

Flüssige Ferromagnete
Der magnetische Phasenübergang von $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$
im Blickwinkel verschiedener
Untersuchungsmethoden

von

Ulrich Grünewald

Diplomarbeit in Physik
angefertigt im
Institut für Strahlen- und Kernphysik

vorgelegt der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität

Bonn

August 1998

Ich versichere, daß ich diese Arbeit selbständig verfaßt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt, sowie die Zitate kenntlich gemacht habe.

Referent: Prof. Dr. K. Maier

Koreferent: Priv. Doz. Dr. habil. B. Diekmann

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Physikalische Grundlagen	4
2.1	Magnetismus	4
2.1.1	Magnetisierung und Suszeptibilität	5
2.1.2	Magnetische Ordnung	6
2.1.3	Temperaturabhängigkeit und kritische Exponenten	7
2.1.4	Kink-Point-Effekt	10
2.2	Spezifische Wärme am Phasenübergang	11
2.3	Unterkühlte Metallschmelzen	12
2.3.1	Phasenübergang flüssig–fest	12
2.3.2	Keimbildung	13
2.3.3	Das System $Co_{80}Pd_{20}$	14
2.4	Elektromagnetische Levitation	14
2.5	Wechselwirkung von Neutronen mit Materie	18
3	Experimenteller Aufbau	19
3.1	HF-Levitationsanlage	19
3.2	Temperaturmessung	23
3.3	Probenpräparation	24
3.4	Faraday-Waage	25
3.5	Vertikale Probenstabilisierung	27
3.6	Neutronen-Flugzeitspektrometer D7	29
3.7	Experimenteller Ablauf	31
4	Ergebnisse	33
4.1	Magnetisierung und kritischer Exponent	33
4.1.1	Messung	33
4.1.2	Auswertung	34
4.2	Spezifische Wärmekapazität	37
4.2.1	Messung	37
4.2.2	Auswertung	38
4.3	Neutronenexperimente	40
4.3.1	Messung	40
4.3.2	Auswertung	41

5	Diskussion	44
5.1	Magnetisierung und kritischer Exponent	44
5.2	Spezifische Wärmekapazität	45
5.3	Neutronendepolarisation	46
6	Ausblick	48
6.1	Magnetisierung bei hohen äußeren Feldern	48
6.2	Horizontale Probenstabilisierung	48
6.3	Magnetisierungstextur in flüssigen Ferromagneten	49
	Anhang	50
	Literaturverzeichnis	51
	Danksagung	54

Kapitel 1

Einleitung

Der Magnetismus ist eines der ältesten bekannten quantenmechanischen Phänomene, auch wenn er lange Zeit nicht als ein solches erkannt worden ist. Erstmals untersuchte Thales im 6. Jh. v. Chr. die seltsamen Eisenstücke, die in der Nähe der Stadt Magnesia in Kleinasien gefunden wurden, und daher den Namen Magnete erhielten. Sie waren in der Lage, andere Eisenstücke anzuziehen und richteten sich, wenn sie entsprechend aufgehängt wurden, in Nord-Süd-Richtung aus. Diesen Effekt nutzten im 12. Jh. n. Chr. die Europäer zur Navigation. Der Kompaß war entdeckt und damit die Herrschaft über die Weltmeere auf lange Zeit gesichert.

Trotz seiner frühen Entdeckung war der Magnetismus ein zum Großteil unverstandener Effekt. Kein Wunder, daß sich so mancher Mythos entwickelte; so z.B. daß Knoblauch die magnetische Wirkung zerstöre, wohingegen Diamant sie verstärke.

Man ist heute geneigt, diese Vorstellungen zu belächeln, doch haben sich andere Vorurteile bis in die Mitte dieses Jahrhunderts gehalten, ohne in Frage gestellt zu werden. Es galt als selbstverständlich, daß sich eine ferromagnetische Phase nur in einem Kristall, d.h. wenn eine Fernordnung zwischen den Atomen besteht, ausbilden kann. Im Jahre 1960 jedoch zeigte Gubanov in theoretischen Überlegungen, daß Ferromagnetismus auch in amorphen Substanzen auftreten kann [Gub 60]. Inzwischen sind eine Vielzahl amorpher Ferromagnete bekannt und haben ob ihrer außergewöhnlichen Eigenschaften eine hohe technische Bedeutung erreicht.

Da für alle bekannten Systeme die Curie-Temperatur weit (mehr als 300 K) unterhalb der Schmelztemperatur liegt, wurde weiter angenommen, daß der Ferromagnetismus nur in der festen Phase existiert.

1994 gelang es erstmals, eine Metallschmelze unter die Curie-Temperatur der festen Phase zu unterkühlen [PNH+ 94]. Man beobachtete in der Flüssigkeit das Einsetzen einer magnetischen Ordnung, siehe Abb. 1.1. Als Materialsystem

wurde die Legierung $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$ ¹ gewählt, da hier die kleinste bekannte Temperaturdifferenz zwischen Liquiduspunkt und ferromagnetischem Phasenübergang der festen Phase besteht. Mit dem Nachweis der spontanen Magnetisierung konnte schließlich gezeigt werden, daß das Phänomen des Ferromagnetismus nicht auf feste Körper beschränkt ist [ABF+ 97].

Abbildung 1.1: Demonstration der magnetischen Ordnung in einer Metallschmelze. Eine flüssig-unterkühlte $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$ -Probe (Durchmesser $\approx 1,1\text{mm}$) schwebt im Hochfrequenzfeld einer Levitationsspule. Auf der rechten Seite der Anlage verursacht ein starker CoSm-Magnet ein Feld von $\mu_0 H \approx 100\text{mT}$ am Probenort. Die Liquidustemperatur der CoPd-Legierung liegt bei 1337°C , die Curie-Temperatur bei 980°C . Bei geringer Unterkühlung (oberes Bild) wird die Probe nicht vom Magneten beeinflusst. Erst bei einer Unterkühlung von mehr als 300°C (unteres Bild) wird die Probe vom Magneten angezogen und damit aus der Mittelachse ausgenkt. Das Material ist flüssig und magnetisch.

Nach dieser Entdeckung ist es von Interesse, das Verhalten eines flüssigen Ferromagneten quantitativ zu erfassen und mit den charakteristischen Größen der bekannten kristallinen und amorphen Systeme zu vergleichen. Hierbei kommen z.B. die Curie-Temperatur, die spezifische Wärmekapazität, etwaige Hysterese, die Domänenstruktur, die spontane Magnetisierung, die Suszeptibilität und damit verbunden die Temperaturabhängigkeit des kritischen Exponenten γ in Frage.

¹Kobalterz sieht aus wie Kupfererz und ist daher leicht mit diesem zu verwechseln, doch ist die Verhüttung sehr viel schwieriger. Für die Bergleute früherer Zeiten gab es eine einfache Erklärung: Das widerspenstige Kupfererz war von Kobolden verhext. Im Jahr 1737 gelang es Georg Brand ein Metall aus diesem Erz auszulösen. Allerdings war es kein Kupfer. In Anlehnung an die Erdgeister gab er dem neuen Element den Namen Kobalt.

Man findet sowohl für die makroskopische Magnetisierung [RHK+ 95] als auch für die lokalen Magnetfelder auf mikroskopischer Ebene ein Curie-Weiss-Gesetz, woraus sich die paramagnetische Curietemperatur bestimmen läßt [Pla 97].

In dieser Arbeit soll zum einen der kritische Exponent γ temperaturabhängig bestimmt werden. Dabei kommt ein überarbeitetes Modell einer modifizierten Faraday-Waage zur verbesserten Messung der Magnetisierung zum Einsatz. Zum anderen wird mit der Methode der Modulationskalorimetrie die spezifische Wärmekapazität gemessen. Weiterhin wird die Depolarisation von Neutronen an magnetischen Strukturen im Temperaturbereich des magnetischen Phasenüberganges betrachtet.

Für die Experimente kommt eine Mikrolevitationsanlage (Probendurchmesser ca. 1 mm) in einem UHV-Rezipienten zum Einsatz.

