

Untersuchung der magnetischen Eigenschaften der
Legierungsreihe $\text{Fe}_{89-x}\text{Mn}_{11}\text{Al}_x$ ($2 \leq x \leq 40$)

- Röntgenbeugungs-, Mößbauereffekt- und Magnetisierungsmessungen -

Von der Gemeinsamen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina

zu Braunschweig

zur Erlangung des Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

genehmigte

Dissertation

von

Heiko Bremers

aus Stuttgart

Die Deutsche Bibliothek - CIP-Einheitsaufnahme

Bremers, Heiko

Untersuchung der magnetischen Eigenschaften der Legierungsreihe $\text{Fe}_{89-x}\text{Mn}_{11}\text{Al}_x$ ($2 \leq x \leq 40$): Röntgenbeugungs-, Mößbauereffekt- und Magnetisierungsmessungen / von Heiko Bremers. - Clausthal-Zellerfeld : Papierflieger, 1999

Zugl.: Braunschweig, Techn. Univ., Diss, 1998

ISBN 3-89720-242-5

1. Referent: Prof. Dr. J. Hesse
2. Referent: Prof. Dr. H. Neuhäuser
eingereicht am: 27.08.1998
Disputation am: 11.11.1998
Druckjahr: 1999

© PAPIERFLIEGER, Clausthal-Zellerfeld, 1999
Telemannstraße 1 · 38678 Clausthal-Zellerfeld
Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages
ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem
Wege (Fotokopie, Mikroskopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 1999

ISBN 3-89720-242-5

VORABVERÖFFENTLICHUNGEN DER DISSERTATION

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Naturwissenschaftlichen Fakultät, vertreten durch den Betreuer der Arbeit, in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht:

Publikationen:

- H. BREMERS, M. FRICKE AND J. HESSE
Structure and magnetic properties of FeMnAl alloys investigated by Mössbauer spectroscopy and X-ray diffraction Hyperfine Interaction 94 (1994) 1855-1859
- H. BREMERS, CH. JARMS, J. HESSE, S.C. CHADJIVASILIOU, K.G. EFTHIMIADIS AND I.A. TSOUKALAS
Magnetic properties of Fe-Mn-Al alloys
Journal of Magnetism and Magnetic Materials 140-144 (1995) 63-64
- H. BREMERS, CH. JARMS AND J. HESSE
Mössbauer spectra of $Fe_{89-x}Mn_{11}Al_x$ and their description in a local model
Proceedings of ICAME96 (1997)
- K.G. EFTHIMIADIS, S.C. CHADJIVASILIOU, K.G. MELIDIS, I.A. TSOUKALAS, H. BREMERS, S. THAMM AND J. HESSE
On the influence of Al on the magnetic ground state of 3d ferromagnetic alloys
Journal of Magnetism and Magnetic Materials 162 (1996) 259-264
- I.M. KYPRIANIDIS, C.A. ACHILLEOS, I.A. TSOUKALAS, H. BREMERS AND J. HESSE
Magnetic phase transitions in FeCrBSi alloys Journal of Magnetism and Magnetic Materials 161 (1996) 203-208

Tagungsbeiträge:

- H. BREMERS, M. FRICKE AND J. HESSE
Structure and magnetic properties of $(Fe_{0.88}Mn_{0.12})_{1-x}Al_x$ alloys investigated by Mössbauer spectroscopy and X-ray diffraction
13th general conference of the condensed matter division of the European Physical Society, Regensburg 1993
- H. BREMERS, CH. JARMS, J. HESSE, S.C. CHADJIVASILIOU, K.G. EFTHIMIADIS AND I.A. TSOUKALAS
Magnetische Eigenschaften von Fe-Mn-Al Legierungen
Frühjahrstagung Festkörperphysik der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Münster 1994

- H. BREMERS, CH. JARMS, J. HESSE, S.C. CHADJIVASILIOU, K.G. EFTHIMIADIS AND I.A. TSOUKALAS
Magnetic properties of Fe-Mn-Al alloys
International conference on magnetism, Warschau 1994
- K.G. EFTHIMIADIS, S.C. CHADJIVASILOU, I.A. TSOUKALAS, S. THAMM, H. BREMERS AND J. HESSE
Magnetic properties of Fe-Co-Ni-Al alloys International conference on magnetism, Warschau 1994
- H. BREMERS, CH. JARMS AND J. HESSE
Mössbauer spectra of $Fe_{89-x}Mn_{11}Al_x$ and their description in a local model
International conference on the application of the mössbauer effect, Rimini 1995
- H. BREMERS, S. CHADJIVASILIOU, K.G. EFTHIMIADIS UND J. HESSE
Magnetismus von FeMnAl-Legierungen bei hohen Aluminiumkonzentrationen
Frühjahrstagung Festkörperphysik der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Regensburg 1996
- H. BREMERS, J. HESSE, H. AHLERS, UND J. SIEVERT
Metamagnetismus in Fe-Mn-Al Legierungen
Frühjahrstagung Festkörperphysik der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Münster 1997
- T. GIRCHARDT, O. HUPE, H. BREMERS UND J. HESSE
Temperatureffekte bei Mössbauer-Messungen in hochfrequenten Magnetfeldern an FeCuNbB
Frühjahrstagung Festkörperphysik der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Münster 1997
- O. HUPE, H. BREMERS, J. HESSE, A. AFANAS'EV UND M. CHUEV
Untersuchungen zur Interface-Schicht zwischen n-Fe und amorpher Matrix in Fe-CuNbB
Frühjahrstagung Festkörperphysik der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Regensburg 1998
- D. BAABE, H.-H. KLAUSS, M. HILLBERG, J. KLENKE, F.J. LITTERST, H. BREMERS, H. WALF, M. FRICKE UND J. HESSE
Mössbauerspektroskopische Untersuchungen an dem reentrant Spinglas $(Fe_{0.65}Ni_{0.35})_{1-x}Mn_x$
Frühjahrstagung Festkörperphysik der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Regensburg 1998

Danksagung

Bei der Erstellung einer Doktorarbeit ist man eingebunden in ein wissenschaftliches Umfeld, das einem erlaubt, wissenschaftliche Erkenntnisse zu sammeln. Wenn neben diesem wissenschaftlichen Aspekt auch die menschliche Atmosphäre stimmt, so macht es Spaß in diesem Umfeld zu arbeiten. Da beides in hohem Maße während meiner Doktorandenzeit erfüllt war, gebührt mein Dank allen Mitgliedern des Instituts für Metallphysik und Nukleare Festkörperphysik der TU Braunschweig.

Besonders herzlich bedanken möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. J. Hesse für die wissenschaftliche und menschliche Betreuung. Seine ständige Diskussionsbereitschaft, sowie seine Erfahrungen und Ideen haben wesentlich den Fortgang dieser Arbeit unterstützt.

Weiterhin gilt mein Dank dem Vorstand des Instituts für Metallphysik und Nukleare Festkörperphysik, den Herren Prof. Dr. J. Litterst, Prof. Dr. H. Neuhäuser und Prof. Dr. J. Hesse, für die freundliche Unterstützung in allen meinen Aufgaben.

Ein Teil der Messungen wurde im Labor für Magnetische Meßtechnik der Physikalisch Technischen Bundesanstalt (PTB) in Braunschweig durchgeführt. Hier sei den Herren Dr. J. Sievert und Dipl. Phys. H. Ahlers für ihre Hilfe und die unkomplizierte Bereitstellung des SQUID-Magnetometers gedankt.

Ein weiterer Teil der Experimente dieser Arbeit ist im Rahmen einer Internationalen Zusammenarbeit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. J. Hesse mit der Aristotle University of Thessaloniki in Griechenland, dort Prof. Dr. I.A. Tsoukalas, durchgeführt worden. In drei mehrwöchigen Aufenthalten sind die Hochtemperatur-Magnetisierungsmessungen und Mikrosondenmessungen zustande gekommen. Neben der fachlichen Arbeit habe ich dort auch die griechische Lebensart kennenlernen dürfen. Dafür möchte ich mich ganz herzlich bei den Herren Dr. K. Efthimiadis und Prof. Dr. S. Chadjivasiliou bedanken, die ihre Freizeit geopfert haben, um mir die Sehenswürdigkeiten von Thessaloniki und Umgebung zu zeigen.

Die chemische Analyse der hergestellten Legierungen wurde dankenswerterweise und fächerübergreifend von Herrn Prof. Dr. D. Zachmann vom Institut für Geowissenschaften der TU übernommen.

Für die fast unterbrechungsfreie Versorgung mit flüssigem Helium möchte ich Herrn M. Kubetzko danken. Dank seines Einsatzes war es möglich, so viele Tieftemperaturmessungen durchzuführen.

Herrn Prof. Dr. W. Kleemann von der Universität Duisburg möchte ich danken für die

Unterstützung bei der Diskussion von metamagnetischen Eigenschaften.

Auch Herrn Prof. Dr. J. Schönes und Herrn T. Lampe vom Institut für Halbleiterphysik und Optik möchte ich herzlich für die Unterstützung bei der Herstellung der Mößbauer-Absorber danken. Letzterer hat in mühevoller Handarbeit aus den gesägten Scheiben von 1 mm Dicke die Mößbauer-Absorber von nur noch 20 bis 40 μm Dicke gefertigt.

Danken möchte ich ebenfalls der Instituts-Werkstatt unter der Leitung von Herrn Mstr. A. Ellermann, die unzählige Male die großen und kleinen mechanischen Probleme, die immer wieder auftauchten, unbürokratisch und effektiv gelöst hat. Die Herstellung der Proben mit der Induktionsschmelzanlage lag im wesentlichen in den Händen von Frau B. Brust, dafür gebührt ihr mein Dank.

Bedanken möchte ich mich natürlich auch bei der gesamten Arbeitsgruppe, die ständig zu fachlicher Diskussion zur Verfügung stand. Besonders hervorheben möchte ich Herrn Dr. Michael Fricke, der mich in die Geheimnisse der Mößbauer-Spektroskopie eingewiesen hat, sowie Herrn Dr. Stefan Thamm, Herrn Oliver Hupe und Frau Sabine Pütter, die mich, neben der fachlichen Diskussion, bei den vielen kleinen Rückschlägen, die eine Experimentalarbeit mit sich bringt, immer wieder aufgerichtet haben. Aber auch den übrigen ehemaligen und derzeitigen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Frau Claudia Fischer, Frau Dr. Gabriele Hampel und Frau Kerstin Schwalenberg und den Herren Thomas Girhardt, Dr. Thomas Graf, Henry Hartung, Christian Jarms, Michael Schrader-Bölsche und Dirk Ullmann sei für das sehr angenehme Arbeitsklima und die täglichen Diskussionen gedankt.

Ein besonderer Dank gilt meinen Eltern für die Möglichkeit zum Studium sowie meiner Frau dafür, daß sie meine abend- und wochenendlichen Ausflüge ins Institut mit Fassung getragen hat. Auch hat sie besondere Geduld während der Anfertigung dieser Arbeit gezeigt und mich beim Korrekturlesen sehr unterstützt. Meinem Sohn Eike schließlich möchte ich dafür danken, daß er schon so früh gelernt hat, die Nächte durchzuschlafen, so daß ich nicht allzu müde für die Forschung war.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Proben	3
2.1. Probenherstellung	3
3. Röntgenmessungen	7
3.1. Theoretische Vorbetrachtungen	8
3.2. Bestimmung des Ordnungsgrades	9
3.2.1. Strukturen der Legierungen	9
3.2.2. Bestimmung des Strukturfaktors	10
3.3. Berechnung der Reflexintensitäten	12
3.4. Verwendete Meßanordnung	13
3.5. Bestimmung der Gitterstruktur	15
4. Magnetisierungsmessungen	25
4.1. Das Meßprinzip des SQUIDs	25
4.1.1. Die Laborsuszeptibilität	26
4.2. Das Meßprinzip des Foner-Magnetometers	27
4.3. Tieftemperaturmessungen	27
4.3.1. Magnetisierungsmessungen an $\text{Fe}_{69}\text{Mn}_{11}\text{Al}_{20}$	31
4.3.2. Magnetisierungsmessungen an $\text{Fe}_{62}\text{Mn}_{11}\text{Al}_{27}$	31
4.3.3. Magnetisierungsmessungen an $\text{Fe}_{59}\text{Mn}_{11}\text{Al}_{30}$	37
4.4. Hochtemperaturmessungen	44
5. Der Mößbauereffekt	53
5.1. Grundlagen der Mößbauereffekt - Spektrometrie	53
5.1.1. Der Mößbauereffekt	53
5.1.2. Die Hyperfeinwechselwirkungen	55
5.2. Auswertung der Mößbauermessungen und Diskussion	61
5.2.1. Bestimmung der effektiven Dicke der Proben	62
5.2.2. Tieftemperatur Mößbauermessungen	65
5.3. Ein Modell zur Beschreibung von Nächste-Nachbareinflüssen	91

6. Klassifizierung magnetischer Eigenschaften des untersuchten Legierungssystems	99
6.1. Vergleich Mößbauermessungen mit Magnetisierungsmessungen	99
6.2. Lokalisierter oder itineranter Magnetismus	105
7. Zusammenfassung	113
A. Anhang	117
A.1. Magnetische Einheiten (cgs und SI)	117
A.2. Verwendete Symbole und Konstanten	119

1. Einleitung

Das Legierungssystem FeMnAl ist ein schon lange im Interesse der Technologie und Forschung stehendes System. Bereits im Zweiten Weltkrieg ist es, wie Heger [21] berichtet, aufgrund seiner Korrosionsbeständigkeit und guten Duktilität als Edlestahlersatz untersucht worden. Auch die strukturellen Eigenschaften sind schon lange bekannt. Bereits 1977 hat Chakrabarti [10] ein Nichtgleichgewichts-Phasendiagramm für das Legierungssystem erstellt, wobei die untersuchten Proben von 1000°C abgeschreckt wurden. Theoretische Berechnungen zum Phasendiagramm bei verschiedenen Temperaturen finden sich bei Xingjun und Shiming [58]. Ausgehend von dem binären System AlMn, in dem 1984 Quasikristalle von Shechtman et al. [44] entdeckt wurden, sind eine ganze Reihe von Untersuchungen im eisenarmen Bereich des Legierungssystems durchgeführt worden [16], [51], [12], [32], [34], [36], [50], [35], [53], [59], [13], [24], [54], [55].

Im eisenreichen Teil des Legierungssystems standen häufig Ordnungsphänomene im Zentrum des Interesses [57], [3], [41], [37], [60], [42], [31]. Wie schon das binäre Legierungssystem FeAl, zeigt auch das ternäre System FeMnAl die Tendenz zur Ausbildung von Ordnung.

Bisher wenig beachtet wurden die magnetischen Eigenschaften dieses Legierungssystems. Daher soll ein Ziel dieser Arbeit sein, mit verschiedenen, in ihren Aussagen einander ergänzenden Methoden, die magnetischen Eigenschaften des Legierungssystems zu beleuchten. Da es sinnvoll erscheint, insbesondere im Hinblick auf eine spätere Auswertung, eine systematische Variation der Probenzusammensetzung vorzunehmen, haben wir uns entschlossen, einen Schnitt durch das ternäre Phasendiagramm zu legen. Da in unserer Arbeitsgruppe bereits Untersuchungen am binären Legierungssystem FeMn durchgeführt wurden und es dort eine untersuchte Probe mit 11 At% Mangan gab, haben wir uns für die Legierungsreihe $\text{Fe}_{89-x}\text{Mn}_{11}\text{Al}_x$ entschieden.

In einem ersten Schritt müssen dazu geeignete Proben hergestellt und analysiert werden. Das erste Kapitel enthält einen kurzen Bericht über die Probenherstellung und die Analyse der Konzentrationen. Daran anschließend erfolgt eine Charakterisierung der Proben mit Röntgenbeugung. Dort wird die Gitterstruktur, die Gitterkonstante und gegebenenfalls eine auftretende Ordnung bestimmt.

Im nächsten Teil der Arbeit werden Magnetisierungsmessungen an den Proben vorgestellt. Es sind Messungen unter verschiedenen äußeren Bedingungen, wie zum Beispiel verschiedenen äußeren Magnetfeldern oder Temperaturen, durchgeführt worden. Das Hauptaugenmerk liegt dabei auf dem Bereich des verschwindenden Ferromagne-

tismus.

Das Kapitel 5 legt zunächst kurz die Grundlagen des Mößbauereffektes dar. Danach werden die Messungen vorgestellt und erste Ergebnisse diskutiert. Zum Abschluß soll versucht werden, eine Klassifizierung der magnetischen Eigenschaften der untersuchten Legierungen vorzunehmen. Dabei wird ein Vergleich der Ergebnisse der Mößbauereffekt-Messungen mit denen der Magnetisierungsmessungen vorgenommen.

2. Proben

2.1. Probenherstellung

Die in dieser Arbeit untersuchten Proben sind in der institutseigenen Induktionsschmelzanlage hergestellt worden. Dazu wurden Fe, Mn und Al mit einer Reinheit besser als 99.98 At% verwendet. Da das Eisen in dünnen Stäben vorliegt, muß zunächst ein massiver Eisenrohling erschmolzen werden. Dieser wird mit kochender konzentrierter Salzsäure abgeätzt, um eine eventuell entstandene Oxidschicht zu entfernen. Anschließend wird dieser Rohling gewogen und wieder in den Tiegel aus Al_2O_3 gelegt. Die gewünschte Menge Aluminium und Mangan wird abgewogen, und in Alufolie verpackt in die Zugabevorrichtung gelegt. Da sowohl Aluminium als auch Mangan in Form kleiner Kristallite vorliegen, soll die Einwicklung in Aluminiumfolie verhindern, daß Teile der eingewogenen Massen beim Öffnen der Zugabevorrichtung neben den Tiegel fallen. Die Masse der Aluminiumfolie ist bei der Einwaage des Aluminiums berücksichtigt worden.

Dann wird der Ofen verschlossen und mehrmals mit Argon gespült und evakuiert. Das Eisen wird unter Vakuumbedingungen (ca. 10^{-3} hPa) aufgeschmolzen. Da der Dampfdruck von Mangan höher ist als der von Aluminium, wird nach dem Fluten des Ofens mit Argon (≈ 700 hPa) zuerst das Aluminium zugegeben und dann das Mangan. Um eine möglichst homogene Durchmischung zu erreichen, wird die Schmelze noch ca. 5 Minuten weiter erhitzt und anschließend in einen Kupferzylinder abgegossen.

Mit dem hier beschriebenen Verfahren sind 14 verschiedene Proben der Legierungsreihe $\text{Fe}_{89-x}\text{Mn}_{11}\text{Al}_x$ hergestellt worden, die den Aluminiumbereich von 2 bis 40 At% abdecken. Die Nominalkonzentrationen sind der Tabelle 2.1 zu entnehmen. Aus diesen Rohlingen sind zum Teil Pulverproben mit einem Diamantschleifkopf gefertigt worden. Die Korngröße betrug dabei 25 bis $50 \mu\text{m}$. Desweiteren sind aus den Rohlingen Quader für die Hochtemperaturmessungen am Foner-Magnetometer sowie Scheiben für die Röntgen-, SQUID- und Mößbauermessungen gesägt worden. Die Quader haben typischerweise Kantenlängen von 2 – 3 mm und die Scheiben eine Dicke von 0.5 – 1.0 mm und einen Durchmesser von 22 bzw. 25 mm. Um brauchbare Mößbauerabsorber und Proben für Magnetisierungsmessungen mit einem möglichst kleinen entmagnetisierenden Faktor zu erhalten, mußten die Scheiben noch auf eine Dicke von 20 – $40 \mu\text{m}$ herunterpoliert werden.

2. Proben

Probe	c_{Fe}	c_{Mn}	c_{Al}
Fe ₈₇ Mn ₁₁ Al ₂	87.0	11.0	2.0
Fe ₈₄ Mn ₁₁ Al ₅	83.4	11.8	4.8
Fe ₈₁ Mn ₁₁ Al ₈	80.6	11.4	8.0
Fe ₇₈ Mn ₁₁ Al ₁₁	78.0	11.0	11.0
Fe ₇₅ Mn ₁₁ Al ₁₄	75.4	10.6	14.0
Fe ₇₂ Mn ₁₁ Al ₁₇	72.0	11.0	17.0
Fe ₆₉ Mn ₁₁ Al ₂₀	69.0	11.0	20.0
Fe ₆₆ Mn ₁₁ Al ₂₃	66.0	11.0	23.0
Fe ₆₄ Mn ₁₁ Al ₂₅	64.0	11.0	25.0
Fe ₆₂ Mn ₁₁ Al ₂₇	62.0	11.0	27.0
Fe ₅₉ Mn ₁₁ Al ₃₀	59.0	11.0	30.0
Fe ₅₅ Mn ₁₁ Al ₃₄	55.0	11.0	34.0
Fe ₅₂ Mn ₁₁ Al ₃₇	52.0	11.0	37.0
Fe ₄₉ Mn ₁₁ Al ₄₀	49.0	11.0	40.0

Tabelle 2.1.: Nominalkonzentrationen der Proben aus der Legierungsreihe Fe_{89-x}Mn₁₁Al_x.

Im Rahmen eines Griechenlandaufenthaltes sind an einigen Proben Mikrosondenmessungen durchgeführt worden. Dabei zeigte sich, daß die Pulverproben zum Teil erhebliche Konzentrationsschwankungen aufweisen, während die Folienproben eine kleinere Schwankungsbreite haben.

Zur Beurteilung dieser Ergebnisse muß man wissen, daß eine genaue Bestimmung von Konzentrationen mit dieser Methode nur dann gewährleistet ist, wenn Proben eine möglichst ideal glatte Oberfläche aufweisen. Ferner sind für genaue Konzentrationsbestimmungen sogenannte Eichstandards notwendig. Diese sind Proben mit ähnlicher aber bekannter Zusammensetzung. Erst durch den Vergleich der Intensitäten der Mikrosondensignale von unbekannter und bekannter Probe ist eine gute Bestimmung der Konzentrationen möglich. Bei der Bestimmung waren aber nur die reinen Elemente als Eichsubstanzen vorhanden, daher sind die bestimmten Konzentrationen sicher fehlerbehaftet. Ein weiteres Problem bei dieser Art der Bestimmung ist, daß die Linienintensitäten der leichten Elemente sehr viel schwächer sind, als die der schweren Elemente. Daher ist der Fehler in der Bestimmung der Aluminiumkonzentration größer, als der der Mangan- bzw. Eisenkonzentrationen.

Bei den Pulvermessungen ist die Forderung nach glatten Oberflächen natürlich sehr schlecht erfüllt. Daher sind die starken Streuungen in den beobachteten Konzentrationen wahrscheinlich auf diesen Effekt zurückzuführen. Ein weiteres Problem, das bei der Messung aufgetreten sein könnte, ist, daß die Pulverproben gleichzeitig auf einem Probenhalter fixiert worden sind und bei der Fixierung eventuell einige Pulverkörner verrutscht sind und somit zur Verfälschung des Ergebnisses beigetragen haben.

Probe	c_{Fe} [At%]	c_{Mn} [At%]	c_{Al} [At%]
Fe ₈₄ Mn ₁₁ Al ₅ -Pulver	82.7 ± 0.8	11.6 ± 0.2	5.7 ± 1.0
Fe ₈₁ Mn ₁₁ Al ₈ -Pulver	78.2 ± 2.7	11.5 ± 0.4	10.3 ± 2.9
Fe ₇₈ Mn ₁₁ Al ₁₁ -Pulver	78.5 ± 3.6	11.4 ± 0.5	10.1 ± 4.0
Fe ₇₅ Mn ₁₁ Al ₁₄ -Pulver	74.2 ± 2.2	10.8 ± 0.3	15.0 ± 2.4
Fe ₈₇ Mn ₁₁ Al ₂ -Folie	87.7 ± 0.4	10.4 ± 0.3	1.9 ± 0.1
Fe ₈₄ Mn ₁₁ Al ₅ -Folie	82.6 ± 0.2	12.1 ± 0.2	5.2 ± 0.4
Fe ₈₁ Mn ₁₁ Al ₈ -Folie	80.3 ± 0.3	11.7 ± 0.3	7.9 ± 0.1
Fe ₇₈ Mn ₁₁ Al ₁₁ -Folie	77.0 ± 0.6	11.5 ± 0.6	11.6 ± 0.1
Fe ₆₉ Mn ₁₁ Al ₂₀ -Folie	69.9 ± 0.1	11.6 ± 0.1	18.5 ± 0.1
Fe ₆₆ Mn ₁₁ Al ₂₃ -Folie	65.5 ± 0.3	11.3 ± 0.2	23.3 ± 0.2
Fe ₆₄ Mn ₁₁ Al ₂₅ -Folie	64.0 ± 0.1	12.0 ± 0.1	24.0 ± 0.1
Fe ₆₂ Mn ₁₁ Al ₂₇ -Folie	61.6 ± 0.3	11.3 ± 0.1	27.0 ± 0.3
Fe ₅₉ Mn ₁₁ Al ₃₀ -Folie	59.6 ± 0.2	11.8 ± 0.2	28.6 ± 0.1
Fe ₅₅ Mn ₁₁ Al ₃₄ -Folie	54.1 ± 0.3	11.3 ± 0.2	34.6 ± 0.1
Fe ₅₂ Mn ₁₁ Al ₃₇ -Folie 1	52.3 ± 0.2	11.8 ± 0.2	35.8 ± 0.1
Fe ₅₂ Mn ₁₁ Al ₃₇ -Folie 2	51.8 ± 0.3	11.4 ± 0.2	36.8 ± 0.2
Fe ₄₉ Mn ₁₁ Al ₄₀ -Folie	49.2 ± 0.2	11.4 ± 0.1	39.4 ± 0.3

Tabelle 2.2.: Resultate aus der Konzentrationsbestimmung mittels Mikrosondenmessungen an verschiedenen Stellen der Proben: Die Folienproben zeigen eine kleinere Schwankung in den Konzentrationen als die Pulverproben.

Die Folienproben dagegen haben eine polierte Oberfläche. Daher sollte die beobachteten Schwankungen an den verschiedenen Orten der Proben nicht so groß sein. Wie man den Werten in Tabelle 2.2 entnehmen kann, sind die Schwankungen an den Folienproben im Mittel bei etwa 0.2 At%. Das heißt, die Proben sind im beobachteten Bereich als homogen zu bezeichnen, da die Genauigkeit dieser Meßmethode in diesem Bereich liegt. Allerdings zeigt die Messung an zwei verschiedenen Folienproben der Zusammensetzung Fe₅₂Mn₁₁Al₃₇, daß längs der Rohlingsachse durchaus Schwankungen auftreten können. Die Eisen- und Mangankonzentrationen liegen im Rahmen der Schwankungen noch ungefähr beim selben Wert. Die Aluminiumkonzentration zeigt aber einen signifikant unterschiedlichen Wert. Daher ist es möglich, daß Proben aus verschiedenen Stellen des Rohlings eine leicht variierende Zusammensetzung haben.

An den für die Magnetisierungsmessungen vorgesehenen Würfeln sind Konzentrationsmessungen mit der Plasmaatomspektroskopie im Institut für Geowissenschaften, Arbeitsgruppe Geochemie von Herrn Prof. Dr. Zachmann durchgeführt worden. Die dabei bestimmten Konzentrationen sind in Tabelle 2.3 wiedergegeben. Im Gegensatz zu den Mikrosondenmessungen ist die Plasmaatomspektroskopie eine zerstörende Meßmethode. Bei der Plasmaatomspektroskopie wird ein Arbeitsgas (Ar), welches die in Lösung gebrachte, zu untersuchende Probe mit sich trägt, durch ein elektromagnetisches Hoch-

Probe	c_{Fe}	c_{Mn}	c_{Al}
$Fe_{87}Mn_{11}Al_2$	86.4	11.6	2.0
$Fe_{84}Mn_{11}Al_5$	83.1	11.6	5.3
$Fe_{81}Mn_{11}Al_8$	80.9	11.6	7.5
$Fe_{75}Mn_{11}Al_{14}$	75.1	10.5	14.3
$Fe_{72}Mn_{11}Al_{17}$	72.4	10.8	16.8
$Fe_{69}Mn_{11}Al_{20}$	70.9	10.6	18.5
$Fe_{66}Mn_{11}Al_{23}$	66.1	10.8	23.1
$Fe_{64}Mn_{11}Al_{25}$	63.3	11.3	25.4
$Fe_{62}Mn_{11}Al_{27}$	62.8	10.6	26.6
$Fe_{59}Mn_{11}Al_{30}$	59.1	11.1	29.8
$Fe_{55}Mn_{11}Al_{34}$	54.4	11.3	34.3
$Fe_{49}Mn_{11}Al_{40}$	48.8	11.0	40.2

Tabelle 2.3.: Konzentrationsbestimmung mit Plasmaflammenspektroskopie

frequenzfeld angeregt. Aus dem charakteristischen Spektrum der Emissionslinien kann man durch quantitative Analyse der Linienintensitäten die Bestimmung der Konzentrationen vornehmen. Auch hierbei ist es notwendig für eine genaue Analyse Kalibrierlösungen zu verwenden. Dies ist geschehen in Form von verdünnten Kalibrierlösungen, die eine definierte Menge der zu untersuchenden Elemente enthielt.

Generell trat häufig das Problem auf, daß die Summe der Atome in den Analysen nicht 100 % ergab. Ursache für kleinere Werte könnten nach Auskunft von Herrn Prof. Dr. Zachmann Oxide sein, die nicht in Lösung gegangen sind. Diese Oxide können sich zum einen an der Oberfläche der Proben gebildet haben, zum anderen können sie aber auch bei der Herstellung der Lösung entstanden sein. Da aber auch Gesamtsummen von über 100 At% aufgetreten sind, nehme ich an, daß diese Schwankungen ein Maß für den bei dieser Meßmethode auftretenden Fehler sind. Die Abweichungen zu höheren Werten gingen zum Teil bis auf 101 At%. Daher ist anzunehmen, daß die Genauigkeit der bestimmten Konzentrationen nicht besser als ± 0.3 At% sein kann.

Im Rahmen der angegebenen Fehler der beiden Meßmethoden stimmen die gemessenen Konzentrationen mit den nominalen Konzentrationen überein. Lediglich die Probe $Fe_{69}Mn_{11}Al_{20}$ weist eine signifikante Abweichung von der nominellen Zusammensetzung auf. Ihr Aluminiumgehalt ist mit 18.5 At% deutlich geringer, als nominell angegeben.

Es ist also gelungen Proben mit den gewünschten Zusammensetzungen herzustellen. Im Folgenden wird daher die Bezeichnung der Proben mit den nominalen Konzentrationen erfolgen. Da im wesentlichen die Aluminiumkonzentration als Parameter bei den verschiedenen Proben anzusehen ist, wird die Bezeichnung der Proben im weiteren Verlauf der Arbeit häufig über der Aluminiumkonzentration erfolgen.

3. Röntgenmessungen

Wozu braucht man Röntgenmessungen?

Röntgenmessungen geben Aufschluß über die Anordnung der Atome in Materie. Die Materie kann dabei im festen (kristallin, quasikristallin oder glasförmig), flüssigen sowie gasförmigen Zustand vorliegen. Eine der ersten Aussagen, die man bei Röntgenmessungen treffen kann, ist, ob die untersuchte Materie einen periodischen oder unperiodischen Aufbau hat. Wenn man nur einen unperiodischen Aufbau beobachtet, kann man Angaben über die mittleren nächsten Abstände der Atome, sowie durch die Berechnung von Paarkorrelationsfunktionen Wahrscheinlichkeitsaussagen über die lokalen Abstände der Atome machen. Ist die zu untersuchende Probe kristallin, kommt es zu einer kohärenten Streuung der Röntgenstrahlung an den Atomen des Gitters und man erhält scharfe Beugungsreflexe. Durch die Verteilung der Reflexe im Raum bekommt man zunächst eine Aussage über die Symmetrie-Elemente, aus denen das Gitter aufgebaut ist. In den meisten Fällen ist damit die Einordnung in eine der 230 Raumgruppen möglich.

Wenn dieses gelungen ist, kann man Gitterkonstanten und Bindungswinkel bestimmen. Weiterführende Analysen der Reflexintensitäten erlauben dann, den inneren Aufbau der Einheitszelle und damit die Positionen der Atome zu bestimmen. Dabei tritt aber immer das Problem auf, daß man bei der Röntgenbeugung nur Informationen über die Intensität von Reflexen bekommt, die Information über die Phase der gestreuten Welle geht verloren. Das kann zur Folge haben, daß bei der Modellentwicklung über die Verteilung der Atome in der Einheitszelle nicht mehr eindeutig entschieden werden kann, welches richtig ist, sprich eine Röntgenmessung kann mit verschiedenen Verteilungen der Atome in der Einheitszelle erzeugt werden. Dieses Phänomen wird in der Literatur als das Phasenproblem bezeichnet. Neben diesen Problemen, die den mikroskopischen Aufbau der Materie betreffen, können mit der Röntgentechnik auch makroskopische, bzw. mesoskopische Eigenschaften der Materie bestimmt werden. Es ist zum Beispiel ebenfalls möglich, mittels Kleinwinkelstreuung den Aufbau und die Güte von Schichtstrukturen im nm-Bereich zu bestimmen. Außerdem kann man aus der Bestimmung von Linienbreiten Korngrößen, innere sowie äußere Spannungen und Texturen (Vorzugsorientierungen) berechnen.

In den folgenden Abschnitten sollen die notwendigen Grundlagen vorgestellt werden, die zur Bestimmung des inneren Aufbaus der zu untersuchenden Proben notwendig sind. Zunächst wird die Bestimmung der Gitterstrukturen beschrieben, sowie die möglichen Strukturen, die im betrachteten Konzentrationsbereich des Legierungssystems auftreten

können. Dann wird diskutiert, wie man die Berechnung der Reflexintensitäten dazu nutzen kann, die innere Anordnung der Atome in der Einheitszelle zu bestimmen. Zu weitergehenden Fragestellungen bezüglich der Röntgenbeugung siehe z.B. : Krischner[33], Klug und Alexander [30], Steeb [47], Glockner [20] oder Neff [40].

3.1. Theoretische Vorbetrachtungen

Die grundlegende Gleichung zur Auswertung von Röntgenbeugungsexperimenten und damit zur Bestimmung von Gitterstrukturen ist die Bragg'sche Gleichung:

$$2d \sin \theta = n\lambda. \quad (3.1)$$

Bei gegebener Wellenlänge λ der benutzten Röntgenstrahlung erhält man bei Messung des Ablenkwinkels θ den Abstand d der Netzebenen. Üblicherweise schreibt man die Bragg-Gleichung nicht in dieser Form, sondern man zieht die Beugungsordnung n noch in den Netzebenenabstand, schreibt dafür d_{hkl} zur Indizierung der Netzebenen und quadriert die ganze Gleichung. Ziel ist es jetzt, diese im Beugungsdiagramm gefundenen Netzebenenabstände auf die gesuchten Symmetrien im Kristall und damit auf die Gitterkonstanten und Bindungswinkel zurückzuführen. Im allgemeinen besteht ein Zusammenhang zwischen diesen Abständen und den Gitterkonstanten a, b und c , der wie folgt aussieht:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \sqrt{\left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2} \quad (3.2)$$

Besonders einfach sind die Verhältnisse in kubischen Kristallen, da diese die höchste Symmetrie aufweisen. Es gibt nur eine Gitterkonstante a und alle Bindungswinkel sind 90 Grad Winkel. Daher vereinfacht sich Gleichung 3.2 zu

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (3.3)$$

Zur Berechnung der Gitterkonstante wird damit die quadratische Form

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2(h^2 + k^2 + l^2)}{4a^2} \quad (3.4)$$

verwendet.

Da man prinzipiell aus jeder Netzebene die Gitterkonstante(n) auswerten kann, ist es möglich, die aus den Messungen bestimmte Gitterkonstante über dem Winkel 2θ aufzutragen. Dabei wird man in der Regel feststellen, daß das Ergebnis winkelabhängig ist und für große Winkel einem Grenzwert zustrebt. Ursache hierfür sind systematische Fehler im Aufbau der Meßapparatur wie zum Beispiel:

- Fehler in der Bestimmung des Winkelnullpunktes

- Displacementfehler, d.h. die Probenoberfläche ist nicht in der Drehachse des Goniometers
- die Probe ist eben und nicht dem Fokussierungskreis entsprechend gekrümmt
- endliche Horizontal- und Vertikaldivergenz des Röntgenstrahls

All diesen Fehlern ist jedoch gemeinsam, daß die Auswirkungen auf die Genauigkeit der Gitterkonstantenbestimmung mit zunehmendem Winkel abnehmen. Daher ist in der Literatur (Krischner [33] S.91) eine empirisch gefundene Extrapolationsformel angegeben, die es erlaubt, auf den wahren Wert zu extrapolieren. Wenn man die Funktion:

$$f(\theta) = \frac{1}{2} \left(\frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \right) \quad (3.5)$$

gegen die Gitterkonstante aufträgt, erhält man einen linearen Zusammenhang. Durch eine lineare Regression bestimmt man den Y-Achsenabschnitt sowie die Steigung und erhält damit die extrapolierte Gitterkonstante sowie ein qualitatives Maß für den aufgetretenen systematischen Fehler.

3.2. Bestimmung des Ordnungsgrades

3.2.1. Strukturen der Legierungen

Das Legierungssystem FeMnAl zeigt, je nach Konzentration und Temperatur eine ganze Reihe verschiedener Gitterstrukturen. Neben verschiedenen kristallinen Phasen wie bcc, fcc (siehe Phasendiagramm von Chakrabarti [10], Tanaka [48] oder Xingjun [58]) treten im aluminiumreichen Gebiet des Phasendiagramms bei geeigneten Herstellungsbedingungen quasikristalline Phasen([44], [32], [16]) oder amorphe Phasen ([50]) auf. Ferner können die Legierungen in geordneten und ungeordneten Strukturen vorliegen.

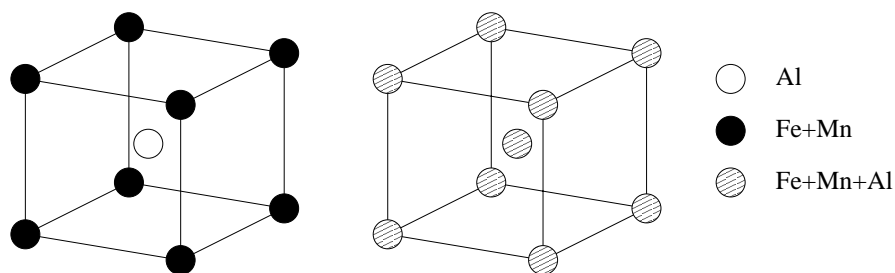


Abbildung 3.1.: Vergleich der B2-Überstruktur(links) mit der ungeordneten bcc- oder A2-Struktur(rechts)

Die in dieser Arbeit untersuchten Legierungen liegen alle im Stabilitätsbereich der kubisch raumzentrierten Legierungen. Daher kommen im wesentlichen drei Strukturen in Frage:

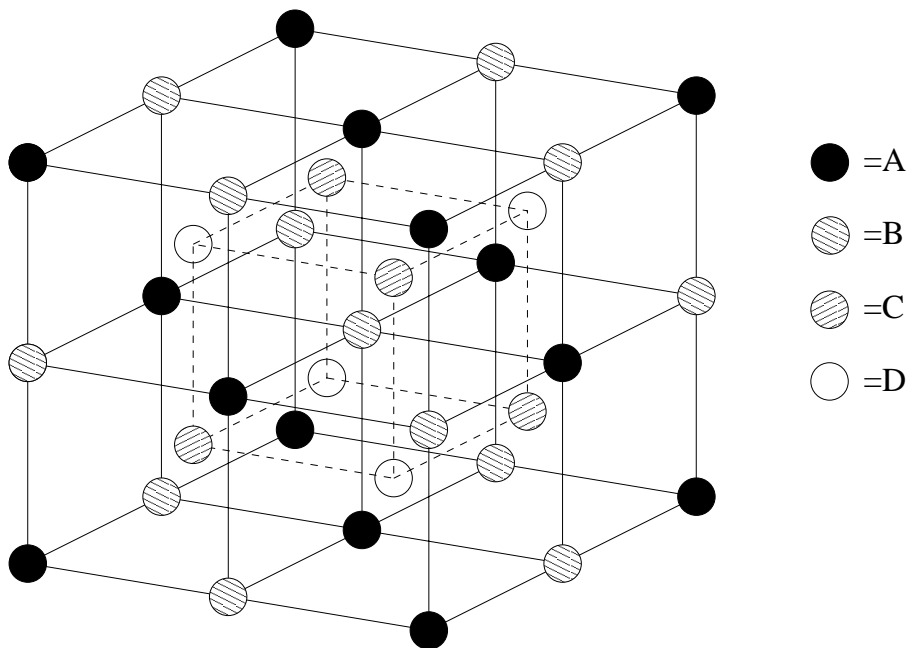


Abbildung 3.2.: DO_3 -Überstruktur: A-, B-, C-Plätze sind mit Fe- bzw. Mn-Atomen und D-Plätze mit Al-Atomen besetzt.

- die ungeordnete bcc- oder A2-Struktur (Abb. 3.1 rechts), bei der alle Plätze mit der gleichen Wahrscheinlichkeit mit Fe-, Mn- und Al-Atomen besetzt sind,
- die geordnete B2 Struktur (Abb. 3.1 links), bei der die Fe- bzw. Mn-Atome auf den Eckplätzen und die Al-Atome jeweils auf dem innenzentrierten Platz sitzen,
- sowie die DO_3 -Struktur (Abb. 3.2), bei der man von einer doppelt so großen Einheitszelle ausgehen muß. Bei dieser Struktur sitzen auf den Eckplätzen wieder Fe- bzw. Mn-Atome (A- und B-Plätze), während die innenzentrierten Plätze abwechselnd mit Fe-/Mn- (C-Plätze) bzw. mit Al-Atomen (D-Plätze) besetzt sind.

3.2.2. Bestimmung des Strukturfaktors

Bei der kohärenten Streuung von Röntgenstrahlen an einem kubischen Kristallgitter treten unter bestimmten Richtungen Beugungsmaxima auf. Diese Richtungen sind durch das Bragg'sche Beugungsgesetz

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.6)$$

bestimmt. Dabei gibt $n \in \mathbb{N}$ die Ordnung des Reflexes, λ die Wellenlänge der Strahlung,

$$d = \frac{a_0}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (3.7)$$

den Abstand zwischen parallelen Netzebenen und θ den Glanzwinkel, unter dem der Reflex zu sehen ist, an. Zusätzlich zu dieser Bedingung gibt es aber noch sogenannte Auswahlregeln, die die phasenrichtige Streuung an den einzelnen Atomen der Einheitszelle berücksichtigen. In Tabelle 3.1 sind die Auswahlregeln für die A2, B2 und DO₃ Strukturen aufgeführt. Dabei ist zu beachten, daß die Einheitszelle der DO₃ Struktur doppelt so

Bedingung	Struktur	Reflextyp	Beispiele
h, k, l gemischt gerade und ungerade	einfach kubisch	verboten bei bcc	100, 110
h, k, l alle gerade und $h + k + l = 4m$	A2, B2, DO ₃	Fundamentalreflex F	220, 400 422
h, k, l alle gerade und $h + k + l = 4m + 2$	B2, DO ₃	Überstrukturefflex S _{II}	200, 222 442
h, k, l alle ungerade	DO ₃	Überstrukturefflex S _I	111, 311 331

Tabelle 3.1.: Auswahlregeln der Reflexe für verschiedene kubische Strukturen

groß ist, wie die der A2 bzw. B2 Struktur. Um Verwirrung zu vermeiden, wird hier von der großen DO₃ Einheitszelle ausgegangen.

Die in der Tabelle aufgeführten Fundamentalreflexe treten in allen drei Strukturen auf, und ihre Intensität ist, im Gegensatz zu den Überstrukturefflexen, nicht von der Ordnung abhängig. Um die ordnungsgradabhängigen Intensitäten zu quantifizieren, ist es notwendig, die Strukturamplitude F_{hkl} zu berechnen:

$$F_{hkl} = \sum_j f_j \exp(-2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)) \quad (3.8)$$

In dieser Gleichung ist f_j der Atomformfaktor des Elements j . Die Atomformfaktoren der Elemente liegen tabelliert z.B. bei Zschornack [61] in der Form

$$f\left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right) = \sum_{j=1}^4 a_j \exp(-b_j \left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)^2) + c$$

vor. Die Summation erstreckt sich über alle 16 Atome der großen Einheitszelle auf den Positionen (x_j, y_j, z_j)

Mit den Bezeichnungen der verschiedenen Untergitter aus Abschnitt 3.2.1 können die Strukturfaktoren für die unterschiedlichen Reflextypen folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$F_{hkl}(F) = 4(f^A + f^B + f^C + f^D) \quad (3.9)$$

$$F_{hkl}(S_{II}) = 4(f^A + f^B - f^C - f^D) \quad (3.10)$$

$$F_{hkl}(S_I) = 4(f^A - f^B + if^C - if^D) \quad (3.11)$$

Der Faktor 4 in den Gleichungen kommt dadurch zustande, daß auf jedem der 4 Untergitter jeweils 4 Atome in der Einheitszelle sitzen. Betrachtet man jetzt eine statistisch ungeordnete Legierung, so werden die elementabhängigen Atomformfaktoren durch einen

mittleren Formfaktor \bar{f} ersetzt:

$$\bar{f} = \sum_j c_j f_j \quad \text{mit} \quad \sum_j f_j = 1, \quad (3.12)$$

wobei c_j die Atomkonzentration des jeweiligen Elements ist. Damit folgt dann für die einzelnen Strukturformfaktoren: $F_{hkl}(F) = 16\bar{f}$, $F_{hkl}(S_I) = F_{hkl}(S_{II}) = 0$.

Bei geordneten Legierungen dagegen ist die Verteilung der einzelnen Atome auf die verschiedenen Gitterplätze zu beachten. Dazu führt man nach Bragg und Williams [6] einen Fernordnungsgrad S ein:

$$S := \frac{p_A^A - c_A}{1 - q^A}, \quad (3.13)$$

wobei q^A den Bruchteil der Gitterplätze angibt, die das Untergitter für die A -Atome bilden, und p_A^A die Wahrscheinlichkeit, mit der ein solcher Gitterplatz besetzt ist. Der so eingeführte Ordnungsparameter hat die Eigenschaft, daß er bei statistischer Ordnung ($p_A^A = c_A$) den Wert Null und bei vollständiger Ordnung ($p_a^A = 1$ und $c_A = q^A$) den Wert Eins annimmt.

Die Beschreibung der Ordnung im eisenreichen Teil des Systems FeMnAl erfordert zwei unabhängige Ordnungsparameter $S(B2)$ und $S(DO_3)$, da einerseits zwei verschiedene Arten der Überstruktur möglich sind, andererseits Mangan und Eisen aber röntgentechnisch nicht zu unterscheiden sind. Sei das Untergitter D aus Abb. 3.2 der Platz, auf den das Aluminium im Falle perfekter DO_3 -Ordnung gehen würde. Dann wären die Ordnungsparameter definiert als:

$$S(B2) = 2(p_{Al}^{A+B} - c_{Al}) \quad (3.14)$$

$$S(DO_3) = \frac{4}{3}(p_{Al}^D - c_{Al}) \quad (3.15)$$

Mit diesen Ordnungsparametern folgt für den Strukturformfaktor:

$$F_{hkl}(F) = 16\bar{f}_{FeMnAl} \quad (3.16)$$

$$F_{hkl}(S_{II}) = 8(\bar{f}_{FeMn} - f_{Al})S(B2) \quad (3.17)$$

$$F_{hkl}(S_I) = 4i(\bar{f}_{FeMn} - f_{Al})S(DO_3) \quad (3.18)$$

3.3. Berechnung der Reflexintensitäten

Die Ermittlung des langreichweitigen Ordnungsgrades aus gemessenen Intensitäten erfolgt über einen Vergleich zwischen der Intensität eines Überstrukturreflexes mit der eines Fundamentalreflexes. Die Intensität I_{hkl} eines Reflexes (hkl) läßt sich schreiben als

$$I_{hkl} = A_{hkl} \cdot D_{hkl} \cdot |F_{hkl}|^2 \cdot P_{hkl} \cdot (L \cdot P)_{hkl} \quad (3.19)$$

wobei:

$$\begin{aligned}
 A_{hkl} &= \text{Extinktionskorrektur} = \frac{1}{2\mu} \\
 &+ \text{andere Korrekturterme (Detektor, Strom, Blenden, \dots)} \\
 D_{hkl} &= \text{Debye-Waller-Faktor} = \exp\left(-2B \cdot \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right) \\
 |F_{hkl}|^2 &= \text{Strukturfaktor} = \left| \sum_j f_j \exp(2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)) \right|^2 \\
 f_j &= \text{Atomformfaktor des Elements } j \text{ (siehe z.B. [43], [61])} \\
 P_{hkl} &= \text{Flächenhäufigkeitsfaktor (tabelliert bei [43])} \\
 (L \cdot P)_{hkl} &= \text{Lorentz-Polarisationsfaktor} \\
 &= \frac{1 + \cos^2(2\alpha) \cos^2(2\theta)}{2 \sin(2\theta)} \text{ für idealen Mosaikkristall als Sekundärmonochromator}
 \end{aligned}$$

Mit Hilfe der Strukturfaktoren aus Glg. 3.16ff können nun die Verhältnisse der Reflexintensitäten berechnet werden. Für die B2-Struktur kann man z.B. die Reflexe (200) und (400) bzw. für die DO₃-Struktur die Reflexe (111) und (444) verwenden.

$$\frac{I_{200}}{I_{400}} = \frac{A_{200} D_{200} 64 (\bar{f}_{FeMn} - f_{Al})^2 S^2(B2) 6 (L \cdot P)_{200}}{A_{400} D_{400} 256 \bar{f}_{FeMnAl}^2 6 (L \cdot P)_{400}} \quad (3.20)$$

$$\frac{I_{111}}{I_{444}} = \frac{A_{111} D_{111} 16 (\bar{f}_{FeMn} - f_{Al}) S^2(DO_3) 8 (L \cdot P)_{111}}{A_{444} D_{444} 256 \bar{f}_{FeMnAl}^2 8 (L \cdot P)_{444}} \quad (3.21)$$

Wenn man den Ordnungsparameter S aus der Berechnung der theoretischen Intensitäten heraus nimmt, so beschreibt die Berechnung der theoretischen Intensität nur noch den ideal geordneten Zustand. Durch Vergleich der gemessenen mit den theoretisch berechneten Intensitäten kann man nun den jeweiligen Ordnungsgrad nach folgender Gleichung bestimmen:

$$S(B2) = \sqrt{\frac{I_{200,theo}}{I_{400,theo}} \cdot \frac{I_{400,Exp}}{I_{200,Exp}}} \quad (3.22)$$

$$S(DO_3) = \sqrt{\frac{I_{111,theo}}{I_{444,theo}} \cdot \frac{I_{444,Exp}}{I_{111,Exp}}} \quad (3.23)$$

3.4. Verwendete Meßanordnung

Für die Durchführung der Röntgenmessungen ist ein Spektrometer der Firma Seifert (Modell XRD 300 PTS mit Goniometer MZ IV) verwendet worden. Wie in Abb. 3.3 zu sehen ist, sind die Messungen in der Theta-2Theta-Anordnung nach Bragg-Brentano mit nachgeschaltetem Sekundärmonochromator gemacht worden. Der Vorteil dieser Anordnung ist, daß sie quasi-fokussierend ist. Dadurch, daß der Brennfleck der Röntgenröhre, die Probe sowie die Meßkreisblende auf einem Kreis, dem sogenannten Rowland Fokussierungskreis, liegen, wird der divergente Strahl der Röntgenröhre von der Probe auf die Meßkreisblende fokussiert. Idealerweise müßte die Probe mit dem Radius des Fokussierungskreises gekrümmt sein, d.h. sie müßte mit zunehmendem Meßwinkel immer stärker gekrümmt werden. Das Experiment zeigt aber, daß es näherungsweise ausreicht, eine ebene Probe tangential an den Fokussierungskreis zu bringen.

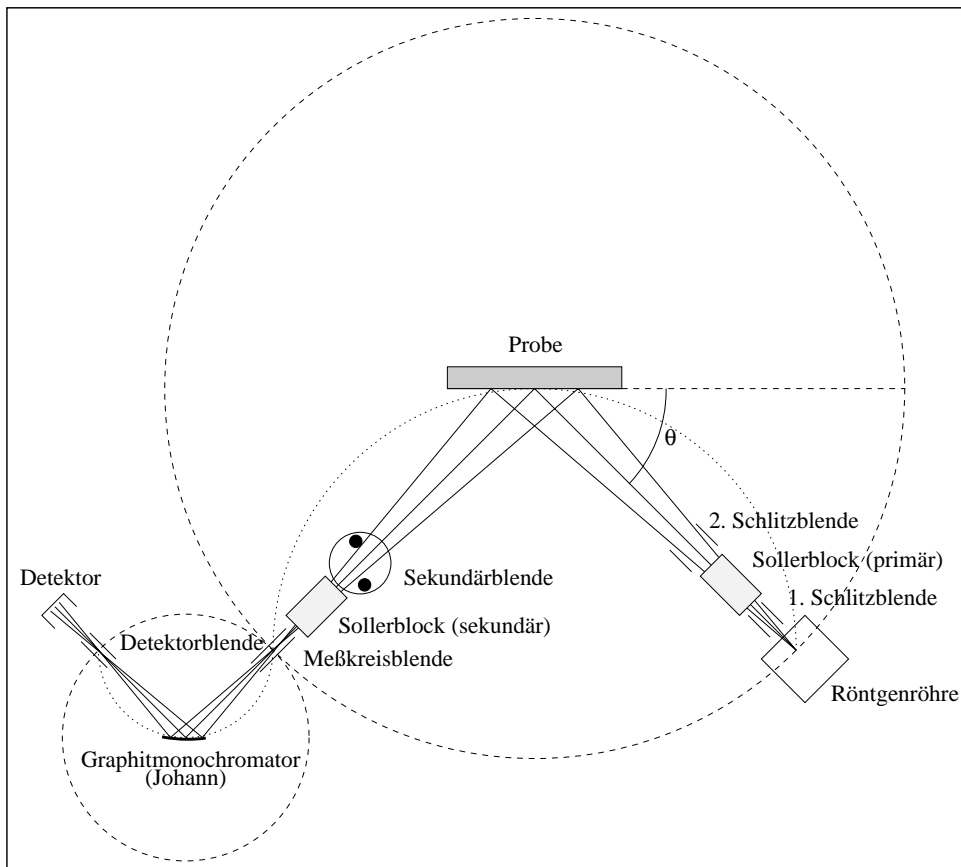


Abbildung 3.3.: Aufbau des Goniometers in Bragg-Brentano Anordnung mit nachgeschaltetem Sekundärmonochromator. Die gestrichelten Kreise sind die Meßkreise, auf denen sich der Monochromator bzw. der Detektor bewegen, die gepunkteten Halbkreise sind die Fokussierungskreise.

Zur Monochromatisierung der Röntgenstrahlung kann ein Absorptionsfilter, welches die K_{β} -Strahlung absorbiert, oder ein Sekundärmonochromator verwendet werden. Bei den vorliegenden Messungen kam ein Johann - Mosaikkristall aus Graphit als Monochromator zum Einsatz. Das ist ein Kristall, der mit dem doppelten Krümmungsradius des Fokussierungskreises gekrümmt ist. Damit ist es nicht nur möglich, die K_{β} -Strahlung total zu unterdrücken, sondern man kann auch die weiße Röntgenbremsstrahlung nahezu vollständig ausblenden. Insbesondere ist ein Sekundärmonochromator in der Lage, beim Streuprozess eventuell entstehende Fluoreszenzstrahlung zu unterdrücken. Dies bringt einen Gewinn des Signal zu Rausch-Verhältnisses um einen Faktor 20 bis 30 bei einem Intensitätsverlust im Peakmaximum um den Faktor 3 bis 4. Man erhält somit ein nahezu untergrundfreies Röntgenspektrum.

Zur Begrenzung des Strahlenganges sind eine Reihe von Blenden in den Strahlengang eingeführt. Die Horizontaldivergenz des Röntgenstrahls und damit die Intensität

wird durch die 1. Aperturblende bestimmt. Die Vertikaldivergenz des Strahls wird durch die Sollerspalt primär- und sekundärseitig begrenzt. Die 2. Aperturblende sowie die von einem Schrittmotor gesteuerte Blende 3 dienen der Ausblendung von Streustrahlung, was sich insbesondere bei kleinen Winkeln sehr stark bemerkbar macht. Die Meßkreisblende bestimmt die Winkelauflösung des Goniometers und die Detektorblende verbessert die Energieauflösung des Sekundärmonochromators. Die Apertur-, Meßkreis- und Detektorblenden sind als Steckblenden ausgeführt. Weitere Angaben über den verwendeten Aufbau sind in Tabelle 3.2 zusammengetragen.

