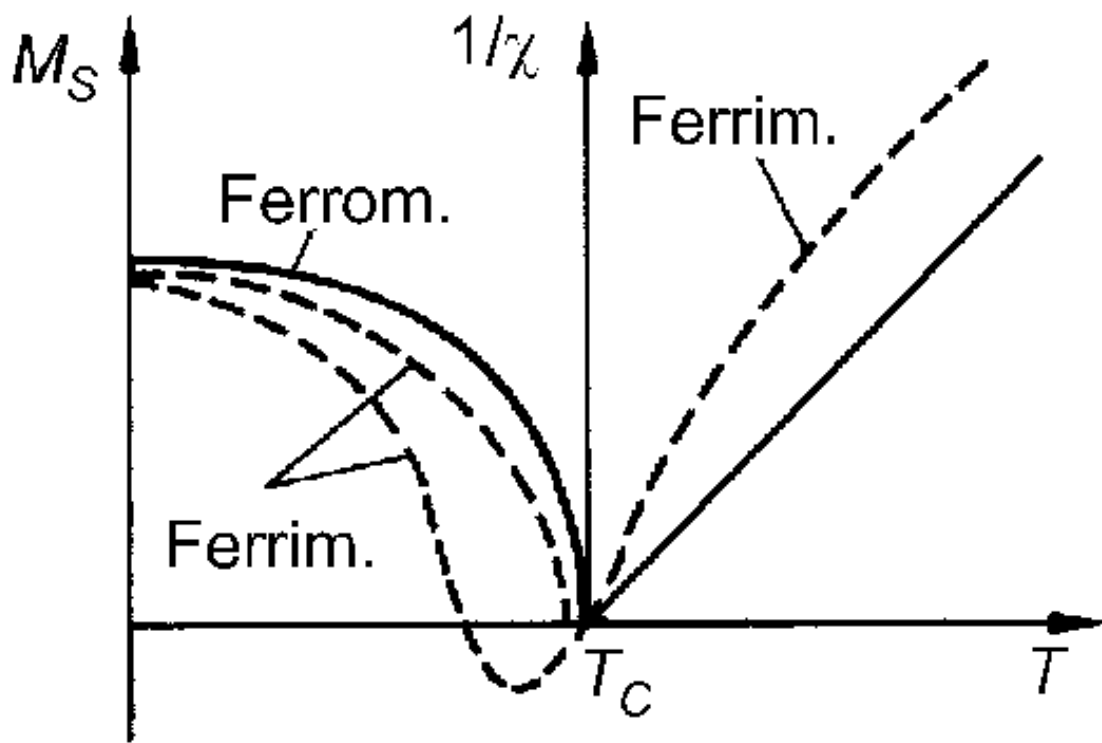


Abbildung 3.3: *Inverse Suszeptibilität und spontane Magnetisierung eines ferro- und eines ferrimagnetischen Materials in Abhängigkeit von der Temperatur.* Die Curie-Temperatur  $T_C$  kennzeichnet den magnetischen Phasenübergang. Im Falle des Ferrimagnetismus kann eine unterschiedliche Temperaturabhängigkeit der Untergitter zu einer Umkehrung der spontanen Magnetisierung  $M_S$  führen.



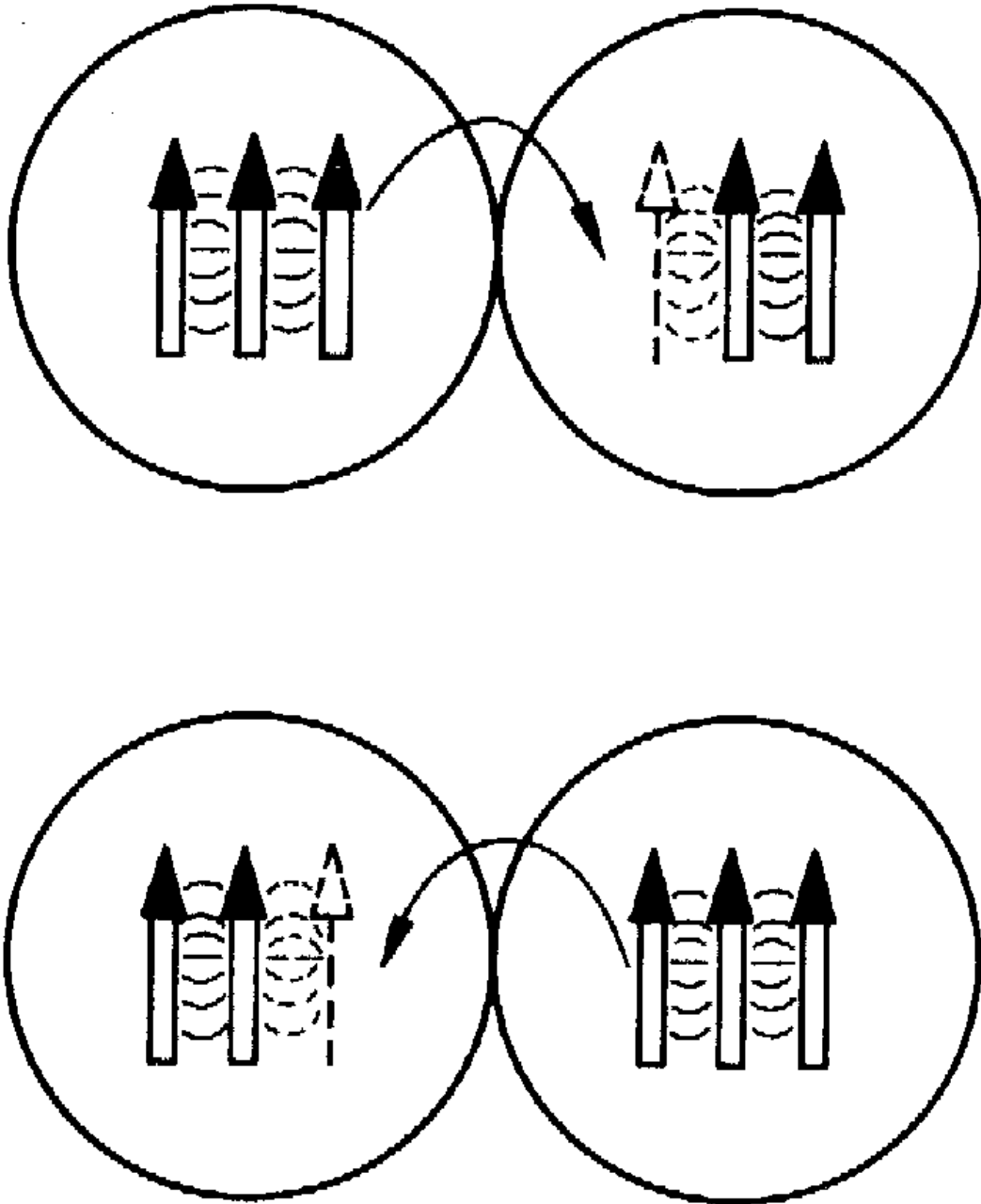


Abbildung 3.4: *Interatomare Austauschkopplung durch itinerante Elektronen.* Einzelne Elektronen wechseln zwischen Atomen (Verweildauer einige  $10^{-16}$ s) und genügen dabei den Hundschen Regeln.

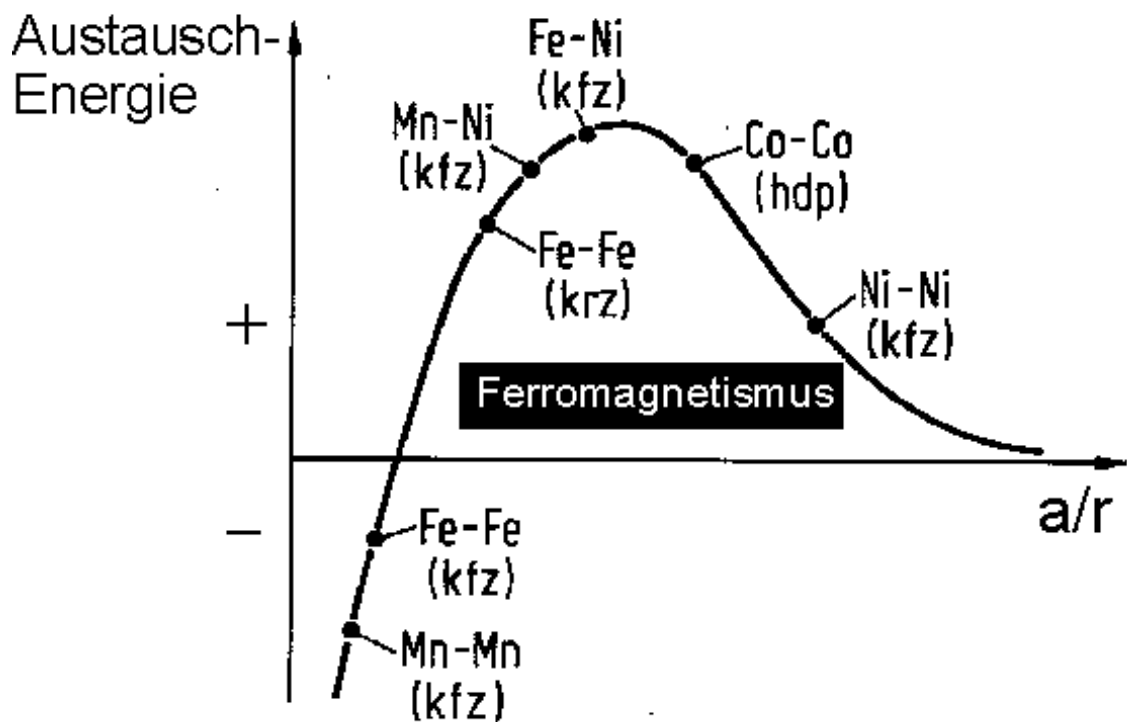


Abbildung 3.5: *Bethe-Slater-Kurve: Energiedifferenz zwischen spontan magnetisiertem und unmagnetisiertem Zustand als Funktion des Verhältnisses der Gitterkonstanten und des Radius der nichtabgeschlossenen 3d-Schale. Im positiven Fall liegt Ferromagnetismus vor, im negativen Antiferromagnetismus. Bei großen Atomabständen findet keine Kopplung mehr statt: Paramagnetismus. In Klammern ist die Kristallgruppe angegeben.*

Quelle: [KL92]

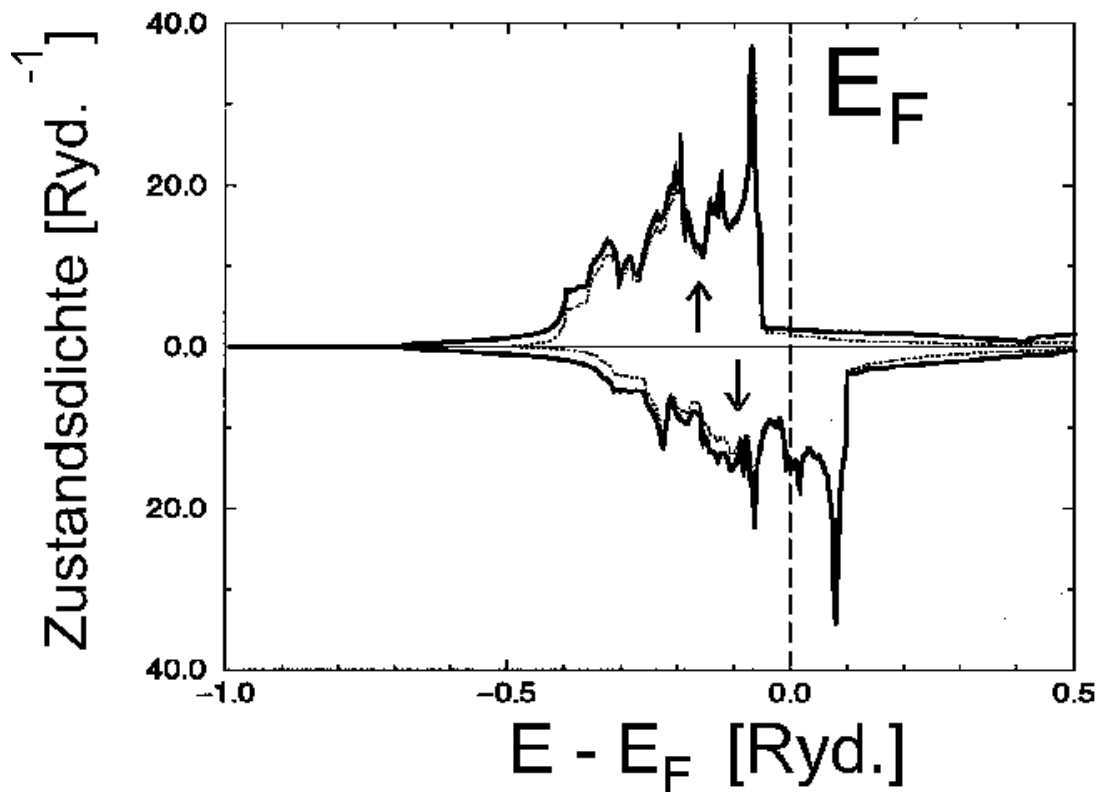


Abbildung 3.6: Elektronische Zustandsdichte in kristallinem Kobalt berechnet nach dem Dichte-Funktional-Formalismus. Dargestellt sind die Teilbänder für Spin-Up  $\uparrow$  und Spin-Down  $\downarrow$ . Die Fermi-Energie  $E_F$  verläuft nur durch das  $\downarrow$ -Teilband. Die durchgezogene Linie kennzeichnet die gesamte Zustandsdichte je Atom, die gestrichelte die des 3d-Bandes.

Quelle: [Lie95]

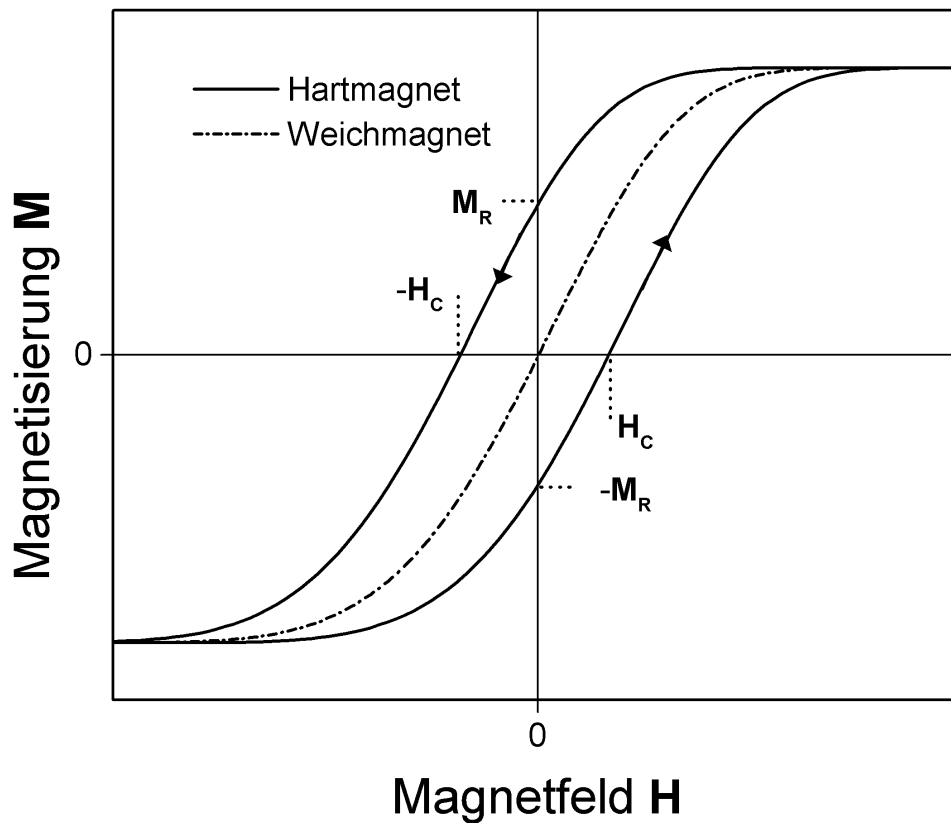


Abbildung 3.7: Hysteresekurve eines hart- und eines weichmagnetischen Ferromagneten. Im hartmagnetischen Material sind Ummagnetisierungsprozesse schwieriger. Nach Abschalten des Feldes bleibt eine Remanenz-Magnetisierung  $M_R$ . Um wieder den unmagnetisierten Zustand zu erreichen, wird ein Gegenfeld, das Koerzitivfeld  $H_C$  benötigt. Dagegen folgt die Magnetisierung des Weichmagneten dem externen Magnetfeld unmittelbar. Sehr hohe Felder führen zu einer Sättigung, bei der alle magnetischen Momente parallel ausgerichtet sind.

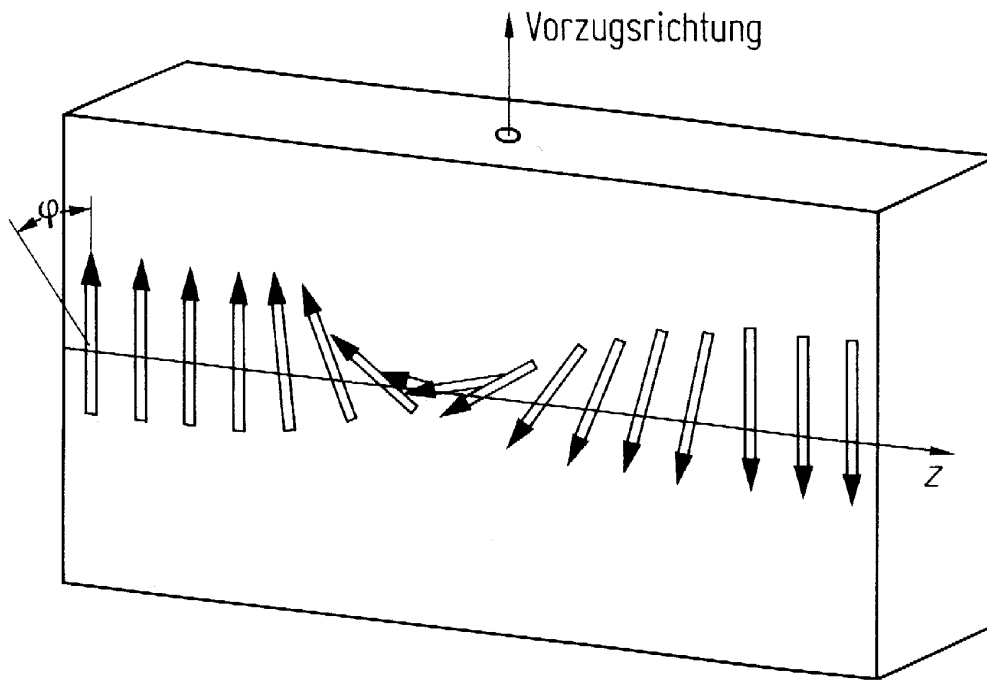


Abbildung 3.8:  $180^\circ$ -Bloch-Wand. Die Magnetisierung erfolgt parallel zur leichten Richtung, der Vorzugsrichtung. Durch Spinrotation wechselt die Ausrichtung von einer Orientierung in die andere.

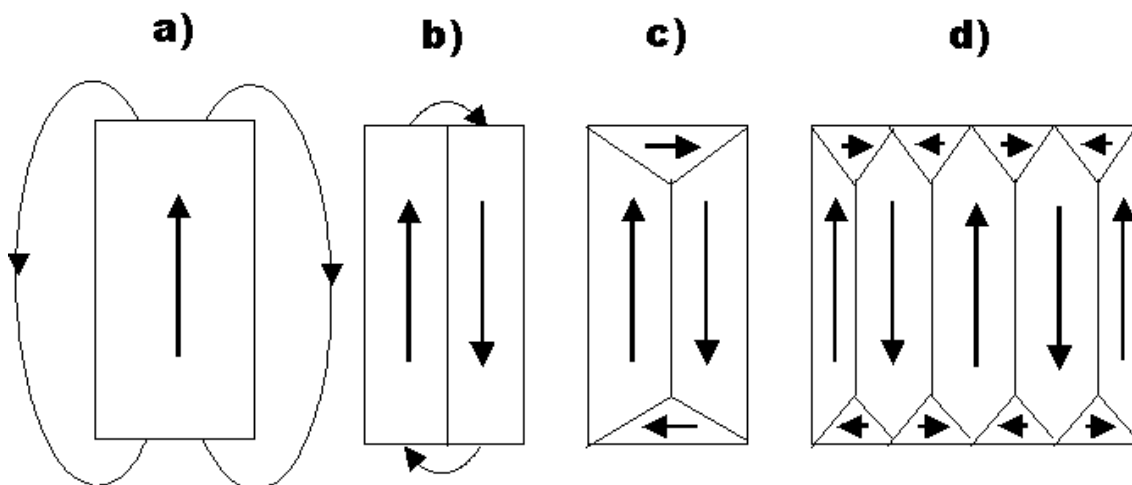


Abbildung 3.9: Aufspaltung eines Ferromagneten in mehrere Bereiche, die sogenannten Domänen. Zur Minimierung der Streufeldenergie bilden sich mehrere Domänen aus. a) und b) die Feldlinien verlaufen noch durch den Außenraum. c) und d) Abschlußbereiche reduzieren das Streufeld.

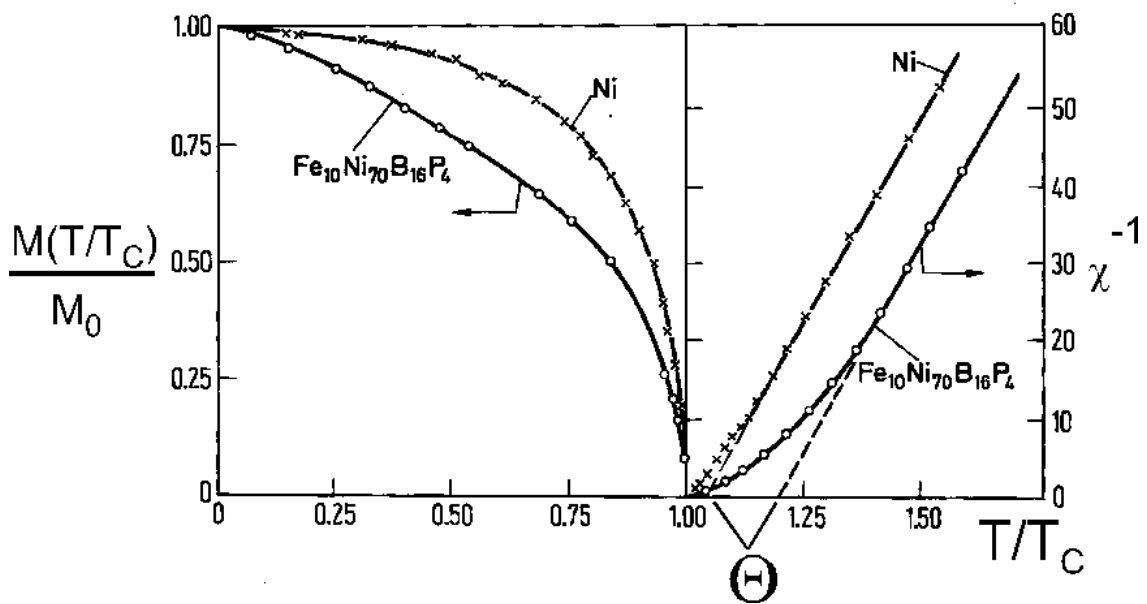


Abbildung 3.10: Verlauf der relativen Magnetisierung  $\frac{M(T/T_C)}{M_0}$  für  $T < T_C$  und der inversen Suszeptibilität  $\chi^{-1}$  für  $T > T_C$  gegen die auf  $T_C$  normierte Temperatur  $T$ . Die Graphik enthält Daten für kristallines Nickel und eine amorphe FeNiBP-Legierung.  $\Theta$  kennzeichnet die paramagnetische Curie-Temperatur der Metalle. Hierin spiegelt sich die Abweichung vom idealen Curie-Weiss-Gesetz (gestrichelte Linie) wieder.

Quelle: [KL92]

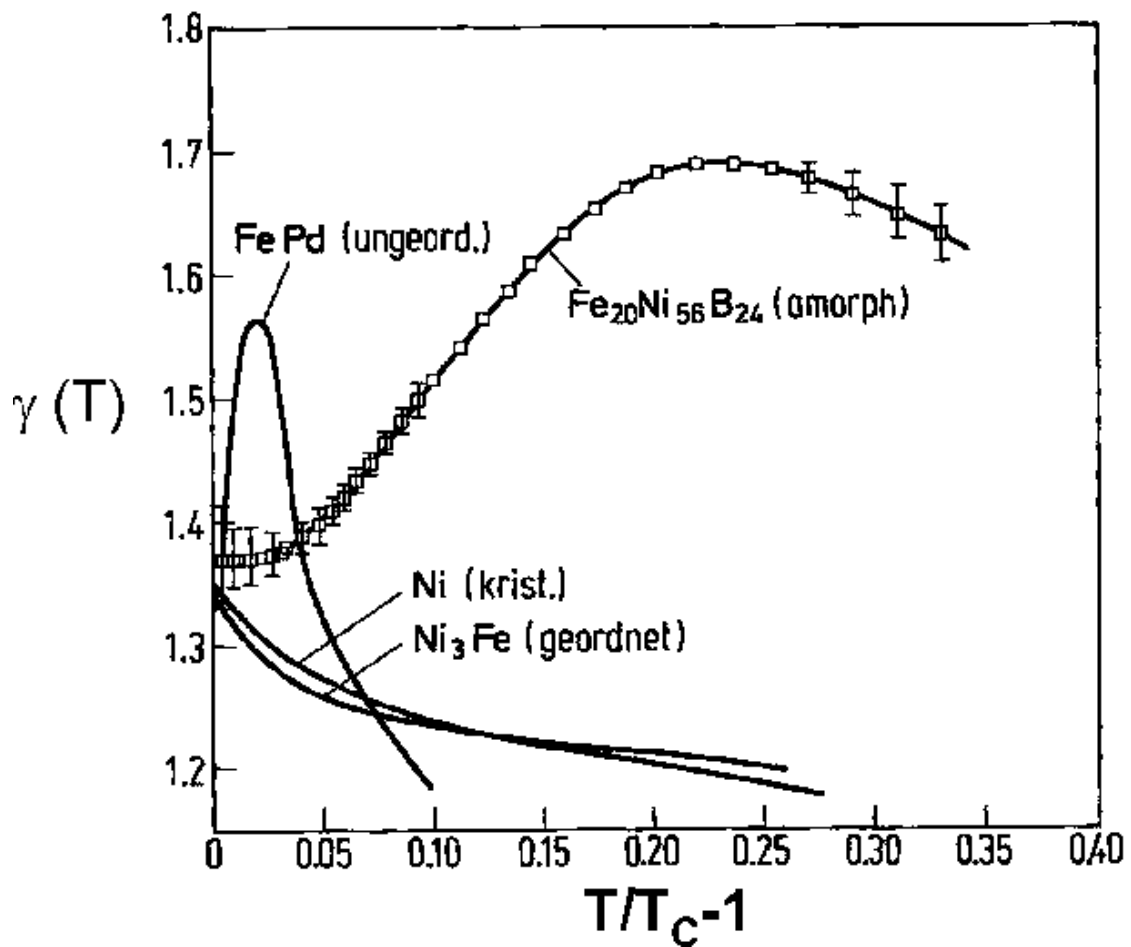


Abbildung 3.11: Temperaturabhängigkeit des effektiven kritischen Exponenten  $\gamma(T)$  der Nullfeldsuszeptibilität nach Kouvel-Fisher. Gezeigt sind Daten für homogene (reine bzw. chemisch geordnete) und inhomogene (chemisch ungeordnet) kristalline Materialien sowie eine amorphe Legierung.  $\gamma(T)$  zeigt nur in geordneten kristallinen Ferromagneten ein monotones Verhalten.

Quelle: [KL92]

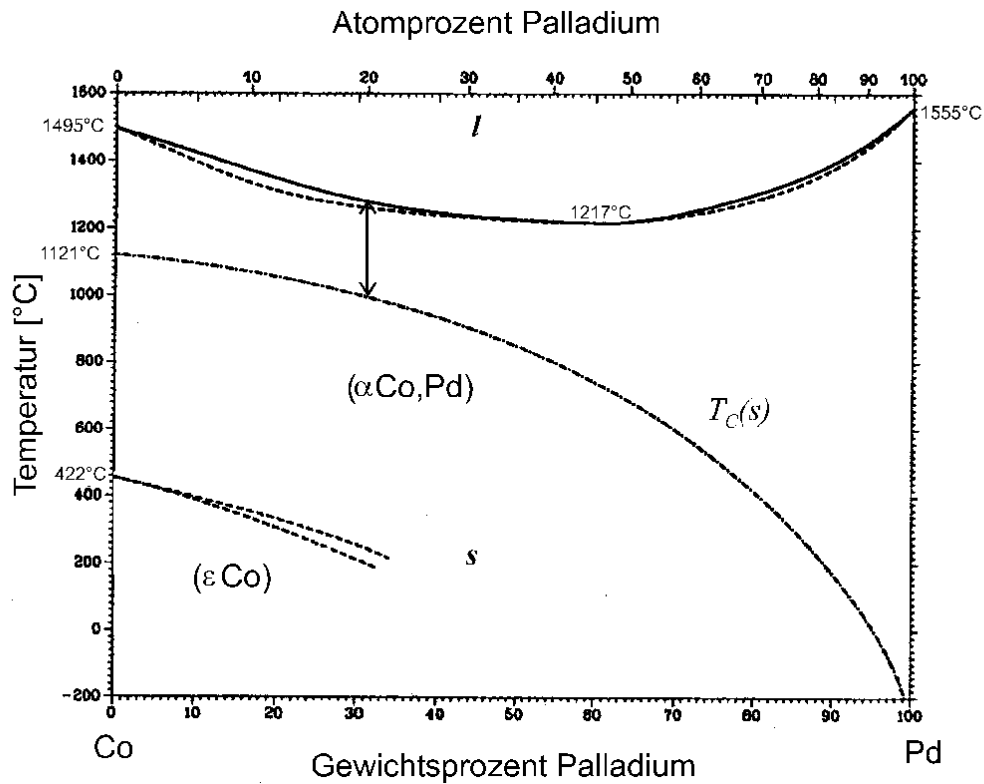


Abbildung 3.12: Phasendiagramm des Legierungssystems Kobalt-Palladium. Die durchgezogene Linie kennzeichnet den Verlauf der Liquidustemperatur  $T_{(l)}$ , die gestrichelte den der Solidustemperatur  $T_{(s)}$ ; Bei etwa 20 Atom% Pd erreicht der Abstand zwischen  $T_{(l)}$  und der Curie-Temperatur  $T_C(s)$  der festen Phase (strichpunktiert) ein Minimum ( $\updownarrow$ ). Die Legierung ist über den gesamten Konzentrationsbereich vollständig mischbar, die  $(\alpha\text{Co,Pd})$ -Phase ist kubisch flächenzentriert. Die  $(\epsilon\text{Co})$ -Phase ist hexagonal-dicht-gepackt und tritt oberhalb von 422°C nicht mehr auf.