Kapitel 2

Physikalische Grundlagen

Dieses Kapitel gibt einen Überblick über die grundlegenden physikalischen Sachverhalte, die für die vorliegende Arbeit von Bedeutung sind. Als erstes wird der Magnetismus erklärt, wobei das Hauptaugenmerk dem Ferromagnetismus gewidmet ist. Den interessanten Größen wie dem kritischen Exponenten oder der spezifischen Wärmekapazität ist dabei ein besonderer Platz eingeräumt. Auf die Gegebenheiten in unterkühlten Metallschmelzen, insbesondere die Keimbildung, die die Grenze für die Unterkühlbarkeit festlegt, wird kurz eingegangen. Außerdem werden die Prinzipien der elektromagnetischen Levitation und der Modulationskalorimetrie erklärt. Schließlich wird dargelegt, wie Neutronen mit Materie wechselwirken und sich damit die Möglichkeit eröffnet, die Mikrostruktur zu erforschen.

2.1 Magnetismus

In der internationalen Literatur existieren im Bereich des Magnetismus leicht unterschiedliche Bezeichnungen. Es seien daher kurz die in dieser Arbeit benutzten Größen und Definitionen angegeben:

\vec{B} : magnetische Induktion, gemessen in $\frac{Vs}{m^2} = Tesla = T = 10^4 Gau\beta$

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

\vec{M} : Magnetisierung, gemessen in $\frac{A}{m}$

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

μ_r : Permeabilität, dimensionslos

$\chi = \mu_r - 1$: Suszeptibilität, dimensionslos

$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = 9,2740 \cdot 10^{-24} \frac{J}{T}$: Bohr-Magneton

2.1.1 Magnetisierung und Suszeptibilität

Im Vakuum ist die magnetische Induktion proportional zur magnetischen Feldstärke

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

Betrachtet man die Situation in Materie, kommt die stoffspezifische Permeabilität μ_r als zusätzlicher Faktor hinzu

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

Beachtet man den Zusammenhang der Magnetisierung des Mediums mit dem Magnetfeld

$$\vec{M} = \chi \cdot \vec{H} \quad (2.3)$$

läßt sich das Verhalten der magnetischen Induktion in Materie auch angeben als

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}) = \mu_0(1 + \chi)\vec{H} \quad (2.4)$$

Mit der in Glg. 2.3 definierten Suszeptibilität

$$\chi = \frac{d\vec{M}}{d\vec{H}} \quad (2.5)$$

ist es möglich, eine erste grobe Einteilung der möglichen magnetischen Erscheinungsformen vorzunehmen. Sind das angelegte Magnetfeld und die dadurch erzeugte Magnetisierung antiparallel zueinander, $\chi < 0$, spricht man von **Diamagnetismus**. Dieser äußert sich makroskopisch derart, daß der Festkörper aus einem inhomogenen Magnetfeld herausgedrängt wird. Ist das Material **paramagnetisch** wird es hingegen in das inhomogene Feld hineingezogen; Magnetfeld und Magnetisierung sind in diesem Fall parallel, $\chi > 0$.

Ausschlaggebend für die jeweilige Ausrichtung der Magnetisierung ist die elektronische Struktur. Diese bestimmt welche magnetischen Momente, Spin- oder Bahnmomente, der Elektronen dominieren.

Im Falle des Diamagnetismus sind dies die Bahnmomente. In einer vereinfachten Betrachtung handelt es sich um Kreisströme, die von dem angelegten magnetischen Feld induziert werden und nach der Lenzschen Regel ihrer Ursache entgegenwirken. Die resultierende Suszeptibilität ist im Allgemeinen sehr klein, $\chi \approx -10^{-4} \dots -10^{-6}$ [KL 92]. Eine Ausnahme bilden die Supraleiter, als ideale Diamagnete, mit einer Suszeptibilität von $\chi = -1$. Ein angelegtes Feld wird aus dem Supraleiter herausgedrängt, sodaß das innere Volumen feldfrei bleibt (Meißner-Ochsenfeld-Effekt).

Abgesehen von der für die Supraleiter notwendig zu unterschreitende Sprungtemperatur, ist die Suszeptibilität der diamagnetischen Stoffe unabhängig von der Temperatur.

Im Gegensatz dazu zeigen paramagnetische Stoffe mit zunehmender Temperatur eine Abnahme der Suszeptibilität entsprechend dem Curie-Gesetz. Bei Raumtemperatur treten meist Suszeptibilitäten der Größenordnung $\chi \approx 10^{-5}$ auf [KL 92]. Die parallele Ausrichtung von Magnetisierung und angelegtem Feld geht auf den Einfluß der ungepaarten Spinnomente der Elektronen zurück.

2.1.2 Magnetische Ordnung

Je nach Wechselwirkung der ungepaarten Spinnomente untereinander können verschiedene Formen der magnetischen Ordnung zustande kommen. Einige davon zeichnen sich dadurch aus, daß auch ohne ein angelegtes Magnetfeld ein magnetisches Moment der Probe existiert; man spricht von **spontaner Magnetisierung** M_s .

Der Grund für die Spinausrichtung liegt in der Austauschkopplung der Elektronen. Diese kann klassisch nicht beschrieben werden, es handelt sich um ein quantenmechanisches Phänomen. Ein geeignetes System dies zu beschreiben ist das Heisenbergmodell [Hei 26]. Hierbei wird der Hamilton-Operator für ein ideales Spinsystem ohne Austauschwechselwirkung um den Heisenberg-Operator erweitert, der die Austauschenergie beschreibt¹

$$\hat{H}_{Heis} = -2J_{ij}\hat{s}_i\hat{s}_j \quad (2.6)$$

mit \hat{H}_{Heis} : Heisenberg-Operator
 J_{ij} : Austauschintegral der Elektronen i und j
 $\hat{s}_{i,j}$: Spinoperatoren der Elektronen i und j

Das Austauschintegral J_{ij} eignet sich dazu, die verschiedenen magnetischen Ordnungen zu klassifizieren²:

- **Ferromagnetismus:** Das Austauschintegral ist positiv, eine parallele Ausrichtung der Spins ist energetisch bevorzugt. Typische Vertreter sind Co, Ni und der Namensgeber Fe.
- **Antiferromagnetismus:** Das Austauschintegral zweier benachbarter Elektronen ist negativ, die Spins richten sich antiparallel aus. Typische Vertreter sind MnO, NiO, MnF_2 oder CoF_2 , Cr.
- **Ferrimagnetismus:** Es treten sowohl positive als auch negative Austauschintegrale auf. Es bilden sich einzelne Spinuntergitter mit antiparallelen Spins und unterschiedlichen Beträgen der magnetischen Momente aus. Der Namensgeber ist in diesem Falle Fe_3O_4 .

¹Der Hamilton-Operator für ein ideales Spinsystem, ohne Austauschwechselwirkung, in einem äußeren Magnetfeld lautet: $\hat{H}_{mag} = -2\mu_B\hat{s}_i\vec{B}$.

²Es werden hier nur die drei häufigsten Systeme angegeben; asperomagnetische oder sonstige Spinstrukturen werden nicht berücksichtigt.

Bei den bekanntesten Ferromagnetika, Kobalt, Nickel und Eisen, sind die Elektronen des 3d-Leitungsbandes für die magnetische Kopplung verantwortlich.³ Diese sind weder komplett frei noch streng gebunden, weshalb man die Bezeichnung *itinerante* Elektronen eingeführt hat. Ihre durchschnittliche Verweildauer an einem Atom liegt bei $\sim 10^{-15} \text{ s} \dots 10^{-16} \text{ s}$. Diese ist um drei Größenordnung kürzer als die Kohärenzzeit⁴ der Atome in einer metallischen Flüssigkeit, welche über die reziproke Debye-Frequenz zu $\sim 10^{-12} \text{ s}$ abgeschätzt werden kann.

Damit ist die Möglichkeit für einen flüssigen Ferromagneten gegeben. Trotz der Bewegung der Atome in der Metallschmelze kann eine langreichweitige Wechselwirkung entstehen, da die Elektronen die Bewegung der Atome quasi instantan ausgleichen können.

2.1.3 Temperaturabhängigkeit und kritische Exponenten

Der Energiegewinn durch eine magnetische Ordnung steht stets in Konkurrenz zu einem Entropiegewinn, hervorgerufen durch die thermische Bewegung. Bei steigender Temperatur wird die geordnete Spinstruktur zunehmend zerstört, bis sie sich mit Überschreiten einer kritischen Temperatur vollends auflöst. Die für den Ferromagnetismus charakteristische spontane Magnetisierung geht verloren, man spricht daher von der ferromagnetischen Curie-Temperatur T_c^f .