Röntgenröhre	Mo
Wellenlänge	$K_{\alpha 1} = 0.7093165 \text{ \AA}$ $K_{\alpha 2} = 0.713607 \text{ \AA}$ $K_{\beta 1} = 0.632303 \text{ \AA}$
Röhrenspannung	50 kV
Röhrenstrom	30 mA
1. Aperturblende	1 mm
Sollerblende primär	ja
2. Aperturblende	2 mm
sek. Streustrahlblende	0.8 mm
Sollerblende sekundär	ja
Meßkreisblende	0.2 mm
Sekundärmonochromator	Mosaikkristall aus Graphit
Detektorblende	0.2 mm
Schrittweite der Achsen	$\Delta 2\theta = 0.02^\circ$
Meßzeit pro Punkt	8 - 10 s
Detektor	NaJ-Szintillationszähler
Detektorspannung	1070 V

Tabelle 3.2.: Apparative Daten für die Aufnahme der Röntgendiffraktogramme

3.5. Bestimmung der Gitterstruktur

An den Proben sind Röntgenmessungen durchgeführt worden, um die Gitterstruktur und die Gitterkonstanten in Abhängigkeit von der Aluminiumkonzentration bei Zimmertemperatur zu bestimmen. Dabei sind drei verschiedene Gitterstrukturen zu beobachten gewesen. Am Beispiel einer Messung an $\text{Fe}_{66}\text{Mn}_{11}\text{Al}_{23}$ werden die drei möglichen Gitterstrukturen mit ihren zugehörigen Reflexen vorgestellt. In Abb. 3.4 ist diese Messung dargestellt, wobei die Intensität logarithmisch über dem Winkel 2θ aufgetragen ist. Unter der Messung sind in Form von Strich-Diagrammen die erwarteten Reflexe für die drei

3. Röntgenmessungen

Strukturen angegeben. Wie man erkennen kann, gehören die intensivsten Linien zur bcc-Grundstruktur. Zusätzlich erkennt man aber noch weitere Linien an Positionen, die für die DO_3 -Struktur charakteristisch sind. Da die DO_3 -Struktur eine B2 Ordnung als Voraussetzung hat, treten auch die Reflexe dieser Struktur auf. Man kann also an diesem Bild ablesen, daß die Probe $\text{Fe}_{66}\text{Mn}_{11}\text{Al}_{23}$ eine DO_3 geordnete Struktur aufweist. Auffällig an dieser Messung ist die Form des Untergrundes. Bei Winkeln kleiner als 15 Grad steigt der Untergrund von einem Wert von 2 cps (counts per second) bis auf 15 cps bei 10 Grad an. Ursache hierfür ist der Probenhalter, der aus Plexiglas besteht und bei flachen Winkeln vom Strahl beleuchtet wird. Mithin erhält man bei kleinen Winkeln einen Signalbeitrag vom amorphen Probenhalter.

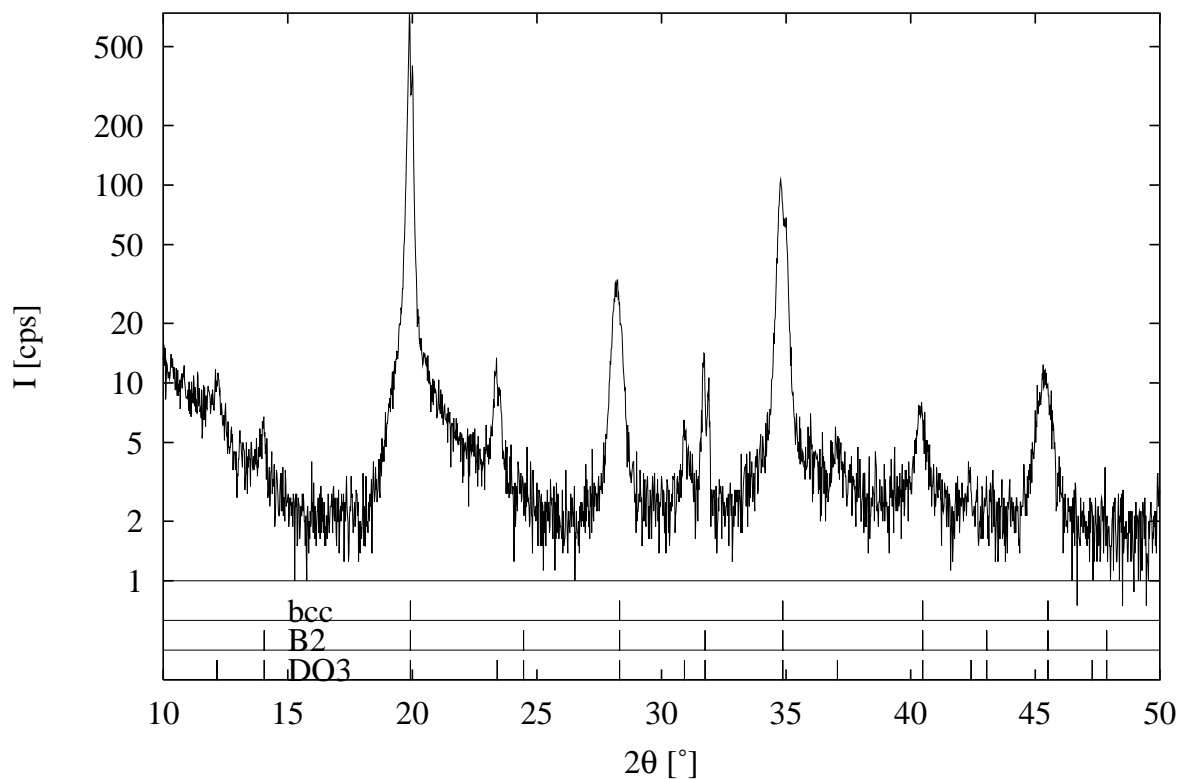


Abbildung 3.4.: Röntgenmessung an $\text{Fe}_{66}\text{Mn}_{11}\text{Al}_{23}$ mit DO_3 -Überstruktur. Erkennbar sind sowohl die bcc-Fundamentalreflexe als auch die DO_3 -Überstrukturreflexe.

Weiterhin fällt auf, daß die intensiven Linien eine asymmetrische Verbreiterung am Fuß des Reflexes aufweisen. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die Messung nicht mit streng monochromatischer Strahlung durchgeführt wird. Die charakteristische Röntgenstrahlung sitzt auf einem Untergrund der Röntgenbremsstrahlung, welcher zu größeren Wellenlängen hin abfällt. Das energetische Auflösungsvermögen des Sekundärmonochromators ist so, daß neben der charakteristischen Röntgenstrahlung ($K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$) auch

noch ein kleiner Anteil der Röntgenbremsstrahlung sichtbar bleibt. Dieser macht sich im Fuß des Reflexes als unsymmetrischer Untergrund bemerkbar.

Mit dem eben beschriebenen Verfahren ist es möglich, die Röntgenspektren aller Proben einer der drei möglichen Phasen zuzuordnen. In den Abb. 3.5-3.7 sind die Messungen an allen Proben dargestellt. Wie man erkennen kann, zeigen alle Proben die bcc-Grundstruktur, aber zusätzlich sind bei einigen Proben noch Überstruktureflecke der DO₃- bzw. B2-Phase zu erkennen. Die Proben mit einer Aluminiumkonzentration bis 17 Atomprozent (Bild 3.5) zeigen eine ungeordnete bcc-Struktur. Im Bereich $20\% \leq c_{Al} \leq 27\%$ (Bild 3.6) treten zusätzlich die Reflexe der DO₃-Struktur auf, daher liegen die Proben in der teilgeordneten DO₃-Struktur vor. Bei Al-Konzentrationen größer als 30 At% (Bild 3.7) erkennt man neben den bcc-Fundamentalflexen auch die B2-Reflexe, d.h. die Proben sind B2 geordnet.

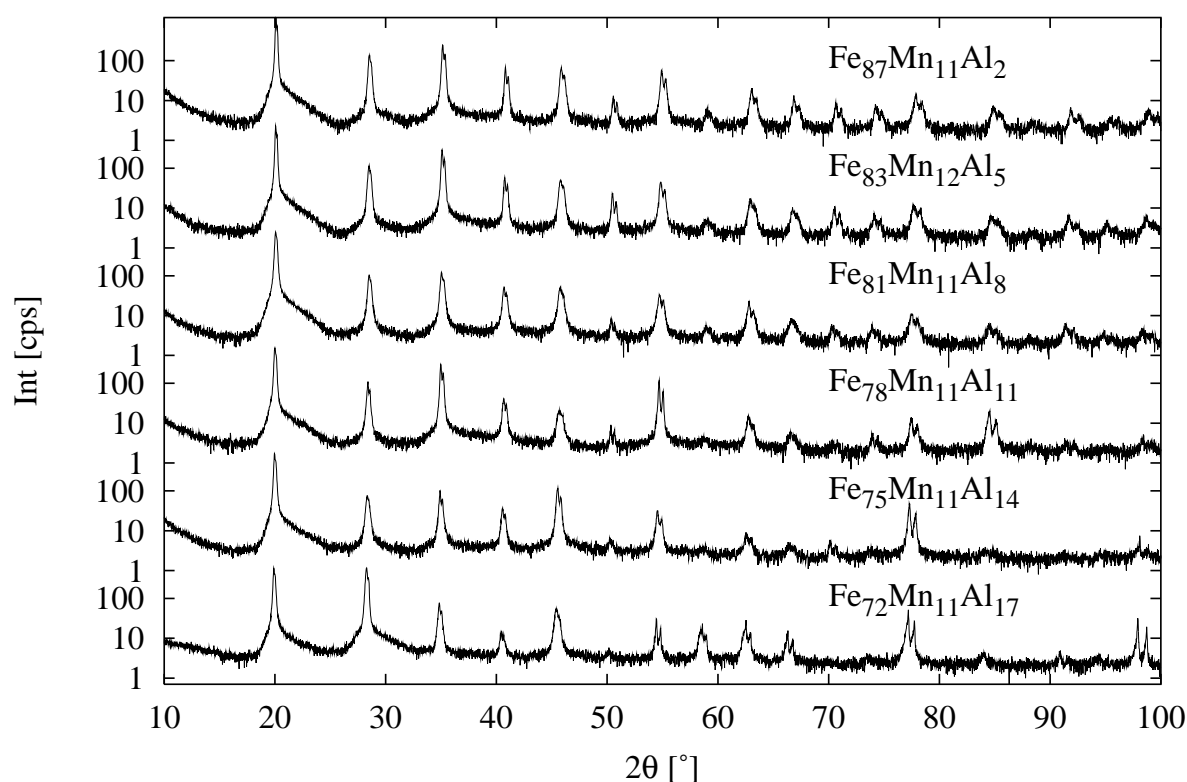


Abbildung 3.5.: Röntgenmessungen an $\text{Fe}_{89-x}\text{Mn}_{11}\text{Al}_x$ $x = 2, 5, 8, 11, 14, 17$

Nachdem die Frage der Gitterstruktur geklärt ist, kann man aus den indizierten Reflexen die Gitterkonstante bestimmen. Mit der empirisch gefundenen Extrapolationsmethode (Glg. 3.5) ist man in der Lage, eine genaue Gitterkonstantenbestimmung vorzunehmen. In Tabelle 3.3 sind die Resultate zusammengestellt, sowie in Abb. 3.8 in Abhängigkeit von der Aluminiumkonzentration grafisch dargestellt. Die angegebenen Gitterkonstanten

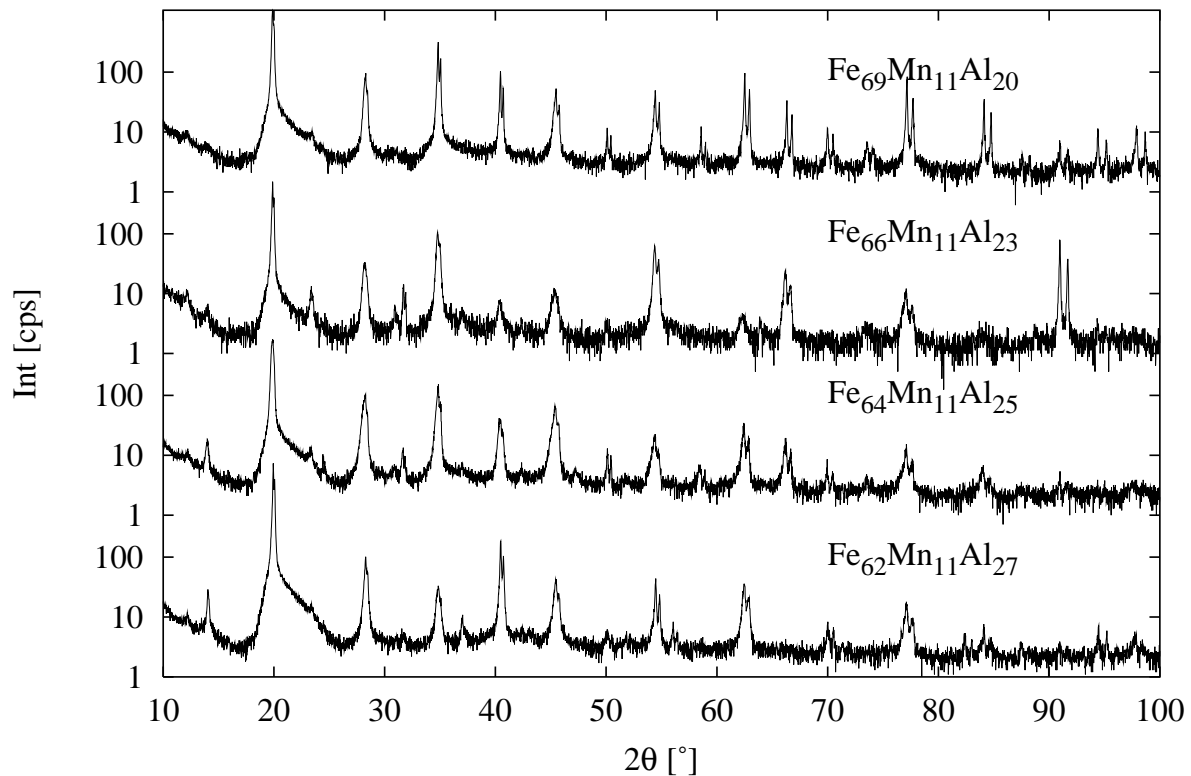
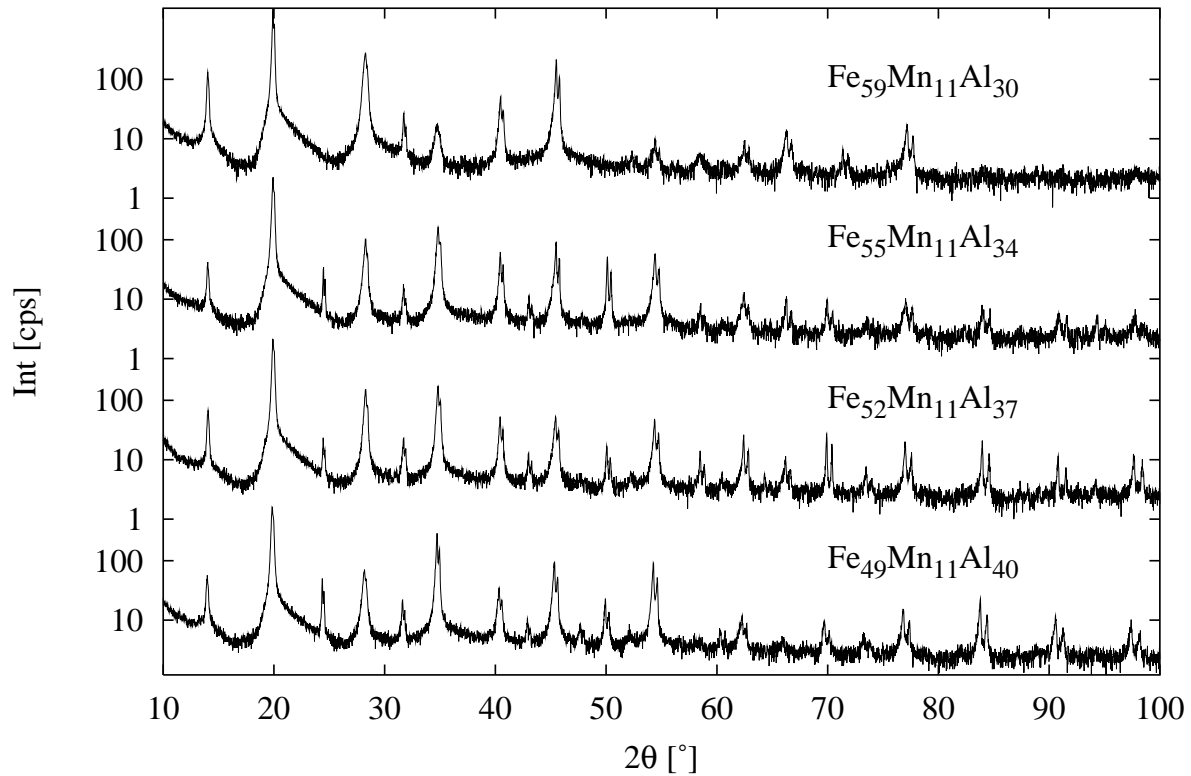


Abbildung 3.6.: Röntgenmessungen an $\text{Fe}_{89-x}\text{Mn}_{11}\text{Al}_x$ $x = 20, 23, 25, 27$

beziehen sich hierbei auf die Einheitszelle der bcc-Struktur, d.h. zur Bestimmung dieser Gitterkonstante sind nur die bcc-Fundamentalreflexe und die B2-Überstrukturreflexe verwendet worden. Die ausschließlich der DO_3 -Überstruktur zugeordneten Reflexe sind nicht berücksichtigt worden, da dieser Struktur eine doppelt so große Einheitszelle zu Grunde liegt. Streng genommen ist das natürlich nicht richtig, aber damit der Verlauf einer einheitlichen Gitterkonstante über der Konzentration angegeben werden kann, ist diese Vorgehensweise gewählt worden. Ein weiteres Argument dafür, daß man so vorgehen darf, ist die Einheitliche Verteilung der Reflex-Linienbreiten. Wäre die Gitterkonstante von geordneter und ungeordneter Struktur unterschiedlich, so müßte eine signifikante Verbreiterung der Fundamentalreflexe auftreten, da diese Reflexe sowohl zur ungeordneten als auch zur geordneten Struktur gehören. Da dies nicht beobachtet wird, kann man sich auf die in der Regel intensiveren Fundamental- und B2-Reflexe bei der Bestimmung der Gitterkonstante beschränken.

Wie man der Abbildung 3.8 entnehmen kann, steigt die Gitterkonstante mit zunehmender Aluminiumkonzentration zunächst linear an. In einem Bereich von ca. 17 bis 30 At% ist die Gitterkonstante im Rahmen der Meßfehler unabhängig von der Al-Konzentration, um dann bei noch höheren Konzentrationen wieder linear anzusteigen. Diese "Knickstel-

Abbildung 3.7.: Röntgenmessungen an $\text{Fe}_{89-x}\text{Mn}_{11}\text{Al}_x$ $x = 30, 34, 37, 40$

len” fallen mit der Konzentration zusammen, ab der die Überstruktur auftritt. Man kann also schon anhand der Anomalien in der Abhängigkeit der Gitterkonstanten von der Aluminiumkonzentration die Übergänge zwischen den verschiedenen Gitterstrukturen in den Legierungen erkennen.

$c_{\text{Al}} [\text{At}\%]$	$a [\text{Å}]$	Struktur	$c_{\text{Al}} [\text{At}\%]$	$a [\text{Å}]$	Struktur
2	2.8785(8)	A2	23	2.8997(20)	DO ₃
5	2.8832(6)	A2	25	2.8999(4)	DO ₃
8	2.8878(8)	A2	27	2.8995(12)	DO ₃
11	2.8902(11)	A2	30	2.9003(22)	B2
14	2.8964(13)	A2	34	2.9019(7)	B2
17	2.9000(20)	A2	37	2.9057(7)	B2
20	2.8989(4)	DO ₃	40	2.9095(3)	B2

Tabelle 3.3.: Gitterkonstanten der Legierungsreihe $\text{Fe}_{89-x}\text{Mn}_{11}\text{Al}_x$ bei Raumtemperatur. Die in Klammern angegebenen Werte geben die Fehler in den letzten Stellen an.

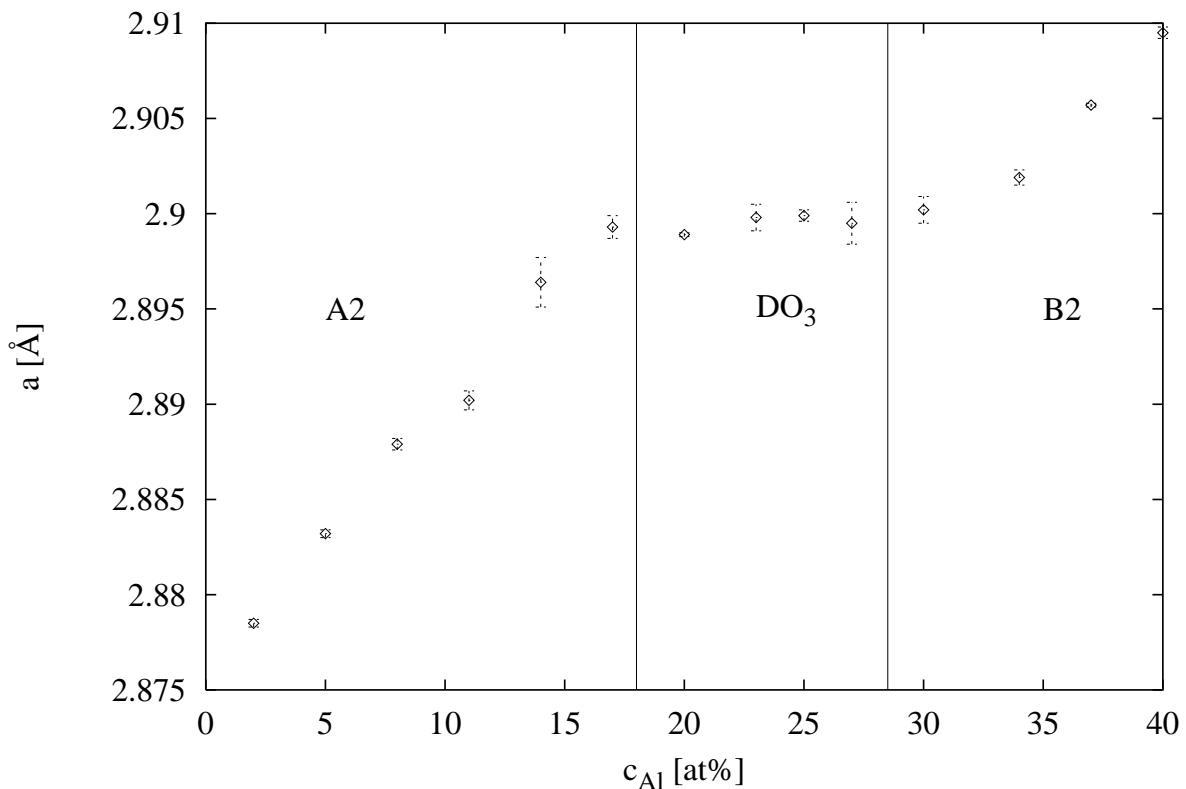


Abbildung 3.8.: Gitterkonstante vs. Aluminiumkonzentration. Zu erkennen ist ein linearer Anstieg der Gitterkonstante im Stabilitätsbereich der ungeordneten bcc-Struktur, ein nahezu konstanter Wert im DO_3 -Bereich und ein erneuter Anstieg im B2 Stabilitätsbereich.

Die Bestimmung des Ordnungsparameters erweist sich viel schwieriger, als zunächst angenommen. Schon bei der Berechnung der Intensitäten der Fundamentalreflexe fällt auf, daß sie nicht immer mit den gemessenen übereinstimmen. Lediglich die Proben mit den niedrigen Aluminiumkonzentrationen zeigen eine befriedigende Übereinstimmung. Ursache hierfür sind die für "Pulverdiffraktometrie" zu großen Kornstrukturen in den Proben. Die Korngrößen in den Proben sind zum Teil so groß, daß sie mit bloßem Auge sichtbar sind, d.h. sie haben teilweise Durchmesser bis zu einigen mm. Die optimale Korngröße für Röntgendiffraktometrie mit reproduzierbaren Intensitätswerten liegt aber im Bereich $1 - 30 \mu\text{m}$. Das problematische an den großen Körnern ist, daß in bestimmten Richtungen, in denen ein Reflex auftreten müßte, keine richtig orientierten Körner vorliegen. Um die Zahl der reflexfähigen Kristallite zu erhöhen, sind die Proben während der Messung um die phi-Achse senkrecht zur Probenoberfläche rotiert worden. Leider reicht auch diese Maßnahme nicht aus, um verlässliche Intensitäten zu erhalten.

Deswegen wurde auf die Auswertung des gesamten Spektrums verzichtet und stattdessen nur von solchen Netzebenen die Reflexe verwendet, die in den verschiedenen

Ordnungen sowohl als Überstrukturreflex als auch als Fundamentalreflex auftreten. Bei diesen Reflexen findet die Beugung nämlich an denselben Kristalliten statt, und somit ist die Intensität nur noch von den intrinsischen Eigenschaften abhängig. Beachten muß man dabei allerdings, daß einige Reflexe von verschiedenen Netzebenen erzeugt werden. So fällt z.B. der 300-Reflex mit dem 221-Reflex zusammen und kann daher nicht mit dem 100- und 200-Reflex ausgewertet werden.

Ein weiteres Problem tritt bei der Bestimmung des Debye-Waller-Faktors auf. Eine Berechnung dieses Faktors aus "first principles" ist für Legierungen nicht möglich. Streng genommen gilt das Konzept eines skalaren Debye-Waller-Faktors auch nur für einatomige kubische Systeme. Allgemein wird aber in erster Näherung davon ausgegangen, daß dieses Konzept auch für Legierungen anwendbar ist. Um aber eine Bestimmung auf experimentellem Weg vorzunehmen, muß der Intensitätsverlauf der Reflexe im ganzen Winkelbereich bekannt sein. Gerade das ist aber durch die Größe der Kristallite nicht gegeben. Um überhaupt noch eine Aussage bezüglich des Ordnungsparameters treffen zu können, verzichtet man in nullter Näherung auf den Debye-Waller-Faktor. Dieses ist insbesondere für kleine Winkel zulässig, da er für kleine Winkel nur schwach variiert. Die besten Resultate erzielt man für den B2-Ordnungsparameter aus dem Verhältnis des 200- und des 400-Reflexes¹. In Abb. 3.9 sind die B2-Ordnungsparameter für die Proben im Bereich einer Aluminiumkonzentration von 20 - 40 At% dargestellt. Da eine ideale B2-Ordnung nur für Proben mit 50 At% Al möglich sind, ist für geringere Konzentrationen nur ein Ordnungsparameter kleiner als eins zu erreichen. Die eingezeichnete Linie stellt die zur jeweiligen Al-Konzentration gehörende obere Grenze des erreichbaren Ordnungsparameters dar. Wie man erkennen kann, erreicht der Ordnungsparameter in den verschiedenen Proben diese Grenze nicht, aber er kommt ihr teilweise recht nahe. Man kann daher sagen, daß die Proben im Konzentrationsbereich $20 \text{ At\%} < c_{Al} < 40 \text{ At\%}$ eine starke B2-Ordnung aufweisen, die im Mittel um 0.2 unter dem theoretisch erreichbaren Wert bleibt.

Die Abbildung 3.10 zeigt nun die Ergebnisse unter Berücksichtigung des Debye-Waller-Faktors. Dabei ist versucht worden, eine Abschätzung für diesen Wert aus dem Verhältnis der Reflexe (200)/(400) und (200)/(800) zu gewinnen. Wie man erkennt ist die Schwankungsbreite des Ordnungsparameters bei den verschiedenen Messungen etwas kleiner geworden. Die prinzipielle Verlauf bleibt aber gleich.

Für die Messungen im DO₃-Bereich ($20 \text{ At\%} \leq c_{Al} \leq 27 \text{ At\%}$) ist versucht worden, den Ordnungsparameter der DO₃-Struktur zu bestimmen. Dabei stellte sich heraus, daß dies ungleich schwieriger ist, da die geeigneten Reflexe (111 und 444) zur Bestimmung dieses Parameters eine sehr geringe Intensität aufweisen. Außerdem liegen diese beiden Reflexe sehr weit voneinander getrennt. Damit ist die Vernachlässigung des Debye-Waller-Faktors sicher keine gute Näherung mehr. Da aber die Abschätzung des Debye-Waller-Faktors nicht bei allen Messungen möglich ist, sind die Ordnungsparameter in Abbildung 3.11 ohne Berücksichtigung des Debye-Waller-Faktors angegeben.

¹Diese Indizes beziehen sich hier auf die doppelt so große Einheitszelle der DO₃-Struktur.

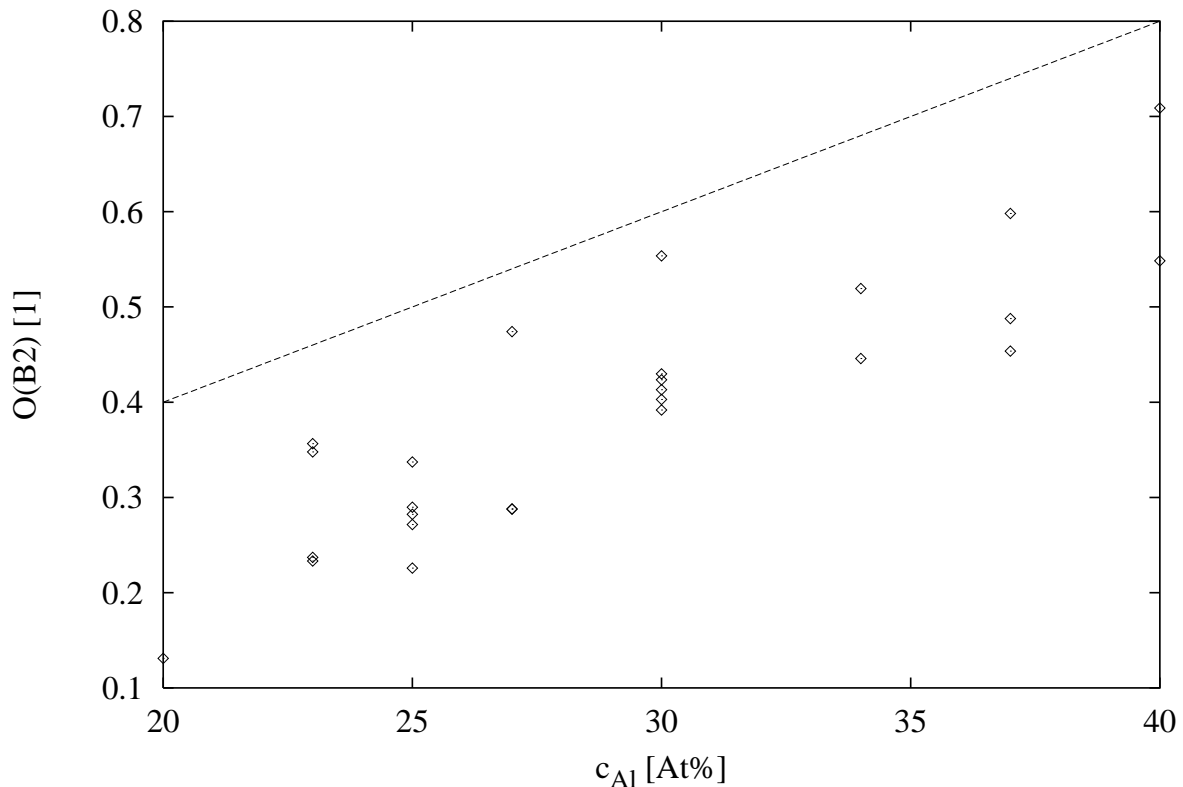


Abbildung 3.9.: B2-Ordnungsparameter für verschiedene Proben der Legierungsreihe $Fe_{89-x}Mn_{11}Al_x$ in Abhängigkeit von der Konzentration ohne Berücksichtigung des Debye-Waller-Faktors. Die gestrichelte Linie zeigt die obere Grenze für den Ordnungsparameter.

Auch hier ist wieder zur Orientierung die theoretische obere Grenze des Ordnungsparameters als Linie angegeben. Man erkennt, daß der Ordnungsparameter $B(DO_3)$ für die Proben mit 20, 23 und 27 At% Aluminium wieder ungefähr 0.25 unter dem theoretisch erreichbaren Wert liegen. Lediglich die Probe mit 25 At%, die eigentlich den höchsten Ordnungsgrad zeigen sollte, liegt um 0.45 unter dem maximalen Wert.

Ursache hierfür könnte, wie schon erwähnt, die geringe Reflexintensität sein, die nur eine grobe Abschätzung des Ordnungsparameters erlaubt. Möglicherweise liegen bei dieser Probe nur sehr wenige Kristallite mit der richtigen Orientierung vor. Weiterhin ist aus der Literatur bekannt, daß sich in DO_3 -geordneten FeAl-Legierungen Antiphasengrenzen ausbilden, die zu einer Verringerung des Ordnungsparameters führen. Hilfrich et al. [23] bestimmten aus der Reflexbreite bei Neutronenstreuexperimenten, daß die Domänen ungefähr 40-mal so groß wie die Einheitszelle sind ($\approx 240 \text{ \AA}$). Athanassiadis et al. [3] haben an einer Probe $Fe_{64.5}Mn_{10}Al_{23.5}$ mit elektronenmikroskopischen Aufnahmen eine Domänengröße von 1000 \AA bestimmt.

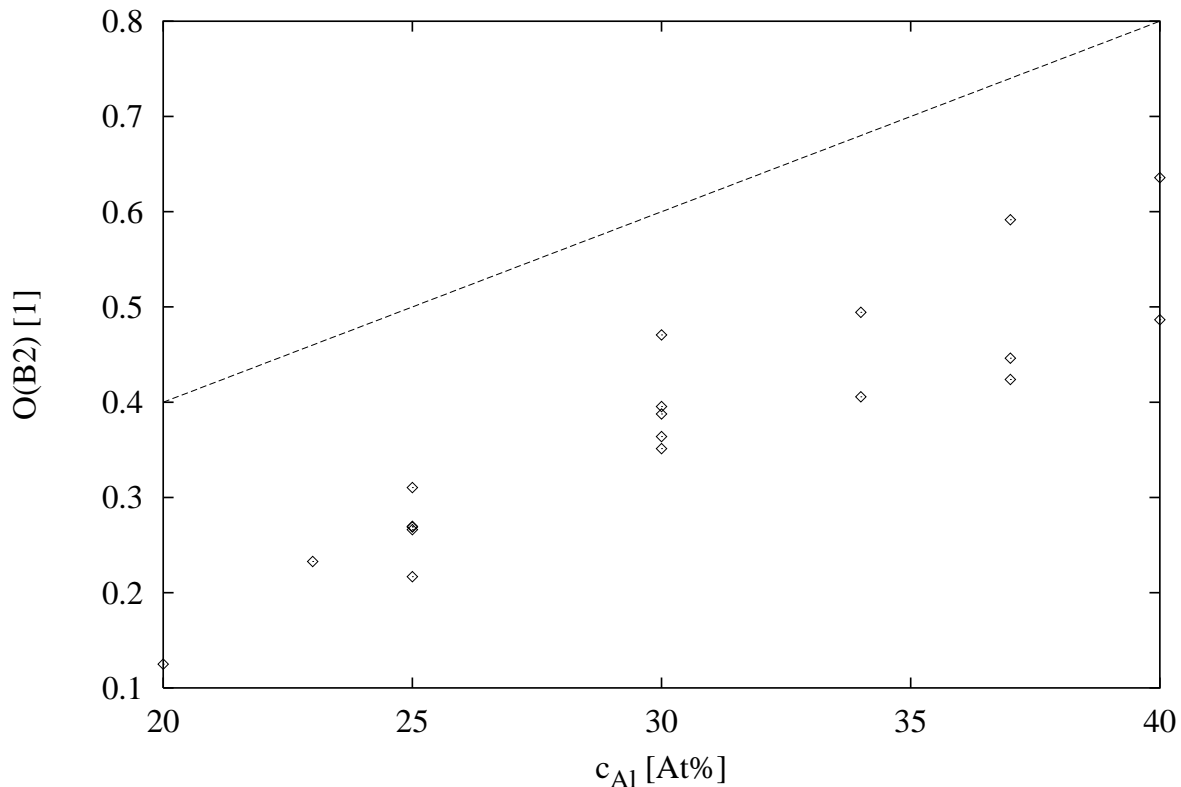


Abbildung 3.10.: B2-Ordnungsparameter in Abhängigkeit von der Aluminiumkonzentration unter Berücksichtigung des Debye-Waller-Faktors

Zum Abschluß dieses Kapitels sollen noch einmal kurz die Ergebnisse der Röntgenuntersuchungen zusammengefaßt werden. Es konnte gezeigt werden, daß alle Proben in der bcc-Struktur kristallisiert sind. Es treten dabei aber drei verschiedene Typen von Ordnung auf. Im Bereich niedriger Aluminiumkonzentrationen sind die Legierungen ungeordnet (A2-Phase) und die Gitterkonstante hängt linear von der Konzentration ab. Übersteigt die Konzentration 17 At%, so stellt sich die DO_3 -geordnete Phase ein und die Gitterkonstante wird unabhängig von der Konzentration. Ab 30 At% schließlich sieht man nur noch die B2-Überstruktureflektre und die Gitterkonstante steigt wieder weiter an.

Trotz großer Schwierigkeiten bei der Reproduzierbarkeit der Reflexintensitäten ist es gelungen, eine Abschätzung für die Ordnungsparameter anzugeben. Die Ordnungsparameter liegen insbesondere bei der B2-Ordnung sehr nahe an den theoretisch erreichbaren Werten. Die hier bestimmten Ordnungsgrade werden für die folgenden Tieftemperaturen sicher als konstant anzusehen sein, da die strukturellen Ordnungstemperaturen sehr hoch sind. So haben Hilfrich et al. [23] Ordnungstemperaturen von 870 bis 1050 K bei DO_3 -geordneten FeAl-Legierungen bestimmt. Ferner berichten sie, daß bis 723 K die Gleichgewichtsordnung durch Abschrecken eingefroren werden kann.

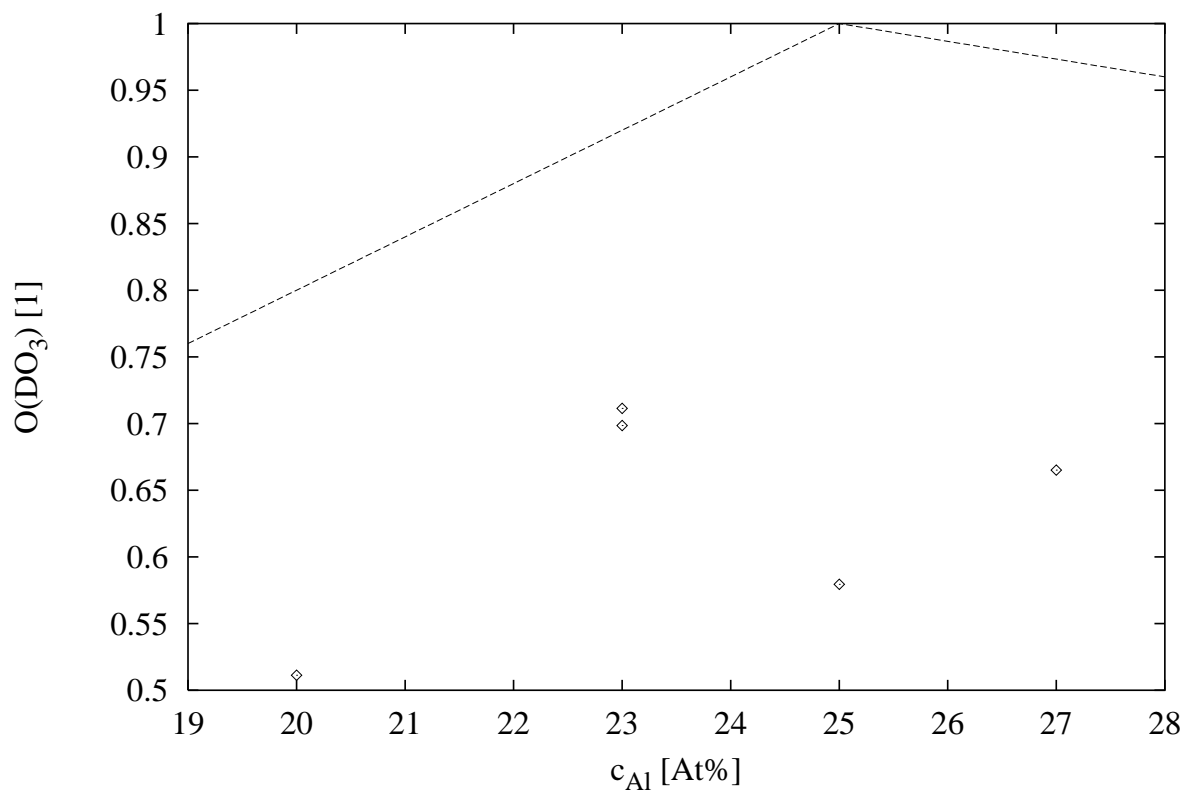


Abbildung 3.11.: DO_3 -Ordnungsparameter in Abhängigkeit von der Aluminiumkonzentration. Die gestrichelte Linie zeigt wieder die obere Grenze für den Ordnungsparameter an.

4. Magnetisierungsmessungen

Auch hier sei wieder die Frage nach dem Sinn und der Aussagekraft dieser Meßmethode an den Anfang gestellt. Mit Magnetisierungsmessungen ist man in der Lage, Aussagen über die globalen magnetischen Eigenschaften von magnetischen Werkstoffen zu treffen. Bei gegebenen äußeren Bedingungen, wie zum Beispiel der Legierungszusammensetzung, der Temperatur und dem angelegten äußeren Magnetfeld, erhält man als Ergebnis eine Zahl, nämlich die Magnetisierung. In diesem Sinne stellen Magnetisierungsmessungen eine globale Meßmethode dar.

Zur Bestimmung der magnetischen Eigenschaften der Proben aus der Legierungsreihe $\text{Fe}_{89-x}\text{Mn}_{11}\text{Al}_x$ sind in verschiedenen äußeren Magnetfeldern temperaturabhängige Messungen in zwei verschiedenen Meßapparaturen durchgeführt worden. Für die Tieftemperaturmessungen (4 - 300 K) stand ein SQUID-Magnetometer zur Verfügung. Die Hochtemperaturmessungen (300 - 1270 K) sind an einem Foner-Magnetometer durchgeführt worden. Im folgenden sollen kurz die Meßprinzipien dieser beiden Apparaturen erläutert werden.

4.1. Das Meßprinzip des SQUIDS

Bei einem SQUID (Superconducting QUantum Interference Device) handelt es sich um eine supraleitende Anordnung, die es erlaubt, mit hoher Präzision und Empfindlichkeit magnetische Felder auszumessen. Grundlage für dieses Meßprinzip ist zunächst der Meißner - Ochsensfeld - Effekt. Er sorgt dafür, daß der magnetische Fluß aus einem Leiter heraus gedrängt wird, sobald er supraleitend wird. Um dies zu erreichen, muß nach der Lenz'schen Regel ein Suprastrom induziert werden, der den Fluß durch den Leiter kompensiert. Dieser Mechanismus der Flußverdrängung funktioniert aber nur solange, wie der induzierte Strom kleiner als der kritische Strom ist. Nach Überschreiten dieses Stromes wird der Leiter normalleitend und es können Flußlinien eindringen. Dabei zeigt es sich, daß der magnetische Fluß nur in ganzzahligen Vielfachen des elementaren Flußquants $\Phi_0 = \frac{h}{2e}$ eindringen kann.

Um diese kleinsten Flußänderungen detektieren zu können, bedarf es aber noch eines weiteren Effektes, nämlich des Josephson - Effektes. Er beschreibt das Tunneln von Cooperpaaren durch eine sehr dünne isolierende Schicht. Diese sogenannten "Josephson - Kontakte" oder "weak - links" verkleinern die kritische Stromdichte eines Supraleiters

so stark, daß schon kleinste Flußänderungen zum kurzzeitigen Zusammenbrechen der Supraleitung führen. In die normalleitende Phase können Flußquanten eindringen und in der Folge wird die kritische Stromstärke wieder unterschritten. Dieses Eindringen von Flußquanten hat somit ein oszillierendes Verhalten des Suprastromes zur Folge. Diese Oszillationen kann man auszählen und somit sehr genau Änderungen der Magnetisierung von Proben bestimmen.

Bei dem für die Messungen benutzten SQUID¹ der Physikalisch Technischen Bundesanstalt (PTB) in Braunschweig handelt es sich um ein System mit nur einem Josephson - Kontakt. Der supraleitende Ring ist in einen elektrischen Schwingkreis (rf-SQUID) eingekoppelt und liefert dort eine dem Fluß proportionale Signalspannung.

Das zur Magnetisierung der Proben notwendige Feld wird mit Hilfe eines supraleitenden Magneten im Bereich ± 5.5 T mit einer Genauigkeit von 1% erzeugt. Die Proben selbst befinden sich in einer Kammer, deren Temperatur im Bereich von 1.7 bis 400 K auf ± 1 % eingestellt wird. Die Genauigkeit der Magnetisierungsmessung beträgt laut Hersteller 0.1 % des Meßsignals.

Weitere Details zur hier verwendeten Apparatur finden sich z.B. in der Diplomarbeit von THAMM[49].

4.1.1. Die Laborsuszeptibilität

Eine wichtige Meßgröße zur Beurteilung von magnetischen Phasenübergängen in Legierungen ist die Suszeptibilität. Sie zeigt immer da ein Maximum, wo das Ensemble der Spins der Legierung empfindlich auf Änderung eines äußeren Magnetfeldes reagiert. Dies ist zum Beispiel dann der Fall, wenn eine Probe ferromagnetisch ordnet. Mathematisch streng betrachtet ist die Suszeptibilität χ für beliebige B, T wie folgt definiert:

$$\chi(B, T) = \mu_0 \lim_{\Delta B \rightarrow 0} \frac{M(B + \Delta B, T) - M(B, T)}{\Delta B} \quad (4.1)$$

Da mit dem SQUID-Magnetometer keine infinitesimalen sondern nur endliche Feldänderungen möglich sind, definieren wir als Approximation an die Suszeptibilität die "Laborsuszeptibilität" χ_{Lab} :

$$\chi_{Lab}(B, T) = \mu_0 \frac{M(B + \Delta B, T) - M(B, T)}{\Delta B} \quad (4.2)$$

Wir erhalten somit aus der Differenz zweier Magnetisierungskurven mit unterschiedlichem Feld, dividiert durch die Felddifferenz, ein objektives Maß für die Festlegung der charakteristischen Temperaturen.

¹Quantum Design; Modell MPMS5

4.2. Das Meßprinzip des Foner-Magnetometers

Das Meßprinzip des Foner-Magnetometers ist verglichen mit dem des SQUID Magnetometers relativ einfach. Der prinzipielle Aufbau besteht aus einer sich periodisch mit konstanter Frequenz und Amplitude bewegendem Probe, einem Feld erzeugenden Magneten und einer Meßspule. Der Magnet erzeugt ein möglichst homogenes Feld und bringt die Magnetisierung der Probe in die Sättigung. Durch die Bewegung der magnetisierten Probe wird in der Meßspule eine Wechselspannung induziert, die mit einem geeigneten Meßgerät gemessen werden kann. Da die induzierten Signale in der Regel sehr klein sind, bedient man sich der Lock-in Technik, um eine Verbesserung des Signal zu Rausch Verhältnisses zu erreichen. Durch Kalibrierung der Apparatur mit einer Probe bekannter Magnetisierung ist man in der Lage, den Absolutbetrag der Magnetisierung unbekannter Proben zu bestimmen.

In den hier beschriebenen Messungen am Foner-Magnetometer der Aristotle University of Thessaloniki, Griechenland war die Probe in einem Ofen untergebracht, der es erlaubt, Aufheiz- und Abkühlkurven mit konstanter Heizrate zu fahren. Die maximal erreichbare Temperatur liegt bei 1173 K und die Heizrate liegt im Bereich von 0.5 bis 5 K/min. Die Messungen werden in einem äußeren Feld von 1 T durchgeführt, wobei die Maximaltemperatur 1123 K und die Heizrate 3 K/min beträgt. Die Proben befinden sich während der Meßprozedur in einer Argon-Schutzgasatmosphäre.

4.3. Tieftemperaturmessungen

Wie aus Arbeiten am System FeNiMn in unserer Arbeitsgruppe bekannt ist (THAMM[49], BÖTTGER[5], FRICKE[17]), spielt die Art der Meßführung in komplexen magnetischen Systemen eine wichtige Rolle. Zu unterscheiden sind in diesem Zusammenhang Messungen, bei denen die Probe zunächst ohne Feld abgekühlt wird, dann bei Erreichen der tiefsten Temperatur das externe Magnetfeld eingeschaltet wird und schließlich beim Aufwärmen der Probe die Magnetisierung gemessen wird. Diese Art der Meßführung nennen wir zero field cooling field warming (**zfcfw**) Messung. Eine andere Art der Meßführung ist die field cooling field warming (**fcfw**) Messung, bei der schon während der Abkühlphase ein externes Magnetfeld eingeschaltet ist. Im Prinzip könnte die Messung auch während der Abkühlphase erfolgen, doch es hat sich herausgestellt, daß diese Messungen zum einen sehr viel länger dauern als fcfw-Messungen und zum anderen besteht die Gefahr, daß es bei dieser Art der Meßführung, während des Anfahrens von neuen Temperaturen, zu Überschwingern in der Temperatur kommt. Diese Überschwinger, sprich das Unterschreiten der Solltemperatur beim Abkühlen, ist unerwünscht, da der Weg, auf dem eine neue Temperatur angefahren wird, das Meßergebnis beeinflussen kann.

Neben der Art der Meßführung muß man auch die Vorgeschichte der Probe mit berücksichtigen. Wenn die Probe schon einmal in einem Feld vermessen worden ist, prägt man ihr eine „magnetische Struktur“ auf, die auch nach Abschalten des Feldes erhalten bleibt.

4. Magnetisierungsmessungen

Diese läßt sich streng genommen nur durch eine Erwärmung der Probe auf Temperaturen oberhalb der Curie-Temperatur wieder beseitigen. Da die untersuchten Proben aber zum Teil eine sehr hohe magnetische Ordnungstemperatur aufweisen, ist diese Art der Entmagnetisierung nicht praktikabel. Um aber einen möglichst gleichen Ausgangszustand der Proben zu erhalten, werden die Proben vor der Messung mit einem oszillierenden Feld, dessen Amplitude immer kleiner wird, entmagnetisiert. Erst danach wird die Messung im entsprechenden Meßfeld durchgeführt.

Um einen Überblick über die im System $\text{Fe}_{89-x}\text{Mn}_{11}\text{Al}_x$ auftretenden magnetischen Phasen zu erhalten, sind in den Abbildungen 4.1 und 4.2 die fcfw-Messungen an kreisförmig ausgestanzten Folienproben in einem externen Magnetfeld von 1 T dargestellt. Die Proben hatten typischerweise einen Durchmesser von 5 mm und eine Dicke von 50 bis $150 \mu\text{m}$. Man erkennt deutlich, wie die Sättigungsmagnetisierung mit zunehmendem Aluminiumgehalt von einem Wert von $195 \text{ Am}^2/\text{kg}$ bei 4 K bis zu $1.5 \text{ Am}^2/\text{kg}$ kontinuierlich abnimmt. Die magnetischen Ordnungstemperaturen der Proben mit einer Aluminiumkonzentration $< 27 \text{ At\%}$ liegen oberhalb von Zimmertemperatur, bei Konzentrationen $\geq 27 \text{ At\%}$ liegen sie darunter.

Desweiteren kann man erkennen, daß sich die Form der Magnetisierungskurven mit zunehmendem Aluminiumgehalt verändert. Auch hier markiert die Probe mit 27 At% den Übergangsbereich. Unterhalb dieser Konzentration sehen die Kurven wie die eines “braven” Ferromagneten aus, während ab dieser Konzentration Abweichungen auftreten. So ist zu erkennen, daß bei der Probe mit 27 At% Aluminium die Magnetisierung mit zunehmender Temperatur zunächst einmal bis zu einem Maximum bei ca. 40 K zunimmt, bevor sie dann das “normale” ferromagnetische Verhalten zeigt. Bei den Proben mit einer Aluminiumkonzentration $\geq 34 \text{ At\%}$ (Abb. 4.2) sieht es so aus, als wäre die Magnetisierung zunächst konstant und würde dann ab einer kritischen Temperatur abnehmen. Kurven solcher Form werden bei Antiferromagneten beobachtet.

In den folgenden Abschnitten soll deswegen aus jedem der Bereiche jeweils eine Probe genauer untersucht werden, wobei der Schwerpunkt auf dem Übergangsbereich vom Ferro- zum Antiferromagnetismus liegen soll. Die Messungen werden auf zwei Arten ausgeführt, nämlich als field cooling field warming **fcfw** bzw. als zero field cooling field warming **zfcfw** Messungen bei verschiedenen äußeren Magnetfeldern.

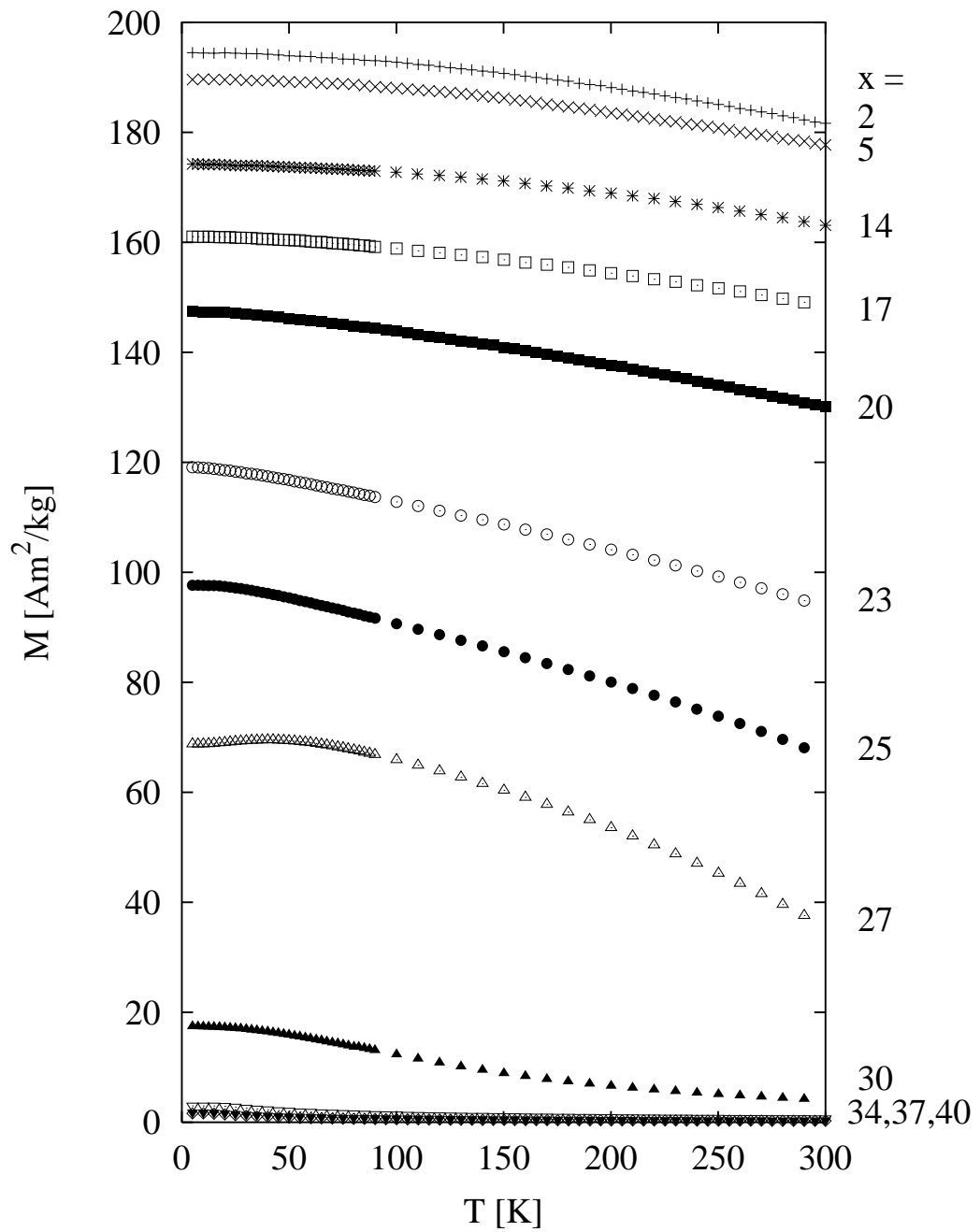


Abbildung 4.1.: fcfw Magnetisierungsmessungen der Legierungsreihe $\text{Fe}_{89-x}\text{Mn}_{11}\text{Al}_x$ in einem Feld von 1 T

4. Magnetisierungsmessungen

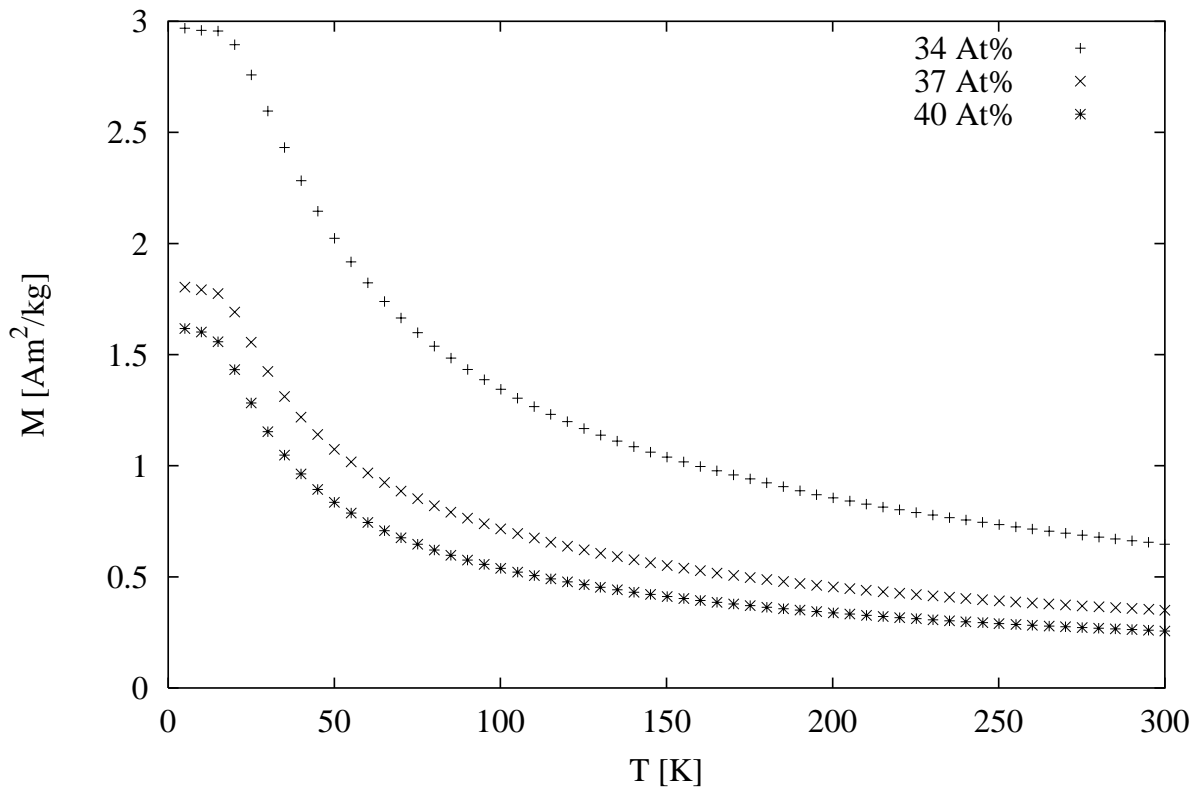


Abbildung 4.2.: fcfw Magnetisierungsmessungen der Legierungsreihe $\text{Fe}_{89-x}\text{Mn}_{11}\text{Al}_x$ mit hohen Al-Konzentrationen im Feld von 1 T

4.3.1. Magnetisierungsmessungen an $\text{Fe}_{69}\text{Mn}_{11}\text{Al}_{20}$

Als Beispiel für einen “braven Ferromagneten” sollen die SQUID-Messungen an der Probe $\text{Fe}_{69}\text{Mn}_{11}\text{Al}_{20}$ gezeigt werden. Wie in Abbildung 4.3 zu sehen ist, sind fcfw-Messungen bei verschiedenen äußeren Magnetfeldern durchgeführt worden. Die Felder variieren dabei von 5 mT bis zu 1 T. Wie man erkennt, nimmt die Magnetisierung beim Aufwärmen von tiefen Temperaturen bis Zimmertemperatur stetig ab. Führt man die fcfw-Messungen in verschiedenen, aber immer größer werdenden Feldern durch, so steigt die Magnetisierung bei konstanter Temperatur nahezu linear mit dem Feld an, bis bei ca. 50 mT die Steigerung abnimmt und in die Sättigungsmagnetisierung einmündet.

