

# 1. Einleitung

Die im Jahr 1988 von Yoshizawa, Oguma und Yamauchi [YOY88] entdeckte Legierungsfamilie Fe-Cu-Nb-Si-B und die aus ihr entwickelte und als FINEMET bezeichnete Legierung der Brutto-Zusammensetzung  $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$  stellte eine technologische Sensation dar. Hier wurde ein Ferromagnet mit der kleinsten bisher bekannten Koerzitiv-Feldstärke von nur 1 A/m (Erdfeldstärke beträgt ca. 50 A/m) gefunden, der zudem frei von Magnetostriktion ist und eine Sättigungsmagnetisierung nahe der des reinen Eisens hat. Alle Ausgangslegierungen der FINEMET-Familie sind zunächst amorph und werden durch eine geeignete Glühbehandlung in einen nanostrukturierten Zustand übergeführt. Erst in diesem nanostrukturierten Zustand werden sie extrem weichmagnetisch. Nanostrukturiert bedeutet, dass diese Legierungen eine erste Kristallisationsstufe besitzen, bei der sich Nanometer-große Kristallite (hier aus Fe-Si), eingebettet in eine verbleibende amorphe Restmatrix, bilden. Bei weiterer Temperaturerhöhung findet eine „normale“ Kristallisation statt, die zu „gewöhnlichen“ magnetischen Eigenschaften führt.

Dieser Entdeckung folgend, wurden durch weltweite intensive Forschungsarbeiten die weiteren Legierungsfamilien von NANOPERM Fe-M-Cu-B (M=Mo, Ti, Zr, Nb) und HITPERM (Fe, Co)-M-Cu-B entwickelt. Die technische Relevanz dieser Legierungssysteme beschreiben Makino et al. [MIM95] und Herzer [HER01].

NANOPERM-Legierungen bilden Nanokristallite aus reinem bcc-Eisen aus und bieten aus der Sicht der Grundlagenforschung eine besonders attraktive Möglichkeit zum Studium der magnetischen Wechselwirkungen in nanostrukturierten Systemen. Diese Eigenschaften seien hier kurz aufgezählt:

- Die Nanokörner bestehen aus reinem ferromagnetischen Eisen (bcc-Fe), womit sich der Mössbauer-Effekt an  $^{57}\text{Fe}$  als lokale Messmethode für deren Untersuchungen anbietet.
- Die amorphe Restmatrix (nach der Nano-Kristallisation) ist ferromagnetisch.
- Die Curie-Temperatur der amorphen Restmatrix ist deutlich niedriger als die Curie-Temperatur des die Nanokörner bildenden Eisens.

## 1. Einleitung

---

- Die Curie-Temperatur der amorphen Restmatrix liegt auch deutlich unter der Nanokristallisationstemperatur der Ausgangslegierung.
- In NANOPERM-Legierungen kann daher das magnetische Verhalten des komplizierten Systems, bestehend aus amorpher Restphase und einer Nanokorn-Phase, unterhalb und oberhalb der Curie-Temperatur  $T_{C-*amorph*}$  der amorphen Restphase (ferromagnetische bzw. paramagnetische Matrix für die Nanokörner) untersucht werden.

Gelingt es, nanokristalline Legierungen mit unterschiedlicher Anzahl von Nanokristalliten (und damit unterschiedlichem Abstand der Nanokörner) herzustellen, kann der Frage nachgegangen werden, ob super-paramagnetisches Verhalten der Nanokörner für  $T > T_{C-*amorph*}$  beobachtet werden kann. Bei Erhöhung der Nanokristallit-Anzahl kann der Einfluss der Wechselwirkung dieser Teilchen untereinander und mit der Matrix untersucht werden. Dies waren letztlich die erhofften Ziele dieser Arbeit.