Oberhalb davon liegt paramagnetisches Verhalten vor. Bei Anlegen eines äußeren Feldes richten sich die Spins parallel aus und die Suszeptibilität wächst mit dem Betrag des Feldes. Dabei werden Suszeptibilitäten in der Größenordnung von $\chi \approx 10^6$ erreicht [KL 92].

Je nach Temperaturbereich liegen verschiedene physikalische Systeme vor, siehe Abb. 2.1.

- Im **ferromagnetischen Bereich** $T \ll T_c^f$ folgt die spontane Magnetisierung M_s der Bloch-Funktion. Mit sinkender Temperatur steigt sie monoton an, und nähert sich der Sättigungsmagnetisierung M_0 , die sie für $T \rightarrow 0 \text{ K}$ erreicht.
- Im **Hochtemperaturbereich** $T \gg T_c^f$ ist die Suszeptibilität die beschreibende Größe, sie folgt dem Curie-Weiss-Gesetz

$$\chi(T) = \frac{C}{T - T_c^p} \quad (2.7)$$

mit χ : Suszeptibilität
 C : Curie-Konstante
 T_c^p : paramagnetische Curie-Temperatur

³Aus diesem Grund hat sich vielfach die Bezeichnung Bandmagnetismus durchgesetzt.

⁴Die Kohärenzzeit ist die Zeit, die die Atome in der Flüssigkeit benötigen, um in eine neue Konfiguration überzugehen.

Abbildung 2.1: Temperaturabhängigkeit der charakteristischen magnetischen Größen für kristallines Nickel und eine amorphe FeNiBP-Legierung. Unterhalb der Curie-Temperatur, $T < T_c^f$, ist die relative spontane Magnetisierung $M_s(T)/M_0$; oberhalb, $T > T_c^f$, die inverse Suszeptibilität χ^{-1} aufgetragen. Trotz der weitgehend gleichen funktionalen Abhängigkeit beider Ferromagnete ergeben sich qualitative Unterschiede bei T_c^f . Oberhalb von T_c^f ist die Abweichung von der Curie-Weiss-Geraden unterschiedlich stark ausgeprägt, was zu einer mehr oder weniger großen Differenz zwischen ferromagnetischer und paramagnetischer Curie-Temperatur T_c^p führt. Aus [KL 92].

Trägt man die inverse Suszeptibilität gegen die Temperatur auf, erhält man eine Gerade, aus der für $\chi \rightarrow 0$ die paramagnetische Curie-Temperatur T_c^p extrapoliert werden kann.

- Im **kritischen Bereich** des Phasenübergangs $T \approx T_c^f$ lassen sich die spontane Magnetisierung und die Suszeptibilität mit einem Potenzgesetz beschreiben. Je nach Temperaturbereich gilt

$$M_s(T) \propto (T - T_c^f)^\beta \quad \text{für } T < T_c^f \quad (2.8)$$

$$M_s(H) \propto H^{\frac{1}{\delta}} \quad \text{für } T = T_c^f \quad (2.9)$$

$$\chi(T) \propto \frac{1}{(T - T_c^f)^\gamma} \quad \text{für } T > T_c^f \quad (2.10)$$

Dabei treten die **kritischen Exponenten** β , δ und γ auf. Diese sind nicht unabhängig voneinander, sondern gehorchen dem Skalengesetz

$$\gamma = \beta(\delta - 1) \quad (2.11)$$

Diese theoretische Beziehung konnte für einige Ferromagnete bereits experimentell bestätigt werden. Die meisten Materialien nehmen dabei die Werte des

Heisenberg-Modells an

$$\gamma = 1,387$$

$$\beta = 0,365$$

$$\delta = 4,803$$

Der kritische Exponent γ ist abhängig von der Temperatur. Dies geht alleine aus den bekannten Werten am Phasenübergang $\gamma = 1,387$ und dem Curie-Weiss-Wert im paramagnetischen Bereich $\gamma = 1$ hervor.

Betrachtet man den Verlauf von γ in Abhängigkeit von der Temperatur, lassen sich verschiedene Ferromagnetika unterscheiden. Für kristallin geordnete Materialien nimmt γ mit steigender Temperatur monoton ab, bis er für $T \gg T_c^f$ den Wert 1 annimmt. Für kristallin ungeordnete und amorphe Materialien weist γ hingegen ein nichtmonotones Verhalten auf und durchläuft ein Maximum, siehe Abb. 2.2.

Abbildung 2.2: Temperaturabhängigkeit des kritischen Exponenten γ für kristallines Ni, geordnetes Ni_3Fe , ungeordnetes FePd und amorphes $Fe_{20}Ni_{56}B_{24}$. Für die beiden ersten, homogenen Stoffe fällt der kritische Exponent $\gamma(T)$ monoton ab, für kristallin ungeordnete oder amorphe, also inhomogene Magnete durchläuft er ein Maximum. Aus [KL 92].

Das Verhalten kann mit einer temperaturabhängigen *Kohärenzlänge* im Rahmen einer erweiterten Molekularfeldtheorie erklärt werden. Die Kohärenzlänge beschreibt die Fluktuation von großen Spinclustern und ist damit ein Maß für die Reichweite der Spinkopplung. Die Stärke der Spinkopplung ist abhängig von der Homogenität der Materialien.

Die Austauschintegrale sind extrem sensibel auf die räumliche Struktur der Elektronen, insbesondere auf die Abstände der Atome⁵.

Ungeordnete oder gar amorphe Substanzen sind sehr inhomogen, die strukturellen Fluktuationen sind groß.

Für hohe Temperaturen ist die Kohärenzlänge klein, in der Größenordnung der atomaren Abstände. Jedes atomare magnetische Moment führt seine thermischen Richtungsfluktuationen im äußeren Feld unabhängig von den benachbarten Momenten aus. Dies entspricht der Situation im Paramagnetismus, sodaß $\gamma = 1$ gilt.

Mit fallender Temperatur wächst die Kohärenzlänge an. Erreicht sie eine Größe, in der die charakteristischen strukturellen Fluktuationen Einfluß nehmen, weist $\gamma(T)$ ein Maximum auf. Die Sensibilität der Suszeptibilität χ in Bezug auf die Temperatur ist hier am größten.

In der Umgebung des Phasenübergangs wird die Kohärenzlänge schließlich so groß, daß über räumliche Inhomogenitäten gemittelt wird und sie damit keine Rolle mehr spielen. Der kritische Exponent $\gamma(T)$ erreicht den Heisenberg-Wert $\gamma \approx \frac{4}{3}$ [FHK+ 83].

In kristallin geordneten Ferromagnetika besteht, abgesehen von einigen Fehlbesetzung des Gitters, eine perfekte periodische Struktur. Der Einfluß räumlicher Gegebenheit entfällt. Der kritische Exponent γ zeigt ein monotonen Verhalten.

2.1.4 Kink-Point-Effekt

In einer ferromagnetische Substanz richten sich die Spins so aus, daß ein Zustand minimaler Energie erreicht wird. Um die Energie des Streufeldes zu verringern, entstehen Domänen mit unterschiedlicher magnetischer Vorzugsrichtung. Wird ein äußeres Magnetfeld H_a angelegt, gilt [RK 67]

$$H_a = H_i + N \cdot \varrho \cdot M \quad (2.12)$$

und damit für einen idealen Weichmagneten mit $H_i = 0$

$$H_a = N \cdot \varrho \cdot M \quad (2.13)$$

mit: H_a : äußeres Magnetfeld
 H_i : inneres Magnetfeld
 N : Entmagnetisierungsfaktor
(für eine Kugel $N = \frac{4}{3}\pi$)
 ϱ : Dichte
 M : Magnetisierung

⁵Dies ist der Grund, warum nur wenige Stoffe Ferromagnetismus zeigen.