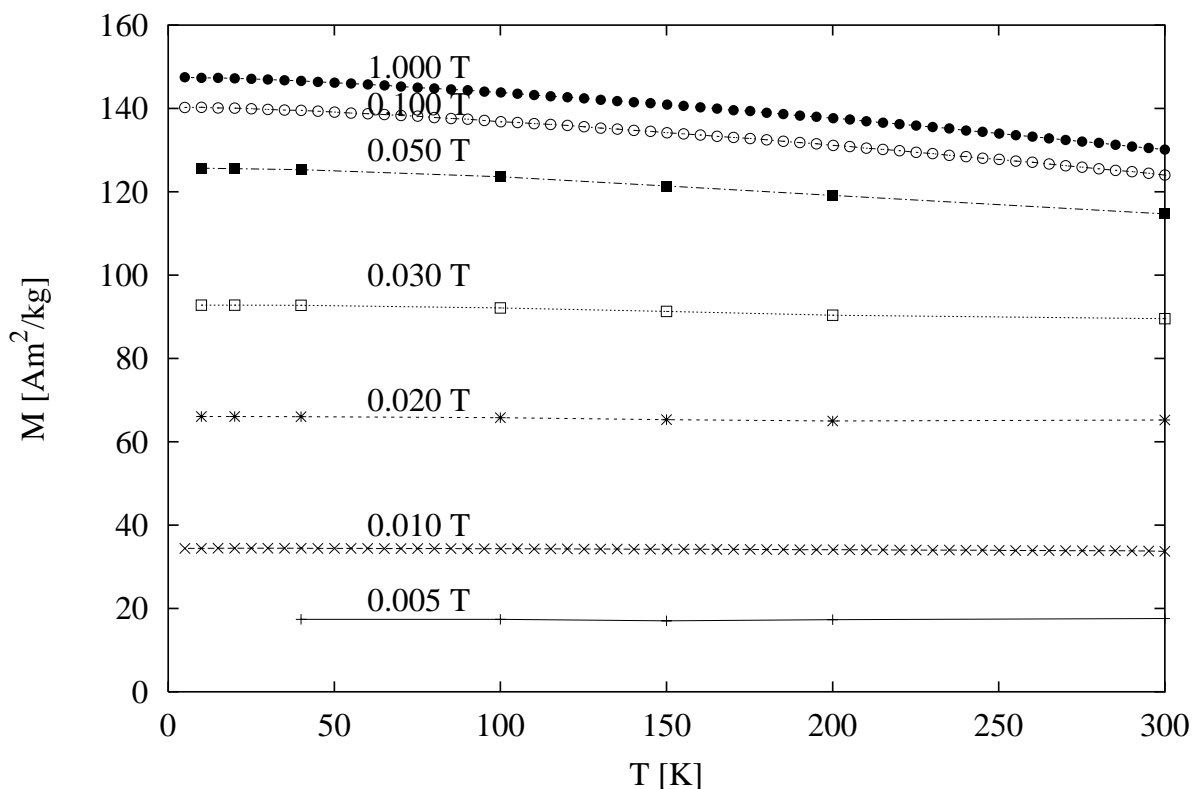


Abbildung 4.3.: fcfw-Magnetisierungsmessungen an $\text{Fe}_{69}\text{Mn}_{11}\text{Al}_{20}$ in verschiedenen äußeren Magnetfeldern.

4.3.2. Magnetisierungsmessungen an $\text{Fe}_{62}\text{Mn}_{11}\text{Al}_{27}$

Die Messungen an der Probe $\text{Fe}_{62}\text{Mn}_{11}\text{Al}_{27}$ sind besonders interessant, da hier der Übergangsbereich vom reinen Ferromagneten zum gestörten Ferromagneten beginnt. In Abbildung 4.4 sind die fcfw-Messungen an dieser Probe dargestellt. Die Probe ist in den

4. Magnetisierungsmessungen

folgenden externen Magnetfeldern vermessen worden: Ziffern 1 bis 13 in Abbildung 4.4 = 0.001 T, 0.002 T, 0.005 T, 0.010 T, 0.020 T, 0.050 T, 0.100 T, 0.200 T, 0.300 T, 0.500 T, 1.000 T, 2.000 T und 3.000 T. Die Messung mit dem kleinsten Feld von 1 mT zeigt bei tiefen Temperaturen bis zur Curietemperatur eine nahezu konstante Magnetisierung. Erst bei Erreichen der Curietemperatur bricht die Magnetisierung zusammen. Dieses Verhalten spiegelt, wie im folgenden gezeigt werden soll, die Problematik des entmagnetisierenden Faktors wider.

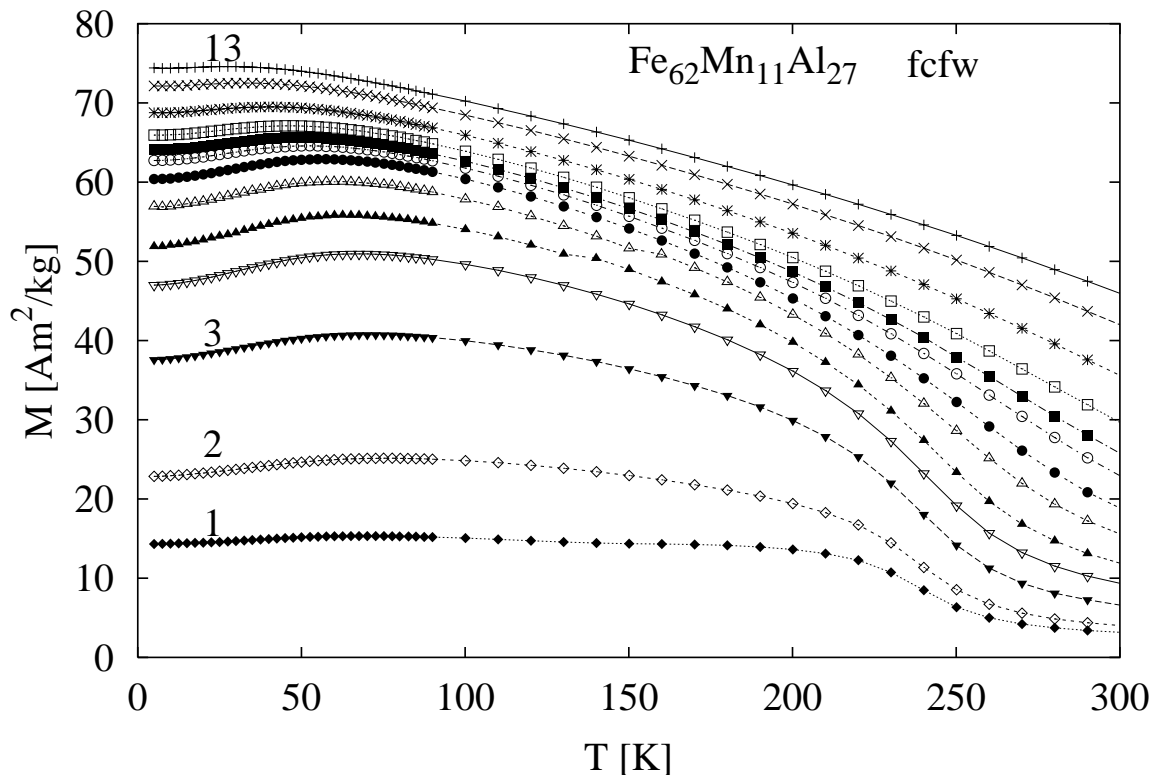


Abbildung 4.4.: fcfw-Messung an $\text{Fe}_{62}\text{Mn}_{11}\text{Al}_{27}$ in folgenden externen Magnetfeldern (1 bis 13 = 0.001 T, 0.002 T, 0.005 T, 0.010 T, 0.020 T, 0.050 T, 0.100 T, 0.200 T, 0.300 T, 0.500 T, 1.000 T, 2.000 T und 3.000 T).

Wie in der Arbeit von FRICKE[17] an der Legierungsreihe $(\text{Fe}_{0.65}\text{Ni}_{0.35})_{1-x}\text{Mn}_x$ gezeigt wurde, kann man bei kleinen externen Magnetfeldern einen Einfluß der Probengeometrie auf die Magnetisierungsmessungen feststellen. Verwendet wurden dort kugelförmige Proben. Ein Teil dieser Proben durchläuft beim Abkühlen von Zimmertemperatur zunächst einen Phasenübergang zum Ferromagnetismus und anschließend bei noch tieferen Temperaturen einen Re-entrant Übergang zum Spinglas. Es konnte gezeigt werden, daß die gemessene Magnetisierung bei kleinen Magnetfeldern unterhalb der Ordnungstemperatur nur ein Plateau zeigt, dessen Höhe im wesentlichen vom entmagnetisie-

renden Faktor der Probe abhängt. Der Übergang zum Spinglas wird dadurch überdeckt. Diesen Effekt kann man nun dazu benutzen, um eine Abschätzung des entmagnetisierenden Faktors bei gegebener Probenform zu erhalten. Die Berechnung des entmagnetisierenden Faktors mit

$$N = \frac{B}{\mu_0 * M * \rho}, \quad (4.3)$$

wobei ρ die Dichte der Probe ist, liefert für die Probe $\text{Fe}_{62}\text{Mn}_{11}\text{Al}_{27}$ den Wert $1/153$. Man kann also in guter Näherung sagen, daß der entmagnetisierende Faktor nahezu Null ist. Sein Einfluß ist nur beim kleinsten Feld von 1 mT feststellbar.

Werden die Felder größer, so dominieren die intrinsischen Eigenschaften der Probe. Ab einem Feld von 2 mT sieht man neben der Ordnungstemperatur bei $T_c = 250(5)$ K zu tiefen Temperaturen hin einen Abfall der Magnetisierung ab ca. 50 K. Steigert man die Felder, so nimmt dieser Magnetisierungsabfall bis zu Feldern von 20 mT zu und bei weiterer Steigerung wieder ab. Dieses Abknicken der Magnetisierung in fcfw-Experimenten ist typisch für Re-entrant Spingläser. Daher ist die Probe ein möglicher Kandidat für einen Re-entrant Übergang vom Ferromagnetismus zum Spinglas. Die Zu- und Abnahme dieses Effektes mit zunehmendem Feld kann man dadurch erklären, daß zunächst bei kleinen Feldern eine Konkurrenz zum entmagnetisierenden Faktor besteht und später bei größeren Feldern durch das äußere Feld eine Unterdrückung des Spinglasüberganges stattfindet.

In Abbildung 4.5 sind zum Vergleich um das Re-entrant Verhalten zu erhärten die zfcfw-Messungen an der Probe $\text{Fe}_{62}\text{Mn}_{11}\text{Al}_{27}$ dargestellt. Die angelegten äußeren Magnetfelder variieren von 2 mT bis 50 mT. Beim kleinsten Feld sieht man, daß bei Einschalten des Magnetfeldes die Magnetisierung noch verschwindend klein bleibt. Erst bei Erhöhung der Temperatur oberhalb 15 K steigt die Magnetisierung an. Wenn man das äußere Feld erhöht, verschiebt sich die Temperatur, ab der die Magnetisierung ansteigt, zu tieferen Werten. Bei einem Feld von 50 mT ist dieses Verhalten nicht mehr zu beobachten. Man erkennt weiterhin, daß die Magnetisierungskurven 1 (2 mT) und 2 (5 mT) von tiefen Temperaturen kommend bei negativen Werten beginnen. Dies ist darauf zurückzuführen, daß beim Entmagnetisieren des Feld erzeugenden Magneten nach jeder Messung eine resultierende Remanenz² übrig bleibt, die in negative Feldrichtung zeigt. Das Abkühlen der Probe erfolgt also nicht exakt im Nullfeld, sondern in einem leicht negativen Feld.

Wie oben dargestellt läßt sich aus den Magnetisierungsmessungen die Laborsuszeptibilität bestimmen, indem man die Differenzen der Magnetisierungsmessungen bildet und durch die Felddifferenz teilt. Die so gewonnene Suszeptibilität ist in Abbildung 4.6 für die verschiedenen Meßfelder dargestellt. Da die Suszeptibilität mit dem Feld über mehrere Größenordnungen variiert, sind die Messungen jeweils in Einzeldiagrammen aufgetragen. Die Feldstärke steigt dabei von unten nach oben an. Bei den beiden Messungen mit den kleinsten Feldern (2-1 mT und 5-2 mT) sieht man zunächst nur ein breites Maximum.

²Laut Herstellerangaben bleibt beim Abschalten von einem Feld von 2,5 T auf 0 T im "oszillate mode" eine Remanenz von 0.2-0.6 mT übrig.

4. Magnetisierungsmessungen

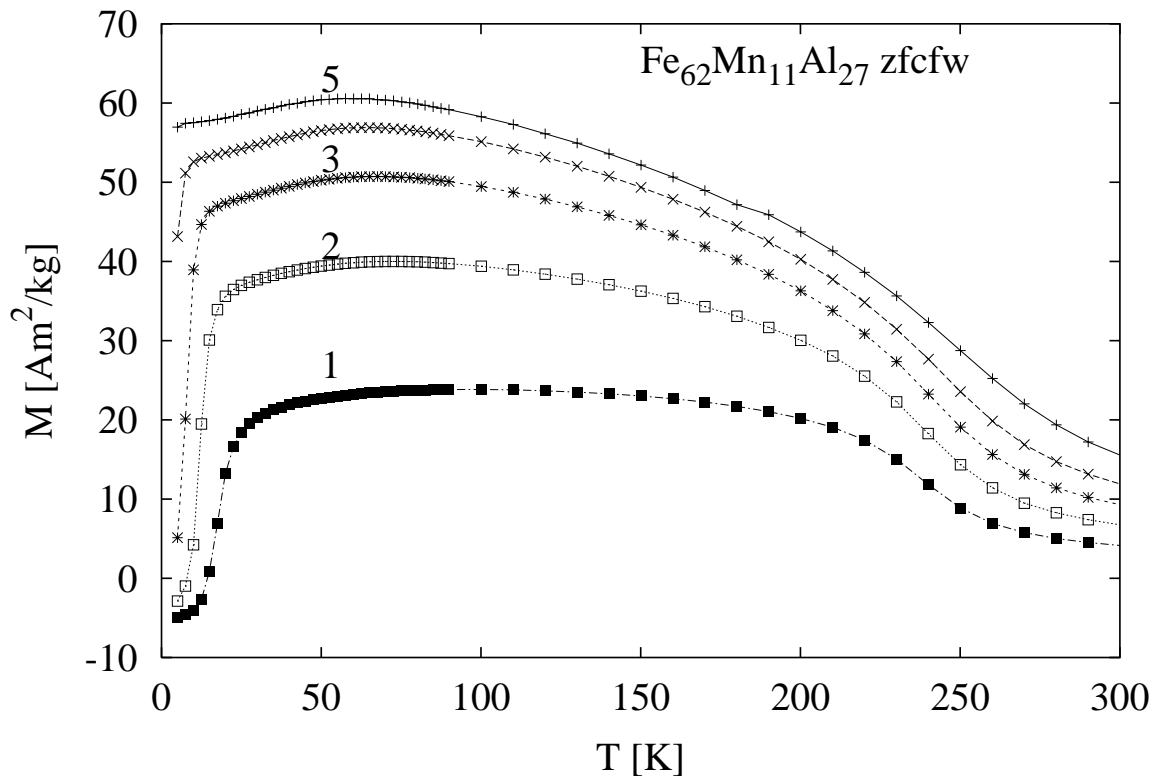


Abbildung 4.5.: zfcfw-Messung an $\text{Fe}_{62}\text{Mn}_{11}\text{Al}_{27}$ in den externen Magnetfeldern (1 bis 5 = 0.002 T, 0.005 T, 0.010 T, 0.020 T und 0.050 T).

Mit zunehmendem Feld verschiebt sich dieses Maximum zu tieferen Temperaturen. Ab einem Feld von 50 mT ist die Spitze des Maximums nicht mehr im Meßbereich zu sehen. Man kann aber sehen, daß sie selbst bei hohen Feldern noch vorhanden ist.

Ab der Messung mit der Felddifferenz 20-10 mT kann man ein zweites Maximum erkennen, welches sich mit zunehmendem Feld zu größeren Temperaturen verschiebt. Bei Feldern größer als 300 mT fällt das Maximum aus dem Meßbereich heraus. Dieses Maximum repräsentiert die Curietemperatur der Probe. Die Verschiebung mit dem Feld kann dadurch verstanden werden, daß das Feld die Ordnung des Spinensembles stabilisiert, d.h. die thermischen Fluktuationen werden verkleinert und damit bleibt die Magnetisierung bis zu höheren Temperaturen erhalten.

Die Diskussion des ersten Maximums ist nicht ganz so einfach. Um es zu verstehen, muß man sich darüber Gedanken machen, wann man in der Suszeptibilität große Signale erwarten darf. Dazu muß die Probe bei Änderung des äußeren Magnetfeldes eine große Änderung der Magnetisierung zeigen. Dies kann zum einen daran liegen, daß sich die Spinstruktur der Probe mit dem Feld ändert. Dieser Fall ist zum Beispiel in der Nähe der Curietemperatur gegeben, denn dort bewirkt eine Erhöhung der Feldstärke eine Stabilisie-

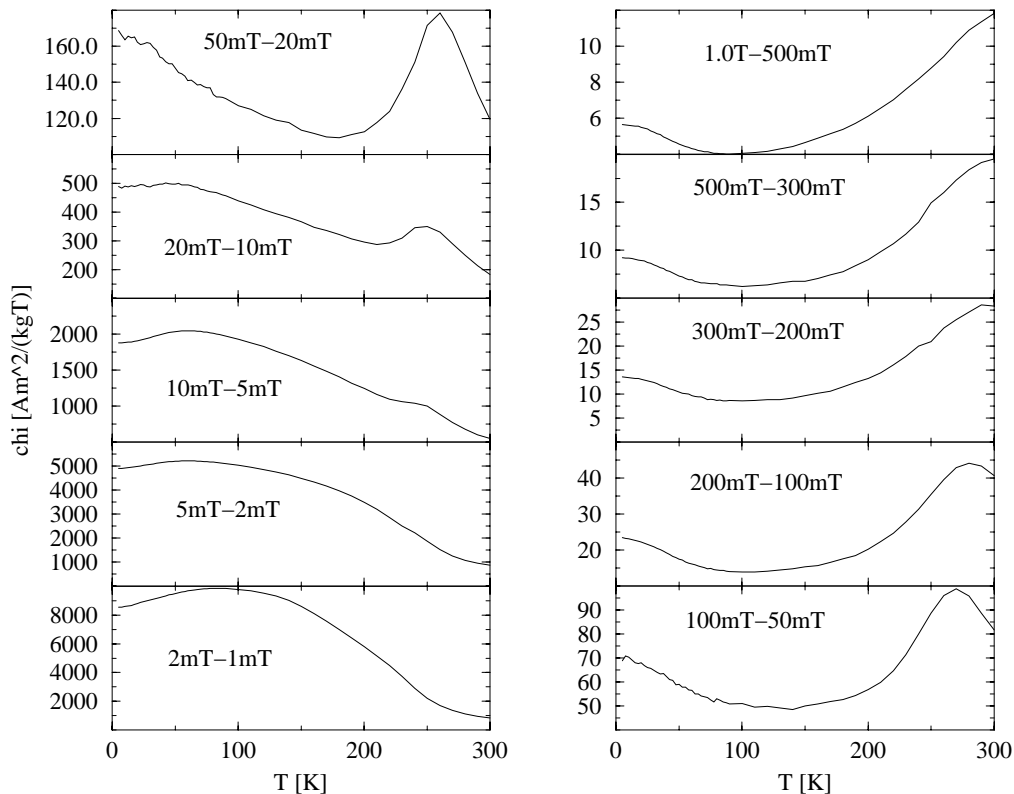


Abbildung 4.6.: Laborsuszeptibilität von $\text{Fe}_{62}\text{Mn}_{11}\text{Al}_{27}$ berechnet aus den Magnetisierungsmessungen bei verschiedenen Feldern.

rung der magnetischen Fernordnung gegen die thermische Energie. Zum anderen können Domänenwandverschiebungen, so sie denn reversibel sind, leicht eine Änderung der Magnetisierung bewirken. Insbesondere bei kleinen Feldern lassen sich die Domänenwände in Ferromagneten mit geringer Anisotropie leicht verschieben und damit kann die Magnetisierung stark auf Feldänderungen reagieren. Wenn die Felder dagegen groß werden, wachsen die Domänen in Feldrichtung immer weiter an, bis es im Prinzip nur noch eine Domäne und keine Domänenwände mehr gibt. Folglich kann die Magnetisierung auch nicht mehr so stark auf Feldänderungen reagieren. Dies erklärt, warum bei weichen Ferromagneten die Suszeptibilität mit wachsendem Feld stark abnimmt.

Die vorliegende Probe ist nun ein solcher weicher Ferromagnet und bei Feldern bis ungefähr 20 mT dominiert der Wandverschiebungsprozeß. Das Maximum bei kleinen Feldern ist also im wesentlichen durch diese Wandverschiebungsprozesse erzeugt. Für einen "braven" Ferromagneten würde man erwarten, daß bei größeren Feldern die Suszeptibilität unterhalb der Curietemperatur verschwindet. Was man aber beobachtet ist, daß trotz gesteigertem Feld zu tiefen Temperaturen hin ein Maximum sichtbar wird. Dieses erste Maximum, welches sich erst nach dem Herausdrängen der Domänenwände

4. Magnetisierungsmessungen

zeigt, ist wieder ein Charakteristikum für einen Re-entrant Spinglas-Übergang. Typisch für diesen Übergang ist auch, daß sich das Maximum in der Suszeptibilität mit zunehmendem Feld zu tieferen Temperaturen verschiebt (vgl. z.B. ECKELT [15]).

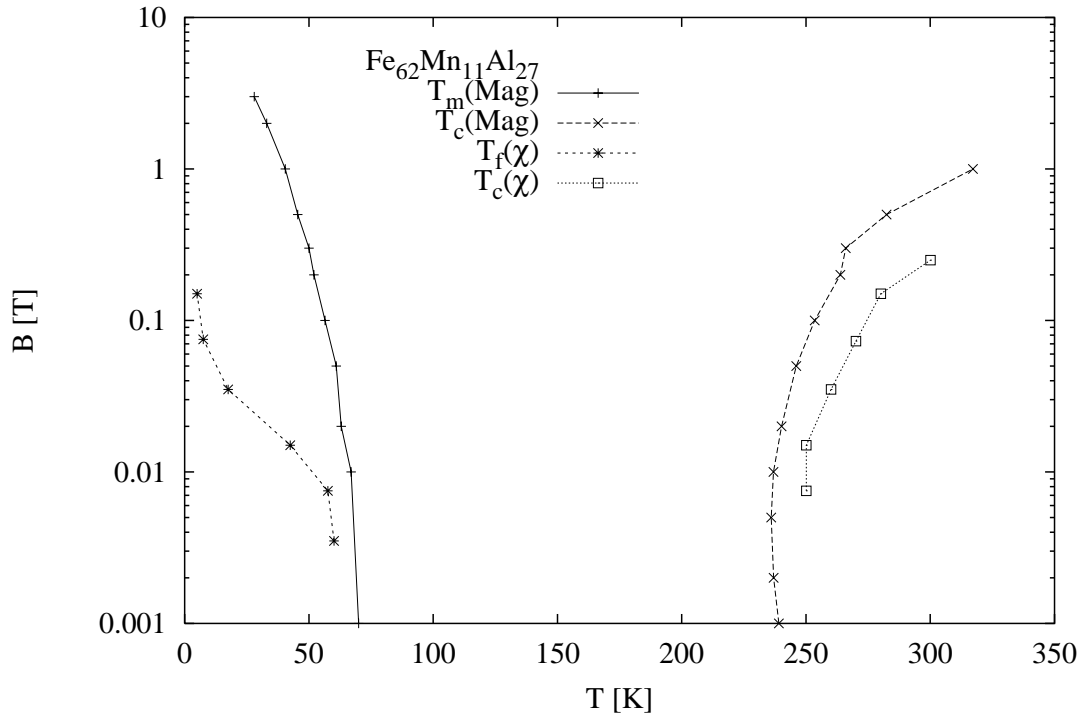


Abbildung 4.7.: Magnetisches Phasendiagramm der Probe $\text{Fe}_{62}\text{Mn}_{11}\text{Al}_{27}$. Aufgetragen sind die Maxima der Laborsuszeptibilität sowie die aus den Magnetisierungsmessungen bestimmten charakteristischen Temperaturen.

Aus der Magnetfeldabhängigkeit der eben diskutierten charakteristischen Temperaturen $T_f(\chi)$ und $T_c(\chi)$ kann man ein magnetisches Phasendiagramm dieser Probe aufstellen, welches in Abbildung 4.7 dargestellt ist. Neben diesen Maxima der Laborsuszeptibilität ist auch das Maximum der Magnetisierungskurve $T_m(\text{Mag})$ sowie das Maximum der Ableitung nach der Temperatur $T_c(\text{Mag})$ eingetragen. Das Maximum der Magnetisierung ist hier als charakteristische Temperatur gewählt, da man für einen Ferromagneten erwarten würde, daß es bei fcfw-Messungen bei 0 K liegt. Dieses Maximum charakterisiert also die Temperatur, ab der Abweichungen vom ferromagnetischen Verhalten auftreten. Da das angelegte Magnetfeld über mehrere Größenordnungen verteilt ist, erfolgt die Auftragung in halblogarithmischer Darstellung. Man kann jetzt eine Extrapolation nach $B = 0$ T durchführen und schließen, daß selbst bei verschwindendem Feld $T_c(\chi) \approx 250$ K, $T_c(\text{Mag}) \approx 239$ K und $T_f \approx 60$ K bestehen bleiben. Aus dem Vorhandensein dieser beiden charakteristischen Temperaturen kann man folgern, daß es sich bei der

Proben $\text{Fe}_{62}\text{Mn}_{11}\text{Al}_{27}$ um einen Ferromagneten mit Re-entrant Übergang zum Spinglas handelt.

4.3.3. Magnetisierungsmessungen an $\text{Fe}_{59}\text{Mn}_{11}\text{Al}_{30}$

Auch die Probe $\text{Fe}_{59}\text{Mn}_{11}\text{Al}_{30}$ weist ein magnetisch sehr interessantes Verhalten auf. Sie soll daher etwas genauer betrachtet werden. In Abbildung 4.8 sind verschiedene Arten von Magnetisierungsmessungen dargestellt. Das äußere Magnetfeld, so es denn einge-

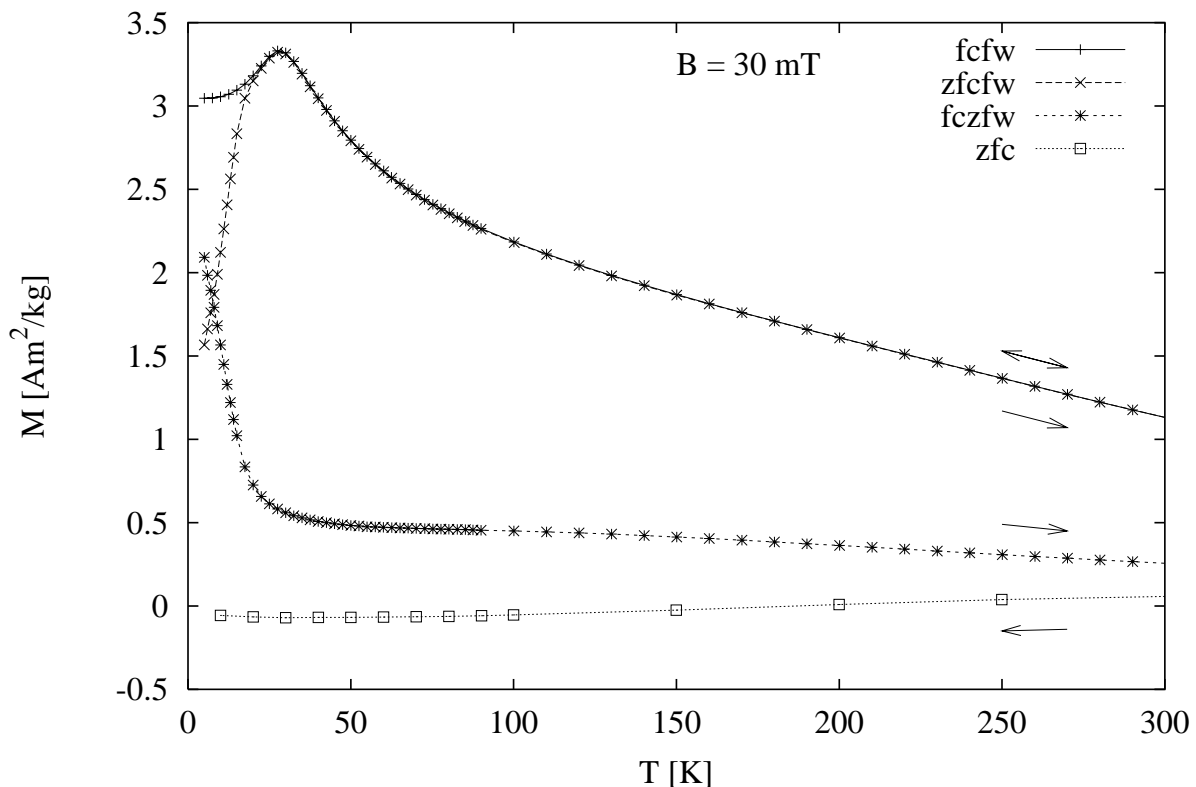


Abbildung 4.8.: Temperaturverlauf der Magnetisierung an $\text{Fe}_{59}\text{Mn}_{11}\text{Al}_{30}$ für vier verschiedene Experimente: 1. Abkühlen im Nullfeld (zfc), 2. anschließend Aufwärmen im Feld von 30 mT (zfcfw), 3. Abkühlen und Aufwärmen im Feld von 30 mT (fcfw) und 4. Aufwärmen im Nullfeld nach Abkühlen im Feld von 30 mT (fczf).

schaltet war, hatte hier immer einen Wert von 30 mT . Die oberste Kurve stellt eine fcfw-Messung dar, bei der von hohen Temperaturen ein Anwachsen der Magnetisierung bis zu einem Maximum bei 28 K zu beobachten ist. Anschließend fällt sie wieder ab. Schaltet

man jetzt das Magnetfeld ab und wärmt die Probe im Nullfeld³ auf (fczf-Messung), so erkennt man zunächst einen Sprung der Magnetisierung auf 2/3 des Wertes vor Ausschalten des Feldes. Erst mit dem Anwachsen der Temperatur zerfällt die Magnetisierung weiter. Bei ca. 19 K ist dieser Prozeß beendet.

Kühlt man die Probe im Nullfeld ab (zfc), so sieht man im wesentlichen keine Magnetisierung. Schaltet man bei tiefen Temperaturen das Feld ein (zfcfw), so springt die Magnetisierung auf einen Wert, der etwa halb so groß ist, wie der bei der fcfw-Messung. Erst bei Erhöhung der Temperatur nähern sich die beiden Meßkurven einander an und decken sich oberhalb von ca. 20 K. Wie man sieht, ist auch bei dieser Probe die Art der Versuchsführung zu beachten, die Probe hat ein "magnetisches Gedächtnis".

In der Literatur wird dieser Irreversibilitätsbereich zum Teil kontrovers auf verschiedene Ursachen zurückgeführt. Die einfachste Erklärung dieses Phänomens erfolgt über die Domänenstruktur von magnetisch geordneten Systemen. Ändert man die äußeren Bedingungen, sprich hier das Magnetfeld bei konstanter Temperatur, so muß sich die Domänenstruktur an die geänderten Bedingungen anpassen. Dazu müssen sich die Wände zwischen den magnetischen Domänen makroskopisch durch den Kristall bewegen. Sind im Kristall Fehlstellen oder Versetzungen eingebaut, so können diese Domänenwandverschiebungsprozesse behindert werden. Bei hohen Temperaturen machen sich diese Effekte nicht stark bemerkbar, da immer genügend thermische Energie vorhanden ist, um diese Barrieren zu überwinden. Kühlt man die Proben aber ab, so ist nicht mehr genügend thermische Energie vorhanden und die Domänenwände bleiben an den Fehlstellen hängen. Folglich kann die Magnetisierung nicht mehr dem angelegten Feld folgen.

Die andere Interpretation dieses Effektes bedient sich eines noch lokaleren Bildes, nämlich dem Bild der ausgefrorenen frustrierten Spins. Sind im Kristall, wie im vorliegenden System sicher gegeben, Atome mit Kopplungskonstanten unterschiedlichen Vorzeichens vorhanden, so können sich Konfigurationen ergeben, in denen Atome bzw. ihre Spins nicht wissen, ob sie ferromagnetisch oder antiferromagnetisch mit ihren nächsten Nachbarn koppeln sollen. Diese sogenannten frustrierten Spins fluktuieren bei endlichen Temperaturen sehr stark, so daß der thermische Erwartungswert verschwindet. Kühlt man den Kristall aber ab, so werden die Fluktuationen langsamer und die Spins erhalten ab einer gewissen Temperatur einen Erwartungswert. Da sie aber frustriert sind, ist die Richtung, in der sie ausfrieren, beliebig. Durch die Kopplung an die Nachbarspins verkippen sie diese entsprechend ihrer Kopplungskonstante mit. Ändert man in einem solchen System nach dem Einfrieren das äußere Magnetfeld (hier um 30 mT), so reicht die Magnetfeldenergie nicht aus, um die eingefrorene Spinstruktur völlig zu zerstören. Erst wenn zusätzlich thermische Energie aufgebracht wird, können die Spins dem äußeren Magnetfeld folgen.

Auch an dieser Probe sind wieder systematische Untersuchungen der Feldabhängigkeit der Magnetisierung durchgeführt worden. Wie man in Abbildung 4.9 sieht, variiert

³Streng genommen liegt zumindest noch das Erdfeld und das Feld aus der Remanenz des felderzeugenden Magneten an.

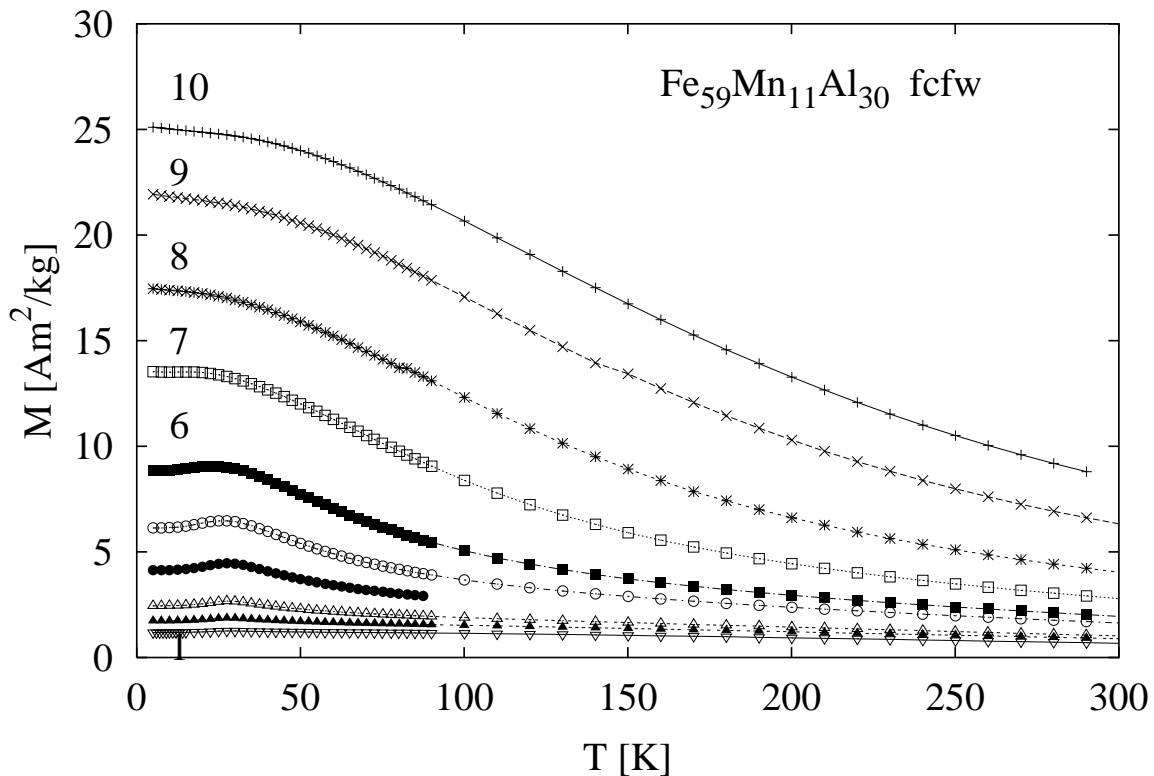


Abbildung 4.9.: fcfw-Messungen an $\text{Fe}_{59}\text{Mn}_{11}\text{Al}_{30}$ in den externen Magnetfeldern (1 bis 10 = 0.005 T, 0.010 T, 0.020 T, 0.050 T, 0.100 T, 0.200 T, 0.500 T, 1.000 T, 2.000 T und 3.000 T).

das externe Feld von 5 mT bis 3 T. Man erkennt, daß die Magnetisierung mit zunehmendem Feld systematisch zunimmt. Auffällig ist allerdings, daß bei kleinen Feldern eine Spitze in den Magnetisierungskurven bei ca. 28 K zu erkennen ist. Mit zunehmendem Feld wird diese Spitze immer breiter und flacher und verschwindet dann ganz, so daß letztlich nur eine für einen Ferromagneten typische Magnetisierungskurve übrigbleibt.

Aus den eben vorgestellten Magnetisierungskurven ist wieder die Laborsuszeptibilität ermittelt worden und in Abb. 4.10 dargestellt. Auch hier erkennt man bei kleinen Feldern eine Spitze in der Suszeptibilität, die mit zunehmendem Feld immer abgerundeter wird. Zusätzlich verschiebt sie sich aber noch zu tieferen Temperaturen. Ab der Messung mit 100 mT erkennt man ein weiteres Maximum in der Suszeptibilität, welches sich mit zunehmendem Feld zu höheren Temperaturen verschiebt. Dieses zweite Maximum läßt sich, wie schon im Fall der Probe $\text{Fe}_{62}\text{Mn}_{11}\text{Al}_{27}$ (vgl. Abb. 4.6), der Curietemperatur zuordnen, da es dieselbe Temperaturabhängigkeit aufweist.

Aus den beiden Maxima in der Suszeptibilität und den charakteristischen Temperaturen der Magnetisierungsmessungen läßt sich ein magnetisches Phasendiagramm, wie in

4. Magnetisierungsmessungen

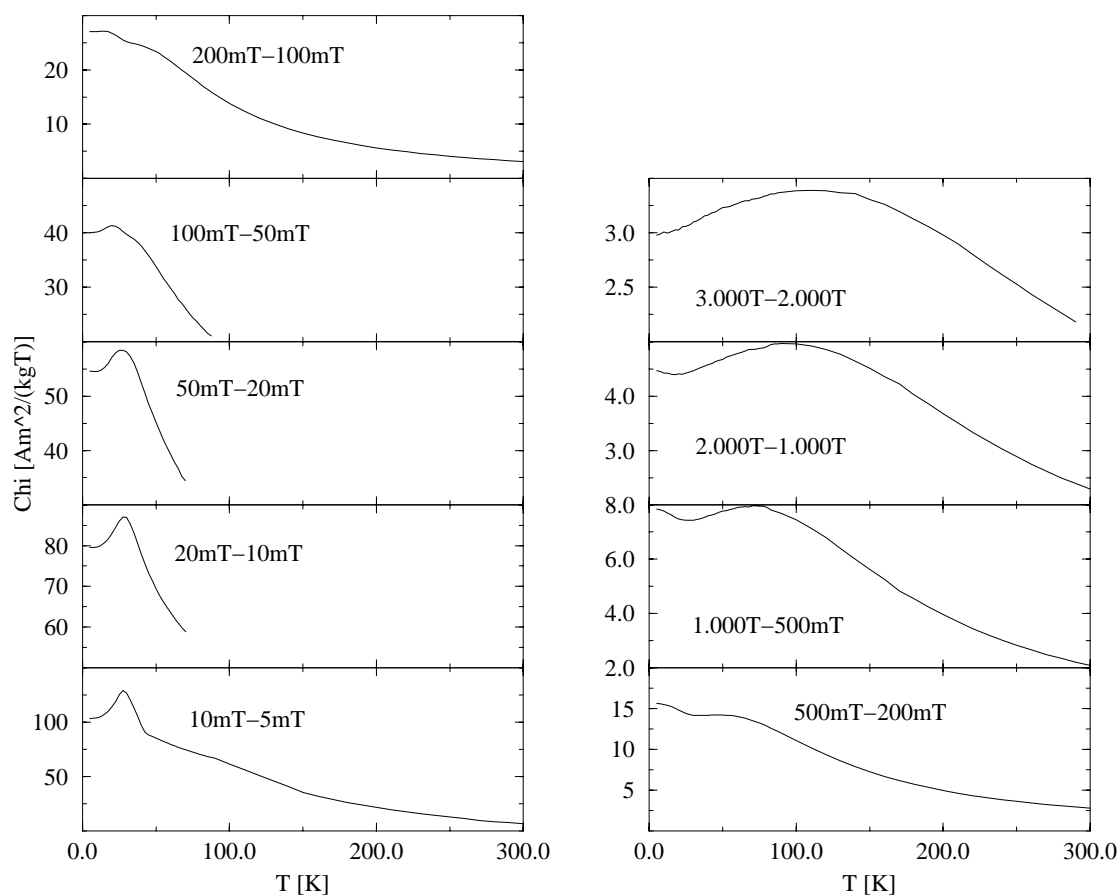


Abbildung 4.10.: Laborsuszeptibilität von $\text{Fe}_{59}\text{Mn}_{11}\text{Al}_{30}$ bei verschiedenen externen Magnetfeldern berechnet aus den fcfw-Magnetisierungsmessungen.

Abbildung 4.11 zu sehen, konstruieren. Man sieht die starke Magnetfeldabhängigkeit der Curietemperatur $T_c(\chi) \approx T_c(\text{Mag})$, die ähnlich ausfällt, wie bei der Probe $\text{Fe}_{62}\text{Mn}_{11}\text{Al}_{27}$ (vgl. Abb. 4.7). Auch der Verlauf des ersten Maximums der Suszeptibilität $T_f(\chi)$ sowie des Maximums der Magnetisierung $T_m(\text{Mag})$ weist eine ähnliche Temperaturabhängigkeit auf. Die Ähnlichkeit der beiden Temperaturabhängigkeiten darf nicht darüber hinweg täuschen, daß die magnetischen Eigenschaften der beiden Proben recht unterschiedlich sind. Während die Probe $\text{Fe}_{62}\text{Mn}_{11}\text{Al}_{27}$ schon bei kleinen Feldern eindeutig ferromagnetisch ist, tritt der Ferromagnetismus bei der Probe $\text{Fe}_{59}\text{Mn}_{11}\text{Al}_{30}$ in der Suszeptibilität erst bei Feldern größer als 200 mT zu Tage. Bei kleineren Feldern ist eine eindeutige Charakterisierung des Magnetismus der Probe schwierig. Gleichwohl suggeriert das Maximum der Ableitung dM/dT das Vorhandensein der ferromagnetischen Phase auch bei kleinen Feldern.

Es gibt prinzipiell zwei Möglichkeiten der Interpretation. Zum einen könnte ein konzentriertes Spinglas in der Nähe des kritischen Punktes vorliegen, das heißt die ferromagnetische Ordnungstemperatur und die Freezing-Temperatur des Spinglases fallen zusammen. Zum anderen könnte die Probe Antiferromagnetisch geordnet sein, wobei es

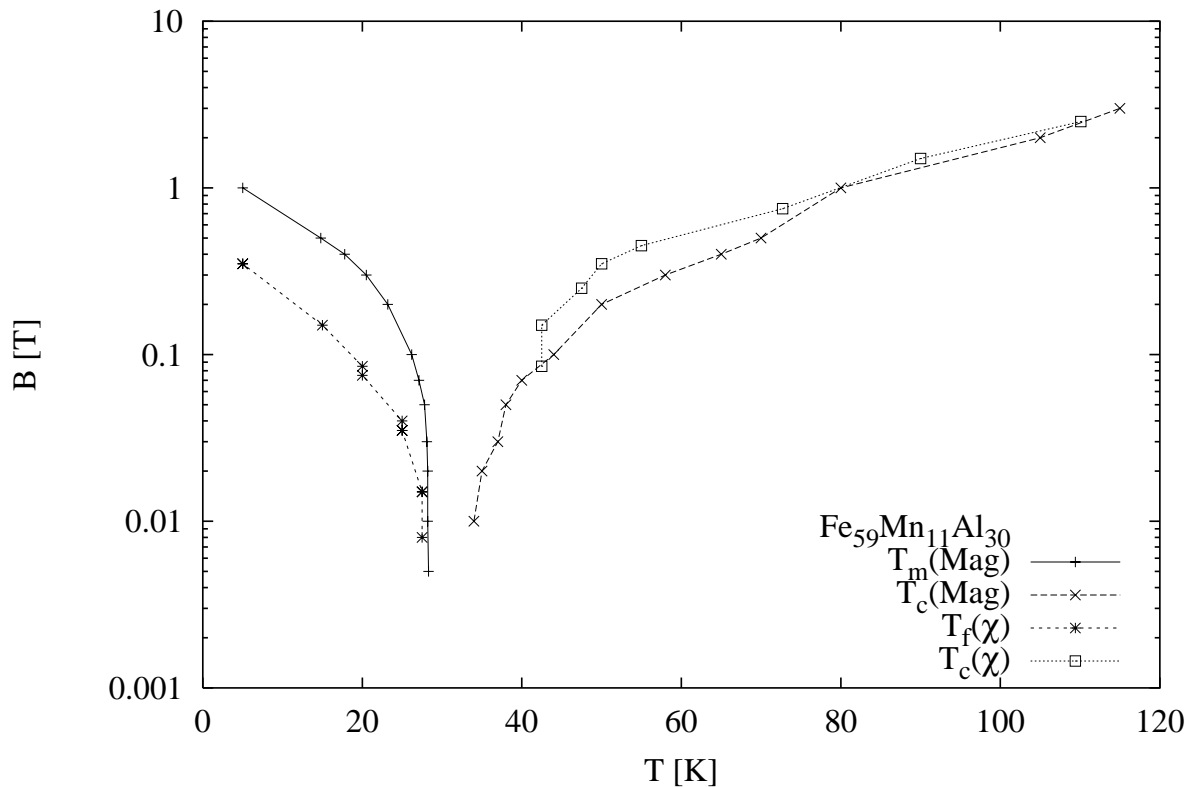


Abbildung 4.11.: Magnetisches Phasendiagramm der Legierung $\text{Fe}_{59}\text{Mn}_{11}\text{Al}_{30}$.

sich dabei um einen extrem „schwachen, gestörten Antiferromagneten“ handeln müßte, der bei Anlegen eines externen Feldes einen metamagnetischen Übergang zeigt. Beide Interpretationen würden ein ähnliches Verhalten sowohl der Magnetisierung als auch der Suszeptibilität erwarten lassen. Da im System FeMnAl , wie z.B. Wieser und Mager [56] oder Pérez Alcazar et al. [2] berichten, sowohl positive als auch negative Kopplungskonstanten existieren, besteht die Möglichkeit, daß ein äußeres Feld sowohl im Falle des Antiferromagneten als auch des Spinglases eine Bevorzugung der ferromagnetischen Ordnung bewirkt.

Die zfcfw-Messungen an $\text{Fe}_{59}\text{Mn}_{11}\text{Al}_{30}$ in Feldern von 5 bis 100 mT sind in Abbildung 4.12 zusätzlich zu den fcfw-Messungen dargestellt. Im kleinsten Feld von 5 mT steigt die Magnetisierung mit zunehmender Temperatur von einem Wert nahe Null bis zu einem Maximalwert von ca. $1.1 \text{ Am}^2/\text{kg}$ bei 50 K an und fällt dann langsam wieder ab. Die Spitze in der Magnetisierung, die in den fcfw-Messungen zu sehen war, ist nicht zu erkennen. Steigert man das Magnetfeld, so springt die Magnetisierung beim Einschalten desselben auf einen endlichen Wert. Bei Erhöhung der Temperatur steigt auch hier die Magnetisierung bis auf einen Maximalwert an, um dann wieder abzufallen. Dieses Maximum liegt schon ungefähr an der Stelle, bei der es in den fcfw-Messungen auch liegt.

4. Magnetisierungsmessungen

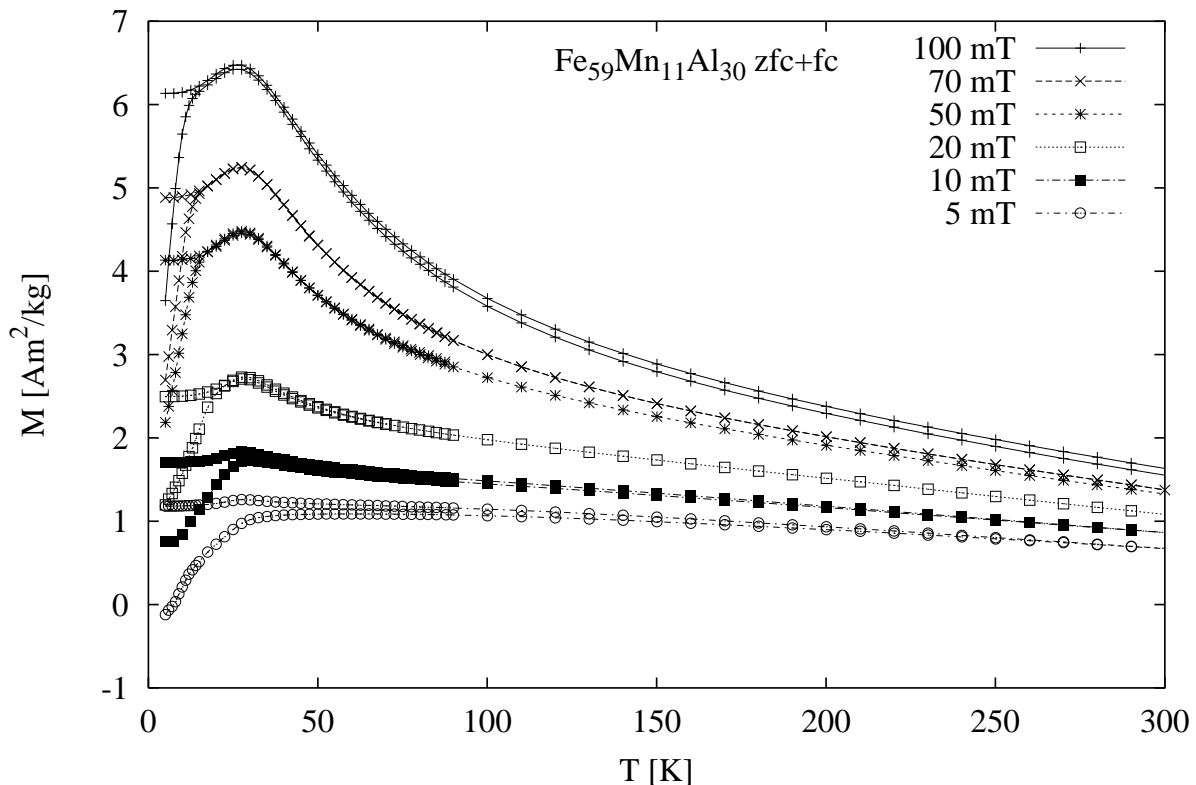


Abbildung 4.12.: zfcf- und fcfw-Messungen an $\text{Fe}_{59}\text{Mn}_{11}\text{Al}_{30}$ in verschiedenen externen Feldern. Der Irreversibilitätsbereich verschiebt sich mit zunehmendem Feld zu immer tieferen Temperaturen.

Bei weiterer Steigerung des Meßfeldes wird der Bereich des magnetischen Gedächtnisses immer kleiner.

Um den magnetische Charakter der Probe $\text{Fe}_{59}\text{Mn}_{11}\text{Al}_{30}$ bei tiefen Temperaturen und kleinen Feldern noch weiter zu beleuchten, sind zusätzlich Hysteresemessungen bei tiefen Temperaturen durchgeführt worden. Abbildung 4.13 zeigt diese Hystereseschleifen bei Temperaturen von 4, 10, 20, 30, 40 und 50 K. Wie man sieht, nimmt die Remanenz unterhalb der Ordnungstemperatur zu.