Quelle: [Bak92]



# Kapitel 4

## Technische Details

Grundsätzlich teilt sich der experimentelle Aufbau in zwei Bereiche auf, die Levitationsanlage und die Meßeinrichtungen. Dem folgend werden zunächst die HF-Levitation und anschließend die zugehörigen Meßaufbauten beschrieben.

### 4.1 Die Mikro-Levitationsanlage

Die Mikro-Levitationsanlage besteht grundsätzlich aus vier Baugruppen: einem *Sender* mit nachgeschaltetem *Verstärker* und der *Levitationsspule*, deren Impedanz durch einen *Hochfrequenztransformator* der Ausgangsimpedanz des HF-Verstärkers angepaßt wird (s. Abb. 4.1). Hinzu kommen noch Vakuumaufbauten sowie Gasversorgung und Kühleinrichtungen.

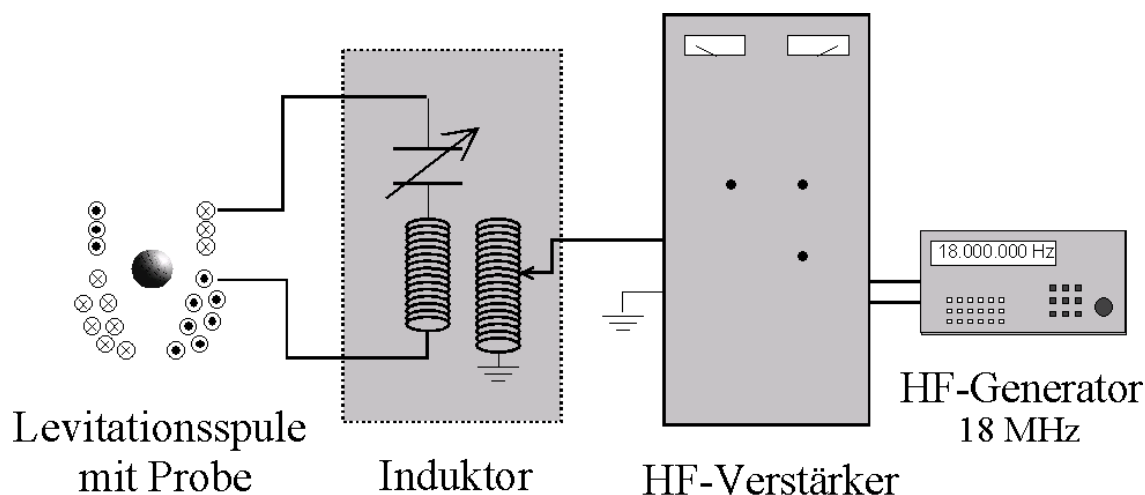


Abbildung 4.1: *Aufbau einer Levitationsanlage.* Der Sender erzeugt das Hochfrequenz-Signal (hier 18MHz) für den HF-Verstärker. Der Induktor erlaubt die Impedanzanpassung an den Verstärkerausgang.

### 4.1.1 Die Hochfrequenztechnik

Zur Erzeugung des Hochfrequenzsignals wird ein Frequenzgenerator<sup>1</sup> mit Leistungsendstufe verwendet. Das Ausgangssignal läßt sich durch einen internen Niederfrequenzgenerator mit bis zu 20kHz modulieren. Neben internen Modulationsarten (Sinus-, Dreieck- und Rechtecksignal) besteht zusätzlich die Möglichkeit der externen Modulation.

Der nachgeschaltete HF-Verstärker<sup>2</sup> liefert eine maximale Ausgangsleistung von 2.5kW an 50Ω, nachdem eine automatische Abstimmung an einem Abschlußwiderstand mit 50Ω erfolgt ist. Dieser Röhrenverstärker erlaubt eine Amplituden-Signalmodulation mit einer Bandbreite von 12kHz.

Die Ausgangsimpedanz dieses Verstärkers muß an die Eingangsimpedanz der Levitationsspule angepaßt werden. Ein Serienschwingkreis in Kombination mit einem Hochfrequenztransformator (s. Abb. 4.1, Induktor) gewährleistet eine variable Abstimmbarkeit. In Abhängigkeit von der verwendeten Levitationsspule und der Betriebsfrequenz werden die Parameter *Kapazität* und *Windungszahlverhältnis* eingestellt. Zur HF-Abschirmung befinden sich diese Bauteile in einer Kupferkiste mit 1.5mm Wandstärke.

### 4.1.2 Die Levitationsspule

Um Proben mit einem Durchmesser von etwa einem Millimeter verarbeiten zu können, wird eine Betriebsfrequenz von 18MHz gewählt (vgl. Überlegungen in Abschnitt 2.2.2, S. 13). Die eigentliche Levitationsspule ist der Probengröße angepaßt. Abbildung 2.5 zeigt den Querschnitt durch eine typische Levitationsspule, wie sie in den Experimenten verwendet wurde.

Die Spule wird aus sauerstofffreiem Kupferrohr mit einem Durchmesser von 0.6mm und einer Wandstärke von 0.12mm gefertigt. Der obere Spulenteil hat gegenüber dem unteren einen entgegengesetzten Drehsinn. In der Lücke zwischen diesen beiden Teilen entsteht dadurch ein stark inhomogener Feldbereich. Die Probe schwebt im Bereich maximaler Levitationskraft  $\mathbf{F}_L \propto (\mathbf{H} \cdot \vec{\nabla})\mathbf{H}$  (vgl. Abb. 2.5).

Diese Bauart der Levitationsspule zeichnet sich durch eine sehr stabile Schwebeposition und ein günstiges Verhältnis zwischen Tragekraft und Heizleistung aus.

Da in der Spule bis zu 1.5kW HF-Leistung deponiert werden, ist bei dieser Baugröße eine ausreichende Kühlung mit Wasser notwendig. Die sekundärseitigen Leitungen innerhalb des Induktors bestehen aus 3mm durchmessenden Kupferrohren mit 2mm Innendurchmesser. Für den Weg vom Induktor zur Levitationsspule wurde eine

---

<sup>1</sup>Marconi 2023, 9kHz–1.2GHz

<sup>2</sup>Collins 208U-3, 2-30MHz

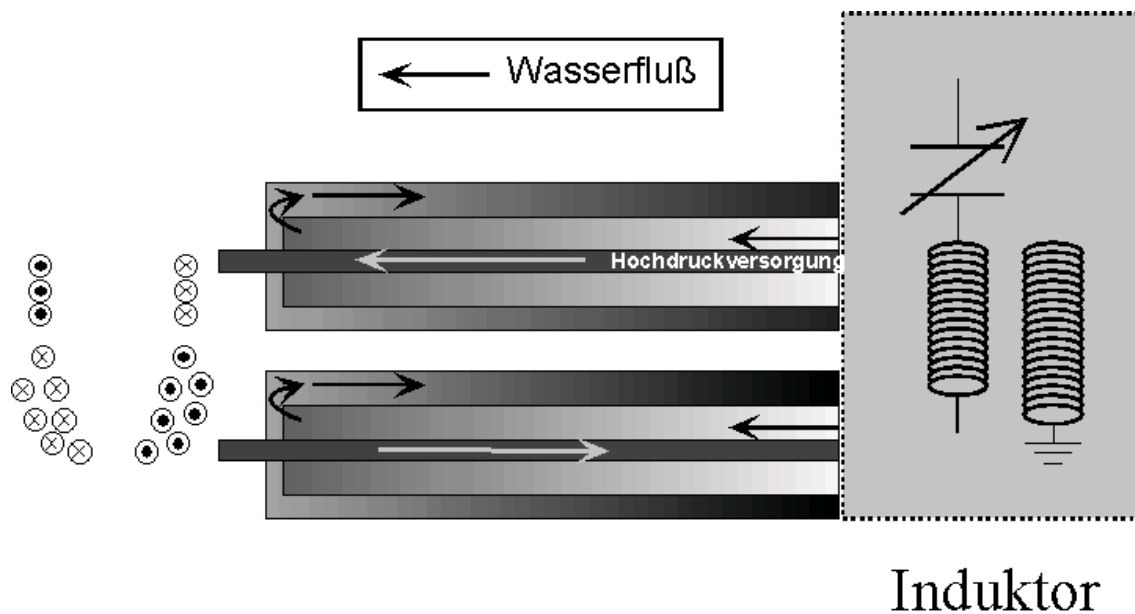


Abbildung 4.2: *Kühlversorgung der Levitationseinrichtung.* Die Rohre innerhalb des Induktors (nicht gezeichnet) und die Zuleitungen zur Levitationsspule bieten eine starke Kühlleistung dank großer Leitungsquerschnitte. Die Levitationsspule wird durch einen eigenen Hochdruckkreis versorgt.

3fach-koaxiale Lösung gewählt. Jede der beiden Leitungen besteht aus drei Rohren, die beiden äußeren (Außendurchmesser 12mm) erlauben einen großzügigen Wasserfluß bis zur Spule. Im Inneren verläuft eine Hochdruckleitung, die ausschließlich der Kühlung des dünnen Kupferrohres dient. Ein Druckverstärker [Alb96] sorgt für den notwendigen Betriebsdruck von ca. 100bar. Die HF-Abschirmung des Induktors wird bis zum Rezipienten durch ein Messingrohr (Durchmesser 70mm, Wandstärke 2mm) fortgesetzt.

### 4.1.3 Der Rezipient

Der Rezipient umgibt die Levitationsspule und erlaubt die Probenverarbeitung unter definierten Bedingungen. Neben einer Vakuumkammer gehören ein Pumpstand, eine Gasversorgung und die Erzeugung eines äußeren Magnetfeldes dazu.

#### Die Vakuumkammer

Die eigentliche Vakuumkammer besteht aus einem CF100-Doppelkreuzstück, das auf einem Holztisch verschiebbar gelagert ist. Hierdurch läßt sich die gesamte Kammer über die Levitationsspule schieben, im geöffneten Zustand ist diese somit vollständig frei zugänglich. Die HF-Durchführung besteht aus einer Glasplatte mit zwei Bohrungen für die 12mm durchmessenden HF-Zuleitungen. Durch ein

Glasprisma hindurch kann die Probe zwischen den Zuleitungen im Betrieb beobachtet oder durch eine Videokamera auf Geometrieveränderungen kontrolliert werden (s. Abb. 4.3). Im Abschirmungsrohr der HF-Zuleitung befindet sich eine entsprechende Aussparung.

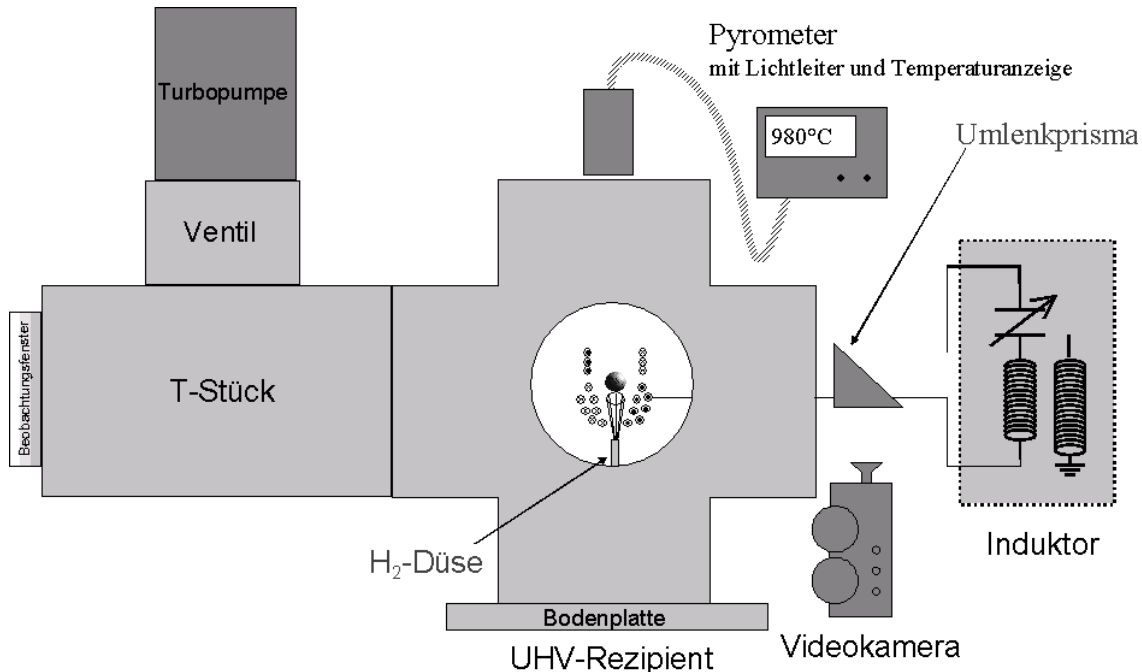


Abbildung 4.3: *Schematischer Aufbau des Rezipienten.* Der gesamte Rezipient läßt sich auf einer Schiene von der Spule wegbewegen, um diese vollständig freizugeben. In der Bodenplatte sind Vakuummeßgerät und Gasversorgung untergebracht, der Gasauslaß befindet sich im oberen Verschluß. Die Probe kann während des Betriebes mit einer Videokamera aufgezeichnet werden, um eventuelle Geometrieveränderungen zu überwachen.

Von oben kann durch ein Quarzglasfenster die Temperatur mittels eines Pyrometers gemessen werden. Über ein CF100-T-Stück mit angesetztem Schieberventil<sup>3</sup> ist seitlich eine Turbomolekularpumpe<sup>4</sup> mit nachgeschalteter Vorpumpe angesetzt.

Das T-Stück erlaubt die Beobachtung der Probe durch ein Fenster in Geradeausrichtung. Die noch freien seitlichen Öffnungen stehen für verschiedene Meßeinrichtungen zur Verfügung. Unten befinden sich in einer Bodenplatte ein Vakuummeßgerät<sup>5</sup> und die Anschlüsse zur Gasversorgung. Da der Betrieb unter Wasserstoffatmosphäre erfolgt, ist die Anlage mit ihren Fenstern nicht nur für Vakuum (Enddruck  $10^{-6}$  mbar), sondern auch für Überdruck (3bar absolut) ausgelegt.

<sup>3</sup>VAT

<sup>4</sup>Typ Pfeiffer TMU-260 mit 260l/s ( $N_2$ ) Saugleistung

<sup>5</sup>Ionisationsvakuummeter, Balzer

## Die Gasversorgung

Um die heterogene Keimbildung weiter zu unterdrücken, empfiehlt sich die Verwendung einer reduzierenden Atmosphäre [Pla94]. Aus diesem Grund wird der Rezipient mit Wasserstoff (Reinheit besser als 99.9999%) geflutet.

Zu diesem Zweck befinden sich zwei Einlaßöffnungen in der Bodenplatte. Die erste dient dem schnellen Fluten nach dem Abpumpen und wird durch ein manuelles Ventil verschlossen. Durch die zweite führt ein Kupferrohr, an dem eine Glasdüse angebracht werden kann. Eine Mimik erlaubt die Verstellung in XYZ-Richtung. Ein durch ein Magnetventil gesteuerter Gasstrom erlaubt die Kühlung der Probe während des Betriebes durch forcierte Konvektion. Das Gas aus der Druckflasche wird vor dem Einlaß durch eine Oxisorb-Patrone gefiltert.

Am Gasauslaß im Deckel besteht ebenfalls die Möglichkeit des schnellen Öffnens durch eine manuelles Ventil oder der feinen Dosierung mittels eines Magnetventils.

Das H<sub>2</sub>-Gas dient, auch in stehender Atmosphäre, neben der Reduktion von Oxiden auf der Probenoberfläche gleichzeitig dem Wärmeabtransport durch lokale Konvektion. Während des Betriebes hat sich eine Atmosphäre von 1.5bar (absolut) bewährt.

## Das äußere Magnetfeld

Das externe Magnetfeld für die Magnetisierungsmessungen wird durch ein Helmholtz-Spulenpaar erzeugt. Die Feldachse ist horizontal und dabei senkrecht zu den HF-Zuleitungen. Die Spulen bestehen aus 7 Lagen à 11 Windungen lackierten Kupferdrahtes mit 2.8mm Durchmesser. Um die Spulen herum befindet sich eine Messingkapsel, die die Wasserkühlung ermöglicht.

Bei einem Maximalstrom von 180A liefert diese Anordnung am Probenort 65mT. Die Feldinhomogenität über ein Volumen mit 1cm Kantenlänge um die Levitations-spule ist kleiner 5mT/m.

## 4.2 Die Datenerfassung

Der HF-Leistungsverstärker stellt Signale zur Kontrolle der abgegebenen HF-Leistung (Vorlauf) und der reflektierten Leistung (Rücklauf) zur Verfügung. Der Rücklauf ist dabei ein Maß für die Impedanzanpassung und eignet sich sehr gut zur Überwachung. Wegen der hohen Güte des sekundärseitigen Schwingkreises im Induktor bedeuten geometrische Änderungen, eventuelle Überschläge oder Kurzschlüsse einen sofortigen Anstieg des Rücklaufes.

Die Temperatur wird mit einem Quotientenpyrometer<sup>6</sup> mit einem Meßbereich von 750°C–1500°C gemessen. Der Meßfleck der externen Optik hat einen Durchmesser von 0.8mm bei 200mm Brennweite. Zur exakten Positionierung steht der Linsenkopf in einem Dreibein auf einem XY-Verschiebetisch auf dem Deckel des Rezipienten. Das Signal wird über eine Monolichtleitfaser zur Elektronik geleitet.

Gemessen wird bei den Wellenlängen 950µm und 1050µm durch zwei Si-Detektoren, die zur Temperaturstabilisierung in Sandwich-Technik ausgeführt sind, mit entsprechenden Filtern. Die Elektronik liefert die addierten Intensitäten als Spannungssignal (0..2V) und ein nach Linearisierung der Temperatur proportionales Stromsignal (0..20mA). Da teilweise schnelle Abkühlraten erwünscht waren, wurde die zwischen 10ms und 1s wählbare Integrationszeit für alle Messungen auf 10ms eingestellt.

Für die Messungen am magnetischen Phasenübergang ist eine möglichst präzise Temperaturerfassung notwendig. Der Hersteller gibt eine absolute Genauigkeit von besser als 1% an, das wären 15K. Allerdings bezieht sich diese Angabe auf den gesamten Betriebsbereich von 0°C..50°C Umgebungstemperatur. In einem klimatisierten Raum mit einer Konstanz besser als 2K liegt die Absolutgenauigkeit bei 3K. Die relative Genauigkeit allerdings kann mit 0.1K angegeben werden und ist somit für die magnetischen Messungen ausreichend.

Weitere Meßgeräte, die in unmittelbarem Zusammenhang mit einer Messung stehen, werden im betreffenden Kapitel behandelt.

Die Aufzeichnung aller Daten wird durch einen Personal-Computer (PC) mit eingebauter Analog-Digital-Wandler-Karte (AD-Karte)<sup>7</sup> bewältigt. Es stehen insgesamt 8 Eingangskanäle zur Verfügung, die durch Vorverstärker galvanisch vom PC getrennt sind.

Auf der Karte steht ein AD-Wandler mit einer Auflösung von 16bit und einer Konversionszeit vom 3.3µs zur Verfügung. Die 8 Kanäle werden durch einen Multiplexer nacheinander abgetastet und die Ergebnisse auf dem karteneigenen Pufferspeicher für 1024 Meßwerte abgelegt. Die maximale Summenabtastfrequenz beträgt 100kHz, die Zeittaktung erfolgt durch einen eigenen Quarz mit 10MHz.

Die Messung erfolgt im sogenannten “Burstmode”. Dieser Modus unterscheidet zwei Abtastfrequenzen, zum einen die maximal erreichbare der AD-Elektronik, zum anderen die vom Nutzer gewünschte. Ein Meßzyklus definiert dann das einmalige Abtasten aller gewünschten Kanäle, ergibt also maximal 8 Meßwerte. Während der Nutzer die Wiederholungsrate der Meßzyklen festlegen kann, sorgt die Kartenelektronik dafür, daß in einem Meßzyklus alle gewünschten Kanäle mit maximaler Geschwindigkeit eingelesen werden.

Inklusive der Latenz des Multiplexers liegen so zwischen zwei Meßwerten innerhalb

---

<sup>6</sup>IMPAC ISQ4

<sup>7</sup>Computerboards CIO-DAS 1602/16

eines Zyklus'  $10\mu\text{s}$  Zeitdifferenz. Da die Integrationszeit des Pyrometers bei 10ms liegt, ist eine Zyklusfrequenz von maximal 1kHz sinnvoll. Ein im Burstmode aufgenommener Satz von Meßwerten kann daher als *gleichzeitig* betrachtet werden. Die Kartensteuerung wiederum schreibt den Inhalt des Pufferspeichers direkt in den Hauptspeicher des PCs. Dort können weitere Verarbeitungsschritte wie Visualisierung und permanente Speicherung erfolgen.

Die Möglichkeit des Burstmodes und der karteneigene Pufferspeicher ermöglichen die schnelle Datenaufzeichnung ohne Verluste. Die gewonnenen Daten können anschließend analysiert und ausgewertet werden.

Zur Videoaufzeichnung (vgl. Abb. 4.3) wird eine digitale Videokamera<sup>8</sup> mit einer Rate von 25 Vollbildern pro Sekunde verwendet. Dies erlaubt die Kontrolle auf Positionsänderungen und Deformationen der Probe während des Levitationsexperimentes. Hochfrequente Bewegungen sind dabei als "Vergrößerung" der Probe zu erkennen. Die Aufnahmen wurden mit der PC-gestützten Datenaufnahme durch einen Laserblitz synchronisiert, der auf Videobild und Pyrometersignal zu erkennen ist.

### 4.3 Experimenteller Ablauf

Die Proben werden aus Kobalt- (Reinheit 99.997%, Durchmesser 0.5mm) und Palladiumdraht (Reinheit besser 99.99%, Durchmesser 0.1mm)<sup>9</sup> hergestellt. Der dünnere Palladiumfaden wird dabei um eine Stück Kobalt gewickelt und im Ultraschallbad gereinigt. Typischerweise werden dabei Proben mit einer Masse von 9.5mg-11.5mg verwendet.

Vor Experimentbeginn wird der Rezipient innen mit Ethanol von schwer flüchtigen Kohlenwasserstoffen gereinigt. Die Levitationsspule wird in einem chemischen Bad (je ein Drittel aus Orthophosphorsäure 65%ig, Eisessig 98%ig und Schwefelsäure 65%ig) bei 80°C poliert. Nach Einbau der Spule wird die Probe in den konischen Bereich gelegt. Anschließend wird auf  $10^{-6}$ mbar abgepumpt. Sobald mit Wasserstoffgas geflutet wurde, kann die Probe levitiert werden. Dabei wird die Kombination aus den beiden Drähten in situ legiert.

Abbildung 4.4 zeigt ein typisches Temperaturprotokoll. Das Ende des Aufschmelzens, gekennzeichnet durch die Liquidustemperatur, eignet sich zur Kalibrierung des Pyrometers. Das Emissivitätsverhältnis wird derart eingestellt, daß die angezeigte Temperatur mit der Liquidustemperatur übereinstimmt; bei  $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$   $T_{(l)} = 1337^\circ\text{C} = 1600\text{K}$ .

---

<sup>8</sup>Sony DCR-TRV7E

<sup>9</sup>beides Johnson Matthey

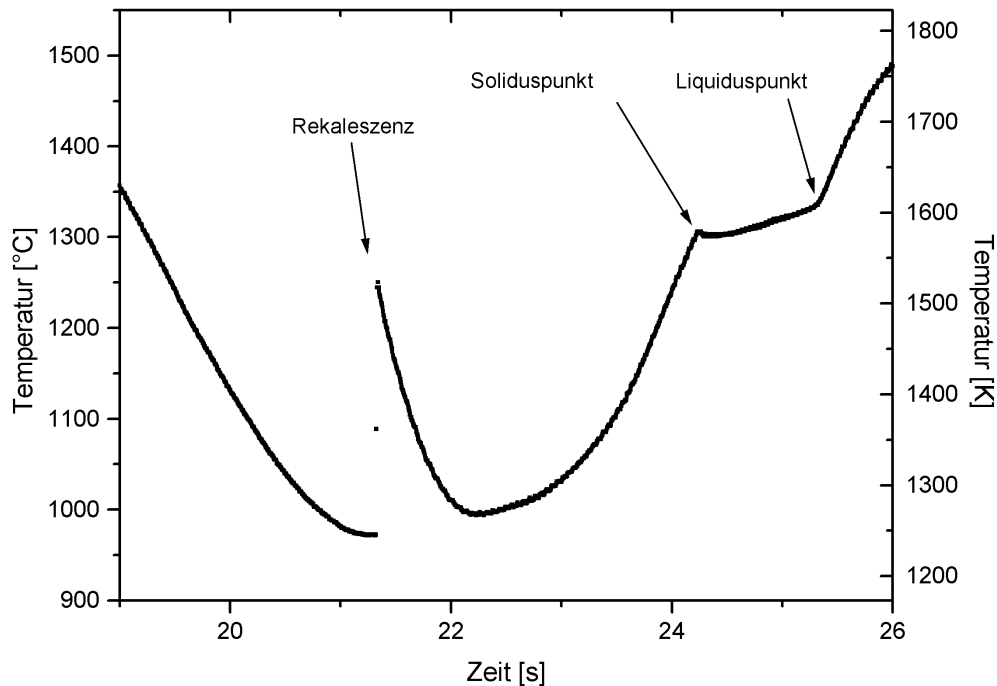


Abbildung 4.4: *Typisches Temperaturprotokoll.* Der Sprunghafte Anstieg der Temperatur kennzeichnet die Kristallisation (Rekaleszenz) der Probe: die latente Wärme wird frei. Anschließend folgt das Wiederaufschmelzen, deutlich sind der Beginn der Schmelzphase (Solidustemperatur, der kleine Buckel ist eine Überhitzung der festen Phase) und das Ende (Liquidustemperatur) zu erkennen.

Die sehr plötzliche Freigabe der latenten Wärme im Falle der Kristallisation bietet darüberhinaus eine gute Kontrolle, ob die Probe während der Messung tatsächlich flüssig war.

## 4.4 Die Probenstabilisierung

Trotz der sehr stabilen und ruhigen Schwebeseigenschaften und guten Unterkühlbarkeit in der Mikro-Levitationsanlage stößt man auf eine prinzipielle Grenze. Denn die Theorie der elektromagnetischen Levitation setzt voraus, daß die zu levitierende Probe elektrisch leitend und *nicht ferromagnetisch* sei (vgl. Abschnitt 2.2.1, S. 10).

