



PhD-FSTC-2014-23  
Fakultät für Naturwissenschaften, Technologie und Kommunikation

## DISSERTATION

verteidigt am 24/07/2014 in Luxemburg

zur Erlangung des Titels

# DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DU LUXEMBOURG EN PHYSIQUE

von

**Jens-Peter Bick**

geboren am 14. Juni 1979 in Neunkirchen (Deutschland)

## NEUTRONENSTREUUNTERSUCHUNGEN ZUR MAGNETISCHEN MIKROSTRUKTUR ND-FE-B-BASIERTER NANOKOMPOSITE

### Prüfungskommission

Priv.-Doz. Dr. Andreas Michels, Betreuer der Doktorarbeit  
*Universität Luxemburg*

A.-Prof. Dr. Roland Sanctuary, Vorsitzender  
*Universität Luxemburg*

Prof. Dr. Susanne Siebentritt  
*Universität Luxemburg*

Prof. Dr. Rainer Birringer  
*Universität des Saarlandes*

Priv.-Doz. Dr. Oleg Petracic  
*Forschungszentrum Jülich*

Ich versichere hiermit, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Luxemburg, den 13.08.2014

Jens-Peter Bick

---

## Kurzfassung

Austauschgekoppelte magnetische Nanokomposite gelten als vielversprechende Kandidaten für zukünftige Permanentmagnete. Diese Nanokomposite bestehen aus einer hartmagnetischen Phase (auf Seltene Erden basierende Legierungen) die mit einer weichmagnetischen, seltenerdmetallfreien Phase austauschgekoppelt ist. Die seltenerdmetallreiche hartmagnetische Phase liefert hohe magnetische Anisotropie und die seltenerdmetallfreie Phase, welche üblicherweise auf 3d Übergangsmetallen basiert, liefert entsprechend hoher Sättigungsmagnetisierung und hohe Curie-Temperatur. Bei entsprechend optimierter Mikrostruktur ließen sich zum einen die Energieprodukte, im Vergleich zu den derzeitigen Dy-Nd-Fe-B Magneten, dramatisch erhöhen, zum andern könnten auf Grund der verringerten Menge an den teuren Metallen Nd und Dy erhebliche Kosten gespart werden. Das Verständnis der Mechanismen, die in diesen Materialien zur Koerzivität führen, gilt dabei als Schlüssel zur Entwicklung von geeigneten Permanentmagneten. In dieser Arbeit wurde ein zweiphasiges  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\text{Fe}_3\text{B}$  Nanokomposit während des magnetischen Umkehrprozesses mit Hilfe der magnetischen Neutronenkleinwinkelstreuung (SANS) untersucht. Diese Methode bietet die exklusive Möglichkeit die magnetische Mikrostruktur von Volumenmaterialien auf den relevanten Längenskalen von  $\sim 1 - 100$  nm zu untersuchen. Die Verwendung der direkten Fouriertransformation erlaubte die Berechnung von Korrelationsfunktionen der Spinfehlorientierung  $C(r)$ . Die aus diesen Daten bestimmten Korrelationslängen  $l_C$  stellen ein Maß für die räumliche Ausdehnung von Magnetisierungsinhomogenitäten dar. Die Feldabhängigkeit von  $l_C$  weist auf einen Magnetisierungsumkehrprozess hin, welcher in hohem Maße durch homogene Rotation der Magnetisierung der hartmagnetischen  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  Partikel gesteuert wird. Darüber hinaus konnte in einem mikromagnetischen Ansatz die Austauschsteifigkeitskonstante  $A$  experimentell bestimmt werden.

# Abstract

Exchange-coupled magnetic nanocomposites are considered to be promising candidates for future permanent magnet applications. These nanocomposites consist of a hard magnetic phase (based on rare-earth metal alloys), which provides high magnetic anisotropy and which is exchange coupled to a soft magnetic rare earth free phase, which provides a high saturation magnetization and Curie-temperatur. For suitable microstructures one could achieve on the one hand side dramatically increased energy products, in comparison to state-of-the-art Dy-Nd-Fe-B magnets. On the other hand side – due to the reduced amount of rare earth metals – expenses could be saved significantly. The understanding of the coercivity mechanisms in these materials is crucial for the development of nanocomposite permanent magnets. In the present work, the magnetization reversal of a two-phase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\text{Fe}_3\text{B}$  nanocomposite has been studied by means of magnetic small angle neutron scattering (SANS). This technique exclusively provides access to information of the magnetic microstructure in the bulk of the material and on the relevant length scales of  $\sim 1 - 100$  nm. Direct Fourier-transformation allowed the calculation of the correlation function of the spin misalignment  $C(r)$ . From this data, the correlation length  $l_C$  has been obtained. The parameter  $l_C$  is a measure for the spatial extent of magnetization inhomogeneities. The field dependence of  $l_C$  indicates a magnetization reversal process, which is widely governed by homogeneous rotation of the magnetization within the hard magnetic  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  particles. In addition, in terms of a micromagnetic approach, the exchange stiffness constant  $A$  was determined experimentally.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>3</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>5</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>6</b>
<b>2 Theoretische Grundlagen der SANS</b>	<b>13</b>
2.1 Grundgrößen der Neutronenstreuung . . . . .	14
2.2 Nuklearer und magnetischer Neutronenstreuquerschnitt . . . . .	16
2.3 SANS-Querschnitte eines Ferromagneten . . . . .	18
2.4 Mikromagnetismus und SANS . . . . .	21
2.4.1 Mikromagnetische Gleichungen . . . . .	21
2.4.2 Mikromagnetische Gleichungen der SANS . . . . .	25
2.4.3 Korrelationsfunktion der Spinfehlorientierung . . . . .	29
2.4.4 Korrelationslänge der Spinfehlorientierung . . . . .	34
<b>3 Experimentelle Methoden</b>	<b>37</b>
3.1 Probensynthese . . . . .	37
3.2 Materialeigenschaften . . . . .	39
3.3 Transmissionselektronenmikroskopie . . . . .	41
3.3.1 EFTEM . . . . .	41
3.3.2 HAADF-TEM . . . . .	43
3.4 Probencharakterisierung durch XRD . . . . .	44
3.4.1 Bragg-Streuung . . . . .	44
3.4.2 Kristallitgröße und Mikroverzerrung . . . . .	45

3.5	Experimentelle SANS . . . . .	47
3.5.1	Aufbau der SANS . . . . .	48
3.5.2	Datenreduktion . . . . .	50
<b>4</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>52</b>
4.1	Mikrostruktur der Probe . . . . .	52
4.2	SANS . . . . .	56
4.2.1	2D-Detektordaten . . . . .	56
4.2.2	Aspektverhältnis der 2D-Daten . . . . .	60
4.3	Analyse der 1D-Daten . . . . .	61
4.3.1	Polarisationsabhängige Streuquerschnitte . . . . .	61
4.3.2	Unpolarisierte Streuquerschnitte . . . . .	64
4.3.3	Korrelationsfunktionen . . . . .	68
4.3.4	Korrelationslängen . . . . .	70
4.3.5	Mikromagnetische Analyse . . . . .	77
4.3.6	Realraum-Analyse der Korrelationsfunktion . . . . .	79
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>82</b>
<b>Anhang</b>		<b>89</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>		<b>92</b>

# Abbildungsverzeichnis

1.1	Permanentmagnet Motor vs. Induktionsmotor . . . . .	7
1.2	Überblick über gängige Methoden zur Beobachtung von Domänen . . . . .	9
2.1	Schematische Darstellung der gebräuchlichsten Streugeometrien in der magnetischen SANS. . . . .	19
2.2	Kontur-Darstellung von $d\Sigma_M/d\Omega$ . . . . .	27
2.3	Mikromagnetische Responsefunktionen $R_H$ und $R_M$ . . . . .	28
2.4	Einfluss des magnetostatischen Feldes auf die Korrelationsfunktion . . . . .	31
2.5	Berechnete reduzierte transversale Magnetisierung und Korrelationsfunktion . . . . .	32
2.6	Korrelationsfunktionen der Spinfehlorientierung von nanokristallinem Co und Ni . . . . .	33
2.7	Illustration zur Bedeutung der Korrelationslänge . . . . .	34
2.8	Feldabhängigkeit der Korrelationslänge für verschiedene Modelle . . . . .	35
3.1	Schmelz-Spinner . . . . .	38
3.2	Magnetisierungskurve . . . . .	41
3.3	TEM-Charakterisierungsmethoden . . . . .	42
3.4	Röntgendiffraktogramm einer nanokristallinen Probe . . . . .	45
3.5	Modifizierter Williamson-Hall Plot . . . . .	47
3.6	Schematischer Aufbau eines SANS-Experiments . . . . .	48
4.1	XR-Diffraktogramm des $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\text{Fe}_3\text{B}$ Nanokomposites . . . . .	53
4.2	TEM Analyse des $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\text{Fe}_3\text{B}$ Nanokomposites . . . . .	54
4.3	2D totaler SANS Streuquerschnitt ( $\mathbf{k}_0 \parallel \mathbf{H} \parallel \mathbf{e}_z$ ) . . . . .	57

---

4.4	2D totaler SANS Streuquerschnitt ( $\mathbf{k}_0 \perp \mathbf{H} \parallel \mathbf{e}_z$ ) . . . . .	58
4.5	2D-Differenzplot der polarisationsabhängigen SANS Streuquerschnitte ( $\mathbf{k}_0 \perp \mathbf{H} \parallel \mathbf{e}_z$ ) . . . . .	60
4.6	Aspektverhältnis $w = I_{\text{para}}/I_{\text{perp}}$ der Streuintensität parallel bzw. senkrecht zur Magnetfeldrichtung . . . . .	62
4.7	Azimutal gemittelter polarisationsabhängiger SANS Streuquerschnitt ( $\mathbf{k}_0 \perp \mathbf{H} \parallel \mathbf{e}_z$ ) . . . . .	63
4.8	Azimutal gemittelter differentieller SANS Streuquerschnitt ( $\mathbf{k}_0 \perp \mathbf{H} \parallel \mathbf{e}_z$ ) . . . . .	64
4.9	Feldabhängigkeit des Potenzgesetzexponenten $n$ . . . . .	66
4.10	Feldabhängigkeit des Spinfehlorientierungsstreuquerschnitts . . . . .	68
4.11	Feldabhängigkeit der Korrelationsfunktion der Spinfehlorientierung . . . . .	69
4.12	Feldabhängigkeit der Korrelationslänge der Spinfehlorientierung $l_C$ . . . . .	71
4.13	Illustration der Spin-Struktur . . . . .	74
4.14	Demagnetisierungsremanenzen Nd <sub>2</sub> Fe <sub>14</sub> B/Fe <sub>3</sub> B . . . . .	76
4.15	Graustufen Plot von $\chi^2(A, H_d)$ . . . . .	78
4.16	Azimutal gemittelter totaler SANS Streuquerschnitt, Mikromagnetischer Fit . . . . .	80
4.17	Korrelationsfunktion $C(r)$ der Spinfehlorientierung . . . . .	81
5.1	Feldabhängigkeit der Korrelationslänge der Spinfehlorientierung $l_C$ . . . . .	85
2	EDX-Analyse . . . . .	90
3	EDX-Analyse Fortsetzung . . . . .	91

## Tabellenverzeichnis

3.1	Intrinsische magnetische Parameter von $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ bzw. $\text{Fe}_3\text{B}$	39
3.2	Details zu SANS-Instrumenten	49

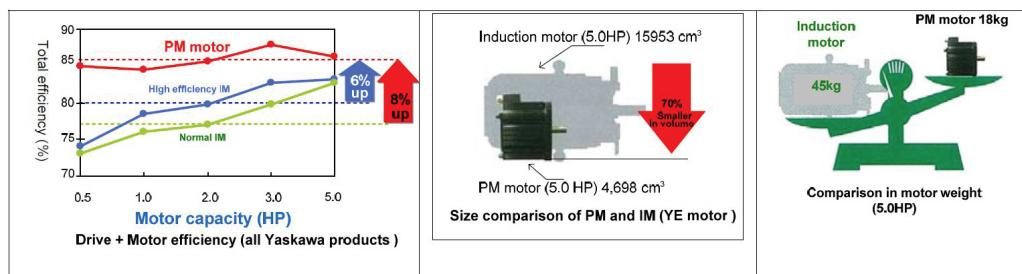
# Kapitel 1

## Einleitung

Im zwanzigsten Jahrhundert wurden viele verschiedene Permanentmagnete entdeckt und Techniken zu deren Herstellung etabliert. Anwendung finden Permanentmagnete in zahllosen Produkten des täglichen Gebrauchs, wie beispielsweise in Quarz Analoguhren, Kopfhörern, Mikrowellen, Mobiltelefonen, Computern, Windkraftanlagen oder Fahrzeugen [1, 2]. Heutige Hochleistungsmagnete basieren auf *Seltenen Erden* (wie z.B. Pr, Nd, Sm, Dy, Tb), welche die notwendige magnetische Anisotropie liefern, was zu einem hohen Koerzitivfeld  $H_c$  führt, und auf 3d Übergangsmetallen (Fe, Co), welche für hohe eine Sättigungsmagnetisierung  $M_s$  und hohe Curie-Temperatur sorgen. Prominentestes Beispiel sind Nd-Fe-B basierte Legierungen, welche mit Energieprodukten von bis zu  $(BH)_{max} \sim 480 \text{ KJ/m}^3$  gefertigt werden können. Das Energieprodukt eines Magneten ist das Produkt aus magnetischer Flussdichte  $B$  und dem Magnetfeld  $H$  und ist ein Maß für die im Magneten gespeicherte Energie.

Diese Nd-Fe-B basierten Legierungen besitzen Marktanteile von über 60%, ein Anteil, der mit Raten von mehr als 12% jährlich anwächst [1]. Stärkste Wachstumssektoren sind hierbei energiebezogene Anwendungen. Beispielsweise beinhaltet die neuste Version des Hybridmotors eines Toyota Prius  $\approx 0.8 \text{ kg}$  Nd-Dy-Fe-B Magnete [3], ein Material, welches auch in den modernen, auf Permanentmagneten basierenden Generatoren verwendet wird, wie sie beispielsweise in Windkraftturbinen im Einsatz sind. Der Einsatz permanentmagnetbasierter Motoren und Generatoren erscheint durch die bauartbedingten Vorteile wie reduzierte Masse und gesteigerte Effizienz im Vergleich zu Induktionsmotoren/generatoren als alternativlos [1, 4]

(vgl. Abb 1.1). Solche Motoren und Generatoren für Fahrzeuge bzw. Windkraftturbinen gelten als Hauptantrieb für den steigenden Bedarf an Permanentmagneten, der aus dem allgemeinen Trend hin zu alternativen Energien resultiert. Die Kapazitäten der weltweit betriebenen Windkraftanlagen haben sich in den letzten zehn Jahren alle drei Jahre verdoppelt und umfassten im Jahr 2013 Kapazitäten von  $\approx 320$  GW, ein Wert, der für das Jahr 2020 auf  $\approx 2000$  GW geschätzt wird [5]. Auch der Marktanteil an Hybrid- und Elektrofahrzeugen wird weiter wachsen. Sind beispielsweise bis zum Jahre 2004 in den USA 200.000 Hybridfahrzeuge verkauft worden, waren es im Jahr 2013 schon über 3 Millionen [6].



**Abbildung 1.1:** Vorteile eines mit Permanentmagneten arbeitenden Motors [PM] gegenüber eines herkömmlichen, mit Spulen arbeitenden Induktionsmotors [IM] (aus [4]).

In einer Studie [7] des “Joint Research Center” der Europäischen Kommission in Zusammenarbeit mit dem Fraunhofer-Institut für System- und Innovationsforschung ISI (im November 2013 veröffentlicht), wurde auf Grundlage der Pläne der EU zur *Energiewende* der zukünftige Bedarf an Permanentmagneten abgeschätzt und die Versorgung der Seltenen Erden Nd und Dy für die Jahre 2020 bis 2030 als kritisch eingestuft. Laut dieser Studie soll allein in der EU ein Bedarf an Dy entstehen der 25% der weltweiten Versorgung entspricht. Allgemein wird, auch angesichts steigender Weltmarktpreise für Seltene Erden, deutlich, dass Forschung auf dem Gebiet der Permanentmagnete notwendig ist. Da bis jetzt keine seltenerdmetallfreien Materialien bekannt sind, die die notwendige Koerzitivität bereitstellen würden, gilt im Moment die gezielte Modifikation der Mikrostruktur der zur Zeit verwendeten magnetischen Legierungen als aussichtsreichste Perspektive um Material und Kosten

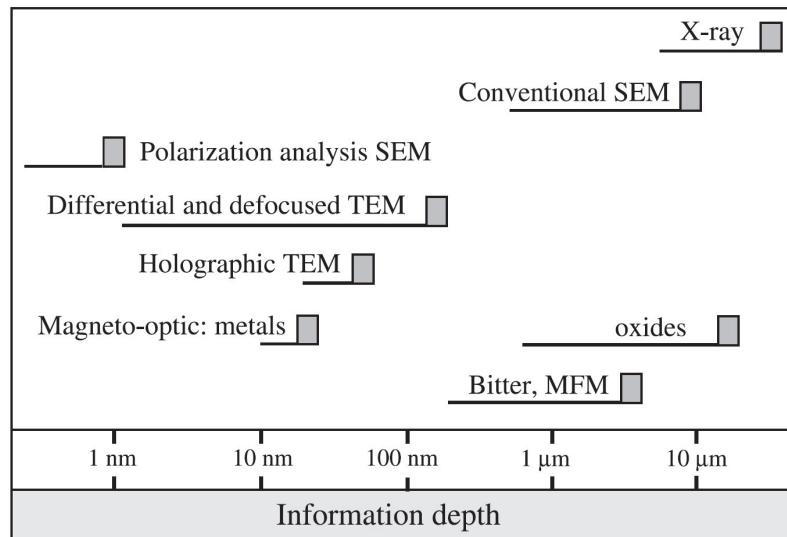
einzu sparen.

Als vielversprechende Kandidaten gelten hierbei austauschgekoppelte Nanokomposite, die die hohe Koerzitivität von hartmagnetischen Materialien mit hoher Magnetisierung von seltenerdmetallfreien Weichmagneten kombinieren könnten [1, 8]. Im Jahre 1989 stellten Coehoorn et al. [9] ein zweiphasiges Nanokomposit vor, in dem die Austauschkopplung der beiden Phasen eine gesteigerte remanente Magnetisierung (“remanence enhancement”) und ein gesteigertes Energieprodukt bewirkt. Aufbauend auf diesem Material – ein feinkörniges System aus  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  und  $\text{Fe}_3\text{B}$  – stellten Kneller und Hawig im Jahr 1991 ein mikromagnetisches Simulationsmodell vor [10]. Diese Simulationen zeigten, dass bei geeigneter Mikrostruktur, in Bezug auf Abmessung und Verteilung der beiden Phasen, austauschgekoppelte Nanokomposite eine neue Möglichkeit bieten, Permanentmagnete mit hohem Energieprodukt zu fertigen. Diese Arbeit erweckte große Aufmerksamkeit und seitdem wurden zahlreiche Nanokomposit-Systeme in Form von Ribbons, Pulvern und dünnen Schichten vorgestellt [11–21]. Viele theoretische Arbeiten untersuchten den Einfluss von verschiedenen Anordnungen und Abmessungen der beiden Phasen auf das zu erzielende Energieprodukt [22–28]. Beispielsweise zeigten Skomski und Coey [29], dass in einer Vielschichtlegierung aus  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}/\text{FeCo}$  bei idealer Mikrostruktur ein Energieprodukt zu erzielen wäre, das mehr als dem Doppelten der herkömmlichen Nd-Fe-B Magneten entspricht.

In dieser Arbeit soll ein austauschgekoppeltes, schmelzgesponnenes, zweiphasiges Nanokomposit bestehend aus  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  und  $\text{Fe}_3\text{B}$  untersucht werden. Die kristallographischen Richtungen dieses Werkstoffs und somit auch die magnetisch leichten Achsen sind statistisch gleichverteilt. Ein ferromagnetisches nanokristallines Material mit dieser Eigenschaft wird als *random anisotropy* Ferromagnet bezeichnet [30, 31]. Ein Ensemble nicht wechselwirkender *Stoner-Wohlfahrt-Partikel* mit zufälliger Verteilung der leichten Achsen würde eine Remanenz von  $0.5M_s$  aufweisen [32]. Aufgrund der in diesem Material wirkenden Austauschkopplung besitzt das vorliegende Material jedoch eine magnetische Remanenz von  $\approx 0.7M_s$ . Die Austauschwechselwirkung führt in austauschgekoppelten nanokristallinen Materialien im Allgemeinen außerdem zu einer Erhöhung der Koerzitivität [33]. Ohne Austauschkopplung würde das Nukleationsfeld des zweiphasigen Materials durch

das signifikant kleinere Nukleationsfeld der weichmagnetischeren Phase bestimmt werden. Als Schlüssel zur Herstellung von geeigneten austauschgekoppelten Permanentmagneten gilt gerade das Verständnis dieser zugrunde liegenden Koerzitivitätsmechanismen [1, 8].

Die allgemein beobachteten Abweichungen der in den magnetischen Werkstoffen realisierten Koerzitivfeldstärken von der theoretisch maximalen Koerzitivfeldstärke (= Anistropiefeldstärke  $H_A$ ) [34], – dies ist als Brown’sches Paradoxon bekannt [35] – werden in der Literatur mikrostrukturellen Defekten und den damit verbundenen magnetostatischen Streufeldern zugeordnet, welche als Quelle für umgekehrt magnetisierte Domänen angesehen werden [36, 37]. Eine experimentelle Beobachtung der Domänenstruktur während der Ummagnetisierung ist mit den gängigen Methoden nur an dünnen Schichten oder an der Oberfläche von Volumenmaterialien durchführbar. Abbildung 1.2 zeigt einen Überblick über diese Techniken und stellt diese in Verbindung mit der dabei erzielbaren Informationstiefe.



**Abbildung 1.2:** Überblick über gängige Methoden zur Beobachtung von magnetischen Domänen in Abhängigkeit von der erzielbaren Informationstiefe (aus [38]).

Es ist ersichtlich, dass mit den aufgeführten Methoden keine Informationen aus

einem Vollmaterial zu erhalten sind. Als Ausnahme kann hier die Libovicky Methode genannt werden [39, 40], welche an einem Fe-Si System angewendet wurde. Während einer Wärmebehandlung bildet dieses System Ausscheidungen, die sich entlang der lokalen Magnetisierungsrichtung anordnen. Somit lässt sich die Magnetisierung *eingefrieren* und durch schichtweises abtragen der Probe die innere Domänenstruktur indirekt sichtbar machen. Arbeiten an diesem System zeigen, dass diese Struktur von der Oberfläche abweichen kann. Dieser Umstand lässt sich für nahezu alle magnetischen Vollmaterialien annehmen, da die Magnetisierung der Oberfläche einer Probe aus Energieminimierungsgründen jede Art von freier magnetischer Ladung vermeidet. Auch Untersuchungen mittels Magnetometrie ergeben lediglich makroskopische Informationen in Form der Netto-Magnetisierung einer Probe. Um die Eigenschaften der Permanentmagnete weiter zu optimieren, ist aber gerade das Verständnis des Ummagnetisierungsprozesses und der tiefere Einblick in die dazugehörige magnetische Mikrostruktur – und zwar nicht nur an der Oberfläche – von großer Wichtigkeit. Als experimentelle Methode zur Untersuchung von magnetischen Strukturen, die auf relevanten Längenskalen im Nanometerbereich Informationen aus dem gesamten Probenvolumen (bis zu cm dicken Proben) liefert, kann die magnetische SANS (Small-Angle Neutron-Scattering) genannt werden.

Die Verwendung von Neutronen bietet dem Experimentator einzigartige Möglichkeiten. Auf Grund ihrer Ladungsneutralität dringen Neutronen tief in Materie ein und können durch ihr magnetisches Moment mit der Magnetisierung der Probe wechselwirken. Die Streuung in der SANS resultiert aus Fluktuationen der Streulängenprofile (nuklear wie magnetisch). Die magnetische SANS zum Beispiel resultiert aus nanoskaligen Variationen in *Stärke* und *Orientierung* der Magnetisierung.

Etablierte Analysemethoden beruhen auf der Verwendung von Formfaktoren, die die geometrischen Gegebenheiten der Mikrostruktur auf einfache geometrische Formen wie Zylinder und Kugeln mit scharfen Grenzflächen reduzieren. Während für die nukleare Streuung an beispielsweise sphärischen oder zylindrischen Partikeln die Annahme von scharfen Grenzflächen gerechtfertigt ist, ist diese für die magnetische SANS an kontinuierlichen Magnetisierungsprofilen ungeeignet. In vielen Arbeiten, z.B. [41–43], werden homogen (oder schrittweise homogen) gesättigte Partikel

angenommen und es findet eine Analyse des Streubeitrags der longitudinalen Streuamplitude  $\widetilde{M}_z$  statt. Die magnetische Streuung wird dabei beschrieben durch den Streuquerschnitt:

$$\frac{d\Sigma_M}{d\Omega}(\mathbf{q}) = \frac{N_p}{V} \Delta\rho_{\text{mag}}^2 V_p^2 F^2(q) \sin^2 \alpha. \quad (1.1)$$

Hierbei bezeichnen  $\Delta\rho_{\text{mag}}^2 = b_H^2(\Delta M)^2$  den magnetischen Streulängendichthekontrast,  $F(q)$  den Partikelformfaktor,  $N_p$  und  $V_p$  die Partikelanzahl bzw. das Partikelvolumen und  $V$  das durchstrahlte Probenvolumen. Da dieses Modell keine magnetischen Wechselwirkungen beinhaltet und die transversalen Magnetisierungskomponenten vernachlässigt sind, kann eine mögliche Feldabhängigkeit nur durch den Term  $\sin^2 \alpha$  berücksichtigt werden. Nimmt man  $\alpha$  als Winkel zwischen Streuvektor  $\mathbf{q}$  und lokaler Magnetisierung an, so ergeben sich bei azimuthaler Mittlung – in der senkrechten Streugeometrie  $\mathbf{k}_0 \perp \mathbf{H}$  (s. Abb. 2.1) – Erwartungswerte für  $\sin^2 \alpha$  zwischen 1/2 und 2/3 für den gesättigten bzw. den entmagnetisierten Zustand [41, 44]. Diese vergleichsweise geringe Differenz reicht nicht aus, um die in verschiedenen Arbeiten beobachtete, teilweise sehr hohe Feldabhängigkeit der Streuintensität zu beschreiben. In [45] findet sich eine Untersuchung mittels magnetischer SANS an Cobalt-Nanostäben, die in einer nicht-magnetischen Matrix eingebettet sind. Die beobachteten Feldabhängigkeiten von bis zu einem Faktor 8 können nicht durch den Term  $\sin^2 \alpha$  beschrieben werden. Weitere Beispiele finden sich für nanokristalline Vollmaterialien wie in [46], wo für nanokristallines Cobalt und Nickel ein Anstieg der Intensität von mehreren Größenordnungen beobachtete wurde.

Gerade Vollmaterialien mit durchschnittlichen Korngrößen von nur wenigen Nanometern zeichnen sich durch einen hohen Volumenanteil an Defekten wie Versetzungen und insbesondere Grenzflächen aus. Die mit diesen Defekten assoziierten Anisotropiefelder üben zusätzliche Drehmomente auf die magnetischen Momente aus, mit der Konsequenz, dass nicht nur der Verlauf der Magnetisierungskurve beeinflusst wird [47–49], sondern, im Vergleich zum Ein- oder Grobkristall, auch höhere Feldstärken zur Sättigung notwendig werden [50, 51]. In anderen Worten, in Gegenwart von äußeren Magnetfeldern führen Defekte zu einer räumlich ausgebreiteten Abweichung der magnetischen Momente von der durch das Feld vorgegebenen Magnetisierungsrichtung. Dies wird allgemein als Spinfehlorientierung bezeichnet. Solche Inhomogenitäten lassen sich durch die Magnetisierungskomponenten senkrecht

zur angelegten Feldrichtung charakterisieren. Fluktuationen dieser Komponenten liefern Beiträge zur Streuung, was durch transversale Streuamplituden  $\widetilde{M}_x$  und  $\widetilde{M}_y$  in den Streuquerschnitten berücksichtigt werden kann. Intuitiv ist klar, dass die räumliche Ausdehnung dieser gestörten Bereiche mit der Stärke des angelegten Feldes variiert, was eine Feldabhängigkeit ihrer Streubeiträge zur Folge hat.

In einigen, in den letzten Jahren durchgeführten Studien [51–57] wurden Methoden vorgestellt, die diese Streubeiträge berücksichtigen. Durch mikromagnetische Ansätze war man dabei in der Lage, die Feldabhängigkeit dieser Streubeiträge zu beschreiben und durch die explizite Ausnutzung der Feldabhängigkeit intrinsische magnetische Materialparameter zu bestimmen. Darüber hinaus wurde dargelegt, dass durch eine direkte Fouriertransformation Korrelationsfunktionen berechnet werden können, die Informationen über charakteristische Ausdehnungen von Magnetisierungsinhomogenitäten in Abhängigkeit der angelegten Magnetfelder liefern.

Ziel dieser Arbeit ist es, diese Methoden zur direkten Untersuchung der magnetischen Mikrostruktur eines zweiphasigen Nd-Fe-B Nanokomposites während des magnetischen Umkehrprozesses anzuwenden. Eine Bestimmung der charakteristischen magnetischen Längenskalen und die Rückschlüsse daraus auf die magnetische Mikrostruktur, stellen dabei das zentrale Element dieser Arbeit dar.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich wie folgt: Kapitel 2 gibt einen Überblick über die grundlegenden theoretischen Modelle, die zur Auswertung der Neutronenstreuexperimente genutzt wurden. In Kapitel 3 werden die verwendeten experimentellen Methoden zur Herstellung und Charakterisierung der Probe sowie die magnetische SANS beschrieben. In Kapitel 4 erfolgt die Präsentation und Diskussion der Ergebnisse dieser Arbeit. Kapitel 5 fasst die wichtigsten Resultate noch einmal zusammen und liefert Vorschläge für Experimente, die auf den Ergebnissen dieser Arbeit aufbauen könnten.

# Kapitel 2

## Theoretische Grundlagen der SANS

Die Neutronenkleinwinkelstreuung (SANS = Small Angle Neutron Scattering) ist für die Untersuchung von magnetischen Materialien oftmals eine alternativlose Methode und Gegenstand umfangreicher einführender Standardwerke mit experimentellem oder theoretischem Fokus [58–61]. In diesem Kapitel werden einige theoretische Konzepte vorgestellt. Zunächst wird der elastische differentielle Streuquerschnitt definiert und es werden die grundlegenden Ausdrücke für die nuklearen und magnetischen SANS-Streuquerschnitte diskutiert. Anknüpfend daran wird ein mikromagnetischer Ansatz vorgestellt, der sowohl qualitative als auch quantitative Aussagen über die experimentellen Ergebnisse zulässt. Danach wird gezeigt, wie die aus den experimentellen Daten berechneten Korrelationsfunktionen der Spinfehlorientierung und deren Korrelationslängen die Möglichkeit bieten, die charakteristische Ausdehnung von Gradienten in der Magnetisierung zu quantifizieren. Wie zu sehen sein wird, basiert die Auswertung der Streudaten auf der Ausnutzung der starken Feldabhängigkeit der durch Defekte in der Mikrostruktur verursachten Spinfehlorientierungsstreuung.

## 2.1 Grundgrößen der Neutronenstreuung

Da in den durchgeführten Experimenten keine Energieauflösung der gestreuten Neutronen stattfand, soll der Ausgangspunkt für die theoretische Behandlung der nuklearen SANS der elastische differentielle Streuquerschnitt [58, 60]

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{n}{\Phi d\Omega} \quad (2.1)$$

sein, wobei  $n$  die Anzahl der Neutronen bezeichnet, die pro Sekunde in das Raumwinkelement  $d\Omega$  gestreut werden. Normiert wird hierbei auf den Neutronenfluss  $\Phi$ , der gegeben ist durch die Anzahl der Neutronen, die pro Einheitsfläche (senkrecht zur Strahlrichtung) und pro Sekunde für einen Streuprozess zur Verfügung stehen. Da das Raumwinkelement die Einheit sr (Steradian) hat, ergibt sich für die Dimension des differentiellen Streuquerschnitts  $\text{cm}^2 \text{sr}^{-1}$ . Um Vergleichbarkeit zwischen verschiedenen SANS-Messungen herzustellen, wird für experimentelle Be trachtungen der makroskopische differentielle Streuquerschnitt

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega} = \frac{N}{V} \frac{d\sigma}{d\Omega} \quad (2.2)$$

eingeführt. Dieser ergibt sich aus Gl. (2.1) durch Multiplikation mit der Atomzahldichte, d.h. der Anzahl  $N$  an Streuzentren im durchstrahlten Probenvolumen  $V$ .

Zur Behandlung eines Streuprozesses betrachte man die elastische Streuung einer Welle (Neutron) an einem ortsfesten Streuzentrum. Elastisch bedeutet dabei, dass die Energie der einlaufenden Welle gleich der der gestreuten Welle ist und es gilt:

$$|\mathbf{k}_0| = |\mathbf{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}. \quad (2.3)$$

Hierbei sind  $\mathbf{k}_0$  und  $\mathbf{k}$  die Wellenvektoren der ein- bzw. auslaufenden Welle mit der Wellenlänge  $\lambda$  (vgl. Abb. 3.6). Die für diesen Streuprozess gültige Gesamtwellenfunktion lässt sich für große Abstände  $r$  vom Streuzentrum finden als [62]:

$$\Psi(r, \varphi) = e^{ikz} + f(2\varphi) \frac{e^{ikr}}{r}. \quad (2.4)$$

Der erste Term auf der rechten Seite beschreibt die einfallende, ebene Welle in  $z$ -Richtung, der zweite Teil stellt die auslaufende Kugelwelle dar;  $f(2\varphi)$  bezeichnet hier eine zentrale Größe der allgemeinen Streutheorie, die Streuamplitude (mit dem

Streuwinkel  $2\varphi$ , vgl. Abb. 3.6), deren Betragsquadrat im behandelten Fall gerade dem differentiellen Streuquerschnitt entspricht.

Die Wellenlängen der in der Kleinwinkelstreuung verwendeten Neutronen sind von der Größenordnung  $10^{-10}$  m und damit viel größer als die Reichweite der Kernkräfte ( $< 10^{-14}$  m). In der Theorie der nuklearen Streuung wird die Kurzreichweite der Kernkräfte durch das sogenannte Fermi-Pseudopotential modelliert [58]. Unter diesen Gegebenheiten, bei denen keine Auflösung der inneren Struktur des Atoms möglich ist, hat die gestreute Welle eine sphärische Symmetrie, und somit ist die Streuamplitude eine Konstante und nicht länger eine Funktion des Streuwinkels  $2\varphi$ . In der Literatur wird diese Konstante als Streulänge  $b_n$  bezeichnet [63]:

$$f(2\varphi) = -b_n. \quad (2.5)$$

Das Minuszeichen in Gl. (2.5) stellt eine Konvention dar, mit der die Streulänge für repulsive Kernpotentiale einen positiven Wert erhält;  $b_n$  kann hier als ein Maß für die Stärke der Wechselwirkung zwischen Neutron und Nukleus verstanden werden. Das Wesen dieses Parameters wird deutlich bei einer äquivalenten Betrachtung der Streuung an einer harten Kugel, bei der die Streulänge gerade dem Kugelradius entspricht [64]. Die Streulänge ist im Allgemeinen eine komplexe Größe, wobei der imaginäre Anteil die Abhängigkeit der Wechselwirkung von der Wellenlänge des Neutrons ausdrückt. Dieser Anteil ist relevant für Streuprozesse an Atomkernen bei denen Absorptionseffekte auftreten. Beispielsweise natürliches Bor, welches aus 2 stabilen Isotopen  $^{10}\text{B}$  und  $^{11}\text{B}$  besteht, wobei ersteres einen um mehrere Größenordnungen erhöhten Absorptionsquerschnitt aufweist [65]. Die Mehrzahl der Nuklide begünstigt diese Absorptionsphänomene nicht, womit die Streulänge im Allgemeinen als reelle Größe und  $b_n$  als unabhängig von der Wellenlänge des Neutrons betrachtet werden kann. Ihr Wert (typischerweise einige fm =  $10^{-15}$  m) ist abhängig vom Kernpotential und variiert stark mit der Atomsorte und deren Isotopen [63].