Die Vorzugsrichtung der Domänen wird dahingegen verändert, daß das äußere Feld kompensiert wird. Glg. 2.13 gilt im ferromagnetischen Bereich, solange die durch das äußere Feld bestimmte Magnetisierung M kleiner ist, als die bei der entsprechenden Temperatur maximalen spontanen Magnetisierung M_s . In diesem Bereich ist die über das Streufeld bestimmte Magnetisierung in Bezug auf die Temperatur konstant. Oberhalb der Temperatur, bei der $M(T) = M_s(T)$ wird, knickt die Magnetisierung stark ab. Dieses Abknicken wird **Kink-Point-Effekt** genannt [KFD+ 79].

2.2 Spezifische Wärme am Phasenübergang

Ein thermodynamisches System kann durch eine beliebige Zustandsgröße, z.B. die Entropie, die freie Energie oder – mit gewissen Einschränkungen – durch das chemische Potential beschrieben werden. Bei Änderung einer Zustandsvariablen betrachtet man gewöhnlich die damit verbundene Änderung der Entropie, ausgedrückt durch die partielle Ableitung. Eine spezielle partielle Ableitung ist die spezifische Wärmekapazität. Diese gibt das Verhältnis von zugeführter Energie ΔW und Temperaturänderung ΔT an

$$\Delta W = c_p(T) \Delta T \quad (2.14)$$

mit: ΔW : zugeführte Energie
 c_p : spezifische Wärmekapazität in $\frac{J}{gK}$,
bei konstantem Druck
 ΔT : Temperaturänderung der Probe

Werden alle anderen Zustandsvariablen, z.B. Druck, Stoffmenge und Magnetfeld, festgehalten, gilt

$$c_p = \frac{T}{N} \frac{\delta S(T, P, N, \vec{B})}{\delta T} \quad (2.15)$$

mit: c_p : spezifische Wärmekapazität
 T : Temperatur
 N : Stoffmenge
 S : Entropie
 P : Druck
 \vec{B} : magnetische Induktion

Neben der Suszeptibilität und der spontanen Magnetisierung ist das Verhalten der spezifischen Wärmekapazität ein weiteres charakteristisches Merkmal am ferromagnetischen Phasenübergang. Sie weist bei der ferromagnetischen Curie-Temperatur ein Maximum auf, das auf den magnetischen Beitrag zurückzuführen ist. Daraus folgt, daß es sich nach der Einteilung Ehrenfest's um einen Phasenübergang zweiter Ordnung handelt.

Mit Hilfe von kalorimetrischen Messungen ist es daher möglich, den ferromagnetischen Phasenübergang nachzuweisen und die Curie-Temperatur T_c^f zu bestimmen.

2.3 Unterkühlte Metallschmelzen

2.3.1 Phasenübergang flüssig–fest

Die Bezeichnung Schmelztemperatur legt nahe, daß bei dieser Temperatur der Phasenübergang flüssig–fest stattfindet. Unterhalb des Schmelzpunktes ist die feste Phase stabil, oberhalb die flüssige. Geeignete thermodynamische Größen dies zu beschreiben sind die Gibbssche freie Enthalpie G , oder das daraus abgeleitete chemische Potential μ . Beide werden durch die Zustandsgrößen Druck und Temperatur bestimmt

$$G(P, T, N) = U(S, V, N) + PV - TS = N \cdot \mu(P, T) \quad (2.16)$$

mit: G : Gibbssche freie Enthalpie
 P : Druck
 T : Temperatur
 N : Stoffmenge
 U : innere Energie
 V : Volumen
 S : Entropie
 μ : chemisches Potential

Ein System ist dann stabil, wenn es sich in seinem thermodynamischen Gleichgewicht befindet. In diesem Fall nimmt die Gibbssche freie Enthalpie ein Minimum an.

Betrachtet man zwei unterschiedliche Phasen, z.B. flüssig und fest, mit den beiden freien Enthalpien G_l und G_s , so gilt für den Schmelzpunkt T_m : $G_l = G_s = G_{\text{minimum}}$.⁶

In den anderen Temperaturbereichen existiert stets eine Differenz der freien Enthalpien $\Delta G = G_l - G_s \neq 0$. Diese wird als treibende Kraft der Phasenumwandlung betrachtet. Je größer die Differenz, um so stärker ist das Bestreben des Systems, den stabilen Zustand zu erreichen, siehe Abb. 2.3.

Erstarrt eine unterkühlte Metallschmelze, breitet sich die Kristallisationsfront mit einer Geschwindigkeit von bis zu $88 \frac{m}{s}$ aus [Wil 88]. Die dabei freiwerdende freie Enthalpie heizt die Probe für wenige Millisekunden auf; dies wird als Rekaleszenzblitz beobachtet.

Der Kristallisation steht die *Aktivierungsenergie* entgegen. Sie muß aufgebracht werden, bevor der Phasenübergang stattfindet. Damit ist es möglich, Stoffe unterhalb ihrer Schmelztemperatur in einem metastabilen Zustand flüssig zu halten; man spricht von einer unterkühlten Schmelze.

⁶Die Indizes l und s stehen für die englischen Begriffe liquid und solid, m steht für meltingpoint.

Abbildung 2.3: *Temperaturabhängigkeit der Gibbsschen freien Enthalpie der festen (sol) und flüssigen (liq) Phase eines Metalls. Unterhalb der Schmelztemperatur T_m ist G_s minimal und damit der feste Zustand thermodynamisch stabil. Bei der um ΔT unterkühlte Schmelze tritt die Enthalpiedifferenz ΔG als treibende Kraft für die Phasenumwandlung auf.*

2.3.2 Keimbildung

Die Überwindung der Aktivierungsbarriere wird durch das Auftreten von Keimen in der Schmelze begünstigt. Die Keimbildung ist daher der entscheidende Faktor für das Einsetzen des Erstarrungsvorganges [VW 26, BD 35, TF 49].

Man unterscheidet **homogene Keimbildung**, an der nur Atome aus der Schmelze beteiligt sind, und **heterogene Keimbildung**, die auf Fremdpartikel zurückzuführen ist.

Im homogenen Fall handelt es sich bei den Keimen um eine zufällige Anordnung von Atomen aus der Schmelze, sog. Clustern, die eine dem kristallinen Zustand ähnliche Struktur besitzen. Wegen der endlichen Grenzflächenenergie zur Umgebung wachsen sie nicht beliebig an, sondern nur, wenn sie eine bestimmte kritische Größe überschritten haben. Diese ist u.a. abhängig von der Differenz der freien Enthalpie und damit von der Temperatur. Bei einer Unterkühlung von 350 K liegt die kritische Größe bei etwa 1000 Atomen [Pla 97].

Für die heterogene Keimbildung sind hauptsächlich Verunreinigungen, d.h. Fremdatome auf der Oberfläche einer Probe verantwortlich, die als Katalysator für die Kristallisation dienen [Tur 52]. Dabei kann es sich z.B. um Tigelwände oder Metalloxide auf der Oberfläche handeln.

2.3.3 Das System $Co_{80}Pd_{20}$

In den letzten Abschnitten war für den Übergang flüssig–fest stets von einer Schmelztemperatur die Rede. Für ein Element z.B. Kobalt, kann dieser Punkt exakt bestimmt werden. In Legierungen tritt dagegen für einen kleinen Temperaturbereich ein Koexistenzbereich fest–flüssig auf. Dieser wird durch *Solidustemperatur* und *Liquidustemperatur* begrenzt.

Unterhalb der Solidustemperatur ist die Legierung im Allgemeinen fest, sie stellt den Beginn des Schmelzprozesses dar. Mit Erreichen der Liquidustemperatur ist der Schmelzvorgang abgeschlossen, die gesamte Legierung ist flüssig. Damit ist die Liquidustemperatur die für Unterkühlungsexperimente relevante Bezugsgröße.

In einer binären Legierung, bestehend aus den beiden Komponenten A und B, kann die Situation durch eine zusätzliche Zustandsgröße in der Gibbsschen freien Enthalpie beschrieben werden [Kop 89]

$$G(T, P, N) \longrightarrow G(T, P, N, x_B)$$

mit: x_B : Stoffmengengehalt der Komponente B

Das in dieser Arbeit verwendete CoPd-System zeigt ebenfalls einen solchen Zwischenphasenbereich. Es zeichnet sich dabei durch vollständige Mischbarkeit aus, damit kann es im unterkühlten Zustand nicht zur Ausbildung fester Randphasen kommen. Die Gefahr, den Magnetismus dieser Randphasen in der Schmelze zu messen, tritt nicht auf. Darüberhinaus weist diese Legierung für Temperaturen oberhalb 600°C eine kubisch flächenzentrierte Struktur (fcc) auf, d.h. eine minimale Volumen- und Strukturdifferenz zwischen flüssiger und fester Phase [Han 58, Bak 92].