Ein Metamagnet im klassischen Sinne zeigt bei tiefen Temperaturen einen Spin-Flip-Übergang aus der fast nicht magnetisierten antiferromagnetischen in die fast gesättigte ferromagnetische Phase. Bei endlichen Temperaturen wächst die Magnetisierung infolge der Konkurrenz zwischen Magnetfeld und thermischen Fluktuationen allmählich an. Für einen idealen metamagnetischen Übergang würde man also erwarten, daß im Verlauf der $M(B)$ -Kurven Sprünge bei scharf definierten Feldern auftreten. Schulbeispiel hierfür ist das System FeCl_2 , das schon in den 30er Jahren bekannt war. Diese scharfen Sprünge sind allerdings nur an Einkristallen und da auch nur in der leichten Richtung der Kristalle

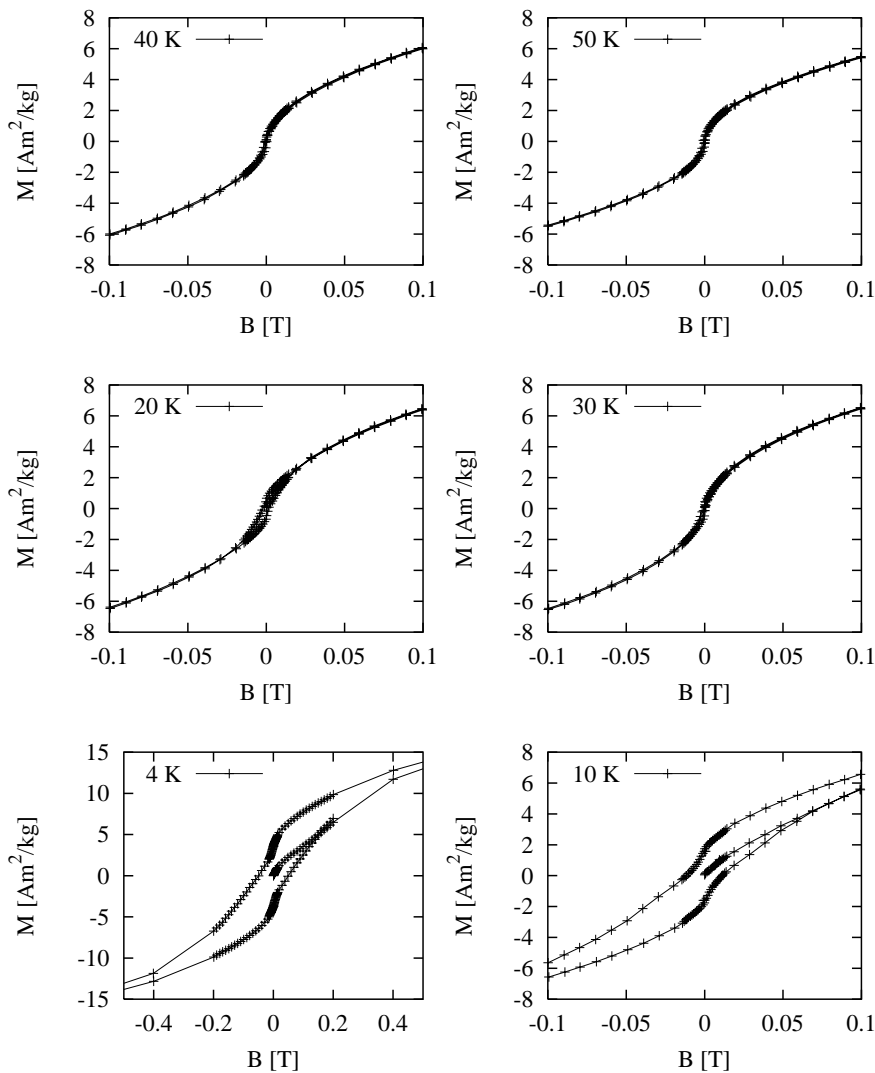


Abbildung 4.13.: Hysteresemessungen an $\text{Fe}_{59}\text{Mn}_{11}\text{Al}_{30}$ bei verschiedenen Temperaturen.

zu beobachten (siehe z.B. Cleve und Kleemann [11]). Da die hier untersuchten Proben polikristallin sind, kann man solch scharfe Sprünge nicht erwarten. Was man aber sehen sollte, ist ein bei einem bestimmten Feld einsetzendes überproportionales Anwachsen der Magnetisierung mit zunehmendem Feld. Weiterhin erwartet man für einen Antiferromagneten keine Hystereseeffekte bei kleinen Feldern, sondern erst beim metamagnetischen Übergang.

Was man aber beobachtet, ist ein nahezu lineares Anwachsen der Magnetisierung auf der Neukurve, was dann langsam in die Sättigung übergeht. Außerdem ist die Hystereseschleife bei kleinen Feldern deutlich aufgespalten. Ein solch deutliches Anwachsen der

Remanenz beobachtet man immer bei Spingläsern unterhalb der Freezing-Temperatur. Daher muß der Schluß gezogen werden, daß die Probe $\text{Fe}_{59}\text{Mn}_{11}\text{Al}_{30}$ ein konzentriertes Spinglas ist, welches sehr nahe am kritischen Punkt liegt. Die Curietemperatur für $B \rightarrow 0$ liegt danach bei $T_c \approx 33 \text{ K}$ während die Freezing-Temperatur bei $T_f \approx 29 \text{ K}$ liegt.

4.4. Hochtemperaturmessungen

Die Magnetisierungsmessungen bei hohen Temperaturen sind, wie schon erwähnt, an einem Foner-Magnetometer durchgeführt worden. Sie sollen Aufschluß über die Curie-temperaturen der Legierungen geben, sowie Aussagen über die Hochtemperaturstabilität der Proben liefern.

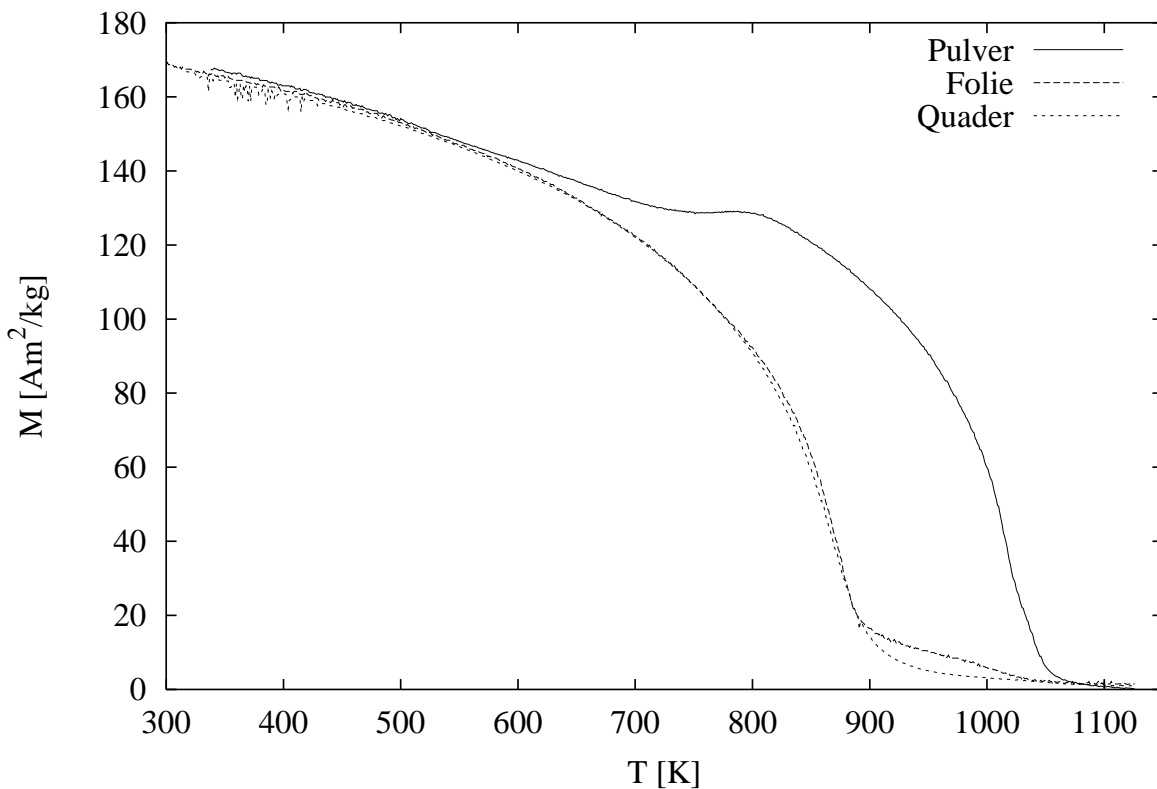


Abbildung 4.14.: Vergleich der Hochtemperatur-Magnetisierungsmessungen bei 1 T an verschiedenen Probenformen der Legierung $\text{Fe}_{81}\text{Mn}_{11}\text{Al}_8$.

Dazu sind verschiedene Probengeometrien hergestellt worden und vermessen worden. Abbildung 4.14 zeigt die vergleichenden Messungen an Pulver-, Folien- und Quaderproben der Legierung $\text{Fe}_{81}\text{Mn}_{11}\text{Al}_8$. Die Messungen hier und alle weiteren sind in einem Feld von 1 T durchgeführt worden. Wie man sieht, ergeben sich im Hochtemperaturbereich

oberhalb von ca. 550 K sehr unterschiedliche Verläufe der Magnetisierung. Insbesondere die Pulverprobe zeigt ein Verhalten, welches auf eine Phasenumwandlung hindeutet. Die Curietemperatur dieser Phase liegt bei ca. 1040 K. Dieser Wert liegt sehr nahe an der Ordnungstemperatur von reinem Eisen ($T_{C,Fe} = 1043$ K). Daher liegt der Verdacht nahe, daß es in der Pulverprobe zur Entmischung kommt. Hochtemperatur-Mößbauermessungen sowohl an Pulvern (Bremers [8]) wie auch an Folien (Hupe [25]) haben die Entstehung von Eisenausscheidungen bestätigt.

Die Folienprobe zeigt ebenfalls eine Phase mit einer Ordnungstemperatur von 1040 K, aber der Anteil dieser Phase ist sehr viel geringer, als bei der Pulverprobe. Bei der Quaderprobe schließlich ist diese Phase überhaupt nicht mehr zu erkennen. Dies läßt darauf schließen, daß die scheinbar auftretende Entmischung in den Pulver- bzw. Folienproben ein Oberflächeneffekt ist, der möglicherweise von der Reaktivität des Aluminiums herrührt. Da der Anteil der Oberfläche relativ zum Volumenanteil beim Pulver am größten ist, sieht man hier auch den größten Einfluß auf die Magnetisierung der Probe. Offensichtlich sind lediglich die Quaderproben dazu geeignet, die Hochtemperatureigenschaften der Proben zu untersuchen. Im folgenden werden daher alle Messungen an Quaderproben durchgeführt, wobei die Quader typischerweise Kantenlängen von 2 bis 3 mm haben.

In den Abbildungen 4.15 und 4.16 sind die Hochtemperaturmessungen der Legierungsreihe am Foner-Magnetometer dargestellt. Dabei wurde sowohl die Aufheiz- als auch die Abkühlkurve der Magnetisierung gemessen, wobei sich die Richtung aus den Pfeilen im Diagramm ergibt. Die Messungen zeigen ein sehr unterschiedliches magnetisches Verhalten in den verschiedenen Konzentrationsbereichen. In den Messungen an den Proben mit niedriger Aluminiumkonzentration zeigt sich ein starker Unterschied zwischen der Aufheiz- und der Abkühlkurve. Bei der Aufheizmessung verhalten sich die Proben wie "normale" Ferromagneten. Die Magnetisierung nimmt mit zunehmender Temperatur ab und verschwindet nahezu bei Überschreiten der Ordnungstemperatur. Kühlt man die Probe wieder ab, so erkennt man, daß im Falle der Legierung $Fe_{87}Mn_{11}Al_2$ die Magnetisierung auch bei Unterschreitung der Curietemperatur verschwindend gering bleibt. Erst bei sehr viel tieferen Temperaturen steigt die Magnetisierung wieder an und erreicht bei Zimmertemperatur wieder ihren ursprünglichen Wert. Auffällig dabei ist, daß der Anstieg der Magnetisierung linear erfolgt. Wiederholt man die Messung an der selben Probe, so stellt sich der gleiche Magnetisierungsverlauf ein.

Im Falle der Legierung $Fe_{81}Mn_{11}Al_8$ steigt die Magnetisierung nach dem Unterschreiten der Ordnungstemperatur zwar wieder an, doch der Anstieg ist nicht so stark, wie in der Aufheizkurve, so daß die Magnetisierung bei Erreichen der Zimmertemperatur ungefähr halbiert ist. Der Grund hierfür ist, wie weiter hinten gezeigt wird, daß auch hier der Phasenübergang von bcc nach fcc stattfindet, aber die erreichte Maximaltemperatur bzw. die Zeit bei dieser Temperatur nicht ausreichte, die Probe vollständig umzuwandeln.

Ab einer Konzentration von 14 At% Aluminium weisen die Magnetisierungskurven keine signifikanten Unterschiede zwischen der Aufheiz- und der Abkühlkurve auf. Mit zunehmender Temperatur nimmt die Magnetisierung stetig ab, wie man es für einen Fer-

4. Magnetisierungsmessungen

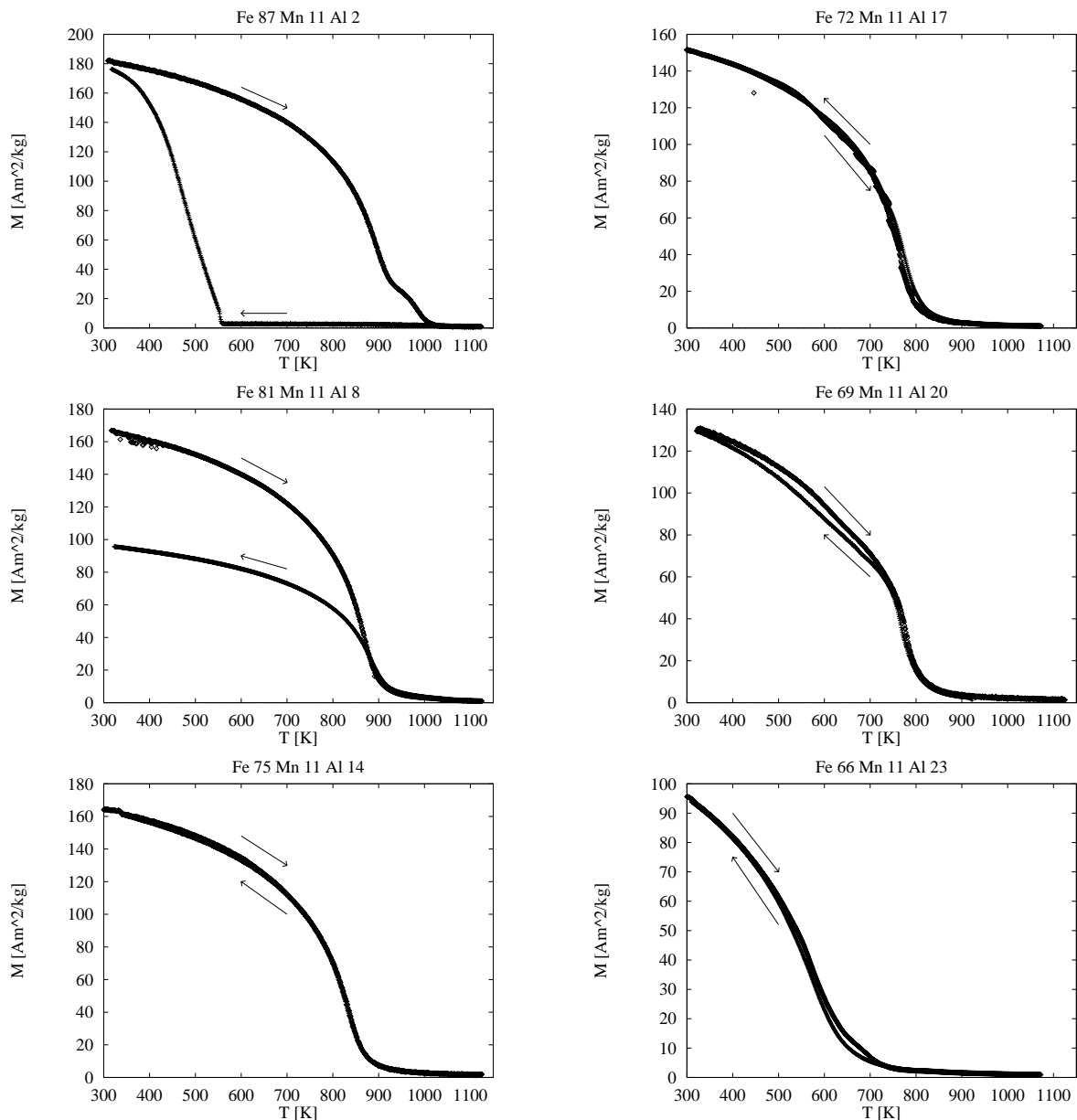


Abbildung 4.15.: Hochtemperaturmessungen am Foner-Magnetometer an $\text{Fe}_{89-x}\text{Mn}_{11}\text{Al}_x$ mit $x=2, 8, 14, 17, 20, 23$ At% in einem externen Feld von 1 T. Die Aufheiz- und Abkühlkurven von $\text{Fe}_{87}\text{Mn}_{11}\text{Al}_2$ und $\text{Fe}_{81}\text{Mn}_{11}\text{Al}_8$ fallen nicht zusammen, da sich hier der Phasenübergang von bcc nach fcc bemerkbar macht.

romagneten erwartet. Lediglich die Probe $\text{Fe}_{69}\text{Mn}_{11}\text{Al}_{20}$ weist einen etwas anderen Verlauf auf, als man erwarten würde. Hier tritt ab etwa 600 K und erneut bei ca. 800 K eine Änderung in der Krümmung der Magnetisierungskurve auf, die darauf hindeutet, daß in

4.4. Hochtemperaturmessungen

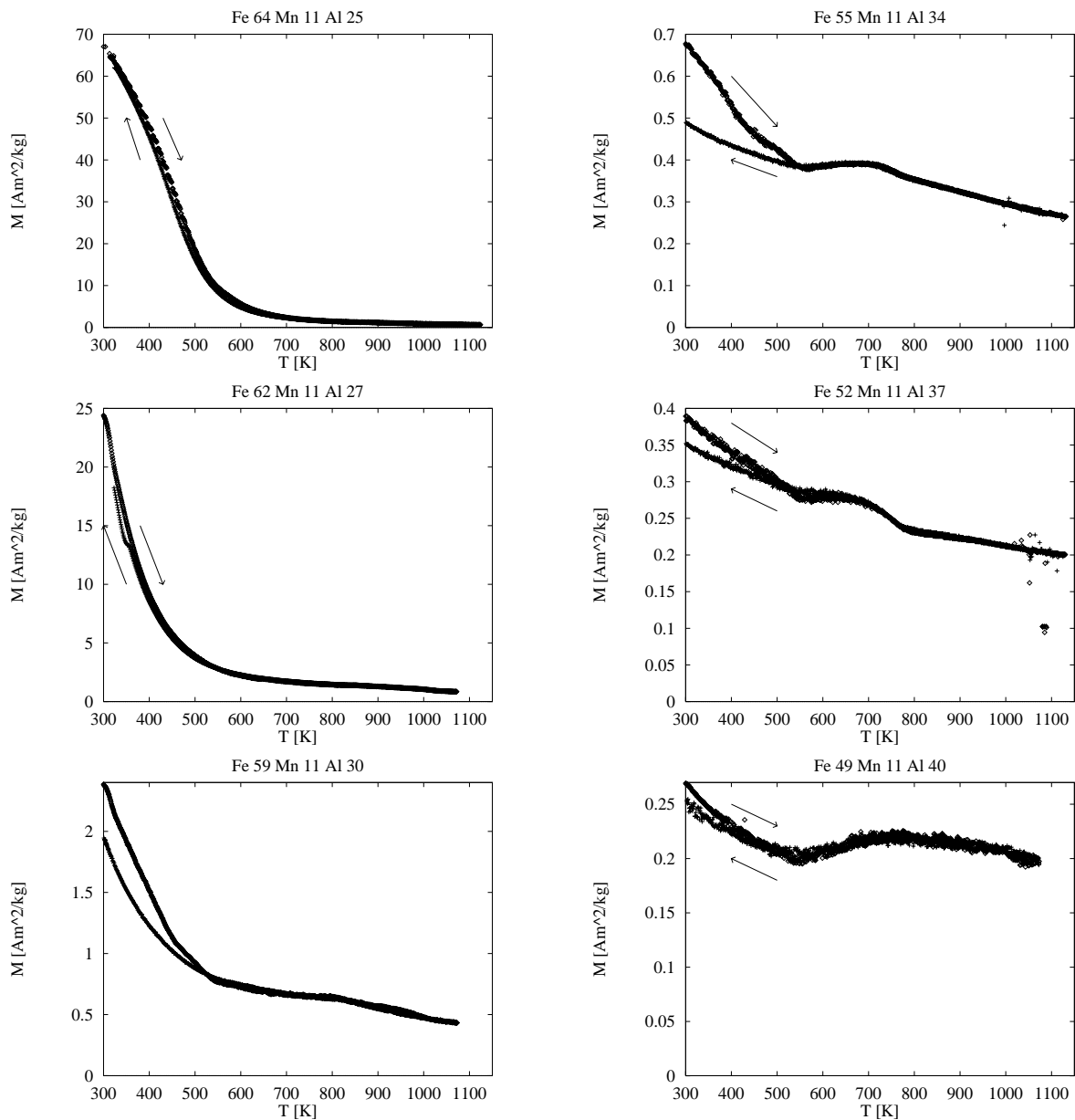


Abbildung 4.16.: Hochtemperaturmessungen am Foner-Magnetometer an $\text{Fe}_{89-x}\text{Mn}_{11}\text{Al}_x$ mit $x=25, 27, 30, 34, 37, 40$ At% in einem externen Feld von 1 T.

der Probe magnetische, aber vielleicht auch strukturelle Veränderungen stattfinden.

Die Messungen mit Aluminium-Konzentrationen größer als 30 At% zeigen dann wieder einen Unterschied in den Aufwärm- und Abkühlkurven. Die Magnetisierung ist nach der Temperaturbehandlung immer niedriger als vorher. Außerdem fällt auf, daß bei ca.

4. Magnetisierungsmessungen

500 K und bei ca. 750 K ein Knick in den Magnetisierungskurven auftritt. Diese Knicke sind möglicherweise verbunden mit der strukturellen Ordnungstemperatur der Legierungen. Um hier aber definitive Aussagen treffen zu können, wären Hochtemperatur-Röntgenmessungen notwendig, die in Ermangelung eines Hochtemperaturofens für die Röntgenanlage nicht gemacht werden können.

Um einen direkten Vergleich der verschiedenen Magnetisierungskurven zu haben, sind in Abbildung 4.17 die Aufheizkurven zusammen mit den Tieftemperaturmessungen aus dem SQUID-Magnetometer in ein Bild gezeichnet. Wie man sieht, gibt es an den Berührungspunkten von Tief- und Hochtemperaturmessungen kleine Sprünge in der Magnetisierungskurve. Diese sind darauf zurückzuführen, daß für die Messungen unterschiedliche Proben und verschiedene Apparaturen verwendet wurden, d.h. Fehler in der Bestimmung der Massen der Proben oder in der Kalibrierung der Magnetometer werden hier sichtbar. Da die Abweichungen sehr klein sind, kann man davon ausgehen, daß die Kalibrierung der Apparaturen gut übereinstimmen.

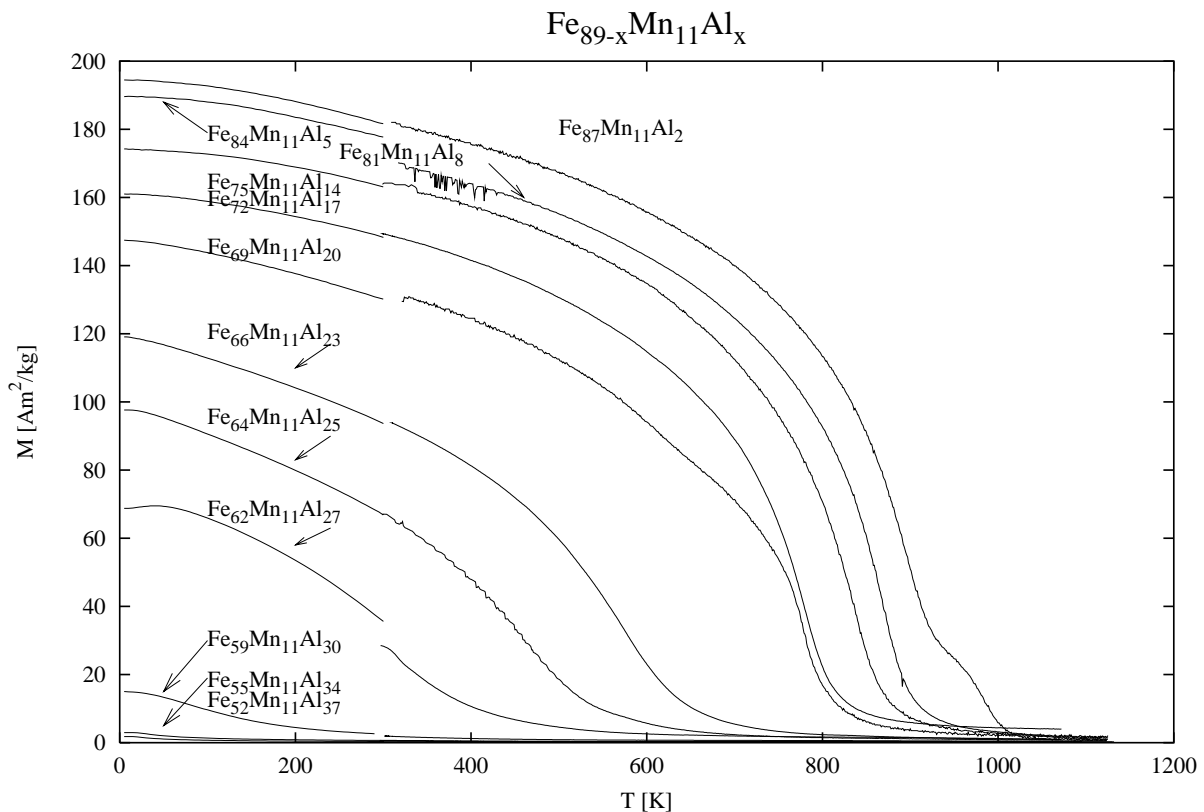


Abbildung 4.17.: Temperaturabhängigkeit der Magnetisierungsmessungen in einem Feld von 1 T.

Zur Bestimmung der magnetischen Ordnungstemperaturen ist als Maß die Ableitung der Magnetisierungskurven nach der Temperatur numerisch berechnet worden. Das Ma-

ximum dieser Kurve ist zur Bestimmung der Ordnungstemperatur herangezogen worden. Diese Ergebnisse stellen sicher eine obere Schranke für die Ordnungstemperatur dar, da die Ordnungstemperatur streng genommen nur für die spontane Magnetisierungskurve definiert ist, also nur für Messungen ohne externes Feld. Die hier verwendeten Magnetisierungskurven sind aber in einem Feld von 1 T gemessen worden und somit gibt es für sie keinen Phasenübergang mehr. Trotzdem kann man insbesondere für die niedrigen Konzentrationen das Maximum der Ableitung der Magnetisierungskurve nach der Temperatur als Charakteristikum für den Phasenübergang benutzen, da der Einfluß des äußeren Magnetfeldes auf die Magnetisierungskurve nur gering ist. Anders sieht es aus, wenn die Aluminiumkonzentration groß wird. Dann ist nämlich die Form der Magnetisierungskurve extrem abhängig vom angelegten externen Feld und die bestimmten Ordnungstemperaturen werden sicherlich signifikant von den hier angegebenen Temperaturen abweichen.

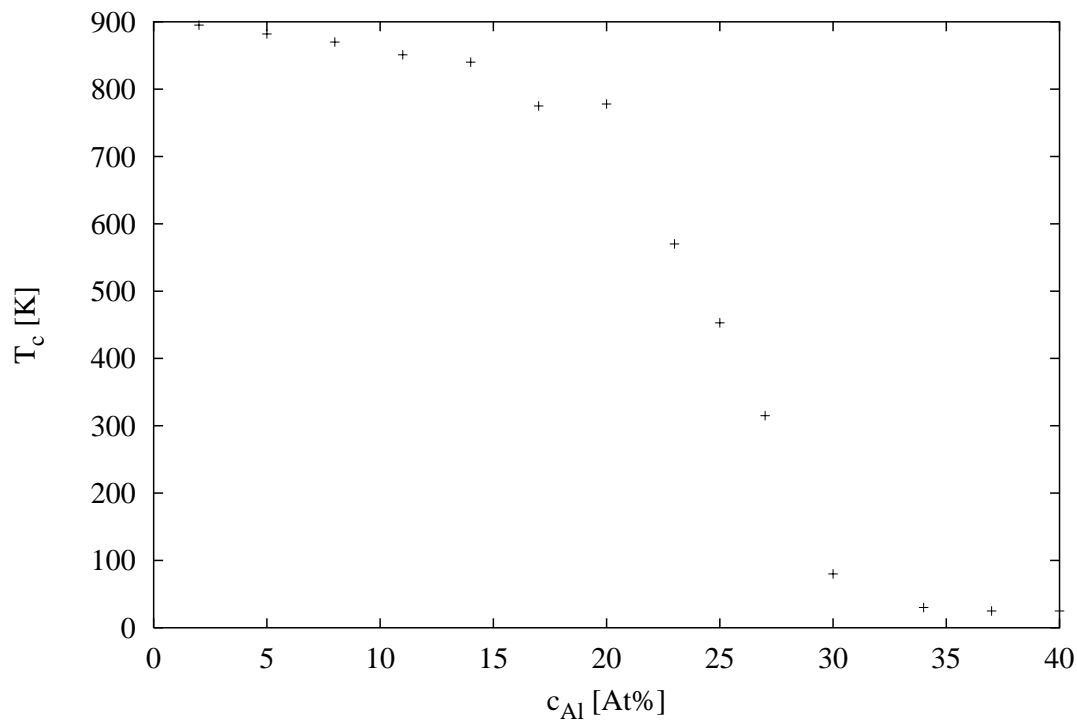


Abbildung 4.18.: Abhängigkeit der Ordnungstemperaturen von der Aluminiumkonzentration.

Die aus den Maxima der Ableitung $\frac{\delta M}{\delta T}$ bestimmten Ordnungstemperaturen sind in Tabelle 4.1 angegeben, bzw. in Abbildung 4.18 grafisch dargestellt. Man sieht, daß die Ordnungstemperatur zunächst schwach linear mit der Konzentration abnimmt. Ist die Konzentration größer als 20 At% Aluminium, nimmt die Ordnungstemperatur sehr stark ab und mündet für Konzentrationen größer als 30 At% in einen nahezu konstanten Wert.

4. Magnetisierungsmessungen

$c_{Al}[At\%]$	$T_c[K]$	$c_{Al}[At\%]$	$T_c[K]$
2	895(9)	23	570(5)
5	882(10)	25	453(5)
8	870(10)	27	315(5)
11	851(10)	30	80(10)
14	840(7)	34	30(5)
17	775(5)	37	27(5)
20	778(4)	40	25(5)

Tabelle 4.1.: Abhängigkeit der Curietemperatur von der Aluminiumkonzentration bestimmt aus den Magnetisierungsmessungen bei 1 T. Die Werte in den Klammern geben den Fehler in den letzten Stellen an.

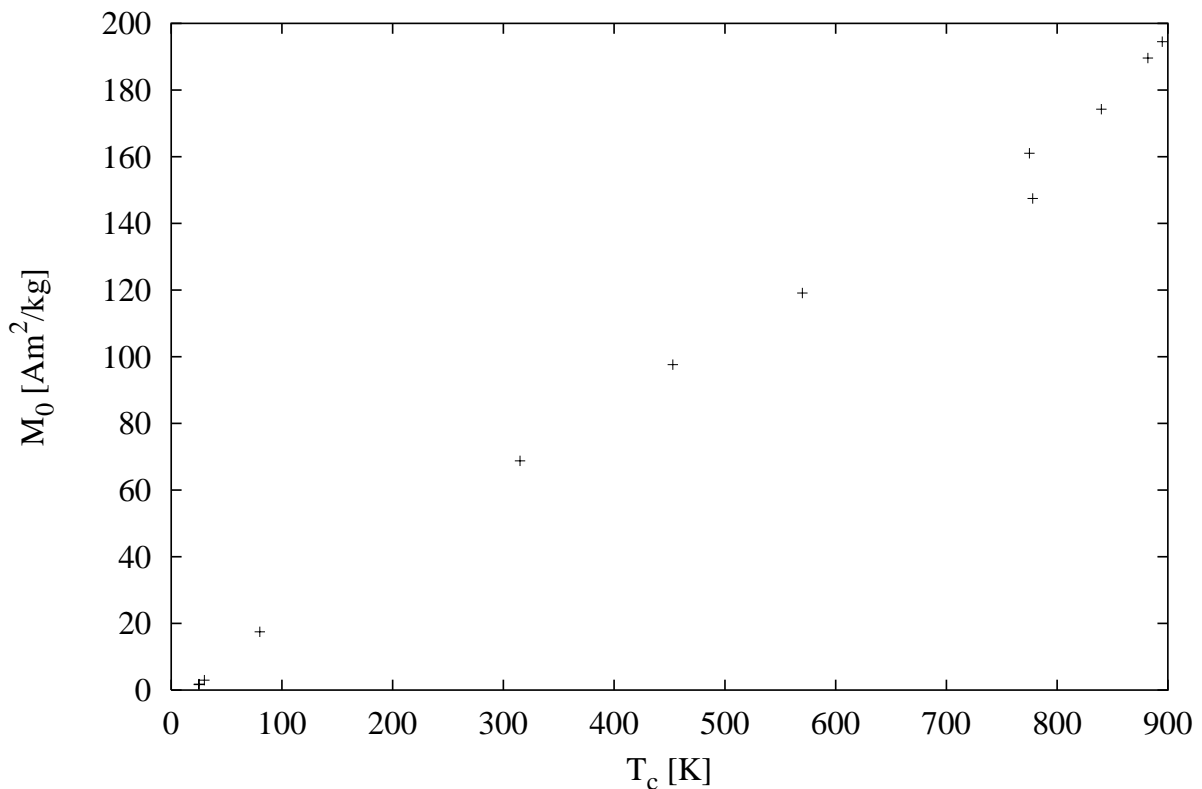


Abbildung 4.19.: Abhängigkeit der Sättigungsmagnetisierung von der magnetischen Ordnungstemperatur (bestimmt aus Messungen bei 1 T).

Wenn man die im Abschnitt 4.3 bestimmten Sättigungsmagnetisierungen über der hier bestimmten Ordnungstemperatur aufträgt (Abb. 4.19), so sieht man, daß ein nahezu linearer Zusammenhang zwischen beiden Meßgrößen gilt.

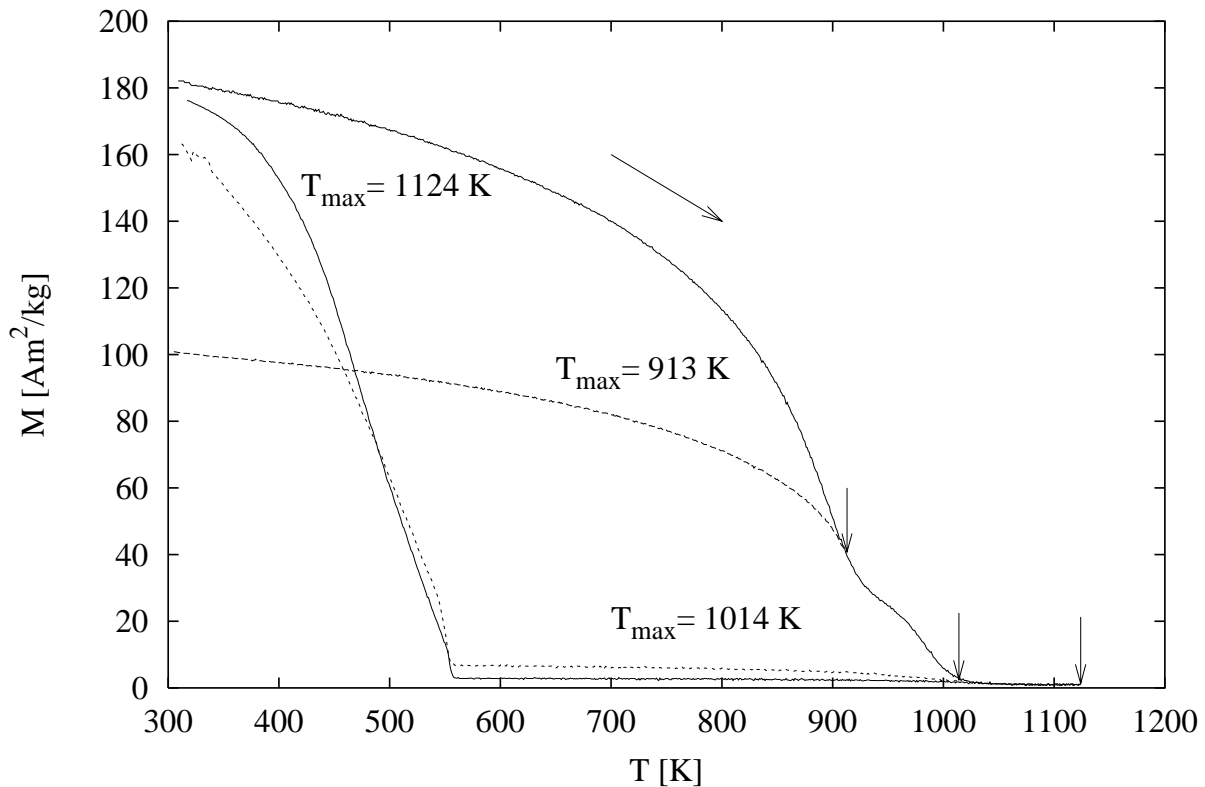


Abbildung 4.20.: Magnetisierungsmessungen ($B=1$ T) an $\text{Fe}_{87}\text{Mn}_{11}\text{Al}_2$ bis zu verschiedenen Maximaltemperaturen (durch Pfeile gekennzeichnet). Der Knick in der Magnetisierung oberhalb von 900 K zeigt den Bereich des Phasenüberganges an.

Wie Abbildung 4.15 zeigt, weichen die Magnetisierungsmessungen an $\text{Fe}_{87}\text{Mn}_{11}\text{Al}_2$ und $\text{Fe}_{81}\text{Mn}_{11}\text{Al}_8$ von den anderen Messungen dadurch ab, daß die Aufheiz- und die Abkühlkurven sich stark voneinander unterscheiden. Daher sind diese beiden Proben noch einmal näher untersucht worden. Abbildung 4.20 zeigt Magnetisierungsmessungen an $\text{Fe}_{87}\text{Mn}_{11}\text{Al}_2$, die bis zu verschiedenen Maximaltemperaturen ($T_{max} = 913, 1014$, bzw. 1124 K) durchgeführt worden sind. Die Aufheizkurve deckt sich in allen drei Messungen und die Maximaltemperatur, bis zu der aufgeheizt wurde, ist dabei jeweils durch einen Pfeil gekennzeichnet. Bei den Abkühlkurven sieht man Unterschiede im Magnetisierungsverlauf. Heizt man die Probe bis zu einer Maximaltemperatur von 913 K auf, so reduziert sich die Sättigungsmagnetisierung nach Abkühlen auf Zimmertemperatur auf die Hälfte. Heizt man die Probe bis auf 1014 K oder höher, so verschwindet die Magnetisierung fast völlig und erst bei Unterschreiten von 550 K steigt die Magnetisierung wieder an. Bei Zimmertemperatur erreicht sie wieder ihren Ausgangswert. Dieses Verschwinden der Magnetisierung kann mit dem Auftreten von kristallographischen Phasenübergängen

4. Magnetisierungsmessungen

erklärt werden. Wie man dem Phasendiagramm von Chakrabarti [10] entnehmen kann, ist bei dieser Aluminiumkonzentration und bei 1000°C die fcc-Phase stabil. Wie Pérez Alcazar et. al. [1] gezeigt haben, sind Proben in diesem Konzentrationsbereich mit der fcc-Struktur paramagnetisch.

Dasselbe Problem trifft für die Messung an $\text{Fe}_{81}\text{Mn}_{11}\text{Al}_8$ zu, nur daß die Phasenübergangstemperaturen zu höheren Temperaturen verschoben sind. In Abbildung 4.21 sind die Messungen bis zu den Maximaltemperaturen $T_{\text{max}} = 894$ bzw. 1124 K dargestellt. Während die Messung bis 1124 K nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur eine Reduzierung der Sättigungsmagnetisierung zeigt, ist das bei der anderen Messung nicht zu beobachten. Die Aufheiz- und Abkühlkurve decken sich hier. Als Inset ist die reziproke Magnetisierung über der Temperatur aufgetragen und dort kann man sehen, daß bei etwa 1040 K ein Knick auftritt. Dieser Knick deutet auf den Beginn des Phasenüberganges hin, der auch in dieser Probe zu erwarten ist. Man sieht also, daß der Phasenübergang mit zunehmender Aluminiumkonzentration zu höheren Temperaturen verschoben ist.

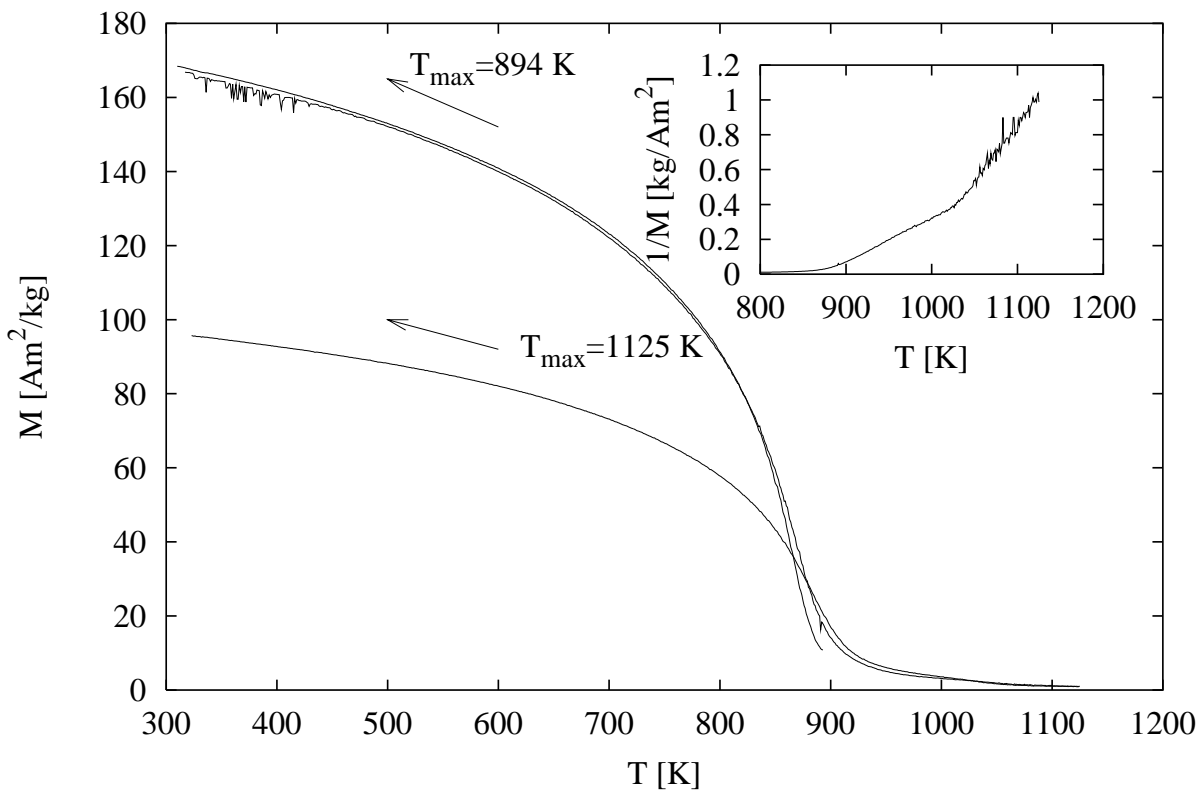


Abbildung 4.21.: Vergleich der Magnetisierungsmessungen an $\text{Fe}_{81}\text{Mn}_{11}\text{Al}_8$ mit verschiedenen Maximaltemperaturen. Der Inset zeigt den einsetzenden Phasenübergang von bcc nach fcc in der reziproken Magnetisierung.

5. Der Mößbauereffekt

Im Gegensatz zur Meßmethode des vorangegangenen Kapitels ist der Mößbauereffekt ein Vertreter einer lokalen Meßmethode. Er liefert bei gegebenen äußeren Parametern wie Legierungszusammensetzung, Temperatur oder externes Magnetfeld also keine Zahl, sondern ein Spektrum (also viele Zahlen). Der Mößbauereffekt liefert mithin eine viel detailliertere Information über die untersuchten Proben und ist in diesem Sinne komplexer als die Magnetisierungsmessungen.

Im ersten Abschnitt dieses Kapitels sollen kurz die Grundlagen des Mößbauereffektes besprochen werden. Daran anschließend werden die Messungen vorgestellt und ausgewertet. Nach der Diskussion der Ergebnisse wird ein lokales Modell, welches nächste Nachbareinflüsse auf das Hyperfeinfeld berücksichtigt, vorgestellt und auf die Legierung angewendet.

5.1. Grundlagen der Mößbauereffekt - Spektrometrie

5.1.1. Der Mößbauereffekt

Befindet sich ein Atomkern in einem angeregten Zustand E_a , so geht er nach einer charakteristischen mittleren Lebensdauer τ in ein tiefer liegendes Energieniveau E_g über. Die Energiedifferenz der beiden Niveaus kann in der Form eines γ - Quants freigesetzt werden und in einem Kern der gleichen Art eine Resonanzabsorption induzieren. Solche Energieübergänge sind von der Atomhülle her bekannt und werden in der Optik bei Resonanzexperimenten sichtbar gemacht. Bei Kernübergängen (Gammafluoreszenz) ist dies jedoch nicht so einfach möglich, da aufgrund der sehr viel höheren Energien der beteiligten Lichtquanten ein Rückstoßenergieverlust auftritt, der zur Zerstörung der Resonanz führen kann. Der Impuls, der dabei übertragen wird, sei $\hbar\vec{k}$. Für ein freies, mit der Geschwindigkeit \vec{v} bzw. dem Impuls \vec{p} bewegtes Atom führt die Energiebilanz der beiden Zustände, vor bzw. nach der Emission, auf folgende tatsächlich emittierte γ -Energie:

$$E_\gamma = \underbrace{E_a + \frac{\vec{p} \cdot \vec{p}}{2M}}_{E_{vor}} - \underbrace{\left(E_g + \frac{(\vec{p} - \hbar\vec{k}) \cdot (\vec{p} - \hbar\vec{k})}{2M} \right)}_{E_{nach}} \quad (5.1)$$

$$\hbar\omega = \hbar\omega_0 + \underbrace{\hbar\vec{k} \cdot \vec{v}}_{\text{Dopplerenergie } E_D} - \underbrace{\frac{\hbar^2 k^2}{2M}}_{\text{Rückstoßenergie } E_R} \quad (5.2)$$

Die Energie des ausgesandten γ -Quants ist also nicht nur durch den energetischen Niveauabstand bestimmt. Während die Rückstoßenergie die Gammaenergie im Emissionsprozeß stets vermindert, ist die Verschiebung durch thermische Dopplerenergie E_D abhängig vom Winkel zwischen \vec{k} und \vec{v} .

Eine analoge Betrachtung gilt für den Absorptionsprozeß. Hier geht die Rückstoßenergie E_R allerdings mit positivem Vorzeichen ein. Insgesamt ergibt sich so eine energetische Verschiebung zwischen Absorptions- und Emissionslinie von $2E_R$. Resonanzabsorptionsprozesse können aber nur dann auftreten, wenn beide Linien zumindest teilweise überlappen. Dies wird allein durch die effektive Linienbreite, die sich aus der natürlichen und der Dopplerlinienbreite zusammensetzt, bestimmt.

Der Zerfall des angeregten Zustandes ist ein statistischer Prozeß vieler einzelner Atomkerne und erfolgt zeitlich exponentiell gedämpft. Dies führt zu einem lorentzförmigen Energiespektrum $I(E)$ der emittierten Strahlung, das durch die BREIT-WIGNER-Formel beschrieben werden kann:

$$I(E) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_0/2}{(E_0 - E)^2 + (\Gamma_0/2)^2} \quad (5.3)$$

Die natürliche Linienbreite Γ_0 wird durch die Heisenbergsche Unschärferelation bestimmt und ist über $\Gamma_0 \cdot \tau = \hbar$ mit der Lebensdauer τ des angeregten Zustandes verbunden.

Das tatsächliche Energiespektrum einer Vielzahl emittierender Kerne (z.B. einer gasförmigen γ -Quelle) ist jedoch wegen der thermischen Verteilung der Atomgeschwindigkeiten \vec{v} gaußförmig verbreitert. Aufgrund dieser Dopplerverbreiterung ist die Resonanzabsorption in Gasen bei ausreichend hohen Temperaturen ($k_B T \approx E_R$) möglich. Im Festkörper hingegen erwartet man keine Überlappung.

R.L. Mößbauer fand jedoch 1957 bei seinen Experimenten an $^{191}\text{Iridium}$ einen Anstieg des Absorptionsquerschnittes mit abnehmender Temperatur [38], [39]. Er deutete diesen Effekt durch einen zunehmenden Anteil von rückstoßenergiefreien Absorptions- und Emissionsprozessen. Die genaue Erklärung bedarf einer quantenmechanischen Berechnung. Qualitativ zum Verständnis reicht aber folgende Überlegung:

Befindet sich der emittierende Kern im Festkörper, so äußert sich die Rückstoßenergie in einer inneren Anregung in Form von Gitterschwingungen und in einer Translationsbewegung des ganzen Kristalls. Die Masse des Kristalls ist etwa 10^{23} mal größer als die des freien Atoms, so daß die kinetische Energie des Gesamtkristalls und damit die Dopplerenergie vernachlässigt werden kann. Die Wechselwirkung durch Rückstoß kann Energie auf das Kristallgitter übertragen (Phononenanregung) bzw. vom Kristallgitter aufnehmen (Phononenvernichtung). Da die Schwingungsenergie gequantelt ist, setzt sich das Energiespektrum einer γ -Quelle im Festkörper aus der Spektrallinie des Kernübergangs (Hauptlinie, sog. "Null - Phonon - Übergang") und den um die Gitterenergie

verschobenen Linien (Nebenlinien) zusammen. Die Änderung der Schwingungsenergie beim Übergang vom Schwingungszustand n auf den nächsten folgenden Zustand $n + 1$ ist dabei wesentlich kleiner als die natürliche Linienbreite $((n + \frac{1}{2}) \cdot \hbar\Omega \ll \Gamma_0)$. Die Nebenlinien bilden ein Kontinuum, das für nicht zu hohe Temperaturen asymmetrisch zur Hauptlinie liegt. Für $T \gg \Theta_D$ (Debye – Temperatur) sind alle Schwingungen ange-regt, und es erfolgt eine ungehinderte Übertragung der vollen Rückstoßenergie. Mit abnehmender Temperatur gelangen aber immer mehr Schwingungen in den Grundzustand und die Wahrscheinlichkeit, daß die Rückstoßenergie in das Phononenspektrum des Kri-stalls paßt, nimmt ab. Die Tatsache, daß es eine Hauptlinie mit einer entsprechend großen Wahrscheinlichkeit für einen Null-Phonon-Übergang gibt, bei dem die Gammaquanten rückstoßenergiefrei emittiert werden, bezeichnet man als Mößbauereffekt.

Der Anteil der rückstoßenergiefrei emittierten γ -Quanten an der Gesamtzahl von Emissionen wird durch den Mößbauer-Lamb-Faktor, der dem aus der Röntgenspek-troskopie bekannten DEBYE-WALLER-Faktor analog ist, bestimmt. Der einzige Unter-schied zwischen den beiden Faktoren ist die Berücksichtigung der endlichen Lebensdauer τ des angeregten Zustandes und damit die verzögerte Emission der Strahlung im Falle des Mößbauereffektes.

In harmonischer Näherung ergibt sich bei einem kubischen Kristallgitter ein isotroper Mößbauer-Lamb-Faktor, der vom thermischen Erwartungswert der quadratischen Aus-lenkung $\langle x^2 \rangle$ der Atome in Richtung der γ -Strahlung abhängt:

$$f(T) = \exp(-k^2 \cdot \langle x^2 \rangle) \quad (5.4)$$

Hieraus lassen sich innerhalb eines Gittermodells Aussagen über das Schwingungsspek-trum des Festkörpers gewinnen. Im Debye-Modell gilt z.B.(Wegener [52] S. 62):

$$f(T, \Theta_D) = \exp \left\{ -\frac{\hbar^2 k^2}{2M} \frac{3}{2k_B \Theta_D} \left[1 + \frac{2\pi^2}{3} \left(\frac{T}{\Theta_D} \right) \right] \right\} \text{ für } (T \ll \Theta_D).$$

Generell ist der Mößbauer-Lamb-Faktor aufgrund der Nullpunktsschwingungen auch bei $T \rightarrow 0$ stets kleiner als 1.

5.1.2. Die Hyperfeinwechselwirkungen

Unter Hyperfeinwechselwirkungen versteht man Wechselwirkungen des Atomkerns mit seiner Elektronenhülle oder mit dem ihn umgebenden Festkörper. Historisch betrachtet stammt der Begriff aus der Hyperfeinaufspaltung von optischen Spektrallinien. Mit stei-gender Auflösung der Spektralapparate erkannte man zuerst die Feinstruktur in den Spek-trallinien, die auf der Spin-Bahn-Wechselwirkung beruht ($E \approx 10^{-3}$ eV) und dann die Hyperfeinstruktur, die Folge der Wechselwirkung der Elektronen mit dem Atomkern ist ($E \approx 10^{-7}$ eV). Der Mößbauereffekt gestattet es, diese sehr kleinen Wechselwirkungs-energien aufgrund der sehr großen Energieschärfe bei ^{57}Fe von $\Gamma_0 \approx 4.7 \cdot 10^{-9}$ eV zu messen und daraus Rückschlüsse über Festkörpereigenschaften abzuleiten.

Betrachtet man den Kern als eine Verteilung von Ladungen, so gestattet es die Elektrodynamik, die elektrischen und magnetischen Eigenschaften durch Multipolmomente auszudrücken. Symmetriebetrachtungen zeigen, daß nur elektrische Multipole mit ungerader und magnetische Multipole mit gerader Ordnung auftreten. Bisher wurden elektrische Multipole der Ordnung Null (Monopol), Zwei (Quadrupol) und Vier (Hexadekapol) und magnetische der Ordnung Eins (Dipol) und Drei (Oktupol) nachgewiesen¹ (BARB [4]).

Elektrische Hyperfeinwechselwirkungen

Bezeichnet man mit $V(\vec{r})$ das von Ladungen der Elektronenhülle in der Umgebung des Kerns erzeugte Potential, so ergibt sich die klassische Coulomb-Wechselwirkungsenergie der Ladungsanordnung des Kerns $Ze = \int \rho(\vec{r}) \cdot d^3r$ zu $E = \int \rho(\vec{r}) \cdot V(\vec{r}) \cdot d^3r$. Ändert sich das Potential innerhalb des Kernvolumens nur wenig, so läßt sich $V(\vec{r})$ in eine Taylor-Reihe um den Ursprung $\vec{r} = 0$ entwickeln:

$$\begin{aligned}
 E &= V|_0 \cdot \int \rho(\vec{r}) \cdot d^3r + \sum_{\xi=x,y,z} \frac{\partial V}{\partial \xi}|_0 \int \rho(\vec{r}) \cdot \xi \cdot d^3r \\
 &+ \frac{1}{2!} \sum_{\xi,\zeta} \frac{\partial^2 V}{\partial \xi \partial \zeta}|_0 \int \rho(\vec{r}) \cdot \xi \zeta \cdot d^3r + \dots \quad (5.5) \\
 &\text{mit } r^2 = \sum_{\xi=x,y,z} \xi^2
 \end{aligned}$$

Der erste Term beschreibt die potentielle Energie der punktförmigen Kernladung im Potential des Gitters. Er liefert eine konstante Energieverschiebung für den Grundzustand und den angeregten Zustand und ist damit für die Hyperfeinfeld-Wechselwirkung nicht von Interesse.

Der zweite Term berechnet die Wechselwirkung des elektrischen Dipolmomentes mit dem elektrischen Feld des Gitters. Kerne mit einer rotations- und punktsymmetrischen Ladungsverteilung besitzen jedoch keine ungeraden Multipolmomente und speziell kein Dipolmoment, so daß dieser Term verschwindet.

Beiträge zur elektrischen Hyperfeinwechselwirkung liefert erst der dritte Term der Entwicklung. Er kennzeichnet die Wechselwirkung des Kernquadrupolmomentes Q mit dem elektrischen Feldgradienten (EFG). Sowohl Q als auch EFG lassen sich durch symmetrische 3×3 Matrizen darstellen. Mit dem Übergang zum Hauptachsensystem des Potentials kann der Beitrag in einen isotropen und einen anisotropen Anteil aufgegliedert werden. Den isotropen Anteil bezeichnet man als Isomerieverschiebung, den anisotropen Anteil als Quadrupol-Wechselwirkung.

¹Der Einfluß des elektrischen Hexadekapols und des magnetischen Oktupols ist jedoch sehr gering und wird daher meist vernachlässigt.