## 2.2 Nuklearer und magnetischer Neutronenstreuquerschnitt

Im Gegensatz zur nuklearen Streuung beruht die magnetische Neutronenstreuung auf einer anisotropen Wechselwirkung. In diesem Fall zwischen dem von den ungepaarten Elektronen des Atoms erzeugten magnetischen Moment und dem magnetischen Moment des Neutrons. Die Ausdehnung der Elektronenhülle, welche die Reichweite des Wechselwirkungspotentials bestimmt, ist von der Größenordnung der Wellenlänge der verwendeten Neutronen. Durch die Richtungsabhängigkeit der magnetischen Momente kann im Gegensatz zur oben beschriebenen nuklearen Neutronenstreuung für die gestreute Welle keine sphärische Symmetrie vorausgesetzt werden. Das bedeutet, dass die Streuamplitude nicht a-priori streuwinkelunabhängig ist.

Im Rahmen einer Dipolapproximation kann die magnetische SANS analog zur nuklearen SANS über das Konzept der magnetischen Streulängendichte (Magnetisierung) beschrieben werden (siehe unten). In der Arbeit von Halpern und Johnson [44] wird die Wechselwirkung, die dem magnetischen Streuprozess zu Grunde liegt, als Dipol-Dipol Wechselwirkung approximiert. Ein zentrales Resultat, welches den anisotropen Charakter des Dipolfeldes widerspiegelt, ist die Tatsache, dass nur die zum Streuvektor  $\mathbf{q}$  senkrechte Komponente des atomaren magnetischen Moments zur Streuung beiträgt, was sich in dem sogenannten *Halpern-Johnson Vektor*  $\mathbf{Q}$  [44] manifestiert. Dieser tritt in den folgenden Gleichungen für die spinabhängigen Streuquerschnitte nach Moon et. al. [66] auf. Unter Vernachlässigung des atomaren Kernspins lassen sich die makroskopischen, differentiellen Streuquerschnitte angeben als [66–69]:

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega}^{\pm\pm} = \frac{1}{V} \sum_{i,j} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{x}_{i,j}} [b_{n,i}b_{n,j}^* \pm b_{n,i}b_{m,j}^*Q_{z,j}^* \pm b_{n,j}^*b_{m,i}Q_{z,i} + b_{m,i}b_{m,j}^*Q_{z,i}Q_{z,j}^*] \quad (2.6)$$

und

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega}^{\pm\mp} = \frac{1}{V} \sum_{i,j} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{x}_{i,j}} b_{m,i}b_{m,j}^* [Q_{x,i}Q_{x,j}^* + Q_{y,i}Q_{y,j}^* \mp i\mathbf{e}_z(\mathbf{Q}_i \times \mathbf{Q}_j^*)]. \quad (2.7)$$

Hierbei bezeichnen  $b_{n,i}$  und  $b_{m,i}$  die nukleare bzw. die magnetische Streulänge des  $i$ -ten Atoms, wobei  $*$  die komplexe konjugierte Größe markiert und  $\mathbf{x}_{i,j} = \mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j$

gesetzt wurde. Der *Halpern-Johnson Vektor* [44] ist definiert als

$$\mathbf{Q} = \mathbf{e}(\mathbf{e} \cdot \mathbf{m}_i) - \mathbf{m}_i, \quad (2.8)$$

wobei  $\mathbf{e} = \frac{\mathbf{q}}{|\mathbf{q}|}$  und  $\mathbf{m}_i = (m_{x,i}, m_{y,i}, m_{z,i})$  die Einheitsvektoren in Richtung des Streuvektors bzw. des magnetischen Moments darstellen. Die atomare magnetische Streulänge ist durch  $b_m = 2.7 \cdot 10^{-15} \text{ m} F(2\varphi) \mu_a / \mu_B$  gegeben, wobei  $\mu_a$  das atomare magnetische Moment und  $\mu_B$  das *Bohrsche Magneton* bezeichnen. Für Streuung in Vorwärtsrichtung kann der magnetische Formfaktor  $F$  näherungsweise als 1 angenommen werden [70].

Die Gleichungen (2.6) und (2.7) beschreiben den Streuprozess in Abhängigkeit des Polarisationszustandes der Neutronen vor und nach der Streuung für eine uniaxiale Polaristionsanalyse (Polarisation und Polarisationsanalyse entlang derselben Achse). Dabei entspricht die Quantisierungsachse am Probenort der Achse in der das angelegte Feld orientiert ist ( $\mathbf{H} \parallel \mathbf{e}_z$ ). Man liest die hochgestellte Angabe der Polarisierung in horizontaler Richtung. Zum Beispiel beschreibt (++) in Gleichung (2.6) einen Streuprozess bei dem der Spin des einkommenden Neutrons -orientiert in Polarisationsrichtung (+)- unverändert bleibt und keine Spinumkehr erfährt. Demzufolge beinhalten diese Gleichungen vier mögliche Streuprozesse: je zwei Non-Spin-Flip ( $\left(\frac{d\Sigma}{d\Omega}^{++} \text{ bzw. } \frac{d\Sigma}{d\Omega}^{--}\right)$ ) und zwei Spin-Flip Prozesse ( $\left(\frac{d\Sigma}{d\Omega}^{+-} \text{ bzw. } \frac{d\Sigma}{d\Omega}^{-+}\right)$ ). Der von der Polarisierung der einkommenden Neutronen abhängige Term  $\propto \mathbf{Q}_i \times \mathbf{Q}_j^*$  in Gleichung (2.7) beschreibt die Streuung an nicht inversionssymmetrischen chiralen magnetischen Strukturen [71–73]. Für den in dieser Arbeit untersuchten polykristallinen ferromagnetischen Werkstoff können solche Strukturen vernachlässigt werden und es gilt  $\frac{d\Sigma}{d\Omega}^{+-} = \frac{d\Sigma}{d\Omega}^{-+}$  [74]. In einem Experiment mit einem polarisierten einkommenden Neutronenstrahl, bei dem die Polarisierung der gestreuten Neutronen nicht analysiert wird, mißt man die beiden sogenannten SANS-POL-Streuquerschnitte

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega}^+ = \frac{d\Sigma}{d\Omega}^{++} + \frac{d\Sigma}{d\Omega}^{+-} \quad (2.9)$$

und

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega}^- = \frac{d\Sigma}{d\Omega}^{--} + \frac{d\Sigma}{d\Omega}^{-+}. \quad (2.10)$$

Aus diesen ergibt sich der SANS-Streuquerschnitt für unpolarisierte Neutronen zu:

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega} = \frac{1}{2} \left( \frac{d\Sigma}{d\Omega}^+ + \frac{d\Sigma}{d\Omega}^- \right). \quad (2.11)$$

## 2.3 SANS-Querschnitte eines Ferromagneten

Für die SANS, die in einem  $q$ -Bereich auflöst, welcher keine Informationen auf atomarer Skala liefert<sup>1</sup>, ist es üblich, anstatt den Streulängen  $b_n$  und  $b_m$  die Streulängendichten [56, 75, 76]

$$N(\mathbf{x}) = \sum_{\alpha} b_{n,\alpha} \rho_{\alpha}(\mathbf{x}) \quad (2.12)$$

$$\mathbf{M}(\mathbf{x}) = \sum_{\alpha} \mu_{\alpha} \rho_{\alpha}(\mathbf{x}) \mathbf{m}_{\alpha}(\mathbf{x}) . \quad (2.13)$$

zu verwenden. Hierbei bezeichnen  $\rho_{\alpha}$ ,  $\mu_{\alpha}$  und  $\mathbf{m}_{\alpha}$  die atomare Dichte, das atomare magnetische Moment bzw. den Einheitsvektor in Richtung der Magnetisierung der Atomsorte  $\alpha$ . An die Stelle der Komponenten des atomaren magnetischen Moments tritt eine kontinuierliche Magnetisierungsverteilung  $\mathbf{M}(\mathbf{x})$ .

In den in der magnetischen SANS gebräuchlichsten Streugeometrien ist das äußere Magnetfeld  $\mathbf{H}$  senkrecht bzw. parallel zum Wellenvektor des einkommenden Neutronenstrahls orientiert (siehe Abbildung 2.1). Für diese beiden Geometrien erhält man folgende Ausdrücke für die Halpern-Johnson Vektoren [44]:

$$\mathbf{Q} = \begin{pmatrix} -m_x \\ -m_y \cos^2 \theta + m_z \sin \theta \cos \theta \\ -m_z \sin^2 \theta + m_y \sin \theta \cos \theta \end{pmatrix} \quad (2.14)$$

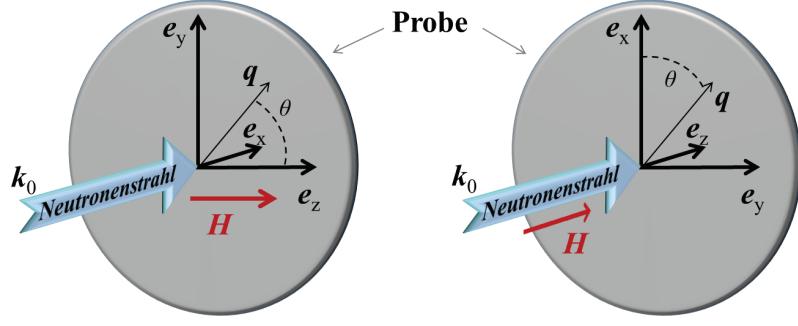
für  $\mathbf{k}_0 \perp \mathbf{H} \parallel \mathbf{e}_z$  und  $\theta$  als Winkel zwischen  $\mathbf{e}_z$  und  $\mathbf{q} \cong (0, \sin \theta, \cos \theta)$ ;

$$\mathbf{Q} = \begin{pmatrix} -m_x \sin^2 \theta + m_y \sin \theta \cos \theta \\ -m_y \cos^2 \theta + m_x \sin \theta \cos \theta \\ -m_z \end{pmatrix} \quad (2.15)$$

für  $\mathbf{k}_0 \parallel \mathbf{H} \parallel \mathbf{e}_z$  und  $\theta$  als Winkel zwischen  $\mathbf{e}_x$  und  $\mathbf{q} \cong (\cos \theta, \sin \theta, 0)$ .

---

<sup>1</sup> Man vergleiche den typischen  $q$ -Bereich der SANS von etwa  $0.01 \text{ nm}^{-1} < q < 5 \text{ nm}^{-1}$ , was Realraumlängen von  $\sim 1 - 300 \text{ nm}$  entspricht.



**Abbildung 2.1:** Schematische Darstellung der gebräuchlichsten Streugeometrien in der magnetischen SANS. (links) Äußeres Magnetfeld  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{e}_z$  senkrecht zum Wellenvektor  $\mathbf{k}_0 \parallel \mathbf{e}_x$  des einkommenden Neutronenstrahls. (rechts)  $\mathbf{k}_0 \parallel \mathbf{H} \parallel \mathbf{e}_z$ . Der Winkel  $\theta$  beschreibt die Orientierung des Streuvektors  $\mathbf{q}$  in der Detektorebene. In der Kleinwinkelapproximation wird die Komponente von  $\mathbf{q}$  entlang des einkommenden Neutronenstrahls vernachlässigt.

In einer Kontinuumsapproximation werden die diskreten Summen in (2.6) bzw. (2.7) durch Integrale über das Probenvolumen  $V$  ersetzt. Unter Verwendung der Fouriertransformierten  $\tilde{N}(\mathbf{q})$  von  $N(\mathbf{x})$  und  $\tilde{M}(\mathbf{q})$  von  $\mathbf{M}(\mathbf{x})$ ,

$$\tilde{N}(\mathbf{q}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int N(\mathbf{x}) e^{-i\mathbf{q}\mathbf{x}} d^3x \quad (2.16)$$

bzw.

$$\tilde{M}(\mathbf{q}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int \mathbf{M}(\mathbf{x}) e^{-i\mathbf{q}\mathbf{x}} d^3x \quad (2.17)$$

ergeben sich die Streuquerschnitte in Kontinuumsdarstellung. Mit Hilfe der Gleichungen (2.14) und (2.15) findet sich in der transversalen Streugeometrie ( $\mathbf{k}_0 \perp \mathbf{H} \parallel \mathbf{e}_z$ ) der SANSPOL-Streuquerschnitt zu

$$\begin{aligned} \frac{d\Sigma^\pm}{d\Omega} = & \frac{8\pi^3}{V} b_H^2 \left[ \frac{|\tilde{N}|^2}{b_H^2} \mp (\tilde{N}\tilde{M}_z^* + \tilde{N}^*\tilde{M}_z) \sin^2 \theta \pm (\tilde{N}\tilde{M}_y^* + \tilde{N}^*\tilde{M}_y) \sin \theta \cos \theta \right. \\ & \left. + |\tilde{M}_x|^2 + |\tilde{M}_y|^2 \cos^2 \theta + |\tilde{M}_z|^2 \sin^2 \theta - (\tilde{M}_y\tilde{M}_z^* + \tilde{M}_z\tilde{M}_y^*) \sin \theta \cos \theta \right]. \end{aligned} \quad (2.18)$$

Für die longitudinale Geometrie ( $\mathbf{k}_0 \parallel \mathbf{H} \parallel \mathbf{e}_z$ ) erhält man den SANSPOL-

Streuquerschnitt

$$\frac{d\Sigma^\pm}{d\Omega} = \frac{8\pi^3}{V} b_H^2 \left[ \frac{|\tilde{N}|^2}{b_H^2} \mp (\tilde{N}\tilde{M}_z^* + \tilde{N}^*\tilde{M}_z) + |\tilde{M}_x|^2 \sin^2 \theta + |\tilde{M}_y|^2 \cos^2 \theta + |\tilde{M}_z|^2 \right. \\ \left. - (\tilde{M}_x\tilde{M}_y^* + \tilde{M}_y\tilde{M}_x^*) \sin \theta \cos \theta \right]. \quad (2.19)$$

Der totale (nukleare und magnetische) makroskopische differentielle SANS-Streuquerschnitt für unpolarisierte Neutronen ergibt sich daraus zu:

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega} = \frac{8\pi^3}{V} b_H^2 \left[ \frac{|\tilde{N}|^2}{b_H^2} + |\tilde{M}_x|^2 + |\tilde{M}_y|^2 \cos^2 \theta + |\tilde{M}_z|^2 \sin^2 \theta \right. \\ \left. - (\tilde{M}_y\tilde{M}_z^* + \tilde{M}_z\tilde{M}_y^*) \sin \theta \cos \theta \right] \quad (2.20)$$

für  $\mathbf{k}_0 \perp \mathbf{H} \parallel \mathbf{e}_z$  und

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega} = \frac{8\pi^3}{V} b_H^2 \left[ \frac{|\tilde{N}|^2}{b_H^2} + |\tilde{M}_x|^2 \sin^2 \theta + |\tilde{M}_y|^2 \cos^2 \theta + |\tilde{M}_z|^2 \right. \\ \left. - (\tilde{M}_y\tilde{M}_x^* + \tilde{M}_x\tilde{M}_y^*) \sin \theta \cos \theta \right] \quad (2.21)$$

für  $\mathbf{k}_0 \parallel \mathbf{H} \parallel \mathbf{e}_z$ .

Wie die Gleichungen (2.20) und (2.21) zeigen haben diese Streuquerschnitte durch die über  $\mathbf{Q}$  eingegangenen trigonometrischen Funktionen eine Abhängigkeit vom Winkel  $\theta$  (vgl. Abb. 2.1). Die Streuamplituden  $\tilde{N}$  und  $\tilde{M}_{x,y,z}$  sind Funktionen vom Impulsübertragsvektor  $\mathbf{q}$  und dadurch, je nach gegebener Mikrostruktur, ebenfalls abhängig vom Winkel  $\theta$ . Somit sind vielfältige Arten von anisotropen Streubildern möglich wie z.B. die sogenannte Kleeblattanisotropie mit Intensitätsmaxima entlang der Detektordiagonalen, welche in der zweiphasigen eisenbasierten Legierung NANOPERM gefunden wurde [56]. Die auf den 2D-Detektorbildern sichtbaren Anisotropien können ausgenutzt werden, um Rückschlüsse auf die dominanten Streubeträge zu ziehen. Für statistisch isotrope Mikrostrukturen ist die nukleare SANS  $\propto |\tilde{N}|^2$  isotrop, d.h. unabhängig vom Winkel  $\theta$  und die beobachteten Anisotropien können der magnetischen Streuung zugeordnet werden. Die in der magnetischen SANS wohl bekannteste Form der Winkelanisotropie ist die  $\sin^2 \theta$ -Anisotropie,

die bei vollständiger magnetischer Sättigung aus nanoskaligen Variationen in der *Stärke* der Magnetisierung resultiert. In nicht vollständig gesättigten Mikrostrukturen treten Fluktuationen in den transversalen Magnetisierungskomponenten  $M_x$  und  $M_y$  mit zugehörigen Fourierkoeffizienten  $\widetilde{M}_x$  und  $\widetilde{M}_y$  auf, die entsprechend den obigen Streuquerschnitten Anlass zur sogenannten Spinfehlerorientierungsstreuung geben. Aufgrund der Winkelabhängigkeiten der Streuamplituden  $|\widetilde{M}_{x,y}|^2$  können vielfältige Arten von Winkelanisotropien in den Streubildern sichtbar werden (vgl. Abb. 2.2).

## 2.4 Mikromagnetismus und SANS

### 2.4.1 Mikromagnetische Gleichungen

Wie Heisenberg gezeigt hat, kann Ferromagnetismus durch quantenmechanische Be trachtung erklärt werden, indem eine Austauschenergie zwischen benachbarten Spins berücksichtigt wird [77]. Eine vollständig analytische, quantenmechanische Beschreibung ferromagnetischer Phänomene an Volumenmaterialien kann nur in stark vereinfachten Fällen durchgeführt werden. Hinzu kommt, dass für die Beschreibung von realen Festkörpern die magnetische Anisotropieenergie sowie die magnetostatische Energie nicht vernachlässigt werden können [78]. In der Summe erschwert dies eine vollständige analytische Diskussion von makroskopischen, magnetischen Festkörpern.

Eine Möglichkeit zur theoretischen Behandlung stellt die von W.F. Brown Jr. entwickelte Kontinuumstheorie des Mikromagnetismus dar [49, 78, 79], deren Zielsetzung die Berechnung  $\mathbf{M}(\mathbf{x})$  ist, des Magnetisierungsvektorfeldes als Funktion des Ortes. Im Rahmen dieser Theorie werden üblicherweise die folgenden vier Energiebeiträge berücksichtigt: Zeeman Energie, magnetostatische Energie, magnetokristalline Anisotropieenergie, Austauschenergie.

Als *Zeeman Energie*  $E_Z$  wird der Wechselwirkungsbeitrag zwischen äußerem Magnetfeld  $\mathbf{H}$  und Magnetisierung  $\mathbf{M}$  bezeichnet. In einem homogenen Magnetfeld ist dieser Energiebeitrag dann minimal, wenn die magnetischen Momente entlang des äußeren Feldes ausgerichtet sind. Diese Wechselwirkung kann ausgedrückt werden

durch

$$E_Z = -\mu_0 \int_V \mathbf{M} \cdot \mathbf{H} d^3x, \quad (2.22)$$

wobei  $\mu_0 = 4\pi 10^{-7} \text{ TmA}^{-1}$  die Permeabilität des Vakuums bezeichnet und  $V$  die Integration über das Probenvolumen kennzeichnet.

Die *magnetostatische Energie*  $E_M$  beschreibt die Wechselwirkung zwischen der Magnetisierung und des von ihr selbst erzeugten Magnetfelds  $\mathbf{H}_d(\mathbf{x})$ . Diese Energie basiert auf der magnetodipolaren Wechselwirkung und kann im Rahmen der sogenannten Lorentz Kontinuumsapproximation als [78]

$$E_M = -\frac{1}{2}\mu_0 \int_V \mathbf{M} \cdot \mathbf{H}_d d^3x = +\frac{1}{2}\mu_0 \int_{\text{all space}} \mathbf{H}_d^2 d^3x \quad (2.23)$$

geschrieben werden. Das Feld  $\mathbf{H}_d$  lässt sich im Rahmen der Magnetostatik gemäß  $\mathbf{H}_d(\mathbf{x}) = -\nabla U(\mathbf{x})$  aus dem magnetischen, skalaren Potential

$$U(\mathbf{x}) = \frac{1}{4\pi} \left( - \int_V \frac{\nabla \cdot \mathbf{M}(\mathbf{x}')}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} d^3x' + \int_S \frac{\mathbf{n} \cdot \mathbf{M}(\mathbf{x}')}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} d^2x' \right) \quad (2.24)$$

bestimmen;  $\mathbf{n}$  bezeichnet hier den Einheitsvektor in Richtung der Probennormalen. Gleichung (2.23) beinhaltet das Polvermeidungsprinzip, nachdem die magnetostatische Energie eine positiv definite Größe ist und die zur Minimierung dieser Energie günstigste Magnetisierung, jegliche Art von magnetischen Volumenladungen ( $-\nabla \cdot \mathbf{M}$ ) und Oberflächenladungen ( $\mathbf{n} \cdot \mathbf{M}$ ) vermeidet. Die Quellen von  $\mathbf{H}_d$  sind somit Inhomogenitäten in der Stärke und Orientierung der Magnetisierung.

Die *magnetokristalline Anisotropieenergie*  $E_A$  bezeichnet den Teil der magnetischen Energie eines ferromagnetischen Kristalls, welcher von der Orientierung der Magnetisierung relativ zu den Kristallachsen abhängt. Ursache dieser Wechselwirkungsenergie ist die Spin-Bahn-Kopplung in Kombination mit dem kristallelektrischen Feld. Mit Hilfe eines phänomenologischen Ausdrucks für die Anisotropie-Energiedichte  $\omega$  kann  $E_A$  formal durch [79]

$$E_A = \int_V \omega[\mathbf{x}, \mathbf{M}(\mathbf{x})] d^3x \quad (2.25)$$

ausgedrückt werden. Die Funktion  $\omega[\mathbf{x}, \mathbf{M}(\mathbf{x})]$  ist eine gerade Funktion in den Komponenten des Magnetisierungsvektors und reflektiert die unterliegende Symmetrie des Kristallgitters. Für Systeme mit kubischer ("c") und uniaxialer Anisotropie

(“ $u$ ”) kann  $\omega$  durch die reduzierten Magnetisierungskomponenten  $\mathbf{m} = \mathbf{M}/M_s = (m_x, m_y, m_z)$  als [49]

$$\omega_c = K_1(m_x^2 m_y^2 + m_x^2 m_z^2 + m_y^2 m_z^2) + K_2(m_x^2 m_y^2 m_z^2) + \dots \quad (2.26)$$

bzw.

$$\omega_u = K_{u1}(1 - m_z^2) + K_{u2}(1 - m_z^2)^2 + \dots = K_{u1} \sin^2 \gamma + K_{u2} \sin^4 \gamma \dots \quad (2.27)$$

ausgedrückt werden. In den Gleichungen (2.26) und (2.27) bezeichnen die  $K$ ’s die temperaturabhängigen Anisotropiekonstanten und  $\gamma$  den Winkel zwischen dem Magnetisierungsvektor und der Anisotropieachse.

Ausgehend vom Heisenbergoperator für die Wechselwirkung zwischen diskreten atomaren Spins lässt sich die *Austauschenergie*  $E_X$  für kubische und (ideal) hexagonal dichtest gepackte Kristallsysteme in einer Kontiumsapproximation durch [80]

$$E_X = \int_V \frac{A}{M_s^2} [(\nabla M_x)^2 + (\nabla M_y)^2 + (\nabla M_z)^2] d^3x \quad (2.28)$$

ausdrücken, wobei  $M_s$  die Sättigungsmagnetisierung und  $A$  die Austauschsteifigkeitskonstante bezeichnen. Der Parameter

$$A = \frac{JS^2c}{a} \quad (2.29)$$

ist hierbei durch das Austauschintegral  $J$ , die Spinquantenzahl  $S$  (in Einheiten von  $\hbar$ ) und die Gitterkonstante  $a$  gegeben, wobei  $c = 1, 2, 4$  für *sc*, *bcc* bzw. *fcc* strukturierte Einheitszellen; für (ideal) hexagonal dichtest gepackte Systeme ist  $c = 2\sqrt{2}$  und  $a$  die Distanz zwischen den nächsten Nachbaratomen.  $A$  ist eine materialspezifische Konstante und soll unter anderem in dieser Arbeit experimentell bestimmt werden.

Im statischen Gleichgewicht muss die Variation der totalen magnetischen Energie verschwinden und es gilt:

$$\delta E = \delta(E_Z + E_M + E_A + E_X) = 0. \quad (2.30)$$

Eine Variationsrechnung führt zum zentralen Element von Brown’s mikromagnetischem Ansatz, der *Balance-of-Torques* Gleichung,

$$\left[ \mathbf{H} + \mathbf{H}_d(\mathbf{x}) + \mathbf{H}_p(\mathbf{x}) + \frac{2A}{\mu_0 M_s^2} \nabla^2 \mathbf{M}(\mathbf{x}) \right] \times \mathbf{M}(\mathbf{x}) = 0. \quad (2.31)$$

Diese drückt aus, dass im statischen Gleichgewicht kein Drehmoment, verursacht durch ein *effektives Magnetfeld* (Klammerausdruck), auf  $\mathbf{M}(\mathbf{x})$  wirkt. Neben dem Austauschfeld finden sich in diesem effektiven Magnetfeld das äußere Feld  $\mathbf{H}$ , das magnetostatische Feld  $\mathbf{H}_d(\mathbf{x})$  und das magnetische Anisotropiefeld  $\mathbf{H}_p(\mathbf{x})$ . Diese Gleichung repräsentiert einen Satz nichtlinearer partieller Differentialgleichungen, die in allgemeiner Form nicht analytisch gelöst werden können [48]. Dennoch liefern diese Gleichungen den Ausgangspunkt für eine theoretische Behandlung. Unter der Annahme, dass nur kleine Fehlorientierungen vorliegen ( $M_x \ll M_z$  und  $M_y \ll M_z$ ), was für ferromagnetische Materialien nahe der magnetischen Sättigung erfüllt ist ( $\mathbf{H} \parallel \mathbf{e}_z$ ), lassen sich diese Gleichungen linearisieren und mit den entsprechenden Randbedingungen lösen. In [81] konnte für eine allgemeine Orientierung des Wellenvektors  $\mathbf{q} = (q_x, q_y, q_z)$  folgende Lösungen für die “Streuamplituden”  $\widetilde{M}_x(\mathbf{q})$  und  $\widetilde{M}_y(\mathbf{q})$  gefunden werden:

$$\widetilde{M}_x(\mathbf{q}) = M_s \frac{\left(h_x - \widetilde{M}_z \frac{q_x q_z}{q^2}\right) \left(H_{\text{eff}} + M_s \frac{q_y^2}{q^2}\right) - M_s \frac{q_x q_y}{q^2} \left(h_y - \widetilde{M}_z \frac{q_y q_z}{q^2}\right)}{H_{\text{eff}} \left(H_{\text{eff}} + M_s \frac{q_x^2 + q_y^2}{q^2}\right)}, \quad (2.32)$$

$$\widetilde{M}_y(\mathbf{q}) = M_s \frac{\left(h_y - \widetilde{M}_z \frac{q_y q_z}{q^2}\right) \left(H_{\text{eff}} + M_s \frac{q_x^2}{q^2}\right) - M_s \frac{q_x q_y}{q^2} \left(h_x - \widetilde{M}_z \frac{q_x q_z}{q^2}\right)}{H_{\text{eff}} \left(H_{\text{eff}} + M_s \frac{q_x^2 + q_y^2}{q^2}\right)}. \quad (2.33)$$

Hierbei bezeichnen  $h_x(\mathbf{q})$  und  $h_y(\mathbf{q})$  die Komponenten des Fourier-transformierten Anisotropiefeldes, welches Informationen über die Mikrostruktur der Probe enthält (z.B. Kristallitgröße, Gitterverzerrungen oder kristallographische Textur) [46]. Die Größe

$$H_{\text{eff}}(q, H_i) = H_i (1 + l_H^2 q^2) \quad (2.34)$$

bezeichnet das effektive Magnetfeld, welches von  $q = |\mathbf{q}|$ , dem internen Magnetfeld  $H_i = H - N_d M_s$  ( $N_d$ : Entmagnetisierungsfaktor) und der Austauschlänge des internen Feldes

$$l_H(H_i) = \sqrt{2A/(\mu_0 M_s H_i)} \quad (2.35)$$

abhängt. Die feldabhängige Größe  $l_H$  charakterisiert die Ausdehnung von Gradienten in der Magnetisierung (siehe Kapitel 2.4.4). Weiter findet sich in den Gleichungen (2.32) und (2.33) der longitudinale Fourierkoeffizient  $\widetilde{M}_z \propto \Delta M$ , welcher Sprüngen in der Magnetisierung an internen Grenzflächen Rechnung trägt [81].

Die Gleichungen (2.32) und (2.33) lassen sich entsprechend den beiden bereits erwähnten SANS-Geometrien (vgl. Abb. 2.1) auf die 2D Detektorebenen projizieren. Für  $\mathbf{k}_0 \perp \mathbf{H} \parallel \mathbf{e}_z$  setzt man  $\mathbf{q} = (0, q_y, q_z)$  und erhält:

$$\widetilde{M}_x(\mathbf{q}) = M_s \frac{h_x(\mathbf{q})}{H_{\text{eff}}} , \quad (2.36)$$

$$\widetilde{M}_y(\mathbf{q}) = M_s \frac{h_y(\mathbf{q}) - \widetilde{M}_z(\mathbf{q}) \frac{q_y q_z}{q^2}}{H_{\text{eff}} + M_s \frac{q_y^2}{q^2}} . \quad (2.37)$$

Analog erhält man für  $\mathbf{k}_0 \parallel \mathbf{H} \parallel \mathbf{e}_z$  und  $\mathbf{q} \cong (q_x, q_y, 0)$ :

$$\widetilde{M}_x(\mathbf{q}) = M_s \frac{h_x \left( H_{\text{eff}} + M_s \frac{q_y^2}{q^2} \right) - h_y M_s \frac{q_x q_y}{q^2}}{H_{\text{eff}} \left( H_{\text{eff}} + M_s \frac{q_x^2 + q_y^2}{q^2} \right)} , \quad (2.38)$$

$$\widetilde{M}_y(\mathbf{q}) = M_s \frac{h_y \left( H_{\text{eff}} + M_s \frac{q_x^2}{q^2} \right) - h_x M_s \frac{q_x q_y}{q^2}}{H_{\text{eff}} \left( H_{\text{eff}} + M_s \frac{q_x^2 + q_y^2}{q^2} \right)} . \quad (2.39)$$

## 2.4.2 Mikromagnetische Gleichungen der SANS

### I. $\mathbf{k}_0 \perp \mathbf{H} \parallel \mathbf{e}_z$

Die Gleichungen (2.36) bis (2.39) bieten die Möglichkeit, experimentelle SANS-Daten mittels mikromagnetischer Theorie sowohl qualitativ als auch quantitativ zu analysieren. Dazu spaltet man den Streuquerschnitt, wie er in (2.20) und (2.21) gegeben ist, wie folgt auf:

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega}(\mathbf{q}) = \frac{d\Sigma_{\text{res}}}{d\Omega}(\mathbf{q}) + \frac{d\Sigma_M}{d\Omega}(\mathbf{q}) , \quad (2.40)$$

wobei

$$\frac{d\Sigma_{\text{res}}}{d\Omega}(\mathbf{q}) = \frac{8\pi^3}{V} b_H^2 \left( \frac{|\widetilde{N}|^2}{b_H^2} + |\widetilde{M}_z|^2 \sin^2 \theta \right) \quad (2.41)$$

den *magnetfeldunabhängigen* Residuen-Streuquerschnitt beschreibt, welcher in der magnetischen Sättigung gemessen werden kann, und durch

$$\frac{d\Sigma_M}{d\Omega}(\mathbf{q}) = S_H(\mathbf{q}) R_H(q, \theta, H_i) + S_M(\mathbf{q}) R_M(q, \theta, H_i) \quad (2.42)$$

der mikromagnetische *magnetfeldabhängige* Streubeitrag beschrieben wird. Es sei darauf hingewiesen, dass Gleichung (2.42), welche sich durch Einsetzen von (2.36) und (2.37) in (2.20) in diese Form bringen lässt, Gültigkeit im Bereich der Annäherung an die magnetische Sättigung besitzt. Weitere Details dazu findet man in [81, 82], wo

$$S_H(\mathbf{q}) = \frac{8\pi^3}{V} b_H^2 h^2(\mathbf{q}) \quad (2.43)$$

als Streufunktion des magnetischen Anisotropiefeldes und

$$S_M(\mathbf{q}) = \frac{8\pi^3}{V} b_H^2 \widetilde{M}_z^2(\mathbf{q}) , \quad (2.44)$$

als Streufunktion der longitudinalen Magnetisierung eingeführt werden. Weiterhin sind mit

$$R_H(q, \theta, H_i) = \frac{p^2}{2} \left( 1 + \frac{\cos^2 \theta}{(1 + p \sin^2 \theta)^2} \right) \quad (2.45)$$

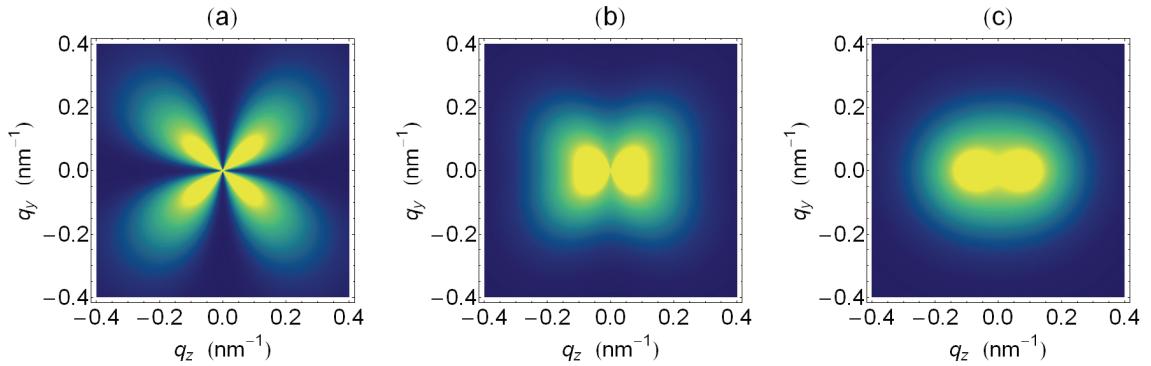
und

$$R_M(q, \theta, H_i) = \frac{p^2 \sin^2 \theta \cos^4 \theta}{(1 + p \sin^2 \theta)^2} + \frac{2p \sin^2 \theta \cos^2 \theta}{1 + p \sin^2 \theta} \quad (2.46)$$

die entsprechenden Responsefunktionen definiert, wobei  $p(q, H_i) = M_s/H_{\text{eff}}(q, H_i)$  eine dimensionslose Funktion von  $q$  und  $H_i$  ist. Die so definierten Streufunktionen  $S_H$  und  $S_M$  sind in der Hochfeldnäherung feldunabhängig und beinhalten Informationen über die Mikrostruktur der Probe. Insbesondere enthält (2.43) den Term  $h^2(\mathbf{q})$ , die Fourier-Transformierte des Anisotropiefeldes, dessen Stärke und räumliche Struktur im Wesentlichen durch die Mikrostruktur der Probe (Kristallitgröße, Gitterverzerrungen) bestimmt wird. Die Responsefunktionen aus (2.45) und (2.46) hängen explizit vom angelegten Magnetfeld, dem Betrag und der Richtung des Streuvektors und den magnetischen Wechselwirkungsparametern ab. Gleichung (2.40) beschreibt somit die Spinfehlorientierungsstreuung  $\frac{d\Sigma_M}{d\Omega}(\mathbf{q})$  als Superposition zweier Streubeiträge. Zum einen wird die räumliche Struktur der Spinfehlorientierung durch Sprünge in Betrag und Orientierung der Magnetisierung bestimmt. Zum anderen sind es Variationen in Orientierung und Stärke des Anisotropiefeldes, die zu räumlich inhomogenen Magnetisierungsfluktuationen führen.