Das Konzentrationsverhältnis $Co_{80}Pd_{20}$ wurde schließlich gewählt, da bei dieser Zusammensetzung die Temperaturdifferenz zwischen Liquidustemperatur ($T_l = 1337^\circ\text{C}$) und ferromagnetischer Curie-Temperatur der festen Phase ($T_c^f(s) = 1000^\circ\text{C}$ [Bak 92]) minimal ist, $\Delta T = T_l - T_c^f(s) \approx 337^\circ\text{C}$, siehe Abb. 2.4. Die Anforderungen an die Unterkühlung werden damit realisierbar.

2.4 Elektromagnetische Levitation

Als der limitierende Faktor bei der Unterkühlung von Metallschmelzen hat sich die heterogene Keimbildung herausgestellt. Insbesondere Tigelwände sind häufig Katalysatoren bei der ungewollten Kristallisation. Um tiefe Unterkühlungen zu erreichen, bietet sich daher das behälterlose Verfahren der elektromagnetischen Levitation an [SW 64].

Eine elektrisch leitende Probe befindet sich in einer von Wechselstrom durchflossene Spule. Die alternierenden Magnetfelder der Spule induzieren dabei

Abbildung 2.4: Phasendiagramm des Legierungssystems Kobalt-Palladium in Abhängigkeit von Temperatur und Stoffmengengehalt. Die durchgezogene Linie im oberen Bereich zeigt den Verlauf der Liquidustemperatur T_l , die gestrichelte die Solidustemperatur. Mit L ist der Bereich der stabilen flüssigen Phase markiert. Im unteren Teil ist die ferromagnetische Curie-Temperatur der festen Phase strichpunktiert dargestellt. Bei 20 Atomprozent Palladium (Doppelpfeil) weist der Abstand zwischen T_l und $T_c^f(s)$ ein Minimum auf. Das System ist über den gesamten Konzentrationsbereich vollständig mischbar und oberhalb 600°C kubisch flächenzentriert. Aus [Bak 92].

Wirbelströme bis in die Skintiefe der Probe. Diese wiederum verursachen ein magnetisches Moment, welches entsprechend der Lenzschen Regel seiner Ursache – dem Feld der Spule – entgegengesetzt ist. Es resultiert eine Kraft, die die Probe in Bereiche mit geringerer Magnetfeldstärke treibt. Bei einer geeigneten Geometrie der Spule und Frequenz des Feldes kann diese *Levitationskraft* die Schwerkraft vollständig kompensieren, die Probe schwebt⁷, siehe Abb. 2.5.

Da sich die Wirbelströme wegen des Ohmschen Widerstandes nicht verlustfrei bewegen können, kann ein Teil der eingestrahnten Leistung nicht zur Levitation genutzt werden; statt dessen wird die Probe erhitzt.

⁷Dieses Verhalten zeigt eine große Ähnlichkeit zu dem Meißner-Ochsenfeld-Effekt der Supraleiter in der idealen diamagnetischen Phase, daher spricht man von diamagnetischem Schweben.

Abbildung 2.5: Verlauf von Magnetfeld (durchgezogene Linie) und Feldgradient (punktierte Linie) in einer typischen, konisch geformten Levitationsspule. Die zwei zusätzlichen Außenwicklungen und die beiden Gegenwicklungen erhöhen den Feldgradienten und sorgen damit für eine stabile Schwebeposition der Probe zwischen dem unteren Spulenkörper und den oberen Gegenwicklungen. Siehe z.B. [Eck 92].

Levitationskraft F_L und Leistungsaufnahme P_L einer metallischen Probe in einem magnetischen Wechselfeld \vec{H} sind gegeben durch [FJ 65]

$$F_L \propto G(x)r^3(\vec{H} \cdot \vec{\nabla})\vec{H} \quad (2.17)$$

$$P_L \propto F(x)r\varrho(T)\vec{H}^2 \quad (2.18)$$

mit:	F_L	: Levitationskraft
	P_L	: Leistungsaufnahme
	r	: Radius der Probe
	$\varrho(T)$: spezifischer elektrischer Widerstand, temperaturabhängig
	$G(x), F(x)$: Korrekturfunktionen
	x	$= \frac{r}{\delta}$
	δ	$= \frac{1}{\sqrt{\pi f \mu_0 \sigma}}$: Skintiefe
	f	: Frequenz
	μ_0	: Induktionskonstante
	σ	: elektrische Leitfähigkeit

Die beiden Korrekturfunktionen $G(x)$ und $F(x)$ geben dabei die Abhängigkeit von der Frequenz des Wechselfeldes an, siehe Abb. 2.6. Sie legt fest, welche Frequenz bei welcher Probengröße zu stabilem Schweben führt; je kleiner die Proben, um so höhere Frequenzen müssen verwendet werden.

Abbildung 2.6: *Abhängigkeit der Korrekturfunktionen $G(x)$ und $F(x)$ von $x = \frac{r}{\delta}$, dem Quotienten aus Probenradius und Skintiefe. Die Korrekturfunktion der Levitationskraft $G(x)$ zeigt ein Sättigungsverhalten. Die der Leistungsaufnahme $F(x)$ einen linearen Verlauf.*

Wird die elektromagnetische Levitation, wie in dieser Arbeit, benutzt, um Messungen an tief unterkühlten Metallschmelzen im Bereich des magnetischen Phasenübergangs durchzuführen, tritt ein prinzipielles Problem auf.

Nähert sich die Proben­temperatur dem Curie-Punkt, entstehen in der Probe kollektive Spinfluktuationen. Diese „ferromagnetischen Cluster“ werden in das inhomogene Magnetfeld der Levitationsspule hineingezogen. Damit bewegt sich die Probe nach unten, in den Bereich größerer Magnetfeldstärke. Dort nimmt jedoch, neben der Kraft auf die Probe, die Heizleistung zu; die Proben­temperatur steigt und damit zerfallen die ferromagnetischen Cluster. Die Probe wird von der Levitationskraft zurück in Bereiche kleinerer Feldstärke (nach oben) gezogen. Dabei wird die Gleichgewichtsposition überschritten. Die Probe kühlt sich soweit ab, daß größere kollektive Spinfluktuationen entstehen und damit erneut eine Kraft in Richtung des inhomogenen Feldes resultiert. Es kommt zu einer Oszillation in vertikaler Richtung, mit einer Schwingungsdauer von ca. 25 Hz (bei einer Probengröße von 1 mm und der verwendeten Spulengeometrie, siehe Abb. 3.2).

Der gleiche Effekt tritt auch in der horizontalen Ebene auf. Der Feldgradient, und damit die wirkenden Kräfte, sind jedoch geringer; die Schwingungsfrequenz liegt bei ca. 5 Hz. Im Normalfall dominiert daher die vertikale Probenbewegung.

2.5 Wechselwirkung von Neutronen mit Materie

Um den Magnetismus in Materie zu untersuchen, haben sich Streuexperimente mit Neutronen als Standardmethode durchgesetzt. Sie besitzen eine große Sensibilität in Bezug auf die lokale Struktur von magnetischen Ordnungsphänomenen. Es lassen sich kollektive Anregungen des Spinsystems ebenso untersuchen, wie die zeitliche und räumliche Entwicklung der kritischen Fluktuationen des Spinsystems bei Annäherung an den magnetischen Phasenübergang.

Neutronen besitzen aufgrund ihrer inneren Struktur einen Spin und damit verbunden ein magnetisches Dipolmoment

$$\mu_n = g \cdot \mu_k = -1,91 \cdot \mu_k \quad (2.19)$$

mit:	g	: gyromagnetisches Verhältnis
	$\mu_k = \frac{e\hbar}{2m_p c}$: Kernmagneton
	e	: Elementarladung
	\hbar	: Plancksches Wirkungsquantum
	m_p	: Protonmasse
	c	: Lichtgeschwindigkeit

Sie können daher an magnetischen Feldern gestreut werden. Diese sind u.a. in Materialien mit einer magnetischen Ordnung vorhanden und auf die magnetischen Momente der Elektronenspins oder der Bahnmomente der Elektronen zurückzuführen.