Die Isomerieverschiebung Die Isomerie-Energie E_I ist eine Folge der endlichen Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte der s-Elektronen am Kernort:

$$E_I = \frac{1}{6\epsilon_0} \cdot \pi Z e^2 |\Psi(0)|^2 \cdot \langle r^2 \rangle$$

Die Elektronen bewegen sich in einem Potential, dessen genauer Verlauf von der Verteilung der Kernladungen und damit vom jeweiligen Kernzustand abhängt. Sind die Kernradien für den angeregten und den Grundzustand unterschiedlich, so führt dies zu einer Änderung der Ladungsverteilung und zu einer veränderten elektrostatischen Wechselwirkungsenergie zwischen Atomkern und Elektronenhülle. Diese Energieverschiebung kann jedoch für identische Verhältnisse in Quelle und Absorber mit dem Mößbauereffekt nicht nachgewiesen werden, da sie sowohl in der Quelle als auch im Absorber auftritt. Einzig eine aufgrund der chemischen Umgebung unterschiedliche Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte der s-Elektronen in Quelle $|\Psi(0)|_Q^2$ und Absorber $|\Psi(0)|_A^2$ kann somit zu einer Isomerieverschiebung führen:

$$\delta E_I = \frac{1}{6\epsilon_0} \cdot (|\Psi(0)|_A^2 - |\Psi(0)|_Q^2) \cdot (\langle r^2 \rangle_a - \langle r^2 \rangle_g)$$

Die Isomerieverschiebung äußert sich im Mößbauerspektrum als konstante Verschiebung der Resonanzlinie. Quantitativ auswertbar ist sie jedoch nur im Vergleich zu einer definierten Bezugs-Isomerieverschiebung. Man nutzt die Isomerieverschiebung zur Bestimmung von Kernradien, Kerndeformationen und für Fragestellungen der chemischen Umgebung. Der ^{57}Fe -Kern ist wegen des im Vergleich zu anderen Isotopen großen $\frac{\Delta R}{R} \approx -1.4 \cdot 10^{-3}$ ein sehr empfindlicher Detektor für Änderungen der Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte am Kernort.

Die Quadrupol-Wechselwirkung Das Quadrupolmoment Q eines Kernes gibt die Abweichung seiner Ladungsverteilung von der Kugelsymmetrie an. Die Ladungsverteilung ist für $Q > 0$ "zigarrenförmig" und für $Q < 0$ "linsenförmig". Befindet sich am Kernort ein inhomogenes elektrisches Feld, so wechselwirkt das Quadrupolmoment mit dem elektrischen Feldgradienten (EFG) dieses Feldes. Die Wechselwirkungsenergie ergibt sich zu:

$$E_Q(J) = \frac{eQV_{zz}}{4J(2J-1)} \cdot (3m^2 - J(J+1)) \cdot \sqrt{1 + \frac{\eta^2}{3}} \quad (5.6)$$

mit

$$\begin{aligned} J &= \text{Kerndrehimpulsquantenzahl} \\ m &= \text{magnetische Kernquantenzahl } m = -J, -J+1, \dots, J-1, J \\ \eta &= \frac{V_{xx}-V_{yy}}{V_{zz}} = \text{Asymmetrieparameter des EFG-Tensors} \end{aligned}$$

Da die magnetische Quantenzahl quadratisch eingeht, bleiben Kernzustände mit gleicher Quantenzahl, aber unterschiedlichem Vorzeichen von m zweifach entartet. Kerne

mit Drehimpuls $J = 0$ oder $J = 1/2$ sind kugelsymmetrisch und zeigen kein Quadrupolmoment. Dies ist auch der Grund, weshalb bei ^{57}Fe nur das angeregte Niveau in zwei jeweils 2-fach entartete Zustände aufspaltet. Im Mößbauerspektrum zeigt sich die Quadrupolaufspaltung in Form zweier symmetrisch zu v_{iso} liegender Linien. Nach Einsetzen von $J = 3/2$ folgt für die Quadrupolaufspaltung bei ^{57}Fe :

$$\delta E_Q = E_Q(3/2) - E_Q(1/2) = \frac{1}{2}eQV_{zz}\sqrt{1 + \frac{\eta^2}{3}} \quad (5.7)$$

Für eine kubische Symmetrie des den Kern umgebenden Gitters verschwindet die Quadrupolaufspaltung, da $V_{xx} = V_{yy} = V_{zz} = 0$ sind.

Die Intensität der Linien hängen vom Winkel Θ_E zwischen der γ -Strahlrichtung und der Hauptachsenrichtung des EFG-Tensors ab:

Linie	Übergang	Intensität $I(\Theta_E(\vec{k}, \vec{\nabla}E))$
1	$\pm 3/2 \rightarrow \pm 1/2$	$\propto (1 + \cos^2 \Theta_E)$
2	$\pm 1/2 \rightarrow \mp 1/2$	$\propto (2/3 + \sin^2 \Theta_E)$

Bei einer statistischen Verteilung der Richtungen, wie sie z.B. in polykristallinen Proben vorliegt, verhalten sich die Intensitäten wie 1 : 1. Für $\Theta_E = 0^\circ$ wie 3 : 1 und für $\Theta_E = 90^\circ$ wie 3 : 5.

Magnetische Hyperfeinwechselwirkung

Die Wechselwirkung zwischen dem magnetischen Moment des Kerns und dem effektiven Magnetfeld am Kernort äußert sich in einer Aufspaltung des angeregten und des Grundzustandes des Kerns. Analog zum ZEEMAN-Effekt für Hüllenelektronen spricht man hier vom KERN-ZEEMAN-Effekt. Streng genommen handelt es sich um den anomalen ZEEMAN-Effekt, da die Energieniveaus im Grund- und im angeregten Zustand unterschiedlich aufgespalten sind. Die Wechselwirkungsenergie ist gegeben durch:

$$\begin{aligned} E_M &= -\vec{\mu} \cdot \vec{B} \\ &= -\mu_K g_K J B \cdot \cos(\vec{\mu} \vec{B}) \\ &= -\mu_K g_K J B \cdot \frac{m}{J} \\ &= -\mu B \cdot \frac{m}{J} \end{aligned} \quad (5.8)$$

- mit $\mu = \mu_K g_K J =$ magnetisches Moment des Kerns
 $\mu_K =$ Kernmagneton
 $g_K =$ Kern g -Faktor
 $J =$ Kerndrehimpulsquantenzahl
 $m =$ magnetische Kernquantenzahl $m = -J, -J + 1, \dots, J - 1, J$

Jedes Kernniveau spaltet in $2J + 1$ äquidistante Unterniveaus auf. Man könnte also einen Übergang von jedem angeregten Zustand in jeden Grundzustand erwarten. Die Anzahl der Übergänge ist jedoch durch die Auswahlregeln für Multipolstrahlung eingeschränkt. Erlaubt sind nur Übergänge, bei denen sich die magnetischen Kernquantenzahlen um höchstens die Ordnung der Multipolstrahlung unterscheiden. Bei magnetischer Dipolstrahlung darf daher Δm nur ± 1 oder 0 sein. Für die Resonanzenergie ergibt sich damit:

$$\begin{aligned} E_{Res} &= (E_a - \mu_a \frac{m_a}{J_a} B) - (E_g - \mu_g \frac{m_g}{J_g} B) \\ &= E_0 - (\mu_a \frac{m_a}{J_a} - \mu_g \frac{m_g}{J_g}) \cdot B \end{aligned} \quad (5.9)$$

Die Größe der Aufspaltung ist ein direktes Maß für das Magnetfeld am Kernort. Aus den sechs Linien des ^{57}Fe -Spektrums, gemessen in natürlichem Eisen, errechnet sich ein Feld von ≈ 33 T bei 300 K.

Die Tiefe der Resonanzlinie ergibt sich durch die Übergangswahrscheinlichkeiten. Diese sind vom Winkel Θ_B zwischen Magnetfeld und Gammaflugrichtung abhängig. Für ^{57}Fe gilt:

Linie	Übergang	Intensität $I(\Theta_B(\vec{k}, \vec{B}))$
1,6	$\pm 3/2 \rightarrow \pm 1/2$	$\propto 3/24 \cdot (1 + \cos^2 \Theta_B)$
2,5	$\pm 1/2 \rightarrow \pm 1/2$	$\propto 4/24 \cdot \sin^2 \Theta_B$
3,4	$\mp 1/2 \rightarrow \pm 1/2$	$\propto 1/24 \cdot (1 + \cos^2 \Theta_B)$

Für eine statistische Verteilung verhalten sich die Linientiefen wie 3:2:1:1:2:3. Bei Anlegen eines Magnetfeldes senkrecht zur Gammaflugrichtung wie 3:4:1:4:3 und bei parallelem Magnetfeld wie 3:0:1:1:0:3.

Da die Aufspaltung der Kernniveaus ($1 \text{ mm/s} \equiv 4.8 \cdot 10^{-8} \text{ eV}$) wesentlich kleiner ist als die thermische Anregungsenergie (bei 1 K ist $kT \approx 8.6 \cdot 10^{-5} \text{ eV}$), sind bei Temperaturen $T \geq 4 \text{ K}$ alle Niveaus gleich besetzt, und die Intensitäten ergeben sich wie oben. Im Millikelvinbereich werden die Intensitäten jedoch auch durch die unterschiedlichen Besetzungszahlen bestimmt.

Das Magnetfeld am Kernort Ursache für das am Ort des Kernes herrschende Magnetfeld sind die Hüllenelektronen, die magnetischen Dipolmomente der Nachbaratome und ein von außen angelegtes Feld. Der Beitrag der nächsten Nachbarn ist gering ($\approx 1 \text{ T}$), insbesondere bei kubischer Symmetrie heben sich die Dipolfelder vollständig auf. Ebenso ist der durch Dipol–Dipol–Wechselwirkung zwischen Kern und 3d–Elektronen bedingte Feldanteil gering (Fe in Fe $\approx 5 \text{ T}$). Den wesentlichen Anteil liefert das FERMI–KONTAKTFELD, verursacht durch die unterschiedliche Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte der s–Elektronen mit Spin \uparrow und Spin \downarrow am Kernort:

$$\vec{H}_{Fermi} = -\frac{2}{3} \cdot \mu_0 \mu_B \cdot (|\Psi(0)|_{\uparrow}^2 - |\Psi(0)|_{\downarrow}^2) \cdot g \cdot \vec{s} \quad (5.10)$$

mit μ_B = Bohrsches Magneton
 μ_0 = magnetische Feldkonstante
 g = g -Faktor
 \vec{s} = Elektronenspin
 $|\Psi(0)|$ = Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte der s-Elektronen

Bei paramagnetischen Atomen wird die Spindichte am Kernort nicht kompensiert, da die 3d-Elektronen zu einer Polarisation der s-Elektronen führen. Zwischen den 3d- und s-Elektronen wirkt die Coulombkraft, deren Stärke durch den Abstand bestimmt wird. Bei gleich gerichtetem Spin verbietet das PAULI PRINZIP einen Aufenthalt am selben Ort, daher ist die Coulombkraft ($\propto 1/r^2$) hier gering. Sind beide Spins antiparallel orientiert, so kann es durch die starken Abstoßungskräfte zu unterschiedlichen Spindichten am Kernort kommen. Man bezeichnet diesen Vorgang als CORE-POLARISATION. Die Wechselwirkung der 3d-Elektronen mit Elektronen auf inneren s-Schalen unterscheidet sich von der auf äußeren s-Schalen durch Vorzeichen und Größe. Bei inneren Schalen wirkt die Abstoßung nach innen, bei äußeren entgegengesetzt. Das effektive Magnetfeld ist also durch die Summe der beiden Beträge gegeben.

In reinem Eisen erzeugen die 4s-Elektronen ein Feld von ca. +10 T, die inneren s-Schalen dagegen ca. -47 T. Alle Beiträge zusammen ergeben so ein Feld von -33 T, dessen Größe durch die ZEEMAN-AUFSPALTUNG bestätigt wird. Das Minuszeichen weist auf die der Magnetisierung entgegengesetzte Richtung des Feldes hin (WEGENER [52]).

Der quadratische Dopplereffekt

Beim Dopplereffekt zweiter Ordnung handelt es sich nicht um eine Hyperfeinwechselwirkung. Da sich der Effekt im Mößbauerspektrum aber ebenso wie die Isomerieverschiebung bemerkbar macht, ist er hier aufgeführt.

Der im Kristall verankerte Mößbauerkern führt Schwingungen um seine Ruhelage aus. Da seine Schwingungsfrequenz näherungsweise durch die DEBYE-FREQUENZ gegeben ist, führt der Kern während der Emission viele Schwingungen aus. Der relativistische DOPPLEREFFEKT beschreibt die Frequenz eines bewegten Senders:

$$\omega = \omega_0 \cdot \frac{1 - \frac{v}{c} \cdot \cos(\alpha)}{\sqrt{1 - (\frac{v}{c})^2}} \quad (5.11)$$

Für $v \ll c$ gilt:

$$\omega = \omega_0 \cdot \left(1 - \frac{v}{c} \cdot \cos(\alpha) + \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{v}{c}\right)^2 + \dots\right) \quad (5.12)$$

mit ω_0 = Frequenz des ruhenden Senders Der Term
 v = Geschwindigkeit des Senders
 c = Lichtgeschwindigkeit
 α = Winkel zwischen der Ausbreitungsrichtung und dem Empfänger

1. Ordnung ist abhängig von der Richtung der Geschwindigkeit, der 2. Ordnung hingegen nicht. Die mittlere Geschwindigkeit des Kerns $\langle v \rangle$, gemittelt über viele Schwingungen während der Emissionszeit ist Null und damit auch der Dopplereffekt 1. Ordnung. Der quadratische Mittelwert der Geschwindigkeit $\langle v^2 \rangle$ verschwindet jedoch nicht. Die Mößbauerlinie wird verschoben.

Klassisch kann nur dann eine Dopplerverschiebung auftreten, wenn der Kern eine Geschwindigkeitskomponente in Ausbreitungsrichtung des γ -Quants hat (Term 1. Ordnung). Relativistisch tritt eine Frequenzverschiebung aber auch bei einer transversalen Bewegungsrichtung des Kerns auf. Der mit dem Mößbauereffekt leicht meßbare relativistische Dopplereffekt bestätigt diesen durch die klassische Physik nicht vorhersehbaren Effekt und macht $\langle v^2 \rangle$ der Messung zugänglich. $\langle v^2 \rangle$ wird durch die Temperatur bestimmt. Befinden sich im Resonanzexperiment Quelle und der chemisch gleichwertige Absorber bei gleicher Temperatur, so macht sich der quadratische Dopplereffekt nicht bemerkbar. Bei einer Temperaturdifferenz ist die Emissions- und Absorptionslinie unterschiedlich verschoben und der Dopplereffekt 2. Ordnung addiert sich zu der Isomerieverschiebung.

Wenn man den Festkörper in der Debye-Näherung betrachtet, so kann man einen Ausdruck für den quadratischen Dopplereffekt in Abhängigkeit von der Temperatur aufschreiben. Es gilt:

$$\delta_R = -\frac{9}{16} \frac{k_B E_\gamma}{M c^2} \left[\Theta_D + 8T \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \right]. \quad (5.13)$$

Abbildung 5.1 zeigt die Temperaturabhängigkeit des quadratischen Dopplereffektes für verschiedene Debye-Temperaturen.

5.2. Auswertung der Mößbauermessungen und Diskussion

Wie die Auswertung der Röntgenmessungen ergeben hat, gehören alle Proben der kubischen Kristallsymmetrie an. Eine Folge dieser Symmetrie ist, daß keine großen elektrischen Feldgradienten auftreten und somit nur ein kleiner Quadrupoleffekt zu erwarten ist. Die dominierende Hyperfeinwechselwirkung wird daher magnetischen Ursprungs sein. Es können allenfalls lokale Störungen der Symmetrie vorliegen, so daß Quadrupoleffekte im Rahmen einer Störungstheorie berücksichtigt werden können. Wie die Auswertung einiger Spektren unter Berücksichtigung des Quadrupoleffektes gezeigt hat, können selbst diese kleinen Störungen vernachlässigt werden, da sich innerhalb der Fehlergrenzen eine verschwindende Quadrupolaufspaltung ergeben hat. Daher erfolgt die Auswertung der folgenden Spektren lediglich unter Berücksichtigung der magnetischen Hyperfeinwechselwirkung, der Isomerieverschiebung sowie des quadratischen Dopplereffektes.

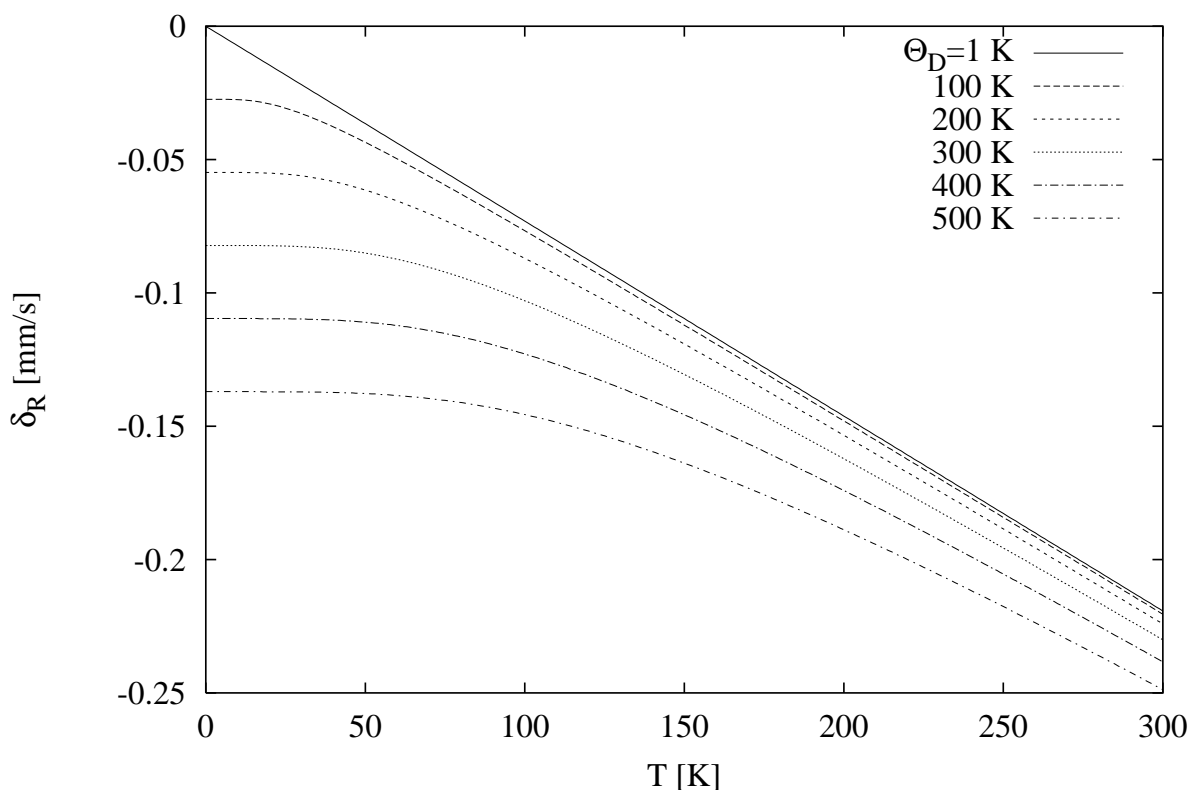


Abbildung 5.1.: Temperaturabhängigkeit des quadratischen Dopplereffektes für verschiedene Debye-Temperaturen.

5.2.1. Bestimmung der effektiven Dicke der Proben

Die Auswertung von Mößbauerspektren erfolgt üblicherweise in der Näherung dünner Absorber. Damit diese Näherung gilt, muß die effektive Dicke t_{eff} des Absorbers kleiner als eins sein. Sie ist definiert als:

$$t_{eff} = \sigma_0 \cdot f_a \cdot n_a \quad (5.14)$$

mit $\sigma_0 =$ Resonanzabsorptionsquerschnitt $= 2.567 \cdot 10^{-18} \text{cm}^2$

$f_a =$ Mößbauer–Lamb–Faktor des Absorbers

$n_a =$ Anzahl der Resonanzkerne pro cm^2 .

Der Mößbauer–Lamb–Faktor läßt sich im Rahmen des Debye–Modells des Festkörpers für $T \ll \Theta_D$ wie folgt beschreiben:

$$f_a = \exp \left\{ -\frac{3E_R}{2k_B\Theta_D} \left[1 + \frac{2\pi^2}{3} \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^2 \right] \right\}. \quad (5.15)$$

Nimmt man für die Proben die Debye–Temperatur von Eisen an ($\Theta_D = 450 \text{ K}$) und verwendet die Rückstoßenergie des ^{57}Fe ($E_R = 1.95 \cdot 10^{-3} \text{ eV}$), so erhält man $f_a = 0.82$.

Die Zahl der Kerne n_a pro Einheitsfläche, die zum Mößbauereffekt beitragen, kann aus der Gitterkonstante a , der Zahl Z der Atome der Einheitszelle, der Dicke d der Probe sowie der Isotopenhäufigkeit η berechnet werden:

$$n_a = \frac{Z}{a^2} \cdot \frac{d}{a} \cdot \eta. \quad (5.16)$$

Damit ist man in der Lage, die effektive Dicke der Proben zu bestimmen. Jetzt ist nur noch zu beachten, ob die Spektren zu einer Einlinie zusammengefallen sind oder aufgrund des Hyperfeinfeldes am Kernort aufgespalten sind. Im ersten Fall ist die berechnete Dicke schon richtig, aber im zweiten Fall muß man noch berücksichtigen, daß der Resonanzabsorptionsquerschnitt der Linien I und VI um den Faktor 3/12 verringert wird. Für die Linien II/V wird er um 2/12 verringert bzw. 1/12 für die Linien III/IV. Ursache hierfür ist die Verteilung der Kerne auf die verschiedenen Kernniveaus. Die so berechneten effektiven Dicken bei Zimmertemperatur sind in der Tabelle 5.1 dargestellt.

$c_{Al}[\text{At}\%]$	$d[\mu\text{m}]$	$n[\text{cm}^{-2}]$	t_{eff}	$t_{I/VI}$	$t_{II/V}$	$t_{III/IV}$
2	23(5)	3.675e+18	7.744	1.936	1.291	0.645
5	26(2)	3.991e+18	8.411	2.103	1.402	0.701
8	32(4)	4.714e+18	9.933	2.483	1.656	0.828
11	33(8)	4.670e+18	9.841	2.460	1.640	0.820
14	37(7)	5.002e+18	10.541	2.635	1.757	0.878
17	64(34)	8.281e+18	17.451	4.363	2.909	1.454
20	20(5)	2.481e+18	5.228	1.307	0.871	0.436
23	33(2)	3.912e+18	8.244	2.061	1.374	0.687
25	33(2)	3.793e+18	7.994	1.998	1.332	0.666
27	29(5)	3.231e+18	6.808	1.702	1.135	0.567
30	35(5)	3.708e+18	7.813	1.953	1.302	0.651
34	29(17)	2.859e+18	6.024	1.506	1.004	0.502
37	50(15)	4.642e+18	9.782	2.445	1.630	0.815
40	43(7)	3.747e+18	7.896	1.974	1.316	0.658

Tabelle 5.1.: Ergebnis der Berechnung der effektiven Dicken für die verschiedenen hergestellten Proben. Neben der effektiven Dicke für eine Einlinie t_{eff} sind auch die effektiven Dicken für ein aufgespaltenes Sechslinienspektrum aufgeführt.

Wie man der Tabelle 5.1 entnimmt, sind die effektiven Dicken t_{eff} der Proben überwiegend im Bereich zwischen 5 und 10. Lediglich die Probe mit 17 At% Aluminium weist eine effektive Dicke von 17 auf. Gleichzeitig erkennt man aber auch, daß die tatsächliche Dicke d der Folie mit einem sehr großen Fehler behaftet ist. Ursache hierfür ist der

schwierige Herstellungsprozeß der Folien, der immer zu einer Dickenverteilung der Proben führt. Bei der Probe mit 17 At% sind Bereiche mit einer großen Dicke stehen geblieben, während an anderer Stelle die Probe schon sehr dünn ist. An den dicken Stellen wird eine stärkere Schwächung der Strahlung auftreten, als an den dünnen. Daher ist zu erwarten, daß der überwiegende Teil der Zählrate von den dünnen Stellen der Probe herrührt und damit die tatsächliche effektive Dicke kleiner ist, als oben angegeben.

Die in der Tabelle angegebenen Werte t_{eff} beziehen sich auf Einlinien. Tatsächlich sind die meisten Spektren aber keine Einlinienspektren, sondern sie sind, verursacht durch die magnetische Hyperfeinwechselwirkung, aufgespalten. Die effektive Dicke der Proben reduziert sich dadurch, da sich der Resonanzabsorptionsquerschnitt auf die verschiedenen Linien verteilt. Der Flächenanteil der einzelnen Linien ist 3:2:1:1:2:3 im Falle einer statistisch orientierten Probe. D.h. in den Linien I bzw. VI reduziert sich der Resonanzabsorptionsquerschnitt auf 1/4, in den Linien II / V auf 1/6 und in den Linien III / IV auf 1/12. Die dazu gehörigen effektiven Dicken sind in der Tabelle als $t_{I/VI}$, $t_{II/V}$ und $t_{III/IV}$ aufgeführt.

Eine Folge dieser großen effektiven Dicken ist, daß die Näherung dünner Absorber sicher keine gute Näherung mehr darstellt, da sie nur unter der Bedingung $t_{eff} \ll 1$ gilt. Man kann aber zeigen, daß auch für effektive Dicken $t < 10$ mit dieser Näherung gearbeitet werden kann, wenn man berücksichtigt, daß die Halbwertsbreite der Lorentzlinien zunimmt. Für eine Lorentzkurve und eine Quelle ohne Selbstabsorption wurde von Bykov und Fam-Zui-Chien [9] folgender Ausdruck hergeleitet.

$$\frac{\Gamma_{exp}}{\Gamma_{nat}} = \frac{t_{eff} e^{-\frac{t_{eff}}{2}} \left[J_0\left(\frac{t_{eff}}{2}\right) + J_1\left(\frac{t_{eff}}{2}\right) \right]}{1 - e^{-\frac{t_{eff}}{2}} J_0\left(\frac{t_{eff}}{2}\right)} \quad (5.17)$$

Dabei sind Γ_{exp} und Γ_{nat} die experimentell gemessene und die natürliche Halbwertsbreite, sowie J_n die Besselfunktionen erster Art n-ter Ordnung. Eine graphische Darstellung dieser Funktion ist in Abb. 5.2 zu sehen. Für kleine effektive Dicken ist die gemessene Halbwertsbreite doppelt so groß, wie die natürliche Linienbreite. Dies ist eine Folge der Faltung zwischen Quell- und Absorberfunktion. Vergrößert man die effektive Dicke, so steigt die experimentell bestimmbare Halbwertsbreite monoton an. Wie man sieht ist der Anstieg für kleine Werte von t_{eff} fast linear. Daher wird in der Literatur häufig ein linearer Ansatz verwendet:

$$\frac{\Gamma_{exp}}{\Gamma_{nat}} = 2 + 0.27 \cdot t_{eff}. \quad (5.18)$$

Da die effektiven Dicken der Proben bei aufgespaltenen Spektren im Bereich 1.5 bis 2.5 liegen, ist für die Auswertung der Spektren eine Halbwertsbreite von 0.24 bis 0.27 mm/s bei aufgespaltenen Spektren zu erwarten. Da die tatsächlich auftretenden Linienbreiten zusätzlich durch apparative Effekte verbreitert werden können, ist für die Auswertung ein Wert von 0.265 mm/s verwendet worden.

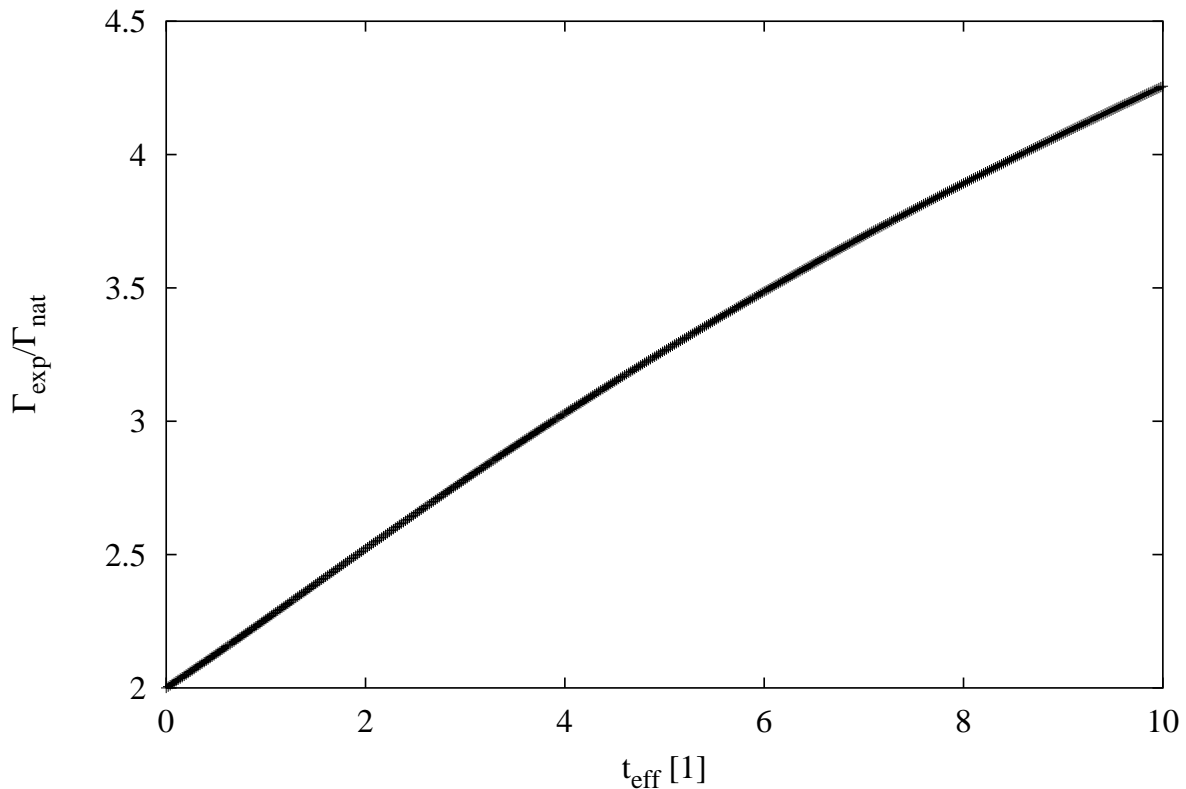


Abbildung 5.2.: Abhängigkeit der experimentell beobachteten Halbwertsbreite Γ_{exp} normiert auf die natürliche Halbwertsbreite Γ_{nat} von der effektiven Dicke.

5.2.2. Tieftemperatur Mößbauermessungen

Nachdem im vorhergehenden Abschnitt die Voraussetzungen für die Näherung dünner Absorber untersucht wurden, sollen jetzt die Tieftemperaturmessungen an den Proben vorgestellt werden. Dabei soll das Hauptaugenmerk auf den Informationen liegen, die der Mößbauereffekt über den Magnetismus des Systems liefern kann. Dies sind die am Ort der Eisenatome herrschenden Hyperfeinfelder und deren Verteilung in den Proben.

Die Messungen, die im folgenden präsentiert werden, sind alle in einem Tieftemperaturkryostaten der Firma KRYOVAC (CONTI IT) durchgeführt worden. Dieser erlaubt es, in einem Temperaturbereich von 2 bis 300 K Messungen durchzuführen. Die Temperatur-Regelung erfolgt über einen Proportionalregler², der es gestattet die Temperatur im gesamten Meßbereich auf ± 0.5 K konstant zu halten. Die Messungen sind alle ohne externes Magnetfeld durchgeführt worden.

Dargestellt in den Abbildungen 5.3 bis 5.16 ist eine Auswahl von Messungen an den Proben der Legierungsreihe $\text{Fe}_{89-x}\text{Mn}_{11}\text{Al}_x$. In der linken Hälfte der Bilder sind jeweils

²Eigenbau von unserem Elektroniker Herrn Ernst

die Spektren bei verschiedenen Temperaturen abgebildet, während in der rechten Hälfte die dazu korrespondierenden Hyperfeinfeldverteilungen $P(H)$ zu sehen sind. Diese Hyperfeinfeldverteilungen sind mit dem Auswerteprogramm NORMOS³ von Richard Brand [7] bestimmt worden. Die Bestimmung der Hyperfeinfeldverteilung mit diesem Programm geht zurück auf ein Verfahren, daß von Hesse und Rübartsch [22] vorgeschlagen wurde. Nach diesem Verfahren kann man die Verteilung der Hyperfeinfelder direkt aus dem gemessenen Spektrum erhalten, indem man eine Matrixinversion durchführt.

Das Spektrum läßt sich in der Näherung dünner Absorber folgendermaßen beschreiben:

$$S(v) = \int_0^\infty P(H)L_6(H, v)dH, \quad (5.19)$$

wobei v die Relativgeschwindigkeit zwischen Quelle und Absorber, $P(H)$ die gesuchte, auf eins normierte Hyperfeinfeldverteilung und $L_6(H, v)$ ein Sextett von Lorentzlinien ist. Da bei der numerischen Auswertung nur diskrete Spektren und Verteilungen berücksichtigt werden können, teilt man die Hyperfeinfeldverteilung in N gleiche Intervalle der Breite ΔH . Da das Mößbauerspektrum ohnehin in diskreter Form vorliegt, kann man die Gleichung 5.19 in Vektorschreibweise darstellen:

$$\vec{S}_v = L_{H,v} \cdot \vec{P}_H \cdot \Delta H. \quad (5.20)$$

Es gibt prinzipiell zwei Möglichkeiten diese Hyperfeinfeldverteilung zu bestimmen. Die von Hesse und Rübartsch vorgeschlagene Methode führt nur eine Invertierung der Matrix $L_{H,v}$ durch, und damit erhält man nach Multiplikation mit dem Spektrum $S(v)$ die Hyperfeinfeldverteilung. Die andere Methode, die von NORMOS benutzt wird, bestimmt die Verteilung durch die Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Dies hat den Vorteil, daß zusätzliche Parameter wie z.B. die Isomerieverschiebung, die Intensität der einzelnen Linien der Sextette, ... angepaßt werden können.

Ein typischer Fit erfolgt mit einer Hyperfeinfeldverteilung, die aus 40 Hyperfeinfeldern besteht. Die Hyperfeinfeldwerte haben einen Abstand von 1 T und beginnen bei 0 T. Dieser Bereich ist so gewählt, weil alle Spektren mit demselben Modell gefittet werden sollen und die beobachteten Hyperfeinfelder in den Spektren bis maximal 35 T gehen. Da die Spektren zum Teil eine Unsymmetrie aufweisen, ist die Isomerieverschiebung der einzelnen Subspektren linear an das jeweilige Hyperfeinfeld gekoppelt. Man erhält also neben der Hyperfeinfeldverteilung gleichzeitig eine Isomerieverschiebungsverteilung.

Die Messungen an den Proben mit niedrigem Aluminiumgehalt ($2 \leq c_{Al} \leq 17$, Abb. 5.3 bis 5.8) zeigen ein prinzipiell ähnliches Bild. Man erkennt deutlich aufgespaltene Sechslinienspektren im gesamten untersuchten Temperaturintervall. Die korrespondierenden Hyperfeinfeldverteilungen sehen in erster Näherung wie Gaußverteilungen aus, die sich mit zunehmendem Aluminiumgehalt oder zunehmender Temperatur zu kleineren Hyperfeinfeldwerten verschieben. Weiterhin erkennt man, daß sich die zunächst scharfe Verteilung immer mehr verbreitert und zunehmend unsymmetrischer wird. Zu kleineren Hyperfeinfeldwerten hin steigt die Wahrscheinlichkeit stärker an als zu größeren.

³Es wurde das Teilprogramm DIST zur Berechnung der Hyperfeinfeldverteilungen benutzt.

Wenn man die Spektren der Proben miteinander vergleicht, so fällt auf, daß sich die Unsymmetrie in den Tiefen der Linien III und IV systematisch verändert. Bei den Proben $\text{Fe}_{87}\text{Mn}_{11}\text{Al}_2$ und $\text{Fe}_{84}\text{Mn}_{11}\text{Al}_5$ ist die Linie III tiefer als Linie IV, während bei Proben mit mehr als 8 At% die Intensitätsverhältnisse genau umgekehrt sind.

Ab einem Aluminiumgehalt von 23 At% (Abb. 5.10) wird die Breite der Hyperfeinfeldverteilung so groß, daß die einzelnen Linien stark überlappen und nicht mehr getrennt gesehen werden können. Man kann auch nicht mehr von einer gaußförmigen Hyperfeinfeldverteilung sprechen. Vielmehr treten ab 20 At% Al Hyperfeinfelder im gesamten zugelassenen Wertebereich auf und die Verteilung ist strukturiert, das heißt, es gibt mehrere lokale Maxima in der Verteilung.

Die Strukturierung der Hyperfeinfeldverteilung steht in direktem Zusammenhang mit der einsetzenden Überstruktur. Wie in Abschnitt 3.5 gezeigt wurde, setzt ab 20 At% Al die DO_3 -Ordnung ein. Würde sich eine perfekte Ordnung dieser Art einstellen, so dürfte es im Fall von FeAl-Legierungen nur zwei verschiedene lokale Umgebungen für die Eisenatome ergeben. Zum einen eine Umgebung mit 4 nächsten Nachbarn Eisen (A- und B-Plätze aus Abb. 3.2) und eine mit 8 nächsten Nachbarn (C-Plätze). Es müßte sich also eine Hyperfeinfeldverteilung mit zwei scharfen Hyperfeinfeldern ergeben. Wie z.B. Fultz et al. [19] [18] zeigen, treten trotz langer Glühzeiten von mehreren hundert Stunden lokale Umgebungen mit 0 bis 8 nächsten Nachbarn Eisen auf. Je nach Länge der Glühzeit werden die ausgezeichneten Nachbarschafts-Konfigurationen aber wahrscheinlicher. Die Hyperfeinfeldverteilungen, die man dort sieht, sind aber sehr viel stärker strukturiert als hier. Dafür ist hier im wesentlichen das Mangan verantwortlich. Wie Wolf et al. [57] und Mager et al. [37] mittels Neutronenbeugung und NMR an der Legierungsreihe $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{Al}$ gezeigt haben, substituiert das Mangan im wesentlichen auf Eisenplätze. Folge davon ist, daß der Platz mit 8 nächsten Eisen Nachbarn nicht mehr so häufig auftritt, weil Manganatome auf die A- und B-Plätze der DO_3 -Struktur gehen. Weiterhin gibt es dadurch natürlich auch viel mehr verschiedene lokale Umgebungen, so daß die Hyperfeinfeldverteilung nicht mehr die scharfen Hyperfeinfeldwerte zeigt, sondern nur noch breite Verteilungen um diese Werte.

Wird die Aluminiumkonzentration gleich oder größer als 27 At%, so erkennt man im beobachteten Temperaturbereich einen Übergang von einem aufgespaltenen Spektrum zu einem Einlinienspektrum. Mit zunehmender Konzentration verschiebt sich dieser Übergang zu immer tieferen Temperaturen. Auch nimmt der Anteil des bei tiefen Temperaturen aufgespaltenen Spektrums mit der Konzentration ab. Die Hyperfeinfeldverteilung besteht ab 30 At% Aluminium aus zwei gaußförmigen Komponenten, einer Niedrigfeld- und einer Hochfeldkomponente. Die erste hat ihren Mittelwert ungefähr bei 4 T, während die zweite um 17 T herum liegt. Unterschiedlich ist nur der Anteil der beiden Komponenten. Mit zunehmender Aluminiumkonzentration nimmt der Anteil der Niedrigfeldkomponente zu.

Um die Ursache für diese zwei Hyperfeinfeldverteilungen zu verstehen, muß man sich vergegenwärtigen, daß die in diesem Konzentrationsbereich liegenden Proben eine B2-

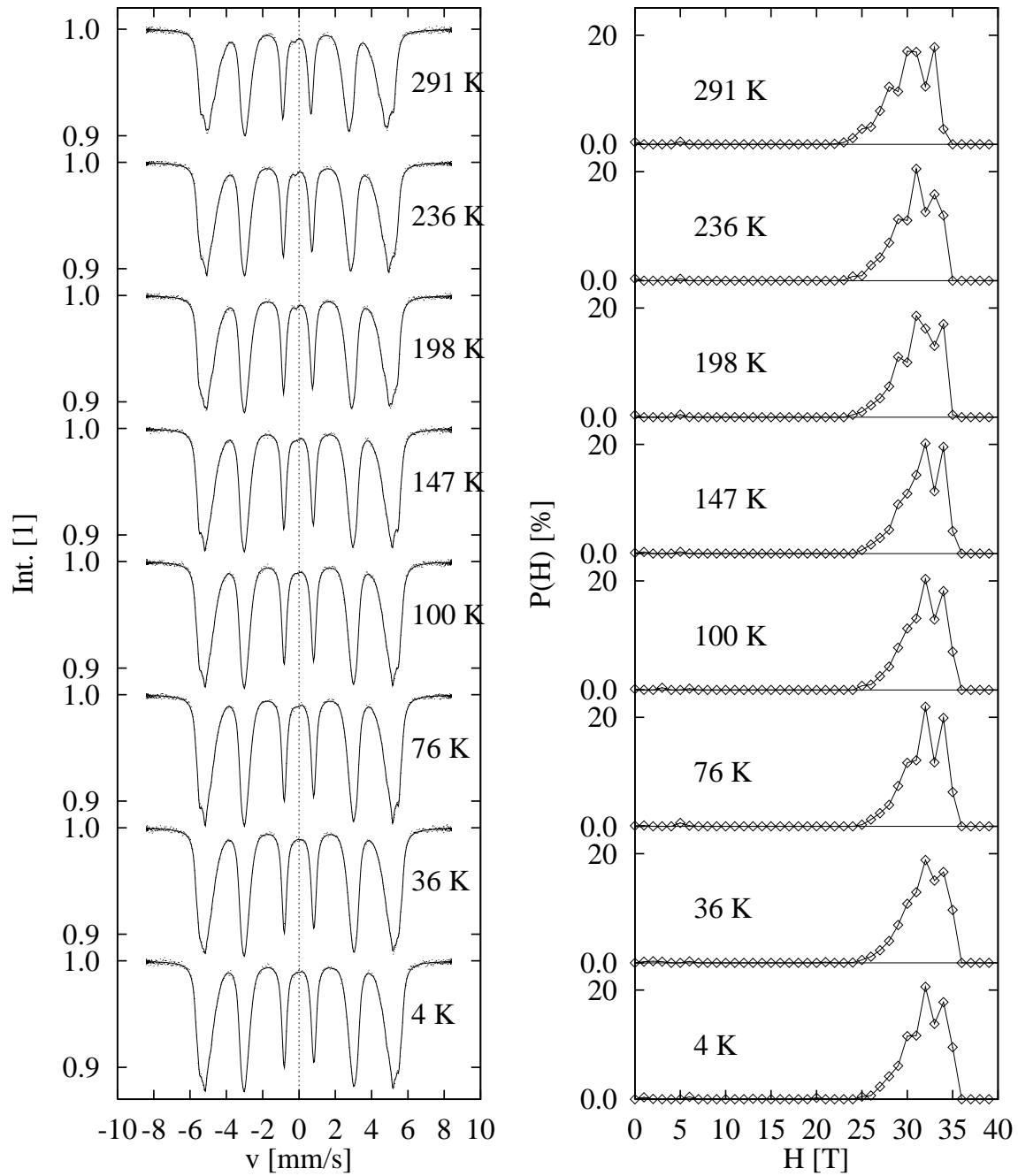


Abbildung 5.3.: Mößbauereffektmessungen an $\text{Fe}_{87}\text{Mn}_{11}\text{Al}_2$ (links) im Temperaturverlauf von 4 K bis 291 K mit den dazugehörigen Hyperfeinfeldverteilungen (rechts).

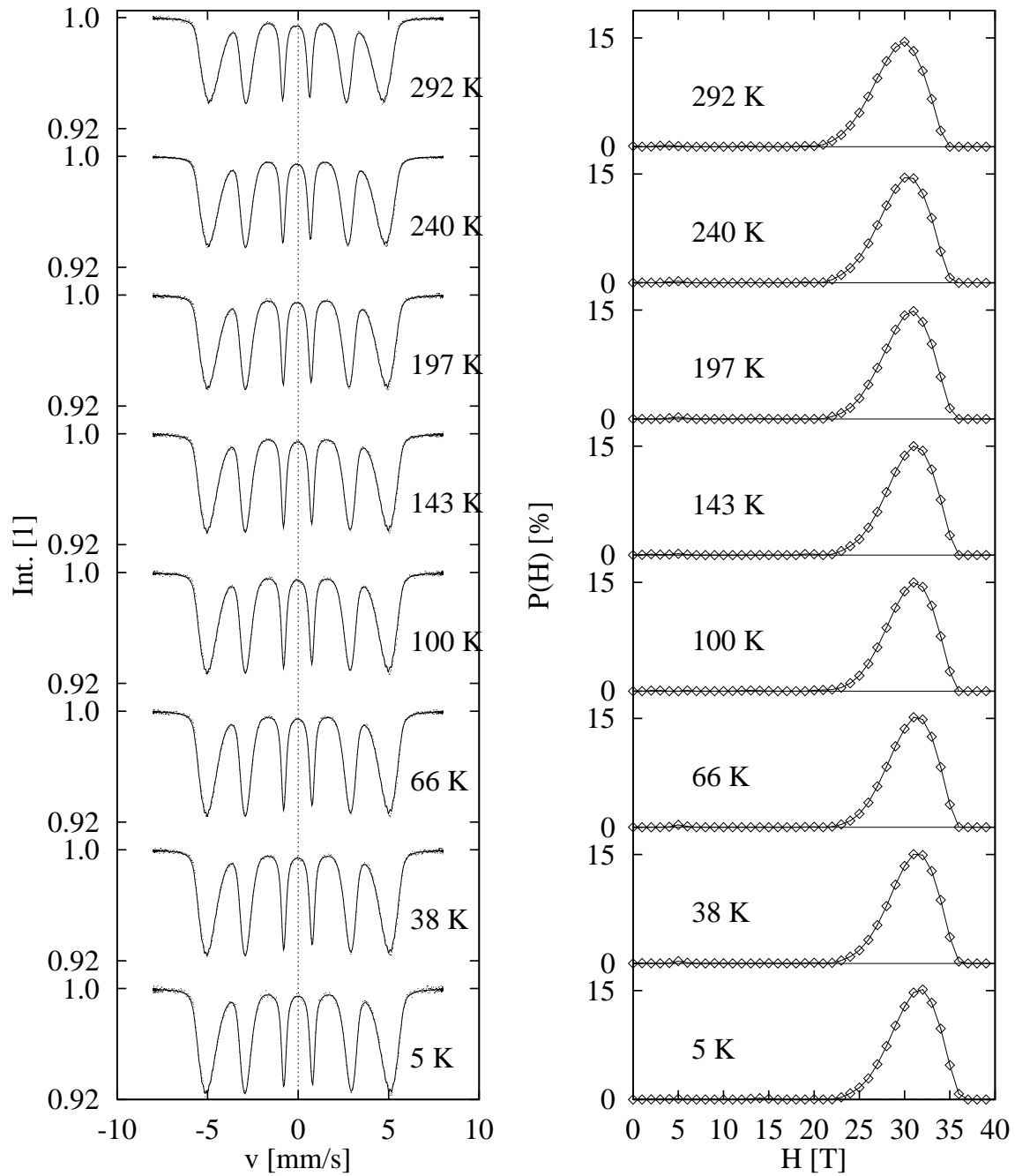


Abbildung 5.4.: Mößbauereffektmessungen an Fe₈₄Mn₁₁Al₅ (links) mit dazugehörigen Hyperfeinfeldverteilungen (rechts).

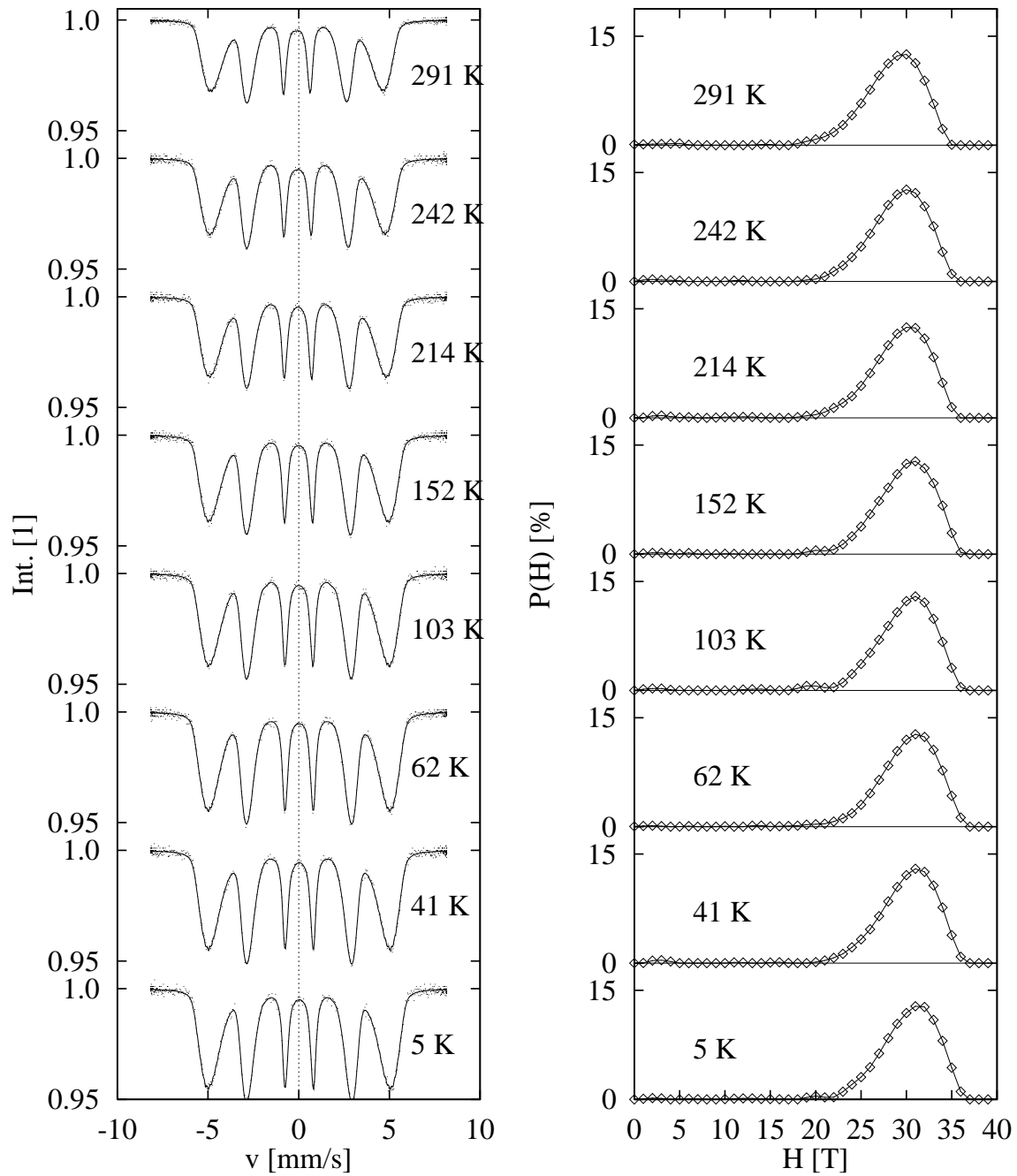


Abbildung 5.5.: Mößbauereffektmessungen an $\text{Fe}_{81}\text{Mn}_{11}\text{Al}_8$ (links) mit dazugehörigen Hyperfeinfeldverteilungen (rechts).

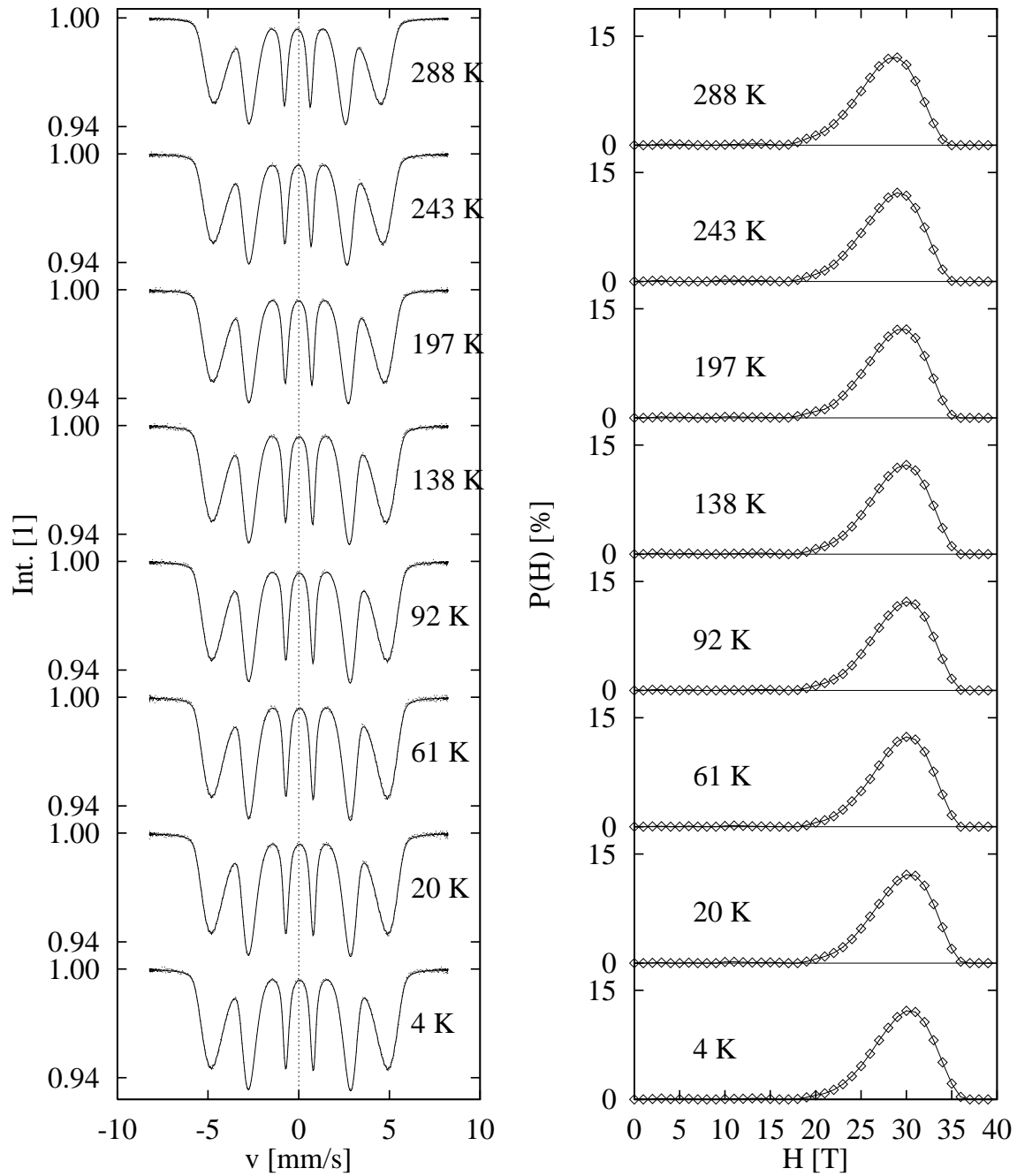


Abbildung 5.6.: Mößbauereffektmessungen an $\text{Fe}_{78}\text{Mn}_{11}\text{Al}_{11}$ (links) mit dazugehörigen Hyperfeinfeldverteilungen (rechts).

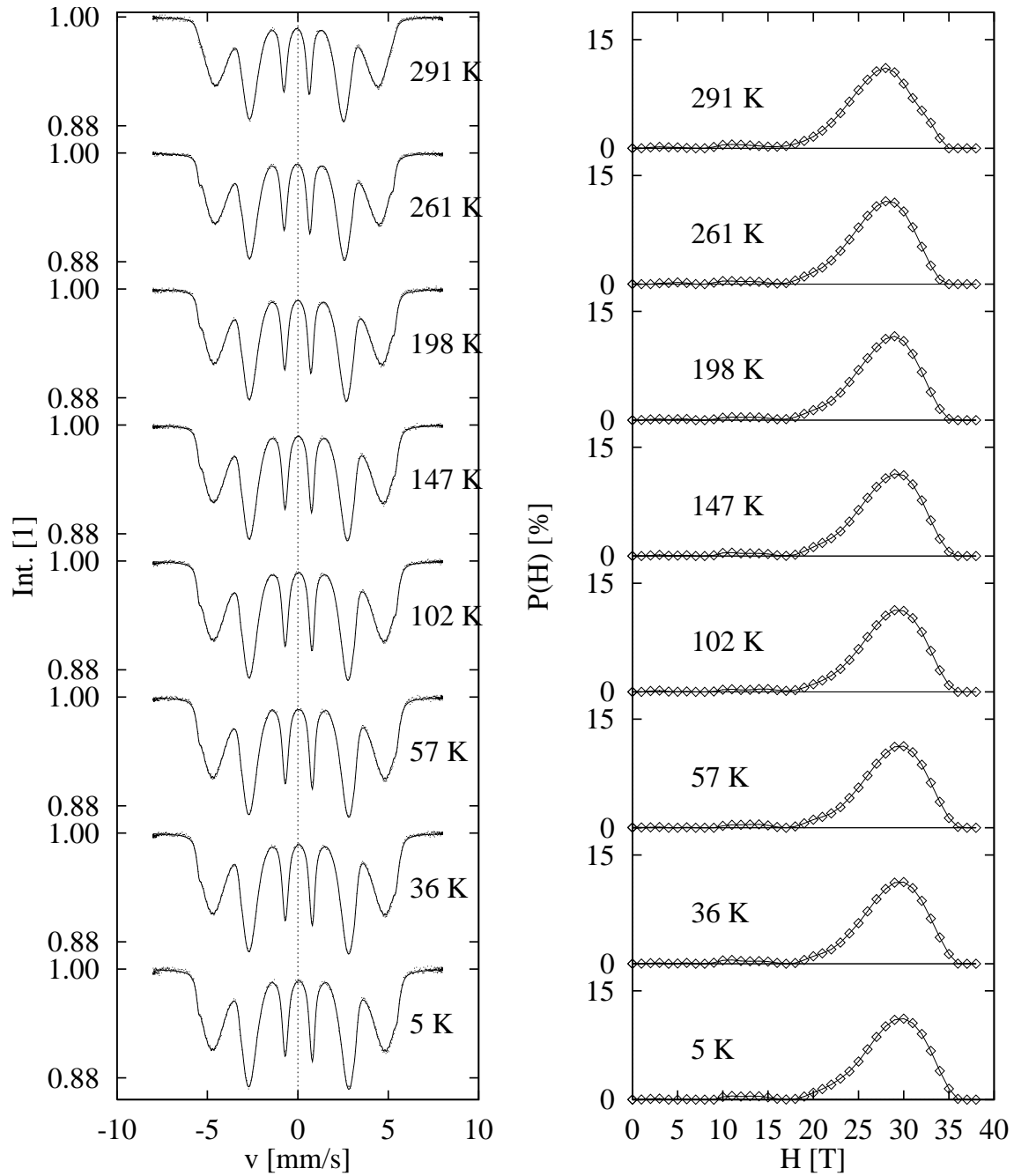


Abbildung 5.7.: Mößbauereffektmessungen an Fe₇₅Mn₁₁Al₁₄ (links) mit dazugehörigen Hyperfeinfeldverteilungen (rechts).