Abbildung 2.2 zeigt in Kontur-Darstellung den Übergang (bei festgehaltenem externen Magnetfeld) zwischen magnetostatisch dominierter ( $S_M R_M$ ) und Anisotropiefeld dominierter ( $S_H R_H$ ) Spinfehlorientierungsstreuung [81]. Bei festem Feld

$(\mu_0 H_i = 2.0 \text{ T})$  wird der Übergang durch  $H_p/\Delta M$  bestimmt, was dem Verhältnis zwischen Anisotropiefeldstärke  $H_p \propto h(\mathbf{q})$  und dem Sprung in der Magnetisierung  $\Delta M \propto \widetilde{M}_z(\mathbf{q})$  entspricht. Erkennbar ist für die magnetostatisch geprägte Spinfelorientierungsstreuung ( $H_p/\Delta M \ll 1$ ) eine sogenannte Kleeblattanisotropie [Abb. 2.2(a)] mit Intensitätsmaxima entlang der Detektordiagonalen, welche für ansteigendes  $H_p/\Delta M$  in eine  $\cos^2 \theta$  Anisotropie [Abb. 2.2(c)] mit Maxima entlang der Magnetfeldrichtung übergeht.



**Abbildung 2.2:** Kontur-Darstellung von  $d\Sigma_M/d\Omega$  für  $\mathbf{k}_0 \perp \mathbf{H}$  [Gl. (2.42)] bei festem horizontalem internen Magnetfeld  $\mu_0 H_i = 2.0 \text{ T}$ . Werte für  $H_p/\Delta M$  von (a) bis (c): 0.2, 1.6, 8. Gelbe Farbe korrespondiert mit einer ‘hohen Intensität’, blaue Farbe mit einer ‘niedrigen Intensität’. Die Funktionen  $h^2(\mathbf{q})$  und  $\widetilde{M}_z^2(\mathbf{q})$  wurden mit Hilfe des Kugelformfaktors (Radius  $R = 8 \text{ nm}$ ) beschrieben (aus [81]).

Für polykristalline Ferromagnete mit zufällig verteilten Anisotropieachsen und für den Fall, dass keine kristalline Textur vorliegt, können (zusätzlich zur nuklearen Streuung) die beiden Fourierkoeffizienten  $h^2(\mathbf{q})$  und  $\widetilde{M}_z^2(\mathbf{q})$  als vom Winkel  $\theta$  unabhängig angenommen werden [81], und der Streuquerschnitt (2.40) kann azimuthal über den Winkel  $\theta$  gemittelt werden ( $\int_0^{2\pi} (\dots) d\theta$ ). Man erhält

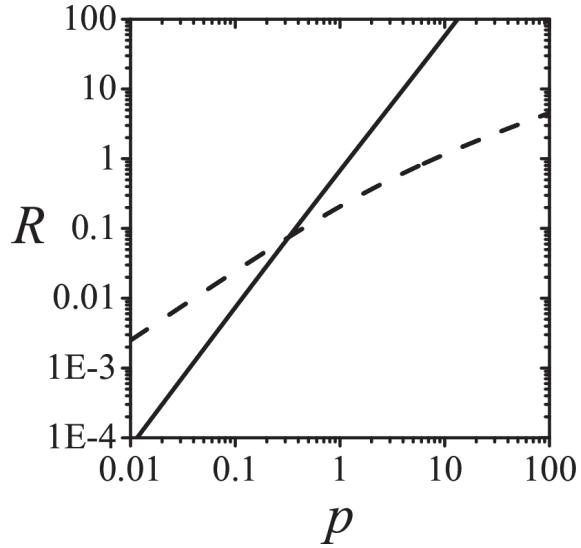
$$\frac{d\Sigma}{d\Omega}(q) = \frac{d\Sigma_{\text{res}}}{d\Omega}(\mathbf{q}) + S_H(q) R_H(q, H_i) + S_M(q) R_M(q, H_i) , \quad (2.47)$$

mit

$$R_H(q, H_i) = \frac{p^2}{4} \left( 2 + \frac{1}{\sqrt{1+p}} \right) \quad (2.48)$$

und

$$R_M(q, H_i) = \frac{\sqrt{1+p} - 1}{2} . \quad (2.49)$$



**Abbildung 2.3:** Mikromagnetische Responsefunktionen  $R_H$  [durchgezogene Linie, Gl. (2.48)] und  $R_M$  [gestrichelte Linie, Gl. (2.49)] für die senkrechte Streu-geomtrie  $\mathbf{k}_0 \perp \mathbf{H}$  als Funktion des Parameters  $p(q, H_i) = M_s/H_{\text{eff}}(q, H_i)$  (aus [81]).

Abbildung 2.3 zeigt die beiden Responsefunktionen als Funktion des Parameters  $p(q, H_i) = M_s/H_{\text{eff}}(q, H_i)$ . Man erkennt, dass für hohe Feldstärken ( $p \ll 1$ ) der Parameter  $R_M$  gegenüber  $R_H$  dominiert und umgekehrt für ( $p \gg 1$ ). Dieser Übergang ist analog zu dem in Abbildung 2.2 gezeigten ein Übergang von magnetostatisch dominierter zu Anisotropiefeld dominierter Spinfehlorientierungsstreuung.

## II. $\mathbf{k}_0 \parallel \mathbf{H} \parallel \mathbf{e}_z$

Analog zur transversalen Streugeomtrie ergibt sich für die longitudinale Geometrie [81]

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega}(\mathbf{q}) = \frac{d\Sigma_{\text{res}}}{d\Omega}(\mathbf{q}) + \frac{d\Sigma_M}{d\Omega}(\mathbf{q}) \quad (2.50)$$

als Summe aus dem Residuen-Streuquerschnitt

$$\frac{d\Sigma_{\text{res}}}{d\Omega}(\mathbf{q}) = \frac{8\pi^3}{V} b_H^2 \left( \frac{|\tilde{N}|^2}{b_H^2} + |\tilde{M}_z|^2 \right) \quad (2.51)$$

und dem Spinfehlorientierungsstreuquerschnitt

$$\frac{d\Sigma_M}{d\Omega}(\mathbf{q}) = S_H(\mathbf{q}) R_H(q, H_i) . \quad (2.52)$$

Im Gegensatz zum transversalen Fall ist hier die Responsefunktion unabhängig vom Winkel  $\theta$ ,

$$R_H(q, H_i) = \frac{p^2}{2} , \quad (2.53)$$

so dass man unter der Annahme einer isotropen nuklearen SANS und einer isotropen Anisotropiefeldmikrostruktur und nach azimuthaler Mittelung den folgenden Ausdruck für den totalen nuklearen und magnetischen SANS-Streuquerschnitt erhält:

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega}(q) = \frac{d\Sigma_{\text{res}}}{d\Omega}(q) + S_H(q) R_H(q, H_i) . \quad (2.54)$$

Wie in Abschnitt 4.3.5 gezeigt wird, können die Gleichungen (2.47) bis (2.54) benutzt werden, um die Austauschsteifigkeitskonstante  $A$  aus experimentellen SANS-Daten zu bestimmen.

### 2.4.3 Korrelationsfunktion der Spinfehlorientierung

Folgt man der allgemeinen Definition der Autokorrelation [83], so lässt sich für die Spinfehlorientierung eine Autokorrelationsfunktion definieren als

$$C(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \int \frac{\mathbf{M}_p(\mathbf{x}) \mathbf{M}_p(\mathbf{x} + \mathbf{r})}{M_s^2} d^3x . \quad (2.55)$$

Hierbei bezeichnet

$$\mathbf{M}_p(\mathbf{x}) = \mathbf{M}(\mathbf{x}) - \langle \mathbf{M} \rangle \quad (2.56)$$

die Abweichung der lokalen Magnetisierung  $\mathbf{M}(\mathbf{x})$  von der mittleren Magnetisierung  $\langle \mathbf{M} \rangle$ , welche durch das angelegte Magnetfeld vorgegeben ist.  $\mathbf{M}_p(\mathbf{x})$  entspricht im Hochfeldfall der transversalen Magnetisierungskomponente. Unter Verwendung des

Faltungstheorems der Fouriertheorie [83] kann  $C(\mathbf{r})$  [Gl. (2.55)] ausgedrückt werden durch

$$C(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \int |\mathbf{m}(\mathbf{q})|^2 e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d^3q, \quad (2.57)$$

wobei  $\mathbf{m}(\mathbf{q})$  die Fourier-Transformierte der reduzierten transversalen Magnetisierung  $\mathbf{M}_p/M_s$  darstellt,

$$\mathbf{m}(\mathbf{q}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int \frac{\mathbf{M}_p(\mathbf{x})}{M_s} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{x}} d^3x. \quad (2.58)$$

In [51] wurde gezeigt, dass  $C(\mathbf{r})$  aus gemessenen Spinfehlorientierungsstreuquerschnitten gemäß

$$C(r) = \frac{k}{r} \int_0^\infty \frac{d\Sigma_M}{d\Omega}(q) \sin(qr) q dq \quad (2.59)$$

bestimmt werden kann, wobei  $k$  eine Konstante ist. In SANS-Experimenten ist der zugängliche  $q$ -Bereich üblicherweise beschränkt auf  $0.01 \text{ nm}^{-1} \lesssim q \lesssim 5 \text{ nm}^{-1}$ . Um aus experimentellen Streuquerschnitten  $\frac{d\Sigma_M}{d\Omega}$  die Korrelationsfunktion  $C(r)$  mittels Gleichung (2.59) zu berechnen, ist es notwendig, die Messdaten zu  $q \rightarrow \infty$  und  $q \rightarrow 0$  zu extrapolieren.

Aus den mikromagnetischen Gleichungen findet man für  $\mathbf{k}_0 \perp \mathbf{H}$  und unter Vernachlässigung des magnetostatischen Feldes [52]:

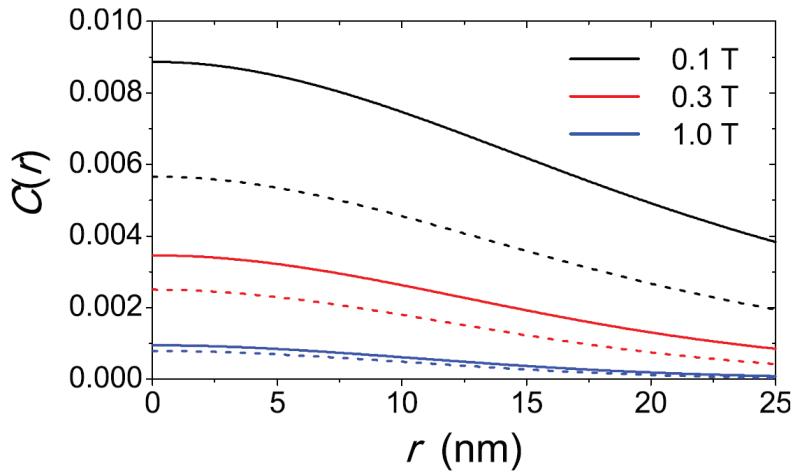
$$\mathbf{m}(\mathbf{q}) = \frac{\mathbf{h}(\mathbf{q})}{H_{\text{eff}}(q, H_i)}. \quad (2.60)$$

Gleichung (2.60) ist gültig für  $H_{\text{eff}} \gg M_s$ . Damit lässt sich für gegebenes  $\mathbf{h}(\mathbf{q})$  die reduzierte transversale Magnetisierung und die Korrelationsfunktion wie folgt berechnen:

$$\frac{\mathbf{M}_p(\mathbf{x})}{M_s} = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int_0^\infty \frac{\mathbf{h}(\mathbf{q})}{H_{\text{eff}}(q, H_i)} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{x}} d^3q, \quad (2.61)$$

$$C(r, H_i) = \frac{4\pi}{Vr} \int_0^\infty \frac{h^2(q)}{H_{\text{eff}}^2(q, H_i)} \sin(qr) q dq. \quad (2.62)$$

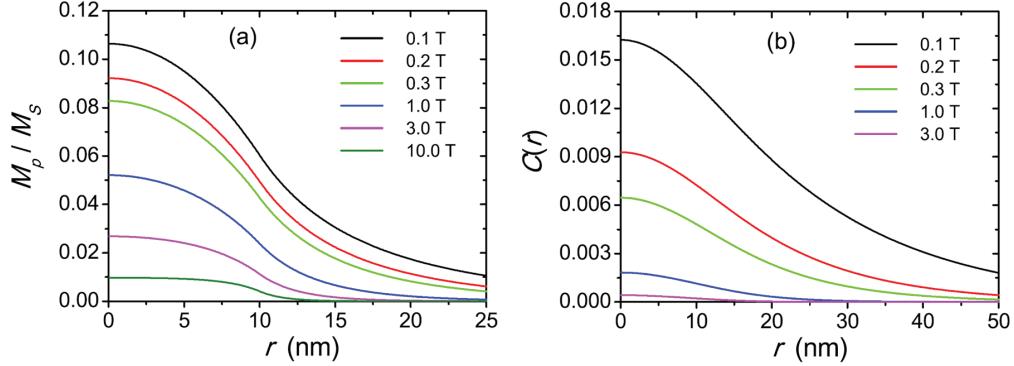
Für magnetische Materialien mit homogener Austauschwechselwirkung und Sättigungsmagnetisierung ist die Vernachlässigung des magnetostatischen Feldes  $H_d$



**Abbildung 2.4:** Einfluss des magnetostatischen Feldes  $H_d$  auf die Korrelationsfunktion  $C(r)$  der Spinfehlorientierung für eine sphärische Inklusion in einer magnetischen, anisotropiefeldfreien Matrix. Das Anisotropiefeld der Kugel verläuft vom Mittelpunkt zum Rand hin linear ansteigend, d.h.  $\mathbf{H}_p(r) = \mathbf{H}_{p1}(r/R_1)$  ( $\mu_0 H_{p1} = 0.1 \text{ T}$ ,  $R_1 = 10 \text{ nm}$ ). Durchgezogene Linie: ohne  $H_d$ ; gestrichelte Linie: mit  $H_d$  (aus [52]). *Copyright (2010) by The American Physical Society*

in der Annäherung an die Sättigung gerechtfertigt [52]. Diesen Umstand verdeutlicht Abbildung 2.4, welche numerisch berechnete Korrelationsfunktionen (mit und ohne  $H_d$ ) zeigt. Als Modell für  $h^2(q)$  diente eine sphärische magnetische Inklusion mit einem vom Mittelpunkt zum Rand hin linear ansteigenden Anisotropiefeld; wie bereits erwähnt, wurden konstante Werte für  $A$  und  $M_s$  angenommen. Man erkennt, dass für genügend hohe Felder die Berücksichtigung von  $H_d$  vernachlässigbar wenig Beitrag zu  $C(r)$  liefert.

In Abbildung 2.5 sind Ergebnisse für  $M_p/M_s$  und  $C(r)$  für ein Modell gezeigt, in dem innerhalb der Kugel statt einem linear ansteigenden ein homogenes Anisotropiefeld  $\mathbf{H}_p(r) = \text{konstant}$  angenommen wurde. Man sieht, dass  $M_p/M_s$  sowie  $C(r)$  für höhere Felder geringere Werte annehmen. Mit anderen Worten, dieses Modell spiegelt wider, dass im realen Festkörper Spinfehlorientierungen mit steigendem Feld unterdrückt werden. Außerdem erkennt man den langreichweiten Charakter der Spinfehlorientierungen, was mit der Erwartung übereinstimmt, dass Störungen in der Magnetisierung durch die Austauschwechselwirkung *verschmiert* werden.



**Abbildung 2.5:** (a) Berechnete reduzierte transversale Magnetisierung  $M_p/M_s$  und (b) Korrelationsfunktionen  $C(r)$  als Funktion des Abstandes  $r$  vom Mittelpunkt einer sphärischen Inklusion mit homogenem Anisotropiefeld in einer magnetischen, anisotropiefeldfreien Matrix. ( $\mu_0|\mathbf{H}_p| = 0.1$  T,  $R_1 = 10$  nm) (aus [52]).

Copyright (2010) by The American Physical Society

Für das einfache Modell der sphärischen Inklusion mit konstantem Anisotropiefeld lässt sich  $h^2$  ausdrücken durch [52]

$$h^2(q, R_1) = \frac{H_{p1}^2}{(2\pi)^3} F^2(q, R_1) , \quad (2.63)$$

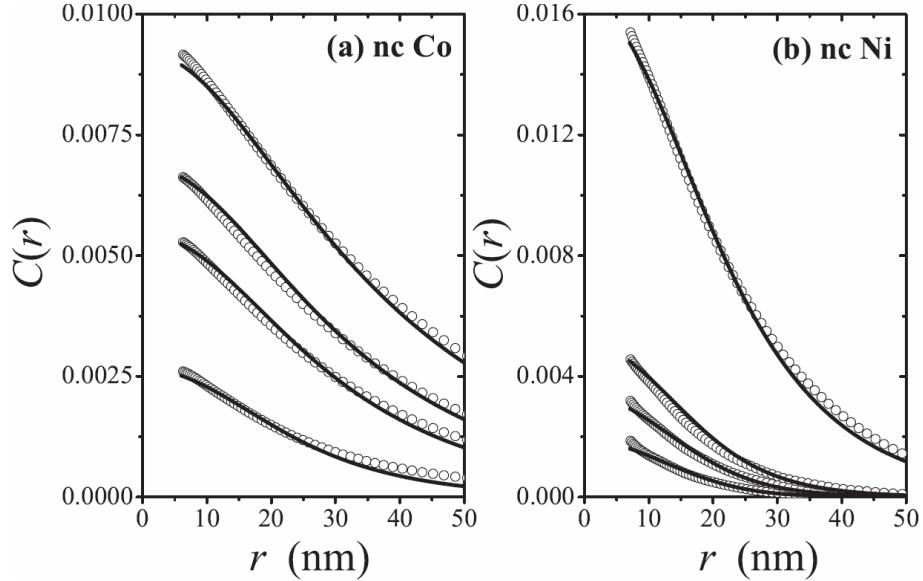
mit

$$F(q, R_1) = 3V_1 \frac{[\sin(qR_1) - qR_1 \cos(qR_1)]}{(qR_1)^3} , \quad (2.64)$$

dem Kugelformfaktor. Mit Hilfe von (2.63) und (2.64) lässt sich (2.62) in kompakter Form angeben als

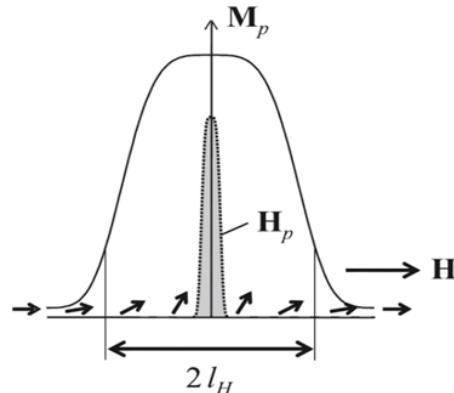
$$C(r) = \frac{KR^4}{H_i^2} \int_0^\infty \frac{J_0(qr) J_1^2(qR)}{(1 + l_H^2 q^2)^2} dq , \quad (2.65)$$

wobei  $K = 8H_p^2 V^{-1}$  gesetzt wurde und  $l_H(H_i) = \sqrt{2A/(\mu_0 M_s H_i)}$  der bereits zuvor eingeführten Austauschlänge des Feldes entspricht. Mit  $J_0$  und  $J_1$  sind die sphärischen Bessel-Funktionen der nullten und ersten Ordnung bezeichnet. Gleichung (2.65) kann verwendet werden, um experimentelle Korrelationsfunktionen quantitativ auszuwerten. Abbildung 2.6 zeigt die Ergebnisse eines *globalen* Fits der Gleichung (2.65) an experimentellen Korrelationsfunktionen von nanokristallinem



**Abbildung 2.6:** Magnetfeldabhängigkeit der Korrelationsfunktion der Spinfehlorientierung von nanokristallinem Co (a) und Ni (b) mit mittleren Korngrößen von 10 nm (Co) und 49 nm (Ni). Werte für das interne Magnetfeld  $\mu_0 H_i$  (in mT) von oben nach unten: (a) 54, 80, 107, 243; (b) 190, 570, 800, 1240. Durchgezogene Linien: Globaler Fit der Gleichung (2.65) an die experimentellen Daten. Die Sättigungsmagnetisierung wurde als  $M_s = 1434$  kA/m (Co) und  $M_s = 522$  kA/m (Ni) angenommen (aus [84]).

Co und Ni [84]. In dieser Analyse konnten die Austauschsteifigkeitskonstante  $A$  zu  $35 \pm 1$  pJ/m ( $9.2 \pm 0.1$  pJ/m) und der Anisotropiefeldradius  $R$  zu  $14.3 \pm 0.2$  nm ( $13.6 \pm 0.1$  nm) für Co bzw. Ni ermittelt werden. Die Austauschsteifigkeitskonstante ist in guter Übereinstimmung zu Ergebnissen aus [49, 55]. Der Anisotropiefeldradius charakterisiert die Ausdehnung von Bereichen homogener Anisotropie. In [57] wurde diese Ausdehnung für Co als von der Größenordnung der Partikelgrößen ( $\sim 10$  nm) abgeschätzt, wohingegen für Ni gefolgert wurde, dass die Variationen im Anisotropiefeld auf Skalen, die kleiner als die Partikelgrößen ( $\sim 50$  nm) sind, existieren. Die gefundenen Ergebnisse, basierend auf Gleichung (2.65), bestätigten diese Resultate.

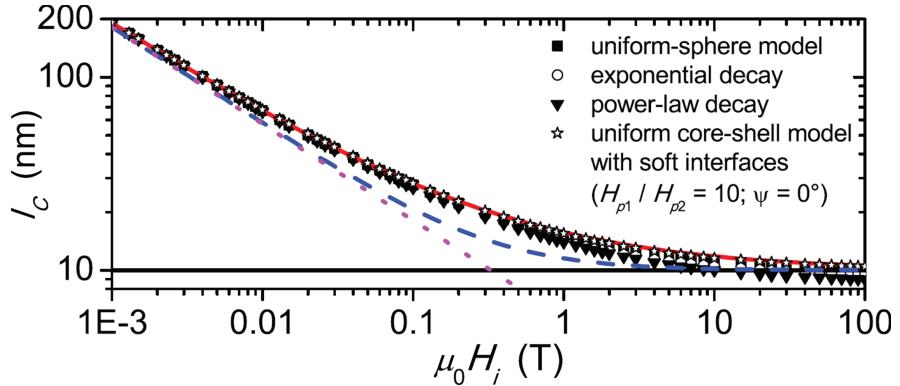


**Abbildung 2.7:** Ein mikrostruktureller Defekt, mit dem ein magnetisches Anisotropiefeld  $\mathbf{H}_p(\mathbf{x})$  assoziiert ist, verursacht eine räumlich ausgedehnte Störung in der Magnetisierung, welche durch die Transversalkomponente  $\mathbf{M}_p(\mathbf{x})$  beschrieben wird. In der Annäherung an die magnetische Sättigung klingt diese Störung mit der charakteristischen Länge  $l_H$  ab (aus [55]).

#### 2.4.4 Korrelationslänge der Spinfehlorientierung

Eine weitere Möglichkeit der quantitativen Auswertung bietet die Korrelationslänge  $l_C$  der Spinfehlorientierung.  $l_C$  kann definiert werden als der Wert von  $r$ , bei dem die Korrelationsfunktion auf einen Wert  $C(r = l_C) = C(r = 0)/e$  abgefallen ist. Diese *Definition* liefert die exakte Korrelationslänge für den Fall von exponentiell abklingenden Magnetisierungsinhomogenitäten. Damit lässt sich nicht nur die Feldabhängigkeit von  $C(r)$  quantifizieren, sondern  $l_C$  bietet die Möglichkeit, die räumliche Ausdehnung von Magnetisierungsgradienten zu charakterisieren. Zur Motivation dieser Vorgehensweise betrachtet man die Austauschlängen, die entsprechend der jeweiligen Feldbeiträge in Gleichung (2.31) benannt sind als (i) die Austauschlänge des internen Feldes  $l_H = \sqrt{2A/(\mu_0 M_s H_i)}$ , (ii) die Austauschlänge des Streufeldes  $l_M = \sqrt{A/(\mu_0 M_s^2)}$  und (iii) die Austauschlänge des Anisotropiefeldes  $l_K = \sqrt{A/K}$  [49]. Sie sind charakteristische Längen, die in den Lösungen der linearisierten mikromagnetischen Gleichungen zu finden sind und deren Bedeutung anhand eines einfachen Modells ersichtlich wird (vgl. Abb.2.7).

Betrachtet man eine Punktstörung im Kristallgitter, so bewirkt die damit verbundene Variation des magnetischen Anisotropiefeldes eine Störung in der Magneti-



**Abbildung 2.8:** Feldabhängigkeit der Korrelationslängen für verschiedene Modelle einer sphärischen magnetischen Inklusion in einer anisotropiefeldfreien Matrix (log-log Skala). Angegeben sind verschiedene funktionale Verläufe des Anisotropiefeldes innerhalb der Inklusion. Horizontale schwarze Linie: Radius der Inklusion  $R_1 = 10$  nm; rote durchgezogene Linie:  $l_c(H_i) = R_1 + \sqrt{2A/(\mu_0 M_s H_i)}$ ; Gepunktete Linie  $l_C = l_H$  (aus [52]). *Copyright (2010) by The American Physical Society*

sierung, welche über die Austauschkopplung an benachbarte magnetische Momente übertragen wird. Da die Austauschwechselwirkung benachbarte Spins parallel zueinander auszurichten versucht, ist diese Störung über eine gewisse Längenskala *verschmiert*. In einer eindimensionalen Behandlung dieses Problems ergeben sich (im Hochfeldfall) exponentiell abfallende Lösungen für die transversalen Magnetisierungskomponenten [49]

$$M_p/M_s \propto e^{-x/l}, \quad (2.66)$$

wobei für  $l$ , je nach dominantem Feld, die entsprechenden Austauschlängen einzusetzen sind [48, 49]. Für große angelegte Magnetfelder fallen demnach die Spinfehlorientierungen mit einer charakteristischen Länge  $l_H$  ab, d.h. in diesem Modell hat die transversale Komponente in einem Abstand  $l_H$  von der Störquelle nur noch den  $1/e$  fachen Wert. Es lässt sich leicht über (2.55) nachvollziehen, dass  $l_C$  für den beschriebenen Fall der Punktstörung dann genau dieser Austauschlänge  $l_H$  entspricht.

Auch im Falle von realen Festkörpern, in denen die Spinfehlorientierungen nicht notwendigerweise exponentiell abfallen, bietet die Definition von  $l_C$  die Möglichkeit, die Korrelationsfunktionen und deren Feldabhängigkeit zu quantifizieren.  $l_C$  dient

als Maß dafür, über welche charakteristische Länge Störungen in der Magnetisierung abfallen. In verschiedenen Arbeiten wurde gezeigt, dass die phänomenologische Formel

$$l_C(H) = \mathcal{L} + \sqrt{\frac{2A}{\mu_0 M_S H_i}} \quad (2.67)$$

geeignet ist, um die Feldabhängigkeit von experimentell bestimmten  $l_C$  zu beschreiben [55, 57]. Der feldunabhängige Parameter  $\mathcal{L}$  kann dabei der ‘‘Größe’’ des mikrostrukturellen Defekts zugeordnet werden. Für das oben beschriebene Modell einer sphärischen, magnetischen Inklusion mit homogenem, magnetischem Anisotropiefeld in einer magnetischen, anisotropiefeldfreien Matrix ist in [52] gezeigt, dass bei einer Beschreibung von  $l_C$  durch Gleichung (2.67) der Parameter  $\mathcal{L}$  dem Radius der Inklusion entspricht. In Abbildung 2.8 sind feldabhängig Korrelationslängen  $l_C$  für verschiedene funktionale Verläufe des Anisotropiefeldes innerhalb der Inklusion gezeigt. Neben dem zuvor genannten Fall eines homogenen Anisotropiefeldes wurden ein zum Rand hin exponentieller Abfall, ein Abfall beschrieben durch ein Potenzgesetz sowie ein Kugelschalen Modell für das Anisotropiefeld angenommen. Man erkennt, dass  $\mathcal{L}$  für große angelegte Magnetfelder auch für diese Modelle der Größe des unterliegenden Defekts (Radius der Inklusion) zugeordnet werden kann, und das Gl.(2.67) eine sehr gute Beschreibung der feldabhängigen Korrelationen liefert. Die innere Struktur des magnetischen Anisotropiefeldes spielt offenbar nur eine untergeordnete Rolle.

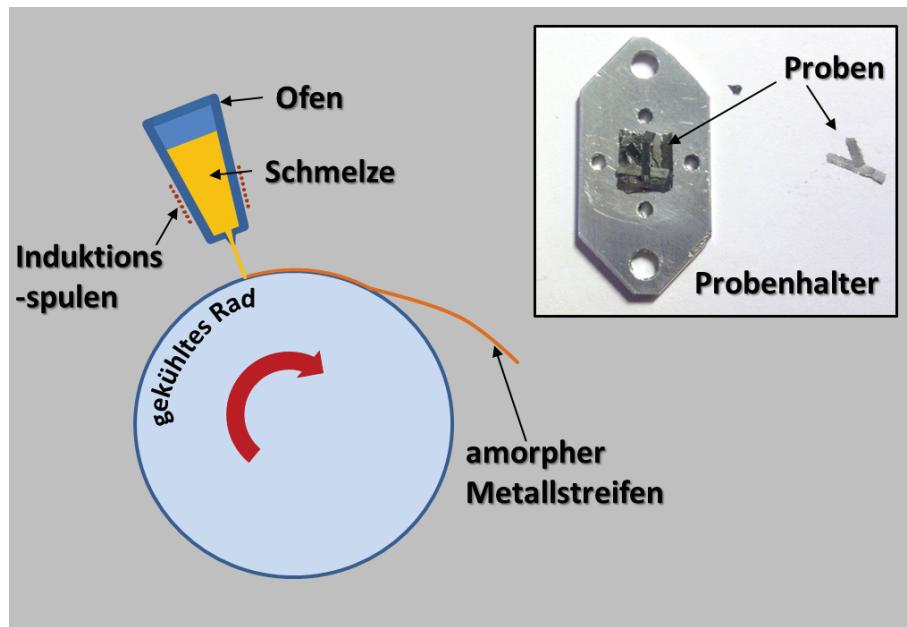
# Kapitel 3

## Experimentelle Methoden

Im Folgenden wird die Herstellung und mikrostrukturelle Charakterisierung des mittels Neutronenkleinwinkelstreuung (SANS) untersuchten nanokristallinen hartmagnetischen Werkstoffs thematisiert. Die Proben wurden in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Kiyonori Suzuki von der Monash Universität in Melbourne, Australien, synthetisiert. Nach einem kurzen Überblick über die Probenpräparation, Materialeigenschaften und mikrostrukturellen Analysemethoden, werden die experimentellen Aspekte der SANS vorgestellt.

### 3.1 Probensynthese

Eine mögliche Methode zur Herstellung von nanokristallinen Materialien ist die kontrollierte Kristallisation aus einem amorphen metallischen Zustand heraus. Ausgangspunkt für die Synthese der vorliegenden Proben ist die amorphe Komposition  $\text{Nd}_5\text{Fe}_{74}\text{Cr}_3\text{B}_{18}$ , welche mittels des Schmelz-Spin-Verfahrens präpariert wurde [85]. Hierbei sei erwähnt, dass zum Zweck der Untersuchung mittels Neutronenstreuung das Bor Isotop  $^{11}\text{B}$  verwendet wurde, da natürliches B eine sehr hohe Absorption für kalte Neutronen aufweist. Abbildung 3.1 zeigt eine schematische Skizze des Schmelz-Spin-Verfahrens: eine Schmelze der Ausgangskomposition wird unter Druck auf ein sich drehendes Kupfer-Rad gespritzt. Eine genügend klein gewählte Austrittsblende formt einen dünnen Strahl aus Schmelze. Ist der Strahl fein genug, so können bei Kontakt mit dem üblicherweise mit flüssigem Stickstoff gekühlten Rad Abkühl-



**Abbildung 3.1:** Schematischer Aufbau eines Schmelz-Spinners. Eine metallische Schmelze wird unter Druck auf ein sich drehendes mit flüssigem Stickstoff gekühltes Kupfer-Rad gespritzt. Der Strahl muss dabei entsprechend dünn sein, um hohe Abkühlraten zu gewährleisten. Es entstehen amorphe metallische Bänder. Das Inset zeigt Stücke solcher Bänder, positioniert auf einem SANS-Probenhalter.

raten von bis zu  $10^7$  K/s erreicht werden, wodurch die natürliche Kristallisation verhindert werden kann. Dieser Prozess wurde im vorliegenden Fall unter Argon Atmosphäre bei einer Oberflächengeschwindigkeit des Rades von 20 m/s durchgeführt [86]. So entstehen amorphe metallische Bänder mit einer Breite von  $\sim 2.5$  mm und einer Dicke von  $\sim 20$   $\mu$ m. Diese bilden wie beschrieben den Ausgangspunkt für die Herstellung der nanokristallinen Proben durch kontrollierte Kristallisation mittels Wärmebehandlung. Hierbei sind hohe Heizraten von besonderer Bedeutung, um die Entstehung von metastabilen Phasen wie  $\alpha$ -Fe,  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$  und  $\text{Nd}_{1.1}\text{Fe}_4\text{B}_4$  während des Erwärmens zu unterdrücken. Durch die hohen Heizraten wird die Probe schnell genug in den entsprechenden Temperaturbereich erwärmt, in welchem die Kristallisation der favorisierten Phasen,  $\text{Fe}_3\text{B}$  und  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , stattfindet [86–88]. Die amorphen Bänder wurden dazu in einem Infrarot-Ofen in einem evakuierten Glasrohr ( $p < 10^{-3}$  Pa) bei Heizraten von  $\sim 1.7$  K/s bei 953 K für 600 s wärmebehandelt.

**Tabelle 3.1:** Intrinsische magnetische Parameter von  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  bzw.  $\text{Fe}_3\text{B}$ .  $K_1$ : erste uniaxiale Anisotropiekonstante;  $M_s$ : Sättigungsmagnetisierung;  $A$ : Austauschsteifigkeitskonstante [90–92].

	$K_1$ (MJ/m <sup>3</sup> )	$M_s$ (T)	$A$ (pJ/m)
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	4.5	1.61	12.5
$\text{Fe}_3\text{B}$	–0.32	1.62	12.5

Untersuchungen mit Mößbauer-Spektroskopie [87] zeigen, dass die so präparierten Proben einen Volumenanteil an  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  ( $\text{Fe}_3\text{B}$ ) von etwa 48 % (52 %) aufweisen. Im *Ergebnisse und Diskussion*-Kapitel werden Untersuchungen mittels Röntgendiffraktometrie und Transmissionselektronenmikroskopie vorgestellt, die die Frage nach den Kristallitgrößen behandelt.

## 3.2 Materialeigenschaften

In diesem Abschnitt sollen kurz die wichtigsten magnetischen Materialeigenschaften vorgestellt werden. Wie oben erwähnt, kristallisieren die beiden ferromagnetischen Phasen aus einem amorphen Präkursor. Es entsteht ein Polykristall mit zufällig orientierten Kristallachsen. Da die magnetische Anisotropie der Körner im Wesentlichen durch die Kristallstruktur bestimmt wird (magnetokristalline Anisotropie), sind die magnetisch *leichten Achsen*<sup>1</sup> ebenfalls zufällig orientiert. Ein solcher Ferromagnet wird in der Literatur als *random anisotropy magnet* bezeichnet [30, 89]. In Tabelle 3.1 sind die wichtigsten intrinsischen Materialparameter von  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  und  $\text{Fe}_3\text{B}$  aufgelistet. Hierbei sei erwähnt, dass für die Austauschkonstante der  $\text{Fe}_3\text{B}$ -Phase keine experimentellen Daten zur Verfügung stehen und in der Literatur nur theoretische Abschätzungen zu finden sind.