Jeder Ferromagnet wird im äußeren Magnetfeld in Bereiche dichter Feldlinien gezogen. Dies gilt ebenfalls für ein ferromagnetisches Material nur wenig oberhalb



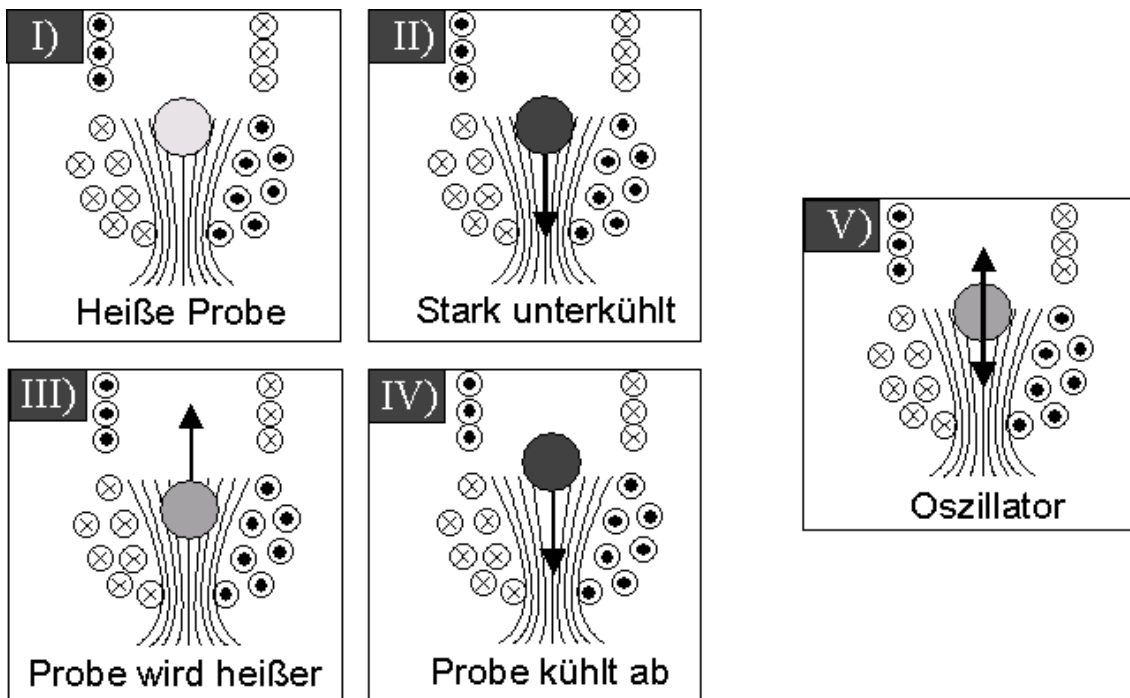


Abbildung 4.5: *Ein thermo-magnetischer Oszillator (V)*. Die heiße Probe schwebt ruhig und stabil in der Levitationsspule (I), die Linien kennzeichnen die Stärke des Magnetfeldes. Nahe der Curie-Temperatur wird die Probe in Bereiche des dichteren Feldes gezogen (II). Dort wieder stärker aufgeheizt wandert sie nach oben (III). Im oberen Bereich der Spule abgekühlt wird sie wieder abwärts gezogen (IV).

der Curie-Temperatur, da hier ein starker Paramagnet vorliegt. Wird nun eine  $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$ -Probe bis in die unmittelbare Nähe des magnetischen Phasenüberganges unterkühlt, so übt das inhomogene Magnetfeld der Levitationsspule eine attraktive Kraft auf die Probe aus: Die Probe wird geringfügig nach unten gezogen. Da dort allerdings die Felddichte höher ist, wird das Material wegen Gl. 2.10 stärker geheizt. Die Probe wird wärmer, die attraktive Kraft verschwindet.

Da der Metalltropfen nun wieder weiter nach oben wandert, kühlt er wieder ab (vgl. Abb. 4.5). Der Prozeß beginnt von neuem: *ein vertikaler Oszillator*.

Wegen der hohen Probertemperatur und des abschirmenden Effektes des HF-Feldes (es dringt nur ca.  $20\mu\text{m}$  in die Probe ein) ist die attraktive Kraft sehr gering. Das führt zu einem langsamen Anschwingen des Oszillators, typischerweise 1-2 Sekunden. Die Frequenz beträgt dabei ca. 15Hz mit einer maximalen Amplitude von 3mm.

Da Proben von 1mm Durchmesser, wie sie hier verwendet werden, sehr rapide abgekühlt werden können, stellt dieses Verhalten keine größere Einschränkung für Kurzzeitmessungen dar. Die makroskopische Magnetisierung mittels modifizierter

Faradaywaage [Res96, Alb96, Grü98] ist daher gut möglich. Auch das in dieser Arbeit verwendete Verfahren der Messung des Dipolfeldes im äußeren Magnetfeld erfährt keine Einschränkungen. Anders jedoch jede Methode, die zur Messung mehr als einige Sekunden bei konstanter Temperatur verlangt. Hier sind mikroskopische Methoden wie Neutronenstreuung, Muon-Spin-Rotation ( $\mu$ SR) oder kalorimetrische Verfahren zu nennen.

Daher wurde eine *Positionsstabilisierung* in die Mikro-Levitationsanlage integriert, die bei Bedarf eingesetzt werden kann.

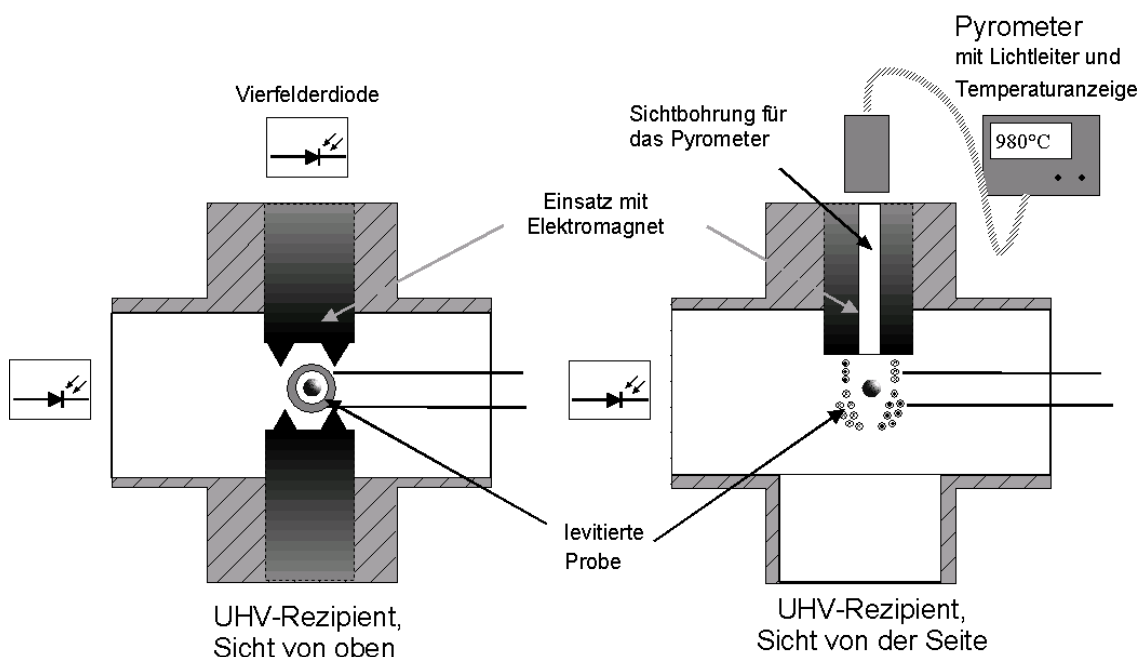


Abbildung 4.6: *Positionierung der Vierfelderdioden und Steuermagneten am Rezipienten.* Der Aufbau ist gezeigt aus der Sicht von oben und der Seite. Jede Abweichung der Probenposition ist als Differenz zwischen den lichtempfindlichen Feldern der Dioden meßbar. Durch entsprechende Verschaltung mit den Elektromagneten über eine Regelstrecke läßt sich die Richtung in allen drei Raumachsen bestimmen und die Abweichung korrigieren.

Diese Einrichtung besteht aus zwei Vierfelder-Dioden, mit denen die Position der Probe beobachtet werden kann. Zu diesem Zweck wird die leuchtende Probe in die Mitte der Dioden abgebildet, Abbildung 4.6 zeigt den Aufbau um den Rezipienten. Jede Positionsabweichung führt zu einer Differenz zwischen den Signalen der einzelnen Diodenfelder. Eine entsprechende Verschaltung der Felder untereinander erlaubt die Richtungsbestimmung der Abweichung.

Nun stellt sich noch die Frage, wie die Korrektur der Position *berührungsfrei* vorgenommen werden kann. Hier bietet sich die magnetische Kraft an. Um die Probe (vgl. Abb. 4.6) herum werden fünf Elektromagnete angebracht. Diese sind not-

wendig, da nur attraktive Kräfte aufgebracht werden können, einer für die vertikale Richtung, jeweils zwei in X- bzw. Y-Richtung. Die Versorgung erfolgt einzeln für jeden Magneten durch fernsteuerbare Netzgeräte mit einem Maximalstrom von 10A bei 32V<sup>10</sup>. Die Magnete erzeugen ein maximales Feld von 10mT am Probenort. Bei Auslenkung der Probe von der Soll-Position kann mit diesen Elektromagneten gegengesteuert werden.

Die Verbindung zwischen den Detektoren und den Steuerelementen bildet eine autonome Einsteckkarte für den PC<sup>11</sup>. Diese Karte besitzt einen eigenen Prozessor mit 32kB RAM und vorprogrammierte Regelalgorithmen. Die Signale der Dioden werden über einen auf der Karte befindlichen Analog-Digital-Wandler eingelesen, die Netzgeräte werden über einen Digital-Analog-Wandler angesprochen. Jede Raumrichtung belegt einen Kanal, die Rechengeschwindigkeit läßt eine maximale Regel­frequenz von 1kHz zu. Da dies deutlich über der Oszillationsfrequenz der Probe liegt, läßt sich die Schwingung gut ausregeln.

Zwar ist es gelungen, mit dieser Maßnahme die Probenoszillationen zu unterdrücken, allerdings sei nochmals explizit darauf hingewiesen, daß diese Regelung ein variables, externes inhomogenes Magnetfeld von bis zu 10mT Stärke erzeugt. Methoden, die eine hohe Konstanz des umgebenden Feldes verlangen, können daher mit dieser Regelung nicht kombiniert werden.

---

<sup>10</sup>E&A PS3032/10 REM

<sup>11</sup>Micro32, Kerber Electronic

# Kapitel 5

## Wärmekapazität

Eine der thermodynamischen Kenngrößen ist die spezifische Wärmekapazität. Der magnetische Beitrag  $c_H$  aus Gleichung 3.17 weist beim Überschreiten der Curie-Temperatur ein Maximum auf.

Üblicherweise werden Proben in Tiegel mittels der adiabatischen Kalorimetrie vermessen, bei der die Erfassung der benötigten Energie zum Aufheizen außerordentlich einfach ist. Diese Methoden liefern somit auch sehr gute absolute Werte für die spezifische Wärme.

### 5.1 Modulationskalorimetrie

Das Verfahren der elektromagnetischen Levitation und die Notwendigkeit einer äußerst sauberen Umgebung verlangen allerdings einen anderen Weg.

Die Idee der *Modulationskalorimetrie*<sup>1</sup> geht zurück auf O. M. CORBINO, der 1910 erstmals die spezifische Wärme von Metallen bei hohen Temperaturen vermessen hat [Cor10].

Die spezifische Wärmekapazität  $c_H$  als zweite partielle Ableitung der freien Enthalpie nach der Temperatur gibt das Verhältnis aus zugeführter Energie  $\Delta W$  und der daraus resultierenden Temperaturänderung  $\Delta T$  wieder

$$c_H = -T \left( \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_H = \frac{\Delta W}{\Delta T} \quad (5.1)$$

Eine Modulation der auf eine Probe einwirkenden Heizleistung führt zu einer ebenso modulierten Temperaturantwort. Im Falle der elektromagnetischen Levitation kann dem HF-Signal eine geringfügige Amplitudenmodulation aufgeprägt werden. Die pyrometrisch erfaßte Temperatur ermöglicht die Berechnung der Wärmekapazität.

---

<sup>1</sup>Im englischen Sprachraum hat sich seit Mitte der 60er Jahre der Begriff "AC calorimetry" eingebürgert.

Ein solches Experiment wurde 1993 erstmals an einer Levitationsanlage von R. K. WUNDERLICH, H.-J. FECHT und R. WILLNECKER erfolgreich durchgeführt [WFW93].

In der hier eingesetzten Anlage stehen der zeitlich variierenden Heizleistung  $P(t)$  der Wärmeverlust durch Abstrahlung und Konvektion gegenüber. Aus der Zeit bis zur Einstellung eines neuen Gleichgewichts bei plötzlicher Änderung der Heizleistung läßt sich die externe Relaxationszeit  $\tau_1$  bestimmen.

Innerhalb der Probe spielt der Wärmeausgleich über das Probenvolumen eine wichtige Rolle, die zugehörige Relaxationszeit wird mit  $\tau_2$  bezeichnet und ist ein Maß für die Temperaturinhomogenität innerhalb der Probe.

Aus [WFW93] erhält man für den Probenradius  $r$  die Zusammenhänge

$$\tau_1 \propto c_H \cdot r \quad (5.2)$$

$$\tau_2 \propto c_H \cdot r^2 \quad (5.3)$$

Typische Werte für metallische Proben mit  $r = 6 - 10\text{mm}$  sind  $\tau_1 = 30 - 80\text{s}$  und  $\tau_2 = 0.10 - 0.3\text{s}$  [FW94, Li94]. Bei sehr kleinen Modulationsfrequenzen  $f$  wird die Temperaturantwort durch  $\tau_1$  bestimmt – es findet ein erheblicher Wärmeaustausch mit der Umgebung statt, bei hohen Frequenzen durch  $\tau_2$ , d.h. der Temperatureausgleich innerhalb der Probe ist ungenügend. Adiabatische Bedingungen findet man vor, falls gilt [WLJF97]

$$\frac{\omega\tau_1}{10} > 1 > 10 \cdot \omega\tau_2 \quad \text{mit } \omega = 2\pi f \quad (5.4)$$

Daraus ergeben sich mögliche Modulationsfrequenzen von etwa 0.07Hz und ein Temperaturgradient von 2K [Li94]. Da in der Mikro-Levitation wesentlich kleinere Proben verwendet werden, können höhere Frequenzen gewählt und somit Meßzeiten erheblich verkürzt werden. Da  $\tau_2 \propto r^2$  ergibt sich gleichzeitig die deutliche Reduktion der Temperaturinhomogenität innerhalb der Probe.

## 5.2 Ergebnisse

Die eingestrahelte HF-Leistung  $P_0$  wurde mit einer Frequenz von 0.7Hz um 1% in ihrer Amplitude moduliert. Abbildung 5.1 zeigt die Temperaturamplitude  $\Delta T$  für verschiedene Basistemperaturen  $T_0$ . Da bei Annäherung an die Curie-Temperatur die Wärmekapazität der Probe steigt, wird die Amplitude kleiner.

Für die quantitative Auswertung wurde bei verschiedenen Basisleistungen  $P_0$  die Amplitude moduliert. Aus der sich ergebenden Temperaturamplitude und der Leistungsvariation  $\Delta P$  läßt sich die Wärmekapazität berechnen

$$c_H = \frac{\Delta P}{\Delta T} \quad (5.5)$$

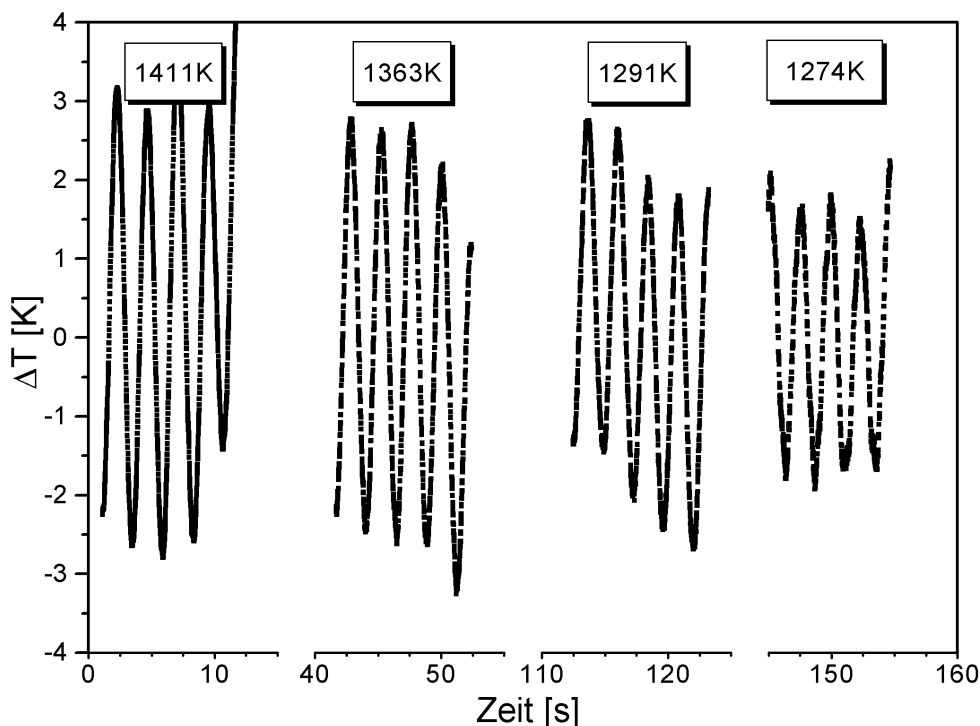


Abbildung 5.1: *Prinzip der Modulationskalorimetrie.* Aufgetragen ist die Temperatur  $\Delta T$  gegen die Zeit. Mit fortschreitender Zeit wird die Probe abgekühlt. Da bei Annäherung an den magnetischen Phasenübergang die spezifische Wärmekapazität steigt, sinkt die Amplitude  $\Delta T$ .

Solche Messungen wurden für festes und flüssiges  $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$  durchgeführt, die in Abbildung 5.2 dargestellt sind. Mit Hilfe bekannter spezifischer Wärmen bei hoher Temperatur [WGW96] wurde eine absolute Kalibrierung durchgeführt.

Aus der Position des Maximums von  $c_H$  läßt sich für festes  $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$  die ferromagnetische Curie-Temperatur  $T_C = 1270 \pm 1\text{K}$  bestimmen. Der Fehler berücksichtigt allerdings nur die statistischen Schwankungen innerhalb dieser Messung. Absolut gesehen beträgt der Fehler aus der Kalibrierung des Pyrometers an der Solidustemperatur  $T_s$   $\Delta T = \pm 8\text{K}$ . Wegen eines sehr breiten Überganges gestaltete sich die nachträgliche Temperaturkorrektur dieser Messung am protokollierten Temperaturprofil sehr schwierig, und man erhält einen ungewöhnlich großen Fehler.

Auch die spezifische Wärme der flüssigen Phase zeigt den für einen magnetischen Phasenübergang charakteristischen Anstieg. Jedoch war die erreichte minimale Temperatur  $T_u = 1265\text{K}$  noch nicht ausreichend, um die kritische Temperatur zu unterschreiten.

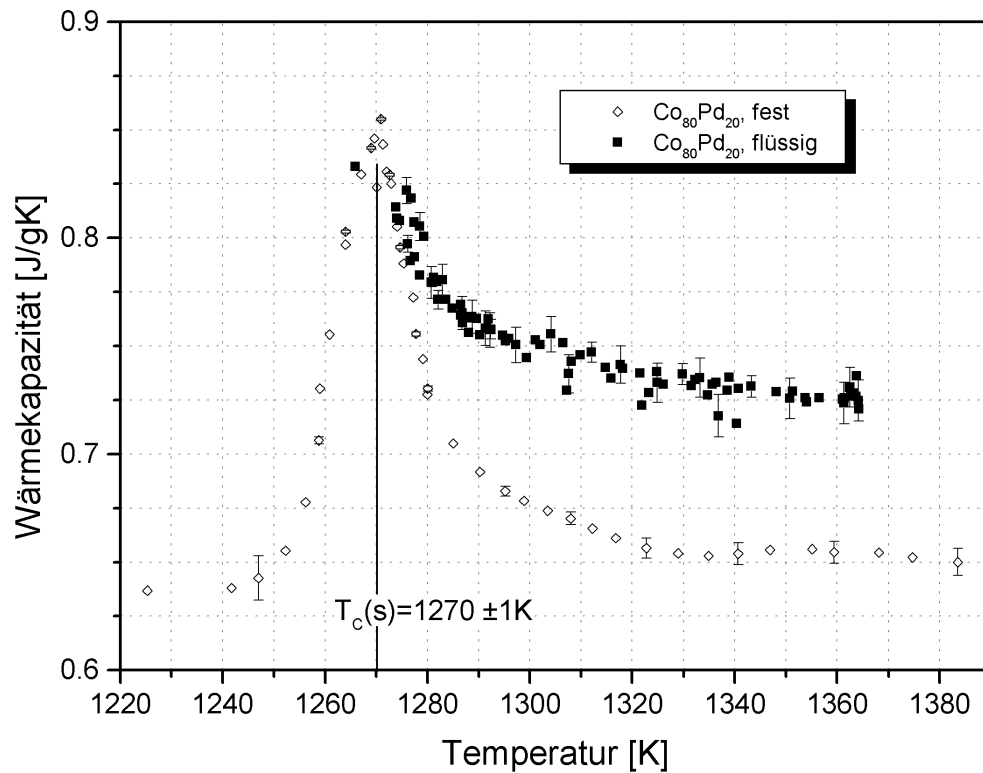


Abbildung 5.2: *Spezifische Wärmekapazität  $c_H$  aufgetragen gegen die Temperatur ohne äußeres Feld.* Die Darstellung enthält die Ergebnisse für festes und flüssiges  $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$ . Für die feste Legierung ergibt sich die Curie-Temperatur  $T_C(s) = 1270 \pm 1K$ .

Die in Abbildung 5.2 eingezeichneten Fehlerbalken beziehen sich ausschließlich auf die statistische Unsicherheit der Einzelmessung. Die mit der absoluten Kalibrierung der  $c_H$ -Achse verbundene Unsicherheit ist mit  $\Delta c_H(Kal) = \pm 0.03$  deutlich größer, verschiebt aber lediglich den kompletten Datensatz.

Die eingekoppelte Leistung hängt nach Gleichung 2.10 und A.2 vom spezifischen Widerstand  $\rho$  ab

$$P_L \propto \sqrt{\rho}$$

Bei Annäherung an  $T_C$  wird ebenfalls ein Anstieg von  $\rho$  beobachtet [LEpub]. Da dies die bei der elektromagnetischen Levitation in der Probe deponierte Leistung erhöht, wäre ein Anstieg der Temperatur zu erwarten. Offensichtlich ist dieser Beitrag im Verhältnis zur Wärmekapazität zu vernachlässigen.

# Kapitel 6

## Magnetisierung

In realen Ferromagneten findet in der Regel ein Zerfall in geordnete Bereiche statt (Domänenstruktur, vgl. S. 32). Aus diesem Grunde ist die Magnetisierung eines solchen Materials makroskopisch ohne ein externes Magnetfeld nicht zugänglich. Oberhalb der Übergangstemperatur  $T_C$  liegt nur noch paramagnetisches Verhalten vor.

Dies macht für makroskopische Messungen die Verwendung äußerer Magnetfelder notwendig, Meßgröße ist dann die Reaktion des Ferromagneten auf diesen externen Einfluß.

### 6.1 Die modifizierte Faradaywaage

Jeder Ferromagnet wird in ein inhomogenes Magnetfeld hineingezogen, diese Tatsache macht man sich bei der Faradaywaage zu nutze.

#### 6.1.1 Das Meßprinzip

Das Faraday-Prinzip besagt, daß die Kraft  $F_z$  in  $z$ -Richtung auf eine Probe im äußeren Feld  $H_z$

$$F_z \propto \chi \cdot H_z \frac{\partial H}{\partial z} \quad (6.1)$$

ist. In der Regel wird ein starkes, inhomogenes Magnetfeld eines Elektromagneten verwendet und die an der Probe wirkende Kraft direkt gemessen (s. Abb. 6.1). Wegen des berührungslosen Schwebeverfahrens, das hier verwendet wird, kann diese Methode so nicht angewendet werden.

Aus diesem Grunde wurde eine modifizierte Faraday-Waage entwickelt [Res96]. Die Elektromagneten werden durch Permanentmagneten ersetzt und diese an einem



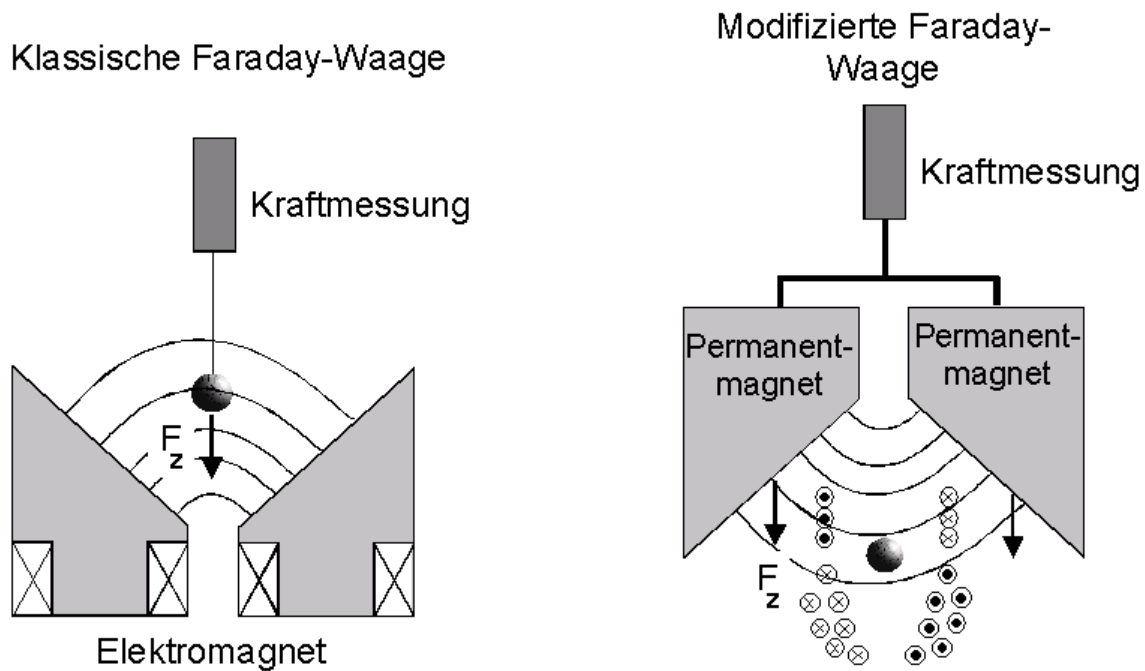


Abbildung 6.1: Messung der Suszeptibilität nach dem Faraday-Prinzip. In der klassischen Faraday-Waage wird die auf eine Probe wirkende Kraft direkt gemessen. Für berührungsfreie Verfahren eignet sich die Messung an der Waage bei fixierter Probenposition.

Waagebalken befestigt. Das Feld am Probenort variiert dabei je nach Position zwischen 5-20mT. So kann die wirkende Kraft gemäß *actio = reactio* an den Magneten gemessen werden und der Kontakt einer Halterung zur Probe wird überflüssig. Die Probe selbst ist dabei im Levitationsfeld der Spule fixiert.

Um statische Verhältnisse zu gewährleisten, wird eine Bewegung des Waagebalkens kompensiert. Zu diesem Zweck befindet sich am Balken ein Strahlteiler wie in Abbildung 6.2 gezeigt. Der darauf scheinende Laserstrahl wird je nach Auslenkung mehr auf die eine oder andere Photodiode abgebildet. Eine nachgeschaltete Regel-elektronik kann aus der Differenz einen entsprechenden Kompensationsstrom  $I_{Komp}$  errechnen und zum Ausgleich durch die Kompensationsspule fließen lassen.

Eine Stromänderung in der Kompensationsspule erzeugt das gleiche Magnetfeld wie es zur Auslenkung des Waagebalkens notwendig ist. Verändert die Probe nun ihre Suszeptibilität, z. B. bei Temperaturerhöhung, so ist die Stromänderung  $\Delta I_{Komp}$  direkt proportional zu  $\Delta F_z$ , es gilt somit

$$\Delta I_{Komp} \propto \Delta \chi \quad (6.2)$$

Die modifizierte Faraday-Waage wird durch einen Einschub vom Vakuum des Rezipienten getrennt. Dabei wurde Wert darauf gelegt, sowohl eine gute HF-Abschirmung als auch eine möglichst nahe Position zur Probe zu gewährleisten.

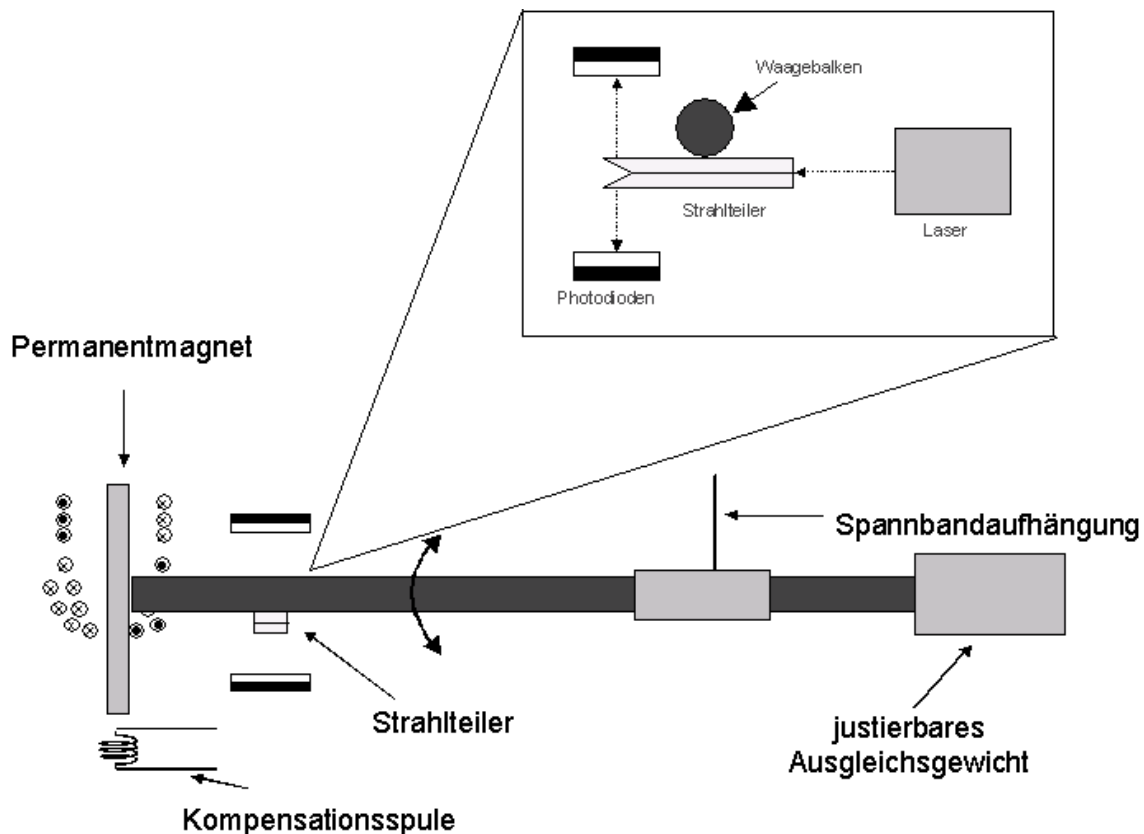


Abbildung 6.2: Schematische Zeichnung der modifizierten Faraday-Waage. Die Auslenkung des Balkens wird mit dem Strahlteiler registriert und über einen Regelkreis mit der Kompensationsspule ausgeglichen. Der fließende Strom ist proportional zur Suszeptibilität.