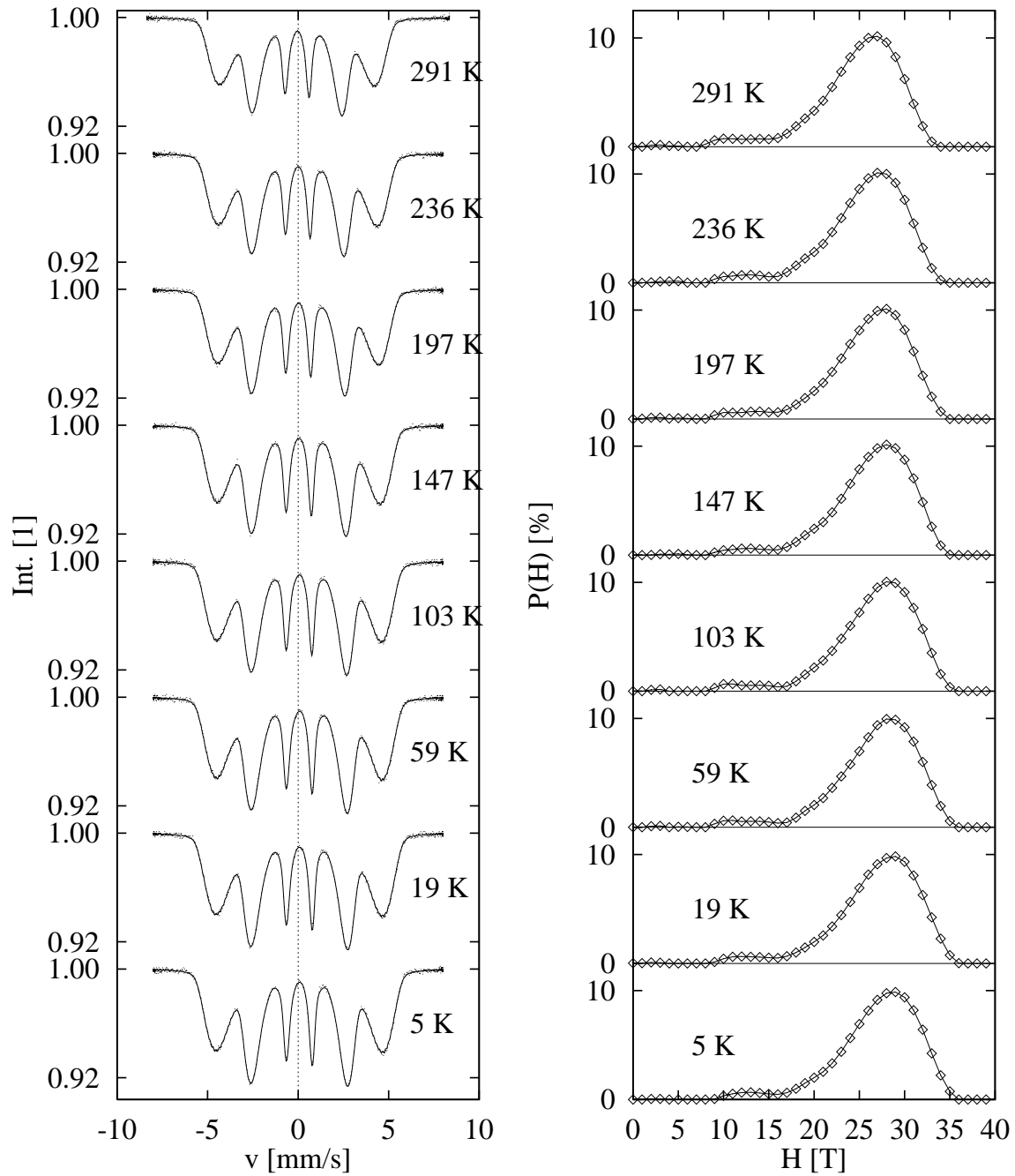


Abbildung 5.8.: Mößbauereffektmessungen an $\text{Fe}_{72}\text{Mn}_{11}\text{Al}_{17}$ (links) mit dazugehörigen Hyperfeinfeldverteilungen (rechts).

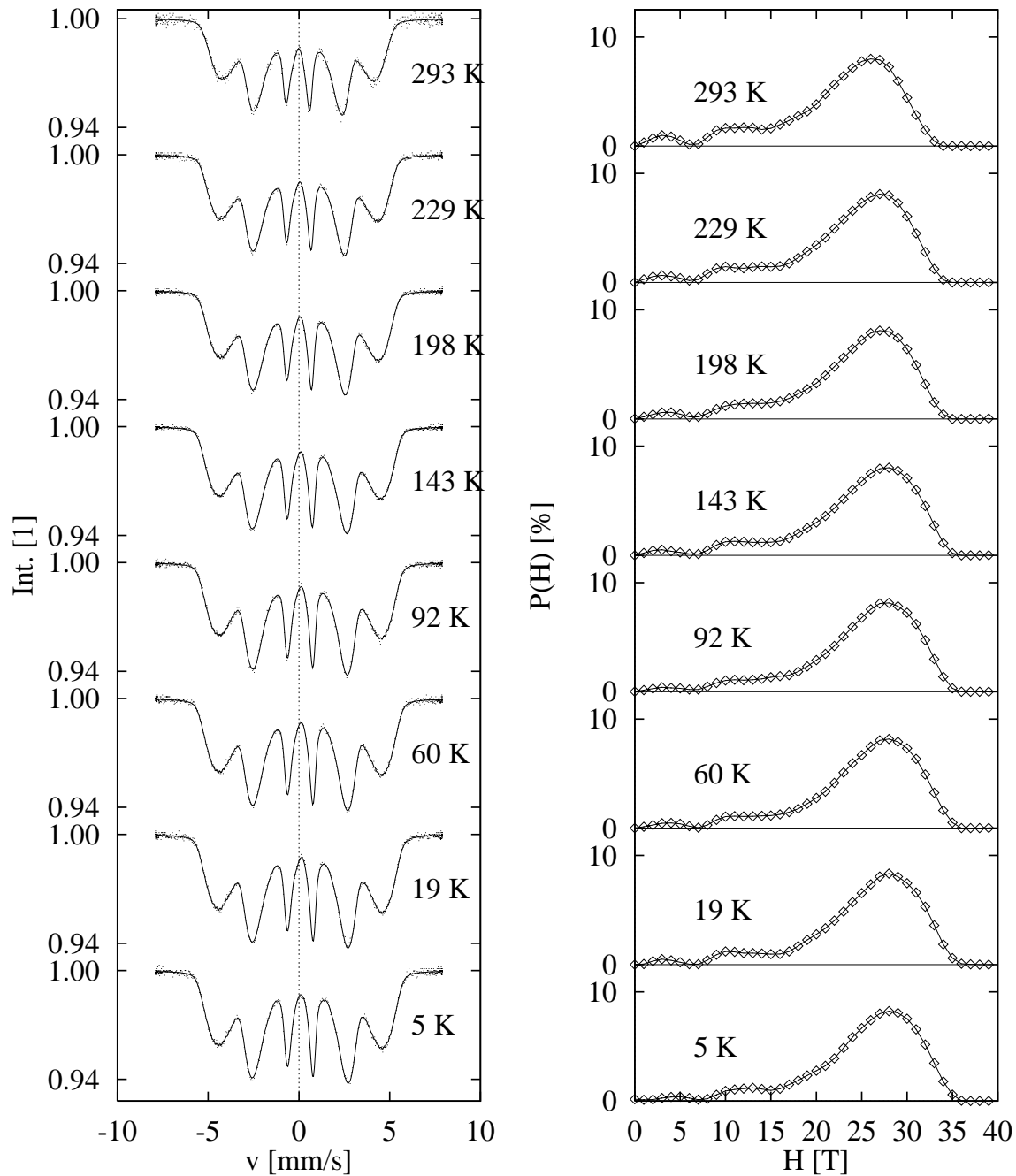


Abbildung 5.9.: Mößbauereffektmessungen an $\text{Fe}_{69}\text{Mn}_{11}\text{Al}_{20}$ (links) mit dazugehörigen Hyperfeinfeldverteilungen (rechts). Im Gegensatz zu den bisher gaußförmigen Hyperfeinfeldverteilungen um 30 T findet man jetzt zusätzlich Hyperfeinfelder bei kleineren Werten.

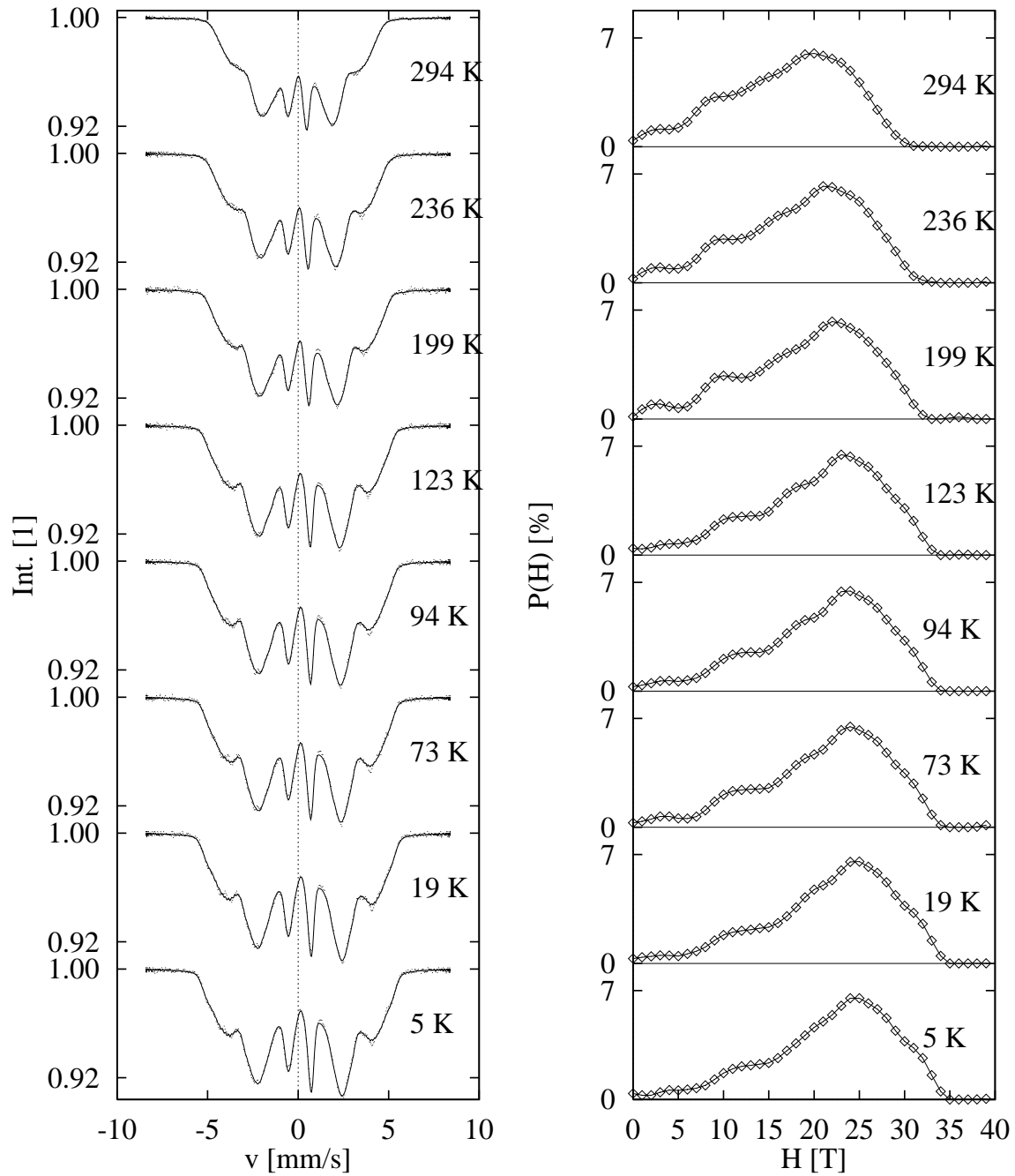


Abbildung 5.10.: Mößbauereffektmessungen an $\text{Fe}_{66}\text{Mn}_{11}\text{Al}_{23}$ (links) mit dazugehörigen Hyperfeinfeldverteilungen (rechts).

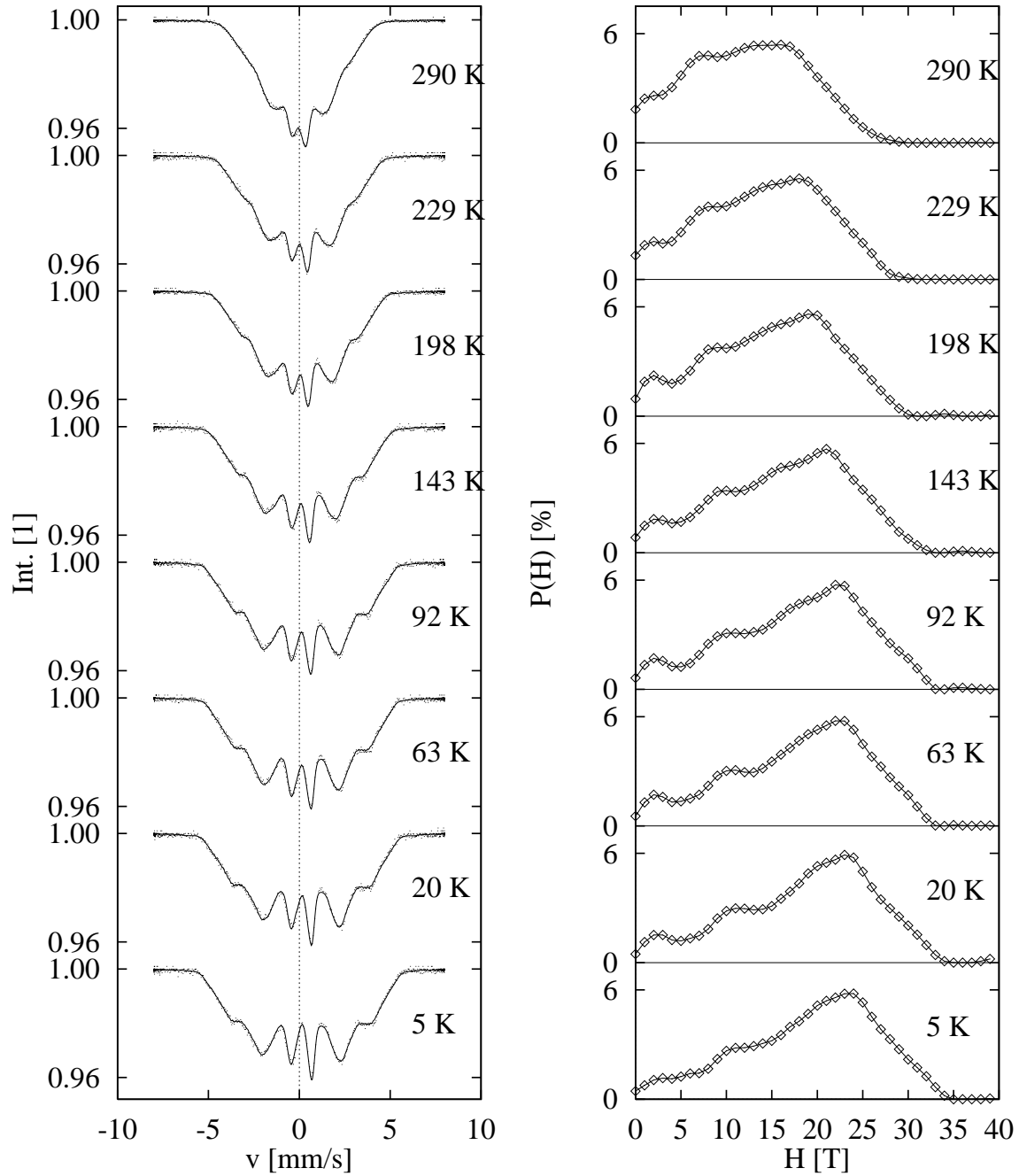


Abbildung 5.11.: Mößbauereffektmessungen an $\text{Fe}_{64}\text{Mn}_{11}\text{Al}_{25}$ (links) mit dazugehörigen Hyperfeinfeldverteilungen (rechts).

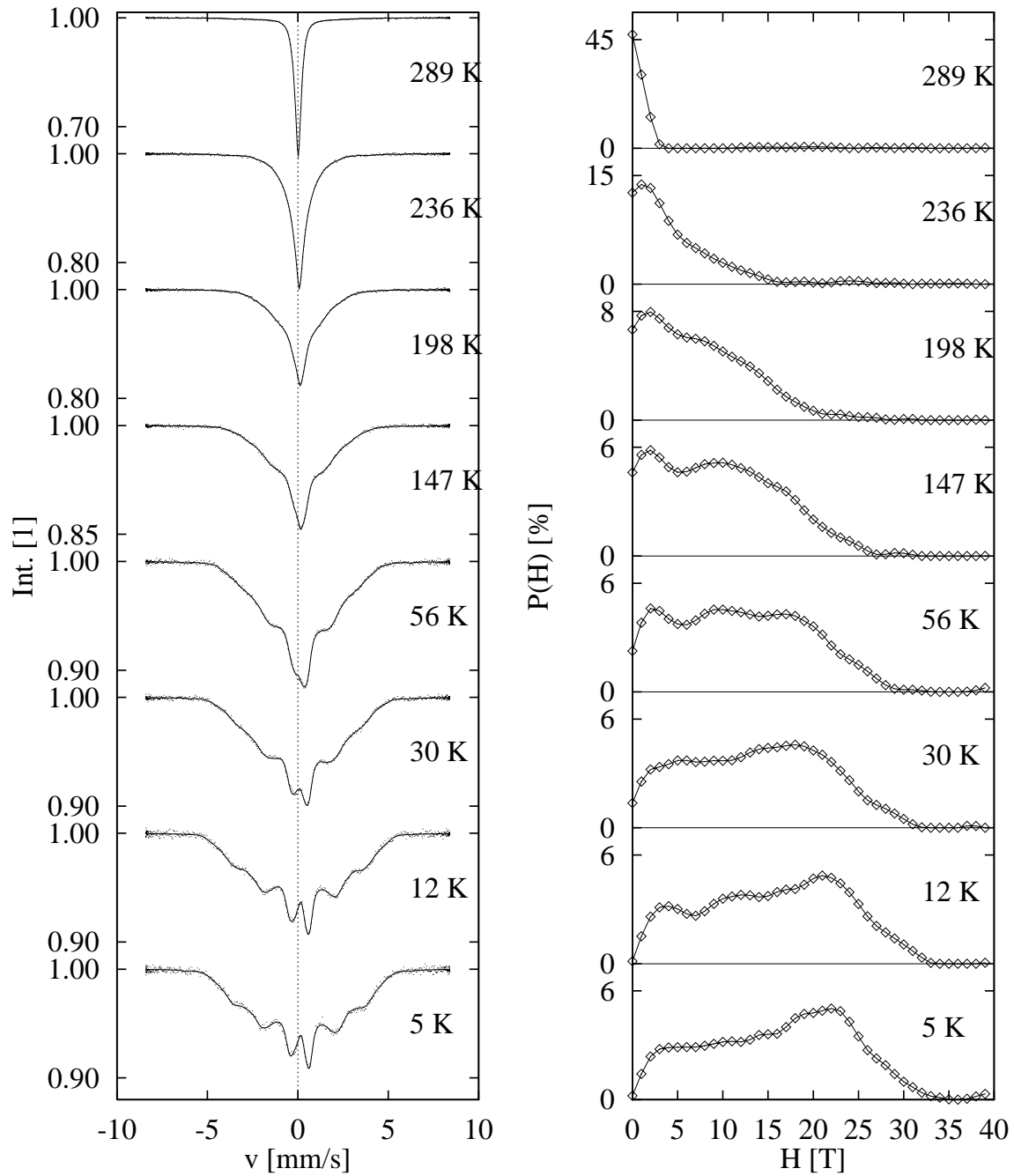


Abbildung 5.12.: Mößbauereffektmessungen an $\text{Fe}_{62}\text{Mn}_{11}\text{Al}_{27}$ (links) mit dazugehörigen Hyperfeinfeldverteilungen (rechts).

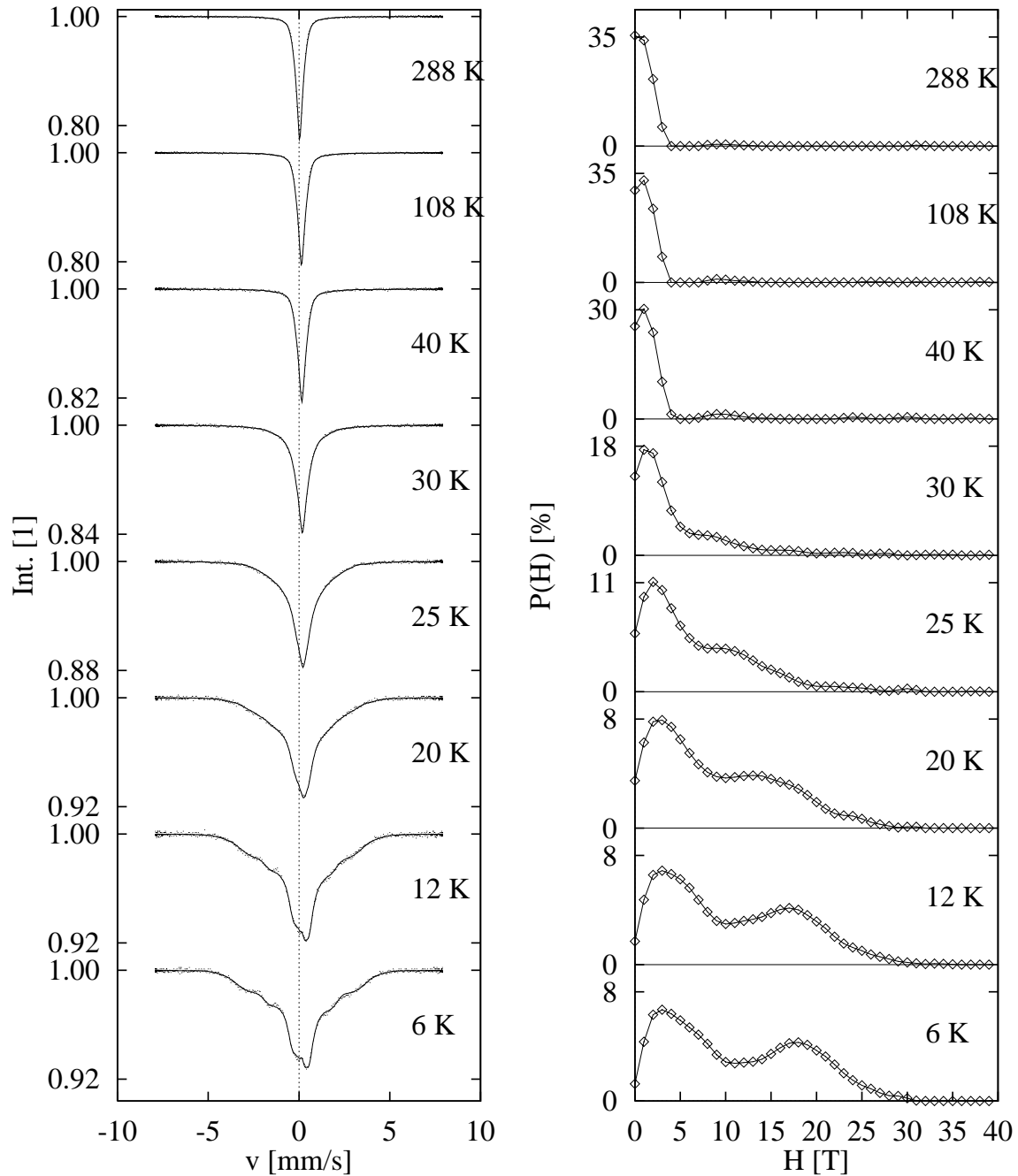


Abbildung 5.13.: Mößbauereffektmessungen an $\text{Fe}_{59}\text{Mn}_{11}\text{Al}_{30}$ (links) mit dazugehörigen Hyperfeinfeldverteilungen (rechts). Ab dieser Konzentration sieht man nur noch zwei Häufungspunkte des Hyperfeinfeldes, stellvertretend für die zwei lokalen Eisenplätze.

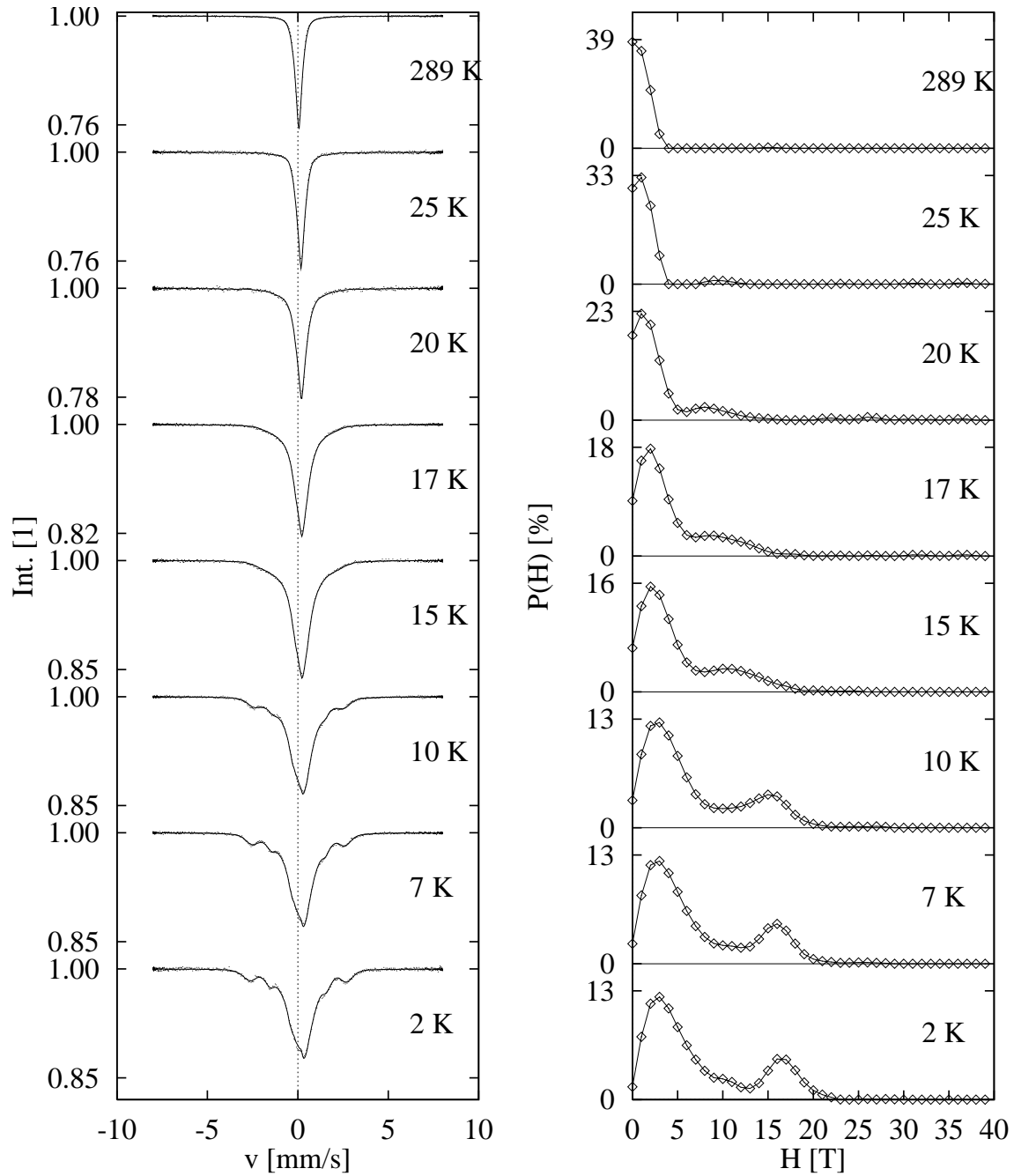


Abbildung 5.14.: Mößbauereffektmessungen an $\text{Fe}_{55}\text{Mn}_{11}\text{Al}_{34}$ (links) mit dazugehörigen Hyperfeinfeldverteilungen (rechts).

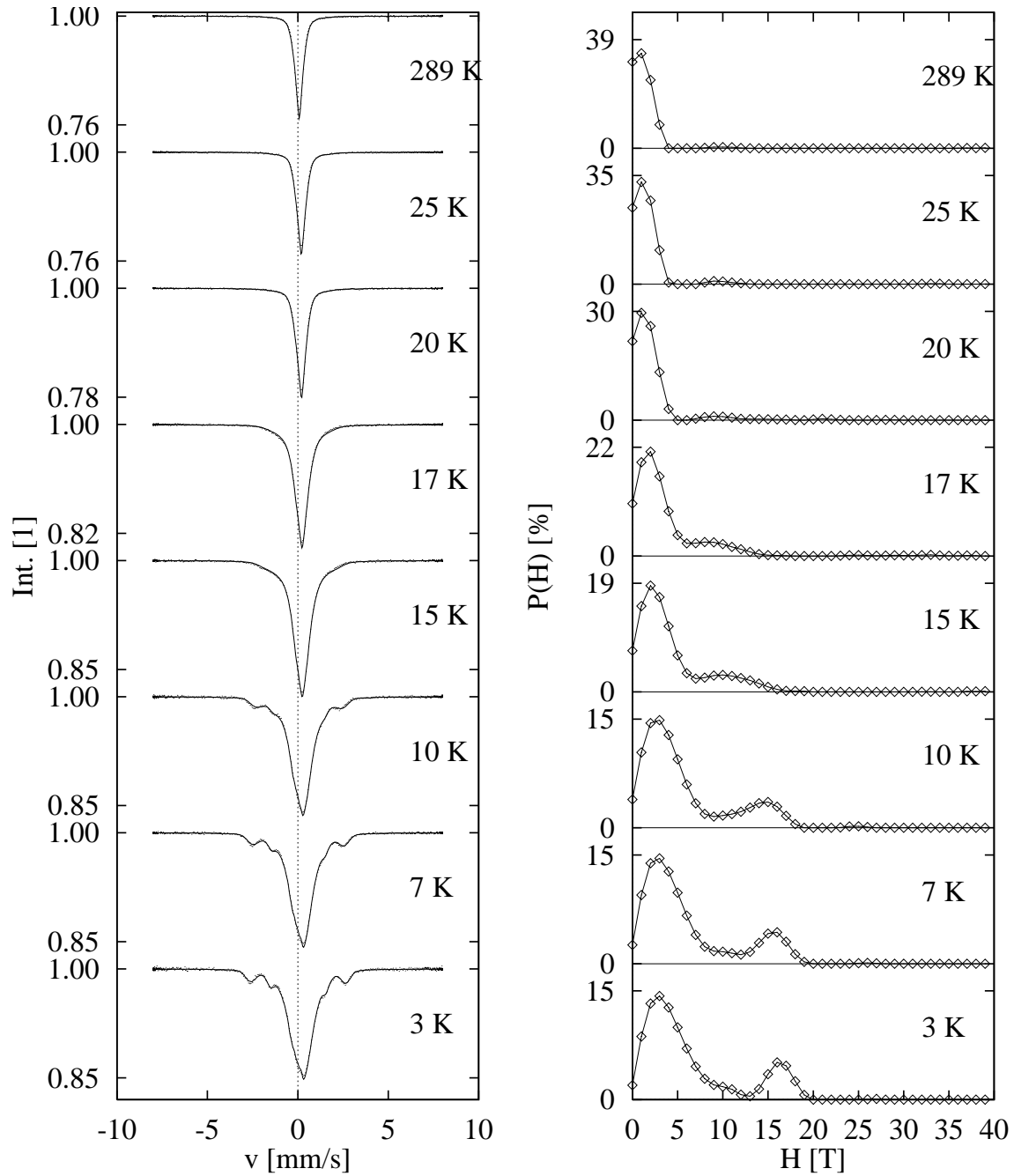


Abbildung 5.15.: Mößbauereffektmessungen an $\text{Fe}_{52}\text{Mn}_{11}\text{Al}_{37}$ (links) mit dazugehörigen Hyperfeinfeldverteilungen (rechts).

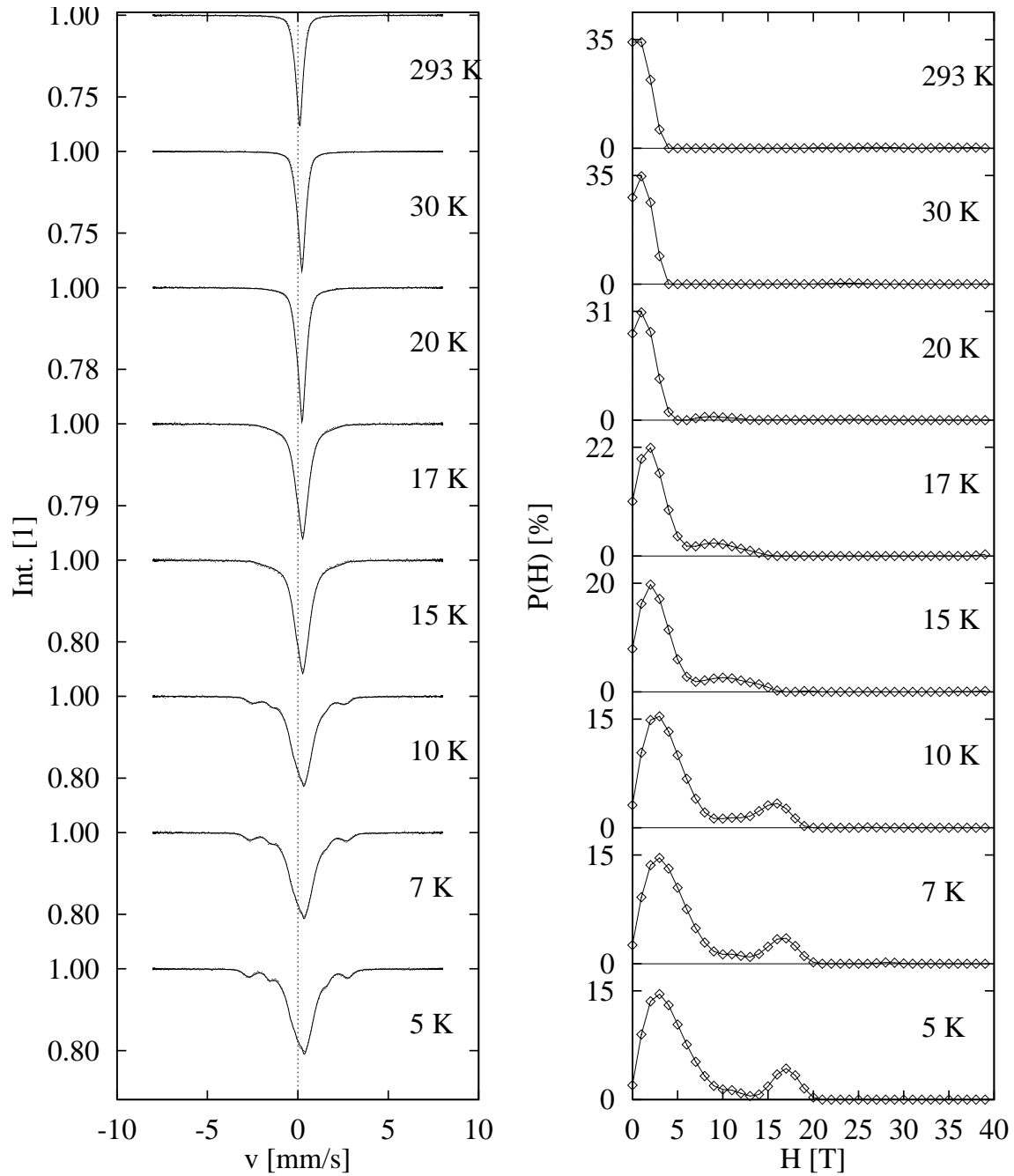


Abbildung 5.16.: Mößbauereffektmessungen an Fe₄₉Mn₁₁Al₄₀ (links) mit dazugehörigen Hyperfeinfeldverteilungen (rechts).

Ordnung aufweisen. B2 geordnete stöchiometrische FeAl-Proben weisen selbst bei 4 K keine magnetische Ordnung auf (Kobeissi [31]). Der Einfluß des Aluminiums auf das magnetische Moment des Eisens ist so, daß, wenn alle nächsten Nachbarn eines Eisensatoms Aluminiumatome sind, das magnetische Moment des Eisens verschwindet (Stearns [45]). Weicht die Konzentration aber von der stöchiometrischen Zusammensetzung ab, indem z.B. der Aluminiumanteil sinkt, so müssen Eisenatome auf die Aluminiumplätze gehen. Dort haben sie eine Nachbarschafts-Konfiguration mit idealerweise 8 nächsten Nachbarn Eisen. Es gibt also Plätze mit einem hohen Hyperfeinfeld. Die Eisenatome auf den regulären Plätzen sehen auch ein Hyperfeinfeld, da sich Eisenatome in der nächsten Nachbarschaftsschale befinden. Dieses ist aber sehr viel kleiner, da die Anzahl an benachbarten Eisenatomen sehr klein ist.

Da die Hyperfeinfeldverteilungen noch eine viel zu große Zahl von Datenpunkten enthalten, ist es üblich aus dieser Verteilung das mittlere Hyperfeinfeld zur Charakterisierung der magnetischen Eigenschaften zu bestimmen. Hier wird also bewußt Informationsverlust in Kauf genommen, um einen Vergleich der lokalen Mößbauereffekt-Messungen mit den globalen Magnetisierungsmessungen zu ermöglichen. Das mittlere Hyperfeinfeld ist definiert über den Schwerpunkt der Verteilung. Abbildung 5.17 zeigt die mittleren Hyperfeinfelder der Legierungsreihe $\text{Fe}_{89-x}\text{Mn}_{11}\text{Al}_x$ in Abhängigkeit von der Temperatur. Man erkennt, daß das mittlere Hyperfeinfeld für kleine Aluminiumkonzentrationen die größten Werte annimmt. Mit zunehmendem Aluminiumgehalt sinkt das mittlere Hyperfeinfeld ab. Weiterhin kann man sehen, daß die Temperaturabhängigkeit des mittleren Hyperfeinfeldes im beobachteten Temperaturbereich mit zunehmender Konzentration an Aluminium stärker wird. D.h. je größer die Al-Konzentration ist, umso stärker fällt das mittlere Hyperfeinfeld mit zunehmender Temperatur ab. Das deutet darauf hin, daß die magnetische Ordnungstemperatur abnimmt.

Bei einem Aluminiumgehalt von 27 At% und mehr liegt die Curietemperatur im beobachteten Temperaturintervall (2 - 300 K). Dort kann man sehen, daß die Ordnungstemperatur tatsächlich mit zunehmender Al-Konzentration abnimmt (siehe auch Tabelle 5.2). Man erkennt aber auch, daß die Legierung mit 27 At% eine besonders interessante

c_{Al} [At%]	T_c [K]
27	249
30	33
34	22
37	20
40	20

Tabelle 5.2.: Magnetische Ordnungstemperaturen bestimmt mit dem Mößbauereffekt.

ist, da im Temperaturverlauf des mittleren Hyperfeinfeldes neben dem Knick bei der Curietemperatur (249 K) ein weiterer Knick bei ca. 45 K auftritt. Bei dieser Temperatur sieht

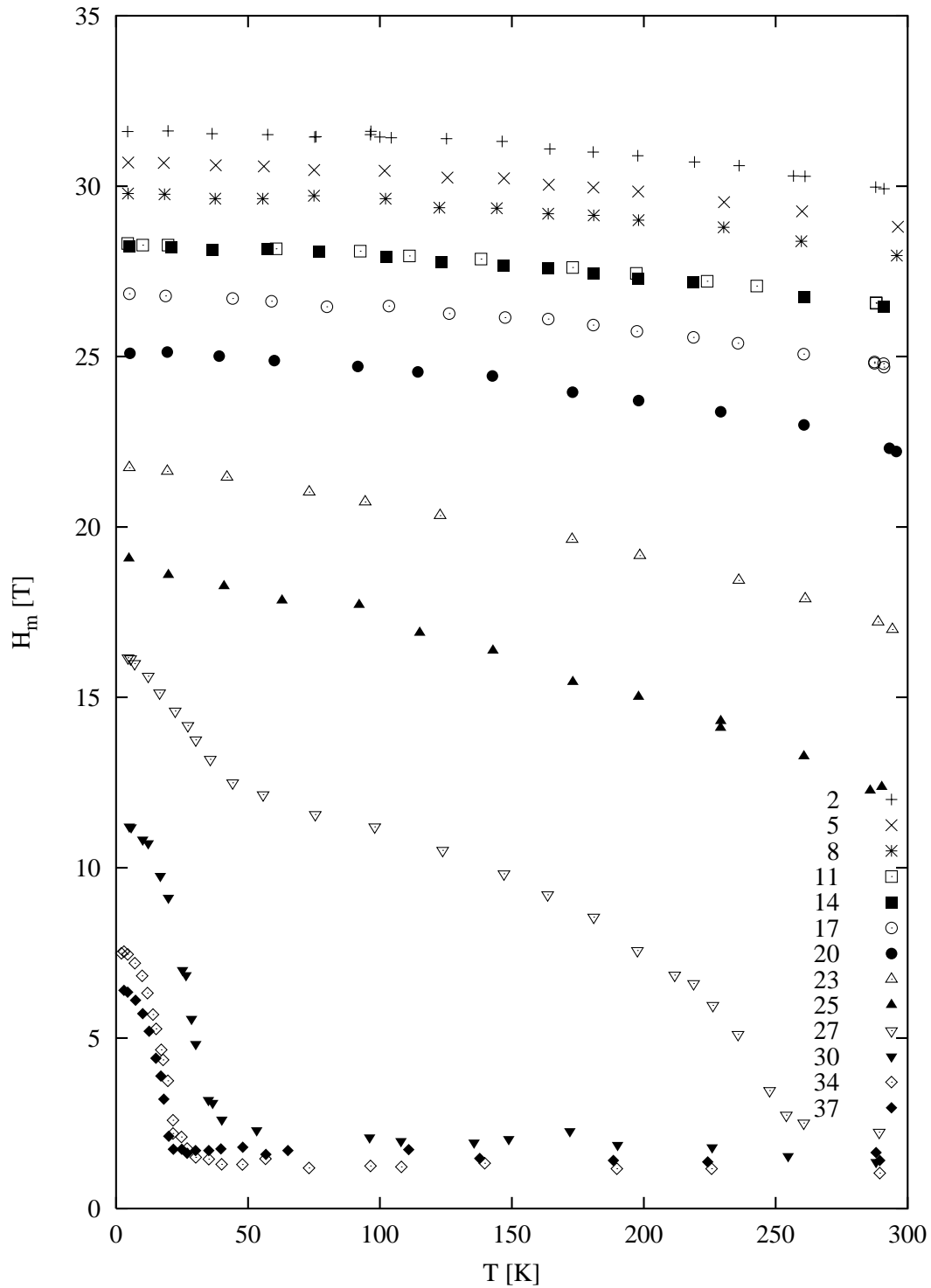


Abbildung 5.17.: Mittlere Hyperfeinfelder H_m der Legierungsreihe $\text{Fe}_{89-x}\text{Mn}_{11}\text{Al}_x$ in Abhängigkeit von der Temperatur. Mit zunehmendem Aluminiumgehalt nimmt das mittlere Hyperfeinfeld ab.

man ein erneutes Ansteigen des mittleren Hyperfeinfeldes mit abnehmender Temperatur. Für dieses Verhalten gibt es verschiedene Erklärungsmöglichkeiten. Zum einen könnte die Legierung aus zwei Phasen bestehen, die eine unterschiedliche Ordnungstemperatur besitzen, zum anderen könnte die Probe ein Re-entrant-Spingleas sein. Wie im Abschnitt 4.3.2 diskutiert wurde, deuten auch die Magnetisierungsmessungen an $\text{Fe}_{62}\text{Mn}_{11}\text{Al}_{27}$ darauf hin, daß diese Probe einen Re-entrant-Spingleas-Phasenübergang hat.

Erst die Kombination von Ergebnissen der beiden Meßmethoden, also der erneute Anstieg des mittleren Hyperfeinfeldes und der Abfall der Magnetisierung unterhalb von 45 K, kennzeichnet die Probe eindeutig als Re-entrant-Spingleas.

Es fällt auf, daß das mittlere Hyperfeinfeld der Proben mit mehr als 27 At% Al oberhalb der Curietemperatur nicht verschwindet. Man könnte daher vermuten, daß noch eine magnetische Komponente in den Proben vorhanden ist. Tatsächlich handelt es sich dabei jedoch um ein Fitartefakt, welches sich dadurch ergibt, daß die Linienbreite der Einlinie jeweils 2 bis 2.5 mal so groß, wie die natürliche Linienbreite und unsymmetrisch ist. Verantwortlich dafür ist eine Verteilung von Isomerieverschiebungen. Wie wir schon bei den Hyperfeinfeldverteilungen gesehen haben, gibt es in diesen Proben zwei verschiedene Eisenumgebungen. Diese wirken sich nicht nur auf das Hyperfeinfeld sondern auch auf die Isomerieverschiebung aus. Das Hyperfeinfeld verschwindet oberhalb der Ordnungstemperatur, aber der Einfluß auf die Isomerieverschiebung verschwindet nicht. Daher ist eine bessere Beschreibung der Spektren oberhalb der Ordnungstemperatur mit zwei Einlinien, entsprechend den beiden lokalen Umgebungen, möglich.

Aus den mit NORMOS gewonnenen mittleren Hyperfeinfeldwerten kann man sich neben der schon erwähnten Temperaturabhängigkeit auch die Konzentrationsabhängigkeit ansehen. Die Ergebnisse einer solchen Auftragung bei konstanter Temperatur ($T = 5$ K) sind in Abb. 5.18 dargestellt. Neben den Ergebnissen an den Folienproben sind Ergebnisse an Pulverproben (aus [8] und [27]) dargestellt. Für geringe Aluminiumkonzentrationen decken sich die Ergebnisse an Pulver- bzw. Folienproben. Mit zunehmender Konzentration an Aluminium fällt das mittlere Hyperfeinfeld bei tiefen Temperaturen nahezu linear ab. Für Konzentrationen größer als 17 At% Aluminium fällt das mittlere Hyperfeinfeld überproportional ab. Dieser Knick im Verlauf des mittleren Hyperfeinfeldes geschieht an der Stelle, wo die Proben vom ungeordneten in den geordneten Zustand wechseln. Offensichtlich hat die Ordnung Einfluß auf die magnetischen Eigenschaften der Proben. Dieser Einfluß wird noch deutlicher, wenn man die Messungen an den teilgeordneten Folienproben mit den Messungen an den ungeordneten Pulverproben vergleicht. Das mittlere Hyperfeinfeld der ungeordneten Pulverproben bei hohen Aluminiumkonzentrationen ist viel größer als das bei den Folienproben.

Aus den Hyperfeinfeldverteilungen der Messungen kann man neben dem mittleren Hyperfeinfeld H_m einen weiteren Parameter berechnen, der die Verteilung charakterisiert. Dieser Parameter ist die Breite ΔH der Verteilung.

$$\Delta H^2 = \int_0^{H_{max}} (H - H_m)^2 P(H) dH \quad (5.21)$$

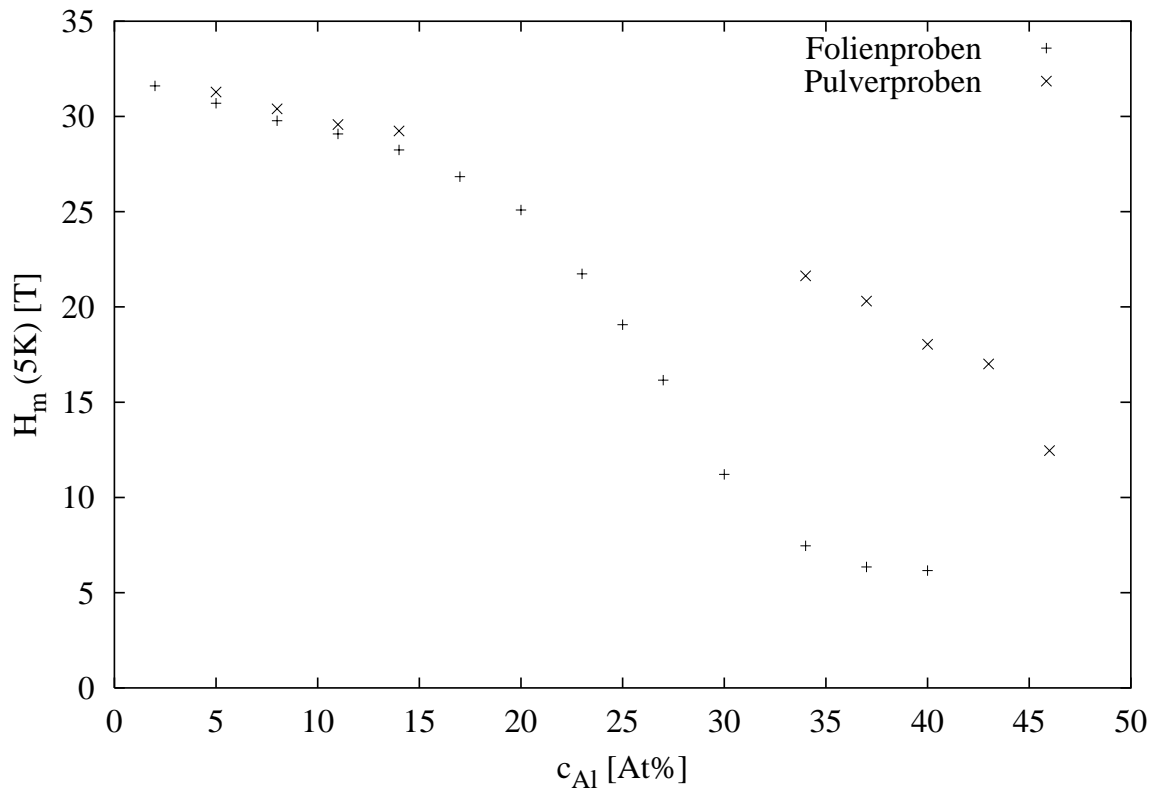


Abbildung 5.18.: Mittleres Hyperfeinfeld H_m bei 5 K in Abhängigkeit von der Aluminiumkonzentration c_{Al} . Dargestellt sind die Messungen an den Pulverproben aus [8] und [27] sowie an den Folienproben.

Diese Größe ist in Abb.5.19 über dem mittleren Hyperfeinfeld für alle Messungen aufgetragen. Man erkennt, daß sich ein parabolischer Zusammenhang zwischen dem mittleren Hyperfeinfeld und der Breite der Hyperfeinfeldverteilung ergibt. Die Proben mit einem kleinen Aluminiumgehalt haben ein großes Hyperfeinfeld und eine kleine Breite der Verteilung. Mit zunehmendem Aluminiumgehalt nimmt das mittlere Hyperfeinfeld ab, während die Breite zunimmt. Ähnliches gilt für die Temperaturabhängigkeit dieser beiden Größen. Mit zunehmender Temperatur wird das Hyperfeinfeld kleiner, aber die Breite der Verteilung nimmt zu. Überschreitet die Aluminiumkonzentration 20 At%, so kehrt sich das Verhalten um und die Breite sinkt mit zunehmender Temperatur bzw. Konzentration.

Ein weiterer Parameter der aus dem Fit der Messungen gewonnen wird, ist die mittlere Verschiebung der Spektren gegenüber der Quelle. Da die Spektren, wie man in den Abb. 5.3 bis 5.16 sehen kann, zum Teil unsymmetrisch um die Gleichgewichtsposition sind, muß man sich Gedanken über die Ursache dieser Unsymmetrie machen. Eine mögliche Ursache für Unsymmetrien in Mößbauereffekt-Spektren sind kleine elektri-

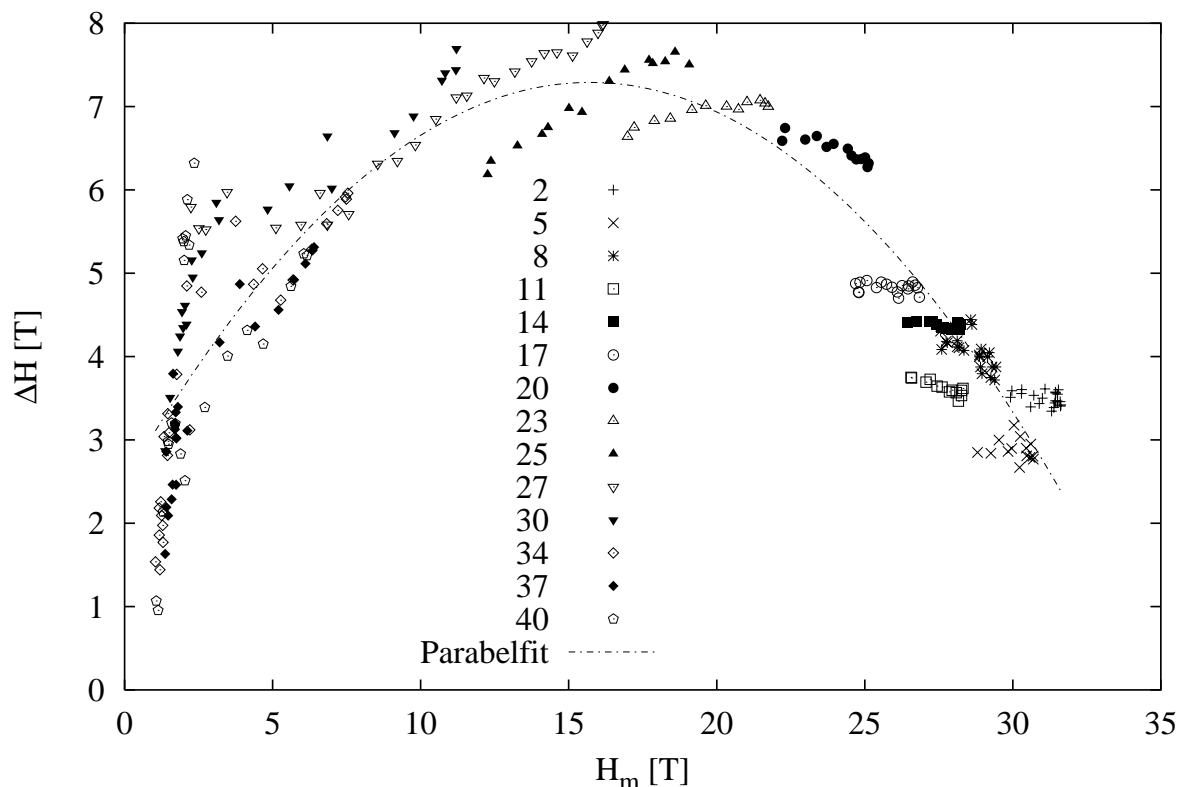


Abbildung 5.19.: Breite der Hyperfeinfeldverteilung Δ_H aufgetragen über dem mittleren Hyperfeinfeld H_m für alle gemessenen Proben.

sche Feldgradienten in Gegenwart von magnetischen Hyperfeinfeldern. Tritt dies auf, so kann man den elektrischen Quadrupoleffekt als kleine Störung behandeln. Die zugehörige Störungsrechnung liefert gerade eine Verschiebung der Linien II und V. Wie aber schon oben berichtet wurde, scheidet diese Ursache aus, da Fits an einigen Proben unter Berücksichtigung des Quadrupoleffektes keine signifikante Quadrupolaufspaltung ergeben haben.