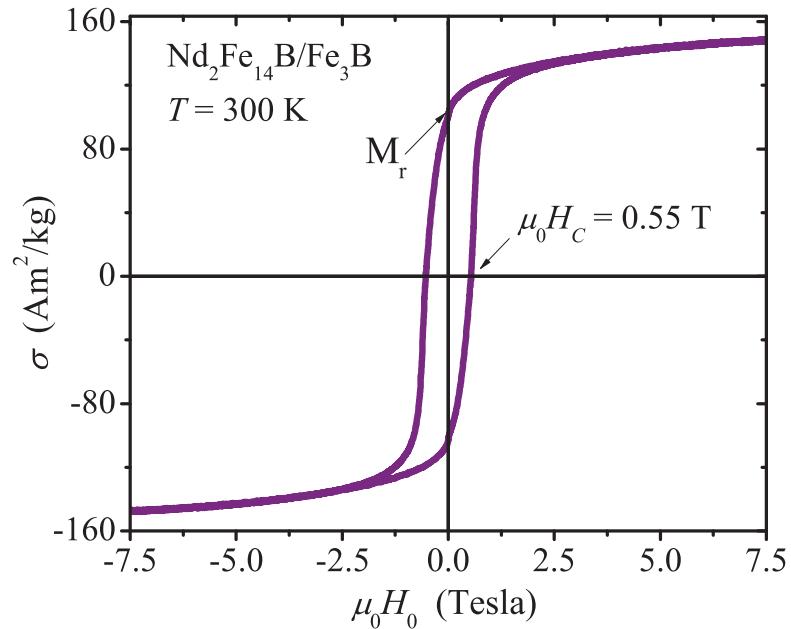
In Abbildung 3.2 ist die Magnetisierungskurve des Nanokomposites dargestellt. Bevor der qualitative Verlauf diskutiert wird, soll folgende kurze Überlegung vorangehen. Würde man beide Phasen getrennt voneinander untersuchen, so würden

<sup>1</sup> Als leichte Achse wird diejenige Richtung in einem Kristall bezeichnet, in der die Magnetisierung in Bezug auf die Anisotropieenergie am energetisch günstigsten ausgerichtet ist.

sich auf Grund der stark unterschiedlichen Anisotropiekonstanten unterschiedliche Hysteresen ergeben [93]. Signifikant wäre dabei ein um etwa eine Größenordnung vergrößertes Koerzitivfeld der  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  Phase.<sup>2</sup> Betrachtet man die Magnetisierungshysterese für das vorliegende Nanokomposit (Abb. 3.2), so erkennt man einen Verlauf, der dem eines einphasigen Materials entspricht. Mit anderen Worten, es ist keine Superposition zweier Hystereseschleifen (entsprechend der beiden Phasen) zu erkennen, was darauf hinweist, dass zwischen beiden Phasen eine Austauschkopplung vorliegt [93]. Untermauert wird dies dadurch, dass das experimentelle Verhältnis der remanenten Magnetisierung zur Sättigungsmagnetisierung  $M_r/M_s \cong 0.7$  beträgt, und damit signifikant erhöht ist im Vergleich zum idealisierten Stoner-Wohlfarth Wert von 0.5, der für ein isotropes Ensemble von wechselwirkungsfreien Eindomänenpartikeln zu erwarten wäre. In der Literatur wird dieser Effekt als *remanence enhancement* bezeichnet und ist in nanokristallinen Materialien bekannt [9, 49, 94–96]. Wie man außerdem aus Abb. 3.2 entnehmen kann, ergibt sich für die vorliegende Probe ein Koerzitivfeld von  $\mu_0 H_c = 0.55 \text{ T}$ .

---

<sup>2</sup> Ausgehend vom Stoner-Wohlfart Modell:  $H_c \propto K_1/M_s$  [32]



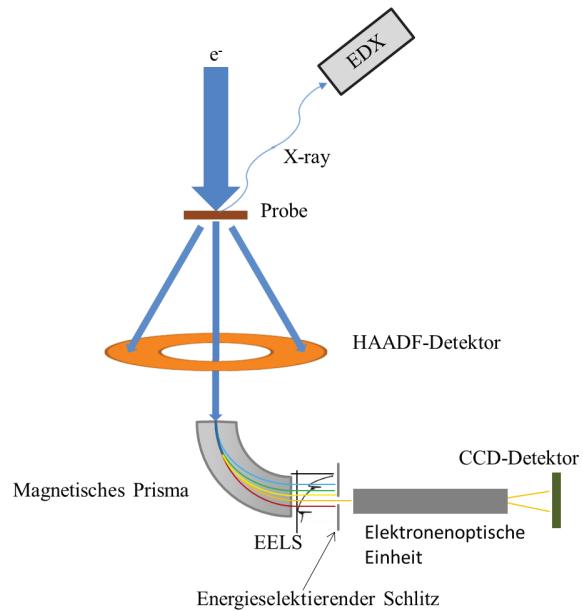
**Abbildung 3.2:** Magnetisierungskurve des  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\text{Fe}_3\text{B}$  Kompositen als Funktion des angelegten Magnetfeldes. Die magnetische Remanenz beträgt hierbei  $M_r \cong 0.7 M_s$ . Das Koerzitivfeld ergibt sich zu  $\mu_0 H_c \cong 0.55 \text{ T}$ .

### 3.3 Transmissionselektronenmikroskopie

Die Karlsruhe Nano Micro Facility (KNMF). am Karlsruhe Institut für Technologie (KIT), gewährt nach erfolgreicher Proposal Einreichung den Zugang zu *state of the art* Mikro- und Nanotechnologien, wie dem abberationskorrigierten Transmissionselektronenmikroskop FEI TITAN 80–300 [97]. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden in dieser Einrichtung eine Probenpräparation mittels der *fokussierten Ionenstrahltechnik* (Focused Ion Beam, FIB) und verschiedene im Folgenden beschriebene Materialanalysen mit dem zuvor genannten Instrument durchgeführt.

#### 3.3.1 EFTEM

Die Kombination eines Transmissionseletronenmikroskops (TEM) mit einem abbildenden Energiefilter (EFTEM) erlaubt die Abbildung einer Elementverteilung. Eine schematische Darstellung der EFTEM Analysemethode ist in Abbildung 3.3 ge-



**Abbildung 3.3:** Schematische Darstellung von Analysemethoden in einem Transmissionselektronenmikroskop. In der Weitwinkel-Dunkelfeldabbildung (High-Angle Annular Dark-Field, HAADF) werden Elektronen, die inkohärent elastisch unter großen Winkeln an Atomkernen gestreut wurden, auf einem ringförmigen HAADF-Detektor registriert. Die Verwendung von Ablenkspulen (nicht eingezeichnet) und eines sehr feinen Elektronenstrahls erlaubt den Betrieb im Rastermodus (HAADF-STEM). Die Streuwinkel weisen eine Abhängigkeit von der Kernladungszahl  $Z$  auf, was in diesem Modus eine Kontrastabbildung in Bezug auf die Elementverteilung zulässt. In der energiegefilterten Transmissionselektronenmikroskopie (Energy Filtered TEM, EFTEM) werden die transmitierten Elektronen durch ein magnetisches Prisma gelenkt, welches diese in Bezug auf ihre Energieverluste auftrennt (Electron-Energy-Loss Spectroscopy, EELS). Durch einen energieelektierenden Schlitz werden Elektronen mit einem bestimmten Energieverlust ausgewählt und durch eine elektronenoptische Einheit auf einem CCD-Detektor abgebildet. Fallen Atome, die in Folge des Elektronenbeschusses ionisiert wurden, in den Grundzustand zurück, können Photonen mit charakteristischen Energien frei gesetzt werden und mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (Energy-Dispersive X-Ray, EDX) analysiert werden.

zeigt. Eine dünne Probe wird mit hochenergetischen Elektronen durchstrahlt und das entstandene Bild in ein magnetisches Prisma geleitet. Die Elektronen ionisieren beim durchdringen der Probe einzelne Atome durch herausschlagen von inneren Elektronen, die auf unbesetzte Energieniveaus angehoben werden. Die transmitierten Elektronen besitzen somit je nach Ionisationsprozess eine bestimmte verringerte Energie. Das magnetische Prisma trennt die Elektronen entsprechend ihres Energieverlustes zu einem Spektrum auf (Electron Energy Loss Spectroscopy, EELS) in dem der Ionisationsprozess durch eine elementspezifische Ionisationskante charakterisiert wird. Abhängig von der chemischen Zusammensetzung und der Probendicke liegt die Nachweisempfindlichkeit im Bereich von 0.1 bis 1 at % [98]. Durch die Verwendung eines energieselektierenden Schlitzes – dieser selektiert Energien an diesen Ionisationskanten – und einer elektronenoptischen Einheit, bestehend aus einem komplexen Arrangement von magnetischen Linsen, können somit Elektronen abgebildet werden, welche einen charakteristischen, einem chemischen Element zuordnabaren Energieverlust aufweisen. Auf diese Weise entsteht eine Darstellung der Elementverteilung eines chemischen Elements, Li bis U mit einer lateralen Auflösung von etwa 1–3 nm [99, 100].

### 3.3.2 HAADF-TEM

Eine weitere Möglichkeit, Werkstoffe in Bezug auf ihre Kristallstruktur und ihre chemische Zusammensetzung zu charakterisieren bietet die Rastertransmissionselektronenmikroskopie (Scanning Transmission Electron Microscopy, STEM). Analog zum Rasterelektronenmikroskop (SEM) bestrahlt ein feiner Elektronenstrahl, geführt mit Hilfe von Ablenkspulen, die Probe zeilenförmig. Die laterale Auflösung wird hierbei im Wesentlichen durch die Strahldicke bestimmt, die im Bereich von 0.2 nm und kleiner liegen kann. Die von den einzelnen Positionen entstehenden Bilder werden sequentiell aufgezeichnet. Durch Detektion von inkohärent unter großen Winkeln gestreuten Elektronen in einem ringförmigen Detektor erhält man die sogenannten Weitwinkel-Dunkelfeldabbildungen (HAADF-STEM)[vgl. Abb. 3.3]. Die Streuwinkel nehmen mit der Kernladungszahl  $Z$  zu, wodurch in der HAADF-STEM eine Kontrastabbildung infolge von Variationen in der chemischen Zusammensetzung der Probe möglich wird [101]. Zur Analyse der chemischen Zusammensetzung kann in

den entsprechenden Bereichen entweder komplementär eine energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) [102] oder eine EELS Untersuchung durchgeführt werden.

## 3.4 Probencharakterisierung durch XRD

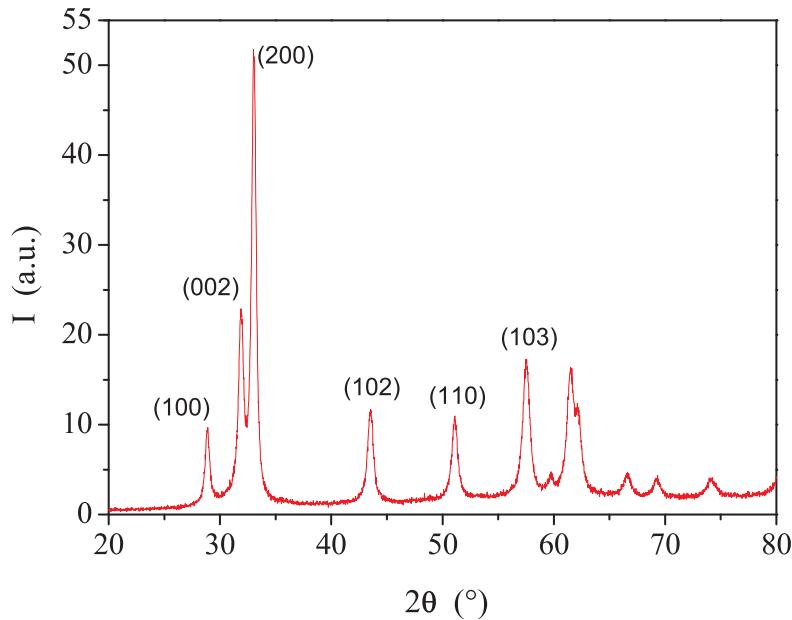
Zur Mikrostrukturanalyse des in dieser Arbeit untersuchten Werkstoffs wurden Röntgendiffraktogramme an einem Labordiffraktometer XPert Pro der Firma Panalytical B.V. durchgeführt. In den beiden nachstehenden Abschnitten werden einige Grundlagen zur verwendeten Analysemethode nach Klug und Alexander [103] vorgestellt.

### 3.4.1 Bragg-Streuung

Zur Analyse der Mikrostruktur der vorliegenden Proben wurden Röntgendiffraktogramme in Bragg Brentano ( $\theta - \theta$ ) Geometrie aufgenommen. Diese Messungen stellen eine Art der Pulverdiffraction dar, bei der man annimmt, dass eine homogene Verteilung der Ausrichtung der Kristallite vorliegt. Abbildung 3.4 zeigt ein typisches  $\theta - \theta$  Diffraktogramm einer nanokristallinen Probe mit hcp-Struktur. Die im Folgenden beschriebene Analysemethode beruht darauf, dass Röntgenstrahlen an Elektronenhüllen der Gitteratome streuen und genau dann konstruktiv interferieren, wenn die Bragg-Bedingung

$$2d_{hkl} \sin \theta = \lambda \quad (3.1)$$

erfüllt ist. Diese drückt aus, dass konstruktive Interferenz dann auftritt, wenn Röntgenstrahlen an den Gitteratomen benachbarter Netzebenen im Abstand  $d_{hkl}$  streuen und einen Gangunterschied besitzen, der einem ganzzahligen Vielfachen ihrer Wellenlänge  $\lambda$  entspricht. Bei konstanter, monochromatischer Wellenlänge erhält man bei entsprechendem Streuwinkel  $2\theta$  scharfe Intensitätsmaxima. In dieser idealisierten Modellvorstellung geht man von unendlich ausgedehnten Kristalliten aus. Die Abmessungen der Kristallite in den untersuchten Proben weisen aber nur einige Nanometer auf. Zudem variiert, bedingt durch inhomogene Mikroverzerrungen, der Netzebenenabstand  $d_{hkl}$ . Beides führt zu einer Reflexbreite  $\delta 2\theta$ . Homogene Mikroverzerrungen dagegen tragen zu einer Verschiebung der Reflexposition bei.



**Abbildung 3.4:** Röntgendiffraktogramm einer nanokristallinen edelgaskondensierten Holmium Probe. Aufgetragen ist die Intensität gegen den Streuwinkel  $2\theta$ . Wie für ein nanokristallines Material charakteristisch, sind die Bragg-Reflexe stark verbreitert. Beiträge zu dieser Verbreiterung liefern das Instrument, die endliche Korngröße und die inhomogenen Mikroverzerrungen.

### 3.4.2 Kristallitgröße und Mikroverzerrung

Über die Reflexbreiten lässt sich nach der Methode von Klug und Alexander [103] die volumengewichtete mittlere Korngröße  $D_{\text{vol}}$  bestimmen. Dabei macht man sich zu Nutze, dass die einzelnen Anteile der Reflexverbreiterung unterschiedliche Abhängigkeit von den Streuwinkeln zeigen und dadurch getrennt werden können. Der Beitrag der endlichen Kristallitgröße zur Reflexaufweitung  $\delta 2\theta$  kann dabei mit Hilfe der Scherrer-Formel angegeben werden:

$$|\delta 2\theta|_{\text{Kg}} = \frac{4}{3} \frac{C\lambda}{D_{\text{vol}} \cos \theta}, \quad (3.2)$$

wobei  $C$  die Scherrer-Konstante bezeichnet, welche als geometrischer Faktor die Form der Kristallite berücksichtigt. In den vorliegenden Messungen wurde nach [104] eine Scherrer-Konstante von 0.83 gewählt. An dieser Stelle sei angemerkt, dass die Scherrerformel eine empirisch gefundene Formel darstellt. Im Gegensatz dazu kann

man die Reflexverbreiterung durch die Mikroverzerrung direkt durch eine Variation der Netzebenenabstände  $d_{hkl}$  in der Bragg-Gleichung beschreiben:

$$|\delta 2\theta|_{Mv} = 2 \tan \theta \left| \frac{\delta d_{hkl}}{d_{hkl}} \right|. \quad (3.3)$$

Die Mikroverzerrung  $e$  ist definiert als  $e = \frac{1}{2} \left| \frac{\delta d_{hkl}}{d_{hkl}} \right|$ .

Als Maß für die Reflexbreite wurde stets die Halbwertsbreite FWHM benutzt. Bevor diese jedoch in die Anteile  $|\delta 2\theta|_{Kg}$  und  $|\delta 2\theta|_{Mv}$  zerlegt werden kann, muss man den Beitrag der instrumentellen Verbreiterung subtrahieren. Die instrumentelle Verbreiterung wird durch die endliche Linienbreite der Wellenlänge, die Blendengeomtrie und die endliche Auflösung des Detektors verursacht. Mit Hilfe einer Referenzprobe, im vorliegenden Falle Lanthanhexaborit, lässt sich die instrumentelle Verbreiterung in Abhängigkeit des Streuwinkels  $2\theta$  messen, woraus sich eine Gerätefunktion ergibt. Damit können die ermittelten Halbwertsbreiten korrigiert werden. Die so bestimmten Breiten setzen sich dann nur noch aus einer gaussförmigen Verbreiterung durch die Mikroverzerrung und einer lorentzförmigen Verbreiterung durch die endliche Korngröße zusammen.

Transformiert man die Streuwinkel und die entsprechenden Ausdrücke für die Reflexbreiten gemäß

$$q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} \quad (3.4)$$

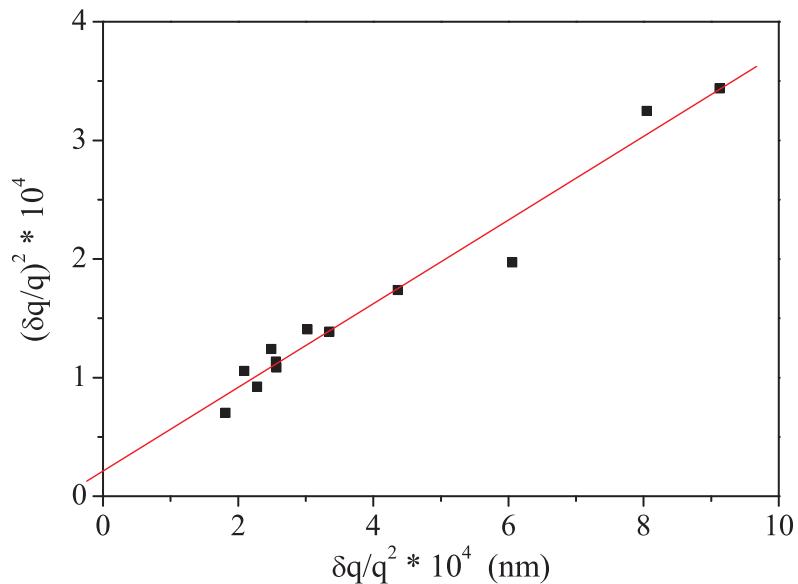
in den reziproken Raum, so kann man nach [103] für die Überlagerung der beiden Verbreiterungen näherungsweise folgenden Zusammenhang angeben:

$$\frac{\delta q_{Kg}}{\delta q} = 1 - \left( \frac{\delta q_{Mv}}{\delta q} \right)^2. \quad (3.5)$$

Damit lässt sich nachstehende modifizierte Williamson-Hall Beziehung herleiten:

$$\frac{(\delta q)^2}{q^2} = \frac{4}{3} \frac{2\pi C}{D_{vol}} \frac{\delta q}{q^2} + 4e^2. \quad (3.6)$$

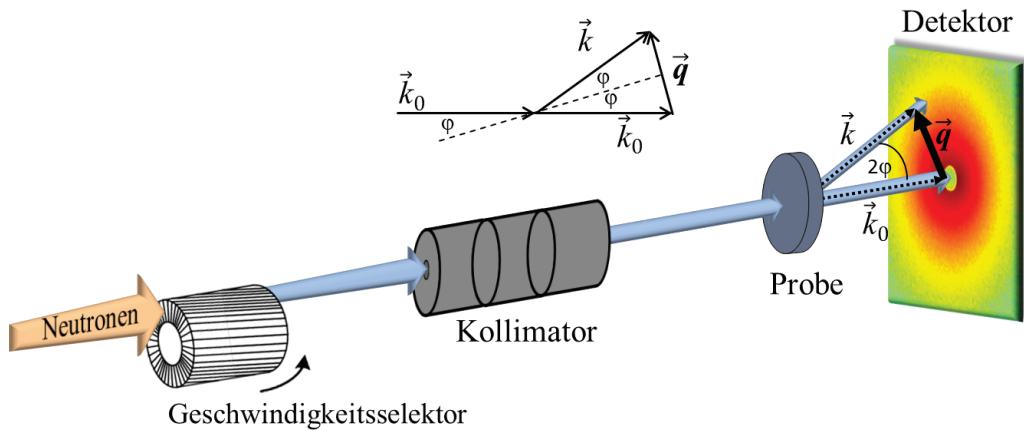
Trägt man  $\frac{(\delta q)^2}{q^2}$  gegen  $\frac{\delta q}{q^2}$  auf und passt an die Datenpunkte eine Ausgleichsgerade an (vgl. Abbildung 3.5), so kann man aus der Steigung die mittlere Korngröße  $D_{vol}$  und aus dem Achsenabschnitt die Mikroverzerrung  $e$  bestimmen.



**Abbildung 3.5:** Modifizierter Williamson-Hall Plot anhand dessen die volumengewichtete mittlere Korngröße  $D_{\text{vol}}$  (Steigung) und die Mikroverzerrung (Achsenabschnitt) gemäß Gleichung (3.6) bestimmt werden können.

### 3.5 Experimentelle SANS

Auf Grund der besonderen Eigenschaften der Neutronen hat sich die Neutronenstreuung zu einer der essentiellen Methoden zur Untersuchung magnetischer Materialien entwickelt. Zum einen ist ihre Masse und damit ihre de Broglie-Wellenlänge in der Größenordnung der interatomaren Abstände, zum andern sind Neutronen auf Grund ihrer Ladungsneutralität in der Lage tief in Materie einzudringen und darüber hinaus mit den Atomkernen zu interagieren. Die herausragende Eigenschaft ist aber die Tatsache, dass Neutronen ein magnetisches Moment besitzen ( $\mu_n = -1.93 \mu_K$ ) und dadurch mit den magnetischen Momenten der Atome wechselwirken. Das versetzt Experimentatoren in die Lage, magnetische Eigenschaften mit Hinblick auf die zu Grunde liegenden Spinstrukturen zu untersuchen. In der magnetischen SANS untersucht man Strukturen wie z.B. Magnetisierungsfluktuationen, die charakteristische Realraumlängen von  $1 - 300$  nm aufweisen, was einem  $q$ -Bereich von etwa  $0.01 - 5 \text{ nm}^{-1}$  und je nach Wellenlänge Streuwinkeln  $2\varphi \leq 10^\circ$  entspricht.



**Abbildung 3.6:** Schematischer Aufbau eines SANS-Experiments. Der Geschwindigkeitsselektor dient zur Monochromatisierung des einfallenden Neutronenstrahls. Um die Strahldivergenz zu verringern, wird ein Kollimator, im Wesentlichen bestehend aus Aperturblenden, nachgeschaltet. Die an der Probe ein treffenden Neutronen (Wellenvektor  $\mathbf{k}_0$ ) werden an der Probe unter dem Streuwinkel  $2\varphi$  in Richtung  $\mathbf{k}$  gestreut und am Detektor registriert. Der Streuvektor  $\mathbf{q}$  ist definiert als  $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0$  ( $|\mathbf{q}| = \frac{4\pi \sin \varphi}{\lambda}$ ).

### 3.5.1 Aufbau der SANS

Abbildung 3.6 zeigt schematisch den experimentellen Aufbau eines SANS-Instruments. Abhängig von der Temperatur des Moderators<sup>3</sup> weist der einkommende Neutronenstrahl eine Maxwell-Boltzmann-Verteilung auf und wird z.B. durch einen Geschwindigkeitsselektor monochromatisiert. Mittels Aperturblenden, welche bei verschiedenen Abständen zuschaltbar sind, wird der Strahl bis zum notwendigen Maß kollimiert. Gemäß des Streuquerschnitts (vgl. Kapitel 2.3) des zu untersuchenden Materials werden die Neutronen teilweise an der Probe gestreut, der Rest wird absorbiert oder durchdringt die Probe und wird in einem sogenannten Beamstop (Strahlstopper) aufgefangen. Die gestreuten Neutronen werden an einem 2D Detektor registriert. Üblicherweise werden hierzu  $^3\text{He}$  Flächenzähler verwendet. In der nuklearen Reaktion, welche der Neutronenbeschuss auf ein  $^3\text{He}$  Target auslöst, wird ein Ladungsträger in Form eines Protons freigesetzt. In den einzelnen mit  $^3\text{He}$

<sup>3</sup>Der Moderator dient zum einen zum Kühlen des Reaktors, zum andern werden schnelle Neutronen auf thermische Energie abgebremst [105].

**Tabelle 3.2:** Details zu den verwendeten SANS-Instrumenten. Aufgeführt sind der maximale Fluss am Probenort, der verfügbare Wellenlängenbereich inklusive der Wellenlängenverbreiterung, der zugängliche  $q$ -Bereich sowie die Bauart der Detektoren. Am QUOKKA und D11 sind  $^3\text{He}$  Detektoren im Einsatz, an der KWS-1 wird ein  $^6\text{Li}$  Szintillationsflächendetektor verwendet.

Instrument	QUOKKA	D11	KWS-1
max. Fluss ( $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ )	$4 \times 10^7$	$1 \times 10^8$	$1.5 \times 10^8$
$\lambda$ (Å)	4.5 – 40	4.5 – 40	4.5 – 12
$\frac{\Delta\lambda}{\lambda}$ (FWHM)	10%	9%	10%
$q$ -Bereich ( $\text{nm}^{-1}$ )	0.04 – 7	0.003 – 10	0.007 – 5
Detektor	$^3\text{He}$	$^3\text{He}$	$^6\text{Li}$ Sz.

gefüllten Kammern (Pixelelemente) des Detektors werden diese Protonen mittels Hochspannung zu speziell angeordneten Leitern abgeführt und der dadurch erzeugte Stromimpuls als Streuereignis in den Zählern registriert. Aus der Position der Pixelelemente lassen sich diese Streuereignisse mit dem Streuvektor  $\mathbf{q}$  korrelieren. Ähnlich dem Aufbau des  $^3\text{He}$  Detektors befinden sich auf den ebenfalls gebräuchlichen Szintillationsdetektoren Pixelelemente, in denen, abhängig von der Intensität der einfallenden Neutronen, Lichtblitze erzeugt werden, die per Photomultiplier zu mess- undzählbaren Stromimpulsen weiterverarbeitet werden.

Für diese Arbeit wurden Experimente an verschiedenen SANS-Instrumenten durchgeführt; am QUOKKA-Instrument am OPAL-Reaktor in Sydney (Australien), an der KWS-1 Anlage am FRM2-Reaktor in Garching (Deutschland) und am Instrument D11 am ILL in Grenoble (Frankreich). Experimentelle Details, wie verfügbare Wellenlänge oder maximaler Neutronenfluss am Probenort lassen sich aus Tabelle 3.2 entnehmen. In den genannten Experimenten wurde die Probe externen Magnetfeldern ausgesetzt, die, je nach Bauart des verwendeten Kryomagneten, verschieden gerichtet waren: senkrecht zum Neutronenstrahl am QUOKKA (horizontal,  $\mu_0 H_{\max} = 10$  T) und der KWS-1 (vertikal,  $\mu_0 H_{\max} = 5$  T) und parallel zum Neutronenstrahl am D11 ( $\mu_0 H_{\max} = 16$  T). Dazu vergleiche man Abbildung 2.1.

### 3.5.2 Datenreduktion

In SANS-Experimenten werden die gemessenen Streuintensitäten (Rohdaten) durch verschiedene Faktoren verfälscht und müssen, wie nachstehend beschrieben, korrigiert werden [106]. Zum Beispiel entsteht Streuung an den Aperturen und dem Probenhalter, was zur sogenannten *Background*-Streuung führt. Hinzu kommt, dass die Detektorzellen unterschiedliche Effizienz aufweisen, was ebenfalls berücksichtigt werden muss. Um Vergleichbarkeit zwischen Experimenten an verschiedenen Instrumenten oder Proben desselben Materials mit verschiedenen Abmessungen herzustellen, werden die Daten zusätzlich auf *absolute* Einheiten normiert. Diese Korrekturen machen die Messung der Transmission der Probe  $T_S = T_{S+C}/T_C$  erforderlich. Darunter versteht man den Anteil an Neutronen, welcher die Probe durchdringt ohne gestreut oder absorbiert zu werden. Dazu wird im Gegensatz zu den Streumessungen der Beamstop herausgefahren und die Intensität des Primärstrahls gemessen. Notwendig sind hierbei Messungen der Transmission der Probe im Probenhalter ( $T_{S+C}$ ) und des leeren Probenhalters ( $T_C$ ). Diese sowie alle nachträglich erwähnten Messungen werden auf die Zählzeit oder auf die Anzahl der in einem Strahlmonitor detektierten Neutronen normiert. Letzteres bietet den Vorteil auf Variationen im Neutronenfluss sensitiv zu sein.

Die in den Pixelelementen  $(i, j)$  registrierten Streuereignisse werden bezüglich des Backgrounds nach folgender Formel korrigiert [106]:

$$I_S(i, j) = [I_{S+C}(i, j) - I_r(i, j)] - \frac{T_{S+C}}{T_C} \cdot [I_C(i, j) - I_r(i, j)]. \quad (3.7)$$

Hierbei bezeichnen  $I_S$  die backgroundkorrigierte Streuintensität der Probe,  $I_{S+C}$  die gemessenen Rohdaten, was der Streuung der Probe im Probenhalter entspricht,  $I_C$  die Messung des leeren Probenhalters und  $I_r$  den Detektor-Untergrund. Beiträge zu letzterem liefern die natürliche Untergrundstrahlung, Neutronen von nahestehenden Experimenten und unkontrollierbare Ladungsströme im Detektor. Zur Bestimmung von  $I_r$  wird die Probenapertur mit einem neutronenabsorbierenden Material verdeckt und bis zur statistischen Signifikanz der Zählereignisse gemessen. Die Korrektur bezüglich des leeren Probenhalters ( $I_C$ ) deckt neben der Streuung am Probenhalter auch Beiträge von Streuung an Strahlfenstern, Aperturkanten, Luftpartikel in der Flugbahn der Neutronen sowie den Saum des Primärstrahls um den Beamstop

ab. Die Intensitäten, gemessen in den einzelnen Pixelelementen, werden außerdem auf die Effizienz der Detektorzelle normiert. Eine entsprechende Effizienzkarte des 2D-Detektors, welche über eine Messung eines *isotropen* Vorwärtsstreuers bestimmt wird, ist in der Regel für jedes Instrument vorliegend. Die Normierung auf absolute Einheiten wird nach folgendem Zusammenhang durchgeführt [106]:

$$\frac{d\Sigma(q)}{\Delta\Omega}(q) = \frac{I_S(i, j)}{\phi_S A_S \epsilon_d d_S T_{S+C} \Delta\Omega_d}. \quad (3.8)$$

Hierbei bezeichnet  $\frac{d\Sigma(q)}{\Delta\Omega}$  den auf das Streuvolumen  $V = A_S d_S$ , welches sich aus der bestrahlten Fläche  $A_S$  und der Dicke  $d_S$  der Probe berechnet, normierten absoluten makroskopischen Streuquerschnitt,  $\phi_S$  den Fluss an der Probe (Neutronen pro Einheitsfläche und Sekunde),  $\Delta\Omega_d$  den von der Detektorzelle abgedeckten Raumwinkel ( $\approx$  Zellenfläche/Proben-Detektorabstand<sup>2</sup>) und  $\epsilon_d$  die Detektoreffizienz. Zur Durchführung dieser Normierung muss die Dicke der Probe gemessen werden und die Skalierung durch  $scal = \phi_S A_S \epsilon_d$  bestimmt werden. Für Letzteres gibt es zwei gängige Methoden. Zum einen kann im gleichen instrumentellen Setup und im verwendeten Probenhalter eine Referenzprobe gemessen werden, deren absoluter Streuquerschnitt bekannt ist. Zum anderen gibt es die Methode der direkten Messung dieser Skalierung.<sup>4</sup> Dazu benutzt man die Messung des Primärstrahls durch den leeren Probenhalter ( $T_C$ ), was der Anzahl an Neutronen entspricht, welche die bestrahlte Fläche  $A_S$  durchdrungen haben, skaliert mit der Detektoreffizienz. Berücksichtigt man, dass diese Messung ebenfalls auf die Zählzeit normiert wird, erhält man dadurch den Skalierungsfaktor  $scal = \phi_S A_S \epsilon_d$ . Im Verlauf der beiden beschriebenen Datenreduktionen ergeben sich, wie man leicht nachvollziehen kann, die gleichen Ergebnisse. Die relativen Fehler, die bei diesen Reduktionen auftreten, werden üblicherweise mit 5 – 10% angegeben [106].

---

<sup>4</sup> Dazu sei erwähnt, dass diese Methode die Messung der Detektoreffizienz voraussetzt. Bei der Methode der Messung einer Referenzprobe kann für den Fall, dass ein isotroper Streuer verwendet wird auch die Detektoreffizienz berücksichtigt werden.

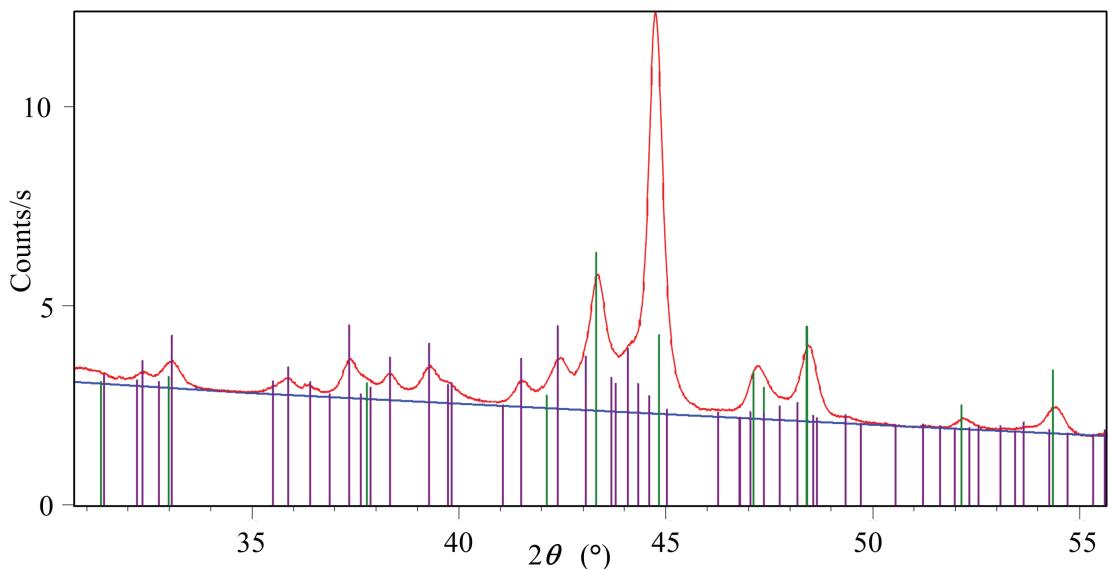
# Kapitel 4

## Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse dieser Arbeit vorgestellt und diskutiert. Zuerst liegt der Fokus auf der Analyse der nuklearen Mikrostruktur mittels Röntgendiffraktion (XRD) und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM). Dann wird die Neutronenkleinwinkelstreuung thematisiert, wobei zunächst die 2D-Detektordaten im Vordergrund stehen. Anschließend werden azimuthal gemittelte Streuquerschnitte gezeigt und diskutiert. Aus diesen werden die magnetischen Streudaten extrahiert, um damit eine Autokorrelationsfunktion zu bestimmen. Nach der Diskussion der ermittelten Korrelationslängen werden zum Abschluss die Ergebnisse der mikromagnetischen Analysen vorgestellt.