Aufgrund der starken Wechselwirkung werden Neutronen außerdem an den Kernen der Atome gestreut. Die Stärke der Wechselwirkung an magnetischen Strukturen und an den Kernen ist für kalte und thermische Neutronen in derselben Größenordnung.

Verwendet man spinpolarisierte Neutronen, lassen sich diese beiden Effekte unterscheiden. Bei der Streuung an magnetischen Strukturen werden die Neutronen depolarisiert. Die Kernstreuung hat dagegen keinen Einfluß auf die Spinrichtung [SC 93].

Das Verhalten des Neutronenspins in einem magnetischen Feld kann in guter Näherung als klassische Kreisbewegung interpretiert werden. Auf das magnetische Moment des Neutrons wirkt in einem Magnetfeld ein Drehmoment, welches den Spin in eine Präzessionsbewegung um die Magnetfeldachse versetzt. Die Drehbewegung erfolgt mit der Larmorfrequenz ω_l .

Für einen monoenergetischen, polarisierten Neutronenstrahl ergibt sich damit die Möglichkeit, mit einem geeigneten Magnetfeld die Spinrichtung um 180° zu drehen. Dies wird in sog. Spinflippern genutzt.

Kapitel 3

Experimenteller Aufbau

Um die Ziele dieser Arbeit zu erreichen, werden vier Anforderungen an den experimentellen Aufbau gestellt. Erstens, die verwendeten $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$ -Proben sollen sich reproduzierbar möglichst nahe an ihre Curie-Temperatur unterkühlen lassen. Um dies zu erreichen wurde die HF-Levitationsanlage mit einem UHV¹-Rezipienten kombiniert und eine Probengröße von 1 mm Durchmesser gewählt. Zweitens, alle Informationen über die Probe müssen berührungsfrei erlangt werden, da es ansonsten zu einer sofortigen Kristallisation der Probe kommen würde. Die Temperatur wird daher pyrometrisch bestimmt, die Magnetisierung mittels einer modifizierten Faraday-Waage gemessen, die Probenposition über ein Linsensystem optisch erfaßt und mit Hilfe eines geregelten Elektromagneten stabilisiert. Das Verhalten der Probe wird zusätzlich über ein Umlenkprisma mit einer Videokamera beobachtet und nach Bedarf aufgezeichnet. Drittens, die Anlage darf keine magnetisierbaren Bauteile enthalten, da diese die Messung der magnetischen Effekte der Probe verfälschen könnten. Viertens, die Anlage muß in Bezug auf Umbauten möglichst flexibel sein. Dies wird, neben der Verwendung von Standardbauteilen, durch ein System unterschiedlicher Einschübe in den UHV-Rezipienten erreicht.

Den prinzipiellen Aufbau zeigt Abb. 3.1

Teilweise wurde in diesem Kapitel auf allzu genaue Bezeichnungen und Maßangaben mit Blick auf eine bessere Verständlichkeit des Textes verzichtet. Alle relevanten Größen sind im Anhang zusammengestellt.

3.1 HF-Levitationsanlage

Es hat sich gezeigt, daß der Erfolg einer tiefen Unterkühlung sehr empfindlich von der Reinheit der Atmosphäre abhängt, in der die Probe prozessiert wird. In dieser Arbeit wurde daher eine Mikrolevitationsanlage in einen **UHV-Rezipienten** eingebaut.

¹UltraHochVakuum, d.h. $p < 10^{-6}$ mbar.

Abbildung 3.1: *Prinzipieller Aufbau der HF-Levitationsanlage. Sie besteht im wesentlichen aus dem HF-Generator, dem HF-Verstärker und dem Induktor zur Impedanzanpassung. Die Probe wird innerhalb des UHV-Doppelkreuzstückes in einer H_2 -Atmosphäre levitiert und kann mit Hilfe einer Düse von unten mit Wasserstoffgas angeblasen und damit gekühlt werden. Das Pyrometer oberhalb des Rezipienten mißt die Temperatur. Auf den HF-Zuleitungen ist das Umlenkprisma befestigt, welches es gestattet, das Verhalten der Probe mit der Videokamera zu beobachten. Die drei freien Flansche des Doppelkreuzstückes können variabel in Anspruch genommen werden. (Spule und Probe im Inneren des Rezipienten sind in Abb. 3.2 vergrößert dargestellt.)*

Bei dem UHV-Bauteil handelt es sich um ein CF-100-Doppelkreuzstück aus VA-Edelstahl. Auf diese Weise kann mit einer Turbopumpe ein Enddruck von $< 10^{-6}$ mbar erreicht werden. Gemessen wird der Druck mit einem Ionisationsvacuummeter, das im unteren Teil des Rezipienten angebracht ist. Die HF-Zuleitungen werden durch ein Glasfenster an einem seitlichen Flansch geführt und sind in der Länge so konzipiert, daß die daran anschließende Spule in der Mitte des Rezipienten angebracht werden kann.

Die reduzierende Wirkung von **Wasserstoff** auf Metalloxide an der Oberfläche der Probe, die als Kristallisationskeime unerwünscht sind, hat sich als unabdingbar erwiesen [Pla 97]. Der Wasserstoff nimmt ansonsten keinen Einfluß auf das Verhalten der Probe [BHM+ 96]. Es wird daher eine reine H_2 -Atmosphäre mit einem Druck von ca. 2 bar innerhalb des Rezipienten erzeugt. Der Gasdruck kann darüberhinaus, während des Betriebs der Anlage, mit einem elektrisch gesteuerten Einlaßventil an der Unterseite des Doppelkreuzstückes und einem Auslaßventil an der Oberseite variiert werden. Mit dem Einlaßventil besteht weiterhin die Möglichkeit, die Probe mittels einer Glasdüse von unten mit Wasserstoff anzublasen und auf diese Weise zu kühlen. Die Reinheit des Wasserstoffs ist vom Hersteller zu 99,9999 % angegeben. Zusätzlich wird eine Oxisorbpatrone verwendet.

In Kapitel 2.4 wurde gezeigt, daß die ideale **Levitationsfrequenz** abhängig von der Größe der Probe ist. Bei den hier verwendeten Proben mit einem Durchmesser von ca. 1 mm hat sich im Experiment eine Frequenz von 18 MHz als optimal herausgestellt. Sie liegt damit im Kurzwellenband.

Das HF-Signal wird von einem **Meßsender** mit einer Frequenzabweichung von $< 0,1\%$ und einer Amplitudenstabilität von $> 99\%$ erzeugt. Das Gerät gestattet es, die Ausgangsamplitude wahlweise mit einem internen oder externen Signal zu modulieren. Für die interne Modulation stehen Sinus-, Rechteck- und Dreieckssignale einstellbarer Frequenz und Amplitude zur Verfügung. Das Signal wird mit einem linearen **Leistungsverstärker** verstärkt. Mit einer Nennleistung von 2,5 kW an $50\ \Omega$ wird im Betrieb bei 18 MHz eine Maximalleistung von 1,5 kW erreicht.

Der Verstärker ist mit der Levitationsspule induktiv gekoppelt. Aufgebaut ist der **Induktor** aus einer Primärspule (22 Windungen) und einem Schwingkreis, bestehend aus Sekundärspule (1,5 Windungen) und einem Jennings-Hochvakuum-Kondensator. Um den Schwingkreis an die Ausgangsimpedanz ($50\ \Omega$) anzupassen und damit die Reflexion des Signals zu minimieren, kann er vermöge der variablen Kapazität sowie einer Änderung des Windungszahlverhältnisses von Primär- und Sekundärspule in Resonanz gebracht werden. Um eine unerwünschte Ankopplung anderer Induktivitäten, z.B. elektronischer Bauteile, Schraubenschlüssel etc., zu vermeiden, ist der gesamte Induktor von einer 2 mm-Kupferabschirmung umgeben. Isolierende Befesti-

ungen sind dabei aus Teflon² gefertigt. Um die entstehende Verlustwärme in den HF-führenden Teilen durch Kühlwasser abführen zu können, sind alle Leitungen aus Kupferrohr hergestellt.