Damit bleibt nur noch die Isomerieverschiebung als Ursache für Unsymmetrien in den Spektren. Wie aus der Literatur bekannt ist, kann man häufig eine lineare Kopplung der Isomerieverschiebung an das Hyperfeinfeld vornehmen. Dies ist dadurch gerechtfertigt, daß beide Effekte von der Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte der s-Elektronen am Kernort abhängig sind. Im Programmpaket NORMOS ist diese Ankopplung dadurch realisiert, daß ein Parameter DTI eingeführt wird, der die Änderung der Isomerieverschiebung pro Hyperfeinfeld angibt. Damit erhält man automatisch mit dem Fit eine Isomerieverschiebungsverteilung, deren Amplituden an die der Hyperfeinfeldverteilung gekoppelt sind. Der Mittelwert dieser Verteilung, also die mittlere Isomerieverschiebung v_{iso+qd} , ist nun in den Abbildungen 5.20 und 5.21 für die verschiedenen Proben dargestellt. Der

Index $iso + qd$ soll andeuten, daß sich die mittlere Verschiebung aus der Isomerieverschiebung und dem quadratischen Dopplereffekt zusammensetzt.

Wie man in den beiden Abbildungen erkennt, zeigen die verschiedenen Proben einen prinzipiell ähnlichen Verlauf. Wenn man von hohen Temperaturen kommt, zeigt sich zunächst ein linearer Anstieg der mittleren Verschiebung, der für tiefe Temperaturen in einen „Sättigungswert“ mündet. Die mittlere Steigung im linearen Bereich beträgt $(-6.9 \pm 0.1) \cdot 10^{-4} \frac{\text{mm/s}}{\text{K}}$. Für ^{57}Fe läßt sich diese Steigung berechnen. Im grenzwert hoher Temperaturen beträgt sie gemäß der folgenden Gleichung

$$\left. \frac{dv_{qd}}{dT} \right|_{^{57}\text{Fe}} = -\frac{3k_B}{2M \cdot c} = 7.31 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mm/s}}{\text{K}}. \quad (5.22)$$

Wie man sieht, ist dieser Wert geringfügig größer als der beobachtete Wert. Ursache hierfür ist, daß die Temperaturen bei der Messung offensichtlich doch noch nicht hoch genug sind, um in den linearen Bereich des quadratischen Dopplereffektes zu kommen.

Weiterhin fällt auf, daß sich bei den Messungen mit mehr als 27 At% Aluminium Anomalien in der mittleren Verschiebung bei der magnetischen Ordnungstemperatur ergeben. Wenn diese Anomalien echt wären, so müßte man daraus schließen, daß sich die Isomerieverschiebung oder die Debye-Temperatur der Probe in der Nähe der magnetischen Ordnungstemperatur ändern. Wahrscheinlicher ist aber, daß das verwendete Modell bei der Ordnungstemperatur keine gute Beschreibung mehr liefert. Zum einen ändert sich bei der Ordnungstemperatur die effektive Dicke der Absorber und zum anderen stimmt die lineare Kopplung der Isomerieverschiebung an das Hyperfeinfeld natürlich nur dann, wenn auch ein Hyperfeinfeld vorhanden ist. Oberhalb der Ordnungstemperatur verschwindet aber das Hyperfeinfeld. Außerdem haben wir schon bei der Diskussion der Spektren gesehen, daß sich oberhalb der Ordnungstemperatur eine unsymmetrisch verbreiterte Einlinie ergibt, die auf zwei verschiedene lokale Eisenumgebungen zurückzuführen ist. Streng genommen darf man also die Proben mit mehr als 27 At% Aluminium nicht in dem einfachen Modell der an das Hyperfeinfeld gekoppelten Isomerieverschiebung beschreiben.

Wie im Theorieteil des Mößbauerkapitels 5.1.2 gezeigt wurde, setzt sich die mittlere Verschiebung der Spektren aus dem quadratischen Dopplereffekt und der Isomerieverschiebung zusammen. Da die Isomerieverschiebung in erster Näherung temperaturunabhängig ist, kann man unter Verwendung der Gleichung 5.13 die Debye-Temperatur der Proben bestimmen. Als Fitparameter zur Anpassung der Meßkurven tritt somit die Debye-Temperatur Θ_D und die Isomerieverschiebung v_{iso} auf.

Die Ergebnisse aus diesem Fit sind in der Tabelle unten aufgeführt. Weiterhin ist die Konzentrationsabhängigkeit der Debye-Temperaturen in Abb. 5.22 dargestellt. Man erkennt, daß die Debye-Temperatur Θ_D für kleine Aluminiumkonzentrationen einen konstanten Wert von $(447 \pm 3) \text{ K}$ annimmt. Wird c_{Al} größer als 14 At%, so sinkt die Debye-Temperatur stetig, bis sie bei 25 At% Al mit $\Theta_D = 354 \text{ K}$ ihren niedrigsten Wert annimmt. Für noch größere Konzentrationen springt sie wieder auf Werte oberhalb von 410 K.

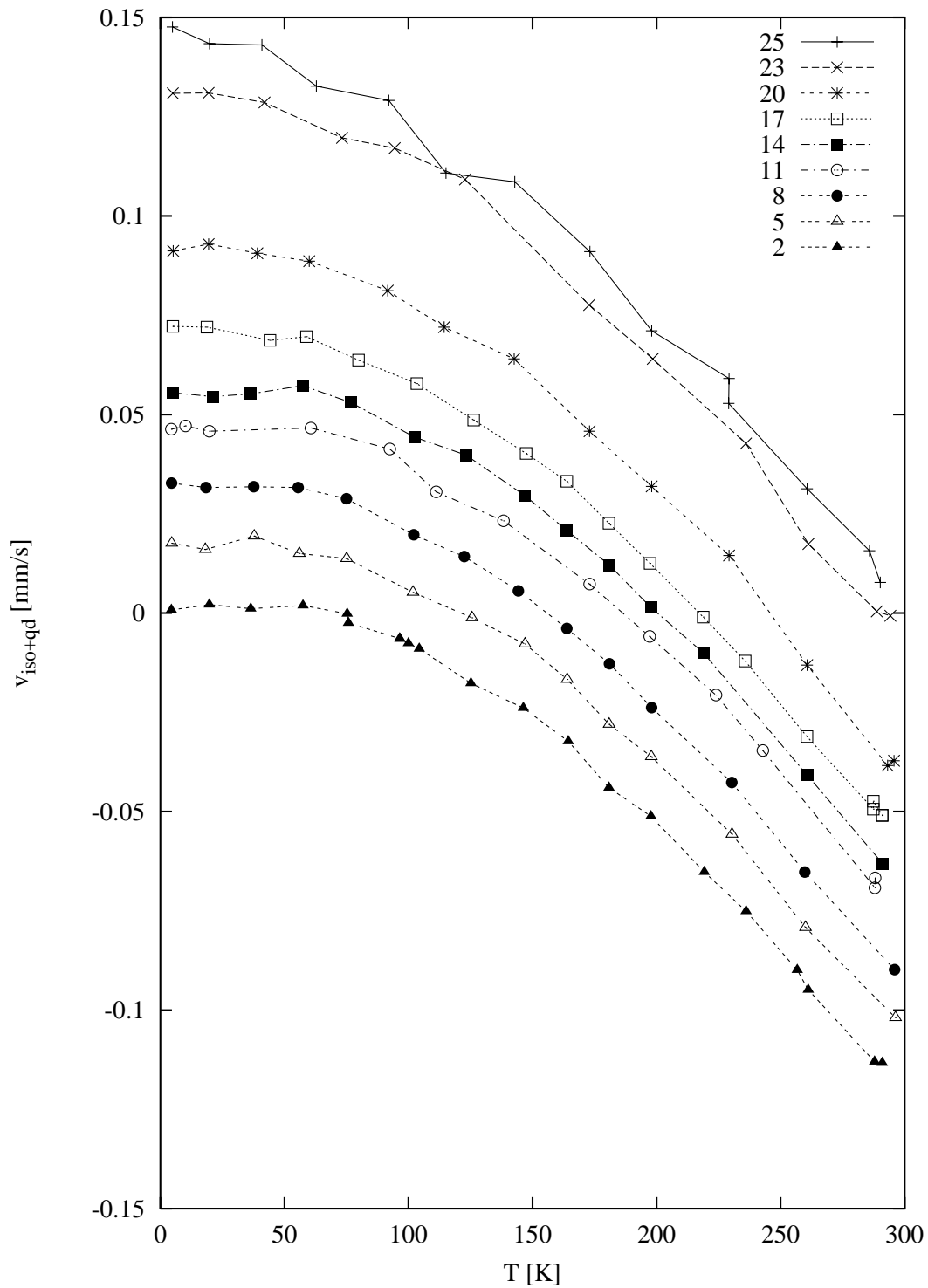


Abbildung 5.20.: Mittlere Verschiebung (Isomerieverschiebung + quadratischer Dopplereffekt) der Spektren in Abhängigkeit von der Temperatur an den Proben mit $2 \leq c_{Al} \leq 25$ At%.

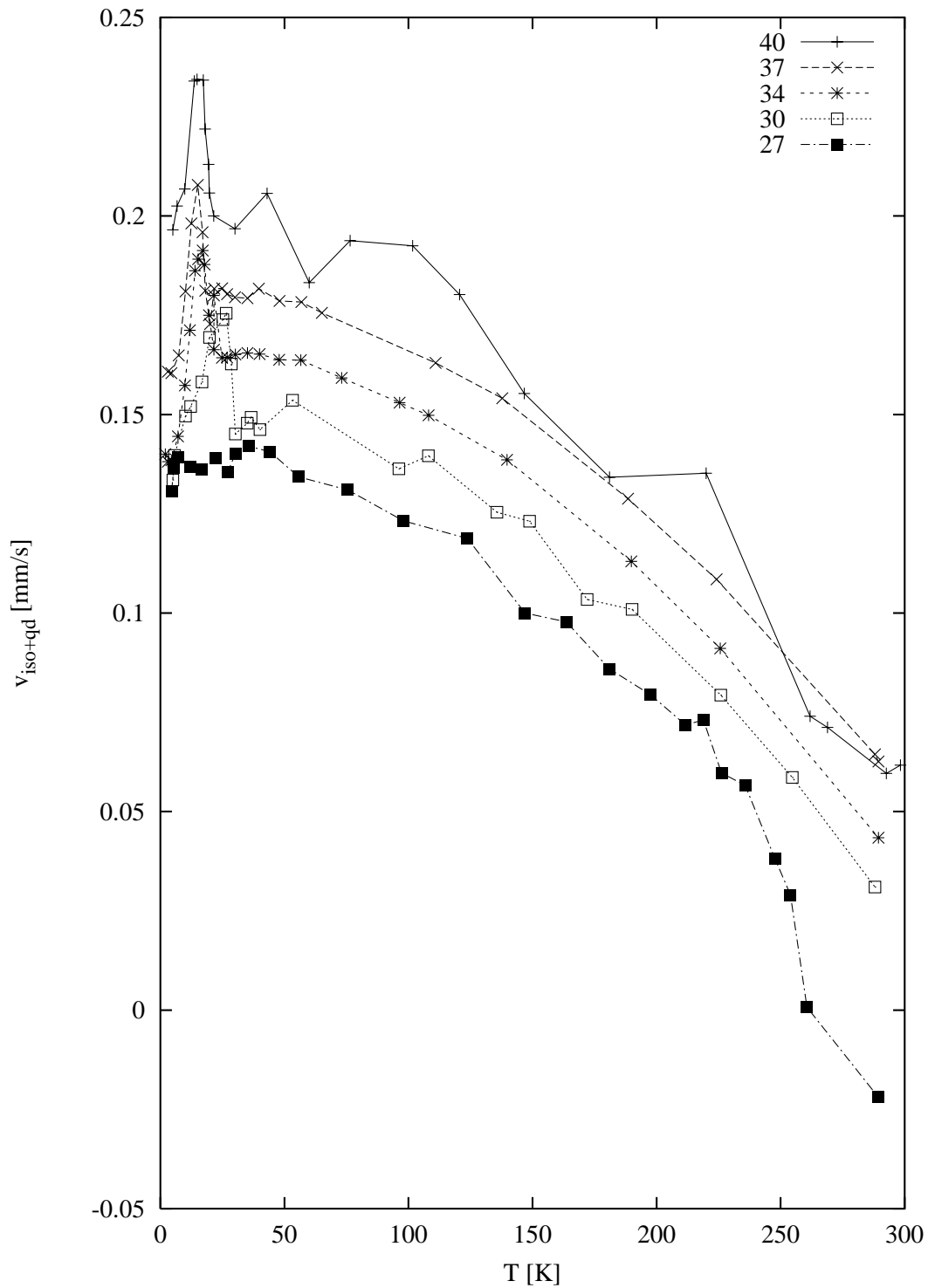


Abbildung 5.21.: Mittlere Verschiebung (Isomerieverschiebung + quadratischer Dopplereffekt) der Spektren in Abhängigkeit von der Temperatur an den Proben mit $27 \leq c_{Al} \leq 40$ At%.

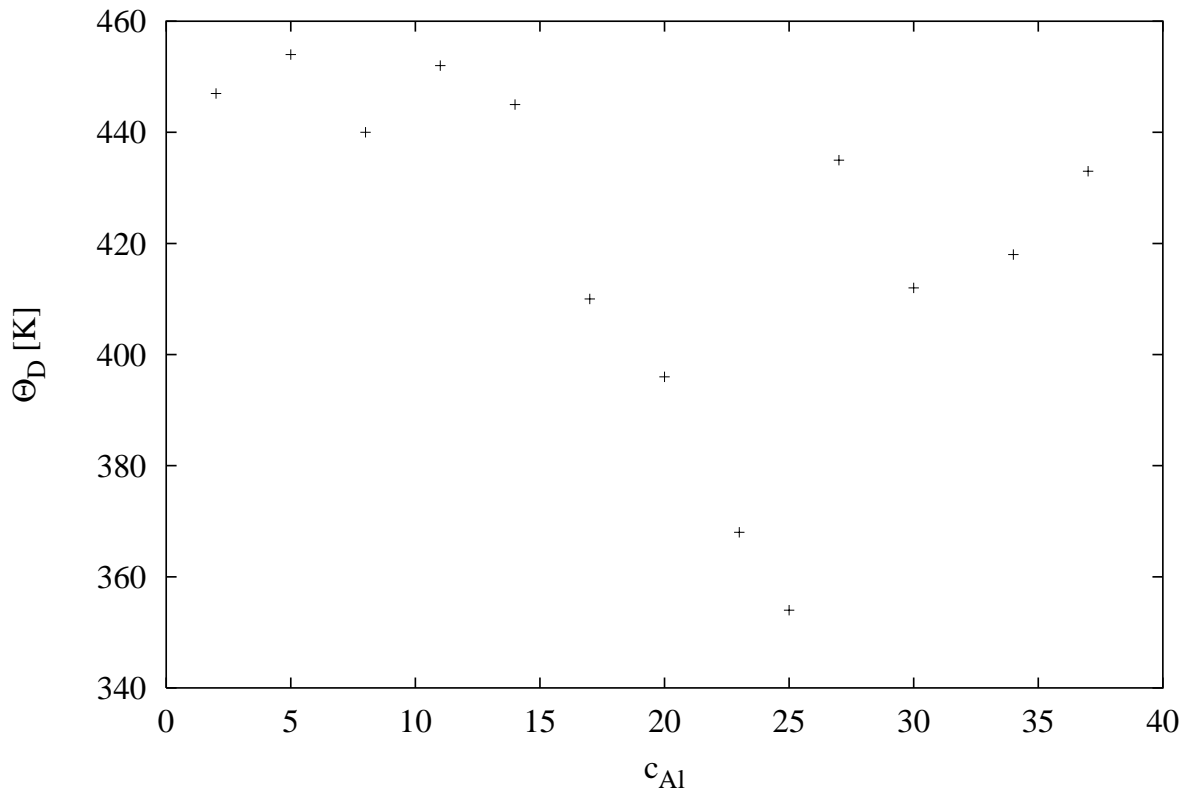


Abbildung 5.22.: Konzentrationsabhängigkeit der Debye-Temperatur bestimmt aus dem quadratischen Dopplereffekt.

c_{Al}	Θ_D	v_{iso}	c_{Al}	Θ_D	v_{iso}
2	447	0.126	23	368	0.231
5	454	0.142	25	354	0.239
8	437	0.153	27	435	0.257
11	452	0.171	30	412	0.267
14	445	0.179	34	418	0.281
17	410	0.184	37	433	0.299
20	396	0.201	40		

Die Isomerieverschiebung v_{iso} , die aus der gemessenen Verschiebung und Subtraktion des quadratischen Dopplereffektes nach diesem Modell bestimmt wurde, ist in Abbildung 5.23 zu sehen. Man erkennt, daß ein linearer Zusammenhang zwischen der mittleren Isomerieverschiebung und der Aluminiumkonzentration c_{Al} besteht. Die Isomerieverschiebung, gemessen relativ zu ^{57}Fe in Rh, nimmt proportional zu c_{Al} nach der folgenden Gleichung zu:

$$v_{iso}[\text{in mm/s}] = 0.1123 + 0.0050 * c_{Al} [\text{in At\%.}] \quad (5.23)$$

Das bedeutet, daß die Konzentration der s-artigen Elektronen am ^{57}Fe -Kern mit zunehmender Aluminiumkonzentration abnimmt.

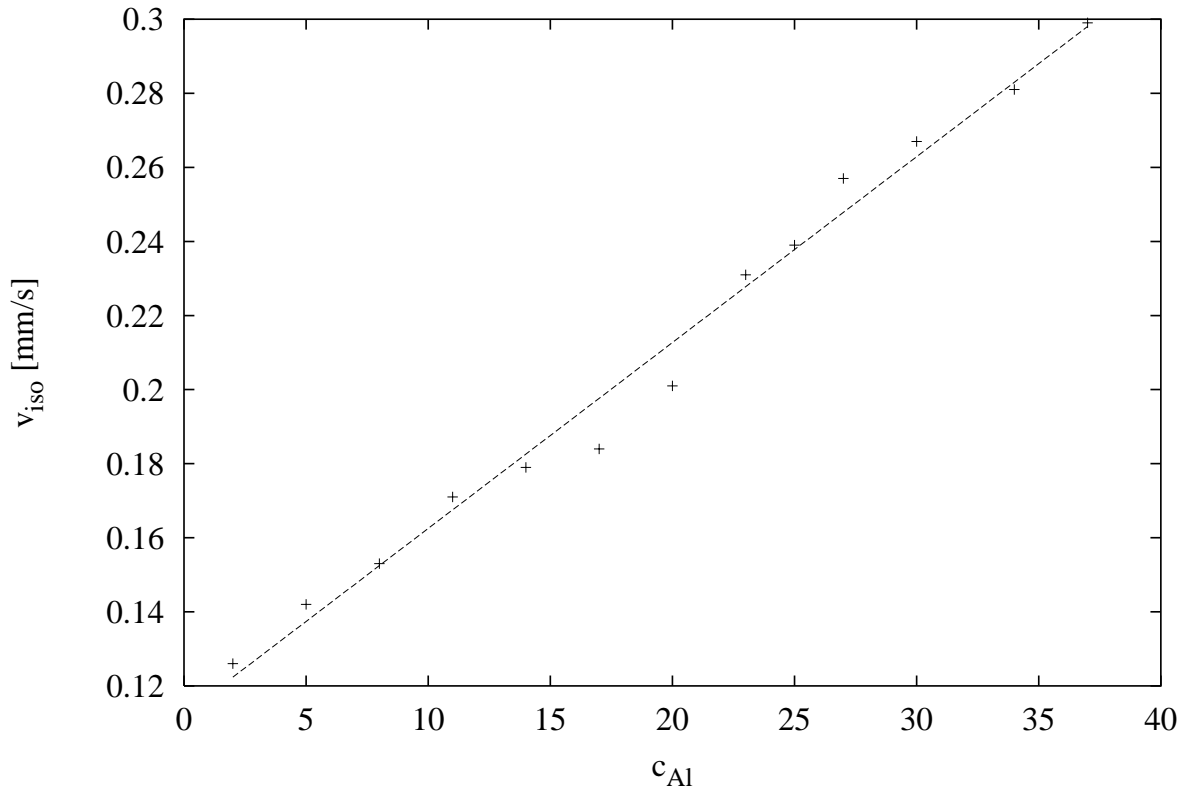


Abbildung 5.23.: Konzentrationsabhängigkeit der Isomerieverschiebung. Die lineare Abhängigkeit der Isomerieverschiebung von der Konzentration weist darauf hin, daß Proben in einem itineranten Bild betrachtet werden dürfen.

5.3. Ein Modell zur Beschreibung von Nächste-Nachbareinflüssen

Zur Beschreibung von Nachbareinflüssen auf das Hyperfeinfeld am Ort der ^{57}Fe Atome soll in diesem Abschnitt ein Modell zur Deutung der bereits vorgestellten Hyperfeinfeldverteilungen entwickelt werden. Dabei werden nur die Verteilungen für $T \rightarrow 0$ berücksichtigt. Das Modell lehnt sich im wesentlichen an die Ideen von Stearns [46],[45] an. Dabei geht man davon aus, daß die Substitution von Eisenatomen durch Fremdatome zufällig und ohne Störung der Fe-Wirtsgittergeometrie erfolgt. Die Gitterkonstante sollte

also, wenn überhaupt, nur schwach mit der Zusammensetzung variieren und insbesondere darf sich die Gitterstruktur im ganzen beobachteten Bereich nicht ändern. Das magnetische Hyperfeinfeld am Kernort wird im wesentlichen durch lokale Einflüsse bestimmt, d.h. es muß nur eine endliche Anzahl von Nachbarschaftsschalen berücksichtigt werden. Da bei kubischer Symmetrie keine Raumrichtung ausgezeichnet ist, werden Nachbaratome mit gleichem Abstand von einem beliebigen Aufatom zu Nachbarschalen zusammengefaßt. Weiter wird angenommen, daß die Einflüsse der verschiedenen Schalen linear superponiert werden dürfen. Die Zahl der Atome bzw. die Konfigurationszahl n_i in der 1., 2. und 3. Schale sind in der gleichen Reihenfolge 8, 6 und 12. Die Wahrscheinlichkeit, eine bestimmte Anzahl m_i von Fremdatomen in der i -ten Nachbarschaftsschale zu finden, läßt sich mit der Binomialverteilung angeben.

$$P(i, m_i) = \binom{n_i}{m_i} c^{m_i} \cdot (1 - c)^{1-m_i} \quad \text{mit} \quad \sum_{m_i=1}^{n_i} P(i, M_i) = 1 \quad (5.24)$$

Dabei ist c die Konzentration der Fremdatome im Wirtsgitter. Will man die Gesamtwahrscheinlichkeit von S Nachbarschaftsschalen berücksichtigen, so muß man $N_S = (n_1 + 1) \cdot (n_2) \cdots (n_S + 1)$ verschiedene (mit j durchnummerierbare) Konfigurationen berechnen, wobei jede eine Konfigurationswahrscheinlichkeit von $P(j)$ hat.

$$P(j) = P(m_1, m_2, \dots, m_s) = \prod_{i=1}^S P(i, m_i) \quad \text{mit} \quad \sum_{j=1}^{N_S} P(j) = 1 \quad (5.25)$$

Wie man leicht einsieht, ist der Rechenaufwand für dieses Modell beträchtlich. Es müssen bei drei Nachbarschaftsschalen 819 Konfigurationen berücksichtigt werden. Für jede dieser Konfigurationen muß der Einfluß auf das Hyperfeinfeld am Kernort und daraus das Spektrum berechnet werden, welches wieder aus 512 Datenpunkten besteht. Um eine Reduktion der Zahl der Konfigurationen zu erhalten, kann eine Grenzwahrscheinlichkeit kleiner eins vorgegeben werden, bis zu der Konfigurationen berücksichtigt werden sollen. Um dieses zu erreichen, werden alle Konfigurationswahrscheinlichkeiten mit $P(j) < 10^{-5}$ vernachlässigt. Sodann wird die Summe aller verbleibenden Wahrscheinlichkeiten berechnet und mit der vorgegebenen Grenzwahrscheinlichkeit verglichen. Ist die Grenzwahrscheinlichkeit größer, so wird die Grenze für die auszuschließenden Konfigurationswahrscheinlichkeiten $P(j)$ halbiert. Anschließend erfolgt wieder ein Vergleich mit der Grenzwahrscheinlichkeit. Dieses wiederholt sich solange, bis die Grenzwahrscheinlichkeit kleiner als die Summe der Konfigurationswahrscheinlichkeiten ist.

Mit diesen Konfigurationsdaten, die im folgenden wieder mit $j = 1 \dots N_S$ durchnummeriert sind, wird das Hyperfeinfeld berechnet, das ein Mößbauer-Kern aufgrund seiner Nachbar-Konfiguration „sieht“. Dazu muß man sich überlegen, was passiert, wenn in der i -ten Schale m_i Eisenatome durch Fremdatome ausgetauscht werden. Im einfachsten Fall überlagern sich die m_i -fachen Störungen der einzelnen Fremdatome additiv, d.h.

$$\delta H_i(M_i) = m_i \cdot \delta H_i(1). \quad (5.26)$$

5.3. Ein Modell zur Beschreibung von Nächste-Nachbareinflüssen

Wenn man weiterhin eine lineare Überlagerung der Einflüsse der S Nachbarschalen für jede Konfiguration annimmt, so erhält man am Ort des Mößbauerkerns ein mittleres effektives Hyperfeinfeld H_{eff} :

$$H_{eff}(j) = H_0 + \sum_{i=1}^S \delta H_i(m_i) = H_0 + \Delta H(j) \quad (5.27)$$

Jede Konfiguration j trägt nun mit einer Wahrscheinlichkeit $P(j)$ ein Teilspektrum mit H_{eff} zum Gesamtspektrum bei. Vollkommen analog kann der Einfluß der verschiedenen Nachbarschafts-Konfigurationen auf die Verschiebung des Spektrums eingeführt werden.

Leider hat sich gezeigt, daß dieser einfache lineare Ansatz nur für sehr kleine Konzentrationen an Fremdatomen gültig ist. Wie schon Stearns [45] an ungeordneten FeAl-Legierungen gezeigt hat, ist es nicht dasselbe, ob man ein, zwei oder drei Eisenatome durch ein Fremdatom in derselben Schale austauscht. Die Änderung des Hyperfeinfeldes am Kernort ist also eine Funktion der schon aus der gleichen Schale entfernten Eisenatome. Ursache für diese sogenannten Intrashell-Effekte scheint zu sein, daß viele Eisenatome in einer Nachbarschaftsschale die Einflüsse von Fremdatomen abschirmen. Für die Berücksichtigung dieser Intrashell-Einflüsse gibt Stearns folgenden Ansatz an:

$$\delta H_i(m_i) = \left(\frac{4}{(n_i - m_i)^q} \right) \delta H_i(1) \quad \text{mit} \quad q = \frac{\ln(4)}{\ln(n_i)}. \quad (5.28)$$

Wie Athanassiadis et. al. [3] an Fe₃Al-Legierungen und Dubiel und Zinn [14] an ungeordneten FeAl-Legierungen gezeigt haben, ist die Isomerieverschiebung in diesen Legierungen proportional zum Hyperfeinfeld am Kernort. Daher wird auch hier versucht, diese Abhängigkeit der Verschiebung zu berücksichtigen. In der Näherung dünner Absorber ergibt sich somit folgende Theoriefunktion:

$$S_{Theo} = \left(1 - Norm \sum_{j=1}^{N_S} \sum_{k=1}^6 \frac{\frac{\Gamma}{2\pi} I(k) P(j)}{[v - v_0 - \Delta v H_j - \alpha(k) H_j]^2 + (\frac{\Gamma}{2})^2} \right) \quad (5.29)$$

mit

- $I(k)$ Intensität der Linien des Sextetts
- $\alpha(k)$ Umrechnungsfaktoren von Hyperfeinfeld-Aufspaltung in Geschwindigkeit
- Γ Bestimmte Halbwertsbreite des Mößbauerübergangs
- $v_0 = v_{iso} + v_{doppler}$ Geschwindigkeitsverschiebung
- Δv Proportionalitätskonstante zwischen Hyperfeinfeld und Isomerieverschiebung
- $Norm$ Normierungsfaktor, berücksichtigt, daß $\sum_{j=1}^{N_S} \leq 1$

Aus der Literatur sind die Nachbareinflüsse $\delta H_{i,Mn}$ und $\delta H_{i,Al}$ für die entsprechenden binären Systeme bekannt. In Tabelle 5.3 sind diese Werte aufgeführt. Es handelt sich hierbei um Ergebnisse einer Auswertung mit drei Nachbarschaftsschalen.

	Mn	Al
δH_1 [T]	-2.74	-2.37
δH_2 [T]	-1.27	-1.25
δH_3 [T]	+0.46	+0.41

Tabelle 5.3.: Literaturwerte der Nachbareinflüsse δH_i auf das Hyperfeinfeld von ^{57}Fe durch Mn (Jung [29]) und Al (Stearns [46]).

Wie man sieht, sind die Einflüsse von Mn und Al auf das Hyperfeinfeld am Ort des ^{57}Fe -Kerns sehr ähnlich. Daher reicht es aus, im Rahmen des Nächste-Nachbar-Modells, die ternären FeMnAl-Legierungen als quasibinäre Legierungen zu interpretieren, wobei Mangan und Aluminium als nichtmagnetische Störatome aufgefaßt werden.

Die mit der Theoriefunktion 5.29 beschriebenen Mößbauerspektren sind exemplarisch in Abbildung 5.24 links als durchgezogene Linien dargestellt. Man sieht, daß die Beschreibung der Spektren bis 17 At% Aluminium sehr erfolgreich ist. Es wird die Feinstruktur der einzelnen Linien richtig beschrieben. Bei der Probe mit 23 At% Aluminium wird das Spektrum zwar noch im Wesentlichen richtig beschrieben, aber die Feinstruktur der Linien stimmt nicht mehr mit der der Messung überein. Bei der Probe mit 27 At% Aluminium sieht man bereits deutliche Abweichungen zwischen dem Fit und der Messung. In Abb.5.24 rechts sind die Hyperfeinfeldverteilungen dargestellt, die sich aus den lokalen Umgebungen ergeben. Man erkennt, daß die Breite der Verteilung mit zunehmender Aluminium-Konzentration immer weiter zunimmt. Damit verbunden ist auch eine immer größere Zahl an Nachbarschafts-Konfigurationen. Da die Gesamtwahrscheinlichkeit für alle Fits besser als 99.9 % ist, ergibt sich im günstigsten Fall von 2 At% Al eine Zahl von 201 zu berücksichtigenden Nachbarschafts-Konfigurationen für die höchste hier betrachtete Konzentration sind 616 Konfigurationen zu berechnen. Die starke Streuung der Hyperfeinfeldwerte kommt dadurch zustande, daß bei der Vielzahl der Konfigurationen eine willkürliche Rasterung der Hyperfeinfeldwerte vorgenommen wurde und es Konfigurationen mit recht unterschiedlichen Wahrscheinlichkeiten gibt.

5.3. Ein Modell zur Beschreibung von Nächste-Nachbareinflüssen

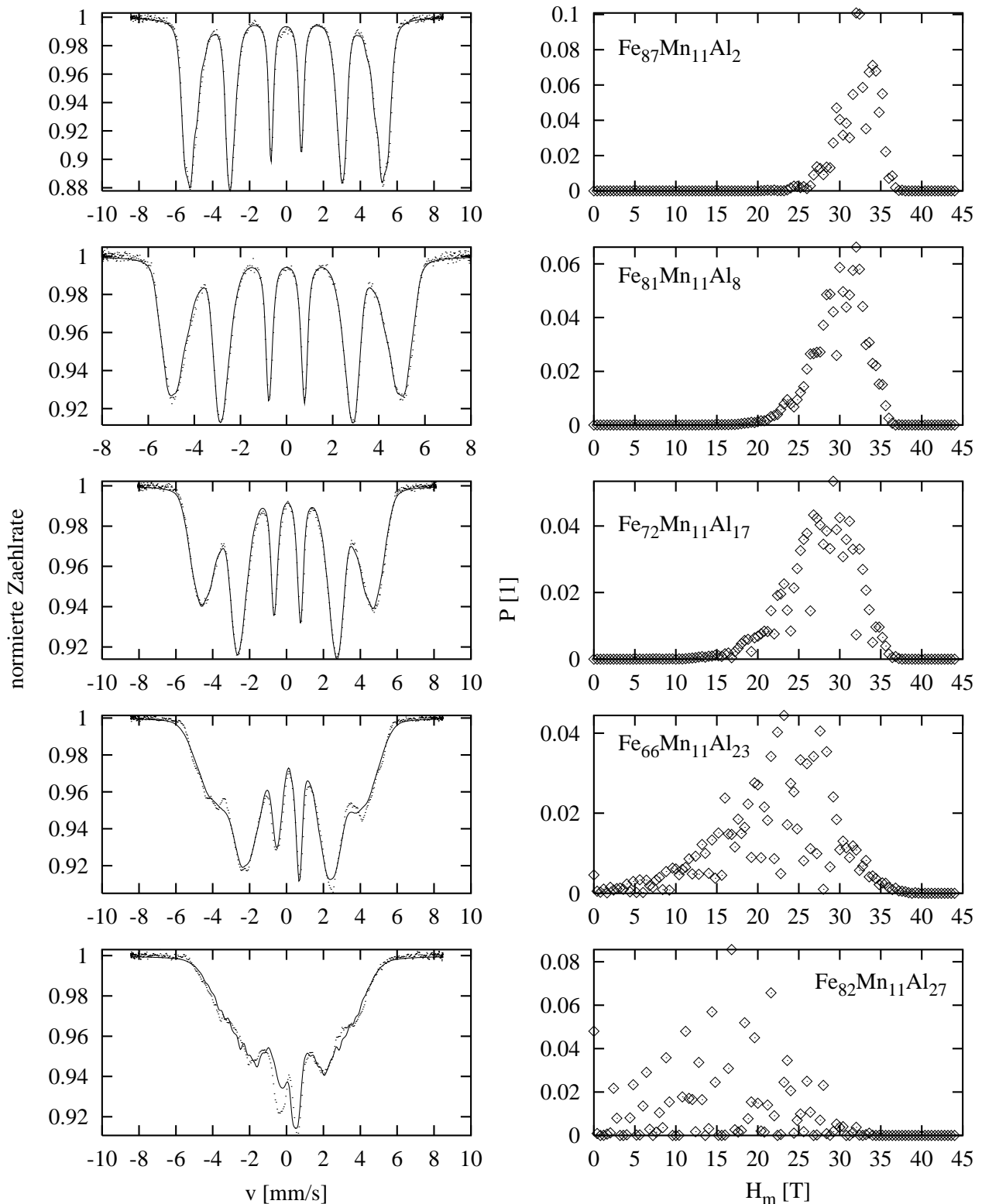


Abbildung 5.24.: Beschreibung der Spektren im Nächste-Nachbar-Modell (links) mit den dazugehörigen Hyperfeinfeldverteilungen bei tiefen Temperaturen.

Die aus dem Fit bestimmten Nachbareinflüsse sind in Abbildung 5.25 und in Tabelle 5.4 in Abhängigkeit von der Aluminiumkonzentration bzw. Fremdatomkonzentration dargestellt. Zum Vergleich sind in der Tabelle die mit NORMOS gewonnenen mittleren Hyperfeinfeldwerte neben den hier bestimmten Werten aufgeführt. Man sieht, daß sich bis zu einer Aluminiumkonzentration von 27 At% eine gute Übereinstimmung ergibt. Erst bei noch größeren Konzentrationen kann man Unterschiede feststellen. Allerdings kann man schon an den aufgetragenen χ^2 -Werten sehen, daß bereits ab einer Konzentration von 20 At% Aluminium die Beschreibung schlechter wird.

Wenn das Nächste-Nachbar-Modell für den ganzen Konzentrationsbereich gelten würde, sollte der Einfluß auf das Hyperfeinfeld bei Austausch von Eisen gegen ein Fremdatom unabhängig von der Konzentration sein. Wie man sieht, ist das aber nur für Konzentrationen bis 17 At% Aluminium bzw. bis zu einer Fremdatomkonzentration von 28 At% gegeben. Für größere Konzentrationen steigt der Einfluß auf das Hyperfeinfeld am Kernort an.

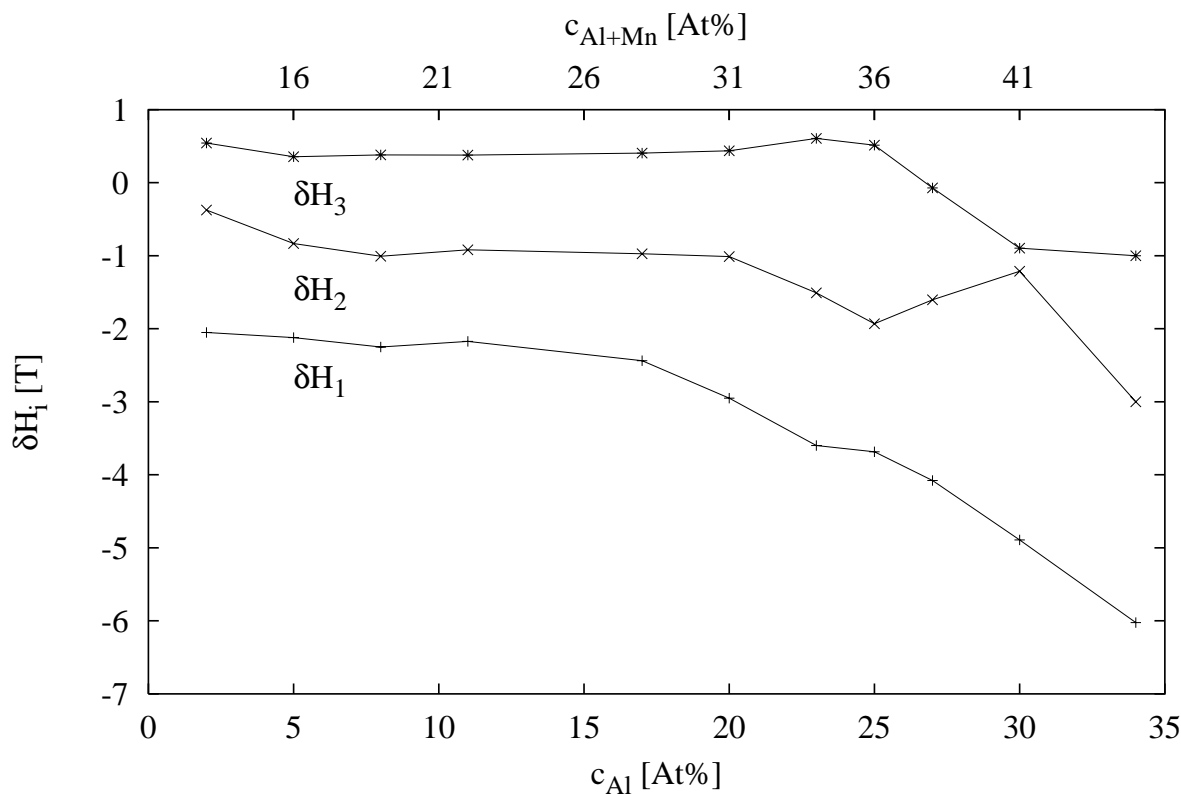


Abbildung 5.25.: δH_i in Abhängigkeit von der Fremdatomkonzentration.

Weiterhin sieht man, daß der Einfluß von Fremdatomen in der ersten und in der zweiten Nachbarschaftsschale zu einer Verringerung des Hyperfeinfeldes am Kern beitragen,

5.3. Ein Modell zur Beschreibung von Nächste-Nachbareinflüssen

c_{Al}	c_{Al+Mn}	δH_1 [T]	δH_2 [T]	δH_3 [T]	H_m [T]	χ^2	$H_{m,NORMOS}$
2	13.6	-2.05	-0.38	+0.54	32.17	2.82	31.60
5	16.9	-2.12	-0.83	+0.36	30.73	0.94	30.69
8	19.1	-2.25	-1.01	+0.38	29.92	2.08	29.78
11	23.1	-2.17	-0.92	+0.38	29.29	2.88	29.08
17	27.6	-2.44	-0.97	+0.41	27.63	3.05	26.84
20	29.1	-2.95	-1.01	+0.44	25.97	4.44	25.09
23	33.9	-3.60	-1.51	+0.61	22.09	8.58	21.74
25	36.7	-3.68	-1.93	+0.52	19.16	3.34	19.07
27	37.2	-4.08	-1.61	-0.07	15.61	6.82	16.16
30	40.9	-4.89	-1.21	-0.90	8.31	8.72	11.21
34	45.6	-6.02	-3.00	-1.00	1.96	20.9	7.46

Tabelle 5.4.: Ergebnisse des Nächste-Nachbar-Modells. Zum Vergleich sind die mit NORMOS gewonnen mittleren Hyperfeinfeldwerte aufgelistet.

während er in der dritten Schale zu einer Vergrößerung führt. Außerdem nimmt der Einfluß mit zunehmender Ordnung, d.h. mit zunehmendem Abstand, ab. Diese abstandsabhängigen Oszillationen mit abnehmender Amplitude sind ähnlich den von der RKKY-Theorie vorhergesagten Spindichte-Oszillationen.

Als Ergebnis dieses Abschnitts bleibt festzuhalten, daß es gelungen ist, im lokalen Nächste-Nachbar-Modell eine konsistente Beschreibung der Hyperfeinfeldverteilungen für die ungeordneten Legierungen zu erhalten. Die hier gewonnenen Verteilungen sowie mittleren Hyperfeinfelder stimmen mit den von NORMOS berechneten Werten gut überein. Allerdings ist es nicht möglich in diesem Modell eine gute Beschreibung für die geordneten Proben zu erzielen. Dies liegt daran, daß die strukturelle Ordnung, wie sie mit der Röntgenbeugung bestimmt wird, im wesentlichen durch den Gehalt an Aluminium bestimmt wird, der Mangananteil aber keinen wesentlichen Einfluß hat. Die Mößbauer-Hyperfeinfeldparameter werden aber, wie hier gezeigt werden konnte, sowohl vom Mangan als auch vom Aluminium geprägt. Im ungeordneten Teil der Legierungsreihe $Fe_{89-x}Mn_{11}Al_x$ darf man den Einfluß der beiden Substituenten sogar gleichsetzen. Das bedeutet aber, daß der Mößbauereffekt hier keine gute Methode ist, um aus den Spektren die strukturelle Ordnung der Proben zu bestimmen.

6. Klassifizierung magnetischer Eigenschaften des untersuchten Legierungssystems

6.1. Vergleich Mößbauermessungen mit Magnetisierungsmessungen

Um einen Vergleich der Ergebnisse der beiden Meßmethoden, Mößbauereffekt-Messungen als Vertreter einer lokalen Meßmethode und der globalen Magnetisierungsmessungen, durchführen zu können, soll hier eine normierte Darstellung der gewonnenen Daten erfolgen. Dazu wird die reduzierte Magnetisierung (fcfw-Messungen bei 1 T) und das reduzierte mittlere Hyperfeinfeld (H/H_{5K} ohne Feld gemessen) über der reduzierten Temperatur in den Abbildungen 6.1 und 6.2 dargestellt. Die Magnetisierungsmessungen sind dabei als durchgezogene Linien dargestellt, während die Mößbauerergebnisse mit Symbolen wiedergegeben sind. Man sieht, daß die Ergebnisse beider Methoden für niedrige Aluminiumkonzentrationen bis 25 At% Al im Rahmen der Meßfehler übereinstimmen.

Ab einer Konzentration von 27 At% Al werden signifikante Unterschiede sichtbar. Die oben angegebene Normierung führt hier zu keiner Übereinstimmung der beiden Methoden. Daher sind die Normierungen jetzt so gewählt, daß das Maximum der Magnetisierung auf 1 normiert wird, während das mittlere Hyperfeinfeld so normiert wird, daß sich eine möglichst gute Übereinstimmung ergibt. Ursache für die Unterschiede ist zum einen, daß die Magnetisierungsmessungen in einem Feld von 1 T durchgeführt sind, und somit in der Nähe der Curietemperatur Abweichungen zu erwarten sind, da das Magnetfeld die Magnetisierung gegen die thermische Energie stabilisiert. Mit diesem Effekt kann man aber nur Abweichungen in der Nähe der Ordnungstemperatur erklären. Die Abweichungen bei tiefen Temperaturen sind als Indiz für die Komplementarität der beiden Meßmethoden zu verstehen und zeigen noch einmal deutlich den Einfluß des Re-entrant Spinglas-Übergangs. Wie man in Abbildung 6.2 oben sieht, kann man den Einfluß des externen Magnetfeldes auf die Magnetisierungsmessungen in der Nähe der Ordnungstemperatur gut nachvollziehen. Während die Messung im Feld von 1 T große Abweichungen bei höheren Temperaturen zeigt, sind diese im Feld von 20 mT nur klein.

6. Klassifizierung magnetischer Eigenschaften des untersuchten Legierungssystems

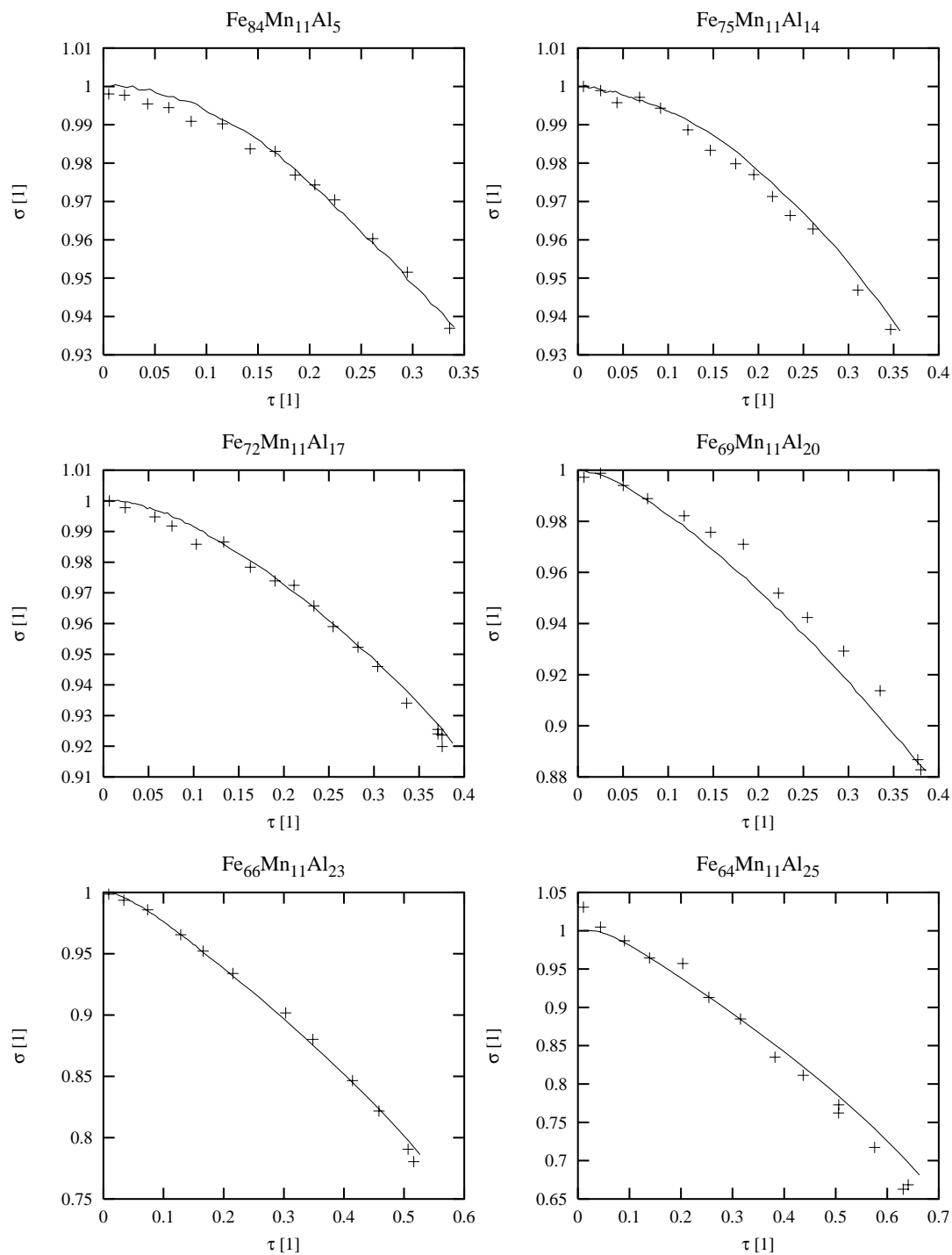


Abbildung 6.1.: Vergleich der reduzierten Magnetisierung (durchgezogene Linie, im externen Feld von 1 T gemessen) mit dem reduzierten mittleren Hyperfein-
feld (+, ohne Magnetfeld) in Abhängigkeit von der reduzierten Temperatur τ .

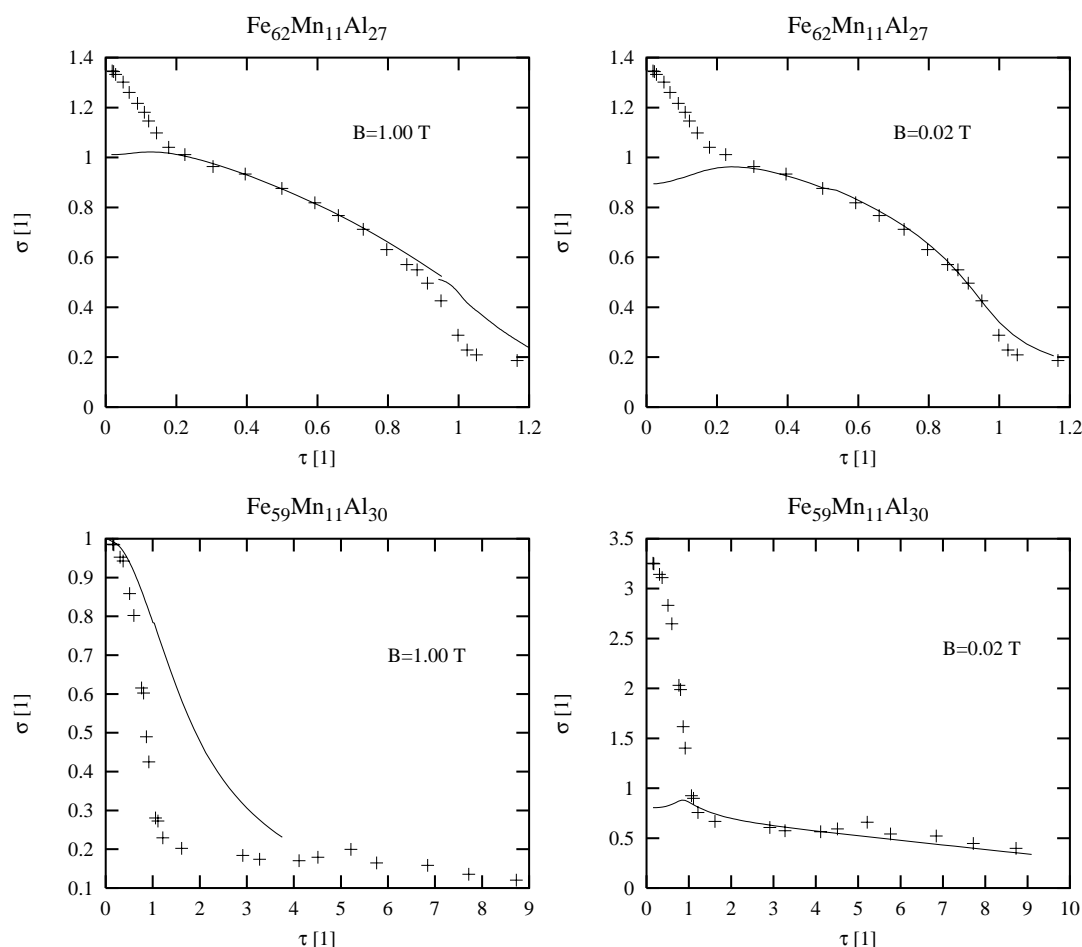


Abbildung 6.2.: Vergleich der reduzierten Magnetisierung (durchgezogene Linie, im externen Feld von 1 T bzw. 0.02 T gemessen) mit dem mittleren Hyperfeinfeld (+, ohne Magnetfeld) in Abhängigkeit von der reduzierten Temperatur τ . Die Normierung des Hyperfeinfeldes ist so gewählt, daß sich eine möglichst gute Übereinstimmung zwischen den beiden Kurven ergibt.

Noch anders sehen die Verhältnisse bei der Legierung $\text{Fe}_{59}\text{Mn}_{11}\text{Al}_{30}$ aus, hier ändert sich die Form der Magnetisierungskurve drastisch mit dem Feld (vgl. Abb. 6.2 unten). Die Magnetisierungsmessungen im großen externen Feld von 1 T sehen vom prinzipiellen Verlauf her den Mößbauerereffekt-Messungen sehr ähnlich. Allerdings sieht man deutlich den Einfluß des Feldes an der Abweichung in der Nähe der magnetischen Ordnungstemperatur und darüber. Im kleinen Magnetfeld sieht man eine Spitze in der Magnetisierung, die etwa an derselben Stelle auftritt, an der das mittlere Hyperfeinfeld anfängt anzusteigen, so daß man hier deutlich die unterschiedlichen Zugänge zu den magnetischen Eigenschaften der Probe durch die beiden Meßmethoden erkennt.

Als Fazit aus dieser Betrachtung kann man ziehen, daß die beiden Meßmethoden dasselbe ergeben, solange die Proben ferromagnetisch sind. Sowie das magnetische Verhalten der Proben aber komplizierter wird, ergänzen sich die beiden Methoden und man kann durch Vergleich der Ergebnisse tiefere Einblicke in die magnetischen Eigenschaften erhalten.

Zur Auffindung eines Modells zur Beschreibung der magnetischen Eigenschaften der Legierungsreihe $\text{Fe}_{89-x}\text{Mn}_{11}\text{Al}_x$ muß man entscheiden, ob die Beschreibung in einem lokalen Bild oder in einem delokalisierten, sprich itineranten Bild, erfolgversprechend ist. Zur Entscheidung welches Bild anwendbar ist, kann man sich überlegen, was der Austausch von Eisenatomen gegen Aluminiumatome zur Folge hat. Im Bild der lokalen Momente bedeutet der Austausch von Eisen gegen Aluminium lediglich eine Abnahme der Zahl von magnetischen Momenten, da das Aluminium kein magnetisches Moment trägt. Das heißt, es sollte sich eine lineare Abhängigkeit zwischen der Magnetisierung bzw. dem mittleren Hyperfeinfeld auf der einen Seite und der Aluminiumkonzentration auf der anderen Seite (für $T \rightarrow 0$) ergeben.

In den Abbildungen 6.3 und 6.4 ist diese erwartete lineare Abhängigkeit für das mittlere Hyperfeinfeld bzw. für die Magnetisierung eingezeichnet. Die Steigung der eingezeichneten Geraden entspricht genau dem erwarteten Verlauf, den man für ideale Verdünnung erwarten würde. Wie man sieht, verhält sich sowohl das mittlere Hyperfeinfeld als auch die Magnetisierung bis zu einer Konzentration von 17 At% Al so, wie es das Bild des lokalen Magnetismus vorhersagt. Bei Konzentrationen über 20 At% Al nimmt das mittlere Hyperfeinfeld bzw. die Magnetisierung aber deutlich stärker mit zunehmender Aluminiumkonzentration ab, als von diesem Bild vorhergesagt.

Man kann den Einfluß der Al-Atome bei zunehmender Aluminiumkonzentration auch noch in einer anderen Darstellung ansehen. Wenn man bei gegebener Konzentration die durch das lineare Verdünnungsgesetz vorhergesagten Werte für H_m bzw. M_0 durch die gemessenen Werte teilt, so erhält man ein Maß dafür, was passiert, wenn ein Eisenatom gegen ein Aluminiumatom ausgetauscht wird. Bei Gültigkeit des lokalen Bildes sollte dieser Wert gleich eins sein, da sich die Magnetisierung bei Entfernen eines magnetischen Momentes genau um dieses eine Moment in der Elementarzelle verringern sollte. Analoges sollte für das mittlere Hyperfeinfeld gelten, wenn ein Eisenatom in der ersten Nachbarschaftsschale durch ein nichtmagnetisches Atom ausgetauscht wird, so sollte sich das in einer Abnahme des am Kernort gemessenen Hyperfeinfeldes bemerkbar machen. Auch dort sollte die Änderung proportional zur Zahl der entnommenen Eisenatome sein. In Abbildung 6.5 ist dieses Verhältnis dargestellt. Für kleine Aluminiumkonzentrationen ist dieses Verhältnis, wie erwartet, gleich eins. Für Konzentrationen größer als 17 At% steigt es aber an. Auffällig ist, daß der Anstieg in den Magnetisierungsmessungen stärker ausfällt als im mittleren Hyperfeinfeld. Auch hier macht sich wieder die Komplementarität der beiden Meßmethoden bemerkbar. Während die Magnetisierungsmessungen den Zusammenbruch der makroskopisch meßbaren Magnetisierung zeigen, kann man mit dem Mößbauereffekt die lokale Änderung am Ort der Eisenkerne beobachten.