Daher besteht der Einschub bis auf den eigentlichen Vakuumflansch aus Kupfer und umfaßt die Spule mit Probe wie eine Zange. Nach außen hin werden die Waage und Elektronik durch eine Aluminiumkapsel vor Störstrahlung und Luftbewegungen geschützt.

### 6.1.2 Empfindlichkeit der Waage

Die Empfindlichkeit der Waage wurde mit kleinen Gewichten von einigen wenigen mg Masse gemessen. Die Periodendauer einer Schwingung betrug dabei 7s.

Die stärkste Unsicherheit bei dieser Angabe liegt in der Genauigkeit der Testgewichte. Abbildung 6.3 enthält die Ergebnisse dieser Messung. Aufgetragen wurde der Kompensationsstrom gegen die Masse der Gewichte, die auf dem Permanentmagneten abgelegt wurden. Erkennbar ist die gute Linearität über den gesamten Meßbereich, aus einer gewichteten linearen Regression erhält man eine Empfindlichkeit von  $4.8 \pm 0.3 \frac{\text{mA}}{\mu\text{N}}$

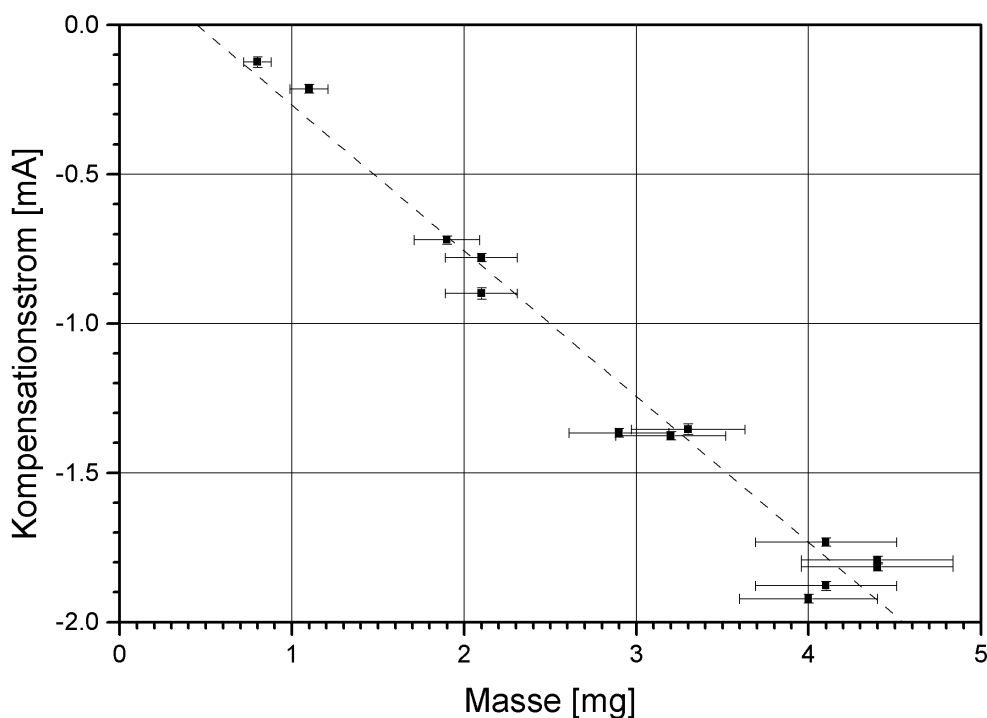


Abbildung 6.3: *Empfindlichkeit der Faraday-Waage.* Für verschiedene aufgelegte Massen wurde der Kompenstrationsstrom gemessen. Die Empfindlichkeit ergibt sich aus einer gewichteten linearen Regression zu  $4.8 \frac{\text{mA}}{\mu\text{N}}$ .

### 6.1.3 Ergebnisse

Mit dieser modifizierten Faraday-Waage wurden Messungen an festem und flüssigem  $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$ , sowie reinem, festem Kobalt durchgeführt.

Das Feld am Probenort betrug dabei  $\mu_0 H = 15.6 \text{mT}$  bei einem Gradienten von  $0.6 \frac{\text{T}}{\text{m}}$ . Da feste Proben meist keine ideale Kugelform besitzen, wirkt in der Levitationsspule ein Drehmoment, das zu erheblichen Bewegungen führt. Daher wurde für die Festmessungen ein Tiegel in die Spule eingesetzt, um eine ruhige Lage der Probe zu garantieren.

Da während der Messung der Feldgradient wegen der Kompensationseinrichtung konstant bleibt, ist mit Gleichung 3.18 die Magnetisierung direkt proportional zur Suszeptibilität.

In Abbildung 6.4 wurde für die festen Materialien die gemessene Magnetisierung gegen die Temperatur aufgetragen. Deutlich ist der schnelle Anstieg mit fallender Temperatur für festes Kobalt und  $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$  zu sehen.

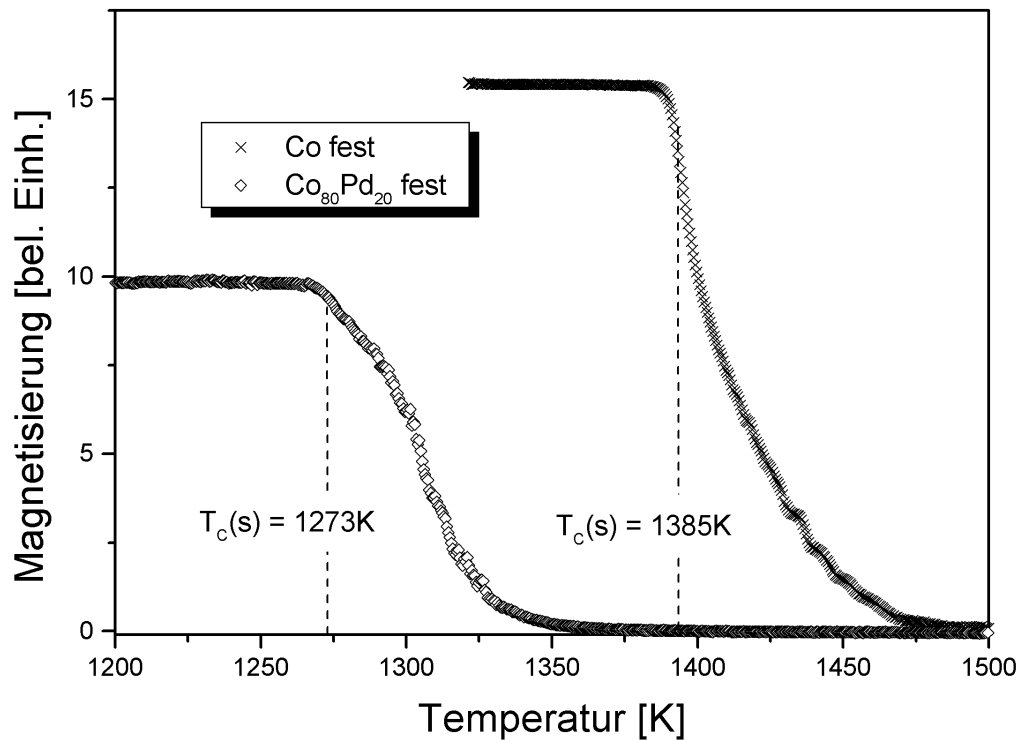


Abbildung 6.4: Messung der Magnetisierung mit der modifizierten Faraday-Waage an festem Kobalt und  $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$ , aufgetragen gegen die Temperatur. Mit sinkender Temperatur steigt die Magnetisierung deutlich an. Unterhalb der Übergangstemperatur  $T_C$  (gestrichelte Linien) ist das Abknicken auf einen konstanten Wert erkennbar: der *Kink-Point*.

Unterhalb der magnetischen Übergangstemperatur – für die festen Phasen als gestrichelte Linien eingezeichnet – ist das Abknicken auf einen temperaturunabhängigen Wert zu erkennen: Dieses wird als *Kink-Point* bezeichnet.

Dieses Verhalten ist typisch für ferromagnetische Substanzen [RK67] und hat seine Ursache in der Minimierung der Streufeldenergie durch Ausbildung von Domänen.

Sobald bei fallender Temperatur die spontane Magnetisierung  $M_S$  einer ferromagnetischen Substanz deutlich stärker wird als das extern angelegte Feld, wird das Streufeld an der Probenoberfläche durch die entstehende Domänenstruktur vollständig kompensiert. Bei makroskopischen Messungen wie mit einer Faraday-Waage wird immer das Streufeld der Probe gemessen. Eine weitere Absenkung der Temperatur führt zwar zu einem weiteren Anstieg von  $M_S$ , ist aber in makroskopischen Messungen nicht sichtbar, da das Streufeld keine Änderung mehr erfährt.

Das Abknicken ist somit ein eindeutiger Hinweis auf das Erreichen der ferromagne-

tischen Phase.

An den Daten in Abbildung 6.4 ist die Krümmung der Kurve für festes  $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$  auffällig verschieden von der des Kobalts. Dieser aufwärts-konvexe Verlauf ist ein Artefakt der Messung. Mit Hilfe der Videobeobachtung konnte eine leichte Probenbewegung während der Messung trotz der Auflage auf einem Tiegel festgestellt werden. Diese führte zu dem seltsamen Meßergebnis, ist aber hier nicht weiter von Belang.

Die gleiche Messung wurde an einer flüssig-unterkühlten  $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$ -Probe durchgeführt. In Abbildung 6.5 wurde die gemessene Magnetisierung gegen die Temperatur aufgetragen, auch hier ist ein deutlicher Anstieg erkennbar.

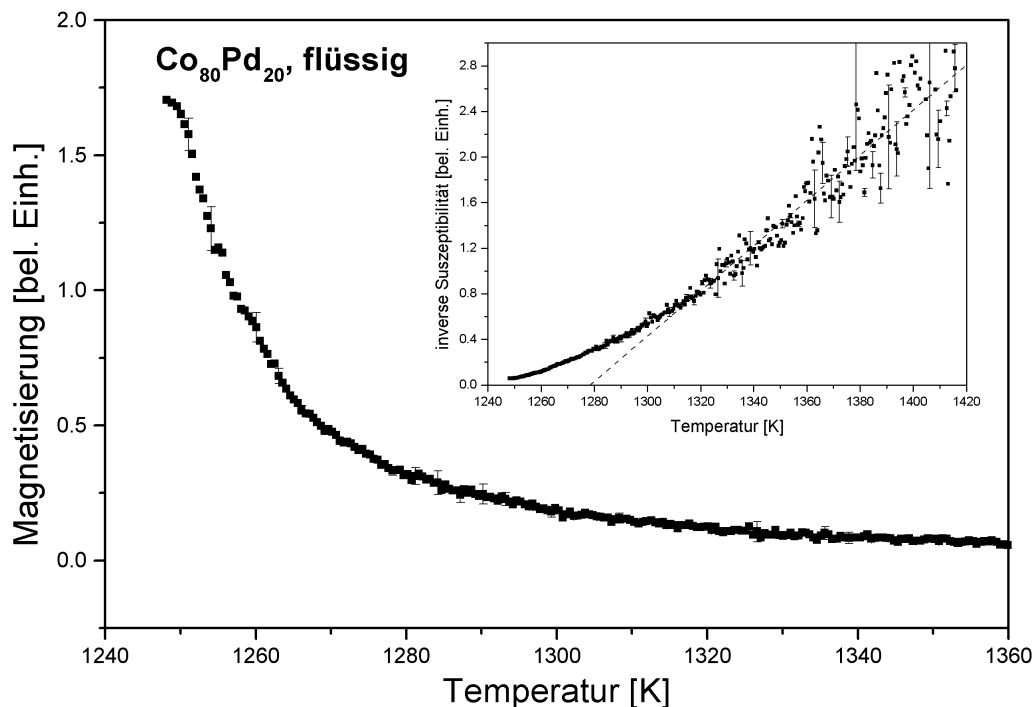


Abbildung 6.5: Die Magnetisierung einer flüssig-unterkühlten  $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$ -Probe, im Inset die inverse Suszeptibilität aufgetragen gegen die Temperatur. Wie bei den klassischen Ferromagneten ist ein plötzlicher Anstieg der Magnetisierung mit sinkender Temperatur zu erkennen. Der Kink-Point kennzeichnet das Erreichen der ferromagnetischen Phase. Die inverse Suszeptibilität erlaubt im Hochtemperaturbereich die Anpassung eines Curie-Weiss-Gesetzes mit der paramagnetischen Curie-Temperatur  $\Theta = 1280 \pm 15\text{K}$ . Zu tieferen Temperaturen hin ist eine Abweichung an der nach unten konvexen Krümmung erkennbar.

Analog zum Verhalten der beiden festen Ferromagneten deutet das Abknicken – der

Kink-Point – eindeutig das Erreichen der ferromagnetischen Phase an. Da hierfür die Minimierung des Streufeldes verantwortlich ist, muß auch in der Schmelze ein Domänenstruktur auftreten, deren Aussehen der weiteren Untersuchung bedarf.

Der Abschluß der Messung, d.h. das untere Limit der erreichten Temperatur, lag bei etwa 1245K. Dies entspricht einer Unterkühlung von  $\Delta T = 365\text{K}$ . Ab dieser Temperatur war eine weitere Abkühlung nicht mehr möglich, da die Probenoszillationen (vgl. S. 66), bedingt durch die Levitationstechnik, zu stark wurden.

Die Auftragung der inversen Suszeptibilität (s. Insert in Abb. 6.5) läßt im oberen Temperaturbereich einen Verlauf gemäß dem Curie-Weiss-Gesetz Gl. 3.10 erkennen. Mit weiter sinkender Temperatur macht sich deutlich die Abweichung von diesem Verlauf bemerkbar, die Meßkurve ist nach unten konvex gekrümmt.

Aus dem Hochtemperaturbereich läßt sich die paramagnetische Curie-Temperatur  $\Theta$  extrapolieren, eine gewichtete lineare Anpassung (gestrichelte Linie in Abb. 6.5) ergibt  $\Theta = 1280 \pm 15\text{K}$ .

Da das externe Feld, das auf die Probe wirkt, klein ist, kann die ferromagnetische Curie-Temperatur nach Gleichung 3.24 bestimmt werden.

Abbildung 6.6 zeigt die Auftragung von  $\left(\chi \cdot \frac{d(\chi^{-1})}{dT}\right)^{-1}$  gegen die Temperatur. Man erhält eine Gerade. Die gewichtete lineare Regression ergibt für die ferromagnetische Curie-Temperatur der flüssigen Phase von  $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$   $T_C = 1251 \pm 0.3\text{K}$ .

Nicht beachtet bei der Fehlerbetrachtung wurde die Unsicherheit aus der absoluten Kalibrierung des Pyrometers an der Liquidustemperatur. Dieser beträgt  $\pm 3\text{K}$ , es sei aber explizit darauf hingewiesen, daß dieser Fehler lediglich alle Ergebnisse systematisch verschiebt.

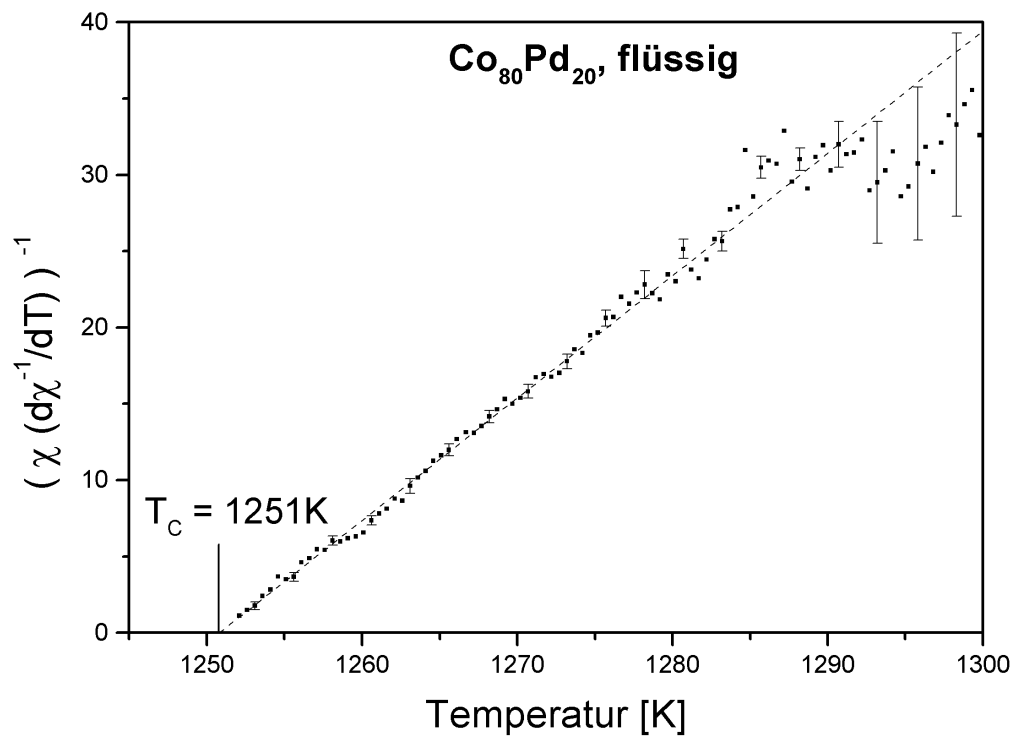


Abbildung 6.6: Bestimmung der ferromagnetischen Curie-Temperatur.  $(\chi \cdot \frac{d(\chi^{-1})}{dT})^{-1}$  ist gegen die Temperatur aufgetragen. Die gewichtete lineare Regression an die Meßergebnisse ergibt  $T_C = 1251 \pm 0.3\text{K}$ .

## 6.2 Die Förstersonde

Mit Hilfe der Faraday-Waage konnte erstmals das Erreichen der ferromagnetischen Phase einer unterkühlten Metallschmelze gemessen werden. Auch ist es möglich, die ferromagnetische Curie-Temperatur zu bestimmen. Die Feldvariation jedoch genügt nicht, um eine Temperaturabhängigkeit des effektiven kritischen Exponenten  $\gamma(T)$  aus Gleichung 3.23 zu bestimmen.

Um die Methoden des Arrot-Belov-Kouvel-Plots und des modifizierten Arrot-Plots anwenden zu können, sind größere Feldstärken notwendig. Das in der Levitationsanlage integrierte Helmholtz-Spulenpaar kann ein ausreichend starkes Magnetfeld erzeugen, jedoch ist die Messung mit der modifizierten Faraday-Waage wegen der mechanischen Empfindlichkeit und des auf die Permanentmagneten ausgeübten Drehmomentes unmöglich. Ein ausreichend homogenes Magnetfeld um das Volumen des Meßkopfes ist experimentell nur schwierig, wenn überhaupt realisierbar.

Hier bietet sich die Messung des Dipolfeldes der Probe im externen Magnetfeld an. Eine sehr empfindliche Magnetfeldsonde, die außerdem ausreichend klein und schnell ist, steht hierzu mit der *Förstersonde* zur Verfügung.

### 6.2.1 Das Meßprinzip

Ein magnetisches Material im externen Feld erzeugt seinerseits ein Dipolfeld in seiner Umgebung. Auf die kleine Probe  $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$  in der Levitationsanlage bezogen heißt dies, daß eine außerordentlich empfindliche Meßmethode verwendet werden muß, um diese sehr schwache Änderung gegenüber dem deutlich stärkeren externen Feld (bis 65mT) zu registrieren. Die Streustrahlung der HF-Levitation verbietet die Verwendung eines SQUID-Magnetometers oder einer Pickup-Spule in Probennähe.

1936 kamen H. ASCHENBRENNER und G. GOUBAU auf der Suche nach einem empfindlichen Magnetometer mit kurzer Ansprechzeit auf die Idee der Flußmessung in Weicheisen<sup>1</sup> [AG36]. Heute kann ein solches Gerät in kleiner Bauform mit hoher Empfindlichkeit käuflich erworben werden.

Abbildung 6.7 zeigt schematisch den Aufbau einer solchen Sonde. Um einen weichmagnetischen Kern werden zwei Spulen konzentrisch gewickelt, die eine dient als Erregungs-, die andere als Meßspule.

Durch die Erregerspule wird ein Wechselstrom geschickt, derart, daß der Kern entsprechend seiner Hysteresekurve (s. Abb. 3.7) magnetisiert wird. Auf den Kern

---

<sup>1</sup>Die Autoren wollten schnelle Schwankungen des Erdmagnetfeldes registrieren, um deren Auswirkung auf die Ionosphäre zu untersuchen. Im 2. Weltkrieg wurde diese Methode verwendet, um Minen aufzuspüren. Die zugehörigen Geräte wurden von einer Firma "Förster" geliefert, daher der Name *Förstersonde*. Im Englischen ist dieses Gerät als *Flux Gate Sensor* bekannt.



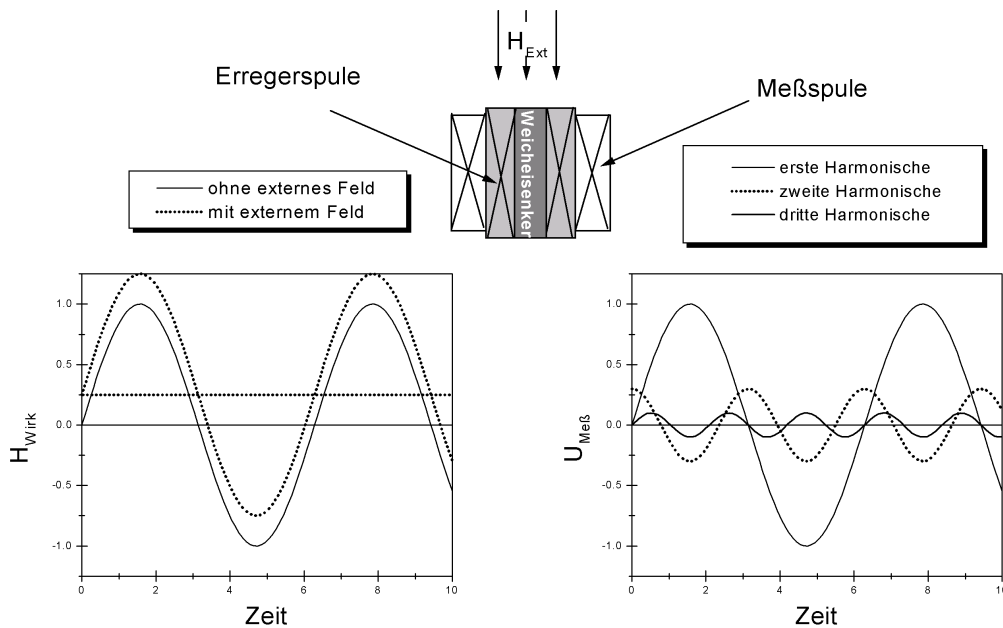


Abbildung 6.7: *Prinzip der Förstersonde.* Um einen weichmagnetischen Kern werden zwei Spulen gewickelt. Durch die innere wird ein Wechselstrom geleitet, der ein Feld  $H_{Erreg}$  erzeugt. Dieses und ein ggf. äußeres Feld  $H_{Ext}$  ergeben das auf den Kern wirkende Magnetfeld  $H_{Wirk}$ , das den Kern entsprechend seiner Hystereseurve (vgl. Abb. 3.7) magnetisiert. Die in der Meßspule induzierte Spannung wird in ihre Harmonischen zerlegt. Die zweite tritt dabei nur auf, wenn ein externes Feld  $H_{Ext} \neq 0$  anliegt, die Amplitude ist diesem direkt proportional.

wirkt damit ein Magnetfeld  $H_{Wirk}$  der Form

$$H_{Wirk} = H_{Ext} + H_{Erreg} = H_{Ext} + H_0 \cdot \sin(\omega t)$$

- $H_{Ext}$ : Äußeres, zu messendes Magnetfeld  
 $H_{Erreg}$ : Wechselfeld der Erregerspule mit Amplitude  $H_0$  und Frequenz  $\omega$

In der Meßspule wird hingegen eine Wechselspannung induziert, die, bedingt durch die Nichtlinearität des weichmagnetischen Kerns, von der Form des eingespeisten sinusförmigen Signals abweicht. Die Fourieranalyse dieses Signals liefert für die zweite Harmonische einen linearen Zusammenhang zwischen  $H_{Ext}$  und der Amplitude. Bei  $H_{Ext} = 0$  verschwindet dieser Anteil völlig; die genaue Rechnung und die Darstellung der Feinheiten des Verfahrens findet sich in [GHZ89].

Die Wahl der Erregungsfrequenz ist dabei beschränkt durch die Ummagnetisierbar-

keit des weichmagnetischen Kerns. Ihrerseits stellt die Frequenz eine obere Schranke der Meßgeschwindigkeit der Sonde dar. Üblicherweise wird noch eine dritte Spule um den Aufbau gewickelt, die ein Gleichfeld erzeugt, das das äußere Feld  $H_{Ext}$  kompensiert, so daß der Arbeitspunkt immer um die Nullage liegt.

### 6.2.2 Der Meßaufbau

Das in dieser Arbeit verwendete Gerät<sup>2</sup> hat eine Erregungsfrequenz von 16kHz, die maximale Meßfrequenz beträgt 1kHz bei einer Empfindlichkeit von 1nT bei  $\pm 2\mu\text{T}$  Maximalausschlag. Die Sonde hat einen Durchmesser von 10mm und eine Länge von 30mm, kann also bequem in den Aufbau integriert werden.

In der Levitationsanlage kann mittels des Helmholtz-Spulenpaares ein maximales Feld von 65mT erzeugt werden. Einem solch starken Feld kann die Förstersonde, die für die Messung des magnetischen Momentes möglichst nah an der Probe plaziert werden sollte, nicht direkt ausgesetzt werden, da das externe Feld den weichmagnetischen Kern magnetisch sättigen würde. Aus diesem Grunde wurde um die Sonde eine Kompensationsspule gewickelt und diese Anordnung mit einem abschirmenden Vakuumeinschub aus Kupfer im Rezipienten plaziert.

Abbildung 6.8 zeigt den Aufbau aus Sicht von oben. Die Kombination aus Förstersonde und Kompensationsspule befindet sich im Zentrum des Helmholtz-Spulenpaares, die Probe in der Levitationsspule ist um etwa 10mm aus der Mitte herausgerückt. Die Feldinhomogenität ist über den Probendurchmesser von ca. 1mm auch hier vernachlässigbar.

Zur Messung auf etwa  $10^{-9}\text{T}$  in einem Feld von  $65 \cdot 10^{-3}\text{T}$  müßten die Stromversorgungen der Magnetspulen eine Stabilität von ca.  $10^{-8}$  aufweisen. Dies ist bautechnisch jedoch nicht zu realisieren. Daher sind Helmholtz-Spulenpaar und Kompensationsspule seriell, aber entgegengesetzt geschaltet. Die Kompensationsspule ist bereits so berechnet, daß ein Ausgleich am Sondenort bis auf einige 100nT vorliegt. Die Feinjustage wird mit Hilfe schraubbarer Abstandshalter an den Helmholtz-Spulen auf nahe 0nT am Sondenort vorgenommen.

Der elektrische Widerstand einer Helmholtz-Spule beträgt etwa  $0.1\Omega$ , somit werden maximal 3.2kW Leistung deponiert, was eine entsprechende Kühlung verlangt. Es hat sich gezeigt, daß dieser Kompensationsaufbau viel zu empfindlich ist, um durch eine Hauskühlanlage oder Leitungswasser versorgt zu werden. Bereits kleinste Druckschwankungen führten wegen der Geometrieänderungen zu erheblichen Ausschlägen des Meßsignals.