### **Diese Arbeit**

Am Anfang dieser Arbeit standen drei Legierungen aus der NANOPERM-Familie zur Verfügung. Die Legierungen mit der Brutto-Zusammensetzung  $\text{Fe}_{86-x}\text{Cu}_1\text{Nb}_x\text{B}_{13}$  ( $x=4$  at%, 5 at% und 7 at% Niob) wurden von der Vacuumschmelze Hanau GmbH&Co.KG (Dr. G. Herzer) als amorphe Bänder mittels melt-spinning-Technik hergestellt. Durch die noch zu ermittelnde optimale Glühbehandlung sollten in diesen NANOPERM Legierungen Nanokörner aus reinem Eisen in einer (bei Raumtemperatur) ferromagnetischen amorphen Restmatrix entstehen.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in zwei Teile. Der erste Teil beschreibt die durchgeführte Präparation und Charakterisierung der Legierungen.

Der zweite Teil beschreibt die an einer großen Zahl ausgewählter, unterschiedlich präparierter (geglühter) Legierungen durchgeführten Magnetisierungs- und Mössbauer-Effekt-Messungen, sowie deren Auswertung.

Vor Beginn der Arbeit war bekannt, dass sich die Proben durch geeignete Temperaturbehandlung in einen nanostrukturierten Zustand überführen lassen, jedoch waren die Parameter, wie z.B. Glühtemperatur, für dieses Legierungssystem noch unbekannt. Folglich wird im ersten Teil der Arbeit die Bestimmung geeigneter Glühtemperaturen mittels Differenz-Scanning-Kalorimetrie (DSC) und die Charakterisierung der Struktur und Mikrostruktur der erhaltenen Proben durch Röntgenbeugung und Transmissions-Elektronen-Mikroskopie (TEM) beschrieben.

Die Untersuchungen der temperaturabhängigen magnetischen Wechselwirkungen in den nanostrukturierten Proben erfolgten mit der globalen Methode der Magnetisierungsmessung,

---

in einem Foner-Magnetometer im Temperaturbereich oberhalb Raumtemperatur (RT), mit einem SQUID-Magnetometer im Bereich unterhalb RT.

Um phasenselektiv die Eigenschaften der Proben zu bestimmen, z.B. nur das Verhalten der Nanokörner allein zu untersuchen, bietet sich die lokale Methode des Mössbauer-Effektes an. Während seine Empfindlichkeit auf atomarer Ebene Informationen über die lokalen Umgebungen der Eisen-Atome liefert, erlaubt sein Messzeitfenster ( $10^{-9}$ s bis  $10^{-6}$ s) die Untersuchung von Relaxations- und Dynamik-Effekten (hiermit sind thermisch induzierte Fluktuationen der Magnetisierung in den Nanokörnern gemeint).

Das Komplizierte dabei ist die Auswertung der Mössbauer-Effekt-Spektren an diesen mehrphasigen Legierungen. Zum einen kommt es zu einer Überlagerung der Subspektren für die Nanokörner mit den (verbreiterten) Subspektren der Eisen-Atome in der amorphen Restmatrix und den Subspektren der Zwischen-Korn-Phase (Interface). Zum anderen ist bei Proben Temperaturen oberhalb der Curie-Temperatur der amorphen Restmatrix eine asymmetrische Verbreiterung der den Nanokörnern zugeordneten Sextett-Linien zu beobachten, deren Ursprung in der Literatur bisher noch nicht geklärt ist und kontrovers diskutiert wird. Bei der Interpretation dieses Effektes über breite Korngrößenverteilungen kommt es zu Widersprüchen mit Ergebnissen von TEM Untersuchungen. Bei der Interpretation über klassische 2-Niveau-Relaxation sind die damit verbundenen Lorentz-förmigen symmetrischen Verbreiterungen der Linien nicht in den Spektren nachzuweisen.

Als Hilfe für die Auswertungen der Mössbauer-Effekt-Spektren über Hyperfeinfeld-Verteilungen stand ein neuartiges, das s.g. DISCOVER - Verfahren zur Verfügung. Dieses wurde hier erstmals auf nanostrukturierte Systeme angewendet und für deren speziellen Bedürfnisse in enger Zusammenarbeit mit Afanas'ev und Chuev weiter entwickelt.

Vergleichend wurde die Auswertung mit dem „klassischen“ Programm NORMOS durchgeführt.

Zur Auswertung über Dynamik-Effekte wurde die kürzlich publizierte Generalisierte-2-Niveau-Relaxationstheorie (GTLR) von Afanas'ev und Chuev erstmalig verwendet.