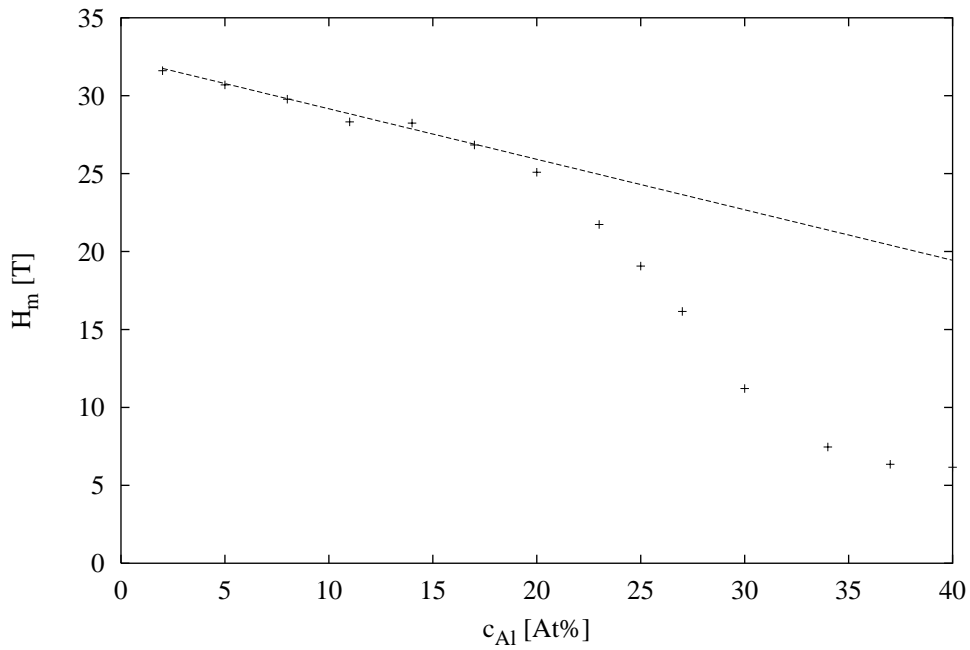


Abbildung 6.3.: Mittleres Hyperfeinfeld in Abhängigkeit von der Aluminiumkonzentration.

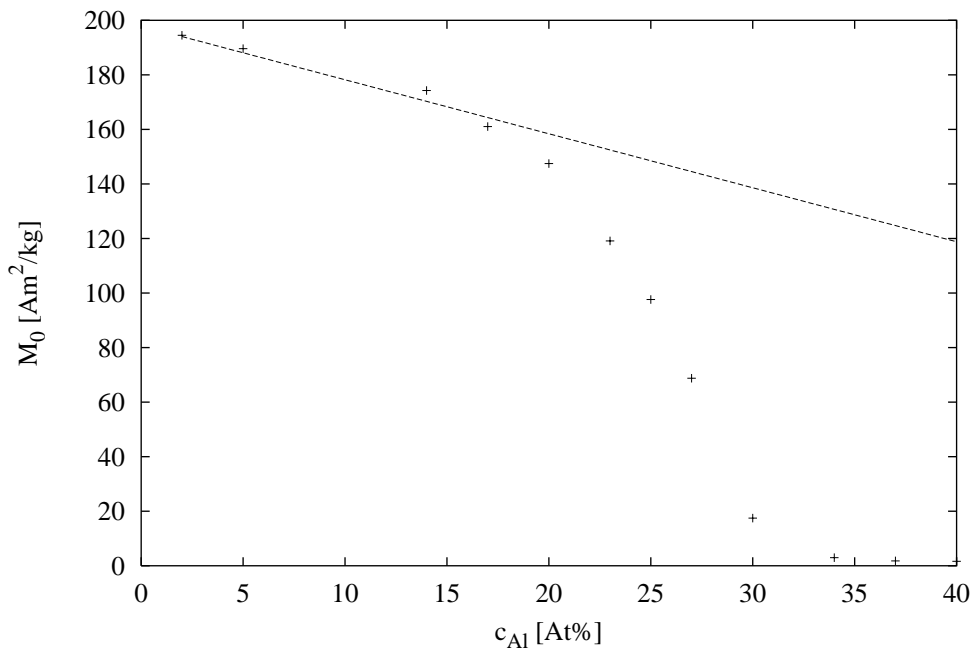


Abbildung 6.4.: Sättigungsmagnetisierung in Abhängigkeit von der Aluminiumkonzentration.

6. Klassifizierung magnetischer Eigenschaften des untersuchten Legierungssystems

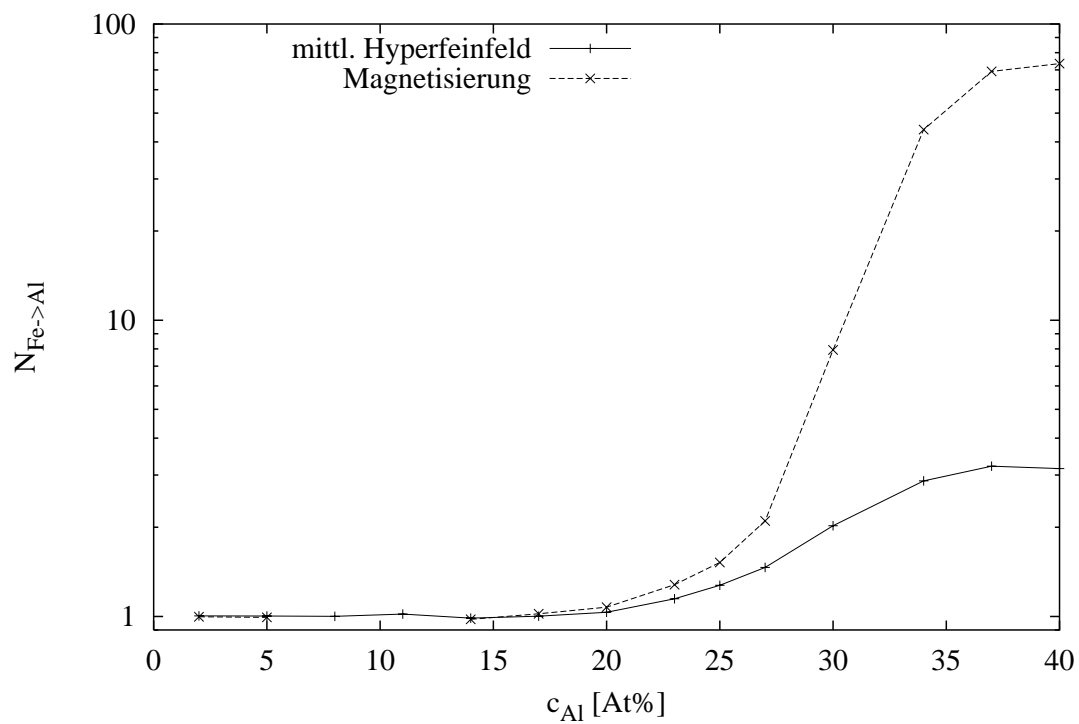


Abbildung 6.5.: Änderung der Magnetisierung bzw. des mittleren Hyperfeinfeldes bei Austausch von Fe gegen Al.

6.2. Lokalisierter oder itineranter Magnetismus

In diesem Abschnitt soll eine kurze Betrachtung von magnetischen Modellen erfolgen. Dabei sollen die grundlegenden Aspekte des lokalen und itineranten (delokalisierten) Magnetismus beschrieben werden. Magnetismus ist eine Eigenschaft der Materie, die erst durch die quantenmechanische Beschreibung vollständig erfaßt wird. Eine zentrale Rolle spielt dabei die Ununterscheidbarkeit der Träger von magnetischen Momenten, die zusammen mit dem Pauli'schen Ausschließungsprinzip die Ursache für die Austauschwechselwirkung ist, die wiederum zu einer magnetisch getriebenen Ordnung führen kann.

Das Anlegen eines Magnetfeldes B (in z -Richtung) an ein System von untereinander nicht wechselwirkenden, lokalisierten magnetischen Momenten der gleichen Größe m führt zu einer mittleren Magnetisierung $\langle m_z \rangle$ und damit zu einer Ordnung des Systems in Richtung des angelegten Feldes. Dem ausrichtenden, ordnenden Mechanismus wirkt die thermische Bewegung der magnetischen Momente entgegen, die mit der thermischen Energie $E_T = k_B T$ verknüpft ist. Auf atomarer Ebene ist die Größe der Momente durch ganz- und halbzahlige Vielfache des Bohrschen Magnetons μ_B gegeben: $m = g_L \cdot \mu_B \cdot J$. Der Landé-Faktor g_L^1 beschreibt dabei die Kopplung von Bahn- und Spinmomenten (RUSSEL-SAUNDERS-Kopplung), die sich zu einem Gesamtmoment der Größe J aufaddieren. Der Magnetisierungsprozeß solcher Momente wird in Abhängigkeit von der Temperatur durch die Brillouin-Funktion B_J beschrieben:

$$B_J(a) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J} \cdot a\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{a}{2J}\right) \quad \text{mit } a = \frac{g \cdot \mu_B \cdot J \cdot B}{k_B \cdot T}. \quad (6.1)$$

Die mittlere Magnetisierung in z -Projektionsrichtung dieser wechselwirkungsfreien Teilchen ergibt sich zu:

$$\langle m_z \rangle = g_L \cdot \mu_B \cdot J \cdot B_J(a) \quad (6.2)$$

Bisher wurden die Teilchen als wechselwirkungsfrei angenommen. Wenn man aber magnetische Ordnungsphänomene beschreiben möchte, muß man eine Wechselwirkung zwischen den Teilchen einführen. Eine phänomenologische Berücksichtigung der Wechselwirkung zwischen den Momenten wurde von P. WEISS schon 1907 in dem von ihm angegebenen Molekularfeldansatz berücksichtigt. Die Berücksichtigung erfolgt bei diesem Ansatz durch die Addition eines mittleren Beitrags dieser Wechselwirkung zum externen Magnetfeld B . Dieser Beitrag wird proportional zur resultierenden Magnetisierung $\langle m_z \rangle$ angesetzt und wird als Weiss'sches Molekularfeld bezeichnet. Damit wird aus a in Gleichung 6.1:

$$a = \frac{g_J \mu_B J (B + \lambda \langle m_z \rangle)}{k_B T} \quad (6.3)$$

und man kann die spontane Magnetisierung als positive Lösung der impliziten, selbstkonsistenten Gleichung

$$\langle m_z \rangle = m B_J(a) \quad (6.4)$$

¹ $g_L = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$

berechnen. Schwächen dieses einfachen Modells sind darin zu sehen, daß keine thermodynamischen Fluktuationen berücksichtigt sind. Dies führt in der Nähe der Ordnungstemperatur zu signifikanten Abweichungen. Weiterhin sind keine kollektiven Anregungszustände wie z.B. Spinwellen berücksichtigt und damit ergeben sich auch für $T \rightarrow 0$ Abweichungen vom beobachteten Verlauf der Magnetisierung.

Häufig findet man in der Literatur eine Darstellung in reduzierten Größen. Man führt dazu die reduzierte Magnetisierung

$$\sigma = \frac{\langle m_z \rangle}{g_L \cdot \mu_B \cdot J} = \frac{\langle m_z \rangle}{\langle m_z \rangle_{max}}, \quad (6.5)$$

die reduzierte Temperatur

$$\tau = \frac{T}{T_c} \quad \text{mit} \quad T_c = \frac{N g_L^2 \mu_B^2 J(J+1) \lambda}{3k_B} \quad (6.6)$$

sowie das reduzierte externe Magnetfeld

$$h = \frac{B}{\lambda \langle m_z \rangle_{max}} = \frac{g_L \mu_B J B}{3k_B T_c} \quad (6.7)$$

ein, so daß Gleichung 6.4 folgende Form bekommt:

$$\sigma = B_J \left(\frac{3J}{J+1} \cdot \frac{\sigma + h}{\tau} \right). \quad (6.8)$$

Abbildung 6.6 zeigt eine Auswahl von Magnetisierungsmessungen an den hier interessanten FeMnAl-Legierungen in reduzierter Darstellung im Vergleich mit dem Weiß'schen Molekularfeld-Ansatz für verschiedene Gesamtdrehimpulse ($J = 0.5, 1, 2, 10, 20, 40, 50$). Das externe Magnetfeld betrug bei den Messungen 1 T. Wie man sieht, gibt der Weiß'sche Molekularfeld-Ansatz den Verlauf der Magnetisierung für kleine Aluminiumkonzentrationen nicht befriedigend wieder. Erst für die höheren Konzentrationen, ab 20 At% Aluminium, gibt es Übereinstimmungen zwischen Theorie und Experiment. Die korrespondierenden Drehimpulse sind aber sehr groß. Wenn diese großen Drehmomente tatsächlich eine richtige Beschreibung der Messungen darstellen, so bedeutet dies, daß die magnetischen Momente in der Probe aus großen Clustern gebildet werden. Wird die Aluminiumkonzentration größer als 27 At%, so liefert die Weiß'sche-Theorie wieder keine gute Beschreibung. Dies ist auch nicht zu erwarten, da diese Theorie keinerlei Anisotropien berücksichtigt und auch nur für ferromagnetische Stoffe konzipiert ist. Ab 27 At% beginnt der Ferromagnetismus „kaputt“ zu gehen und es stellt sich ein komplizierteres magnetisches Verhalten ein. Im Tieftemperaturbereich tritt ein Re-entrant Spinglas Übergang auf.

Eine weitergehende Vertiefung des lokalen Modells ist im Heisenberg-Bild möglich. Im Heisenberg-Modell wird die Ursache der Wechselwirkung der atomaren Momente innerhalb eines Kristalls auf die Austauschwechselwirkung zwischen den elektronischen

Momenten \vec{S}_i benachbarter Atome zurückgeführt. Die Wechselwirkungsenergie, die ein beliebig herausgegriffenes Zentralatom (ZA) mit z nächsten Nachbarn erfährt, wird durch den Hamiltonoperator

$$\hat{H}_{ex,ZA} = -2 \sum_{i=1}^z J_i (\vec{S}_{ZA} \cdot \vec{S}_i) \quad (6.9)$$

in Abhängigkeit vom Winkel und der konstanten interatomaren Austauschkonstante $J_{i,j}$ beschrieben. Der Übergang zur anschaulichen Vektor-Darstellung beinhaltet bereits die Bildung eines quantenmechanischen Erwartungswertes, da die Spins des Heisenberg-Bildes Drehimpulsoperatoren sind. Weiterhin werden auch hier wieder Fluktuationen vernachlässigt, da die Näherung

$$\langle \hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 \rangle_{QM} = \langle \hat{S}_1 \rangle_{QM} \langle \hat{S}_2 \rangle_{QM} \quad (6.10)$$

verwendet wird.

In diesem Bild läßt sich auf einfache Weise der Molekularfeldansatz einführen, wobei sich das resultierende Molekularfeld durch ein mittleres Austauschfeld ergibt:

$$\vec{B}_{ex} = -\frac{2}{g\mu_B} \sum_{i=1}^z J_i \langle \vec{S}_i \rangle_{th} = -\frac{2J}{g\mu_B} \langle z \cdot S_Z \rangle_{th}. \quad (6.11)$$

Bei gleichen Austauschkonstanten J_i zwischen den Nachbarn sieht man, daß das Molekularfeld proportional zum thermischen Erwartungswert der z-Projektion des Spins wird. Dieser ist aber gemäß der Gleichung

$$M_Z(T) = N g \mu_B \langle S_Z \rangle_{th} \quad (6.12)$$

nichts anderes als die z-Projektion der Magnetisierung. Durch Vergleich mit dem Ansatz von Weiß sieht man, daß

$$\lambda = \frac{2Jz}{N g^2 \mu_B^2} \quad (6.13)$$

und damit sowohl λ als auch T_c proportional zur Zahl der nächsten Nachbarn mit der Austauschkonstante J wird. Dies bedeutet aber im wesentlichen, daß die Curietemperatur in diesem Bild proportional zur Konzentration ist.

Die Magnetisierung ist proportional zur Zahl der magnetischen Momente in einer Legierung und damit sind Magnetisierung und Curietemperatur in diesem Bilde einander proportional. Diese Proportionalität ist für den gesamten Konzentrationsbereich, wie in Abbildung 4.19 gezeigt wurde, gegeben.

Ein anderer Zugang zur Beschreibung magnetischer Ordnungsphänomene führt auf den itineranten oder Band-Magnetismus. Dabei wird von Beginn an die Korrelation der freien Elektronen im Leitungsband berücksichtigt. Das Pauli'sche Ausschließungsprinzip verbietet es Elektronen mit gleichem Spin, den gleichen Ort einzunehmen. Es entsteht das sogenannte Austauschloch, d.h. in der unmittelbaren Nähe eines Elektrons ist die

6. Klassifizierung magnetischer Eigenschaften des untersuchten Legierungssystems

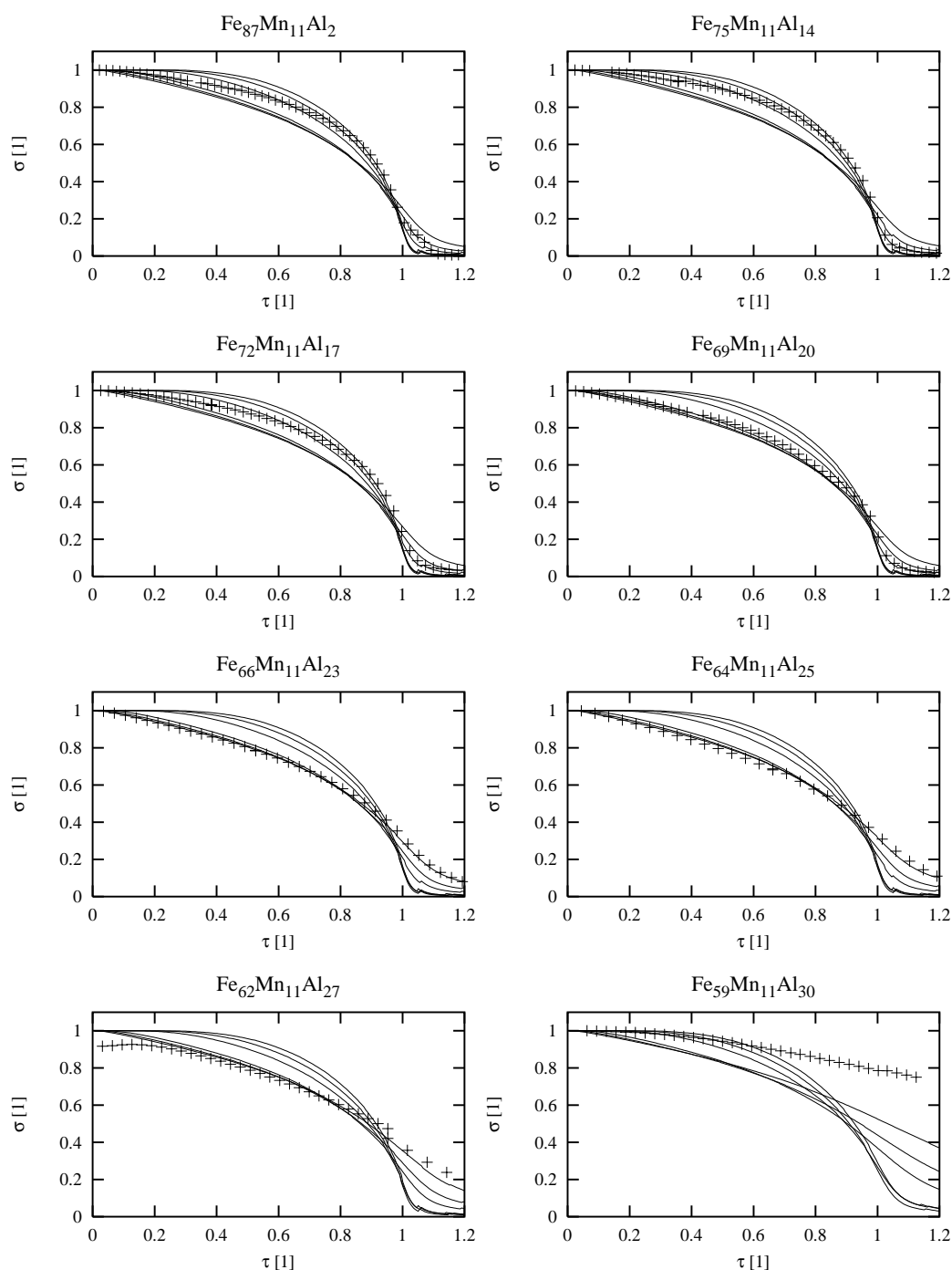


Abbildung 6.6.: Darstellung der reduzierten Magnetisierung σ (gemessen bei 1 T) über der reduzierten Temperatur τ im Vergleich mit dem Weiß'schen Molekularfeld-Ansatz für verschiedene Gesamtdrehimpulse ($J = 1/2, 1, 2, 10, 20, 40, 50$ durchgezogene Linien von oben nach unten). Nur für die Legierungen mit 20, 23 und 25 At% Al gibt es eine befriedigende Übereinstimmung von Theorie und Experiment.

Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte eines Elektrons gleicher Spinorientierung erniedrigt (Ibach/Lüth [26]).

Damit ist im Leitungsband bereits die Tendenz zum Ferromagnetismus enthalten, da unter diesen Bedingungen der Erwartungswert einer mit dem Abstand abnehmenden Wechselwirkung für spinparallele Elektronen kleiner wird als für spinantiparallele, was die Parallelstellung bevorzugt. Dies führt zu einer energetischen Aufspaltung des Leitungsbandes in spinaufgeteilte Subbänder ($\vec{s}_\uparrow, \vec{s}_\downarrow$) entsprechend der unterschiedlichen Besetzung der beiden Bänder und damit zur Ausbildung eines spontan geordneten magnetischen Zustands, der sich selbstkonsistent stabilisiert. Im gleichen Maß, wie durch die Parallelstellung von Spins im \vec{s}_\uparrow -Band die potentielle Energie minimiert wird, was zu einer energetischen Absenkung dieses Bandes führt, muß allerdings auch kinetische Energie aufgebracht werden, um \vec{s}_\downarrow -Elektronen in freie Zustände oberhalb der Fermi-Energie zu verlagern (Jelitto und Ziegler [28]).

Für die Beschreibung eines Ordnungsprozesses in diesem Bild bietet sich wiederum ein Molekularfeldansatz an. In der von Stoner und Wohlfahrt angegebenen Form (Ibach und Lüth [26]) ergibt sich eine implizite, selbstkonsistente Gleichung für den Besetzungszahlunterschied

$$\Delta N = (N_\uparrow - N_\downarrow)/N_0 \quad (6.14)$$

der beiden Subbänder (Besetzung $N_0/2$ im nicht aufgespaltenen Zustand pro Band). Diese Größe ist bis auf den Faktor $\mu_B(N_0/V)$ gleich der makroskopischen Magnetisierung M .

$$\Delta N = \frac{1}{N_0} \sum_k \left(f_\uparrow(E(k) - I \frac{\Delta N}{2}) - f_\downarrow(E(k) + I \frac{\Delta N}{2}) \right) \quad (6.15)$$

Der nach Stoner benannte Parameter I beschreibt die Energieabsenkung pro Atom durch die Elektronen-Korrelation. Man kann ein Kriterium für das Auftreten von Ferromagnetismus angeben, wenn man die Fermi-Funktion $f(E \pm I\Delta N/2)$ für kleine Besetzungszahlunterschiede ΔN entwickelt und erhält die folgende Bedingung:

$$I \cdot \tilde{Z}(E_F) > 1. \quad (6.16)$$

Dabei ist $\tilde{Z}(E_F) := V/2N \cdot Z(E_F)$ die Zustandsdichte pro Atom und Spinsorte an der Fermikante.

Das Temperaturverhalten eines solchen Band-Ferromagneten wird von der Besetzungswahrscheinlichkeit dominiert, die durch die Fermi-Funktion gegeben ist. Mit zunehmender Temperatur nimmt die Größe der Bandaufspaltung des Kristalls einheitlich ab. Da der größte Beitrag zur Zustandsdichte an der Fermikante von den d-Elektronen geliefert wird und diese sehr scharf ist, approximiert man die Zustandsdichte an der oberen Kante des d-Bandes häufig durch eine δ -Funktion in der Energie. Unter Verwendung dieser Modell-Zustandsdichte gelangt man nach mehreren Schritten zu der folgenden selbstkonsistent zu lösenden Gleichung:

$$\sigma = \tanh\left(\sigma \frac{T_C}{T}\right), \quad (6.17)$$

wobei σ wieder die reduzierte Magnetisierung und $T_c = I\mu/\mu_B 4k_B$ und μ das magnetische Moment sind. Dieses ist aber identisch mit Gleichung 6.4 für den Fall $J = 1/2$. Wie schon oben gesehen (Abb. 6.6), wird damit die Magnetisierung der Proben nicht korrekt wiedergegeben. Die Annahme der δ -förmigen Zustandsdichte an der Bandkante ist also offensichtlich keine gute Näherung. Was aber als Ergebnis wieder festzuhalten ist, ist die Tatsache, daß auch in diesem Bilde eine Proportionalität zwischen der Magnetisierung (magnetischem Moment) und der Curietemperatur besteht.

Wie man sieht, liefern also sowohl das vollständig lokale als auch das itinerante Modell keine befriedigende Beschreibung des Legierungssystems. Das liegt sicherlich zum einen an der Vernachlässigung von kollektiven Anregungen bei tiefen Temperaturen und Fluktuationen bei hohen Temperaturen. Zum anderen sind diese beiden Bilder aber auch die Extremfälle magnetischer Modelle. Die Wirklichkeit liegt sicherlich zwischen diesen beiden Bildern. Wie im Kapitel 5.3 gezeigt wurde, lassen sich die Legierungen mit Aluminiumkonzentrationen kleiner als 20 At% sehr gut in einem Nächste-Nachbar-Modell beschreiben, welches ja ein lokales Modell repräsentiert. Übersteigt die Konzentration diese Grenze, so versagt dieses Modell, da die magnetischen Momente der Eisenatome zerstört werden. Dieses Verlieren des magnetischen Moments ist sicherlich nur im Bändermodell zu verstehen, wozu aber eine gute Kenntnis der Bandstruktur in der Legierung notwendig ist. Leider sind zu diesem System noch keine Rechnungen durchgeführt worden, so daß hier keine weiteren Aussagen zu treffen sind.

Ein weiteres Problem bei der Betrachtung der magnetischen Eigenschaften resultiert aus der unvollständigen strukturellen Ordnung. Wie aus der Abbildung 5.18 besteht ein großer Unterschied zwischen den magnetischen Eigenschaften geordneter und ungeordneter Legierungen. Aus den Röntgenmessungen ist aber bekannt, daß die Tendenz zur Ordnung zwar groß ist, sie aber nicht perfekt ist, d.h. es muß Bereiche in der Probe geben, die nicht geordnet sind. Für diese müßten sich eigentlich die magnetischen Eigenschaften der ungeordneten Legierungen ergeben. Auf der anderen Seite muß man, wie Athanassiadis et al. [3] an DO_3 -geordneten FeMnAl -Legierungen und Hilfrich et al. [23] an Fe_3Al -Legierungen gezeigt haben, mit geordneten Bereichen der Größe 200 - 1000 Å rechnen, zwischen denen sich Antiphasengrenzen befinden. In diesen Antiphasengrenzen befindet sich sicherlich ein Teil der ungeordneten Phase. Wie man aus der Auswertung der Röntgenmessungen sieht, nimmt der Ordnungsgrad mit zunehmender Aluminiumkonzentration zu. Damit wird aber der Anteil der ungeordneten Phase immer kleiner. Für die Dominanz der magnetischen Eigenschaften durch die ungeordnete Phase, ist es aber notwendig, daß es mindestens einen Weg durch die gesamte Probe gibt, der nur durch die ungeordnete Phase läuft. Man nennt diese Grenze, bei der nur noch ein solcher Weg existiert, Perkolationsgrenze. Im lokalen Verdünnungsmodell sollte diese Perkolationsgrenze erst bei Aluminiumkonzentrationen um die 70 bis 80 At% auftreten. Durch den Einbau geordneter Bereiche mit kleinem magnetischen Moment wird diese Grenze aber schon bei viel geringeren Konzentrationen erreicht. Dies würde erklären, warum der Ferromagnetismus schon bei so kleinen Aluminiumkonzentrationen zerstört wird.

Mit dem eben vorgestellten Gedanken kann man verstehen, warum der Ferromagnetismus zerstört wird, wenn die geordneten Bereiche eine kleinere Magnetisierung haben als die ungeordneten. Was damit aber nicht erklärt wird, ist, warum die geordneten Bereiche eine kleinere Magnetisierung haben. Um das zu verstehen, muß man sich vor Augen halten, daß das magnetische Moment des Eisens von der unterschiedlichen Besetzung der spinaufgespaltenen d -Bänder abhängt. Eisen ist ein schwacher Ferromagnet, das heißt, die Fermi-Energie liegt in den beiden Subbändern und sie sind beide teilgefüllt. Eine Veränderung der Spinaufspaltung geht einher mit einer Veränderung des magnetischen Moments, eine kleine Änderung der Besetzung aber nicht notwendigerweise.

Die Mößbauereffekt-Messungen sind zwar nicht in der Lage, die d -Elektronendichte direkt zu bestimmen, aber über die Isomerieverschiebung bekommt man einen Einblick in die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte der s -Elektronen am Ort des Eisenkerns. Im Abschnitt 5.2.2 wurde gezeigt, daß die mittlere Isomerieverschiebung linear mit zunehmendem Aluminiumgehalt zunimmt, was gleichbedeutend damit ist, daß die s -Elektronendichte abnimmt. Da im Fall des Eisens die Bänder der $3d$ - und $4s$ -Elektronen energetisch überlappen, wird damit sicherlich auch die d -Elektronendichte beeinflusst. Wie oben dargelegt, ändert sich das magnetische Moment des Eisens für kleine Änderungen der Besetzungszahlen der d -Bänder nicht. Wenn sich aber die Fermi-Energie durch die Hinzugabe von Aluminium soweit ändert, daß eins der spinaufgespaltenen Bänder gefüllt oder geleert ist, so verringert jede weitere Änderung das magnetische Moment. Diese Betrachtung gilt natürlich sowohl für die geordneten als auch für die ungeordneten Bereiche der Probe. Aber der entscheidende Punkt ist, daß in den geordneten Bereichen die Aluminiumkonzentration größer ist, als in den ungeordneten und somit das magnetische Moment der Eisenatome in den geordneten Bereichen gegenüber den ungeordneten stärker verringert wird. Dies ist sicherlich nur eine qualitative Betrachtung des Problems. Wollte man eine quantitative Betrachtung durchführen, so müßte man genaue Kenntnis von der Bandstruktur sowohl im ungeordneten als auch im geordneten Fall haben. Man müßte dann ein Modell entwickeln, was den Einfluß der unvollständigen Ordnung auf die beiden Teilbänder beschreibt. Da aber bisher keine Bandstrukturrechnungen am System FeMnAl bekannt sind, ist dies im Rahmen einer experimentellen Arbeit sicher nicht zu liefern.

Was man aber auf jeden Fall als Resultat dieses Abschnittes festhalten werden sollte, ist, daß eine Beschreibung der Magnetisierungsmessungen der DO_3 -geordneten Legierungen ($20 \leq c_{\text{Al}} \leq 27 \text{ At\%}$) mit dem Weiß'schen Molekularfeldansatz möglich ist. Als Konsequenz aus den dabei notwendig großen Drehimpulsen kann man ziehen, daß die beteiligten Momente sehr groß sind und somit die Proben als Clustermagnete zu betrachten sind. Weiterhin ergeben beide hier vorgestellten Bilder, daß die Magnetisierung proportional zur magnetischen Ordnungstemperatur sind. Dieses Verhalten wird, wie in Abbildung 4.19 gezeigt, in den Messungen bestätigt.

6. Klassifizierung magnetischer Eigenschaften des untersuchten Legierungssystems

7. Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, die noch unbekannt magnetischen Eigenschaften der Legierungsreihe $\text{Fe}_{89-x}\text{Mn}_{11}\text{Al}_x$ bei tiefen Temperaturen zu untersuchen. Dazu sind in der Induktionsschmelzanlage unseres Institutes geeignete Proben mit nominell $x = 2, 5, 8, 11, 14, 17, 20, 23, 25, 27, 30, 34, 37$ und 40 At% hergestellt worden. Die Konzentrationen sind mit Mikrosondenmessungen sowie mit Plasmaatomspektroskopie überprüft worden. Dabei konnten die nominellen Konzentrationen im wesentlichen bestätigt werden. Lediglich die Probe mit 20 At% Aluminium weist eine geringere Konzentration auf.

Die an den Proben durchgeführten Untersuchungen mit der Röntgenstrukturanalyse haben ergeben, daß alle Proben einphasig und in der bcc-Struktur kristallisiert sind. Wie erwartet, treten im untersuchten Konzentrationsbereich verschiedene Überstrukturen auf. Für Konzentrationen kleiner als 20 At% kristallisieren die Proben in der ungeordneten A2-Phase. Wird die Aluminiumkonzentration erhöht, so bildet sich die DO_3 -Überstruktur aus. Übersteigt die Konzentration 27 At%, so beobachtet man die B2-Überstruktur. Interessant ist, daß auch die bestimmte Gitterkonstante diese drei Bereiche widerspiegelt. Im ungeordneten A2-Bereich steigt die Gitterkonstante linear mit der Aluminiumkonzentration an. Im Konzentrationsbereich der DO_3 -Überstruktur ist die Gitterkonstante unabhängig von der Konzentration. Bei Einsetzen der B2-Überstruktur steigt sie dann wieder an.

Die Bestimmung der Ordnungsparameter hat sich als schwierig erwiesen, da die Korngröße in den Proben so groß ist, daß sich keine reproduzierbaren Reflexintensitäten ergeben. Damit ist keine gleichzeitige Anpassung aller Reflexe an ein theoretisch zu berechnendes Röntgenspektrum möglich. Dieses ist aber nötig, um den Debye-Waller-Faktor bestimmen zu können. Um aber dennoch eine Aussage über den Ordnungsparameter treffen zu können, wurden nur Reflexe verschiedener Ordnung, die aber von derselben Netzebene kommen, zur Auswertung herangezogen. Ein weiteres Problem war die geringe Intensität der verwendbaren Reflexe sowie das Fehlen eines verlässlichen Debye-Waller-Faktors, so daß die bestimmten Ordnungsparameter nur einen groben Anhaltspunkt liefern können. Es ist aber festzuhalten, daß insbesondere der B2-Ordnungsgrad bei vielen Proben sehr nahe an den theoretisch erreichbaren Wert heran reicht. Offensichtlich ist die Tendenz zur Ordnung in diesem System sehr stark ausgeprägt.

Die Magnetisierungsmessungen haben gezeigt, daß im untersuchten Konzentrationsbereich ein kontinuierlicher Übergang vom Ferromagnetismus zum Antiferromagnetismus stattfindet. Durch die Substitution von Eisen durch Aluminium nimmt sowohl die

Sättigungsmagnetisierung als auch die Ordnungstemperatur zunächst proportional zur Konzentration ab. Bei Einsatz der DO_3 -Ordnung fällt die Magnetisierung überproportional mit der Aluminiumkonzentration ab. Gerade im Übergangsbereich zwischen Ferro- und Antiferromagnetismus zeigen sich interessante magnetische Eigenschaften. So konnte gezeigt werden, daß die Probe $Fe_{62}Mn_{11}Al_{27}$ einen Re-entrant Übergang vom Ferromagnetismus zum Spinglas zeigt. Es ist die Magnetfeldabhängigkeit dieses Übergangs untersucht worden und daraus ein magnetisches Phasendiagramm bestimmt worden.

Steigert man den Aluminiumgehalt weiter, so wird der Ferromagnetismus zerstört. Auch die magnetischen Eigenschaften der Probe $Fe_{59}Mn_{11}Al_{30}$ sind in Abhängigkeit vom externen Magnetfeld untersucht worden. Dabei hat sich herausgestellt, daß die Probe ein Spinglas in der Nähe des kritischen Punktes ist. Die Freezingtemperatur des Spinglases und die Curietemperatur dieser Legierung fallen nahezu zusammen. Auch hier konnte wieder ein magnetische Phasendiagramm aufgestellt werden. Wird die Aluminiumkonzentration größer als 30 At%, so ordnen die Proben antiferromagnetisch, wobei es sich sicher um gestörte Antiferromagneten handelt.

Auch die Mößbauereffekt-Messungen sind im gesamten Konzentrationsbereich durchgeführt worden. Bei niedrigen Konzentrationen haben sie die Einphasigkeit der Proben bestätigt. Die Abnahme des mittleren Hyperfeinfeldes mit zunehmender Konzentration und zunehmender Temperatur vollzieht sich zunächst genauso, wie die Abnahme der Magnetisierung. Bei Einsatz der Ordnung kann man mit der lokalen Meßmethode des Mößbauereffektes die verschiedenen Hyperfeinfeldumgebungen sehen, die im Fall der DO_3 -Ordnung in der Hyperfeinfeldverteilung als Struktur, die aber im Fall der B2 geordneten Proben als zwei unterschiedliche Eisenplätze zu erkennen sind.

Die Mößbauereffekt-Messungen sind in einem lokalen Bild beschrieben worden. Die Auswertung erfolgte in Anlehnung an Stearns [46] in einem quasibinären Nächste-Nachbar-Modell, wobei Nachbarschaftseinflüsse bis zur dritten Nachbarschaftsschale berücksichtigt worden sind. Bis zu einer Fremdatomkonzentration von 28 At% (17 At% Al) liefert dieses Modell eine gute Beschreibung der Spektren und die Einflüsse der Fremdatome in den drei Nachbarschaftsschalen auf das Hyperfeinfeld am Eisen ist unabhängig von der zulegierten Konzentration. Erst für noch größere Konzentrationen bricht dieses Modell zusammen. Ursache hierfür ist, daß das Eisen bis zu der Fremdatomkonzentration von 28 At% sein magnetisches Moment behält. Für höhere Konzentrationen wird das magnetische Moment des Eisens zerstört.

Da die Konzentrationsabhängigkeit sowohl der Sättigungsmagnetisierung als auch des mittleren Hyperfeinfeldes bei niedrigen Aluminiumkonzentrationen auf die Gültigkeit eines lokalen Modells hindeuten, ist im Anschluß daran versucht worden, die Magnetisierungsmessungen mit dem Weiß'schen Molekularfeld-Ansatz zu beschreiben. Dabei hat sich herausgestellt, daß sich nur die DO_3 -geordneten Proben unter der Annahme von großen Drehimpulsen in diesem Modell beschreiben lassen. Diese großen Drehimpulse können durch große Cluster erklärt werden. Eine mögliche Erklärung für diese großen Cluster könnte die schon im binären Legierungssystem FeAl beobachtete Ausbildung von Antiphasengrenzen bei geordneten Legierungen sein, die zu einer Entkoppelung der

geordneten Bereiche führt.

Für ein tieferes Verständnis des Magnetismus dieses Systems wäre es wünschenswert, spinaufgelöste Bandstrukturrechnungen durchzuführen. Weiterhin könnte versucht werden, im Bereich der einsetzenden Ordnung durch gezielte Temperaturbehandlung den Ordnungsgrad der Proben zu beeinflussen und so mehr über den Einfluß der kristallographischen Ordnung auf die magnetische Ordnung zu lernen.

7. Zusammenfassung

A. Anhang

A.1. Magnetische Einheiten (cgs und SI)

Tabelle A.1.: Units for magnetic properties (from: LakeShore, USA)

Quantity	Symbol	Gaussian and cgs emu ¹	Conversion Factor C ³	SI and rationalized mks ²
Magnetic flux density, magnetic induction	B	gauss(G) ⁴	10^{-4}	tesla(T), Wb/m^2
Magnetic flux	Φ	maxwell(Mx), Gcm^2	10^{-8}	weber(Wb), volt second(Vs)
Magnetic potential difference, magnetomotive force	U, F	gilbert(Gb)	$10/4\pi$	ampere(A)
Magnetic field strength, magnetic force	H	oersted(Oe) ⁵ , Gb/cm	$10^3/4\pi$	A/m
(Volume) magnetization	M	emu/cm^3 ⁶	10^3	A/m
(Volume) magnetization	$4\pi M$	G	$10^3/4\pi$	A/m
Magnetic polarization, intensity of magnetization	J, I	emu/cm^3	$4\pi \times 10^{-4}$	$T, Wb/m^2$ ⁷
(Mass) magnetization	σ, M	emu/g	1	Am^2/kg
Magnetic moment	m	$emu, erg/G$	$4\pi \times 10^{-7}$	$Wb \cdot m/kg$
Magnetic dipole moment	j	$emu, erg/G$	10^{-3}	Am^2 , joule per tesla (J/T)
(Volume) susceptibility	χ	dimensionless, emu/cm^3	4π	$Wb \cdot m$
(Mass) susceptibility	χ_ρ	$cm^3/g, emu/g$	$(4\pi)^2 \times 10^{-7}$	dimensionless
(Molar) susceptibility	χ_{mol}	$cm^3/mol, emu/mol$	$4\pi \times 10^{-3}$	$(H/m), Wb/(Am)$
Permeability	μ	dimensionless	$4\pi \times 10^{-7}$	m^3/kg
Relative permeability ⁸	μ_r	not defined	$(4\pi)^2 \times 10^{-10}$	Hm^2/kg
(Volume) energy density, energy product ⁹	W	erg/cm^3	$4\pi \times 10^{-6}$	m^3/mol
Demagnetization factor	D, N	dimensionless	$(4\pi)^2 \times 10^{-13}$	Hm^2/mol
			$4\pi \times 10^{-7}$	$H/m, Wb/(Am)$
				dimensionless
			10^{-1}	J/m^3
			$1/4\pi$	dimensionless

A. Anhang

1. Gaussian units and cgs emu are the same for magnetic properties. The defining relation is $B = H + 4\pi M$.
2. SI has been adopted by National Bureau of Standards. Where two conversion factors are given, the upper one is recognized under, or consistent with, SI and is based on the definition $B = \mu_0(H+M)$, where $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} H/m$. The lower one is not recognized under SI and is based on the definition $B = \mu_0 H + J$, where the symbol I is often used in place of J .
3. Multiply a number in Gaussian units by C to convert it to SI (e.g. $1G \times 10^{-4} T/G = 10^{-4} T$).
4. $1 \text{ gauss} = 10^5 \text{ gamma}(\gamma)$.
5. Both oersted and gauss are expressed as $cm^{-1/2} g^{-1/2} s^{-1}$ in terms of base units.
6. The designation „emu“ is not a unit.
7. Recognized under SI, even though based on the definition $B = \mu_0 H + J$. See also 1.
8. $\mu_r = \mu/\mu_0 = 1 + \chi$, all in SI. μ_r is equal to Gaussian μ .
9. $B \cdot H$ and $\mu_0 M \cdot H$ have SI units J/m^3 ; $M \cdot H$ and $B \cdot H/4\pi$ have Gaussian units erg/cm^3 .

A.2. Verwendete Symbole und Konstanten

Tabelle A.2.: Benutzte Konstanten

$\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ Vs/Am}$	Permeabilitätskonstante
$\mu_B = 9.27410 \cdot 10^{-24} \text{ J/T}$	Bohrsches Magneton
$k_B = 1.38062 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$	Boltzmannkonstante
$N_A = 6.02217 \cdot 10^{23} \text{ 1/mol}$	Avogadrozahl
$c = 2.997925 \cdot 10^8 \text{ m/s}$	Vakuumlichtgeschwindigkeit
$e = 1.602189 \cdot 10^{-19} \text{ As}$	Elementarladung
$h = 6.626176 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$	Planck-Konstante
$E_\gamma = 14.41 \text{ keV}$	Quantenenergie des $3/2 \rightarrow 1/2$ -Übergangs von ^{57}Fe
$\Gamma = 4.67 \cdot 10^{-12} \text{ keV}$	natürliche Halbwertsbreite
$E_R = 1.95 \cdot 10^{-3} \text{ eV}$	Rückstoßenergie
$M_{Fe} = 55.847 \text{ g/Mol}$	Molmasse von natürlichem Eisen
$M_{Mn} = 54.9381 \text{ g/Mol}$	Molmasse von Mangan
$M_{Al} = 26.9815 \text{ g/Mol}$	Molmasse von Aluminium

Tabelle A.3.: Häufig verwendete Symbole

ρ	[kg/m ³]	Dichte
T	[K]	Temperatur
B	[Vs/m ²], [T]	Magnetfeld
M	[Am ² /kg]	dichtenormierte Magnetisierung
M	[kg]	Masse des Mößbauerkernes
μ	[Am ²]	magnetisches Moment
H	[T]	Hyperfeinfeld
Θ_D	[K]	Debye-Temperatur
c	[At%]	Konzentration

Literaturverzeichnis

- [1] G.A. Pérez Alcazar, E. Galvao da Silva, and C. Paduani. Magnetic properties of Fe-Mn-Al alloy system in the fcc disordered phase. *Hyp.Int.*, 66:221–230, 1991.
- [2] G.A. Pérez Alcazar, J.A. Plascak, and E. Galvao da Silva. Magnetic properties of Fe-Mn-Al-alloys in the disordered phase. *Phys. Rev. B*, 38(4):2816–2819, 1988.
- [3] G. Athanassiadis, G. Le Caer, J. Foct, and L. Rimlinger. Study of ternary ordered solid solutions derived from Fe₃Al by substitution. *phys. stat. sol.*, a(40):425–435, 1977.
- [4] D. Barb. *Grundlagen und Anwendungen der Mößbauer-Spektroskopie*. W.Meisel, Akademie-Verlag Berlin, 1980.
- [5] Christian Böttger. *Der Magnetismus des Systems (Fe₆₅Ni₃₅)_{100-c}Mn_c*. PhD thesis, Institut für Metallphysik und Nukleare Festkörperphysik TU Braunschweig, 1992.
- [6] W.L. Bragg, F.R.S. Williams, and E.J. Williams. The effect of thermal agitation on atomic arrangements in alloys. *Proc.Roy.Soc.*, A(145):699–729, 1934.
- [7] R.A. Brand. *NORMOS Mössbauer Fitting Program*. Wissenschaftliche Elektronik GmbH Starnberg, 1992.
- [8] Heiko Bremers. Mößbaueruntersuchungen am Legierungssystem FeMnAl:Struktur und magnetische Eigenschaften. Master's thesis, TU Braunschweig, 1992.
- [9] G.A. Bykov and Fam-Zui-Chien. *JETF*, (43):909, 1962.
- [10] D.J. Chakrabarti. Phase Stability in Ternary Systems of Transition Elements with Aluminum. *Met. Trans.*, 8B:121–123, 1977.
- [11] E. Cleve and W. Kleemann. Faraday-optical study of the tri-to-bicritical crossover in anisotropic Heisenberg antiferromagnets Fe_{1-x}Ni_xCl₂, $0.18 \leq x \leq 0.67$.
- [12] W.T. Denholm, J.D. Esdaile, N.G. Siviour, and B.W. Wilson. The nature of the FeAl₃ liquid-(FeMn)Al₆ reaction in the Al-Fe-Mn system. *Metall.Trans A*, 18A:393–397, 1987.

- [13] Anne Lise Dons. Precipitation of primary particles in Al-Mn-Fe alloys - experiments and simulations. *Z.Metallkunde*, H 7:484–489, 1990.
- [14] S.M. Dubiel and W. Zinn. Mössbauer-effect study of spin- and charge-density changes in Fe-Al alloys. *Phys.Rev. B*, 26(4):1574–1589, 1982.
- [15] Torsten Eckelt. Wechselfeld-Suszeptibilitäts-Messungen am Legierungs-System $(\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35})_{100-c}\text{Mn}_c$. Master's thesis, TU Braunschweig, 1991.
- [16] M. Eibschutz, H.S. Chen, and J.J. Hauser. Study of local environment in quasicrystalline $\text{Al}_{86}\text{Mn}_{14}$ by mössbauer effect. *Phys. Rev. Lett.*, 56(2):169–172, 1986.
- [17] Michael Fricke. *Experimente zum Re-entrant-Spinalgas Übergang am System $(\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35})_{100-c}\text{Mn}_c$* . PhD thesis, Institut für Metallphysik und Nukleare Festkörperphysik TU Braunschweig, 1995.
- [18] B. Fultz and Z.Q. Gao. A mössbauer spectrometry study of hyperfinefield magnetic fields and ordering in Fe_3Al . *Nucl.Instr.and Meth. in Phys.Res.*, B76:115–120, 1993.
- [19] B. Fultz, Z.Q. Gao, and H. Hamdeh. Short range ordering in undercooled Fe_3Al . *Hyperfine Interactions*, 54:521–526, 1990.
- [20] Richard Glocker. *Materialprüfung mit Röntgenstrahlen unter besonderer Berücksichtigung der Röntgenmetallkunde*. Springer, 1958.
- [21] James J. Heger. Austenitic iron-aluminum-manganese alloys as possible substitutes for austenitic stainless steels. *ASTM*, pages 446–447, 1985.
- [22] J. Hesse and A.Rübartsch. Model independent evaluation of overlapped Mössbauer spectra. *J. Phys. E*, 7:526, 1974.
- [23] K. Hilfrich, W. Petry O. Schärpf, and E. Nembach. Phase diagram, superlattice and anitphase domains of Fe_3Al_x , $0.75 \leq x \leq 1.3$, investigated by neutron scattering. *Acta metall. mater.*, 42(3):731–741, 1994.
- [24] Z. Homonnay, A. Vértes, Á. Czirkáki, A. Oszkó, G. Menczel., and L. Murgás. Mössbauer study of $\text{Al}_6(\text{Fe},\text{Mn})$ formations in Al-rich Al-Fe-Mn alloys. *J.of Radioanal.and Nucl.Chem.*, 139(1):127–134, 1990.
- [25] Oliver Hupe. Mössbauerspektrometrie bei hohen Temperaturen zur Untersuchung von magnetischen Phasenübergängen in komplexen Legierungen. Master's thesis, Institut für Metallphysik und Nukleare Festkörperphysik, TU Braunschweig, 1997.
- [26] H. Ibach and H. Lüth. *Festkörperphysik*. Springer Verlag Berlin, 1990.
- [27] Christian Jarms. Magnetische Eigenschaften von Fe-Mn-Al Legierungen. Master's thesis, TU Braunschweig, Institut für Metallphysik und Nukleare Festkörperphysik, 1994.

- [28] Rainer J. Jelitto and Alfred Ziegler. Ferromagnetismus bei Übergangsmetallen. *Phys. Bl.*, 39(4):95–101, 1983.
- [29] Jürgen Jung. ^{57}Fe -Mößbauer-Effekt-Untersuchungen zum Magnetismus der eisenreichen bcc-, fcc- und hcp-Phasen von $\text{Fe}_{100-c}\text{Mn}_c$. Master's thesis, TU Braunschweig, Institut für Metallphysik und Nukleare Festkörperphysik, 1991.
- [30] Harold P. Klug and Leroy E. Alexander. *X-ray diffraction procedures*. John Wiley & Sons New York, 1974.
- [31] M.A. Kobeissi. Mössbauer and AC-susceptibility investigations of the alloy series $\text{FeAl}_{1-x}\text{Mn}$. *J.Phys.:Condens.Matter*, 3:4983–4998, 1991.
- [32] B. Koopmans, P.J. Schurer, and F. van der Woude. X-ray diffraction and Mössbauer-effect study of the decagonal $\text{Al}_7(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)_2$ alloy. *Phys.Rev. B*, 35(6):3005–3008, 1987.
- [33] Harald Krischner. *Einführung in die Röntgenfeinstrukturanalyse*. Vieweg & Sohn Braunschweig, 1980.
- [34] G. le Caër, R.A. Brand, and J.M. Dubois. Sign determination of the ^{57}Fe electric-field gradient in Al-based crystals and icosahedral quasicrystals. *Phil.Mag.Lett.*, 56(4):143–151, 1987.
- [35] G. le Caër, R.A. Brand, and J.M. Dubois. Sign determination of the ^{57}Fe electrical field gradient in al-based crystals and icosahedral quasicrystals. *Hyp.Inter.*, pages 943–946, 1988.
- [36] Y. Ma and E.A. Stern. Fe and Mn sites in noncrystallographic alloy phases of Al-Mn-Fe and Al-Mn-Fe-Si. *Phys.Rev.B*, 35(6):2678–2681, 1987.
- [37] S. Mager, E. Wieser, T. Zemčik, O. Schneeweiss, P.N. Stetsenko, and V.V. Surikov. Investigations of the Magnetic Moments in $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{Al}$ Alloys. *phys.stat.sol.(a)*, 52:249–258, 1979.
- [38] R.L. Mößbauer. Kernresonanzfluoreszenz von Gammastrahlung an ^{191}Ir . *Z.Phys.*, B(151):124, 1958.
- [39] R.L. Mößbauer. Kernresonanzabsorption von γ -Strahlung in ^{191}Ir . *Z. Naturforschung*, 14 a:211, 1959.
- [40] Hans Neff. *Grundlagen und Anwendungen der Röntgen Feinstruktur Analyse*. R. Oldenbourg, 2. Aufl. edition, 1962.
- [41] V.P. Zalutsky Y.G. Nesterenko and I.A. Osipenko. Domain structure of plastically deformed ordered alloys Cu_2MnAl and Fe_2MnAl . *Phys.Met.Metall.*, 46(4):145–150, 1979.

- [42] I. Omari, A.S. Saleh, and S.H. Mahmood. Mössbauer studies of the ternary substitutional alloys $\text{FeAl}_{1-x}\text{V}_x$, $\text{FeAl}_{1-x}\text{Mn}_x$. *JMMM*, pages 183–189, 1989.
- [43] Konrad Sagel. *Tabellen zur Röntgenstrukturanalyse*. Springer-Verlag, 1958.
- [44] D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, and J.W. Cahn. *Phys. Rev. Lett.*, 53:1951ff, 1984.
- [45] Mary Beth Stearns. Model for the origin of ferromagnetism in Fe: Average-moment internal-field variations in FeSi and FeAl alloys. *Phys. Rev. B*, 6(9):3326–3331, 1972.
- [46] M.B. Stearns. spin-density oscillations in ferromagnetic alloys: I. 'localized' solute atoms: Al, Si, Mn, V and Cr in Fe. *Phys. Rev.*, 147(2):439–453, 1966.
- [47] S. Steeb. *Röntgen- und Elektronenbeugung*. Expert Verlag Sindelfingen, 1985.
- [48] K. Tanaka, K. Sato, Y. Inoue, and M. Ueno. Ternary phase diagram for high manganese - high aluminum steels and heat treated microstructures. *Transactions ISIJ*, 25:B190, 1985.
- [49] Stefan Thamm. Magnetisierungsmessungen zur Untersuchung von Spinglas- und Blochwandeffekten am Legierungssystem $(\text{Fe}_{0.65}\text{Ni}_{0.35})_{1-x}\text{Mn}_x$. Master's thesis, Institut für Metallphysik und Nukleare Festkörperphysik TU Braunschweig, 1992.
- [50] F. van der Woude. A study of quasi-crystalline Al-Fe alloys by Mössbauer-effect spectroscopy and diffraction techniques. *Can. J. Phys.*, 65:1301–1308, 1987.
- [51] R. Wang, J. Gui, S. Yao, Y. Cheng, G. Lu, and M. Huang. High temperature x-ray diffraction study of the crystallization process in rapidly quenched $\text{Al}_6(\text{Mn,Fe})$ alloys. *Phil. Mag. B*, 54(2):L33–L37, 1986.
- [52] H. Wegener. *Der Mößbauereffekt*. Bibliographisches Institut Mannheim, 1966.
- [53] R.D. Werkman, P.J. Schurer, I. Vincze, and F.J. van der Woude. Are quasicrystals Hume-Rothery alloys? *Hyp. Int.*, 45:409–414, 1989.
- [54] R.D. Werkman, P.J. Schurer, and F. van der Woude. Quasicrystals. *Hyp. Int.*, 53:241–252, 1990.
- [55] R.D. Werkman, I. Vincze, P.J. Schurer, and F. van der Woude. Local iron symmetry in quasicrystals. *Hyp. Int.*, 55:1093–1098, 1990.
- [56] E. Wieser and S. Mager. Investigation of the localized magnetic moments on Fe and Mn in disordered Fe-Mn-Al alloys by magnetic diffuse neutron scattering. *phys.stat.sol.(a)*, 40:497–501, 1977.

- [57] M. Wolf, S. Mager, P.N. Stetsenko, V.V. Surikov, and S.I. Kasatkin. Distribution of local magnetic moments in Mn over inequivalent lattice sites in quasibinary $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{Al}$. *Sov.Phys. JETP*, 44(4):800–802, 1976.
- [58] Liu Xingjun and Hao Shiming. A thermodynamica calculation of the Fe-Mn-Al ternary system. *CALPHAD*, 17(1):79–91, 1993.
- [59] R. Xu, R.D. Werkman, I. Vince, P.J. Schurer, and F. van der Woude. Local symmetry in some quasicrystalline AlTFe alloys. *Hyp. Int.*, 45:403–407, 1989.
- [60] E. Zschech, W. Blau, H. Vega, K. Kleinstück, S. Mager, M.A. Kozlov, and M.A. Sheromov. EXAFS and x-ray diffractational investigations of the Heusler-type alloys Co_2MnSi and $\text{Fe}_{2.4}\text{Mn}_{0.6}\text{Al}$. *phys.stat.sol(a)*, 86:117–124, 1984.
- [61] Günther Zschornack. *Atomdaten für die Röntgenspektralanalyse*. Springer-Verlag, 1989.