### 4.1 Mikrostruktur der Probe

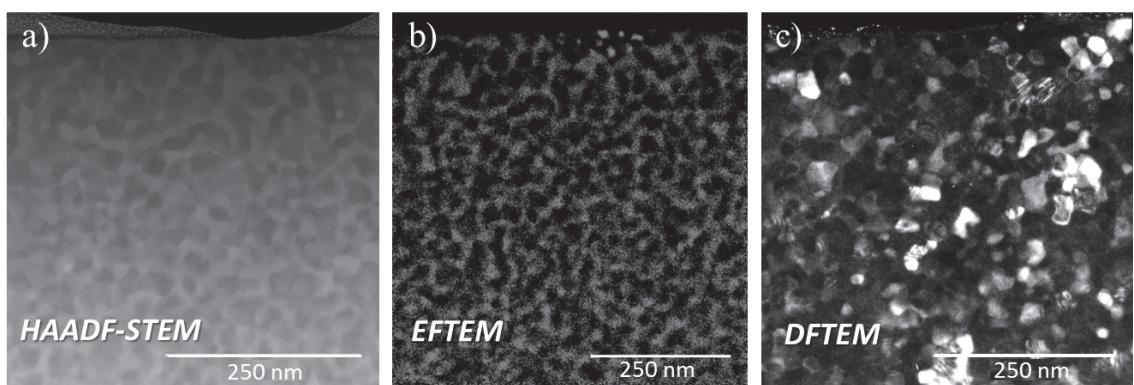
Um aussagekräftige Analysen im Hinblick auf die *magnetische* Mikrostruktur durchzuführen, sind Informationen über die *nukleare* Mikrostruktur notwendig. Thema dieses ersten Abschnitts sind zu diesem Zweck durchgeführte Untersuchungen mittels Röntgendiffraktion (XRD) und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM). Abbildung 4.1 zeigt ein Röntgendiffraktogramm des  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\text{Fe}_3\text{B}$  Nanokompositen, aufgenommen in Bragg-Brentano-Geometrie unter Verwendung von Kupfer  $\text{K}_\alpha$  Strahlung. Die Röntgenreflexe sind, wie für nanokristalline Festkörper bekannt, sehr verbreitert. Neben der gerätespezifischen instrumentellen Verbreiterung lässt sich dies auf die endliche Anzahl an Netzebenen in den Kristalliten sowie auf in-



**Abbildung 4.1:** Röntgendiffraktogramm des Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B/Fe<sub>3</sub>B Nanokompositen (Kupfer K<sub>α</sub>, Bragg-Brentano-Geometrie). Die stark verbreiterten Reflexe weisen auf Partikelgrößen im Nanometerbereich hin. Die rote und die blaue Linie zeigen die Messdaten bzw. den im Fit verwendeten Untergrund. Die lila- und grünen Striche zeigen die Referenz-Reflexe von Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B und Fe<sub>3</sub>B, entnommen aus der JCPDS-PDF Datenbank Ref.Nr: 00-039-1316 bzw. 01-086-0273.

homogene Gitterverzerrungen zurückführen [107]. Erstgenannter Beitrag wird über die Messung eines Standardmaterials korrigiert. Die beiden letztgenannten Verbreiterungsbeiträge weisen unterschiedliche Winkelabhängigkeiten auf, was genutzt werden kann, um nach der Methode von Klug und Alexander [103] die Kristallitgrößen zu bestimmen. Dazu wird ein *Full-Pattern-Fit* durchgeführt, welcher die Peakverbreiterungen als Funktion der Peakposition berechnet. Wie man aus Abbildung 4.1 entnehmen kann, liefert die Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B Phase auf Grund der komplexen Kristallbasis eine vergleichsweise hohe Anzahl an Reflexen, deutlich zu sehen am lila-farbenen Referenzpattern. Dies und die starke Verbreiterung der Peaks führen dazu, dass die Reflexe der beiden Phasen nicht oder nur in Einzelfällen getrennt werden können. Um eine Korngrößenanalyse durchzuführen, wurde die Untersuchung des Diffraktogramms auf zwei Teilbereiche beschränkt und die Winkelbereiche  $35^\circ < 2\theta < 41^\circ$  und  $46^\circ < 2\theta < 55^\circ$  getrennt ausgewertet. Aus dem ersten Teil wurden die gefit-

ten Reflexe der  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  Phase verwendet, aus dem zweiten die der  $\text{Fe}_3\text{B}$  Phase. Die Auswertung ergab volumengewichtete mittlere Korngrößen für  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  ( $\text{Fe}_3\text{B}$ ) von  $\langle D \rangle_{\text{vol}} = 18 \text{ nm}$  (25 nm) mit Fehlern von jeweils ungefähr 25%. Dieser Analyse liegt die Annahme einer Log-Normalverteilung der Kristallitgrößen mit einer Breite von 1.7 zugrunde, was sich für nanokristalline Materialien als geeignet erwiesen hat [104, 108]. Der vergleichsweise hohe Fehler resultiert aus der Schwierigkeit die Reflexe zu trennen.



**Abbildung 4.2:** TEM Analyse des  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\text{Fe}_3\text{B}$  Nanokomposites. (a) Im *high-angle annular dark-field scanning* TEM (HAADF-STEM) Modus, entsteht der Streukontrast (in erster Näherung) durch die unterschiedlichen Atomzahlen der beiden Phasen. Die helleren (dunkleren) Bereiche stellen die  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  ( $\text{Fe}_3\text{B}$ ) Phase dar. (b) Die *energy-filtered* TEM (EFTEM) Map bildet die Verteilung der Nd-Atome ab (weiße Farbe). (c) Dark-field TEM (DFTEM) Bild, welches Kristallite in Bragg-Bedingung zeigt (helle Bereiche). Ein Vergleich von (a)–(c) erlaubt die Abschätzung der mittleren Korngrößen der  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  ( $\sim 22 \text{ nm}$ ) und  $\text{Fe}_3\text{B}$  ( $\sim 29 \text{ nm}$ ) Phasen.

Untermauert werden diese Resultate durch TEM Untersuchungen, die an der Karlsruhe Nano Micro Facility (KNMF) durchgeführt wurden, einer Einrichtung des Karlsruhe Instituts für Technologie (KIT). Die Probe wurde mit Hilfe der Focused Ion Beam (FIB) Technik entsprechend präpariert. Dabei schneidet ein Galliumionen-Strahl eine sogenannte TEM-Lamelle in Keilform aus dem Vollmaterial heraus. Zur Mikroskopie stand ein FEI Titan 80-300 (aberration corrected) Transmissionselek-

tronenmikroskop zur Verfügung [97]. Dieses Instrument bietet unter anderem die Möglichkeit der *high-angle annular dark field* (HAADF) TEM sowie der *energy-filtered* (EF) TEM. Bei der erstgenannten Methode entsteht das Bild durch Detektion von nicht-kohärent, unter großen Winkeln gestreuten Elektronen. Diese Methode ist sensitiv auf Variationen der Atomzahl [101]. Im *Scanning*-Modus werden somit auf Grund ihrer unterschiedlichen chemischen Komposition die beiden Phasen sichtbar. Abbildung 4.2 (a) zeigt ein so entstandenes HAADF-TEM Bild. Die helleren Bereiche gehören zur  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , die dunkleren Regionen zur  $\text{Fe}_3\text{B}$  Phase. Zu diesem Schluss kommt man zum einen durch Auswerten von energiedispersiven Röntgenspektren, welche in entsprechenden Bereichen aufgenommen wurden (siehe Appendix 5) und zum andern durch Vergleich mit den im EFTEM-Modus aufgenommenen Bildern (vgl. Abb. 4.2 (b)). In diesem Modus werden nur Elektronen detektiert, die auf Grund von Wechselwirkungen mit den Elektronenhüllen der Atome einen bestimmten Energieverlust aufweisen. Das so entstandene Bild Abbildung 4.2 (b) zeigt die Verteilung der Nd-Atome für einen Ausschnitt aus Abbildung 4.2 (a). Durch optische Inspektion beider Bilder erkennt man eine Übereinstimmung im Hinblick auf die oben genannte Phasenzugehörigkeit der helleren/dunkleren Bereiche. Die beschriebenen Aufnahmen können genutzt werden, um die im *Dark-Field* (DF) TEM sichtbaren Kristallite den beiden Phasen zuzuordnen. Im DFTEM-Modus werden nur Elektronen abgebildet, die an der Probe gestreut wurden, wobei Elektronen, die unter Bragg-Bedingung in Kristalliten gestreut werden, diese Kristallite als weiße Bereiche sichtbar machen. Abbildung 4.2 (c) zeigt ein DF-Bild des auch in (b) sichtbaren Probenbereichs. Man erkennt die feinkörnige Struktur des Nanokomposites mit Kristallitgrößen von 20 – 30 nm. Mit Hilfe des Software-Tools *ImageJ* können die sichtbaren Körner in diesen DF-Bildern vermessen werden und durch teil-transparentes Überlagern (nicht gezeigt) der EFTEM bzw. der HAADF-STEM Bilder den Phasen zugeordnet werden. Die so ausgewerteten Kristallitgrößen lassen sich zu 22 nm für die  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  bzw. zu 29 nm für die  $\text{Fe}_3\text{B}$  Phase beziffern. Zusammengefasst zeigt die TEM-Untersuchung eine Konsistenz mit der XRD-Analyse. Darüber hinaus liefert sie den Befund, wie aus Abb. 4.2 (a) und (b) ersichtlich, dass beide Phasen homogen verteilt sind.

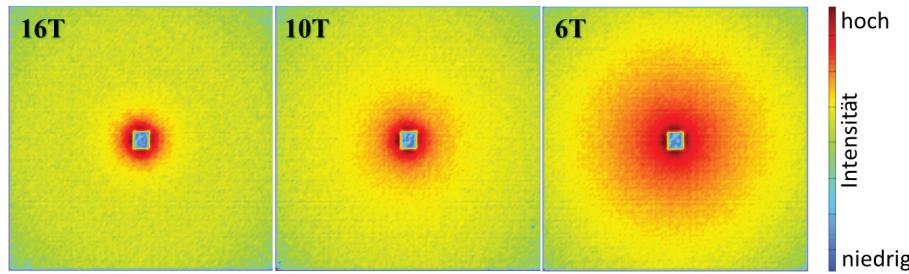
## 4.2 SANS

In den nachfolgenden Abschnitten werden die Ergebnisse der magnetischen SANS diskutiert. Besonderer Fokus wird dabei auf die Ergebnisse der Messungen an den Instrumenten *Quokka* und *D11* gelegt. Details zu den experimentellen Setups finden sich in Tabelle 3.2. Die Messungen fanden in der Art statt, dass die Probe zuerst im höchsten verfügbaren Magnetfeld –  $\mu_0 H = 10$  T (Quokka) und  $\mu_0 H = 16$  T (D11) – gemessen wurde. Bei diesen Feldern befindet sich die Probe auf einem sogenannten *Major-Loop*, man vergleiche die Magnetisierungskurve aus Abbildung 3.2. Es ist anzunehmen, dass diese Magnetfelder ausreichen, um die Probe in einen domänenfreien Zustand zu bringen. Danach fanden die Messungen bei kleineren Feldern statt, wobei diese sukzessive reduziert wurden. Dieses Vorgehen soll die Reproduzierbarkeit der Messungen gewährleisten.

### 4.2.1 2D-Detektordaten

Im Gegensatz zur nuklearen Streuung weist die magnetische Streuung in der Regel sogar für texturfreie Proben anisotrope Streubilder auf. Genauer gesagt ist die magnetische Streuung auch im texturfreien Fall nicht nur eine Funktion des Betrags des Streuvektors  $\mathbf{q}$  sondern auch von dessen Orientierung. Im vorliegenden Fall kann von einer texturfreien Probe ausgegangen werden, womit sichtbare Anisotropien der magnetischen SANS zuzuschreiben sind. Wie in den Gleichungen (2.18) bis (2.21) ersichtlich, weisen die einzelnen Streubeiträge der magnetischen SANS unterschiedliche Winkelabhängigkeiten auf. Somit ist je nach erkennbarer Anisotropie eine qualitative Aussage über die dominanten Streubeiträge möglich. Gezeigt werden, falls nicht anders ausgezeichnet, Daten für die senkrechte ( $\mathbf{k}_0 \perp \mathbf{H} \parallel \mathbf{e}_z$ ) bzw. parallele ( $\mathbf{k}_0 \parallel \mathbf{H} \parallel \mathbf{e}_z$ ) Streugeometrie.

Die Abbildungen 4.3 und 4.4 zeigen totale unpolarisierte 2D-SANS Querschnitte des  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\text{Fe}_3\text{B}$  Nanokomposites bei  $T = 300$  K in den beiden Streugeometrien  $\mathbf{k}_0 \parallel \mathbf{H} \parallel \mathbf{e}_z$  bzw.  $\mathbf{k}_0 \perp \mathbf{H} \parallel \mathbf{e}_z$  für ausgewählte Felder. Diese 2D-Detektorbilder zeigen die Überlagerung der nuklearen und magnetischen Streubeiträge. Wie aus Symmetriegründen für einen texturfreien Ferromagneten zu erwarten ist, sind alle Streubilder in der longitudinalen Geometrie isotrop. Ein Blick auf den für diese Geo-



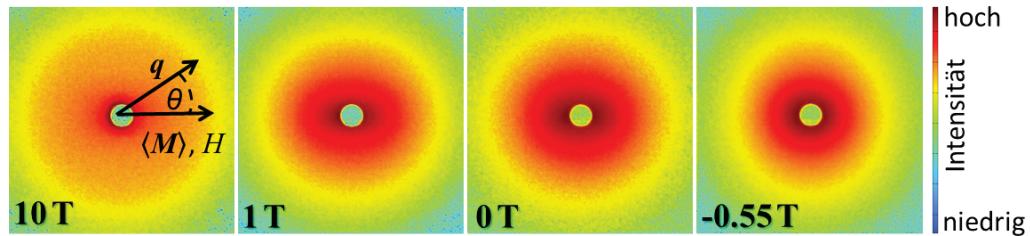
**Abbildung 4.3:**  $d\Sigma/d\Omega$  von  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\text{Fe}_3\text{B}$  für verschiedene angelegte Magnetfelder  $\mu_0 H$  ( $\mathbf{k}_0 \parallel \mathbf{H} \parallel \mathbf{e}_z$ ;  $T = 300$  K).

metrie zugrundeliegenden Streuquerschnitt aus Gl. (2.21) zeigt, dass dieser zunächst nicht klar erkennbar isotrop ist. Entscheidend ist dabei aber, dass die magnetischen Streuamplituden  $|\tilde{M}_{x,y,z}|^2$  selbst Funktionen des Winkel  $\theta$  sein können. Es bleibt festzuhalten, dass die Streuung in dieser Geometrie an einer texturfreien Probe ein isotropes Streubild ergeben muss und die hier gezeigten Daten dieses Bild bestätigen. Dies ist außerdem konsistent mit Blick auf die mikromagnetische Gleichung (2.52), welche den für diese Geometrie gültigen Streuquerschnitt im Hochfeldfall ausdrückt und ein isotropes Streubild vorhersagt. In Bezug auf die Feldabhängigkeit der Streuintensitäten, lässt sich eine Zunahme der Gesamtintensität für kleiner werdende angelegte Magnetfelder beobachten.

Eine solche Feldabhängigkeit der Gesamtintensität lässt sich gleichermaßen für die transversale Geometrie feststellen (vgl. Abb. 4.4). Wobei hier ein Maximum bei der Koerzitivfeldstärke von  $\mu_0 H_c = -0.55$  T zu verzeichnen ist. Für das größte Feld von  $\mu_0 H = 10$  T weist das Detektorbild keine Anisotropien auf. Bedenkt man, dass sich die Probe bei  $\mu_0 H = 10$  T nahe der Sättigung befindet (vgl. Abbildung 3.2), so ist es bemerkenswert, dass keine  $\sin^2 \theta$ -förmige Anisotropie zu erkennen ist. Um das zu verstehen betrachte man zunächst den nuklearen und den magnetischen Streulängendichte-Kontrast. In Gleichung (1.1) wurde dieser für die magnetische Streuung, wie er im Partikel-Matrix Konzept benutzt wird, bereits eingeführt und berechnet sich aus  $\Delta\rho_{\text{mag}}^2 = b_H^2(\Delta M)^2$ . Der nukleare Kontrast berechnet sich für den vorliegenden Fall aus der Differenz der nuklearen Streulängendichten  $\Delta\rho_{\text{nuc}}^2 = (\Delta\rho_i - \Delta\rho_j)^2$  zwischen den  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  (i) und den  $\text{Fe}_3\text{B}$  (j) Partikeln. Für die folgende Abschätzung wurden die Werte für die nukleare Streulänge aus [65]

entnommen und für  $\mu_0\Delta M = 0.01$  T, der Sprung in der Sättigungsmagnetisierung beider Phasen, verwendet (vgl. Tabelle 3.1). Man erhält  $\Delta\rho_{\text{nuc}}^2 = 5.95 \cdot 10^{-12}$  Å<sup>-2</sup> und  $\Delta\rho_{\text{mag}}^2 = 0.0005 \cdot 10^{-12}$  Å<sup>-2</sup>. Daraus ist ersichtlich, dass die nukleare Streuung für hohe Felder als dominant angenommen werden kann. Mit anderen Worten, die magnetische Streuung  $|\widetilde{M}_z|^2 \sin^2 \theta$  ist so schwach, dass sie im Hochfeldfall durch optische Inspektion der 2D-Daten nicht zu erkennen ist. Weiter unten wird eine Analyse des Aspektverhältnisses des Streubildes für verschiedene  $q$  Bereiche vorgestellt, welche die Tendenz bestätigen wird, dass der Streubeitrag  $\propto |\widetilde{M}_z|^2$  klein ist.

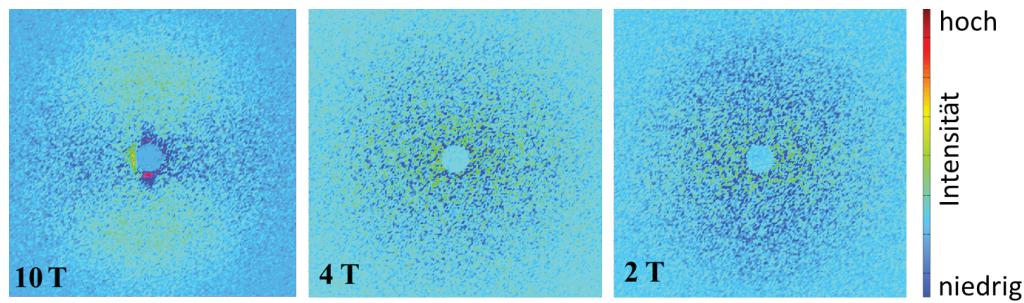
Außerdem sollte man berücksichtigen, dass die Probe zwar in der Annäherung an die Sättigung ist aber noch nicht ganz gesättigt ist. Deshalb sind Fluktuation in den transversalen Magnetisierungskomponenten und damit verknüpfte Streubeiträge von  $|\widetilde{M}_x|^2$  und  $|\widetilde{M}_y|^2 \cos^2 \theta$  nicht auszuschließen. Berücksichtigt man diese Beiträge, so bewirkt der  $\cos^2 \theta$ -Term eine Elongation der Intensität in Richtung des angelegten Feldes, was die Sichtbarkeit des  $|\widetilde{M}_z|^2 \sin^2 \theta$  erschwert oder verhindert. Im vorliegenden Fall ist von einer Kombination aus dominanter nuklearer Streuung und zusätzlicher Spinfehlorientierungstreuung auszugehen.



**Abbildung 4.4:**  $d\Sigma/d\Omega$  von Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B/Fe<sub>3</sub>B für verschiedene angelegte Magnetfelder  $\mu_0 H$  ( $\mathbf{k}_0 \perp \mathbf{H} \parallel \mathbf{e}_z$ ;  $T = 300$  K). Die Streuintensitäten steigen mit abnehmendem Feld  $H$  an und erreichen ein Maximum bei  $\mu_0 H_c = -0.55$  T. Für  $\mu_0 H = 1$  T und 0 T ist eine Elongation der Intensität entlang der Feldrichtung erkennbar.

Reduziert man die angelegten Magnetfelder, so sind in den 2D-Daten Intensitätselongationen in Feldrichtung erkennbar. Man vergleiche die Detektorbilder in Abbildung 4.4 für die Felder  $\mu_0 H = 1$  T und 0 T. Für kleine Impulsüberträge  $q$ , nahe des Beamstopps, ist die erhöhte Intensität in Feldrichtung am deutlichsten zu erkennen. Dies ist ein Indiz für Spinfehlorientierungstreuung. Durch aufkommen-

de Fluktuationen in den transversalen Magnetisierungskomponenten gewinnen die Streubeträge  $|\widetilde{M}_x|^2$  und  $|\widetilde{M}_y|^2 \cos^2 \theta$  an Bedeutung, wobei der  $\cos^2 \theta$ -Term, der Maxima in Feldrichtung hat, die beschriebene Anisotropie widerspiegelt. Die in Kapitel 2.4.2 im Rahmen des mikromagnetischen Ansatzes gezeigte Kleeblattanisotropie wurde in den gemessenen Daten nicht gefunden. Gleichwohl lässt sich mit diesem Ansatz die beobachtete Elongation in der Intensität einer anisotropiefelddominier-ten Spinfehlorientierung zuordnen. Dazu betrachte man Abbildung 2.2, welche den Übergang zwischen dipolfelddominiert (Kleeblattanisotropie) zu anisotropiefelddominiert ( $\cos^2 \theta$ ) Spinfehlorientierungstreueung sichtbar macht. Entscheidend dabei ist das Verhältnis  $H_p/\Delta M$  aus der Anisotropiefeldstärke  $H_p$  und dem Sprung in der Sättigungsmagnetisierung  $\Delta M$  zwischen Partikel und Matrix. Für das vorliegende Material ist der Sprung in der Sättigungsmagnetisierung  $\mu_0 \Delta M = 0.01$  T und die Anisotropiefeldstärke  $\mu_0 H_p = 2K_1/M_s \approx 7$  T. Dies macht deutlich, dass mit Blick auf die Materialparameter keine Kleeblattanisotropie zu erwarten ist. Zusammengefasst kann angenommen werden, dass die Struktur der Spinfehlorientierung im hier untersuchten Material im Wesentlichen durch das Anisotropiefeld bestimmt ist. Wie bereits erwähnt findet sich in den vorliegenden Daten das Maximum der Gesamtintensität und somit das Maximum des magnetischen Streubetrags bei der Koerzitivfeldstärke. Das in Abbildung 4.4 dargestellte Streubild weist für dieses Magnetfeld eine isotrope Streuung auf. Dies spricht dafür, dass die einzelnen Streubeträge von gleicher Größenordnung sind. Am Koerzitivfeld (an dem die Nettomagnetisierung verschwindet) könnte die Nanokristallinität und die statistische Gleichverteilung der magnetischen Anisotropieachsen des Probenmaterials eine Domänenstruktur mit einer hohen Anzahl an Domänen begünstigen, in der die Richtungen der Domänenmagnetisierungen statistisch gleichverteilt sind. Ein Vergleich der ermittelten Korngrößen mit den theoretischen Werten für die kritischen Durchmesser (Kugel) für Eindomänenpartikel erlaubt diese Annahme. Für  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  ( $\text{Fe}_3\text{B}$ ) findet sich dieser zu 260 nm (70 nm) [49], was in beiden Fällen oberhalb der Korngröße liegt. Für eine solche Spin-Struktur gäbe es im makroskopischen Mittel keine Vorzugsrichtung, was für den magnetischen Streuquerschnitt bedeute, dass dieser isotrop sein muss. Anders ausgedrückt, die Fluktuationen in allen Komponenten der Magnetisierung wären gleich und somit wäre der Streuquerschnitt aus Symmetriegründen isotrop.



**Abbildung 4.5:** Differenzplot der 2D-Detektordaten  $d\Sigma^-/d\Omega - d\Sigma^+/d\Omega$  für  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\text{Fe}_3\text{B}$  bei verschiedenen Magnetfeldern ( $\mathbf{k}_0 \perp \mathbf{H} \parallel \mathbf{e}_z$ ;  $T = 300 \text{ K}$ ). Die sichtbare Anisotropie bei  $\mu_0 H = 10 \text{ T}$  weist auf  $\tilde{N} \tilde{M}_z \sin^2 \theta$  als dominanten Streubeitrag hin (vgl. Gl. 2.18).

Abbildung 4.5 zeigt polarisationsabhängige 2D-Daten für verschiedene angelegte Magnetfelder. Aufgetragen ist die Differenz zwischen den polarisationsabhängigen Streuquerschnitten  $d\Sigma^-/d\Omega$  und  $d\Sigma^+/d\Omega$ . In diesen SANS-POL-Streuquerschnitten nach Gleichung (2.18) finden sich die polarisationsabhängigen Interferenz-Terme  $\tilde{N} \tilde{M}_z \sin^2 \theta$  und  $\tilde{N} \tilde{M}_y \sin \theta \cos \theta$ . Während die  $\sin^2 \theta$  Anisotropie bei einem angelegten Magnetfeld von  $\mu_0 H = 10 \text{ T}$  noch zu erkennen ist, kann eine  $\sin \theta \cos \theta$ -förmige Anisotropie nicht nachgewiesen werden. In der unten aufgeführten Analyse der azimuthal gemittelten polarisationsabhängigen Daten werden mögliche Ursachen für diese Befunde diskutiert. Beziiglich der nicht sichtbaren Anisotropien für  $\mu_0 H = 2 \text{ T}$  und  $4 \text{ T}$  kann angenommen werden, dass durch die erhöhten Streuintensitäten die Differenz  $d\Sigma^-/d\Omega - d\Sigma^+/d\Omega$  aus statistischen Gründen nicht mehr zu erkennen ist, da die spinunabhängigen Spinfehlorientierungsstreubeiträge dominant sind.

#### 4.2.2 Aspektverhältnis der 2D-Daten

Nachstehende, quantitative Betrachtung erlaubt es, die oben gemachten qualitativen Aussagen zu untermauern. Dazu dient das in Abbildung 4.6, für verschiedene feste Impulsüberträge  $q$ , als Funktion der angelegten Magnetfelder aufgetragene Aspektverhältnis  $w = I_{\text{para}}/I_{\text{perp}}$  der Streuintensität parallel bzw. senkrecht zur Magnetfeldrichtung. Dieses Verhältnis quantifiziert die hier für die transversale Geometrie vorgefundenen Anisotropien. Findet man  $I_{\text{para}}/I_{\text{perp}} > 1$  drückt dies ein Übergewicht

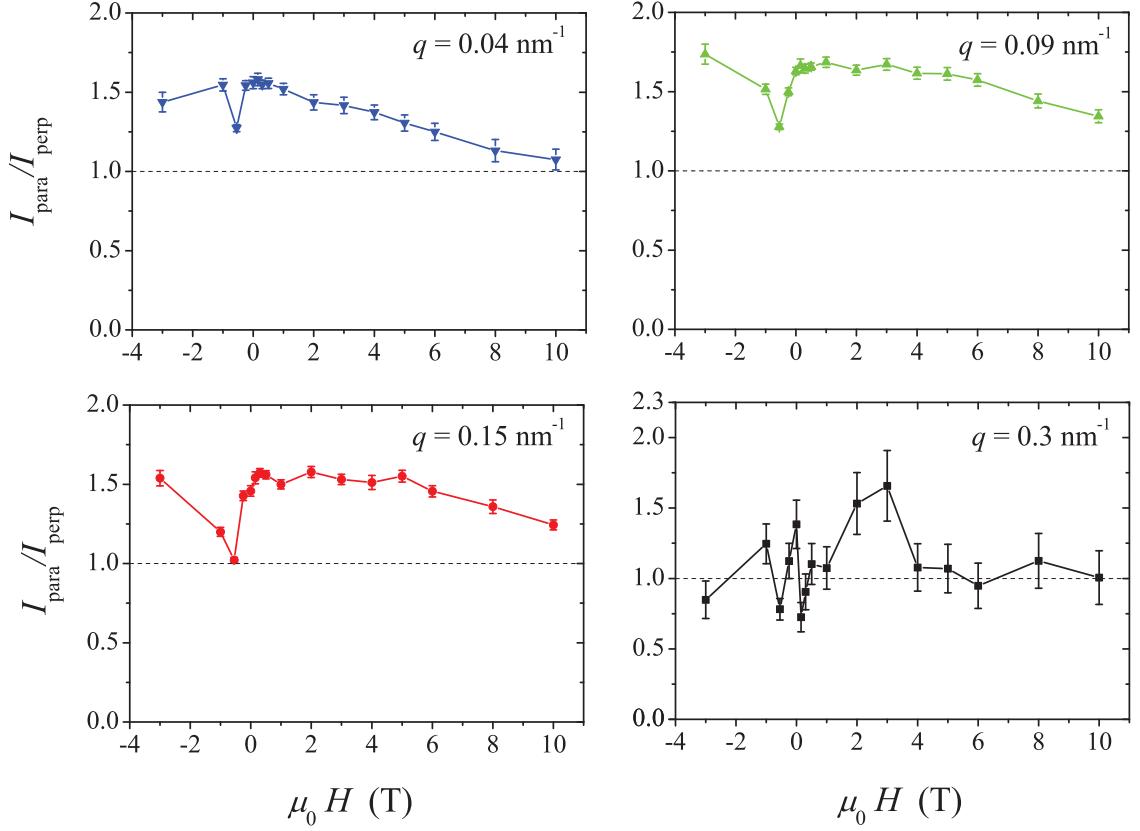
an Streuintensität in Feldrichtung aus, welche dem Term  $|\widetilde{M}_y|^2 \cos^2 \theta$  zugeschrieben werden kann. Mit anderen Worten,  $I_{\text{para}}/I_{\text{perp}} > 1$  ist ein Indikator für Spinfeldorientierungstreuung. Im  $q$ -Bereich  $0.04 \text{ nm}^{-1} < q < 0.15 \text{ nm}^{-1}$  ist eine deutliche Feldabhängigkeit von  $I_{\text{para}}/I_{\text{perp}}$  zu erkennen, wobei in allen Feldbereichen ein Wert  $w > 1$  zu finden ist. Vom höchsten Magnetfeld an wächst dieser Wert mit kleiner werdenden Feldern zu einem Maximum nahe des Nullfeldes. Dieses Anwachsen ist gleichzusetzen mit dem Aufkommen von Fluktuationen in den transversalen Magnetisierungskomponenten und ist im Einklang mit der oben beschriebenen Interpretation der 2D-Detektordaten. Auch die Isotropie des Streubildes beim Koerzitivfeld findet sich hier bestätigt. So sinkt das Aspektverhältnis bei  $H_c$  deutlich herab. Es bleiben für die beiden kleinsten, gezeigten  $q$ -Werte ein Rest an Anisotropie übrig ( $w \approx 1.25$ ). Bei  $q = 0.15 \text{ nm}^{-1}$  findet sich das aus der optischen Inspektion erwartete Aspektverhältnis  $w \approx 1$ . Für  $q = 0.3 \text{ nm}^{-1}$  lässt die Auswertung aufgrund der hohen Fehler nur bedingt Aussagen zu. Qualitativ lässt sich vermuten, dass in diesem Bereich eine nur schwache Feldabhängigkeit vorhanden ist. Zusammengefasst lässt sich festhalten, dass die Analyse des Aspektverhältnisses die aus den 2D-Streubildern gemachten Aussagen bestätigt.

## 4.3 Analyse der 1D-Daten

In diesem Abschnitt werden die aus den 2D-Streudaten azimutal gemittelten 1D-Daten vorgestellt und diskutiert. Das erste Augenmerk liegt auf den polarisationsabhängigen Daten. Danach wird auf die Streudaten der unpolarisierten Messungen eingegangen, wobei gezeigt wird, wie der magnetische Streubeitrag separiert werden kann.

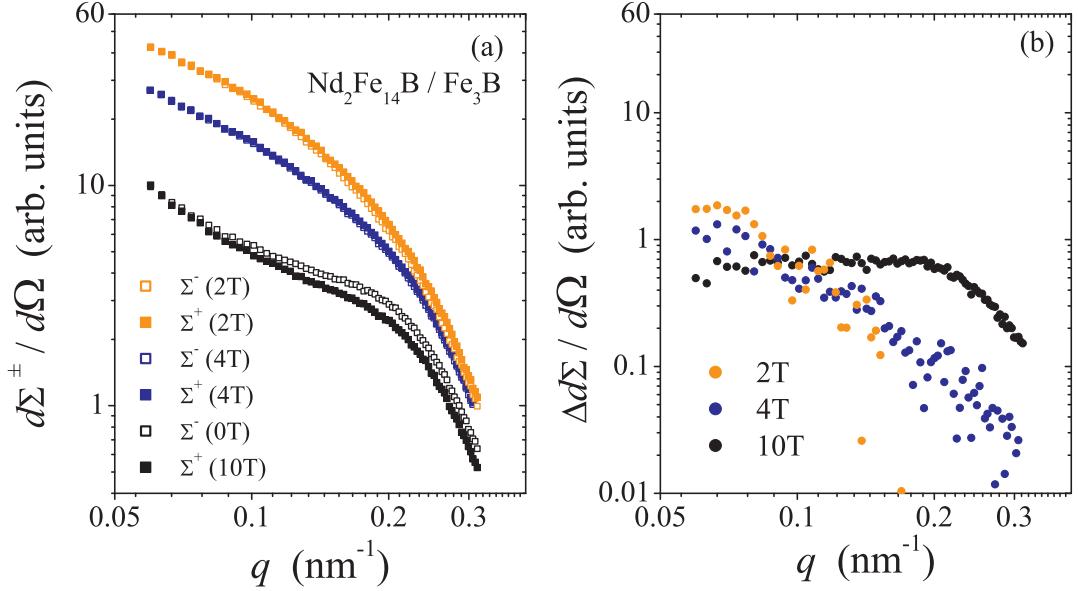
### 4.3.1 Polarisationsabhängige Streuquerschnitte

Die im Folgenden vorgestellten polarisationsabhängigen, azimutal gemittelten Daten (differentieller SANSPOL-Streuquerschnitt, Gleichung (2.18)) wurden in der senkrechten Streugeometrie ( $\mathbf{k}_0 \perp \mathbf{H} \parallel \mathbf{e}_z$ ) am Instrument Quokka aufgenommen. Abbildung 4.7 (a) zeigt diese Daten als Funktion des Impulsübertrags  $q$  und für angelegte Magnetfelder von  $\mu_0 H = 2, 4$  und  $10 \text{ T}$ . Wie oben beschrieben finden sich die po-



**Abbildung 4.6:** Aspektverhältnis  $w = I_{\text{para}}/I_{\text{perp}}$  der Streuintensitäten der Streuintensität parallel bzw. senkrecht zur Magnetfeldrichtung als Funktion des angelegten Magnetfeldes ( $\mathbf{k}_0 \perp \mathbf{H} \parallel \mathbf{e}_z$ ;  $T = 300$  K);  $w = 1$  entspricht isotroper Streuung (horizontale gestrichelte Linien).

larisationsabhängigen Terme in den SANS-POL-Querschnitten zu  $\widetilde{NM}_z \sin^2 \theta$  und  $\widetilde{NM}_y \sin \theta \cos \theta$ . Übereinstimmend mit den 2D-Daten erkennt man für  $\mu_0 H = 10$  T eine schwache Polarisationsabhängigkeit, die dem  $\widetilde{NM}_z \sin^2 \theta$  Term zugeordnet werden kann. Der Differenzplot  $\Delta d\Sigma = d\Sigma^-/d\Omega - d\Sigma^+/d\Omega$  in Abbildung 4.7 (b) offenbart, dass  $\Delta d\Sigma$  klein, verglichen mit  $d\Sigma^-/d\Omega$  bzw.  $d\Sigma^+/d\Omega$  und nur schwach feldabhängig ist. Diese Beobachtung bestätigt die Annahme, dass die polarisationsunabhängigen Streubeiträge dominant sind. Eine Auswertung von polarisationsabhängigen Streudaten ist somit nicht a priori geeignet um Spinfehlorientierungen zu untersuchen.