Daher wurde ein Überlaufgefäß drei Stockwerke über dem Labor (ca. 15m Höhe) installiert und unter Ausnutzung des hydrostatischen Druckes Kühlwasser zu den

---

<sup>2</sup>S. Mayer Meßtechnik, Hölderlinstr. 6, 46535 Dinslaken

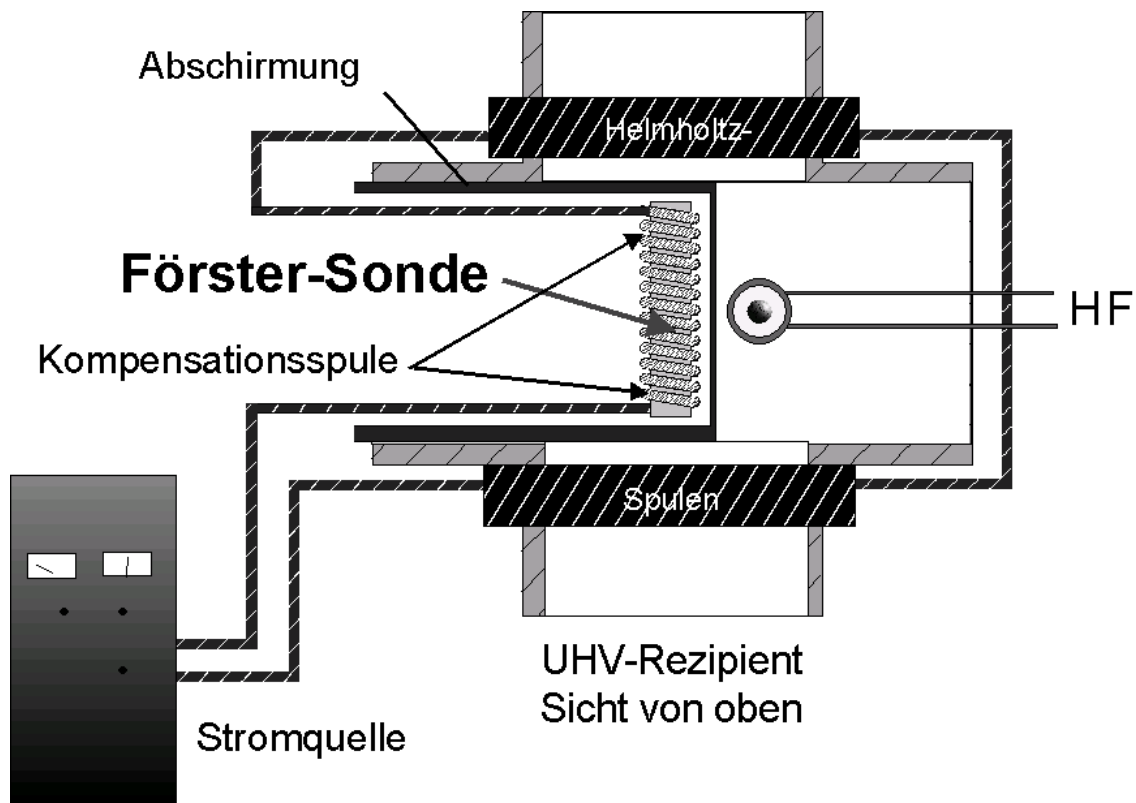


Abbildung 6.8: *Einbau der Förstersonde in die Levitationsanlage.* Um die Sonde wurde eine Feldspule gewickelt, die das Feld der Helmholtz-Spulen kompensiert. Die Serienschaltung der Helmholtz-Spulen und der Kompensationsspule macht den Aufbau unabhängig von Stabilitätsschwankungen der Stromversorgung.

Spulen geleitet. Druckschwankungen sind dann bestimmt durch die Stabilität der Füllhöhe im Überlaufgefäß, die auf besser als 1mm kontrolliert werden kann.

### 6.2.3 Ergebnisse

Die Förstersonde mißt zunächst einfach ein externes Magnetfeld  $B_{Ext}$ . Dieses setzt sich aus dem Feld der Helmholtz-Spulen  $B_{Helmholtz}$ , dem Kompensationsfeld  $B_{Kompensation}$  und dem Dipolfeld der Probe  $B_{Dipol}$  zusammen

$$B_{Ext} = B_{Helmholtz} + B_{Kompensation} + B_{Dipol}$$

Die Kompensationseinrichtung wird so eingestellt, daß gilt

$$B_{Helmholtz} = -B_{Kompensation},$$

womit das gemessene Feld zu

$$B_{Ext} = B_{Dipol}$$

wird. Das magnetische Dipolmoment  $m$  läßt sich unter Kenntnis des Abstandes  $R$  der Sonde zur Probe in senkrechter Richtung zur Dipolachse aus  $B_{Ext}$  berechnen

$$m = \frac{B_{Ext}}{\mu_0} 4\pi R^3 \quad (6.3)$$

Unter der Annahme einer homogen magnetisierten Kugel mit Radius  $r$  erhält man die Magnetisierung  $M$  der Probe

$$M = \frac{3}{4\pi r^3} m = \frac{3B_{Ext}}{\mu_0} \left(\frac{R}{r}\right)^3 \quad (6.4)$$

Bei gegebenem, konstanten Feld wurde für festes Kobalt und  $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$ , sowie an flüssig unterkühltem  $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$  über mehrere Aufheiz- und Abkühlzyklen das Dipolfeld gemessen. Die festen Proben waren dabei in einem Tiegel aus Bornitrid eingeklemmt, um eine stabile Position zu gewährleisten. Die geometrischen Verhältnisse waren für jede Meßserie gleich.

Messungen wurden durchgeführt mit externen Feldern von 0-60mT (ca. 0-180A Helmholtz-Spulenstrom). Die Meßprotokolle wurden anschließend auf Fehler (z.B. Rekaleszenz in der flüssigen Probe, bzw. Probenbewegungen) überprüft und aus den Ergebnissen bei festem Feld in Temperaturintervallen von 0.5K Breite der Mittelwert gebildet.

Abbildung 6.9 zeigt die daraus nach Gleichung 6.4 berechnete Magnetisierung für festes Kobalt und  $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$  in den oberen Bildern. Unten sind die Ergebnisse für flüssig-unterkühltes  $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$  dargestellt.

Im Fall der Flüssigkeit betrug die Änderungsrate der Temperatur etwa  $2 - 5\text{Ks}^{-1}$ , sie wurde von Hand gesteuert. Bei den festen Proben wurde die interne Modulation des Signalgenerators verwendet: sinusförmige Modulation mit 0.02Hz. Bedingt durch diese Signalform findet in der Nähe der Curie-Temperatur eine langsamere Änderung der Temperatur statt.

Vergleicht man die Daten der festen Proben mit denen aus Abbildung 6.4, so fällt der deutlich größere Übergangsbereich in Abbildung 6.9 auf. Die Ursache ist in der beschriebenen Modulation und dem Tiegel zu suchen. Anders als bei der Faraday-Waage wurde hier ein Tiegel verwendet, in dem die Proben eingeklemmt werden konnten, d.h. auch einen engeren Wandkontakt hatten. Bei schnellerer Leistungsänderung im mittleren Bereich einer Sinusschwingung kommt es daher zu Temperaturinhomogenitäten innerhalb der Probe: der Übergangsbereich wird breiter.

Da hier für die festen Proben nur die unmittelbare Nähe der Curie-Temperatur von Interesse ist, wurden Daten aus den schnellen Änderungsbereichen der Modulationsfunktion (ca. 40-50K oberhalb  $T_C$ ) ausgeschlossen. Derartige Temperaturinhomogenitäten können in der flüssigen Probe nicht auftreten.

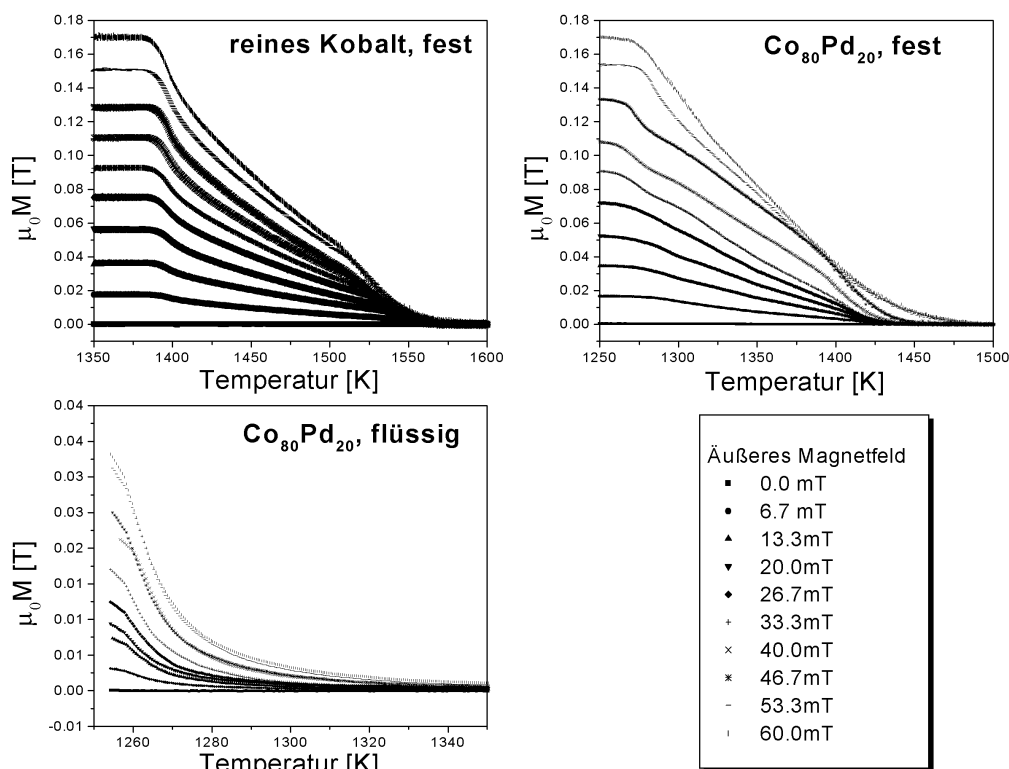


Abbildung 6.9: *Magnetisierung von festem Kobalt, Co<sub>80</sub>Pd<sub>20</sub> und flüssig unterkühltem Co<sub>80</sub>Pd<sub>20</sub> in verschiedenen externen Magnetfeldern.*

Eine weitere Problematik stellte die Kühlung der Helmholtz-Spulen dar. Die oben beschriebene Technik des hydrostatischen Druckes erlaubte den Betrieb uneingeschränkt bis 120A, dies entspricht etwa 40mT. Oberhalb dieses Wertes führte die zunehmende Erwärmung der Spulen zu geometrischen Unsicherheiten und Drifteffekten, die nicht mehr korrigierbar waren (s. Abb. 6.9). Für die weitere Betrachtung wurden auch diese Messungen ausgeschlossen.

### 6.3 Der kritische Phasenübergang

Aus den gewonnenen Daten lassen sich nach den ab Seite 38ff. beschriebenen Verfahren einige Parameter des magnetischen Phasenüberganges bestimmen.

Für diese Methoden ist die Kenntnis des Feldes *in* der Probe  $H_i$  notwendig. Da die Form nahezu ideal kugelförmig ist, läßt sich dieses mit dem bekannten Entmagne-

tisierungsfaktor  $N_{Kugel} = \frac{1}{3}$  bestimmen

$$H_i = H_{Ext} - N \cdot M = H_{Ext} - \frac{M}{3} \quad (6.5)$$

### 6.3.1 Curie-Temperatur

Wie bereits aus den Daten der Faradaywaage wurde auch hier nach Gleichung 3.24 die Curie-Temperatur aus den Daten bei niedrigen Feldern ( $\mu_0 H_{Ext} = 6.7\text{mT}$  und  $\mu_0 H_{Ext} = 13.3\text{mT}$ ) bestimmt.

Wie in Abbildung 6.10 gezeigt, ergibt sich bei einer Auftragung von  $(\chi \frac{d\chi^{-1}}{dT})^{-1}$  gegen  $T$  die Curie-Temperatur aus dem Schnittpunkt mit der Abszisse.  $T_C$  wurde nach diesem Verfahren für festes Kobalt sowie festes und flüssiges  $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$  bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst.

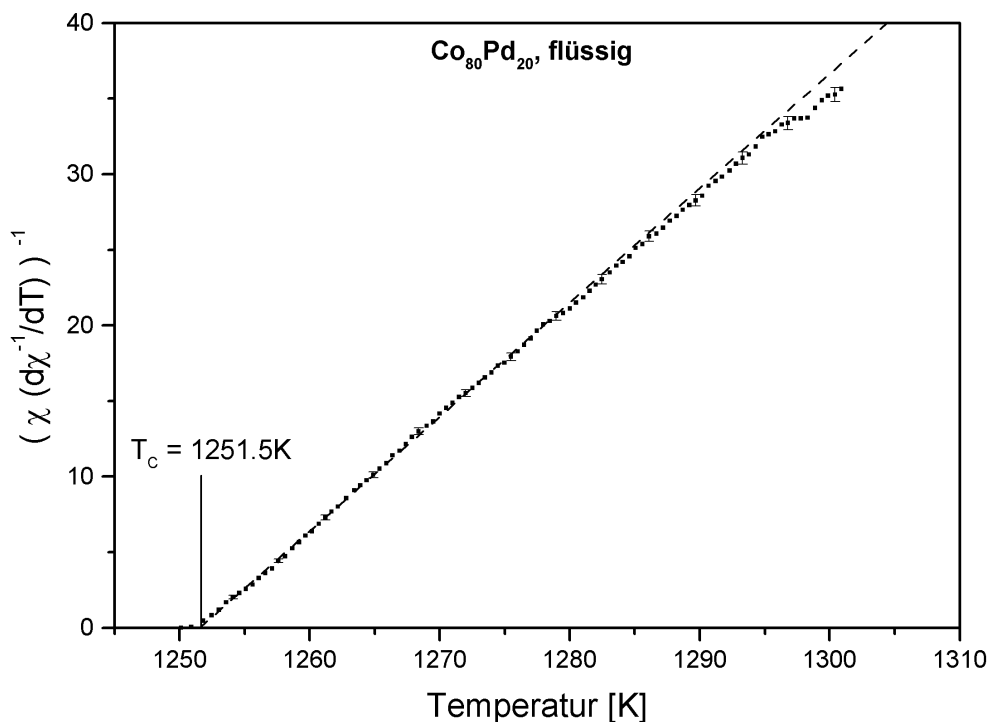


Abbildung 6.10: Bestimmung der ferromagnetischen Curie-Temperatur von flüssigem  $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$ . Aufgetragen wurde  $(\chi \frac{d\chi^{-1}}{dT})^{-1}$  gegen die Temperatur ( $\mu_0 H_{Ext} = 13.3\text{mT}$ ). Der Schnittpunkt der resultierenden Geraden mit der Abszisse ist die Curie-Temperatur  $T_C$ . Eine gewichtete lineare Regression ergibt  $T_C = 1251.5 \pm 0.3\text{K}$ .

	Förstersonde (6.7mT)		Förstersonde (13.3mT)		Faradaywaage	
	$T_C$ [K]	Fehler [K]	$T_C$ [K]	Fehler [K]	$T_C$ [K]	Fehler [K]
Co, fest	1392	$\pm 3$	1393	$\pm 3$	–	–
Co <sub>80</sub> Pd <sub>20</sub> , fest	1271	$\pm 5$	1274	$\pm 5$	–	–
Co <sub>80</sub> Pd <sub>20</sub> , flüssig	1251.2	$\pm 0.5$	1251.5	$\pm 0.3$	1251.0	$\pm 0.3$

Tabelle 6.1: Curie Temperaturen für festes Kobalt und festes bzw. flüssiges Co<sub>80</sub>Pd<sub>20</sub>. Die Ergebnisse entstammen einer Auftragung von  $(\chi \frac{d\chi^{-1}}{dT})^{-1}$  gegen  $T$ , wobei der Schnittpunkt mit der Abszisse  $T_C$  ergibt. Die Fehler spiegeln ausschließlich die statistische Unsicherheit bei der Geradenanpassung wieder. Zusätzlich ergibt sich ein Fehler von  $\pm 3$ K für die absolute Kalibrierung des Pyrometers.

Bei der Bestimmung der Ergebnisse für die festen Proben zeigte sich eine erhebliche Unsicherheit durch eine schnelle Abweichung vom Verlauf einer Gerade. Dies spiegelt den sehr schmalen Gültigkeitsbereich von Gleichung 3.20 wieder. Anders für flüssiges Co<sub>80</sub>Pd<sub>20</sub>, hier ließen sich aus verschiedenen Datensätzen gut übereinstimmende Werte für  $T_C$  bestimmen<sup>3</sup>.

Für festes Kobalt und Co<sub>80</sub>Pd<sub>20</sub> bieten sich zur Bestimmung der Curie Temperaturen weitere Verfahren an, da Meßdaten deutlich unterhalb von  $T_C$  vorliegen. Diese Verfahren ermöglichen weiterhin die Bestimmung der Nullfeldsuszeptibilität über einen größeren Temperaturbereich und sollen nun angewendet werden.

### 6.3.2 Arrot-Belov-Kouvel-Plot

Anders als im vorigen Abschnitt wird hier aus den Messungen bei höheren äußeren Magnetfeldern ( $\mu_0 H_{Ext} > 20$ mT) auf den Fall  $\mu_0 H_{Ext} \rightarrow 0$ mT extrapoliert. Abbildung 6.11 zeigt die Auftragung  $M^2$  gegen  $\frac{H}{M}$  (vgl. S. 39)<sup>4</sup>.

Für festes Kobalt scheint die Erwartung einer Geradenschar zunächst gut erfüllt, jedoch erhält man mit  $T_C = 1395$ K ein Ergebnis, daß deutlich von dem des vorhergehenden Abschnitts abweicht. Dieses Verhalten wurde bereits von anderen Autoren festgestellt [RK67]. Die Ursache liegt in der Vernachlässigung der Terme höherer Ordnung in Gleichung 3.25.

Da diese Terme mögliche kurzreichweitige Fluktuationen in der Austauschwechselwirkung berücksichtigen, tritt dieses Verhalten bei chemisch ungeordneten (s. rechts in Abb. 6.11) und amorphen Ferromagneten besonders stark hervor und man erhält

<sup>3</sup>Für die Fehler gilt auch hier der Hinweis auf S. 78, der Absolutfehler der Pyrometerkalibrierung beträgt  $\pm 3$ K.

<sup>4</sup>Da das Feld nur in  $z$ -Richtung vorliegt, wird auf die Indizes verzichtet.

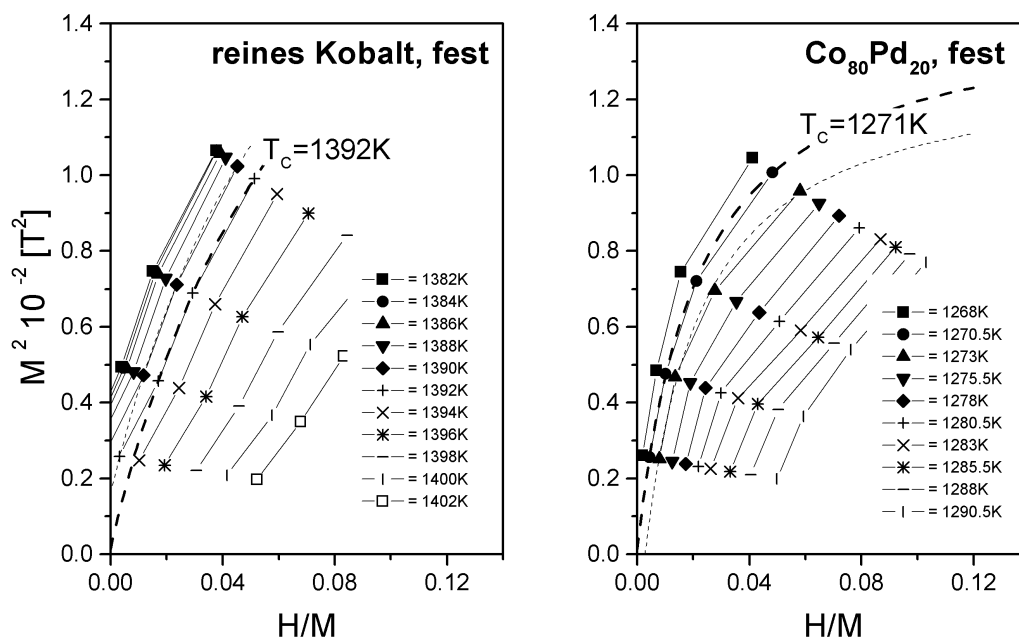


Abbildung 6.11: Verfahren nach Arrot-Belov-Kouvel zur Bestimmung der inversen Nullfeldsuszeptibilität für festes Co und  $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$ . Die Auftragung von  $M^2$  gegen  $\frac{H}{M}$  ergibt eine Schar von Isothermen. Die leichte Krümmung der Kurven bei festem Kobalt und die deutliche Abweichung für festes  $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$  zeigen deutlich, daß hier Terme höherer Ordnung in Gl. 3.25 ein Rolle spielen. Eine parabolische Anpassung liefert daher bessere Ergebnisse. Diejenige Kurve durch den Ursprung kennzeichnet die Curie-Temperatur  $T_C$ , die Schnittpunkte mit der Abszisse ergeben die Nullfeldsuszeptibilität.

systematisch zu hohe Curie Temperaturen [Kau85]. Erst zu höheren Temperaturen hin vermindert sich dieser Einfluß und man findet Geraden.

Zur Bestimmung von  $T_C$  und  $\chi_0^{-1}$  wurde daher eine parabolische Anpassung gewählt, wie bereits in [RK67] erfolgreich angewendet. Die erhaltenen Curie Temperaturen für festes Kobalt und  $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$  sind in Tabelle 6.2 aufgeführt und stimmen gut mit Literaturwerten überein [RK67, Kau85, Bak92].

Vor weiteren Betrachtungen der Nullfeldsuszeptibilität und des effektiven kritischen Exponenten  $\gamma(T)$  für  $T > T_C$  sollen zunächst die Resultate aus dem modifizierten Arrot-Plot vorgestellt werden.



	$T_C$ [K]	Fehler [K]
Co, fest	1392.0	$\pm 0.4$
Co <sub>80</sub> Pd <sub>20</sub> , fest	1271.0	$\pm 0.4$

Tabelle 6.2: Curie Temperaturen für festes Kobalt und Co<sub>80</sub>Pd<sub>20</sub> bestimmt aus einem Arrot-Belov-Kouvel-Plot. Die Fehler spiegeln ausschließlich die statistische Unsicherheit bei der Anpassung wieder. Zusätzlich ergibt sich ein Fehler von  $\pm 3$ K für die absolute Kalibrierung des Pyrometers.

### 6.3.3 Modifizierter Arrot-Plot

Die Auftragung  $M^{\frac{1}{\beta}}$  gegen  $\left(\frac{H}{M}\right)^{\frac{1}{\gamma}}$  folgt der empirischen Annahme aus Gleichung 3.26 auf S. 40<sup>5</sup>.

Abbildung 6.12 zeigt den modifizierten Arrot-Plot für festes Kobalt und Co<sub>80</sub>Pd<sub>20</sub>. Die kritischen Exponenten  $\beta$  und  $\gamma$  dienen dabei als Fitparameter und wurden so gewählt, daß sich möglichst eine Schar paralleler Geraden ergibt. Auch hier kennzeichnet diejenige Gerade durch den Ursprung die Curie-Temperatur  $T_C$ .

Messungen mit  $\mu_0 H_{Ext} < 20$ mT sind dabei auszuschließen, da so kleine Felder nicht zur Überwindung der spontanen Magnetisierung oder struktureller Fluktuationen bei  $T_C$  genügen [Aha84]. Im modifizierten Arrot-Plot macht sich dies durch ein Abknicken zu kleinen Feldern hin bemerkbar. Für Kobalt wurden diese Daten noch zur Verdeutlichung in der Darstellung (links in Abb. 6.12) belassen.

Tabelle 6.3 enthält die aus dem modifizierten Arrot-Plot erhaltenen Werte für die kritischen Exponenten  $\beta$  und  $\gamma$  sowie die Curie Temperaturen  $T_C$ , der Exponent  $\delta$  wurde mit Gleichung 3.22 berechnet.

Der kritische Exponent für festes Kobalt fällt mit  $\gamma = 1.23$  deutlich niedriger aus als nach dem klassischen dreidimensionalen Heisenbergmodell erwartet ( $\gamma = 1.387$ ), stimmt aber mit den Ergebnissen aus der Literatur überein [GM74, Kau85].

Da die kritischen Exponenten in unmittelbarer Umgebung um die Curie-Temperatur universell sind, ist kein großer Unterschied zwischen fester und flüssiger Phase zu erwarten [Dom96]. Für flüssiges Co<sub>80</sub>Pd<sub>20</sub> liegen keine Daten um  $T_C$  und darunter vor, daher wurde dieses Verfahren mit den Parametern der festen Legierung durchgeführt.

<sup>5</sup>Da das Feld nur in  $z$ -Richtung vorliegt, wird auf die Indizes verzichtet.

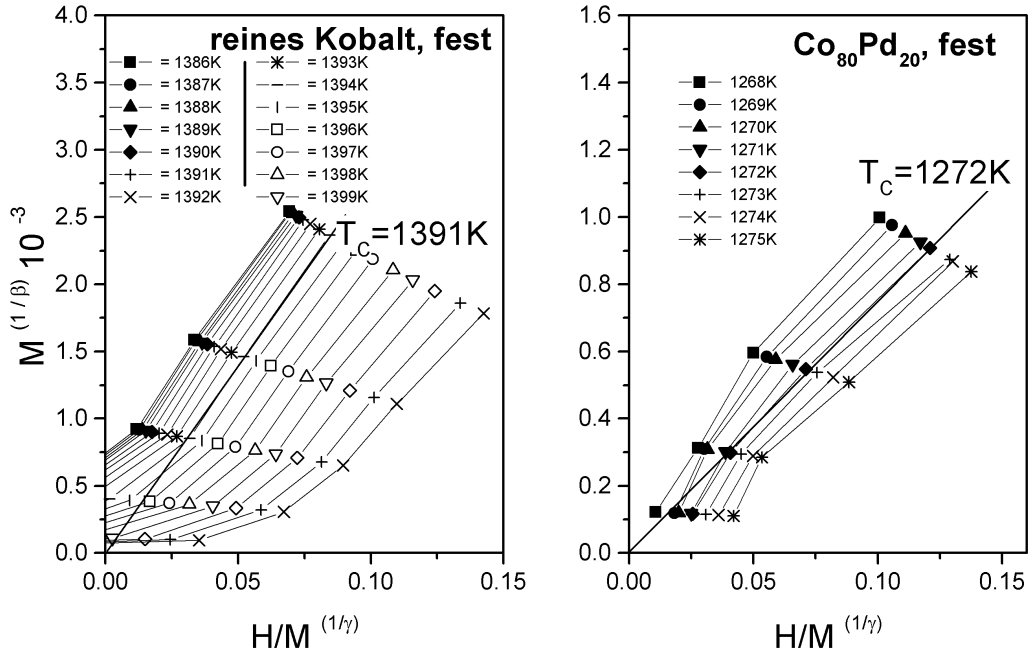


Abbildung 6.12: Modifizierter Arrot-Plot für festes Kobalt und festes  $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$ . Eine möglichst gerade Kurvenschar ergibt sich für Co bei  $\beta = 0.38$  und  $\gamma = 1.23$ , für  $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$  bei  $\beta = 0.33$  und  $\gamma = 1.39$ . Die Geraden durch den Ursprung definieren die Curie-Temperatur  $T_C$ .

	$\beta$	Fehler	$\gamma$	Fehler	$\delta$	Fehler	$T_C$ [K]	Fehler [K]
Co, fest	0.38	$\pm 0.02$	1.23	$\pm 0.02$	4.24	$\pm 0.07$	1391.0	$\pm 0.4$
$\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$ , fest	0.33	$\pm 0.03$	1.39	$\pm 0.03$	5.2	$\pm 0.13$	1272.0	$\pm 0.4$

Tabelle 6.3: Kritische Exponenten  $\beta$ ,  $\gamma$  und  $\delta$  sowie die Curie Temperaturen  $T_C$  für festes Kobalt und  $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$ , bestimmt mittels des modifizierten Arrot-Plots. Die Fehler der Temperaturen spiegeln ausschließlich die statistische Unsicherheit bei der Anpassung wieder. Zusätzlich ergibt sich ein Fehler von  $\pm 3\text{K}$  für die absolute Kalibrierung des Pyrometers.

### 6.3.4 Parameter des magnetischen Phasenüberganges

Mit Hilfe des Arrot-Belov-Kouvel- und modifizierten Arrot-Plots läßt sich die inverse Nullfeldsuszeptibilität  $\chi_0^{-1}$  aus den Schnittpunkten mit der Abszisse bestimmen. Darstellung 6.13 enthält exemplarisch eine Auftragung von  $\chi_0^{-1}$  gegen die Temperatur sowie die numerische Ableitung dieser Kurve.

Durch die Meßdaten wurden Ausgleichskurven gelegt, aus denen der temperatu-

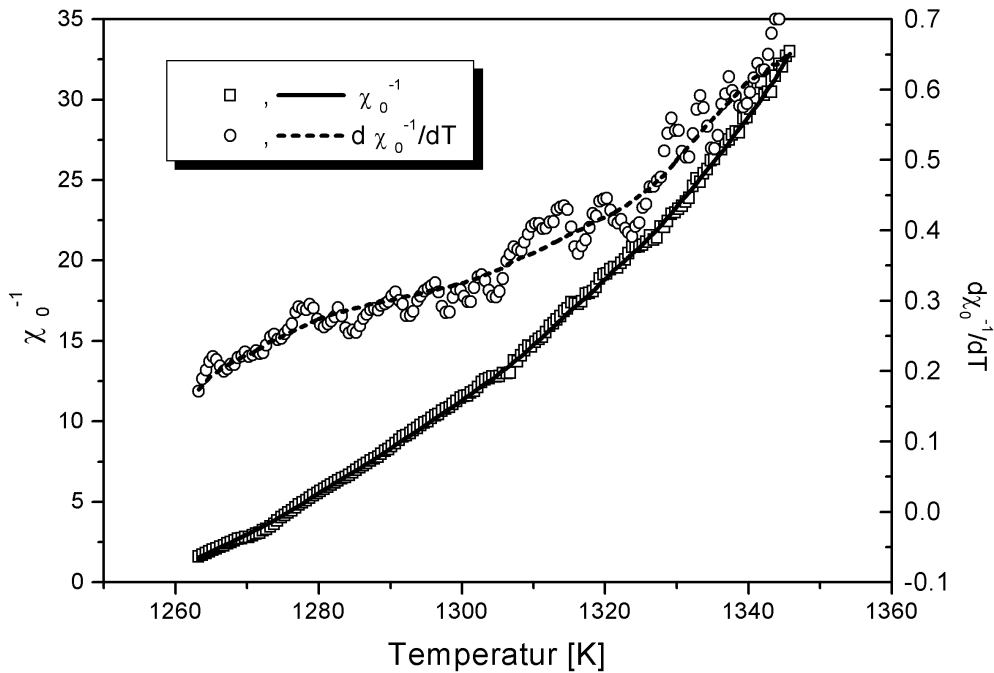


Abbildung 6.13: Ergebnis aus dem Arrot-Belov-Kouvel-Plot Inverse Nullfeldsuszeptibilität  $\chi_0^{-1}$  und die numerische Ableitung  $\frac{d\chi_0^{-1}}{dT}$  aufgetragen gegen die Temperatur am Beispiel des flüssigen  $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$ . Die offenen Punkte zeigen die gemessenen Werte, die Linien repräsentieren Ausgleichskurven.

abhängige effektive kritische Exponent  $\gamma(T)$  nach Gleichung 3.23 bestimmt wurde. Die jeweiligen Ergebnisse für festes Co, festes und flüssiges  $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$  sind in Abbildung 6.14 zu sehen. Auf der linken Seite ist das Ergebnis aus dem Arrot-Belov-Kouvel-Plot, rechts dasjenige nach dem modifizierten Arrot-Plot dargestellt. Zum leichteren Vergleich der unterschiedlichen Materialien wurde hier die Darstellung gegen die relative Temperatur  $\frac{T}{T_C} - 1$  gewählt.