Die **Levitationsspule** wird aus sauerstofffreiem Kupferkapillarrohr mit einem Außendurchmesser von 0,6 mm und einer Wandstärke von 0,12 mm gewickelt. Nach mehrjähriger Entwicklung hat sich das hier verwendete Spulendesign als optimal herauskristallisiert, siehe Abb. 3.2.

Abbildung 3.2: Schema des aktuellen Spulendesigns mit Probe. Der untere Konus aus 4 Wicklungen wird von 3 Außenwicklungen umschlossen, die zusammen mit den oberen drei Gegenwicklungen für einen hohen Feldgradienten und damit eine hohe Tragekraft sorgen. Der Abstand zwischen oberem und unterem Spulenkörper läßt sich gegebenenfalls bis auf ca. 0,8mm erweitern, dies spielt bei den Experimenten mit Neutronen eine wichtige Rolle.

Der konisch geformte, untere Spulenkörper erzeugt, zusammen mit den drei zusätzliche Außenwicklungen und den drei Gegenwicklungen oben, einen Feldgradienten. Die daraus resultierende Kraft vermag die Probe auch bei geringer HF-Eingangsleistung zu tragen. Die Probenposition ist über einen weiten HF-Leistungsbereich konstant. Damit hat sich erstmals die Möglichkeit ergeben, die Probe durch Verringerung der HF-Leistung bis zur Curie-Temperatur abzukühlen; bisher war dies nur mittels Gasstrom möglich. Damit stehen zwei unabhängige Methoden zur Temperatursteuerung zur Verfügung Konvektion und Eingangsleistung.

Da jede Spule per Hand gewickelt wird, treten jeweils mehr oder weniger große Abweichungen von der idealen Spulengeometrie auf. Dabei hat sich gezeigt, daß bei einer optimalen Geometrie die Spule zwar sehr gute Schwebeeigenschaften besitzt, die Probe aufgrund zu geringer Feldstärke jedoch nicht mehr genug

²Teflon koppelt im Gegensatz zu anderen Kunststoffen nur schwach an die Hochfrequenz an und heizt sich somit nur geringfügig auf. Für den dielektrischen Verlustfaktor gilt bei 1 MHz $\epsilon = 10^{-4}$.

Leistung aufnimmt, um aufzuschmelzen. Die Abweichungen von der idealen Geometrie erhöhen die Felddichte einseitig auf Kosten des Feldgradienten. Damit steigt die Heizleistung gegenüber der Levitationskraft.

Um eine ausreichende Kühlleistung an der Levitationsspule auch bei hoher HF-Leistung zu gewährleisten, wird der von Thomas Albrecht konstruierte **Druckverstärker** verwendet [Alb 96]. Dieser liefert einen Nenndruck von 70 bar und sorgt so für den benötigten Wasserdurchsatz.

3.2 Temperaturmessung

Als Methode der berührungsfreien Temperaturbestimmung bietet sich ausschließlich die Strahlungspyrometrie an. Dabei wird die Temperatur über die Strahlungsintensität der Probe bestimmt. Für die in diesem Experiment auftretenden Temperaturen bis 1500 °C gilt das Wiensche Strahlungsgesetz. Dieses bezieht sich auf einen Schwarzen Strahler mit der Emissivität $\varepsilon = 1$. Für reale Körper ist jedoch $\varepsilon < 1$. Bei gleicher Temperatur ist die spektrale Strahldichte geringer, das Strahlungsgesetz muß also modifiziert werden. Die wahre Temperatur berechnet sich zu [Lie 76]

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_s} + \frac{\lambda k}{ch} \ln \varepsilon(\lambda, T) \quad (3.1)$$

mit: T : wahre Temperatur
 T_s : Temperatur des Schwarzen Strahlers
 λ : Wellenlänge
 k : Boltzmannkonstante
 c : Lichtgeschwindigkeit
 h : Plancksches Wirkungsquantum
 ε : Emissivität

Die Abhängigkeit der Emissivität von der Temperatur ist dabei ein wichtiger Faktor, aber im Allgemeinen nur ungenügend bekannt. Ein Ausweg ist die Messung zweier eng benachbarter Wellenlängen. Deren Emissivitäten zeigen ein nahezu gleiches Verhalten über einen großen Temperaturbereich, sodaß der Quotient

$$\frac{\varepsilon(\lambda_1, T)}{\varepsilon(\lambda_2, T)} = k$$

als konstant angenommen werden kann. Damit vereinfacht sich Glg. 3.1 zu [Lie 76]

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_s} + k \quad (3.2)$$

Die Pyrometeranzeige T_s kann nun auf die wahre Temperatur T über die Einstellung der Konstanten k an der Pyrometerelektronik kalibriert werden. Zur Kalibration dient eine bekannte Temperatur. Für eine Messung in der flüssigen Phase wird die Liquidustemperatur, für eine Messung in der festen

Phase die Solidustemperatur herangezogen³. Beide sind in einem Temperatur-Zeit-Diagramm beim Aufschmelzen der Probe gut zu bestimmen, da sich dort jeweils die Steigung der Kurve ändert, siehe Abb. 3.8.

Mit dem verwendeten Zweifarbenpyrometer läßt sich auf diese Weise eine absolute Genauigkeit von 5°C bei einem relativen Fehler von $0,1^\circ\text{C}$ erreichen. Das Pyrometer besteht aus einer Meßeinheit mit eingebauter Auswertelektronik und einer externen Optik, die über Lichtleiterkabel mit der Elektronik verbunden ist. Mit den beiden Wellenlängen $\lambda_1 = 950\text{ nm}$ und $\lambda_2 = 1050\text{ nm}$ wird ein Meßbereich von $750^\circ\text{C} - 1500^\circ\text{C}$ abgedeckt. Es kann wahlweise die Temperatur oder die integrierte Intensität angezeigt werden. Das Pyrometer besitzt darüberhinaus einen der Temperatur proportionalen Stomausgang von $0 - 20\text{ mA}$, und einen Spannungsausgang $0 - 2\text{ V}$, der der addierten Intensität der Strahlung bei beiden Wellenlängen entspricht.

Die Optik hat einen Meßfleck von $0,8\text{ mm}$ in einer Entfernung von 200 mm . Sie ist oberhalb des Quartzfensters des Rezipienten auf einem x-y-Verschiebetisch befestigt. Um direkt auf die Probe zu fokussieren, wird zunächst eine grobe Einstellung mit Hilfe des Pilotlichtes⁴ vorgenommen und anschließend anhand des Maximums der addierten Intensität die Feinjustierung durchgeführt.

3.3 Probenpräparation

Die Reinheit des Probenmaterials spielt ebenfalls eine Rolle bei dem Bestreben, eine möglichst tiefe Unterkühlung zu erreichen. Die Ausgangsmetalle Kobalt und Palladium liegen in der Reinheit von $99,997\%$ bzw. $99,99\%$ vor. Um das gewünschte Mischungsverhältnis $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$ und ein Probengewicht von ca. 11 mg zu erzielen, hat es sich als praktisch erwiesen, daß beide Grundstoffe in Drahtform vorliegen. Es besteht sodann ein festes Verhältnis zwischen Drahtlänge und -gewicht. Dabei ist zu beachten, daß sich das Verhältnis $80:20$ auf die Teilchenzahl bezieht. In die Berechnung der Massenverhältnisse geht daher das Atomgewicht⁵ ein, es gilt

$$m_{Pd} = 0,4514 \cdot m_{Co}$$

$m_{Pd,Co}$: Gewicht des Palladium- bzw. Kobaltdrahtes

Die Probe wird in einem Ultraschallbad gereinigt und anschließend gewogen, schließlich wird sie in der Levitationsanlage aufgeschmolzen. Sobald die Metalle zu einer Legierung zusammengeschmolzen sind, nimmt diese aufgrund der Oberflächenspannung eine kugelförmige Gestalt an. Der Durchmesser dieses Flüssigkeitstropfens beträgt etwa 1 mm .

³Am Phasenübergang flüssig-fest ändert sich das Emissionsverhältnis unstetig; k ist an dieser Stelle nicht konstant.