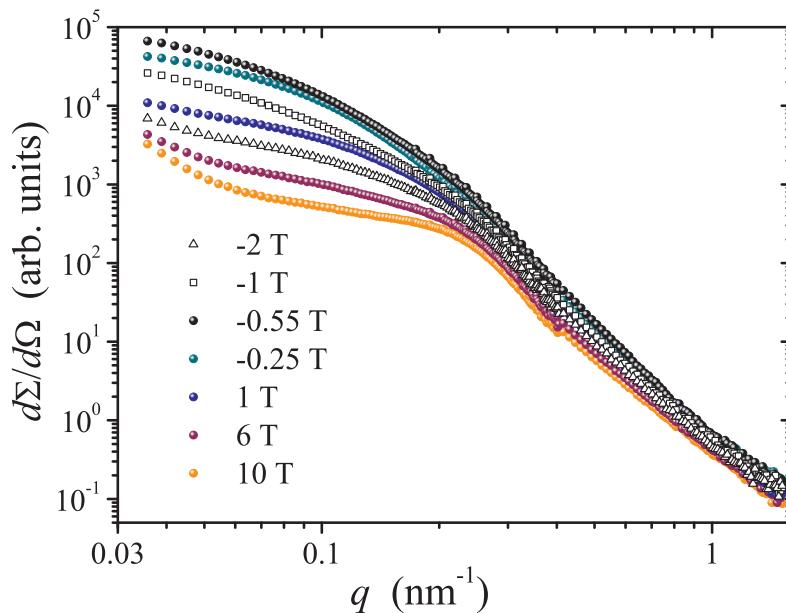
**Abbildung 4.7:** (a) Azimutal gemittelter, differentieller, polarisationsabhängiger SANS-Querschnitt von  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\text{Fe}_3\text{B}$  in Log-Log Auftragung als Funktion des Impulsübertrags  $q$  und des angelegten Magnetfelds  $\mu_0 H$  ( $\mathbf{k}_0 \perp \mathbf{H} \parallel \mathbf{e}_z$ ;  $T = 300$  K). (b) Differenzplot  $\Sigma^- - \Sigma^+$ . Die Polarisationsabhängigkeit lässt sich dem Term  $\tilde{N}\tilde{M}_z \sin^2 \theta$  zuschreiben.

Wie Abbildung 4.7 (b) außerdem erkennen lässt, spiegeln diese Terme die gefundene, starke Feldabhängigkeit der Streuintensitäten nicht wider. Da die Erhöhung der Intensitäten den Streubeiträgen der transversalen Streuamplituden  $\tilde{M}_x$  und  $\tilde{M}_y$  zugeschrieben werden kann, lässt sich deshalb annehmen, dass der Interferenz-Term  $\tilde{N}\tilde{M}_y \sin \theta \cos \theta$  keine wesentlichen Streubeiträge liefert. Die schwache Polarisationsabhängigkeit von  $d\Sigma^\pm/d\Omega$  kann demnach dem Term  $\tilde{N}\tilde{M}_z \sin^2 \theta$  zugeschrieben werden. Zu ähnlichen Resultaten kommen auch Arbeiten an nanokristallinem Co [46] und an einem zweiphasigen Fe-basierten Nanokomposit [56], in denen Beiträge von  $\tilde{N}\tilde{M}_y \sin \theta \cos \theta$  ebenfalls nicht nachgewiesen werden konnten. Eine mögliche Erklärung für den nicht nachweisbaren Beitrag der  $\tilde{N}\tilde{M}_y \sin \theta \cos \theta$  Terme findet sich in der Orientierungsverteilung der Spinkomponenten. Die  $y$ -Komponenten der Magnetisierung können in negative wie auch in positive  $y$ -Richtung zeigen, während die  $z$ -Komponenten nur positive Richtungen annehmen. Möglicherweise werden die

$\widetilde{N} \widetilde{M}_y \sin \theta \cos \theta$  Beiträge heraus gemittelt.

### 4.3.2 Unpolarisierte Streuquerschnitte

In diesem Abschnitt sollen die azimuthal gemittelten Daten der in der senkrechten Geometrie durchgeföhrten Messungen diskutiert und anhand derer gezeigt werden, wie der magnetische Streubeitrag daraus zu separieren ist.



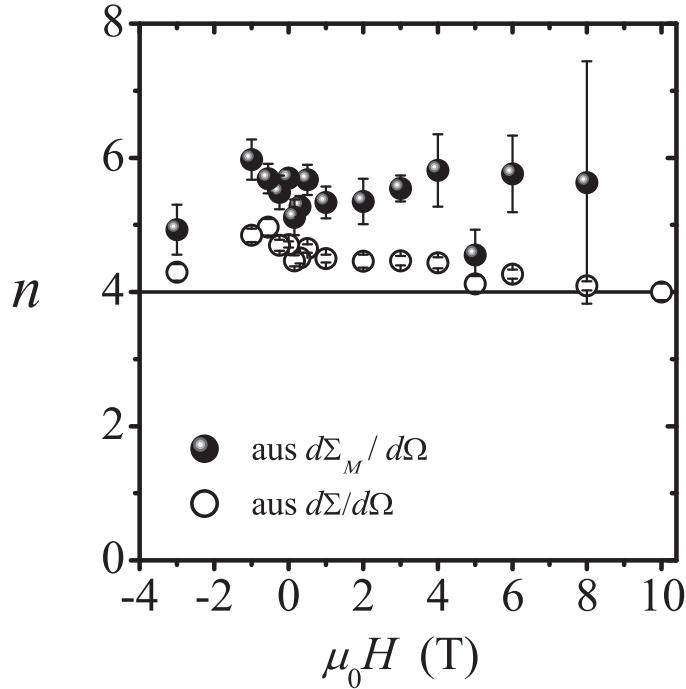
**Abbildung 4.8:** Azimutal gemittelter differentieller SANS Querschnitt  $d\Sigma/d\Omega$  von  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\text{Fe}_3\text{B}$  (Log-Log Skala) als Funktion des Impulsübertrags  $q$  und des angelegten Magnetfelds  $\mu_0 H$  ( $\mathbf{k}_0 \perp \mathbf{H} \parallel \mathbf{e}_z$ ;  $T = 300\text{ K}$ ). Die Streubeiträge der Spinfehlorientierung steigen mit abnehmendem Magnetfeldfeld an und erreichen ein Maximum bei  $\mu_0 H_c = -0.55\text{ T}$  (geschlossene Symbole). Eine Erhöhung des Feldes zu größeren negativen Feldwerten führt erneut zur Unterdrückung von Spinfehlorientierungen, was eine Abnahme der Streuintensität zur Folge hat (offene Symbole).

Abbildung 4.8 zeigt den differentiellen, azimuthal gemittelten SANS Streuquerschnitt für  $\mathbf{k}_0 \perp \mathbf{H} \parallel \mathbf{e}_z$  als Funktion des Impulsübertrags  $q$  und für ausgewählte Magnetfelder. Deutlich zu erkennen ist die starke Feldabhängigkeit der Streuinten-

sität für kleine und mittlere  $q$ -Werte. So steigt die Intensität kontinuierlich vom höchsten angelegten Feld von  $\mu_0 H = 10 \text{ T}$  bis zum Koerzitivfeld  $\mu_0 H_c = -0.55 \text{ T}$  an. Wird das angelegte Magnetfeld weiter zu negativen Werten erhöht, sinkt die Streuintensität erneut ab.

Wie in der Auswertung der 2D-Daten erörtert wurde, kann die Feldabhängigkeit der Streuintensität den Spinfehlorientierungen zugeordnet werden. In diesem Szenario forciert das angelegte Magnetfeld die magnetischen Momente entlang der Feldrichtung. Je stärker das angelegte Feld ist, desto kleiner sind die Abweichungen, welche wie beschrieben als Spinfehlorientierung bezeichnet werden. Als Ursachen solcher Abweichungen wurden bereits magnetostatische Streufelder und lokale Variationen in der magnetokristallinen Anisotropie genannt, wovon letztere als dominante Ursache im vorliegenden Material anzunehmen ist. Wird das Magnetfeld verringert, so vergrößert sich, gemäß des Brown'schen Gleichgewichts der Drehmomente, der Einfluss des durch das Anisotropiefeld verursachten Drehmoments auf die magnetischen Momente, wodurch diese stärker in die lokale Richtung des Anisotropiefeldes ausgelenkt werden. Als Konsequenz wächst die Spinfehlorientierung und somit die damit verbundene Streuung mit abnehmendem Feld bis zu einem Maximum am Koerzitivfeld an. Wird das äußere Magnetfeld weiter in negative Richtung erhöht, gewinnt dieses wieder an Einfluss, was die Spinfehlorientierung bzw. den zugehörigen Streubeitrag erneut reduziert. Eine detailliertere Diskussion über die zugrundeliegende Spin-Struktur wird in Abschnitt 4.3.4 geführt.

Am Datensatz  $\frac{d\Sigma}{d\Omega}(10 \text{ T})$  lässt sich im Bereich von  $q \approx 0.25 \text{ nm}^{-1}$  ein *Schulter*-förmiger Kurvenverlauf beobachten. Als wahrscheinlichsten Ursprung dieser Schulter kann hier nukleare Partikel-Streuung angenommen werden. Die zu  $q \approx 0.25 \text{ nm}^{-1}$  passende Realraumlänge ergibt sich zu  $2\pi/0.25 \text{ nm} \approx 25 \text{ nm}$ , was in guter Näherung die Partikelgrößen wiedergibt. Zum Verständnis sei noch einmal auf den oben berechneten nuklearen Streukontrast zwischen den Kristalliten der beiden Phasen verwiesen. Da die Partikelgrößen einer Verteilung unterliegen, was zu einer Verbreiterung der Intensitätsmaxima führt, so ist die Beobachtung einer Schulter ein Indiz für einen dominanten nuklearen Streubeitrag in  $\frac{d\Sigma}{d\Omega}(10 \text{ T})$ . Ein zentrales Resultat aus der Streutheorie, was als Porod Gesetz bekannt ist, sagt aus, dass sich die Streuung an Partikeln mit scharfen Grenzflächen bei genügend großen  $q$  in einem potenzgesetzar-



**Abbildung 4.9:** Feldabhängigkeit des Potenzgesetzexponenten  $n$ , welcher durch einen Fit von  $\frac{d\Sigma}{d\Omega} = K/q^n$  ( $K = \text{konstant}$ ) an die experimentellen Daten  $d\Sigma/d\Omega$  (Abb. 4.8) und  $d\Sigma_M/d\Omega$  (Abb. 4.10) bestimmt wurde. In beiden Fällen wurde der Fit auf den Bereich  $0.6 \text{ nm}^{-1} \leq q \leq 0.7 \text{ nm}^{-1}$  beschränkt. Horizontale Linie:  $n = 4$ .

tigen Abfall der Intensität  $d\Sigma/d\Omega \propto q^{-n}$  mit Exponent  $n = 4$  äußert. In Abbildung 4.9 sind die Ergebnisse der Auswertung gezeigt, die im Hinblick auf diesen Exponenten durchgeführt wurden. Dabei wurde im Bereich  $0.6 \text{ nm}^{-1} \leq q \leq 0.7 \text{ nm}^{-1}$  die Fitfunktion  $K/q^n$  ( $K = \text{konstant}$ ) an die Daten angepasst. Die offenen Symbole entsprechen dem Exponenten, welcher im totalen Streuquerschnitt  $d\Sigma/d\Omega$  ermittelt wurde. Die geschlossenen Symbole wurden in den unten gezeigten Spinfehlorientierungsstreuquerschnitten  $d\Sigma_M/d\Omega$  gefunden. Man erkennt, dass sich der Exponent  $n$  aus  $d\Sigma/d\Omega$  für größer werdende Magnetfelder dem Wert  $n = 4$  annähert und diesen bei  $\mu_0 H = 10 \text{ T}$  einnimmt. Dies spricht für die oben gemachte Annahme, dass die Streuung bei  $\mu_0 H = 10 \text{ T}$  im Wesentlichen der nuklearen Streuung entspricht.

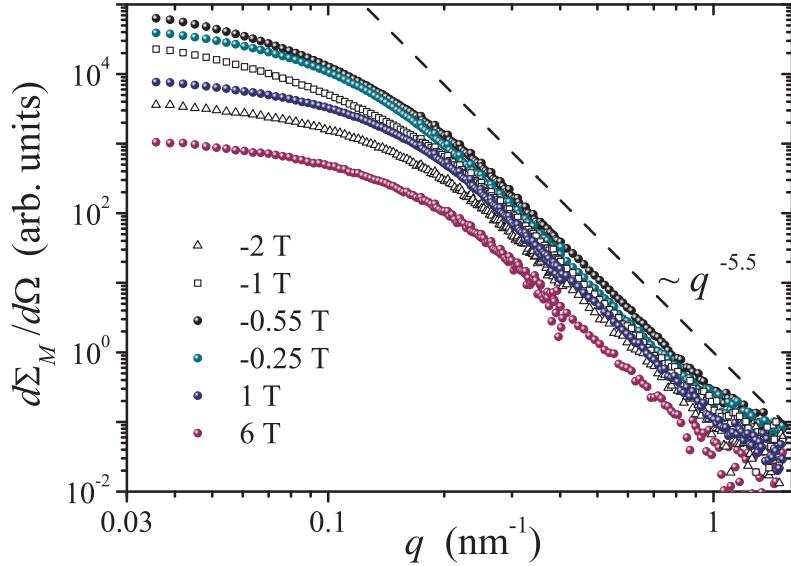
Mit dieser Annahme können die Daten  $d\Sigma/d\Omega$  genutzt werden, um näherungs-

weise den Spinfehlorientierungsstreuquerschnitt

$$\frac{d\Sigma_M}{d\Omega} = \frac{8\pi^3}{V} b_H^2 \left[ |\widetilde{M}_x|^2 + |\widetilde{M}_y|^2 \cos^2 \theta - (\widetilde{M}_y \widetilde{M}_z^* + \widetilde{M}_z \widetilde{M}_y^*) \sin \theta \cos \theta \right] \quad (4.1)$$

zu erhalten. Dazu wird der gemittelte  $d\Sigma/d\Omega$  bei 10 T von den gemittelten  $d\Sigma/d\Omega$  bei kleineren Feldern subtrahiert.

Das Ergebnis für  $d\Sigma_M/d\Omega$  ist in Abbildung 4.10 dargestellt. Hier sei erwähnt, dass dadurch, dass  $|\widetilde{M}_z|^2$  als klein anzunehmen ist, auch der Kreuzterm  $\propto \widetilde{M}_y \widetilde{M}_z$  in  $d\Sigma_M/d\Omega$  als klein, im Vergleich zu den beiden andern Termen in Gl. (4.1) angenommen werden kann. Auf Grund der starken Streubeiträge der transversalen Streuamplituden bleiben die resultierenden Streuquerschnitte  $d\Sigma_M/d\Omega$  von der selben Größenordnung. Erkennbar ist allerdings, dass die Form der Kurven deutlich von denen der totalen Streuquerschnitte  $d\Sigma/d\Omega$  abweicht. Insbesondere ist die zuvor angesprochene *Schulter* bei  $q \approx 0.25 \text{ nm}^{-1}$  (vgl. Abb. 4.8) in  $d\Sigma_M/d\Omega$  nicht länger nachweisbar. Auffallend ist die starke Feldabhängigkeit von  $d\Sigma_M/d\Omega$ , wobei man bei  $q \approx 0.035 \text{ nm}^{-1}$  den maximalen Anstieg um den Faktor  $\approx 180$  verzeichnet. Untersucht man diese Daten in Bezug auf den exponentiellen Abfall bei größeren  $q$  (vgl. Abb. 4.9), so stellt man fest, dass die ermittelten Exponenten für alle Magnetfelder deutlich größer als  $n = 4$  sind. Das mikromagnetische Modell sagt für Spinfehlorientierungen einen Exponenten von bis zu  $n = 8$  voraus. Dazu betrachte man den hier als dominant anzunehmenden Term  $S_H R_H$  aus Gleichung (2.42). Die Streufunktion  $S_H$  hat für Partikel mit scharfen Grenzflächen einen asymptotischen Verlauf von  $q^{-4}$ . Gleicher gilt für die Responsfunktion  $R_H$ , wie man nach Einsetzen von  $p(q, H_i) = M_s/H_{\text{eff}}$  in Gleichung (2.45) erkennt. Zusammen ergibt sich für  $d\Sigma_M/d\Omega \propto q^{-8}$ . Das gefundene asymptotische Verhalten mit  $n \approx 5.5$  unterstützt die Auffassung von dominanter Spinfehlorientierungsstreuung in den vorliegenden Streudaten.



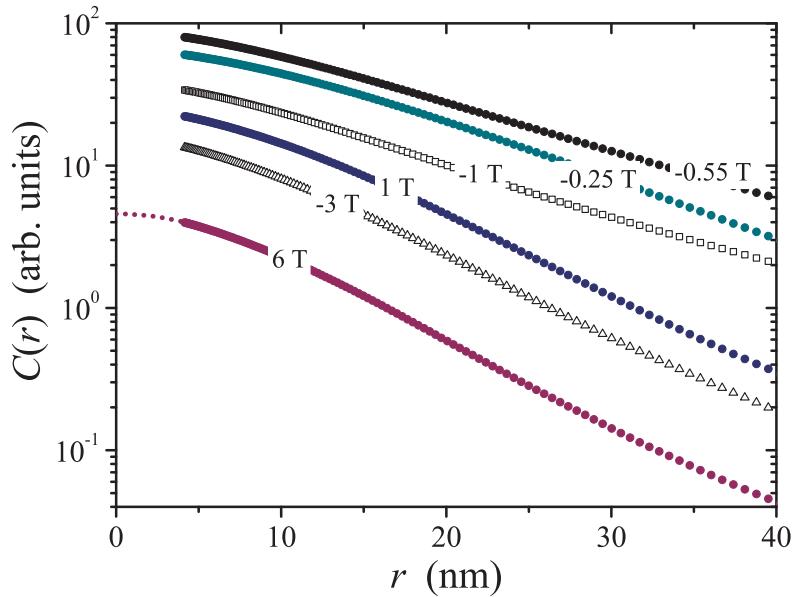
**Abbildung 4.10:** Feldabhängigkeit des Spinfehlorientierungsstreuquerschnitts  $d\Sigma_M/d\Omega$  als Funktion des Impulsübertrags  $q$  in Log-Log Auftragung von  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\text{Fe}_3\text{B}$  ( $T = 300\text{ K}$ ).  $d\Sigma_M/d\Omega$  wurde durch Subtraktion des totalen Streuquerschnitts  $d\Sigma/d\Omega$  beim höchsten angelegten Magnetfeld  $\mu_0 H = 10\text{ T}$  von den Daten bei niedrigeren Feldern bestimmt. Gestrichelte Linie:  $d\Sigma_M/d\Omega \propto q^{-5.5}$ .

### 4.3.3 Korrelationsfunktionen

Aus den oben extrahierten Streudaten  $d\Sigma_M/d\Omega$  können mittels direkter Fourier-Transformation gemäß Gleichung (2.59),

$$C(r) = \frac{k}{r} \int_0^\infty \frac{d\Sigma_M}{d\Omega}(q) \sin(qr) q dq,$$

die Korrelationsfunktionen der Spinfehlorientierung  $C(r)$  bestimmt werden. In Abbildung 4.11 sind die berechneten Korrelationsfunktionen für ausgewählte Magnetfelder gezeigt. Deutlich erkennbar ist die Feldabhängigkeit in Bezug auf die Kurvenform und die Tatsache, dass diese Korrelationsfunktionen keinem exponentiellen Abfall folgen, welcher in dieser Auftragung (log-linear Skala) in einer Gerade als Kurvenform resultieren würde. Der allgemeinen Streutheorie folgend äußert sich Streuung an kontinuierlichen Profilen, wie im vorliegenden Fall an den transversalen Magnetisierungsfluktuationen, in Korrelationsfunktionen, deren Steigung bei  $r = 0$  verschwindet [75]. Dies ist auf die Abwesenheit von scharfen Grenzflächen



**Abbildung 4.11:** Feldabhängigkeit der Korrelationsfunktion der Spinfehlorientierung  $C(r)$  von  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\text{Fe}_3\text{B}$  (log-linear Skala). Die gestrichelte Linie stellt eine Extrapolation der 6 T Kurve zu  $r = 0$  dar:  $C(r) = 4,58 - 0,043 r^2$ .

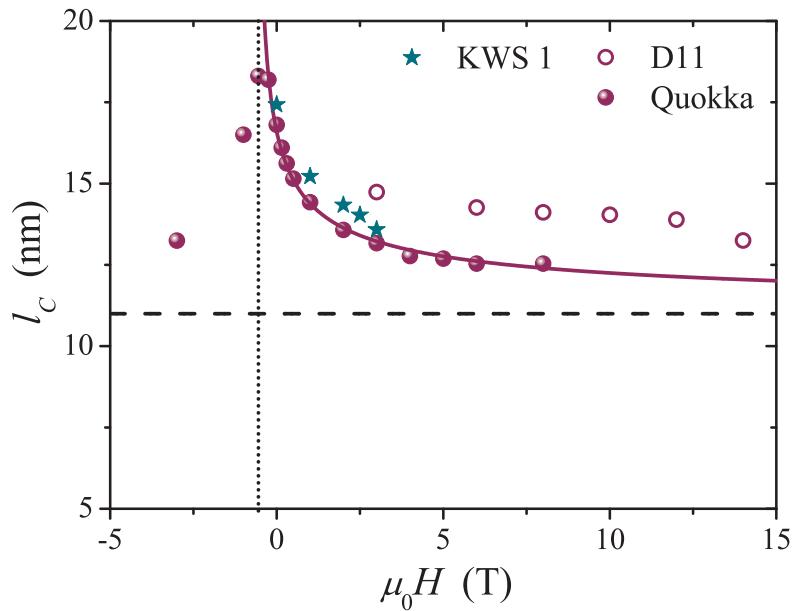
in den Streuprofilen/Magnetisierungsprofilen zurückzuführen. Eine weitere Konsequenz dessen ist ein asymptotischer Verlauf von  $d\Sigma_M/d\Omega \neq q^{-4}$  [75]. Letzteres bestätigt sich, wie oben bereits gezeigt, in den  $d\Sigma_M/d\Omega$  Daten (vgl. Abb. 4.9). Auch der Kurvenverlauf von  $C(r)$  mit verschwindender Steigung bei  $r = 0$  lässt sich in Abbildung 4.11 zumindest tendenziell erkennen. Zusammengefasst lässt sich sagen, dass sich die zu erwartenden Eigenschaften für Streuung an ausgedehnten kontinuierlichen Magnetisierungsprofilen in den vorhandenen Daten wiederfinden.

Die für verschiedene Felder unterschiedliche Kurvenform von  $C(r)$  ist ein Ausdruck der Feldabhängigkeit der zugrunde liegenden Struktur der spinfehlorientierten Bereiche. Die so bestimmten Korrelationsfunktionen beschreiben die Korrelation der transversalen Magnetisierungskomponenten als Funktion des Abstandes  $r$ . Die Größe bzw. die räumliche Ausdehnung der Spinfehlorientierungen, charakterisiert durch die transversalen Magnetisierungskomponenten, ist verknüpft mit dem Verlauf der Korrelationsfunktion. In Abbildung 4.11 erkennt man beispielsweise, dass die Kurven mit abnehmendem Magnetfeld flacher werden. Für schwach ausgedehnte Magneti-

sierungsinhomogenitäten, wie sie bei hohen Feldstärken zu erwarten sind, sind die magnetischen Momente über kürzere Längen korreliert, was in stärker abfallenden Korrelationsfunktionen resultiert. Wird die Magnetfeldstärke geringer, gewinnt die Austauschsteifigkeit an Einfluss, was in einer zunehmenden Parallelorientierung der magnetischen Momente resultiert. Das bedeutet ein höheres Maß an Korrelation über größere Längen. Dieses Szenario lässt sich qualitativ in den gezeigten Daten (Abb. 4.11) erkennen. Eine quantitative Auswertung in Form der Korrelationslängen  $l_C$  als Maß für die räumliche Ausdehnung der Magnetisierungsinhomogenitäten wird im Folgenden vorgestellt.

#### 4.3.4 Korrelationslängen

In diesem Abschnitt sollen die Korrelationslängen der Spinfehlorientierung  $l_C$  bestimmt werden, welche wie in Kapitel 2.4.4 beschrieben als der Wert von  $r$  definiert wurden, bei dem die Korrelationsfunktion auf einen Wert  $C(l_C) = C(r = 0)/e$  abgefallen ist. Dazu wurden die Korrelationsfunktionen mittels einer Parabelgleichung  $C(r) = C(r = 0) - ar^2$  zu  $r = 0$  extrapoliert. Die Vernachlässigung des Linearterms ist dabei konsistent mit der Forderung einer verschwindenden Steigung von  $C(r)$  bei  $r = 0$ . In Abbildung 4.11 ist diese Extrapolation exemplarisch anhand von  $C(r)$  bei  $\mu_0 H = 6$  T gezeigt. Die so ermittelten Korrelationslängen  $l_C$  sind in Abbildung 4.12 als Funktion des angelegten Magnetfeldes gezeigt. Eingezeichnet sind zudem der mittlere Radius der Nd-Fe-B Partikel  $R \approx 11$  nm und das Koerzitivfeld  $\mu_0 H_c = -0.55$  T. Neben den QUOKKA Daten sind außerdem (analog zu oben ausgewertete) Daten aus Messungen an den Instrumenten KWS-1 und D11 gezeigt. An den Korrelationslängen der QUOKKA Daten ist auffallend, dass  $l_C$  von einem Plateau ähnlichen Verlauf ( $l_C \approx 12.5$  nm) bei großen Feldern zu einem Maximum von  $l_C \approx 18$  nm bei  $\mu_0 H_c = -0.55$  T ansteigt. In guter Übereinstimmung findet man die Korrelationslängen, ermittelt aus den KWS-1 Daten, deren Messungen in der gleichen Streugeometrie durchgeführt wurden. An der KWS-1 stand allerdings lediglich ein maximales Magnetfeld von  $\mu_0 H = 5$  T zur Verfügung. Aus diesem Grund wurde  $\frac{d\Sigma_M}{d\Omega}$  aus diesen Daten durch Subtraktion des Datensatzes  $\frac{d\Sigma}{d\Omega}(5$  T) ermittelt, welcher nicht vernachlässigbare Beiträge von Spinfehlorientierungsstreuung enthält. Wie sich hier zeigt, hat dies nur einen geringen Einfluss auf die so bestimmten Kor-



**Abbildung 4.12:** Feldabhängigkeit der Korrelationslänge der Spinfehlorientierung  $l_C$ . Durchgezogene Linie: Fit an die Daten von  $l_C(H) = \mathcal{L} + \sqrt{2A/[\mu_0 M_s(H + H^*)]}$ , wobei  $\mathcal{L} = 10,9$  nm und  $\mu_0 H^* = +0,60$  T als Fitparameter dienten; die Austauschsteifigkeitskonstante  $A = 12.5$  pJ/m und  $\mu_0 M_s = 1.6$  T wurden konstant gehalten. Zum Vergleich sind neben den Daten, die am Quokka (ANSTO, Australien) erhalten wurden auch Daten gezeigt, welche an den SANS Instrumenten KWS-1 (JCNS, Deutschland) and D11 (ILL, Frankreich) erhalten wurden. Gestrichelte horizontale Linie: Mittlerer Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B Partikel Radius  $R = 11$  nm. Gepunktete vertikale Linie: Experimentelle Koerzitivfeldstärke  $\mu_0 H_c = -0.55$  T.

relationslängen. Einen qualitativ ähnlichen Verlauf bei großen Feldern zeigen die aus der Messung in der longitudinalen Geometrie (D11) ermittelten Korrelationslängen. Die Diskrepanzen sind Ausdruck der Tatsache, dass sich die Streuquerschnitte in den beiden Geometrien unterscheiden (vgl. Gl. (2.48) und (2.53)).

Die oben erwähnte Beziehung zwischen der räumlichen Ausdehnung der Magnetisierungsinhomogenitäten und der Kurvenform der Korrelationsfunktionen bestätigt sich in der Feldabhängigkeit der gezeigten Korrelationslängen. Diese sind ein Maß dafür, über welche Längenskalen die Korrelationen der transversalen Ma-

gnetisierungskomponenten, die die Inhomogenität charakterisieren, abfallen. Mit größer werdenden Magnetfeldern erwartet man eine zunehmende Unterdrückung der Spinfehlorientierung, was sich darin äußert, dass die gestörten Bereiche kleiner werden und die Korrelationslängen reduziert sind. Zur Beschreibung einer solchen Feldabhängigkeit von  $l_C$ , wie sie sich in den gezeigten Daten beobachten lässt, wurde in verschiedenen Arbeiten [52, 55] der in Gleichung (2.67) vorgestellte phänomenologische Ausdruck

$$l_c(H) = \mathcal{L} + \sqrt{\frac{2A}{(\mu_0 M_s H)}} \quad (4.2)$$

verwendet. Wie in [52] zu sehen, eignet sich dieser Ausdruck zur Beschreibung von Materialien, in denen die magnetische Anisotropie und magnetostatische Streufelder vernachlässigbar sind. Der feldunabhängige Term  $\mathcal{L}$  spiegelt dabei die Größe des zu Grunde liegenden Defekts wider. In Kapitel 2.4.4 wurde in Abbildung 1.7 gezeigt, wie sich  $l_C$  für ein Modell einer hartmagnetischen Inklusion in einer weichmagnetischen Matrix mit größer werdendem Feld an den Radius der Inklusion  $R$  annähert. Der Parameter  $\mathcal{L}$  kann dabei mit dem Radius  $R$  identifiziert werden. Der feldabhängige Term entspricht der Austauschlänge des angelegten Magnetfeldes  $l_H$  [49].

Zur Beschreibung der vorliegenden Daten wurde Gleichung (2.67) zu

$$l_c(H) = \mathcal{L} + \sqrt{\frac{2A}{\mu_0 M_s (H + H^*)}} \quad (4.3)$$

modifiziert. Der Parameter  $H^*$  soll hierbei den Einfluss des magnetodipolaren Streufeldes (Entmagnetisierungsfeld  $H_d$ ) sowie des magnetokristallinen Anisotropiefeldes modellieren. Der so erhaltene Ausdruck wurde an die experimentellen Daten ( $l_C(H)$ , mit  $\mu_0 H \geq -0.25$  T) gefittet, wobei  $\mathcal{L}$  und  $H^*$  als Fitparameter dienten und die Austauschkonstante mit  $A = 12.5$  pJ/m sowie die Sättigungsmagnetisierung mit  $\mu_0 M_s = 1.6$  T festgehalten wurde. Das Resultat dieses Fits ist in Abbildung 4.12 als durchgezogene Linie dargestellt. Für den feldunabhängigen Parameter  $\mathcal{L}$  erhält man 10.9 nm und für  $\mu_0 H^*$  ergibt sich 0.6 T. Bevor diese Ergebnisse in Bezug auf die zu Grunde liegende magnetische Mikrostruktur zur Diskussion stehen soll der eingeführte Parameter  $H^*$  motiviert werden.

In Abschnitt 2.4.4 wurde die Beziehung zwischen der Korrelationslänge der Spinfehlorientierung und den in den mikromagnetischen Gleichungen auftauchen-

den Austauschlängen beschrieben. Je nach dominierendem Feld (vgl. 2.31) werden die Ausdehnungen von Spinfehlorientierungen durch die entsprechenden Austauschlängen bestimmt [48, 49]. Da in dem vorliegenden Material der Einfluss des Anisotropiefeldes bei kleinen angelegten Feldern nicht vernachlässigt werden kann, ist es sinnvoll Gleichung (2.67) dahingehend zu modifizieren. Man würde erwarten, dass für verschwindende äußere Felder und dominierendem Anisotropiefeld die Ausdehnung der Magnetisierungsinhomogenitäten durch die Austauschlänge  $l_K = \sqrt{A/K}$  bestimmt wird [48, 49] und sich dies in Gleichung (4.3) widerspiegelt. Berücksichtigt man das Resultat, dass  $\mu_0 H^* = 0.6$  T annähernd dem Koerzitivfeld  $\mu_0 H_c = 0.55$  T entspricht, lässt sich  $\mu_0 H^*$  durch

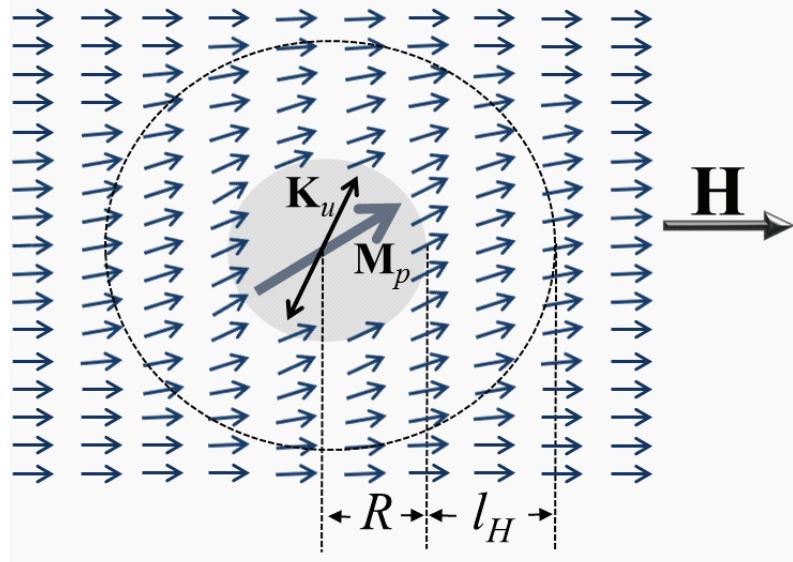
$$\mu_0 H^* = \mu_0 H_c = \alpha 2K_1/M_s - N_{\text{eff}} M_s \quad (4.4)$$

beschreiben. Dieser phänomenologische Ausdruck wird in der Literatur [49] verwendet, um experimentelle Koerzitivfelder zu modellieren. Das effektive Entmagnetisierungsfeld  $N_{\text{eff}} M_s$  ist für austauschgekoppelte Nanokomposite üblicherweise klein ( $N_{\text{eff}} < 0.1$ ) [49] und soll für nachfolgende Betrachtung vernachlässigt werden. Der Parameter  $\alpha$  beschreibt die Abweichung des experimentellen Koerzitivfeldes  $\mu_0 H_c$  vom theoretisch Maximalen  $\mu_0 H_A = 2K_1/M_s$ . Setzt man  $\mu_0 H^* = \mu_0 H_c = \alpha 2K_1/M_s$  [49] in Gleichung (4.3) ein, erhält man für  $H = 0$ :

$$l_c(H) = \mathcal{L} + \sqrt{\frac{1}{\alpha}} \sqrt{\frac{A}{K_1}}. \quad (4.5)$$

Auf diese Weise enthält Gleichung (4.3) die Austauschlänge des Anisotropiefeldes. Für austauschgekoppelte Nanokomposite sind in  $\alpha$  neben der statistischen Verteilung der leichten Achsen auch Einflüsse unregelmäßiger Partikelformen und der Austauschkopplung der Partikel berücksichtigt. Zusammengefasst beschreibt  $\alpha$  eine effektive Abschwächung des magnetokristallinen Anisotropiefeldes. Es ist anzunehmen, dass sich diese Mechanismen auch auf die räumliche Struktur der Spinfehlorientierungen auswirken. Da die Korrelationslänge  $l_C$  ein Maß für die Größe dieser Inhomogenitäten darstellt, ist somit auch das Auftreten von  $\alpha$  in Gleichung (4.3) motiviert.