Aus diesen Ergebnissen konnte der kritische Exponent  $\gamma$  für festes Kobalt und  $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$  sowie flüssiges  $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$  im Grenzwert  $T \rightarrow T_C$  extrapoliert werden. Die Werte sind in Tabelle 6.4 dargestellt.

Aus beiden Darstellungen lassen sich innerhalb der Fehlergrenzen konsistente Werte extrahieren. Bei der Darstellung nach Arrot-Belov-Kouvel streuen die Daten etwas stärker, daher ergibt sich hier eine größere Unsicherheit bei der Extrapolation.

In Abbildung 6.15 ist der Verlauf des effektiven kritischen Exponenten für beide Methoden gegenübergestellt. Damit läßt sich ein Konfidenzintervall der Messungen angeben (grau hinterlegt). Für  $T \rightarrow T_C$  fällt bei allen Kurven die erhebliche Streu-

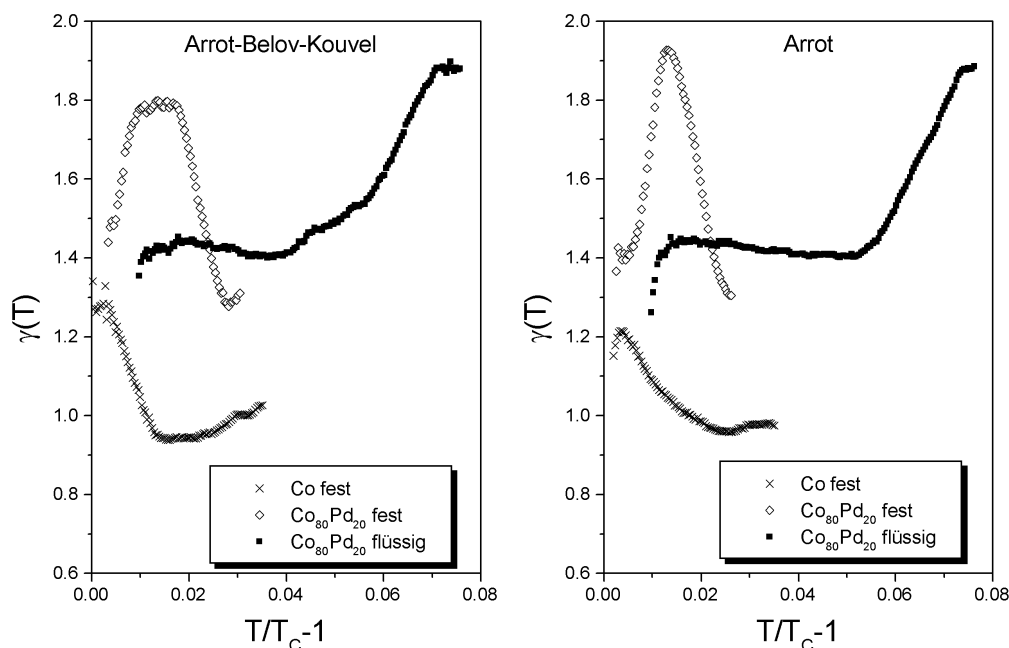


Abbildung 6.14: *Effektiver kritischer Exponent  $\gamma(T)$  aufgetragen gegen die relative Temperatur  $\frac{T}{T_C} - 1$  für festes Co,  $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$  und flüssiges  $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$ . Links: Die Ergebnisse wurden berechnet aus der inversen Nullfeldsuszeptibilität  $\chi_0^{-1}(T)$  des Arrot-Belov-Kouvel-Plots. Rechts: Der Bestimmung von  $\gamma(T)$  liegt der modifizierte Arrot-Plot zugrunde.*

ung bzw. ein Abknicken von  $\gamma(T)$  auf. Bei Annäherung an  $T_C$  sollte die inverse Suszeptibilität  $\chi_0^{-1}(T)$  idealerweise die Abszisse mit endlicher Steigung schneiden. Bedingt durch die experimentellen Grenzen des endlichen externen Feldes nähert sich  $\chi_0^{-1}(T)$  der Achse bei  $T_C$  an, und die Steigung wird fast Null, artefiziell kleine Werte  $\gamma(T \rightarrow T_C)$  sind die Folge.

Berücksichtigt man die Streuung der gemessenen Kurven (vgl. auch Abb. 6.14), so ergibt sich aus beiden Methoden das gleiche Ergebnis. Für kristallines Kobalt erhält

	Arrot-Belov-Kouvel-Plot		Modifizierter Arrot-Plot	
	$\gamma_{ABK}$	Fehler	$\gamma_{MA}$	Fehler
Co, fest	1.30	$\pm 0.08$	1.23	$\pm 0.04$
$\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$ , fest	1.40	$\pm 0.08$	1.38	$\pm 0.03$
$\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$ , flüssig	1.42	$\pm 0.05$	1.43	$\pm 0.05$

Tabelle 6.4: *Kritischer Exponent  $\gamma$  für festes Co,  $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$  und flüssiges  $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$ . Die Werte ergeben sich aus der Betrachtung von  $\gamma(T)$  für  $T \rightarrow T_C$ .*

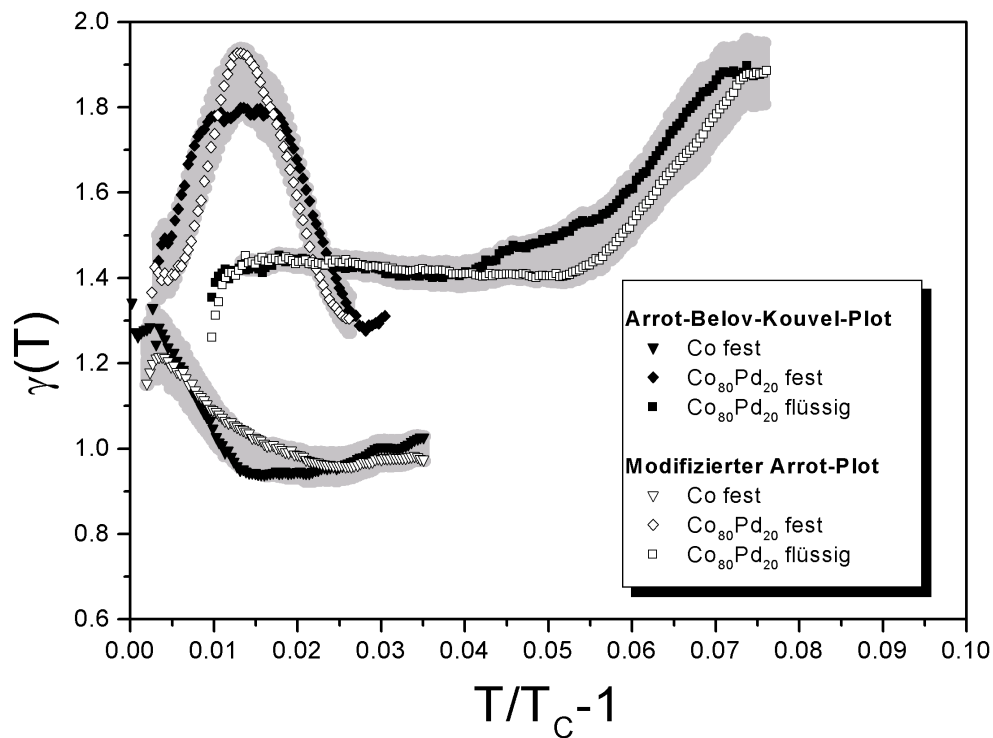


Abbildung 6.15: *Effektiver kritischer Exponent  $\gamma(T)$  im Vergleich für beide Bestimmungsmethoden.* Grau hinterlegt ist das Konfidenzintervall, das sich aus diesen Messungen ergibt. Deutlich ist das unterschiedliche Verhalten von festem und flüssigem  $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$  erkennbar.

man einen monotonen Abfall von  $\gamma(T_C) = \gamma$  auf  $\gamma(T = \infty) = 1$  wie er für reine geordnete Substanzen typisch ist (s. Abb. 3.11).

Ebenso erfüllt die feste Legierung  $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$  als chemisch ungeordnetes System die in Abbildung 3.11 am Beispiel Eisen-Palladium geweckten Erwartungen. Der Verlauf des effektiven kritischen Exponenten ist nicht-monoton mit einem schnellen Anstieg und anschließendem Abfall auf den Wert  $\gamma(T = \infty) = 1$  des Molekularfeld-Modells.

Bei beiden Metallen läßt die schnelle Abweichung vom konstanten Wert  $\gamma$  die Schwierigkeiten der Bestimmung der Curie-Temperatur in Abschnitt 6.3.1 verstehen, der Gültigkeitsbereich von Gleichung 3.20 ist sehr eingeschränkt.

In der Flüssigkeit  $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$  zeigt sich dagegen ein zunächst breiter Anstieg der Größe  $\gamma(T)$ . Ein anschließender Abfall auf  $\gamma(T = \infty) = 1$  ist hier nur als Maximum ansatzweise erkennbar, da wegen der geringen Magnetfeldstärken der betrachtete Bereich nicht ausreicht. Ähnliche Beobachtungen konnten bisher bei amorphen, also chemisch und topologisch ungeordneten Materialien gemacht werden (s. Abb. 3.11),

die einen breiten, nicht-monotonen Verlauf des effektiven kritischen Exponenten aufweisen.

Der effektive kritische Exponent  $\gamma(T)$  ist in allen Fällen noch nicht vollständig auf den Wert des einfachen Curie-Weiss-Gesetzes  $\gamma = 1$  abgefallen. Somit konnte der Gültigkeitsbereich dieses Gesetzes noch nicht verlässlich erreicht werden; die hierfür notwendigen Feldstärken standen nicht zur Verfügung. Es muß also auf die Bestimmung des effektiven magnetischen Momentes verzichtet werden.

# Kapitel 7

## Diskussion der Ergebnisse

### 7.1 Ferromagnetismus in der Flüssigkeit

Mit dem Einsatz einer neu entwickelten Mikro-Levitationsanlage konnte erstmalig die ferromagnetische Phase in einer metallischen Flüssigkeit erreicht werden. Darstellung 7.1 zeigt eine Abbildung aus der Erstveröffentlichung [ABF<sup>+</sup>97].

Die magnetische Ordnungstemperatur  $T_C$  wurde unterschritten und auf Grund der sich ausbildenden Domänenstruktur kommt es zu einem plötzlichen Abknicken des Meßsignals: der *Kink-Point*. Mit  $T_C(l) = 1251\text{K}$  liegt die Curie-Temperatur dabei 20K unterhalb der der festen Phase  $T_C(s) = 1271\text{K}$ .

Aus dem breiten, nicht-monotonen Verlauf des effektiven kritischen Exponenten nach KOUVEL-FISHER  $\gamma(T)$  läßt sich aus Analogie zu bisherigen Messungen an amorphen Ferromagnetika der Schluß ziehen, daß sich  $\gamma(T)$  in der Metallschmelze wie in festen, amorphen Ferromagneten verhält. Trotz dieser qualitativen Ähnlichkeit zu amorphen Ferromagnetika bestehen doch ein erheblicher struktureller Unterschied.

### 7.2 Strukturelle Untersuchungen

Für die Kopplung der spontanen magnetischen Ordnung spielen strukturelle Parameter eine außerordentlich wichtige Rolle. Auf Grund von Anisotropien – durch kristalline Vorzugsrichtungen und Verspannungen – kommt es erst zur Ausbildung einer Domänenstruktur mit Bloch-Wänden wie sie gemeinhin bekannt ist.

Mögliche Parameter zur Charakterisierung der Nahordnung sind die sogenannte Paarkorrelationsfunktion oder das freie Volumen zwischen den Atomen.

Die Paarkorrelationsfunktion beinhaltet Aussagen über den mittleren Abstand der

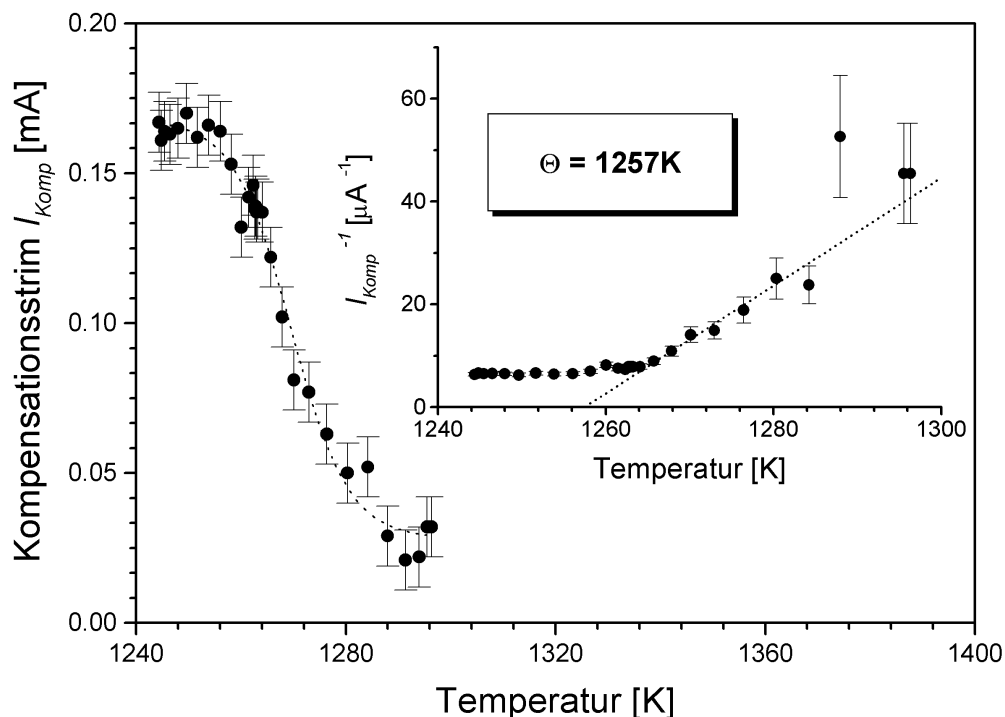


Abbildung 7.1: Die ferromagnetische Phase von flüssigem  $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$ . Magnetisierung bzw. inverse Suszeptibilität aufgetragen gegen die Temperatur. Das Abknicken – der Kink-Point – zeigt deutlich das Unterschreiten der magnetischen Übergangstemperatur und deutet die Ausbildung einer Domänenstruktur an.

Quelle: [ABF<sup>+</sup>97]

nächsten Nachbarn im Festkörper. Dabei gibt die Koordinationszahl die Anzahl dieser Nachbarn an. Die kubisch-raumzentrierte bcc-Struktur hat beispielsweise 8 nächste Nachbaratome, die flächenzentrierte (fcc) dagegen 12.

Am Beispiel des Eisens ist deutlich erkennbar, daß die Umwandlung von der bcc- zur fcc-Struktur einen starken Einfluß auf das magnetische Verhalten ausübt; es entsteht ein ausgeprägter Sprung in der Suszeptibilität [UÜ67].

## 7.2.1 Atomare Nahstruktur

Mit Hilfe der Extended X-Ray Absorption Fine Structure (EXAFS) erhält man Informationen über die radiale Verteilung der Atome im Festkörper. Aus diesen Messungen lassen sich Aussagen über den mittleren Abstand nächster Nachbarn vom Aufpunkt und deren Koordinationszahl gewinnen. Die Messung erfolgt meist



mit Röntgenstrahlung an der K-Absorptionskante des Aufatoms.

G. JACOBS hat EXAFS-Messungen an der K-Kante der Co-Atome in  $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$  mit einer konventionellen Levitationsanlage durchgeführt [JEM<sup>+</sup>96, Jac98, JEHMP98]. Der Durchmesser der dabei verwendeten Proben von 6mm erlaubte nur Messungen der Fluoreszenz in Abhängigkeit von der Energie.

Sowohl im Temperaturbereich oberhalb der Liquidustemperatur als auch bei starker Unterkühlung ergibt sich für die Paarkorrelationsfunktion das charakteristische Verhalten in Flüssigkeiten. Wie aus Abbildung 7.2 zu entnehmen ist, ändert sich der Nächst-Nachbarabstand zwischen Co-Co und Co-Pd über den gesamten vermessenen Temperaturbereich nicht.

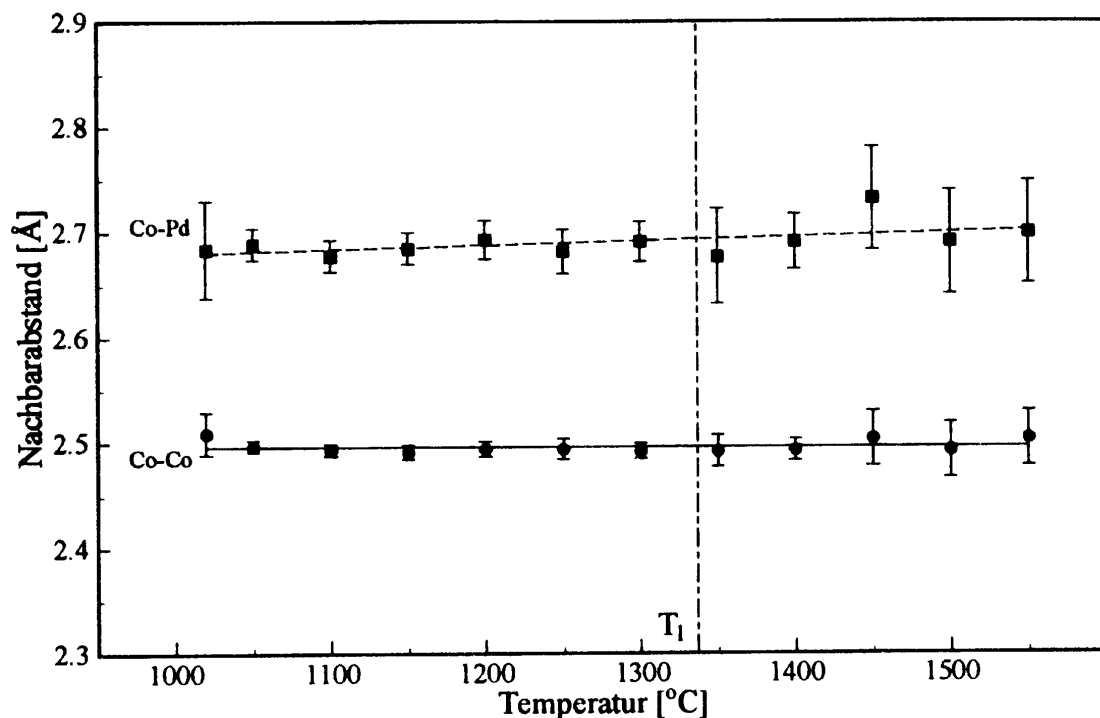


Abbildung 7.2: Nächst-Nachbarabstand zwischen Co-Co und Co-Pd für flüssiges  $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$ . Auch bei starker Unterkühlung ist keine Strukturänderung erkennbar.  $T_l = 1610\text{K}$  kennzeichnet die Liquidustemperatur.

Quelle: [Jac98, JEHMP98]

Die Koordinationszahl steigt gegenüber der festen Phase mit 12 nächsten Nachbarn im fcc-Gitter im Mittel auf 13-14 Nachbarn an. Dies ist auf die Verringerung der Dichte um etwa 4% und dem damit einher gehenden zusätzlichen Platzangebot zurückzuführen.

## 7.2.2 Freies Volumen

Strukturelle Phasenübergänge lassen sich indirekt über die Änderung des freien Volumens detektieren. Die Messung der Zerstrahlung thermalisierter Positronen in kondensierter Materie ermöglicht einen experimentellen Zugang zu diesem Parameter.

Beispielsweise lassen sich mit dieser Methode die hcp-fcc-Umwandlung in Kobalt [MWT79] oder die bcc-fcc-Umwandlung in Eisen [SMW<sup>+</sup>73] als Umordnungen der Atome im Kristallgitter detektieren. Eine ausführliche Beschreibung dieses Verfahrens findet man in [Sch81].

Die Temperaturabhängigkeit des freien Volumens in festem und flüssigem  $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$  konnte durch Messung der Doppler-Verbreiterung der 511keV-Annihilationslinie der Positronenzerstrahlung erfaßt werden [BHM<sup>+</sup>96]. Besonderes Augenmerk wurde dabei auf eine mögliche strukturelle Umordnung bei Annäherung an die magnetische Ordnungstemperatur  $T_C$ , z.B. Clusterbildung, gelegt.

In Abbildung 7.3 sind die Ergebnisse dieser Messung dargestellt. Die Meßgröße *S-Parameter* ist dabei ein Maß für das freie Volumen im Festkörper.

Der S-Parameter steigt in der festen Phase zunächst wegen der thermischen Volumenausdehnung linear mit der Temperatur an. Ab etwa 1000K setzt die Bildung von Einfach-Leerstellen im thermischen Gleichgewicht ein. Kurz vor dem Schmelzpunkt erreicht diese schließlich eine Sättigung, und mit Aufschmelzen der Legierung ist eine deutliche Vergrößerung des freien Volumens verbunden. Dies steht mit der Verringerung der Dichte um etwa 4% in Einklang.

Über den gesamten untersuchten Bereich hängt das freie Volumen in der flüssigen Phase linear von der Temperatur ab. Beim Übergang flüssig-flüssig-unterkühlt ist keine Anomalie erkennbar, ebenso konnte eine Abhängigkeit von der Vorgeschichte, wie sie in metallischen Gläsern beobachtet wird [Not95], ausgeschlossen werden. Die Schmelze ist somit auch im weit unterkühlten Bereich "thermodynamisch relaxiert".

Versuche in verschiedenen atmosphärischen Zusammensetzungen (0%-20%  $\text{H}_2$  in He) zeigten keinerlei Abhängigkeit vom verwendeten Schutzgas.

Im Bereich des magnetischen Phasenüberganges ist weder in der festen Phase noch in der Metallschmelze eine drastische Änderung des S-Parameters zu verzeichnen. Ein Einfluß der einsetzenden magnetischen Ordnung auf die Konzentration von Leerstellen im thermischen Gleichgewicht bzw. das freie Volumen kann nicht beobachtet werden. Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit Messungen der Positronenzerstrahlung [MWT79] und der Selbstdiffusion an festem Kobalt [HL65], während ein Effekt in festem Eisen gefunden wurde [HMM77].

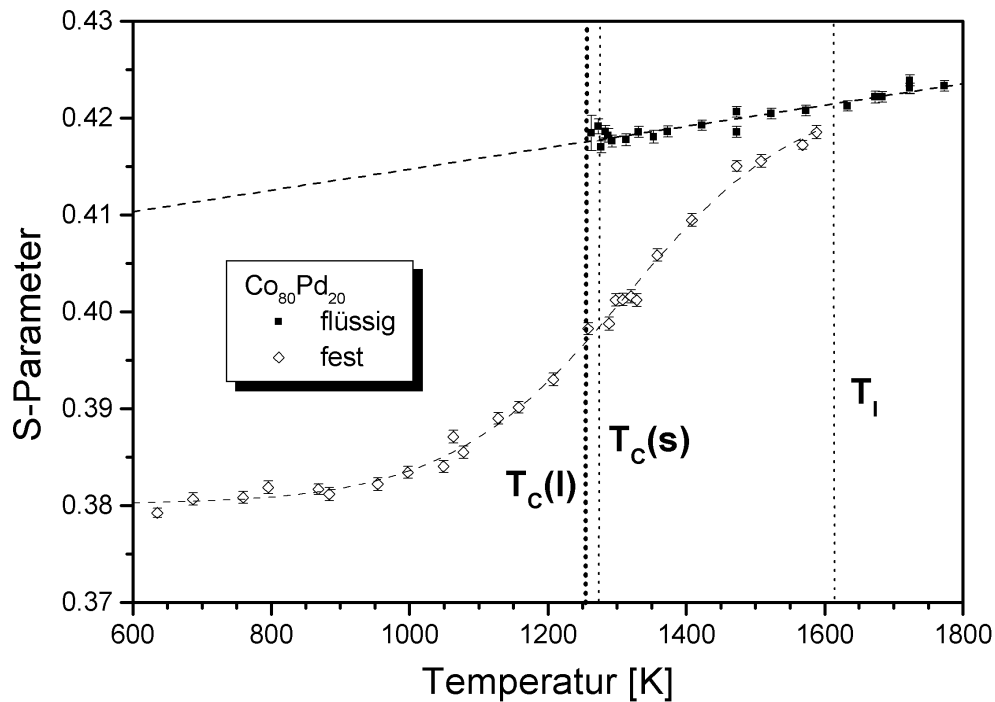


Abbildung 7.3: *Freies Volumen in festem und flüssigen  $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$ .* Der S-Parameter ist aufgetragen gegen die Temperatur. Die vertikalen Linien kennzeichnen die Liquidustemperatur  $T_l$  sowie die Curie Temperaturen der festen  $T_C(s)$  und der flüssigen  $T_C(l)$  Phase. Der Anstieg des S-Parameters in der festen Phase ab etwa 1000K wird durch die Bildung von Leerstellen im thermischen Gleichgewicht verursacht. Die Meßpunkte der flüssigen Phase zeigen ein deutlich größeres freies Volumen als das einer Einfach-Leerstelle im festen. Quelle: [BHM<sup>+</sup>96, Pla97]

Sowohl die EXAFS-Messungen als auch die Betrachtungen des freien Volumens in der unterkühlten Metallschmelze schließen eine plötzliche strukturelle Änderung bei Annäherung an den magnetischen Phasenübergang aus. Eine Ausscheidung von festen Partikeln in der Schmelze ist daher nicht für das ferromagnetische Verhalten verantwortlich. Im Unterschied zu festen, amorphen Ferromagnetika ist die Schmelze im ferromagnetischen Zustand vollständig relaxiert.

## 7.3 Magnetische Untersuchungen

Neben den strukturellen Untersuchungen wurde der magnetische Phasenübergang auch mit Hilfe mikroskopischer, magnetischer Sonden vermessen.

Hierfür eignen sich polarisierte Neutronen, die wegen ihrer elektrischen Neutralität nur wenig mit Materie wechselwirken. Andererseits besitzen sie ein starkes magnetisches Moment, so daß bereits geringe Magnetfelder Einfluß ausüben.

Mit Hilfe der Myonen-Spin-Rotation ( $\mu$ SR) lassen sich Aussagen über die Stärke, Richtung und Verteilung magnetischer Felder in Materie gewinnen.

### 7.3.1 Neutronendepolarisation

Beim Durchgang polarisierter Neutronen durch Materie führen statistisch verteilte Magnetfelder mit einer zur Polarisationsrichtung senkrechten Komponente zu einer Depolarisation. Solche Messungen wurden mit kalten Neutronen (3.5meV) an festem und flüssigem  $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$  durchgeführt [Grü98]. Abbildung 7.4 zeigt die Ergebnisse dieser Experimente. Am magnetischen Phasenübergang sinkt der Polarisationsgrad meßbar ab.

Ursache für diese abrupte Abnahme bei Annäherung an die Curie-Temperatur ist die Ausbildung von lokalen Spin-Clustern – einer begrenzten Anzahl von kollektiv ausgerichteten Spins. Die Ausrichtung variiert über das Probenvolumen, sie fluktuiert und führt zur Depolarisation der Neutronen, da diese beim Probendurchgang unterschiedlichen magnetischen Bereichen ausgesetzt sind. Der Abstand zur Curie-Temperatur ist dabei in der flüssigen Phase etwa 8K größer, was für die frühere Ausbildung dieser Cluster spricht.

Für die flüssige Probe ist keine ausreichende Unterkühlung gelungen, so daß das Tieftemperatur-Niveau nicht erreicht wurde.

### 7.3.2 Myonen-Spin-Rotation

Die Ausbildung lokaler Felder läßt sich mit Hilfe der Myonen-Spin-Rotation ( $\mu$ SR) erfassen. Die Wechselwirkung des Myonen-Spins mit dem am Myonenort wirkenden Magnetfeld führt zu einer Larmor-Präzession, die über den Zerfall der Myonen in Positronen experimentell zugänglich ist.

Die Präzessionsfrequenz ist dabei proportional zum wirkenden Magnetfeld. Aus der Dämpfung des Signals lassen sich außerdem Rückschlüsse über die Verteilung der Felder in der untersuchten Probe machen. Eine ausführlichere Beschreibung dieser Methode findet sich in [HFFS86, FÜ87].

In Abbildung 7.5 sind die Ergebnisse einer solchen Messung dargestellt, die mit einer konventionellen Levitationsanlage im äußeren Magnetfeld durchgeführt wurden [Pla97, HBM<sup>+</sup>98].

Bei Annäherung an die Curie-Temperatur der flüssigen Phase  $T_C(l)$  ist ein starker

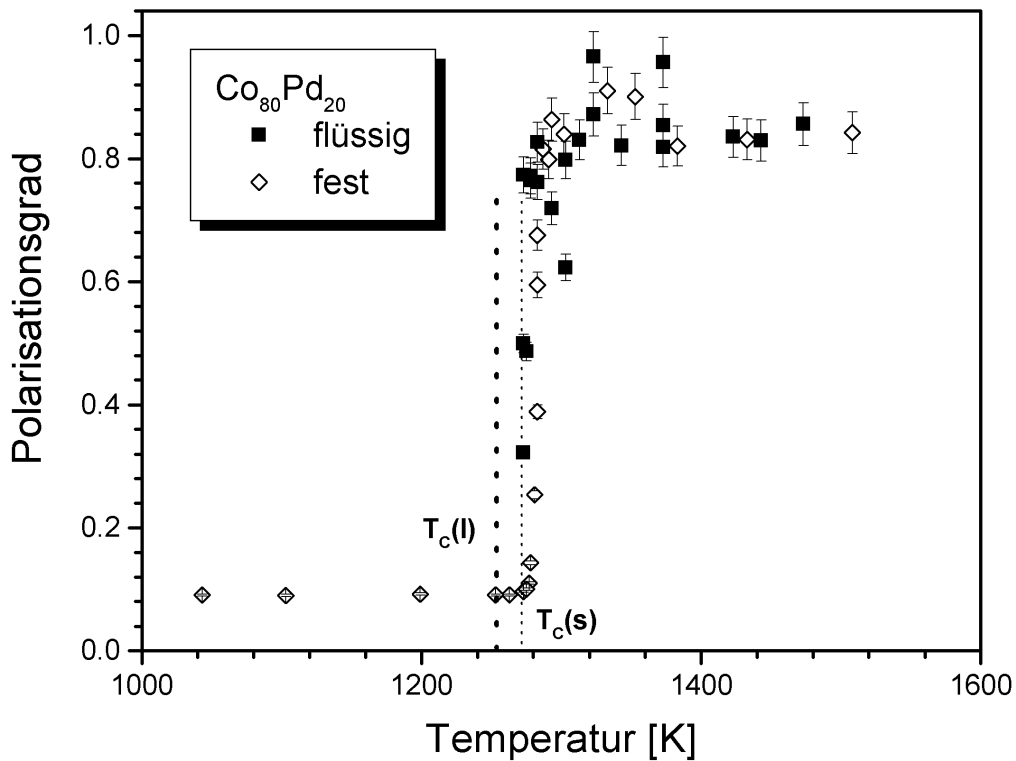


Abbildung 7.4: *Neutronendepolarisation an festem und flüssigem  $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$ .* Aufgetragen ist der Polarisationsgrad kalter Neutronen nach Durchgang durch eine  $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$ -Probe gegen die Temperatur. Bereits vor Erreichen der Curie-Temperatur werden die Neutronen deutlich depolarisiert, ein Zeichen für die Bildung von lokalen Spin-Clustern.  $T_C(s)$  und  $T_C(l)$  bezeichnen die Curie-Temperatur der festen bzw. flüssigen Phase.

Quelle: [Grü98]

Abfall der Präzessionsfrequenz zu erkennen, verursacht durch die Entstehung einer dem äußeren Feld entgegengerichteten Magnetisierung. Im Gegensatz dazu steigt die Signaldämpfung deutlich an, da kollektive Spinfluktuationen oberhalb von  $T_C(l)$  Feldinhomogenitäten am Myonenort erzeugen.

Dieses Verhalten ist typisch bei Annäherung an die Übergangstemperatur eines Ferromagneten und wurde in festen Stoffen ebenfalls gefunden [Fü87].

Beachtenswert ist das frühe Einsetzen dieser Phänomene, schon bei einer Unterkühlung von  $\Delta T \approx 50\text{K}$  ist ein Effekt zu beobachten. Dies spricht für einen breiten Übergangsbereich, in dem lokal kollektiv ausgerichtete Spin-Cluster mit unterschiedlicher Orientierung auftreten.

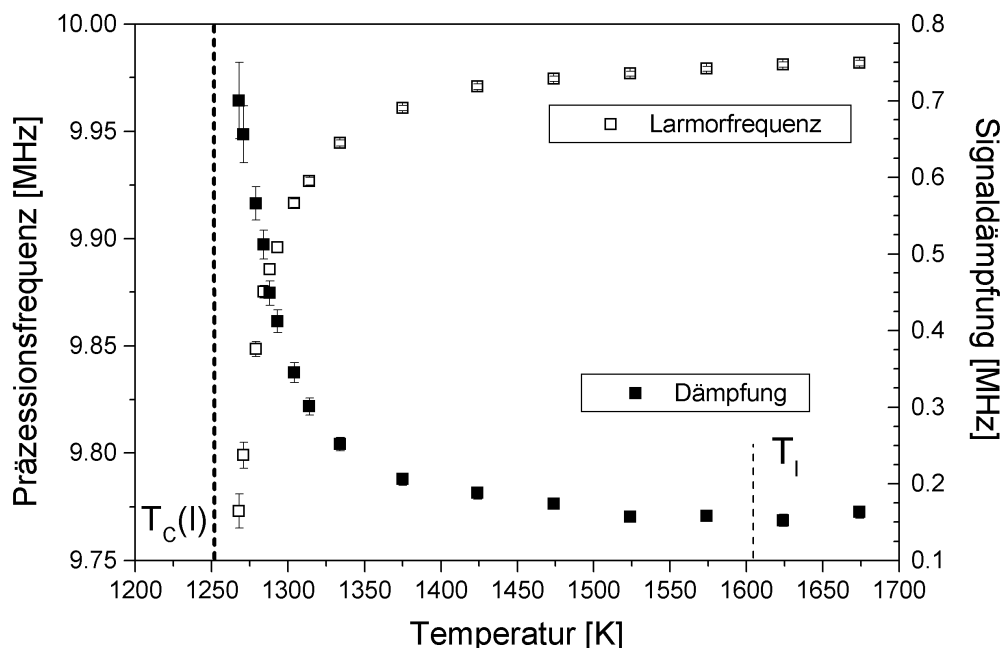


Abbildung 7.5:  $\mu$ SR an flüssigem  $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$  bei  $\mu_0 H_{Ext} = 75 \text{ mT}$ . Die Präzessionsfrequenz sowie die Signaldämpfung sind gegen die Temperatur aufgetragen. Das in der Probe entstehende Magnetfeld ist dem externen entgegengerichtet, wie die fallende Frequenz der Larmorpräzession zeigt. Bei zunehmender Annäherung an die Curie-Temperatur  $T_C(l)$  divergiert außerdem die Dämpfung, da die Feldverteilung innerhalb der Probe inhomogener wird.  $T_l$  kennzeichnet die Liquidustemperatur.

Quelle: [Pla97]

### 7.3.3 Theoretische Untersuchungen

N. BÖRNSEN und M. FÄHNLE haben elektronentheoretische Untersuchungen zum Magnetismus amorpher  $\text{Co}_{1-x}\text{Pd}_x$ -Legierungen mit Hilfe der spinpolarisierten Dichtefunktionaltheorie in lokaler Spin-Dichte-Näherung durchgeführt [BF96]. Die aus der Theorie abgeleiteten effektiven Einteilchengleichungen – die Kohn-Sham-Gleichungen – wurden mit Hilfe der Linear-Muffin-Tin-Orbital Methode in Atomkugelnäherung gelöst.

Dabei wird von periodisch angeordneten Superzellen mit 16 statistisch verteilten Atomen ausgegangen. Dynamische Prozesse wurden vernachlässigt, d.h. eine instantan eingefrorene Flüssigkeit angenommen, und die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Momente ausgeschlossen ( $T = 0\text{K}$ ).

Bei einer Verringerung der Dichte reinen Palladiums um nur 1% zeigte sich bereits

ein Übergang vom Para- zum Ferromagnetismus. Somit ist Pd "fast" ein Ferromagnet und die leichte Polarisierbarkeit dieses Elements in einer ferromagnetischen Matrix verständlich.

Im Phasendiagramm dieses Systems (s. Abb. 3.12) macht sich dieses Phänomen durch die zunächst sehr schwach abfallende Curie-Temperatur bei Pd-Zugabe bemerkbar. Wie die Rechnungen zeigten fällt das magnetische Moment an den Pd-Atomen erst bei  $x \rightarrow 1$  auf Null ab, so daß über den gesamten Konzentrationsbereich eine ferromagnetische Legierung mit  $T_C > 0\text{K}$  vorliegt.

## 7.4 Kritisches Verhalten

Für die Existenz einer spontanen magnetischen Ordnung in einer flüssigen Metallschmelze gab es neben den theoretischen Voraussagen von K. HANDRICH [Han69] zahlreiche experimentelle Hinweise [UÜ67, PNH<sup>+</sup>94, Res96, Pla97]. Aber erst der Einsatz einer Mikro-Levitationsanlage im HF-Band erlaubte die ausreichende Unterkühlung einer Co<sub>80</sub>Pd<sub>20</sub>-Schmelze unter ihre magnetische Übergangstemperatur  $T_C(l) = 1251\text{K}$  [ABF<sup>+</sup>97].

Das Abknicken ("Kink-Point") der makroskopisch gemessenen Magnetisierung im externen Magnetfeld ist der eindeutige Nachweis für das Auftreten einer Domänenstruktur. Strukturelle Änderungen in der unterkühlten Schmelze konnten mit verschiedenen Methoden ausgeschlossen werden [BHM<sup>+</sup>96, Jac98].

**Damit kann die Existenz des Ferromagnetismus in einer vollständig relaxierten Flüssigkeit ohne jegliche weitreichende strukturelle Ordnung als gesichert angesehen werden.**

Die Abweichung vom einfachen, idealen Curie-Weiss-Gesetz – als nach unten konvexe Krümmung von  $\chi^{-1}(T)$  im Experiment zu beobachten – ist dabei bereits in festen Materialien gefunden worden. Der effektive kritische Exponent  $\gamma(T)$  ist dabei ein dieses Phänomen charakterisierender Parameter.

Der im Gegensatz zu homogenen, kristallinen Substanzen nicht-monotone Verlauf ist mit einem schmalen Maximum typisch für chemisch ungeordnete, kristalline Ferromagneten (z.B. festes FePd oder Co<sub>80</sub>Pd<sub>20</sub>). Der deutlich breitere Verlauf, wie er für feste, amorphe Ferromagnetika gesehen wird, konnte ebenfalls für flüssig-unterkühltes Co<sub>80</sub>Pd<sub>20</sub> experimentell gefunden werden.

Dabei ergibt sich im Vergleich zum kristallinen Co<sub>80</sub>Pd<sub>20</sub> eine Verringerung der Curie-Temperatur um 20K, während die effektiven magnetischen Momente relativ gleich bleiben [Res96].

H. FALK und G. A. GEHRING führten dazu 1975 Rechnungen an einem

Spin- $\frac{1}{2}$ -Ising-System durch. Sie nahmen positive Austauschparameter  $I_{i,j}$  zwischen den Spins an und verglichen das Ergebnis der gemittelten Zwei-Spin-Korrelationsfunktion  $\overline{\langle S_i, S_j \rangle}$  mit  $\langle S_i, S_j \rangle_{\overline{I_{i,j}}}$ , wobei die im ersteren Fall statistisch variierte Austauschwechselwirkung durch Ihren Mittelwert ersetzt wurde [FG75].

Im chemisch geordneten, kristallinen Ferromagneten werden die Verhältnisse durch diese Annahme recht gut angenähert, da die Elektronen an jedem Aufpunkt im Festkörper, bedingt durch die strukturelle Fernordnung, einer ähnlichen magnetischen Umgebung ausgesetzt sind. Im amorphen Zustand dagegen liegt eine statistische Fluktuation der Austauschwechselwirkung vor, die stark nicht-linear vom Nächst-Nachbarn-Abstand abhängt.

Sofern ein magnetischer Phasenübergang stattfindet, wird das System mit dem gemittelten Austauschparameter  $\overline{I_{i,j}}$ , also die kristalline Substanz, immer eine höhere Curie-Temperatur aufweisen als im Fall der statistisch verteilten Austauschwechselwirkung (chemisch ungeordnet oder amorph).

Weitergehende Betrachtungen an dreidimensionalen Ising- und Heisenberg-Systemen wurden von M. FÄHNLE durchgeführt. Dabei wurde ein phänomenologischer Zugang gewählt, in dem die Molekularfeld-Theorie durch einen Ansatz erweitert wurde, der räumliche Fluktuationen der Austauschwechselwirkung berücksichtigt.

Im Rahmen dieser *korrelierten Molekularfeld-Theorie* unterscheidet man zwischen zwei Ursachen, die solche Fluktuationen erzeugen: die chemische<sup>1</sup> und die topologische<sup>2</sup> Unordnung. Im ersten Fall sorgen nicht- oder wenig magnetische Atome in der Matrix eines Ferromagneten für eine inhomogene Verteilung der Austauschwechselwirkung (z.B. festes  $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$ ), im zweiten sind es Fluktuationen der Nächst-Nachbarabstände und die fehlende Fernordnung, die die Wechselwirkung variieren lassen (z.B. ein amorphes, ferromagnetisches Reinmetall).

Untersuchungen durch Monte-Carlo-Simulationen haben dabei gezeigt, daß beide Arten der Unordnung zu einer Absenkung der Curie-Temperatur führen und die nach unten konvexe Krümmung der  $\chi^{-1}(T)$ -Auftragung erklären können. Der Effekt einer chemischen Unordnung ist jedoch, allein für sich genommen, erheblich stärker als bei ausschließlicher topologischer Variation [Fä84].

Mit dem System  $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$  besteht nun die einzigartige Möglichkeit, die Auswirkungen dieser beiden Effekte an einem Modellsystem zu studieren. In der festen Phase besitzt dieses Material ob seiner kristallinen Struktur verbunden mit der vollständigen Mischbarkeit alle Eigenschaften eines ausschließlich chemisch unge-

---

<sup>1</sup>engl. "Site-disorder"

<sup>2</sup>engl. "Bond-disorder"



ordneten Ferromagneten. Denn das nicht-magnetische Palladium besetzt statistisch Kobalt-Plätze.

In der unterkühlten Schmelze ist die Fernordnung vollständig aufgehoben, es ergibt sich eine geringfügige Dichteverringern und die Anzahl der nächsten Nachbarn steigt im Mittel etwas an. Diese nun rein topologische Änderung führt zu einer wesentlich breiter ausgeprägten Krümmung der  $\chi^{-1}(T)$ -Auftragung, ebenfalls erkennbar am breiten Maximum von  $\gamma(T)$ . Zusätzlich sinkt die Curie-Temperatur um 20K ab.

Somit ergibt sich experimentell der Hinweis, daß die Verbreiterung des Übergangsbereiches allein auf die topologischen Änderungen zurückzuführen ist.

Die Ergebnisse aus [FG75, Fä84] lassen sich mit der Einführung der *thermischen Korrelationslänge*  $\xi(T)$  anschaulich erklären. Im ferromagnetischen Festkörper treten die Austauschwechselwirkung zwischen nächsten Nachbarn und die thermische Bewegung der Elektronenspins in Konkurrenz.

Unterhalb der Übergangstemperatur  $T_C$  handeln alle Spins aufgrund der stärkeren Austauschwechselwirkung kooperativ, die thermische Korrelationslänge  $\xi(T < T_C)$  ist unendlich. Insbesondere mittelt das Spinsystem nun über lokale Inhomogenitäten – bedingt durch Fremdatome oder fehlende Fernordnung – weg. Dies erklärt auch das sehr ähnliche Verhalten bei  $T_C$  und die Gleichheit der kritischen Exponenten, unabhängig vom betrachteten System.

In Abbildung 7.6 ist dieser Fall auf der linken Seite dargestellt. Die Darstellung ist als Momentaufnahme zu verstehen und erlaubt den Vergleich zwischen

- Festem, kristallinem Kobalt
- Festem kristallinem, chemisch ungeordnetem  $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$
- Flüssig-unterkühltem, chemisch *und* topologisch ungeordnetem (amorphem)  $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$

Im anderen Extrem, bei sehr hohen Temperaturen  $T \gg T_C$ , ist die Korrelationslänge wesentlich kleiner als der Abstand zum Nachbarn. Dementsprechend reagieren alle Spins individuell, es ist ein paramagnetisches System entstanden (rechts in Abb. 7.6). Auch hier sind die Struktur und Fremdatome irrelevant und der effektive kritische Exponent  $\gamma(T \gg T_C) = 1$  entspricht dem der einfachen Molekularfeld-Theorie mit dem klassischen Curie-Weiss-Gesetz.

Für den Bereich zwischen  $T = T_C$  und  $T \gg T_C$  dagegen ist die Struktur von erheblicher Bedeutung (s. Abb. 7.6, Mitte). Die Korrelationslänge  $\xi(T)$  definiert

nun einen begrenzten Bereich, in dem Spins kooperativ reagieren: Es entstehen Spin-Cluster.

Im homogenen System (Kobalt) sind alle Positionen im Gitter gleichwertig, d.h. sobald die Curie-Temperatur überschritten wird, werden die Cluster gleichmäßig kleiner bis der paramagnetische Bereich erreicht ist:  $\gamma(T)$  sinkt monoton.

Nicht-magnetische Fremdatome (Pd) verursachen im festen  $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$  Fluktuationen der Austauschwechselwirkung, so daß nicht jede Position im Festkörper äquivalent ist. Wegen der Fremdatome kommt es zur Absenkung der Curie-Temperatur, die Kopplung bricht früher zusammen als im reinen Ferromagneten. Dagegen gibt es Bereiche, in denen die Cluster bei gegebener Korrelationslänge  $\xi(T)$  aus unterschiedlich vielen Spins bestehen können. Über das Probenvolumen gemittelt entsteht der Anschein, daß der weitere Zerfall verzögert wird. Da die Kristallstruktur nicht beliebig viele Konfigurationen erlaubt, ist der Übergang eher scharf, und  $\gamma(T)$  hat ein schmales Maximum.

Im Fall des zusätzlich topologisch ungeordneten Systems des flüssigen  $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$  treten weitere Fluktuationen auf Grund des variablen Atomabstandes auf. Zwar führt der größere mittlere Nächst-Nachbarabstand zu einem weiteren Abfall von  $T_C$ , jedoch erlauben enger gepackte Atomansammlungen ein Persistieren der kooperativen Spin-Cluster. Relativ zur Übergangstemperatur entsteht somit ein breiterer Übergang,  $\gamma(T)$  weist ein breites Maximum auf.

## 7.5 Fazit

Entgegen der Aussage so mancher Lehrbücher (z.B. [Vog95]) konnte das Auftreten ferromagnetischer Ordnung in einer metallischen Flüssigkeit sichergestellt werden. Das Verhalten dieser Metallschmelze im kritischen Bereich ist ähnlich dem anderer amorpher Ferromagneten und kann im Rahmen der korrelierten Molekularfeld-Theorie phänomenologisch verstanden werden. Weder theoretische Rechnungen noch der Verlauf der Suszeptibilität  $\chi(T)$  geben einen Hinweis auf antiferromagnetische Kopplung.

Das System  $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$  bietet darüberhinaus die interessante und bislang einzigartige Möglichkeit des unmittelbaren Vergleichs kristallin-amorph. Dabei haben strukturelle Untersuchungen gezeigt, daß die Flüssigkeit auch bei tiefer Unterkühlung vollständig relaxiert ist. Anders als in aus der Schmelze abgeschreckten, heute etablierten amorphen Ferromagnetika fehlt somit jede Anisotropie durch Verspannungen.

Trotzdem zeigt auch dieses Material bei Unterschreiten der Curie-Temperatur die Tendenz, sein Streufeld zu vermindern ("Kink-Point"). Eine klassische Domänenstruktur mit dünnen Blochwänden ist ob der fehlenden Anisotropie schwer

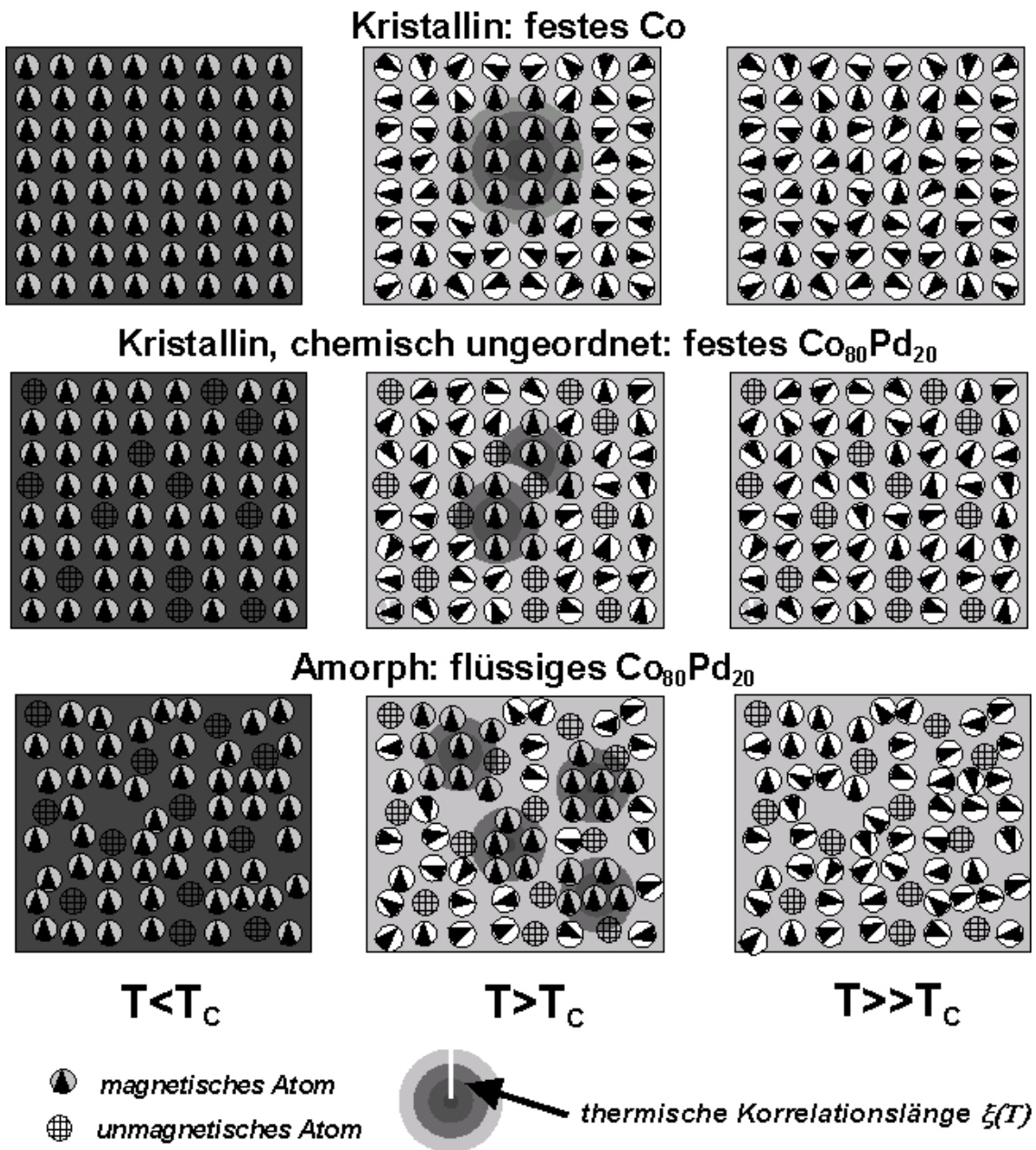


Abbildung 7.6: Modelldarstellung des Verhaltens verschiedener Materialien beim magnetischen Phasenübergang als Momentaufnahme. Links ist die Temperatur deutlich niedriger als die Übergangstemperatur  $T_C$ , die Spins reagieren kollektiv und sind alle ausgerichtet. Die thermische Korrelationslänge  $\xi(T)$  ist unendlich. In der Mitte gilt  $T > T_C$ ,  $\xi(T)$  wird kleiner und kommt in den Bereich der Atomabstände. In der rechten Reihe ist  $T \gg T_C$ ,  $\xi(T)$  ist deutlich kleiner als der Nächst-Nachbarabstand, die Ausrichtung der Spins ist individuell: Paramagnetismus.

Im speziellen Falle des Systems Co-Pd wird das Palladium durch die magnetischen Kobaltatome polarisiert.

vorstellbar, und es stellt sich die Frage nach dem Aussehen der Spinstruktur in der Flüssigkeit.

# Kapitel 8

## Ausblick

Mit Hilfe der in Abschnitt 4.4 beschriebenen magnetischen Probenstabilisierung sollte es möglich sein, eine unterkühlte Probe längere Zeit unter  $T_C$  zu fixieren. Eines der vordringlichsten Ziele wird es daher sein, die Domänenstruktur in flüssig-unterkühltem  $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$  näher zu untersuchen.

Theoretische Berechnungen von B. GROH et al., zunächst ausgehend von einer reinen Dipol-Dipol-Wechselwirkung in Ferrofluiden, ergeben eine spiralförmige Spinanordnung um eine zentrale Achse [GD97].

Zur Überprüfung dieser Annahme bieten sich drei Methoden an:

Die Abbildung mittels des Kerr-Effekts; polarisiertes Licht wird von der Probenoberfläche reflektiert, dabei wird abhängig von der Magnetisierung die Polarisatensebene des Lichtstrahls gedreht. Moderne Verfahren der digitalen Bildaufbereitung (Digitales-Subtraktions-Verfahren) in Verbindung mit kurzen Belichtungszeiten sollten eine direkte Darstellung erlauben.

Ähnlich dem gerade beschriebenen Verfahren ist die Planckstrahlung eines magnetischen Festkörpers zirkular polarisiert. K. MÜLLER et al. konnten dies erstmals 1977 an der thermischen Strahlung im Wellenlängenbereich  $0.6\text{-}2.5\mu\text{m}$  von Eisen vorführen [MFK77]. Mit den gleichen Abbildungs- und Bildverarbeitungsverfahren sollte auch hier ein direkter Nachweis möglich sein.

Die Neutronendepolarisation hat sich bereits als sehr empfindliche Meßmethode erwiesen, wobei auch hier nur kurze Meßzeiten notwendig waren. Bei vorgegebener äußerer Feldrichtung parallel zum Neutronenspin und senkrecht zum -impuls läßt nach der oben gegebenen Vorstellung von B. GROH et al. ein streifenförmiges Abtasten der Probe einen ortsabhängigen Depolarisationsgrad erwarten. Unter dieser Annahme wäre nur im Probenzentrum eine starke Polarisation zu beobachten.

## Anhang A

# Korrekturfunktionen der elektromagnetischen Levitation

Funktion  $G(x)$  zur Korrektur der Levitationskraft  $\mathbf{F}_L$  in Abhängigkeit vom Parameter  $x$

$$G(x) = 1 - \frac{3}{2x} \cdot \frac{\sinh(2x) - \sin(2x)}{\cosh(2x) - \cos(2x)} \quad (\text{A.1})$$

Funktion  $F(x)$  zur Korrektur der elektrischen Leistung  $P_L$  in Abhängigkeit vom Parameter  $x$

$$F(x) = x \frac{\sinh(2x) + \sin(2x)}{\cosh(2x) - \cos(2x)} - 1 \quad (\text{A.2})$$

$x$  ist der Quotient aus Probenradius  $r$  und Skintiefe  $\delta$ .

## Anhang B

# Feldberechnung der Levitationsspule

Bei der Berechnung des Feldes der Levitationsspule wurde ein Spulenstrom von 42A angenommen, dies entspricht einer HF-Leistung von 1,2kW bei 18MHz. Es liegt ein einfaches Modell aufaddierter Leiterschleifen mit Berücksichtigung des Nahfeldes zugrunde.

$$\begin{aligned}
 H(z) = 2 \cdot 42 \cdot \left\{ \frac{1.5^2}{(1.5^2 + (z - 3)^2)^{1.5}} + \frac{1.5^2}{(1.5^2 + (z - 2.2)^2)^{1.5}} \right. \\
 + \frac{1.5^2}{(1.5^2 + (z - 1.4)^2)^{1.5}} + \frac{1.5^2}{(1.5^2 + (z - 0.6)^2)^{1.5}} \left. \right\} \\
 - \left\{ \frac{0.5^2}{(0.5^2 + (z + 3)^2)^{1.5}} + \frac{0.8^2}{(0.8^2 + (z + 2.2)^2)^{1.5}} \right. \\
 + \frac{0.95^2}{(0.95^2 + (z + 1.4)^2)^{1.5}} + \frac{1.1^2}{(1.1^2 + (z + 0.6)^2)^{1.5}} \\
 + \frac{1^2}{(1^2 + (z + 2.6)^2)^{1.5}} + \frac{1.2^2}{(1.2^2 + (z + 1.8)^2)^{1.5}} \\
 \left. + \frac{1.5^2}{(1.5^2 + (z + 1)^2)^{1.5}} \right\} \quad [A/mm]
 \end{aligned}$$

Abbildung B.1 zeigt Feld  $\mathbf{H}$  und Feldgradient  $\frac{d\mathbf{H}}{dz}$  auf der Symmetrieachse.