In dem bereits mehrfach angesprochenen Modell der kugelförmigen Inklusion in einer anisotropiefeldfreien Matrix (vgl. Kapitel Theorie 2 und [52]) entspricht die



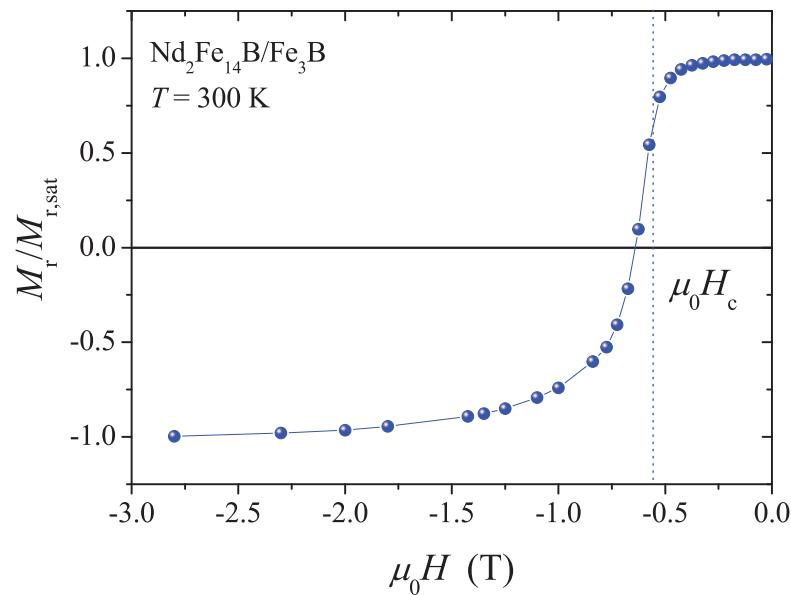
**Abbildung 4.13:** Illustration zur Bedeutung von  $l_C = R + l_H$ . In Anwesenheit eines äußeren Feldes  $\mathbf{H}$  richtet sich die Magnetisierung  $\mathbf{M}_p$  der  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  Partikel von der uniaxialen Anisotropieachse  $\mathbf{K}_u$  hin zur Richtung des äußeren Feldes  $\mathbf{H}$  aus. Die hohe Anisotropie der  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  Partikel führt zu Spinfehlorientierungen innerhalb der  $\text{Fe}_3\text{B}$  Kristalliten. Ausschlaggebend ist der Sprung in  $\mathbf{K}_u$  an der hard-soft Phasengrenze. Durch die Austauschwechselwirkung wird die Spinunordnung in die  $\text{Fe}_3\text{B}$  Phase übertragen und klingt mit der charakteristischen Länge  $l_H$  ab.

Inklusion einer Störung in der Magnetisierung, die auf benachbarte magnetische Momente durch die Austauschwechselwirkung übertragen wird. Die Störung entsteht dabei durch den Sprung in der Anisotropiefeldstärke. Um die Anwendung dieses Modells zu motivieren, betrachte man folgenden Vergleich. Die Sättigungsmagnetisierung und die Austauschsteifigkeit beider Phasen kann, wie in erwähntem Modell, als nahezu identisch angenommen werden. Außerdem ist der Sprung in der Anisotropiefeldstärke mit etwa dem Faktor  $\sim 10$  zwischen den beiden Phasen entsprechend hoch. Die Nd-Fe-B Partikel, eingebettet in die weichmagnetische Phase, repräsentieren damit den zugrunde liegenden Defekt. Dies zeigt auch das Fit-Ergebnis für den feldunabhängigen Parameter  $\mathcal{L} = 10.9 \text{ nm}$ , was in guter Näherung mit dem Partikelradius zu identifizieren ist. Abbildung 4.13 verdeutlicht anhand eines sehr

einfachen Modells das beschriebene Szenario. Der Defekt, eingezeichnet als graue Kreisscheibe, repräsentiert die hartmagnetischen Nd-Fe-B Partikel, deren Magnetisierungen  $M_p$  in die Richtung der leichten Achsen  $K_u$  ausgelenkt sind und somit von der Richtung des angelegten Magnetfeldes abweichen. Diese Abweichung variiert je nach Stärke des äußeren Feldes und bestimmt somit die Feldabhängigkeit der räumlichen Ausdehnung der spinfehlorientierten Bereiche. Der feldabhängige Term  $l_H$  drückt dabei den charakteristischen Abfall der fehlorientierten Spins innerhalb der weichmagnetischen  $\text{Fe}_3\text{B}$  Phase aus. Damit lässt sich feldabhängig eine Eindringtiefe charakterisieren, die sich für den remanenten Zustand zu  $\approx 5.5 \text{ nm}$  ergibt (vgl. Abb. 4.12).

In Anbetracht der gefundenen mit kleiner werdendem Feld stetig wachsenden  $l_C$  lässt sich im Kontext dieses Szenarios folgendes vermuten: zum einen, dass die Magnetisierung in den Nd-Fe-B Partikeln homogen rotiert, die Partikel sich also in einem Eindomänenzustand befinden und zum anderen die Magnetisierung der weichmagnetischen Phase in den von den hartmagnetischen Partikeln unbeeinflussten Bereichen in Feldrichtung verharrt. In einer Finiten Elemente Simulation [109] für ein sehr ähnliches Material (40%  $\text{Nd}_2\text{Fe}_14\text{B}$ , 30%  $\text{Fe}_3\text{B}$  und 30%  $\alpha$ -Fe) wurde für den remanenten Zustand explizit dieses Szenario vorhergesagt. Da sich  $l_C$  mittels Gleichung (4.3) sehr gut bis zu  $\mu_0 H = 0.25 \text{ T}$  beschreiben lässt, kann man folgern, dass eine Magnetisierungsumkehr durch Rotation bis zu diesem Feldwert möglich ist. Im Stoner-Wohlfahrt Modell ist ein solches Szenario an eine reversible Magnetisierungskurve geknüpft [32]. Ebenso wurde in [10] eine teilweise reversible Magnetisierungsumkehr für austauschgekoppelte Nanokomposite vorhergesagt und anhand eines zu dem hier vorliegenden vergleichbaren Materials bestätigt. Dem folgend, um die Reversibilität zu prüfen, wurden Demagnetisierungsremanenzen  $M_r$  mittels Magnetometrie bestimmt. Abbildung 4.14 veranschaulicht diese Untersuchung anhand der auf  $M_{r,\text{sat}}$  normierten Demagnetisierungsremanenzen  $M_r$ . Hierbei bezeichnet  $M_{r,\text{sat}}$  die remanente Magnetisierung nach der Sättigung. Nach einem zuvor angelegten negativen Feld wird  $M_r$  dann ebenfalls im Nullfeld bestimmt. Zwischen den Messungen wird die Probe in einen Zustand nahe der magnetischen Sättigung bei  $\mu_0 H = 14 \text{ T}$  versetzt. Ein Verhältnis von  $M_r/M_{r,\text{sat}} = 1$  weist in dieser Auftragung auf einen reversiblen Prozess hin. Für das auch in der magnetischen

SANS verwendete Magnetfeld  $\mu_0 H = -0.25$  T findet sich  $M_r/M_{r,\text{sat}} \approx 0.98$ , ein Wert, der die Reversibilität und die oben vermutete homogene Rotation der Magnetisierung innerhalb der Partikel – bis mindestens zu diesem Feldwert – bestätigt. Für das Koerzitivfeld findet sich ein Wert von  $M_r/M_{r,\text{sat}} \approx 0.56$ , der auf einen komplexen Ummagnetisierungsprozess nahe  $H_c$  hinweist. Aussagen über diesen Prozess nahe  $H_c$  sind aus den durchgeführten Experimenten nicht machbar.



**Abbildung 4.14:** Demagnetisierungsremanenzen von  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\text{Fe}_3\text{B}$ . Nach Anlegen von  $\mu_0 H = 14$  T wird ein negatives Feld angelegt und danach die Remanenz  $M_r(H = 0)$  bestimmt. Aufgetragen ist  $M_r(H = 0)$  normiert auf die Remanenz nach der magnetischen Sättigung  $M_{r,\text{sat}}$  als Funktion des zuvor angelegten negativen Magnetfelds  $H$ . Diese Prozedur wurde für die Messung eines jeden Datenpunkts wiederholt. Ein Verhältnis  $M_r(H = 0)/M_{r,\text{sat}} = 1$  weist auf einen reversiblen Magnetisierungsprozess hin.

### 4.3.5 Mikromagnetische Analyse

In diesem Abschnitt soll das in Kapitel 2 vorgestellte mikromagnetische Modell Anwendung finden, speziell Gleichungen (2.40) bis (2.53). Für das vorliegende Material wurde gezeigt, dass die Spinfelorientierungsstreuung anisotropiefelddominiert ist. Deshalb wurde der Beitrag von  $S_M R_M$  zu  $\frac{d\Sigma_M}{d\Omega}$  (Gleichung (2.47)) vernachlässigt. Der azimutal gemittelte Streuquerschnitt im mikromagnetischen Modell lässt sich damit für die beiden Geometrien wie folgt angeben:

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega}(q, H_i) = \frac{d\Sigma_{\text{res}}}{d\Omega}(q) + S_H(q) R_H(q, H_i) . \quad (4.6)$$

Die Streufunktion  $S_H$  ist für beide Geometrien gleich, die Responsfunktionen lauten gemäß Gleichungen (2.48) und (2.53):

$$R_H^\perp = \frac{p^2}{4} \left( 2 + \frac{1}{\sqrt{1+p}} \right) \quad (4.7)$$

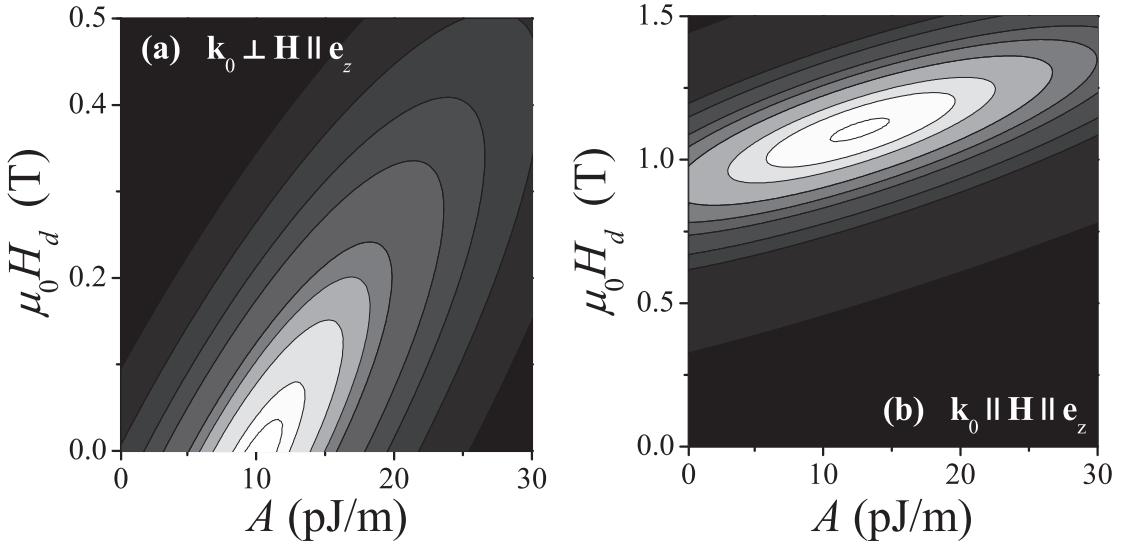
und

$$R_H^\parallel = \frac{p^2}{2} .$$

Für bekannte Materialparameter  $M_s$  und  $A$  lassen sich die Werte für die Responsfunktionen für die entsprechenden  $(q, H_i)$ -Werte bestimmen, wobei  $H_i = H - H_d$  und  $H_d$  dem Entmagnetisierungsfeld entspricht. Bei festem  $q = q'$  stellt Gleichung (4.6) mit  $\frac{d\Sigma}{d\Omega}$  vs  $R_H$  eine Geradengleichung dar. Abweichungen vom linearen Verlauf lassen sich dabei der Wahl der Parameter  $M_s$ ,  $A$  und  $H_d$  zuordnen. Wenn  $M_s$  wie für das vorliegende Material bekannt ist, lassen sich  $A$  und  $H_d$  über das Maß der Abweichung experimentell bestimmen. Dazu nutzt man den Ausdruck:

$$\chi^2(A, H_d) = \sum_m \sum_n \frac{1}{\sigma_{m,n}^2} \left( \frac{d\Sigma^{\text{exp}}}{d\Omega}(q_m, H_n) - \frac{d\Sigma^{\text{sim}}}{d\Omega}(q_m, H_{i,n}) \right)^2 , \quad (4.8)$$

was einer gewichteten Summe der Varianzen der einzelnen Geradenfits entspricht. Dabei nummerieren die Indizes  $m$  und  $n$  die Impulsüberträge  $q$  bzw. die angelegten Magnetfelder  $H$ . Mit  $\sigma_{m,n}^2$ , dem Fehler in den experimentellen Streudaten  $\frac{d\Sigma^{\text{exp}}}{d\Omega}(q_m, H_n)$ , wird die Summe gewichtet und  $\frac{d\Sigma^{\text{sim}}}{d\Omega}(q_m, H_n)$  beschreibt den Fit gemäß Gleichung (4.6). Die Werte für  $A$  und  $H_d$ , die  $\chi^2$  minimieren, entsprechen den *Best-Fitparametern*.



**Abbildung 4.15:** Graustufen Plot von  $\chi^2(A, H_d)$  [Gl. (4.8)] für (a)  $\mathbf{k}_0 \perp \mathbf{H}$  und (b)  $\mathbf{k}_0 \parallel \mathbf{H}$ . Die helleren Bereiche verbilden geringere  $\chi^2$  Werte. Zur Berechnung von  $\chi^2$  wurden die experimentellen Daten aus Abb. 4.16 (a) und (b) benutzt.

Abbildung 4.15 zeigt einen graufarbenen Plot von  $\chi^2(A, H_d)$  für die beiden Streu-geometrien. Die zu Grunde liegenden experimentellen Streuquerschnitte sind in Abbildung 4.16 dargestellt. Die Minima in  $\chi^2(A, H_d)$  lassen sich für  $A = 10.2 \pm 2.9$  pJ/m und  $\mu_0 H_d = 0.00 \pm 0.07$  T ( $\mathbf{k}_0 \perp \mathbf{H}$ ) und  $A = 13.1 \pm 3.2$  pJ/m und  $\mu_0 H_d = 1.08 \pm 0.10$  T ( $\mathbf{k}_0 \parallel \mathbf{H}$ ) finden. Beide Werte für die Austauschkonstante  $A$  stimmen innerhalb des Fehlers mit dem Literaturwert ( $A = 12.5$  pJ/m) überein. Die Werte für das Entmagnetisierungsfeld  $H_d$  unterscheiden sich, was der unterschiedlichen Positionierung der Probe in Bezug auf die Richtung des äußeren Feldes geschuldet ist. In der senkrechten Geometrie ist das Magnetfeld in der Ebene der flachen Ribbons orientiert, was die kleine Entmagnetisierung erwarten lässt. Im Gegensatz dazu findet man für  $H_d$  einen vergleichsweise hohen Wert für den Fall der longitudinalen Streu-geometrie, in der die Richtung des äußeren Feldes senkrecht zur Probenoberfläche orientiert ist.

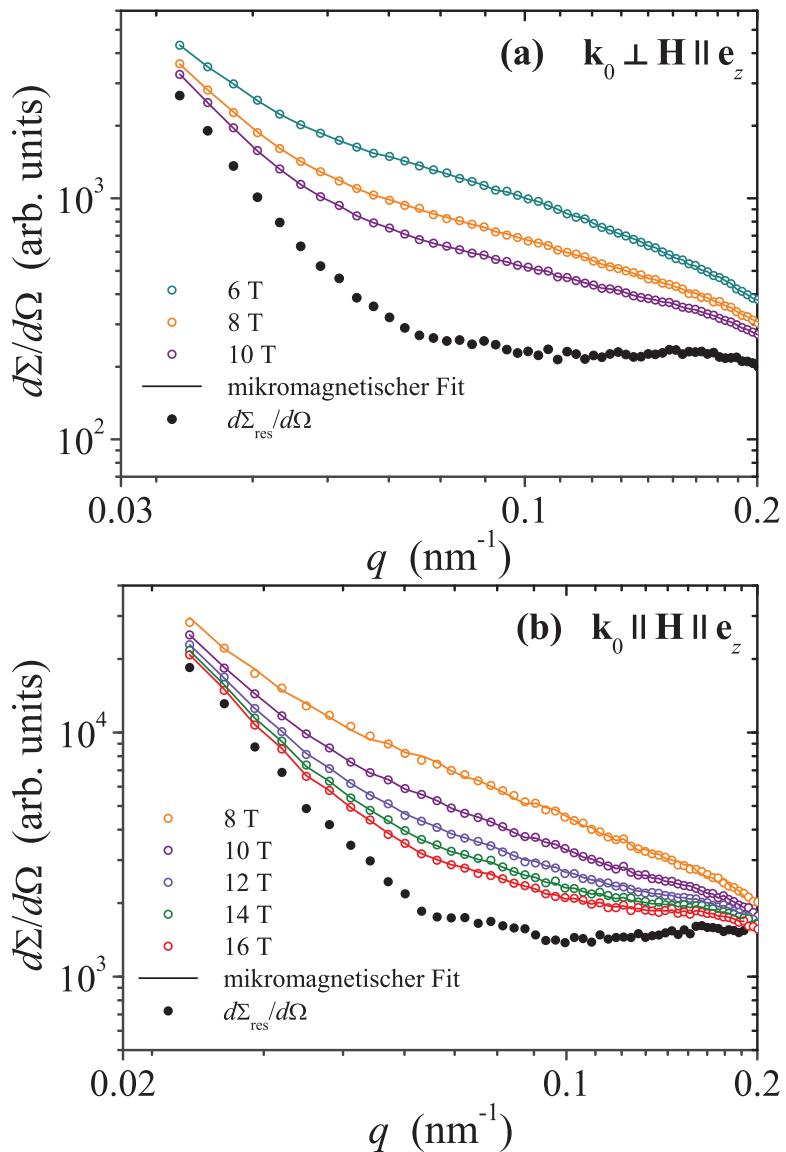
Abbildung 4.16 zeigt die Ergebnisse des Fits unter Verwendung der ermittelten Werte für  $H_d$  und des Literaturwerts für  $A = 12.5$  pJ/m. Außerdem sind die berechneten Residuen-Streuquerschnitte  $\frac{d\Sigma_{\text{res}}}{d\Omega}(q)$  gezeigt.

Es bietet sich an, die berechneten  $d\Sigma_{\text{res}}/d\Omega$  zu verwenden, um wie oben be-

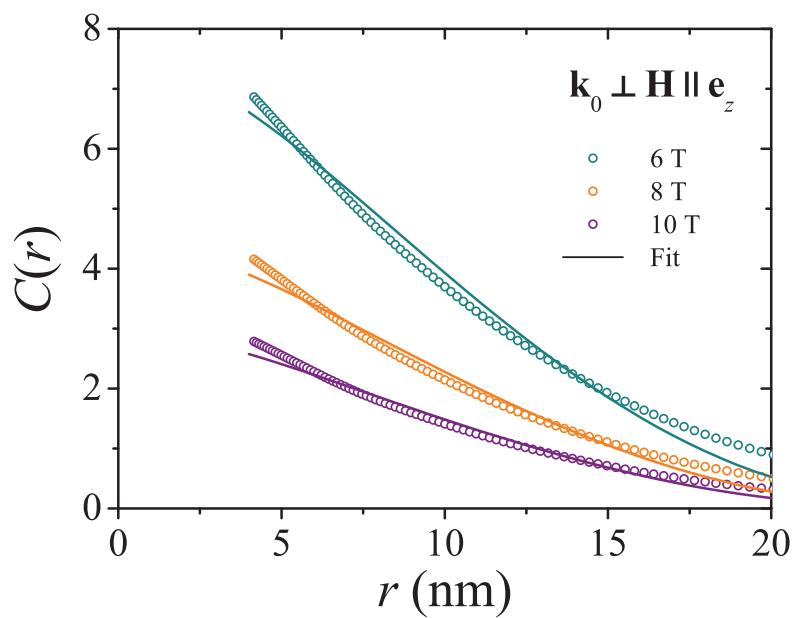
schrieben  $d\Sigma/d\Omega_M = d\Sigma/d\Omega - d\Sigma_{\text{res}}/d\Omega$  aus den experimentellen Daten zu extrahieren. Die damit (analog zu oben) berechneten Korrelationsfunktionen (siehe Abb. 4.17) unterscheiden sich qualitativ in den Absolutwerten, jedoch bleiben die daraus ermittelten Korrelationslängen, welche den Kurvenverlauf quantitativ beschreiben, nahezu unverändert und unterscheiden sich von den oben gezeigten nur um 1 – 3%. Da hierdurch keine weitere Information zu gewinnen ist, sind die mit  $d\Sigma_{\text{res}}/d\Omega$  berechneten  $l_C$  nicht gezeigt. Es bleibt jedoch festzuhalten, dass die verwendete Definition der Korrelationslänge eine robuste Methode bietet, um die räumlichen Ausdehnungen von Spinfehlorientierungen zu charakterisieren.

#### 4.3.6 Realraum-Analyse der Korrelationsfunktion

Die oben beschriebene mikromagnetische Methode stellt eine Analyse der feldabhängigen SANS Daten im reziproken Raum dar. Eine komplementäre Analyse im Realraum lässt sich mit Hilfe eines einfachen Modells und den Korrelationsfunktionen der Spinfehlorientierung  $C(r)$  durchführen. Für das in Kapitel 2 vorgestellte Modell einer sphärischen Inklusion (Radius  $R$ ) in einer anisotropiefeldfreien Matrix wurde durch Gleichung (2.65) ein geschlossener Ausdruck für  $C(r)$  angegeben. In einem globalen Fit an die in Abbildung 4.17 gezeigten  $C(r)$  Daten wurden  $K$ ,  $R$  und  $A$  bestimmt. Der Parameter  $R$ , der in diesem Modell dem Radius der sphärischen Inklusion entspricht, repräsentiert den mittleren Anisotropiefeldradius. In Anlehnung an dieses Modell lässt sich unter dem in dieser Analyse bestimmten Parameter  $R$  die durchschnittliche Ausdehnung von Bereichen mit homogenem Anisotropiefeld verstehen. Für  $R$  findet man mit  $11.9 \pm 0.2$  nm einen Wert, der sehr gut mit dem durchschnittlichen Radius der Nd-Fe-B Partikel übereinstimmt. Die Austauschkonstante ergibt sich zu  $A = 11.8 \pm 2$  pJ/m. Beide Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit den vorangegangenen Resultaten.



**Abbildung 4.16:** Azimutal gemittelter totaler SANS Streuquerschnitt  $d\Sigma/d\Omega$  des  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\text{Fe}_3\text{B}$  Nanokomposit (log-log Skala,  $T = 300\text{ K}$ ). (a)  $\mathbf{k}_0 \perp \mathbf{H}$ ; (b)  $\mathbf{k}_0 \parallel \mathbf{H}$ . (○) Experimenteller  $d\Sigma/d\Omega$  bei verschiedenen angelegten Magnetfeldern. (—) Mikromagnetischer Fit basierend auf Gl. (4.6); Die Linien verbinden die berechneten  $d\Sigma/d\Omega$  bei den entsprechenden  $q$  und  $H$  Werten. (●) Residuen-Streuquerschnitt  $d\Sigma_{\text{res}}/d\Omega$ .



**Abbildung 4.17:** (○) Korrelationsfunktion  $C(r)$  der Spinfehlorientierung bei ausgewählten externen Magnetfeldern.  $C(r)$  wurde durch direkte Fourier-Transformation des experimentellen  $d\Sigma_M/d\Omega$  mittels Gleichung (2.59) bestimmt. (—) Globaler Fit an  $d\Sigma_M/d\Omega$  gemäß Gleichung (2.65).

# Kapitel 5

## Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden mit Hilfe magnetischer Neutronenkleinwinkelstreuung (SANS) charakteristische, magnetische Längenskalen sowie intrinsische magnetische Materialparameter eines auf Nd-Fe-B basierenden Nanokomposites bestimmt. Das untersuchte Nanokomposit besteht aus einer hartmagnetischen  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  Phase, die mit einer weichmagnetischen  $\text{Fe}_3\text{B}$  Phase austauschgekoppelt ist. Die Mechanismen, die zur Koerzitivität führen sowie die zugrundeliegende Domänenstruktur in solchen austauschgekoppelten Nanokompositen gelten noch als relativ unverstanden und als eine der zentralen Herausforderungen auf diesem Forschungsgebiet [8]. Aus experimenteller Sicht stellt die magnetische SANS die einzige etablierte experimentelle Methode dar, die Zugang zur magnetischen Mikrostruktur im gesamten Probenvolumen und gleichzeitig Auflösungen im Nanometerbereich (auf den interessanten Längenskala von 1 – 100 nm) liefert. Die Aufgabe in dieser Arbeit war es, neuerlich entwickelte Konzepte zur magnetischen SANS zur Untersuchung eines austauschgekoppelten Nanokomposites anzuwenden und Aussagen über die magnetische Mikrostruktur während des Ummagnetisierungsprozesses zu treffen.

Die Proben, die in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Kiyonori Suzuki (Monash University, Melbourne, Australien) hergestellt wurden, weisen einen Volumenanteil an  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  ( $\text{Fe}_3\text{B}$ ) von 48 % (52 %) auf. Die Kristallitgrößen der beiden Phasen wurden in dieser Arbeit zum einen nach der Methode von Klug und Alexander durch Auswerten von Röntgendiffraktogrammen bestimmt, zum andern wurde die nukleare Mikrostruktur mittels Transmissionselektronenmikroskopie – HAADF-STEM,

EFTEM und DFTEM – abgebildet, was eine direkte Bestimmung der Kristallitgrößen erlaubte. In guter Übereinstimmung zwischen den beiden Methoden fanden sich die durchschnittlichen Kristallitgrößen von 22 nm ( $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ) und 29 nm ( $\text{Fe}_3\text{B}$ ). Zusätzlich zeigen die TEM-Aufnahmen eine homogene Verteilung der beiden Phasen.

Die magnetfeldabhängigen SANS-Messungen wurden bei einer Probentemperatur von  $T = 300\text{ K}$  durchgeführt. Gemessen wurde in zwei verschiedenen Streugeometrien, in denen das angelegte Feld senkrecht bzw. parallel zum einkommenden Neutronenstrahl orientiert war. Die aufgenommenen Daten zeigten eine starke Feldabhängigkeit in Bezug auf die Gesamtintensität und auf die, in der senkrechten Streugeometrie ( $\mathbf{k}_0 \perp \mathbf{H} \parallel \mathbf{e}_z$ ), sichtbaren Winkelanisotropien der 2D-Detektorbilder. Da die untersuchten Proben isotrope Mikrostrukturen aufweisen, konnten die beobachteten Anisotropien der magnetischen Streuung zugewiesen werden. Für das höchste angelegte Magnetfeld von  $\mu_0 H = 10\text{ T}$  zeigte sich ein isotropes Streubild. Bemerkenswerter Weise war die, nahe der magnetischen Sättigung mögliche,  $\sin^2 \theta$ -förmige Anisotropie, die aus dem Streubeitrag  $|\widetilde{M}_z|^2 \sin^2 \theta$  resultiert, nicht zu erkennen. Das wurde dahingehend interpretiert, dass die Streuung bei diesem Feld durch nukleare Streuung dominiert wird und  $|\widetilde{M}_z|^2$  nahe der Sättigung einen nur kleinen Streubeitrag liefert. Diese Beobachtung ist konsistent mit der Abschätzung der nuklearen und magnetischen Streukontraste,  $\Delta\rho_{\text{nuc}}^2 = 5.95 \cdot 10^{-12}\text{ \AA}^{-2}$  und  $\Delta\rho_{\text{mag}}^2 = 0.0005 \cdot 10^{-12}\text{ \AA}^{-2}$ . In letzterer Abschätzung wurde  $\Delta\rho_{\text{mag}}^2 = b_H^2(\Delta M)^2$  angenommen. Der Vergleich dieser Streukontraste zeigt, dass die beobachteten starken Feldabhängigkeiten nicht durch Sprünge in der Magnetisierung erklärbar sind.

Mit der Reduktion der Magnetfeldstärke erhöhten sich die Gesamtintensitäten und es wurden Intensitätsmaxima entlang der Richtung des äußeren Feldes sichtbar, welche den  $|\widetilde{M}_x|^2$  und  $|\widetilde{M}_y|^2 \cos^2 \theta$  Streubeiträgen zugeschrieben wurden. Diese Streuung, die aus langreichweitigen, transversalen Magnetisierungsfluktuationen resultiert, wird als Spinfehlerorientierungsstreuung bezeichnet.

Am Koerzitivfeld  $\mu_0 H_c = -0.55\text{ T}$ , bei welchem man die höchste Gesamtintensität verzeichnete, zeigte sich ein isotropes Streubild. Dies kann durch eine Mikrostruktur erklärt werden in der die durchschnittlichen Streuprofile – in diesem Fall die Magnetisierungsfluktuationen – in allen Richtungen gleich sind. Bedenkt

man, dass am Koerzitivfeld die Nettomagnetisierung verschwindet, lässt sich eine dazu passende magnetische Mikrostruktur mit vielen Domänen mit Ausdehnungen, die in etwa den Partikelgrößen entsprechen und einer statistischen Gleichverteilung bezüglich ihrer Richtung, als zu Grunde liegend annehmen. Beim weiteren Erhöhen der Magnetfeldstärke in negative Richtung war eine erneute Reduktion der Gesamtintensität festzustellen, was konsistent mit der Vorstellung ist, dass das äußere Feld die transversalen Magnetisierungsfluktuationen zunehmend unterdrückt.

In den Messungen in der longitudinalen Streugeometrie ( $\mathbf{k}_0 \parallel \mathbf{H} \parallel \mathbf{e}_z$ ) konnten, wie für texturfreie Proben aus Symmetriegründen zu erwarten ist, keine Anisotropien in den 2D-Streudaten festgestellt werden. Qualitativ zeigte sich eine Übereinstimmung in Bezug auf die Zunahme der Gesamtintensität bei Reduktion des angelegten Magnetfelds.

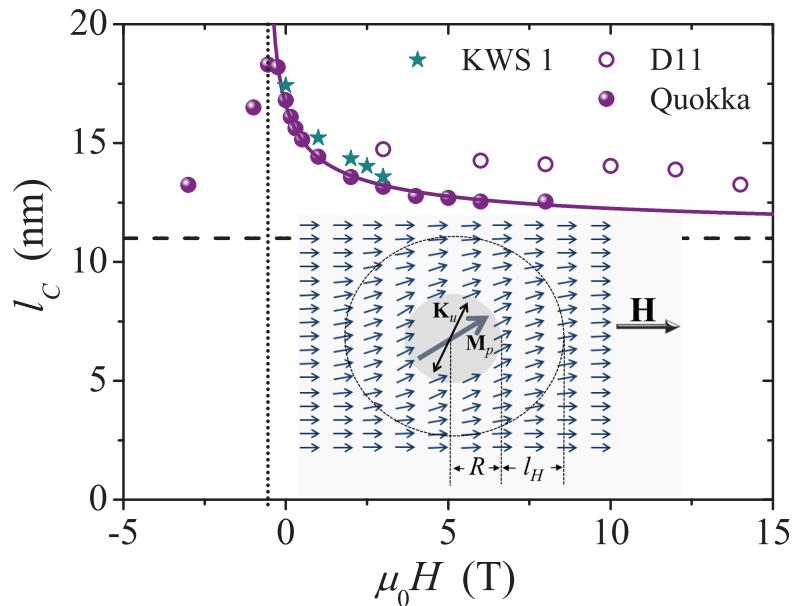
In den azimutal gemittelten Streuquerschnitten  $\frac{d\Sigma}{d\Omega}(q, H)$  verdeutlichte sich die starke Feldabhängigkeit der Streuintensität. Der maximale Anstieg wurde bei den kleinsten  $q$ -Werten festgestellt und betrug zwischen den Messungen bei  $\mu_0 H_c = -0.55$  T und 10 T mehr als zwei Größenordnungen ( $\mathbf{k}_0 \perp \mathbf{H}$ ). Die Datensätze  $\frac{d\Sigma}{d\Omega}(q, H_{\max})$  bei den jeweils höchsten Magnetfeldern  $H_{\max}$  konnten genutzt werden um die azimutal gemittelten magnetischen Streubeiträge  $\frac{d\Sigma_M}{d\Omega}(q, H) = \frac{d\Sigma}{d\Omega}(q, H) - \frac{d\Sigma}{d\Omega}(q, H_{\max})$  zu extrahieren. Die so erhaltenen magnetischen Streubeiträge blieben von der gleichen Größenordnung und wiesen auf Grund der nicht mehr enthaltenen nuklearen Streuung eine veränderte Kurvenform auf. Eine Analyse des asymptotischen Abfalls der Streuquerschnitte  $\frac{d\Sigma}{d\Omega}(q, H)$  bei großen  $q$  ergab Exponenten  $n > 4$ . Dies ist in Übereinstimmung damit, dass Streuung an kontinuierlichen Profilen ohne scharfe Grenzflächen (wie den Magnetisierungsprofilen im vorliegenden Fall) Exponenten  $n > 4$  erwarten lässt [75]. Außerdem sagt der im Verlauf dieser Arbeit verwendete mikromagnetische Ansatz konsistenterweise Exponenten für die Spinfehlorientierungsstreuung von bis zu  $n = 8$  voraus. Diese Resultate zeichneten ein übereinstimmendes Bild von dominanter Spinfehlorientierungsstreuung bei kleinen und mittleren Magnetfeldstärken.

Die Berechnung der Korrelationsfunktion der Spinfehlorientierung  $C(r)$  lieferte die Möglichkeit, die Korrelationslängen der Spinfehlorientierung  $l_C$  zu bestimmen. Sie stellen ein Maß für die Ausdehnung der Magnetisierungsinhomogenitäten dar.

Die als Funktion des angelegten Magnetfeldes ermittelten Korrelationslängen zeigten einen plateauähnlichen Verlauf bei großen Feldstärken und einen kontinuierlichen Anstieg bei kleineren Feldern bis zu einem Maximum beim Koerzitivfeld (vgl. Abb. 5.1). Durch die Modifikation einer gebräuchlichen phänomenologischen Gleichung

$$l_C(H) = \mathcal{L} + \sqrt{2A/[\mu_0 M_s(H + H^*)]}$$

konnte die Feldabhängigkeit von  $l_C$  beschrieben werden. Hierbei wurde der Parameter  $H^*$  eingeführt, welcher den Einfluss des Anisotropiefeldes sowie des magnetostatischen Feldes modellierte.



**Abbildung 5.1:** Magnetfeldabhängigkeit der Korrelationslänge der Spinfehlorientierung  $l_C$  von  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\text{Fe}_3\text{B}$ . Durchgezogene Linie: Fit an die Daten von  $l_C(H) = \mathcal{L} + \sqrt{2A/[\mu_0 M_s(H + H^*)]}$ , wobei  $\mathcal{L} = 10.9 \text{ nm}$  und  $\mu_0 H^* = +0.60 \text{ T}$  als Fitparameter dienten; die Austauschsteifigkeitskonstante  $A = 12.5 \text{ pJ/m}$  und  $\mu_0 M_s = 1.6 \text{ T}$  wurden konstant gehalten. Gestrichelte horizontale Linie: mittlerer  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  Partikelradius  $R = 11 \text{ nm}$ . Gepunktete vertikale Linie: experimentelle Koerzitivfeldstärke  $\mu_0 H_c = -0.55 \text{ T}$ . Inset: schematische Darstellung der Magnetisierung um einen  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  Partikel.

Ein Fit dieser Gleichung an  $l_C(H)$  ergab  $\mathcal{L} = 10.9 \text{ nm}$  und  $\mu_0 H^* = +0.60 \text{ T}$ ;

die Austauschsteifigkeitskonstante  $A = 12.5 \text{ pJ/m}$  und  $\mu_0 M_s = 1.6 \text{ T}$  wurden dabei konstant gehalten. Die experimentellen Korrelationslängen  $l_C$  nähern sich für große Felder dem Radius der  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  Partikel ( $R \approx 11 \text{ nm}$ ) an, womit  $\mathcal{L}$  mit  $R$  identifiziert werden kann. Dies entspricht dem in [52] gezeigten Verhalten einer hartmagnetischen Inklusion in einer magnetischen, anisotropiefeldfreien Matrix. In Anlehnung daran konnten die hartmagnetischen  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  Partikel als Ursprung der Magnetisierungsinhomogenitäten angenommen werden. Als Konsequenz daraus entsprechen die feldabhängigen Beiträge  $\sqrt{2A/[\mu_0 M_s(H + H^*)]}$  charakteristischen Längen, über welche die Spinunordnung in der weichmagnetischen Phase abklingt. Abbildung 5.1 veranschaulicht noch einmal dieses Szenario in dem angenommen wurde, dass die Magnetisierung der  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  Partikel in Richtung ihrer leichten Achsen (je nach Magnetfeld) ausgelenkt ist und somit von der durch das äußere Feld vorgegebenen Richtung abweicht. Durch die Austauschwechselwirkung wird diese Fehlorientierung in die weichmagnetische  $\text{Fe}_3\text{B}$  Phase übertragen. Für den remanenten Zustand lässt sich die Eindringtiefe der Spinunordnung in die  $\text{Fe}_3\text{B}$  Phase zu  $5 - 6 \text{ nm}$  quantifizieren.