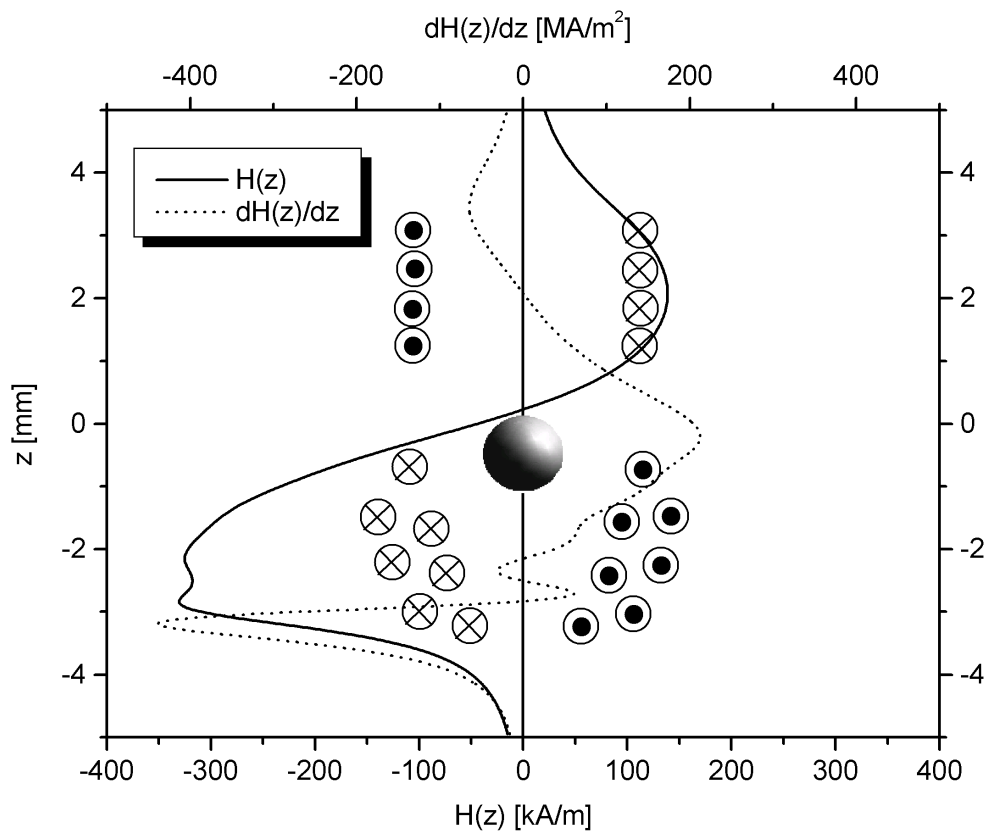


Abbildung B.1: *Feld und Feldgradient in einer typischen Levitationsspule. Spule und Probe im Schnittbild.* Der Verlauf wurde entlang der  $z$ -Achse für einen Spulenstrom von 42A berechnet, dies entspricht etwa 1.2kW HF-Leistung. Die Probe schwebt stabil etwas unterhalb der Spulenmitte.



# Anhang C

## Experimentelle Ergebnisse

	Kobalt	Co <sub>80</sub> Pd <sub>20</sub> , fest	Co <sub>80</sub> Pd <sub>20</sub> , flüssig
<b>Curie-Temperatur <math>T_C</math> [K]</b>			
Spezifische Wärmekapazität	–	$1270 \pm 1$	–
Faraday-Waage	–	–	$1251.0 \pm 0.3$
Förstersonde 6.7mT	$1392 \pm 3$	$1271 \pm 5$	$1251.2 \pm 0.5$
Förstersonde 13.3mT	$1393 \pm 3$	$1274 \pm 5$	$1251.5 \pm 0.3$
<i>Arrot-Belov-Kouvel-Plot</i>	$1392.0 \pm 0.4$	$1271.0 \pm 0.4$	–
<i>Modifizierter Arrot-Plot</i>	$1391.0 \pm 0.4$	$1272.0 \pm 0.4$	–
<b>Kritische Exponenten</b>			
<i>Arrot-Belov-Kouvel-Plot</i>			
Extrapolation aus $\gamma(T \rightarrow T_C)$			
$\gamma$	$1.23 \pm 0.04$	$1.38 \pm 0.03$	$1.43 \pm 0.05$
<i>Modifizierter Arrot-Plot</i>			
$\beta$	$0.38 \pm 0.02$	$0.33 \pm 0.03$	–
$\gamma$	$1.23 \pm 0.02$	$1.39 \pm 0.03$	–
$\delta$	$4.24 \pm 0.07$	$5.2 \pm 0.13$	–
Extrapolation aus $\gamma(T \rightarrow T_C)$			
$\gamma$	$1.30 \pm 0.08$	$1.40 \pm 0.08$	$1.42 \pm 0.05$

Tabelle C.1: Zusammenstellung der im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Parameter des magnetischen Phasenüberganges für festes Co, Co<sub>80</sub>Pd<sub>20</sub> und flüssiges Co<sub>80</sub>Pd<sub>20</sub>.

Kobalt	Curie-Temperatur <sup>a</sup> Schmelztemperatur <sup>a</sup> Kritische Exponenten <sup>b</sup>	$T_C = 1385\text{K}$ $T_m = 1768\text{K}$ $\beta = 0.36$ $\gamma = 1.23$
$\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$ <sup>c</sup>	Curie-Temperatur fest Solidustemperatur Liquidustemperatur	$T_C(s) = 1260\text{K}$ $T_s = 1565\text{K}$ $T_l = 1610\text{K}$

Tabelle C.2: Zusammenfassung einiger Literaturwerte für festes Kobalt und  $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$ .

Quellen: <sup>a</sup>aus [Bak92], <sup>b</sup>aus [GM74], <sup>c</sup>aus [WGW96]

# Literaturverzeichnis

- [Aha84] AHARONI, A. *Amorphy, Heterogeneity, and the Arrot Plots*. J. Appl. Phys., **56** (12) (1984) 3479
- [Alb96] ALBRECHT, T. *Nachweis der ferromagnetischen Phase der  $Co_{80}Pd_{20}$ -Schmelze*. Diplomarbeit, Universität Bonn, Institut für Strahlen- und Kernphysik, Nußallee 14-16, 53115 Bonn (1996)
- [ABF<sup>+</sup>97] ALBRECHT, T., C. BÜHRER, M. FÄHNLE, K. MAIER, D. PLATZEK UND J. RESKE. *First observation of ferromagnetism and ferromagnetic domains in a liquid metal*. Appl. Phys. A, **65** (2) (1997) 215
- [AMP<sup>+</sup>76] ANDERSEN, O. K., J. MADSEN, U. K. PAULSEN, O. JEPSEN UND J. KOLLAR. In *Proc. Int. Conf. Magnetism*. North Holland, Amsterdam (1976) S. 249
- [And69] ANDREWS, T. Philos. Trans. R. Soc., **159** (1869) 575
- [AK23a] ANSCHUTZ-KAEMPFE, H. United Kingdom, Patent Nr.:193397 (1923)
- [AK23b] ANSCHUTZ-KAEMPFE, H. USA, Patent Nr.:1589039 (1923)
- [AN67] ARROT, A. UND J. E. NOAKES. *Approximate Equation of State for Nickel near its Critical Temperature*. Phys. Rev. Lett., **19** (14) (1967) 786
- [Arr85] ARROT, A. S. *Generalized Curie-Weiss Law*. Phys. Rev. B, **31** (5) (1985) 2851
- [AG36] ASCHENBRENNER, H. UND G. GOUBAU. *Eine Anordnung zur Registrierung rascher magnetischer Störungen*. Hochfrequenztechn. u. Elektroak., **47** (6) (1936) 177
- [Bak92] BAKER, H. *Alloy Phase Diagrams*. ASM International, Materials Park (1992)
- [BD35] BECKER, R. UND W. DÖRING. Ann. Phys., **24** (1935) 719

- [BG56] BELOV, K. P. UND A. N. GORYAGA. *Fiz. Met. Metallov.*, **2** (1) (1956) 3
- [Blo32] BLOCH, F. *Z. Phys.*, **74** (1932) 295
- [BF96] BÖRNSEN, N. UND M. FÄHNLE. *Ab-initio Calculation of Local Magnetic Moments for the liquid Ferromagnet  $Co_{1-x}Pd_x$* . *J. Magn. Magn. Mat.*, **159** (1996) 313
- [Bü95] BÜHRER, C. *Elektromagnetische Levitation en miniature*. Diplomarbeit, Universität Bonn, Institut für Strahlen- und Kernphysik, Nußallee 14-16, 53115 Bonn (1995)
- [BHM<sup>+</sup>96] BÜHRER, C., U. HOLZWARTH, K. MAIER, D. PLATZEK UND J. RESKE. *Positron annihilation in solid, liquid and undercooled melts of  $Co_{80}Pd_{20}$* . *Appl. Phys. A*, **63** (1996) 191
- [Bra89] BRANDT, E. H. *Levitation in Physics*. *Science*, **243** (1989) 349
- [Bro91] BROCKHAUS. *Brockhaus-Enzyklopädie*. Brockhaus, Mannheim (1991)
- [BG68] BUSCH, G. UND H.-J. GÜNTHERODT. *Ferromagnetic Behaviour of Liquid Alloys*. *Phys. Lett.*, **27A** (1968) 110
- [CSG77] CHEN, H. S., R. C. SHERWOOD UND E. M. GYORGY. *The Influence of Composition and Aging on the Curie Temperature of Metallic Glasses*. *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-13** (5) (1977) 1538
- [Cor10] CORBINO, O. M. *Phys. Z.*, **11** (1910) 413
- [Cur95] CURIE, P. *Propriétés Magnétiques des Corps*. *Ann. Chim. Phys.*, **5** (1895) 1895
- [Dir26] DIRAC, P. A. M. *Proc. Roy. Soc.*, **112 A** (1926) 661
- [DK87] DIGEL, W. UND G. KWIATKOWSKI. *Meyers Großes Taschenlexikon*. BI-Taschenbuchverlag, Mannheim · Wien · Zürich (1987)
- [Dom96] DOMB, C. *The Critical Point*. Taylor & Francis, London (1996)
- [DR84] DUBEY, K. S. UND P. RAMACHANDRARAO. *Acta. Met.*, **32** (1984) 91
- [Ehr33] EHRENFEST, P. *Proc. Kon. Akad. Wetenschap*, Amsterdam, **36** (1933) 147

- [FHK<sup>+</sup>83] FÄHNLE, M., G. HERZER, H. KRONMÜLLER, R. MEYER, M. SAILLE UND T. EGAMI. *The Magnetic Phase Transition in Amorphous Ferromagnets and in Spin Glasses*. J. Magn. Magn. Mat., **38** (1983) 240
- [Fä84] FÄHNLE, M. *Monte Carlo Study of Phase Transitions in Bond- and Site-Disordered Ising and Classical Heisenberg Ferromagnets*. J. Magn. Magn. Mat., **45** (1984) 279
- [FS84] FÄHNLE, M. UND J. SOULETIE. *Exponents far from  $T_C$  – a re-analysis of the Hightemperature Susceptibility of some Model Systems*. J. Phys. C, **17** (1984) 469
- [FG75] FALK, H. UND G. A. GEHRING. *Correlation function and transition temperature bounds for bond-disordered Ising systems*. J. Phys. C, **8** (1975) L298
- [FW94] FECHT, H. J. UND R. K. WUNDERLICH. *Development of containerless modulation calorimetry for specific heat measurements of undercooled melts*. Materials Science & Engineering A (Structural Materials: Properties, Microstructure and Processing), **A178** (1-2) (1994) 61
- [Fis83] FISCHER, K. H. Phys. Stat. Sol. (b), **116** (1983) 357
- [FJ65] FROMM, E. UND H. JEHN. *Electromagnetic Forces and Power Absorption in Levitation Melting*. British J. Appl. Phys., **16** (1965) 653
- [Fü87] FÜRDERER, K. *Positive Myonen und Leerstellen im thermischen Gleichgewicht in ferromagnetischen Metallen*. Dissertation, Universität Stuttgart (1987)
- [GK80] GEBHARDT, W. UND U. KREY. *Phasenübergänge und kritische Phänomene*. Vieweg, Braunschweig (1980)
- [GM74] GLINKA, C. J. UND V. J. MINKIEWICZ. AIP Conf. Proc., **24** (1974) 283
- [GHZ89] GÖPEL, W., J. HESSE UND J. N. ZEMEL. *Sensors*. VCH, Weinheim (1989)
- [GDS64] GRIGSON, C. W. B., D. B. DOVE UND G. R. STILWELL. Nature, **204** (1964) 173
- [GD97] GROH, B. UND S. DIETRICH. *Spatial Structures of Dipolar Ferromagnetic Liquids*. Phys. Rev. Lett., **79** (4) (1997) 749

- [Grü98] GRÜNEWALD, U. *Flüssige Ferromagnete - Der magnetische Phasenübergang von  $Co_{80}Pd_{20}$  im Blickwinkel verschiedener Untersuchungsmethoden.* Diplomarbeit, Universität Bonn, Institut für Strahlen- und Kernphysik, Nußallee 14-16, 53115 Bonn (1998)
- [Gub60] GUBANOV, A. I. *Fiz. Tverd. Tela ( $\Phi$ TT)*, **2** (1960) 502
- [GZJ77] GUILLOU, J. C. L. UND J. ZINN-JUSTIN. *Critical Exponents for the  $n$ -Vector Model in Three Dimensions from Field Theory.* *Phys. Rev. Lett.*, **39** (2) (1977) 95
- [HL65] HÄSSNER, A. UND W. LANGE. *Phys. Stat. Sol.*, **8** (1965) 77
- [Han69] HANDRICH, K. *A Simple Model for Amorphous and Liquid Ferromagnets.* *Phys. Stat. Sol.*, **32** (1969) K55
- [Han74] HANDRICH, K. *Wiss. Z. Techn. Univ. Dresden*, **23** (1974) 1007
- [HK80] HANDRICH, K. UND S. KOBE. *Amorphe Ferro- und Ferrimagnetika.* Akademie Verlag, Berlin (1980)
- [Hei26] HEISENBERG, W. *Z. Phys.*, **38** (1926) 441
- [HFFS86] HERLACH, D., K. FÜRDERER, M. FÄHNLE UND L. SCHIMMELE. *What can we learn about critical Magnetic Phenomena from Muon Spin Rotation Experiments?* *Hyperfine Interact.*, **31** (1986) 287
- [HBM<sup>+</sup>98] HERLACH, D., C. BÜHRER, K. MAIER, D. PLATZEK UND J. RESKE. *Magnetic Ordering in a Supercooled Co-Pd Melt studied by Muon-Spin Rotation.* *Europhys. Lett.*, **44** (1) (1998) 98
- [Her91] HERLACH, D. M. *Nichtgleichgewichtserstarrung unterkühlter Metallschmelzen.* Habilitationsschrift, Universität Bochum (1991)
- [HMM77] HETTICH, G., H. MEHRER UND K. MAIER. *Scripta Met.*, **11** (1977) 795
- [Hop89] HOPKINSON, J. *Philos. Trans. R: Soc A*, **180** (1889) 443
- [Hun25] HUND, F. *Z. Phys.*, **33** (1925) 855
- [Isi25] ISING, E. *Z. Phys.*, **31** (1925) 253
- [JEM<sup>+</sup>96] JACOBS, G., I. EGRY, K. MAIER, D. PLATZEK, J. RESKE UND R. FRAHM. *Extended X-ray-absorption fine structure studies of levitated undercooled metallic melts.* *Review of Scientific Instruments*, **67** (10) (1996) 3683
- [Jac97] JACOBS, G. mündliche Mitteilung

- [Jac98] JACOBS, G. *Nahordnung von unterkühlten Metallschmelzen*. Dissertation, Technische Hochschule Aachen (1998)
- [JEHMP98] JACOBS, G., I. EGRY, D. HOLLAND-MORITZ UND D. PLATZEK. *Short-range order in undercooled liquid metals*. J. non Cryst. Sol., **232-234** (1) (1998) 396
- [JP96] JÄGER, E. UND R. PERTHEL. *Magnetische Eigenschaften von Festkörpern*. Akademie Verlag, Berlin (1996)
- [Kau85] KAUL, S. N. *Static Critical Phenomena in Ferromagnets with Quenched Disorder*. J. Magn. Magn. Mat., **53** (1985) 5
- [Kop89] KOPITZKI, K. *Einführung in die Festkörperphysik*. Teubner Studienbücher, Stuttgart (1989)
- [Kou57] KOUVEL, J. S. General Electric Res. Lab. Rep., unpublished, (57) (1957) 1799
- [KF64] KOUVEL, J. S. UND M. E. FISHER. *Detailed Magnetic Behaviour of Nickel Near its Curie Point*. Phys. Rev., **136** (6A) (1964) 1626
- [KC68] KOUVEL, J. S. UND J. B. COMLY. Phys. Rev. Lett., **20** (1968) 1237
- [KHHM90] KRISHNAN, S., G. P. HANSEN, R. HAUGE UND J. L. MARGRAVE. *Spectral Emissivities and Optical Properties of Electromagnetically Levitated Liquid Metals as Functions of Temperature and Wavelength*. High Temperature Science, **29** (1990) 17
- [KL92] KRONMÜLLER, H. UND M. LAMBECK. *Bergmann - Schaefer: Lehrbuch der Experimentalphysik - Festkörper*. Walter de Gruyter; Berlin · New York (1992)
- [LL35] LANDAU, L. UND E. LIFSHITZ. Phys. Z. Sowjet., **8** (1935) 153
- [Lan37] LANDAU, L. Phys. Z. Sowjet., **5** (1937) 26
- [Lan05a] LANGEVIN, P. J. Phys., **4** (1905) 678
- [Lan05b] LANGEVIN, P. Ann. Chim. Phys., **5** (1905) 70
- [Leg77] LEGGETT, J. Nature (London), **270** (1977) 585
- [Li94] LI, B. Q. *The transient magnetohydrodynamic phenomena in electromagnetic levitation processes*. International Journal of Engineering Science, **32** (8) (1994) 1315
- [Lie76] LIENEWEG, F. *Handbuch der technischen Temperaturmessung*. Vieweg, Braunschweig (1976)

- [Lie95] LIEBS, M. A. *Elektronentheorie verkanteter Spinstrukturen (Spinverkipungen in amorphen Ferromagneten)*. Dissertation, Universität Stuttgart (1995)
- [LEpub] LOHÖFER, G. UND I. EGRY. *Electrical Resistivity Measurement in TEMPUS: Results for Solid, Liquid and Undercooled Co<sub>80</sub>Pd<sub>20</sub>*. to be published
- [MFK77] MÜLLER, K., F. FUCHS UND F. K. KNEUBÜHL. *Partial circular polarization of the spectral thermal emission from ferromagnetic iron*. Phys. Let. A, **64A** (2) (1977) 249
- [MJW69] MOORE, M. A., D. JASNOW UND M. WORTIS. Phys. Rev. Let., **22** (1969) 940
- [Moo69] MOORE, M. A. Phys. Rev. Let., **23** (1969) 861
- [Muc23] MUCK, O. Deutschland, Patent Nr.:422004 (1923)
- [MWT79] MATTER, H., J. WINTER UND W. TRIFTSHÄUSER. Appl. Phys., **20** (1979) 135
- [Nak56] NAKAGAWA, Y. J. Phys. Soc. Japan, **11** (1956) 855
- [Nak59] NAKAGAWA, Y. *Magnetic Susceptibility of Liquid Alloy of Copper with Cobalt, Iron, Manganese and Chromium*. J. Phys. Soc. Japan, **14** (10) (1959) 1372
- [Nak69] NAKAGAWA, Y. *Comments on ferromagnetic behaviour of liquid alloys*. Phys. Let. A, **28a** (7) (1969) 494
- [Né32] NÉEL, L. Ann. Phys., Paris, **18** (1932) 5
- [Né44] NÉEL, L. Cahiers Phys., **25** (1944) 1
- [Né48] NÉEL, L. Ann. Phys., Paris, **3** (1948) 137
- [NA64] NOAKES, J. E. UND A. ARROT. *Initial Susceptibility of Ferromagnetic Iron and Iron-Vanadium Alloys just above their Curie Temperature*. J. Appl. Phys., **35** (3) (1964) 931
- [Nol86] NOLTING, W. *Quantentheorie des Magnetismus*. Teubner Studienbücher, Stuttgart (1986)
- [Not95] NOTTHOFF, C. *Untersuchung von metallischen Gläsern und unterkühlten Metallschmelzen mit mikroskopischen Sonden*. Diplomarbeit, Universität Bonn, Institut für Strahlen- und Kernphysik, Nußallee 14-16, 53115 Bonn (1995)



- [Ons44] ONSAGER, L. Phys. Rev., **65** (1944) 117
- [OWC<sup>+</sup>52] ORKRESS, E. C., D. M. WROUGHTON, G. COMENTZ, P. H. BRACE UND J. C. R. KELLEY. *Electromagnetic levitation of solids and molten metals*. J. Appl. Phys., **23** (1952) 545
- [Pau27] PAULI, W. Z. Phys., **41** (1927) 81
- [PW78] PAULSON, D. N. UND J. C. WHEATLEY. *Evidence for Electronic Ferromagnetism in Superfluid <sup>3</sup>He-A*. Phys. Rev. Let., **40** (9) (1978) 557
- [Pei36] PEIERLS, R. E. Proc. Camb. Philos. Soc., **32** (1936) 477
- [Pla94] PLATZEK, D. *Oberflächeninduzierte Keimbildung und Leerstellen in unterkühlten Metallschmelzen*. Diplomarbeit, Universität Bonn, Institut für Raumsimulation, Deutsche Forschungsanstalt für Luft- und Raumfahrt (1994)
- [PNH<sup>+</sup>94] PLATZEK, D., C. NOTTHOFF, D. M. HERLACH, G. JACOBS, D. HERLACH UND K. MAIER. *Liquid metal undercooled below its Curie temperature*. Appl. Phys. Let., **65** (13) (1994) 1723
- [Pla97] PLATZEK, D. *Ein flüssiger Ferromagnet: Untersuchungen mit mikroskopischen Sonden*. Dissertation, Universität Bonn, Institut für Strahlen- und Kernphysik, Nußallee 14-16, 53115 Bonn (1997)
- [PM69] POND, R. UND R. MADDIN. Trans. Metall. Soc. AIME, **245** (1969) 2475
- [RHK<sup>+</sup>95] RESKE, J., D. M. HERLACH, F. KEUSER, K. MAIER UND D. PLATZEK. *Evidence for the existence of long-range magnetic ordering in a liquid undercooled metal*. Phys. Rev. Let., **75** (4) (1995) 737
- [Res96] RESKE, J. *Flüssige Ferromagnete – Untersuchungen zur magnetischen Ordnung in unterkühlten Co-Pd-Schmelzen*. Dissertation, Universität Bonn, Institut für Strahlen- und Kernphysik, Nußallee 14-16, 53115 Bonn (1996)
- [RSH76] RICHTER, J., J. SCHREIBER UND K. HANDRICH. Phys. Stat. Sol. (b), **74** (1976) K125
- [RK67] ROCKER, W. UND R. KOHLHAAS. *Thermodynamische Studien zum magnetokalorischen Effekt von Kobalt*. Z. Angew. Phys., **23** (3) (1967) 146
- [SMW<sup>+</sup>73] SCHÄFER, H. E., K. MAIER, M. WELLER, D. HERLACH, A. SEEGER UND J. DIEHL. Scripta Met., **11** (1973) 803

- [Sch81] SCHÄFER, H. E. *Gitterlücken und Positronenzerstrahlung in Metallen*. Habilitationsschrift, Universität Stuttgart (1981)
- [Sla30] SLATER, J. C. Phys. Rev., **35** (1930) 509
- [Spa75] SPAEPEN, F. Acta. Met., **23** (1975) 729
- [Sto38] STONER, E. C. Proc. Roy. Soc., **A 165** (1938) 372
- [TF49] TURNBULL, D. UND J. C. FISHER. J. Chem. Phys., **17** (1949) 71
- [Tur52] TURNBULL, D. *Kinetics of Solidification of Supercooled Liquid Mercury Droplets*. J. Chem. Phys., **20** (2) (1952) 411
- [UÜ67] URBAIN, G. UND E. ÜBELACKER. *The Measurement of the Magnetic Susceptibility of some Elements (Fe, Co, Ni, Ge, Sn, Te) in the Liquid State*. Adv. Phys., **16** (1967) 429
- [Vle32] VAN VLECK, J. H. *Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*. University Press, Oxford (1932)
- [Vog95] VOGEL, H. *Gerthsen Physik*. Springer, Berlin (1995)
- [Vol29] VOLMER, M. Z. Elektrochem., **35** (35) (1929) 555
- [VW26] VOLMER, M. UND A. WEBER. Z. phys. Chem., **119** (1926) 227
- [VWWH98] VOLKMANN, T., A. G. WILDE, R. WILLNECKER UND D. M. HERLACH. *Nonequilibrium solidification of hypercooled Co-Pd melts*. J. Appl. Phys., **83** (6) (1998) 3028
- [Wei07] WEISS, P. J. Phys., **6** (1907) 661
- [WO10] WEISS, P. UND H. K. ONNES. J. Phys., **9** (1910) 555
- [Wei73] WEITZEL, H. Physik in unserer Zeit, **4** (1973) 48
- [WGW96] WILDE, G., G. P. GÖRLER UND R. WILLNECKER. *The specific heat of highly undercooled (Co, Ni, Fe)-Pd melts*. J. non Cryst. Sol., **205-207** (1996) 317
- [Woh53] WOHLFAHRT, E. P. Rev. Mod. Phys., **25** (1953) 211
- [WFW93] WUNDERLICH, R. K., H. J. FECHT UND R. WILLNECKER. *Power modulation technique for noncontact high-temperature calorimetry*. Appl. Phys. Lett., **62** (24) (1993) 3111
- [WLJF97] WUNDERLICH, R. K., D. S. LEE, W. I. JOHNSON UND H. J. FECHT. *Noncontact modulation calorimetry of metallic liquids in low Earth orbit*. Phys. Rev. B, **55** (1) (1997) 26

---

# Danksagung

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater und Mentor Karl Maier für seine fachliche und persönliche Betreuung sowie seinen unerreichten Ideenreichtum.

Für die Übernahme des Korreferates möchte ich Herrn Reinhard Maschuw meinen herzlichen Dank aussprechen.

Den Magnetikern Thomas Albrecht, Ulrich Grünewald und Moritz Beckmann danke ich für den außerordentlichen Spaß und die exzellente Teamarbeit am Projekt "Flüssiger Ferromagnet".

Joachim Reske und Dieter Platzek gebühren mein Dank für die lehrreiche Unterstützung, gerade zu Beginn der Arbeit, und für die ausführlichen Diskussionen.

Meinen Kollegen Karsten Bennowitz, Matz Haaks, Ulrike Männig, Joachim Schueth, Tobias Wider und Christiane Zamponi sowie den Ehemaligen Sabine Hansen, Uwe Holtzwarth, Christoph Hugenschmidt, Martin Medebach und Stephan Roth gilt mein Dank. Sie haben durch Spaß in der Gruppe und tatkräftige Unterstützung zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Herrn Manfred Fähnle danke ich herzlich für die zahlreichen Erklärungen und Diskussionen rund um den Magnetismus und seine kritische Ansichten.

Den Mitarbeitern der Feinmechanischen Werkstatt des ISKP und der Zentralwerkstatt der physikalischen Institute sei gedankt für die gute Zusammenarbeit und außerordentliche Hilfestellung insbesondere bei dringlichen Aufgaben.

Herrn A. D'Hein danke ich für zahlreiche Tips und Erklärungen rund um die Elektronik, den Mitarbeitern der Elektronikwerkstatt des ISKP für ihre gute Unterstützung.

Frau Hodde danke ich für die Herstellung der dünnen Aluminiumschichten für die Strahlteiler.

Herrn Ken Anderson danke ich für seine tatkräftige Unterstützung während der Neutronendepolarisationsmessungen am Instrument D7 des ILL, Grenoble, Frankreich.

Den "guten Geistern" des Hauses, Frau E. Schoppmann, Frau B. Gatzweiler, Herrn G. Mertler, Herrn J. Seul und Herrn Noller sei an dieser Stelle ebenfalls gedankt.

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



# Lebenslauf

## Persönliche Daten

---

Name: Carsten Adolf Walter Bühler  
 Anschrift: Pieneweg 3, 58840 Plettenberg  
 Geburtsdatum: 2. Mai 1970  
 Geburtsort: Plettenberg  
 Familienstand: ledig

## Schulbildung

---

Aug. 1976 – Juni 1980 Fritz-Gansberg-Grundschule, Wiesbaden  
 Aug. 1980 – Juni 1982 Gutenberg-Gymnasium, Wiesbaden  
 Juli 1982 – Mai 1989 Albert-Schweitzer-Gymnasium, Plettenberg  
 27. Mai 1989 Allgemeine Hochschulreife

## Hochschulausbildung

---

Okt. 1990 – Okt. 1995 Studium der Physik an der Rheinischen  
 Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn  
 Feb. 1992 – Jan. 1993 integriertes Auslandsstudium an der  
 University of New South Wales, Sydney,  
 Australien  
 Nov. 1994 – Okt. 1995 Diplomarbeit in Physik unter Leitung von  
 Prof. Dr. Karl Maier am Institut für Strahlen-  
 und Kernphysik der Universität Bonn  
 seit 3. Mai 1996 Beginn der Dissertation am Institut für  
 Strahlen- und Kernphysik unter Leitung von  
 Prof. Dr. Karl Maier  
 seit Oktober 1991 Studium der Humanmedizin an der Rheinischen  
 Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

## Wehrdienst

---

31. Oktober 1990 Entlassung aus der Bundesluftwaffe als  
 Obergefreiter

## Berufliche Tätigkeiten

---

Mai 1994 – Apr. 1995 Studentische Hilfskraft im ISKP  
 seit Mai 1995 Wissenschaftlicher Mitarbeiter im ISKP  
 in 1997 Lektorate für Springer-Lehrbücher,  
 Abteilung Medizin