In Anbetracht der stetig wachsenden  $l_C$  ließ sich annehmen, dass die beschriebene Auslenkung in Richtung der leichten Achsen in Form einer homogenen Rotation stattfindet. Gleichwohl ließ sich daraus vermuten, dass die von den hartmagnetischen Partikeln unbeeinflussten magnetischen Momente der weichmagnetischen  $\text{Fe}_3\text{B}$  Phase in Feldrichtung verharren; sowohl für den remanenten Zustand als auch für  $\mu_0 H = -0.25 \text{ T}$ . Diese Schlussfolgerungen sind konsistent mit Ergebnissen [109] basierend auf einer Finite Elemente Simulation eines vergleichbaren Materials, die für den remanenten Magnetisierungszustand explizit dieses Verhalten vorhersagen.

Eine homogene Rotation spiegelt sich während der Magnetisierungsumkehr in den Magnetisierungskurven  $M(H)$  als reversibler Prozess wider, weshalb die Reversibilität der Magnetisierungskurve des untersuchten Materials anhand von Demagnetisierungsremanenzen überprüft wurde. Diese zeigten reversible Prozesse bis hin zu dem auch in der magnetischen SANS angelegten Magnetfeld von  $\mu_0 H = -0.25 \text{ T}$ . Damit ließ sich folgern, dass ein wesentlicher Teil der Magnetisierungsumkehr – zumindest bis  $\mu_0 H = -0.25 \text{ T}$  – durch homogene Rotation der Magnetisierung in den  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  Partikeln stattfindet.

Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wurden mikromagnetische Ansätze verwendet, um die Neutronenstreudaten, die im Hochfeldbereich gemessen wurden, zu untersuchen. Durch einen mikromagnetischen Fit an die experimentellen Streuquerschritte wurde das effektive Entmagnetisierungsfeld  $H_d$  und die Austauschsteifigkeitskonstante  $A$  bestimmt. In dieser Auswertung wurden für die longitudinale Streugeometrie ein Wert von  $\mu_0 H_d = 1.08 \pm 0.10$  T gefunden, der auf Grund der senkrecht zum angelegten Feld positionierten, sehr flachen Probe vergleichsweise hoch ist. Für die transversale Streugeometrie fand man  $\mu_0 H_d = 0.00 \pm 0.07$  T. In dieser Geometrie ist die Probenoberfläche in Feldrichtung orientiert, was konsistenterweise niedrigere Entmagnetisierungsfelder erwarten lässt. Die Austauschsteifigkeitskonstante ergab sich zu  $A = 10.2 \pm 2.9$  pJ/m ( $\mathbf{k}_0 \perp \mathbf{H}$ ) und  $A = 13.1 \pm 3.2$  pJ/m ( $\mathbf{k}_0 \parallel \mathbf{H}$ ). Diese Werte stimmen im Rahmen der berechneten Fehler mit dem in der Literatur bisher nur als Abschätzung zu findenden Wert von  $A = 12.5$  pJ/m überein.

Durch den gefundenen geschlossenen Ausdruck in Gleichnung (2.65) für die Korrelationsfunktion

$$C(r) = \frac{KR^4}{H_i^2} \int_0^\infty \frac{J_0(qr) J_1^2(qR)}{(1 + l_H^2 q^2)^2} dq,$$

konnte eine komplementäre Analyse im Realraum, welche experimentelle Korrelationsfunktionen  $C(r)$  untersuchte, durchgeführt werden. Der dabei bestimmte Wert für die Austauschkonstante von  $A = 11.8$  pJ/m bestätigte die vorangegangenen Resultate. Diese Analyse basiert auf dem zuvor erwähnten Modell einer sphärischen, magnetischen Inklusion mit homogenem magnetischen Anisotropiefeld in einer magnetischen, anisotropiefeldfreien Matrix. Der in dieser Analyse ermittelte Radius der Inklusion  $R$  entspricht dem Anisotropiefeldradius und ergab sich zu  $R = 11.9$  m. Dieses Ergebnis untermauerte die Identifizierung des Parameters  $\mathcal{L}$  mit dem Radius der  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  Partikel.

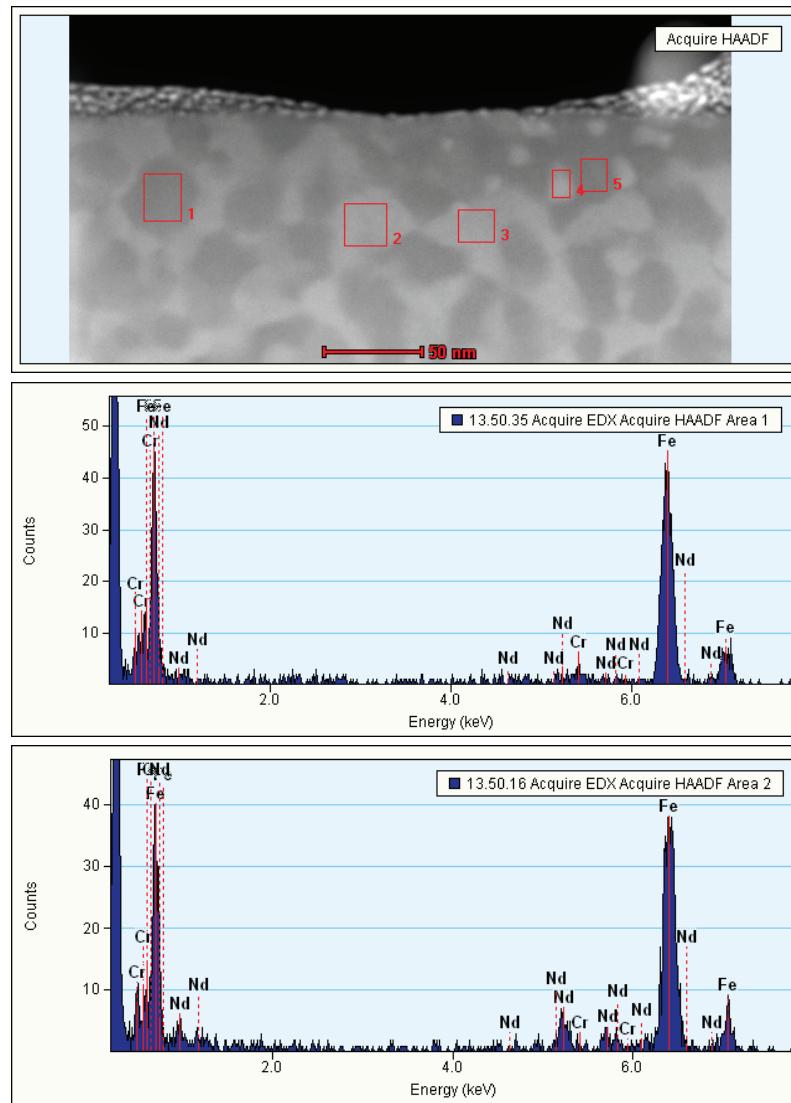
Besonders die vorgestellte Methode zur Quantifizierung der Ausdehnung der Magnetisierungsinhomogenitäten bietet in zukünftigen Experimenten verschiedene Möglichkeiten zur Untersuchung der magnetischen Mikrostruktur. Zum einen könnte bei höherer Datendichte in Bezug auf die in der magnetischen SANS gemessenen Magnetfelder derjenige Feldstärkenbereich ermittelt werden in dem eine nicht reversible Ummagnetisierung startet. Dies könnte sich in einer Veränderung (z.B.

Krümmungswechsel) des Kurvenverlaufs der feldabhängigen  $l_C$  Daten bemerkbar machen. Hier kann der Datenpunkt  $l_C(H_c)$  als Beispiel dienen, dessen Feldabhängigkeit nicht mehr durch Gleichung (4.3) beschrieben werden kann. Außerdem könnte diese Methode in einer Untersuchung einer Probenreihe angewendet werden, die gleiche Phasen aber andere Mikrostruktur (veränderte Korngrößen, andere Volumenanteile) aufweisen. Die möglicherweise durch gezielte Modifizierung der Mikrostruktur induzierten Veränderungen der makroskopischen magnetischen Materialeigenschaften (z.B. Koerzitivfeld) könnten durch Bestimmung von feldabhängigen  $l_C$  in Beziehung zu vergrößerten oder verkleinerten Magnetisierungsinhomogenitäten gebracht werden. Gerade in Hinblick auf theoretische Arbeiten an vergleichbaren Materialien, welche den Einfluss der Ausdehnung der weich- bzw. hartmagnetischen Phasen auf das Koerzitivfeld behandeln [10, 29, 33, 110, 111], könnten solche Untersuchungen experimentelle Unterstützung liefern.

Numerische Simulationen, die die magnetische Mikrostruktur von der auf Eisen basierenden Legierung NANOPERM modellieren, wurden in [112, 113] genutzt, um die Fourierkoeffizienten  $\widetilde{M}_{x,y,z}$  zu berechnen und somit 2D-Detektorstreubilder zu simulieren. Die in [114] gefunden Ergebnisse aus experimenteller magnetischer SANS an NANOPERM zeigten gute Übereinstimmung mit diesen Simulationen in Bezug auf die gemessenen Streubilder und deren Feldabhängigkeiten. Eine solche Simulation könnte die in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse untermauern und über diese Arbeit hinaus dazu dienen, die hier angewendeten Methoden zu etablieren. Da in der Literatur experimentell bestimmte Werte für die Austauschsteifigkeitskonstante  $A$  für  $\text{Fe}_3\text{B}$  nicht vorhanden sind, könnte der hier bestimmte Wert für  $A$  für eine solche Simulation hilfreich sein.

# **Anhang**

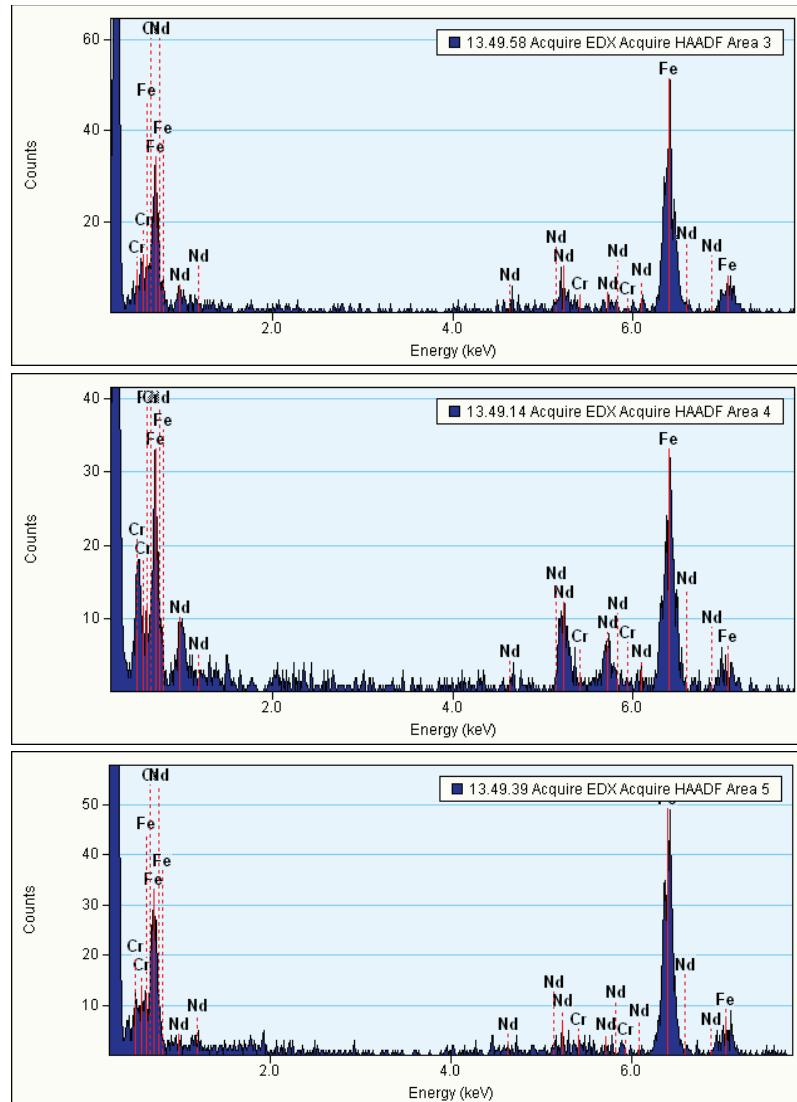
## Energiedispersiv Röntgenspektroskopie EDX



**Abbildung 2:** EDX-Analyse der im obersten Bild (STEM Aufnahme) gekennzeichneten Bereiche.

In den EDX Profilen der hellen Bereiche sind die für das Element Neodymum (Nd) charakteristischen Röntgenstrahlungen nachweisbar. In den dunklen Bereichen sind diese dagegen nicht zu erkennen. Dies ist in Übereinstimmung mit den in Ab-

schnitt 4.1 gemachten Aussagen, dass die in den STEM Aufnahmen sichtbaren hellen Bereiche der  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  Phase und die dunklen Bereiche der  $\text{Fe}_3\text{B}$  Phase zuzuordnen sind.



**Abbildung 3:** EDX-Analyse der in der STEM Aufnahme gekennzeichneten Bereiche ( vgl. oberstes Bild in Abb. 2).

# Literaturverzeichnis

- [1] O. Gutfleisch, M. A. Willard, E. Brück, C. H. Chen, S. G. Sankar und J. P. Liu, *Adv. Mater.* **23**, 821 (2011).
- [2] O. Gutfleisch, in *Lect. Notes Phys. 678 Nanoscale magnetic materials and applications*, herausgegeben von J. P. Liu, E. Fullerton, O. Gutfleisch und D. J. Sellmyer, S. 337–372, Springer, New York (2009).
- [3] T. A. Burress, *Evaluation of the 2010 Toyota Prius Hybrid Synergy Drive System*; <http://www.osti.gov/scitech/servlets/purl/1007833> (2011).
- [4] J. Kang, *General Purpose Permanent Magnet Motor Drive without Speed and Position Sensor*, Yaskawa Electric Corp., Japan, Yaskawa Application Note *WP.AFD.05.pdf* (2009).
- [5] World Wind Energy Association, <http://www.wwindea.org> World Wind Energy Association, <http://www.wwindea.org>.
- [6] See <http://www.hybridcars.com/december-2013-dashboard/>.
- [7] R. Moss, *Critical Metals in the Path towards the Decarbonisation of the EU Energy Sector*; <http://setis.ec.europa.eu/publications/jrc-setis-reports/jrc-report-critical-metals-energy-sector> (2013).
- [8] J. P. Liu, in *Lect. Notes Phys. 678 Nanoscale magnetic materials and applications*, herausgegeben von J. P. Liu, E. Fullerton, O. Gutfleisch und D. J. Sellmyer, S. 309–335, Springer, New York (2009).
- [9] R. Coehoorn, D. B. de Mooij und C. de Waard, *J. Magn. Magn. Mater.* **80**, 101 (1989).

- [10] E. F. Kneller und R. Hawig, *IEEE Trans. Magn.* **27**, 3588 (1991).
- [11] A. Manaf, R. A. Buckley und H. A. Davies, *J. Magn. Magn. Mater.* **128**, 302 (1993).
- [12] L. Withanawasam, G. Hadjipanayis und R. Krause, Enhanced remanence in isotropic Fe-rich melt-spun Nd-Fe-B ribbons, *Journal of Applied Physics* **75**(10), 6646–6648 (1994).
- [13] J. Ding, P. McCormick und R. Street, *Journal of magnetism and magnetic materials* **124**(1), 1–4 (1993).
- [14] K. O'Donnell, C. Kuhrt und J. Coey, Influence of nitrogen content on coercivity in remanence-enhanced mechanically alloyed Sm-Fe-N, *Journal of Applied Physics* **76**(10), 7068–7070 (1994).
- [15] I. Al-Omari und D. J. Sellmyer, Magnetic properties of nanostructured CoSm/FeCo films, *Physical Review B* **52**(5), 3441 (1995).
- [16] *Journal of magnetism and magnetic materials* **175**(3), 275–278 (1997).
- [17] M. Dahlgren, R. Grossinger, E. De Moraes, S. Gama, G. Mendoza, J. Liu und H. Davies, Enhancement of the Curie temperature for exchange coupled Nd-Fe-B and Pr-Fe-B magnets, *Magnetics, IEEE Transactions on* **33**(5), 3895–3897 (1997).
- [18] J. Liu, C. Luo, Y. Liu und D. Sellmyer, High energy products in rapidly annealed nanoscale Fe/Pt multilayers, *Applied physics letters* **72**(4), 483–485 (1998).
- [19] X. Rui, J. E. Shield, Z. Sun, Y. Xu und D. J. Sellmyer, In-cluster-structured exchange-coupled magnets with high energy densities, *Applied physics letters* **89**(12), 122509–122509 (2006).
- [20] H. Zeng, J. Li, J. P. Liu, Z. L. Wang und S. Sun, Exchange-coupled nano-composite magnets by nanoparticle self-assembly, *Nature* **420**(6914), 395–398 (2002).

- [21] K. Chen, Z. Jin, J. Li, G. Kennedy, Z. L. Wang, N. N. Thadhani, H. Zeng, S.-F. Cheng und J. P. Liu, Bulk nanocomposite magnets produced by dynamic shock compaction, *Journal of applied physics* **96**(2), 1276–1278 (2004).
- [22] T. Schrefl, H. Kronmüller und J. Fidler, *J. Magn. Magn. Mater.* **127**, L273 (1993).
- [23] R. Sabiryanov und S. Jaswal, Electronic structure and magnetic properties of hard/soft multilayers, *Journal of magnetism and magnetic materials* **177**, 989–990 (1998).
- [24] R. Sabiryanov und S. Jaswal, *Physical Review B* **58**(18), 12071 (1998).
- [25] H. Kronmüller, R. Fischer, M. Bachmann und T. Leineweber, Magnetization processes in small particles and nanocrystalline materials, *Journal of magnetism and magnetic materials* **203**(1), 12–17 (1999).
- [26] Z. Shan, J. Liu, V. M. Chakka, H. Zeng und J. Jiang, Energy barrier and magnetic properties of exchange-coupled hard-soft bilayer, *Magnetics, IEEE Transactions on* **38**(5), 2907–2909 (2002).
- [27] G. Asti, M. Solzi, M. Ghidini und F. M. Neri, Micromagnetic analysis of exchange-coupled hard-soft planar nanocomposites, *Physical Review B* **69**(17), 174401 (2004).
- [28] D. Wu, Q. Zhang, J. P. Liu, D. Yuan und R. Wu, First-principles prediction of enhanced magnetic anisotropy in FeCo alloys, *Applied Physics Letters* **92**(5), 052503 (2008).
- [29] R. Skomski und J. M. D. Coey, *Phys. Rev. B* **48**, 15812 (1993).
- [30] R. Alben, J. J. Becker und M. C. Chi, *J. Appl. Phys.* **49**, 1653 (1978).
- [31] G. Herzer, *IEEE Trans. Magn.* **26**, 1397 (1990).
- [32] E. C. Stoner und E. P. Wohlfarth, *Phil. Trans. Roy. Soc. London A* **240**, 599 (1948).

- [33] R. Fischer, T. Schrefl, H. Kronmüller und J. Fidler, *J. Magn. Magn. Mater.* **150**, 329 (1995).
- [34] O. Gutfleisch, Controlling the properties of high energy density permanent magnetic materials by different processing routes, *Journal of Physics D: Applied Physics* **33**(17), R157 (2000).
- [35] W. F. Brown Jr., *Rev. Mod. Phys.* **17**, 15 (1945).
- [36] W. Li, T. Ohkubo und K. Hono, Effect of post-sinter annealing on the coercivity and microstructure of Nd–Fe–B permanent magnets, *Acta Materialia* **57**(5), 1337–1346 (2009).
- [37] G. Hrkac, T. G. Woodcock, C. Freeman, A. Goncharov, J. Dean, T. Schrefl und O. Gutfleisch, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 232511 (2010).
- [38] A. Hubert und R. Schäfer, *Magnetic domains*, Bd. 21, Springer (1998).
- [39] S. Libovický, Spatial replica of ferromagnetic domains in iron-silicon alloys, *physica status solidi (a)* **12**(2), 539–547 (1972).
- [40] R. Schäfer und S. Schinnerling, Bulk domain analysis in FeSi-crystals, *Journal of magnetism and magnetic materials* **215**, 140–146 (2000).
- [41] C. G. Shull, *Rev. Mod. Phys.* **67**, 753 (1995).
- [42] A. Heinemann, H. Hermann, A. Wiedenmann, N. Mattern und K. Wetzig, *J. Appl. Cryst.* **33**, 1386 (2000).
- [43] S. Disch, E. Wetterskog, R. P. Hermann, A. Wiedenmann, U. Vainio, G. Salazar-Alvarez, L. Bergström und T. Brückel, *New J. Phys.* **14**, 013025 (2012).
- [44] O. Halpern und M. H. Johnson, *Phys. Rev.* **55**, 898 (1939).
- [45] A. Günther, J.-P. Bick, P. Szary, D. Honecker, C. Dewhurst, U. Keiderling, A. Feoktystov, A. Tschöpe, R. Birringer und A. Michels, Magnetic field dependent small-angle neutron scattering on a Co nanorod array: evidence for intraparticle spin misalignment, *J. Appl. Crystallogr.* **47**, in press (2014).

- [46] J. Weissmüller, A. Michels, J. G. Barker, A. Wiedenmann, U. Erb und R. D. Shull, *Phys. Rev. B* **63**, 214414 (2001).
- [47] W. F. Brown Jr., *Phys. Rev.* **58**, 736 (1940).
- [48] H. Kronmüller, in *Moderne Probleme der Metallphysik*, herausgegeben von A. Seeger, Bd. 2, S. 24–156 (in german), Springer-Verlag, Berlin (1966).
- [49] H. Kronmüller und M. Fähnle, *Micromagnetism and the Microstructure of Ferromagnetic Solids*, Cambridge University Press, Cambridge (2003).
- [50] F. Doebrich, J. Kohlbrecher, M. Sharp, H. Eckerlebe, R. Birringer und A. Michels, *Phys. Rev. B* **85**, 094411 (2012).
- [51] J. Weissmüller, A. Michels, D. Michels, A. Wiedenmann, C. E. Krill III, H. M. Sauer und R. Birringer, *Phys. Rev. B* **69**, 054402 (2004).
- [52] A. Michels, *Phys. Rev. B* **82**, 024433 (2010).
- [53] A. Michels, D. Honecker, F. Döbrich, C. D. Dewhurst, K. Suzuki und A. Heinemann, *Phys. Rev. B* **85**, 184417 (2012).
- [54] F. Döbrich, M. Elmas, A. Ferdinand, J. Markmann, M. Sharp, H. Eckerlebe, J. Kohlbrecher, R. Birringer und A. Michels, *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 156003 (2009).
- [55] A. Michels und J. Weissmüller, *Rep. Prog. Phys.* **71**, 066501 (2008).
- [56] A. Michels, C. Vecchini, O. Moze, K. Suzuki, P. K. Pranzas, J. Kohlbrecher und J. Weissmüller, *Phys. Rev. B* **74**, 134407 (2006).
- [57] A. Michels, R. N. Viswanath, J. G. Barker, R. Birringer und J. Weissmüller, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 267204 (2003).
- [58] G. L. Squires, *Introduction to the Theory of Thermal Neutron Scattering*, Dover Publications, New York (1978).

- [59] J. Rossat-Mignod, in *Methods of Experimental Physics–Neutron Scattering*, herausgegeben von K. Sköld und D. L. Price, Bd. 23–Part C, S. 69–157, Academic Press, Orlando (1987).
- [60] S. W. Lovesey, *Theory of Neutron Scattering from Condensed Matter*, Bd. II, Clarendon Press, Oxford (1984).
- [61] W. G. Williams, *Polarized Neutrons*, Clarendon Press, Oxford (1988).
- [62] L. Landau und E. Lifshitz, *Quantum Mechanics*, Pergamon Press, Oxford (1965).
- [63] G. Jeffrey, in *AIP 50th Anniversary Physics Vade Mecum*, herausgegeben von H. Anderson, S. 134, American Institute of Physics, New York (1981).
- [64] T. Fließbach und H. Walliser, *Arbeitsb. z. theor. Phys.*, Spektrum Verlag (1912).
- [65] See <http://www.ncnr.nist.gov/resources/sldcalc.html>.
- [66] R. M. Moon, T. Riste und W. C. Koehler, *Phys. Rev.* **181**, 920 (1969).
- [67] M. Blume, *Phys. Rev.* **130**, 1670 (1963).
- [68] S. V. Maleyev, *Sov. Phys. JETP* **13**, 860 (1961).
- [69] Y. A. Izyumov und S. V. Maleyev, *Sov. Phys. JETP* **14**, 1168 (1962).
- [70] G. E. Bacon, *Neutron Diffraction*, Clarendon Press, Oxford (1955).
- [71] S. V. Grigoriev, D. Chernyshov, V. A. Dyadkin, V. Dmitriev, S. V. Maleyev, E. V. Moskvin, D. Menzel, J. Schoenes und H. Eckerlebe, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 037204 (2009).
- [72] S. Grigoriev, N. M. Potapova, S.-A. Siegfried, V. A. Dyadkin, E. Moskvin, V. Dmitriev, D. Menzel, C. D. Dewhurst, D. Chernyshov, R. A. Sadykov, L. N. Fomicheva und A. Tsvyashchenko, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 207201 (2013).
- [73] S. Maleyev, *Physica B* **345**, 119 (2004).

- [74] D. Honecker, A. Ferdinand, F. Döbrich, C. D. Dewhurst, A. Wiedenmann, C. Gómez-Polo, K. Suzuki und A. Michels, *Eur. Phys. J. B* **76**, 209–213 (2010).
- [75] O. Glatter und O. Kratky (editors), *Small-Angle X-ray Scattering*, Academic Press, London (1982).
- [76] D. I. Svergun und M. H. J. Koch, *Rep. Prog. Phys.* **66**, 1735 (2003).
- [77] W. Heisenberg, *Zeitschr. f. Phys.* **49**, 619 (1928).
- [78] A. Aharoni, *Introduction to the Theory of Ferromagnetism*, Clarendon Press, Oxford, 2nd Aufl. (1996).
- [79] W. F. Brown Jr., *Micromagnetics*, Interscience Publishers, New York (1963).
- [80] C. Kittel, *Rev. Mod. Phys.* **21**, 541 (1949).
- [81] D. Honecker und A. Michels, *Phys. Rev. B* **87**, 224426 (2013).
- [82] J. Weissmüller, R. D. McMichael, A. Michels und R. D. Shull, *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* **104**, 261 (1999).
- [83] R. Bracewell, *Fourier Transform and Its Applications*, McGraw-Hill Inc., New York (1980).
- [84] A. Michels und J.-P. Bick, *J. Appl. Crystal.* **46**, 10E508 (2013).
- [85] R. Cahn und A. Greer, *Physical Metallurgy*, Elsevier Science Publishers B.V., North-Holland (1983).
- [86] J. C. Shih, A. J. Saldanha, K. Suzuki, T. Shoji, A. Kato und S. Tajima, *J. Appl. Phys.* **99**, 08B505 (2006).
- [87] K. Suzuki, J. Cadogan und K. Aoki, *J. Magn. Magn. Mater.* **226-230**, 1481 (2001).
- [88] K. Suzuki, J. M. Cadogan, M. Uehara, S. Hirosawa und H. Kanekiyo, *Scripta mater.* **85**(8) (1999).
- [89] G. Herzer, *Scripta metall. mater.* **33**, 1741 (1995).

- [90] T. Schrefl und J. Fidler, *IEEE Trans. Magn.* **35**(5), 3223 (1999).
- [91] W. Coene, F. Hakkens, R. Coehoorn, D. de Mooij und C. de Waard, *J. Magn. Magn. Mater.* **96**, 189 (1991).
- [92] M. Sagawa, S. Fujimura, H. Yamamoto, Y. Matsuura und S. Hirosawa, *J. Appl. Phys.* **57**, 4094 (1985).
- [93] R. Skomski, *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, R841 (2003).
- [94] F. Matsumoto, H. Sakamoto, M. Komiya und M. Fujikura, *J. Appl. Phys.* **63**, 3507 (1988).
- [95] J. Bauer, M. Seeger und H. Kronmüller, *J. Appl. Phys.* **80**, 1667 (1996).
- [96] G. Clemente, J. Keem und J. Bradley, *J. Appl. Phys.* **64**, 5299 (1988).
- [97] See <http://www.knmf.kit.edu/519.php>.
- [98] R. Egerton, *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*, Springer Science + Business Media, New York (1996).
- [99] F. Hofer und P. Warbichler, *EFTEM elemental mapping in materials science. In: Transmission Electron Energy Loss Spectrometry in Materials Science and the EELS Atlas*, Wiley-VCH, Berlin (2004).
- [100] F. Hofer, P. Warbichler und W. Grogger, *Ultramicroscopy* **59**, 15 (1995).
- [101] D. E. Jesson und S. Pennycook, *Proceedings: Mathematical and Physical Sciences* **449**, 273 (1995).
- [102] M. Mulisch und U. Welsch, *Romeis - Mikroskopische Technik*, Springer Science + Business Media, New York (2010).
- [103] H. P. Klug und L. E. Alexander, *X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*, Wiley, New York (1974), chapter 9.
- [104] J. Markmann, V. Yamakov und J. Weissmüller, *Scripta mater.* **59**, 15 (2008).

- [105] D. Emendörfer und K. Höcker, *Theorie der Kernreaktoren*, Wissenschaftsverlag (1982).
- [106] C. J. Glinka, J. G. Barker, B. Hammouda, S. Krueger, J. J. Moyer und W. J. Orts, *J. Appl. Cryst.* **31**, 430 (1998).
- [107] B. E. Warren, *X-Ray Diffraction*, Dover Publications, New York (1990).
- [108] C. E. Krill und R. Birringer, *Philos. Mag. A* **77**, 621 (1998).
- [109] J. Fidler und T. Schrefl, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **33**, R135 (2000).
- [110] T. Schrefl, R. Fischer, J. Fidler und H. Kronmüller, *J. Appl. Phys.* **76**, 7053 (1994).
- [111] R. Fischer, T. Schrefl, H. Kronmüller und J. Fidler, *J. Magn. Magn. Mater.* **153**, 35 (1996).
- [112] S. Erokhin, D. Berkov, N. Gorn und A. Michels, *Phys. Rev. B* **85**, 134418 (2012).
- [113] A. Michels, S. Erokhin, D. Berkov und N. Gorn, *J. Magn. Magn. Mater.* **350**, 55–68 (2014).
- [114] D. Honecker, C. Dewhurst, K. Suzuki, S. Erokhin und A. Michels, *Phys. Rev. B* **88**, 094428 (2013).

## Publikationen

- ★ J.-P. Bick, K. Suzuki, E.P. Gilbert, E.M. Forgan, R. Schweins, P. Lindner, C. Kübel, and A. Michels, Exchange-stiffness constant of a Nd-Fe-B based nanocomposite determined by magnetic neutron scattering, *Appl. Phys. Lett.* **103**, 122402 (2013). doi: 10.1063/1.4821453
- ★ J.-P. Bick, D. Honecker, F. Döbrich, K. Suzuki, E.P. Gilbert, H. Frielinghaus, J. Kohlbrecher, J. Gavilano, E.M. Forgan, R. Schweins, P. Lindner, R. Birringer, and A. Michels, Magnetization reversal in Nd-Fe-B based nanocomposites as seen by magnetic small-angle neutron scattering, *Appl. Phys. Lett.* **102**, 022415 (2013). doi: 10.1063/1.4776708
- ★ A. Michels and J.-P. Bick, Autocorrelation function of the spin misalignment in magnetic SANS: application to nanocrystalline metals, *J. Appl. Crystallogr.* **46**, 788-790 (2013). doi: 10.1107/S0021889813005402
- A. Günther, J.-P. Bick, P. Szary, D. Honecker, C.D. Dewhurst, U. Keiderling, A.V. Feoktystov, A. Tschöpe, R. Birringer, and A. Michels, Magnetic field dependent small-angle neutron scattering on a Co nanorod array: evidence for intraparticle spin misalignment, *J. Appl. Crystallogr.* **47**, in press (2014)
- A. Michels, J.-P. Bick, R. Birringer, A. Ferdinand, J. Baller, R. Sanctuary, S. Philippi, D. Lott, S. Balog, E. Rotenberg, G. Kaindl, and K.M. Döbrich, Influence of crystallite size and temperature on the antiferromagnetic helices of terbium and holmium metal, *Phys. Rev. B* **83**, 224415 (2011). doi: 10.1103/PhysRevB.83.224415

Die mit ★ gekennzeichneten Publikationen stehen in direktem Zusammenhang mit dieser Arbeit.

# Danksagung

An erster Stelle gilt mein Dank Herrn Priv. Doz. Dr. Andreas Michels für die optimale Betreuung dieser Arbeit und die immerwährende Hilfsbereitschaft bei Problemen aller Art, stets mit Rat und Tat zur Seite stehend.

Allen Lektoren meiner Arbeit danke ich für die vielen hilfreichen Anregungen und Verbesserungsvorschläge.

Ganz besonders möchte ich allen Kollaboratoren danken: Prof. Dr. Kionori Suzuki von der *Monash University* in Melbourne, nicht nur für die Probensynthese sondern auch für sein persönliches Engagement in den gemeinsamen Messzeiten; Prof. Dr. Edward M. Forgan von der *University of Birmingham* für die Bereitstellung des 17 T Magneten und seine große Hilfe bei der Messzeit am D11 (ILL); Prof. Dr. Rainer Birringer von der *Universität des Saarlandes* und dessen Arbeitsgruppenmitgliedern für Bereitstellung der lehrstuhleigenen Instrumente.

Ich danke allen Instrumentverantwortlichen für die besonders gute Zusammenarbeit: Christian Kübel (KIT), Elliot P. Gilbert (ANSTO), Henrich Frielinghaus (FRM2), Ralf Schweins und Peter Lindner (ILL), Joachim Kohlbrecher und Jorge Gavilano (PSI).

Dem *Fonds National de la Recherche* danke ich für die finanzielle Unterstützung die ich durch mein *AFR*-Stipendium erhalten habe.

Großen Dank möchte ich den Mitgliedern des Prüfungskomitees aussprechen: Priv. Doz. Dr. Andreas Michels, Priv. Doz. Dr. Oleg Petracic (Forschungszentrum Jülich), Prof. Dr. Rainer Birringer, Prof. Dr. Susanne Siebentritt und Prof. Dr. Roland Sanctuary (Universität Luxemburg).

Auch bedanke ich mich bei allen Arbeitsgruppenmitgliedern für die stetige Hilfsbereitschaft, das ausgesprochen tolle und wertvolle Arbeitsklima.

Ich bedanke mich bei meinen ehemaligen Arbeitskollegen aus Saarbrücken, die mir ohne Wenn und Aber ihre Instrumente und ihr Know How zur Verfügung gestellt

haben ( ICH HABE FEUER GEMACHT!!! uppps die Abfalltonne brennt HILFE!!!!!!!).

Außerdem bedanke ich mich bei all meinen Freunden für die tolle Zeit mit ihnen, die mich vom Uni-Alltag ablenkt und mich auf andere Gedanken bringt.

Großer Dank geht an meine Familie, ohne die mein Studium niemals möglich gewesen wäre: Meiner Mama Monika und meinem Papa Klaus, die mich in allen Lebenslagen mehr als nur unterstützen. Meinen Geschwistern und allen andern Familienmitgliedern dafür, dass sie immer auf mich gebaut haben und ich auf sie bauen konnte.

Sehr hohen Anteil am erfolgreichen Abschließen meiner Dissertation, hat meine Frau Heike. Sie ist nicht nur Rückhalt und Sicherheit in jenen Stunden in denen Verzweiflung nicht weit weg ist, sie ist auch Motivation und Lebenssinn den es braucht diesen Weg bis zum Ende durchzuhalten. Mein Schatz ich liebe Dich.