⁴Bei dem Pilotlicht handelt es sich um eine Lichtquelle in der Meßelektronik, die wegen der möglichen Umkehrung des Strahlenganges jenen Bereich beleuchtet, der von dem Pyrometer erfaßt wird.

⁵ $M_{Co} = 58,9 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, $M_{Pd} = 106,4 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$

3.4 Faraday-Waage

Die Magnetisierung der Probe und damit die Suszeptibilität wird berührungsfrei mit einer modifizierten Faraday-Waage gemessen. Para- bzw. ferromagnetische Stoffe erfahren in einem inhomogenen Magnetfeld eine Kraft \vec{F} in Richtung zunehmender Feldstärke. Diese Kraft F ist proportional zur Suszeptibilität χ der Probe; für Feld und Feldgradient in z -Richtung gilt [GB 68]

$$F_z = \chi \cdot V \cdot \frac{1}{\mu_0 \mu_r} \cdot B_z \cdot \frac{\partial B}{\partial z} \quad (3.3)$$

mit: F_z : Kraft in z -Richtung
 χ : Suszeptibilität
 V : Volumen der Probe
 μ_0 : Induktionskonstante
 μ_r : Permeabilität, für Luft $\mu_r \approx 1$
 B_z : Magnetfeld in z -Richtung

Anstatt nun die Kraft an der Probe zu bestimmen, wird entsprechend dem Newtonschen Prinzip *actio = reactio* die Kraft an dem Verursacher des Magnetfeldes gemessen. Dabei handelt es sich um zwei kleine, stabförmige FeNdB-Permanentmagnete, die in einer Magnetisierungsrichtung, gegenüberliegend an einem Ende eines Waagebalkens befestigt sind. Die Inhomogenität des Feldes wird durch zwei abgeschrägte Metallplättchen aus extrem weichmagnetischem Material erzeugt, die zwischen den Magneten angebracht sind⁶, siehe Abb. 3.3.

Bei konstantem Magnetfeld und Feldgradienten ist die Kraft F_z lediglich von der Suszeptibilität abhängig. Diese Konstanz wird erreicht, wenn sich die Waage trotz sensibler Aufhängung nicht auslenkt. Die Nullposition des Waagebalkens wird mit einem Laser kontrolliert, der auf einen Strahlteiler am vorderen Ausleger der Waage fokussiert ist. Der Strahlteiler besteht aus zwei geschliffenen Objektgläsern, die einseitig mit einer $10 \mu\text{m}$ -Aluminiumschicht bedampft und mit dieser Seite zusammengeklebt sind. Je nach Position des Waagebalkens wird der Laserstrahl mehr oder weniger nach oben bzw. unten abgelenkt und trifft mit unterschiedlicher Intensität auf zwei großflächige Photodioden, siehe Abb. 3.4.

Das Differenzsignal der beiden Dioden wird elektronisch verarbeitet und dient zur Steuerung einer Kompensationsspule, die unterhalb einer der beiden Permanentmagnete angebracht ist. Wird die Waage aus ihrer Nullposition gezogen, ändert sich das Intensitätsverhältnis an den beiden Dioden und der Differenzverstärker gibt einen Strom an die Kompensationsspule aus. Dieser Strom erzeugt in der Spule ein Magnetfeld, welches die Kraft F_z auf die Magneten kompensiert und damit die Waage zurück in Nullstellung bringt⁷.

⁶Die FeNdB-Magnete sowie die Metallplättchen, Permalloy 5000, wurden uns freundlicherweise von der Firma VAC Hanau zur Verfügung gestellt.

⁷Die ausgeführten Bewegungen dabei sind $< 30 \mu\text{m}$, für die daraus resultierende Feldschwankung gilt: $\Delta(\mu_0 H) < 30 \mu\text{T}$.

Abbildung 3.3: Vorderer Teil der Waage mit den beiden Permanentmagneten. Das obere Bild zeigt die Ansicht von oben, das untere die Seitenansicht. Die beiden Permanentmagneten sorgen zusammen mit den weichmagnetischen Metallplättchen für ein inhomogenes Magnetfeld am Probenort und damit für eine Kraft auf die Probe. Diese ist durch das Spulenfeld fixiert, sodaß die Kraft entsprechend dem Prinzip *actio = reactio* auf den Waagebalken wirkt und mit der Spule unterhalb des Permanentmagneten kompensiert wird.

Magnetfeld und Feldgradient am Probenort ändern sich, im Rahmen der Meßgenauigkeit, nicht. Der Kompensationsstrom ist somit direkt proportional zur Suszeptibilität der Probe

$$I_{komp} \propto \chi \quad (3.4)$$

Der eigentliche Waagenkörper ist nach dem Prinzip einer Balkenwaage konstruiert und, um eine hohe Empfindlichkeit zu erreichen, aus sehr leichten Materialien aufgebaut, siehe Abb. 3.5. Sein Gesamtgewicht liegt bei 75 g. Der Waagebalken besteht aus Kohlefaserrohr, die Halterungen aus Aluminium und die Spannbandaufhängung aus 20 μm Kaptonfolie. Am hinteren Ende ist ein verschiebbares Bleigewicht für die Grob- und zwei Schrauben für die Feineinstellung der Gleichgewichtsposition der Waage montiert. Zwei zusätzliche, vertikal angebrachte Schrauben ermöglichen eine Hebung bzw. Senkung des Schwerpunktes und damit eine Veränderung der Schwingungsdauer. (Die Schwingungsdauer wurde zu $\tau \approx 7 s$ eingestellt.)

Abbildung 3.4: *Schematischer Aufbau des Strahlteilers. Der Laser ist auf die Mitte des Strahteilers fokussiert, sodaß im Gleichgewichtsfall beide Photodioden die gleiche Intensität erfahren. Bewegt sich der Waagebalken, trifft der Laserstrahl stärker auf die obere oder untere Seite des Strahlteilers und das Intensitätsverhältnis der Dioden ändert sich.*

Die Waage kann mit Hilfe eines Dreibeins in geringem Maße vertikal gehoben bzw. abgesenkt werden. Die abgeschrägte Form der weichmagnetischen Bleche bedingt dabei eine kleine Änderung der Magnetfeldstärke am Probenort. Auf diese Weise konnte die Suszeptibilität bei verschieden starkem äußeren Magnetfeld gemessen werden. Zur Abschirmung von HF-Einflüssen und Luftbewegungen ist die gesamte Waage inkl. Regelelektronik in ein Aluminiumgehäuse eingebaut.

Die Waage erreicht eine Genauigkeit von $5,6 \frac{mA}{\mu N}$ ($\approx 0,56 \frac{mA}{mg}$).

3.5 Vertikale Probenstabilisierung

Im Laufe der Experimente hat der Einsatz des UHV-Rezipienten alle Erwartungen erfüllt. Die Unterkühlbarkeit wurde nur selten durch eine frühzeitige Kristallisation der Probe begrenzt. Es war im Gegenteil teilweise nur schwer möglich, eine für die Temperaturkalibrierung notwendige Rekaleszens zu erreichen. Trotzdem ließen sich die Proben nicht beliebig weit unterkühlen. Mit Annäherung an die Curie-Temperatur begannen sie, unruhig zu schweben, eine Folge der in Kapitel 2.4 beschriebenen Spinfuktuationen. Eine weitere Temperatursenkung war in diesem Fall nicht möglich.

Es wurde aus diesem Grund eine Probenstabilisierung, bestehend aus einer Beobachtungseinheit, einer Regelelektronik und einem Elektromagneten aufgebaut, siehe Abb. 3.6.

Die erste Komponente der **Beobachtungseinheit** ist eine Linse mit einer Brennweite von 25 mm, die so in unmittelbare Nähe der Levitationspule angebracht ist, daß die Probe sich im Brennpunkt befindet. Der Strahlengang hinter der Linse kann dann als parallel angenommen werden. Auf diese Weise

Abbildung 3.5: *Aufbau der automatisch abgleichenden Faraday-Waage. Blick von der Seite. Der linke Teil entspricht Abb. 3.3, der rechte zeigt die Aufhängung der Waage und die verschiedenen Einstellmöglichkeiten, um die Waage auszutariieren.*

wird ein möglichst kleiner Verlust der Strahlungsintensität bewirkt. Eine zweite Linse, die wegen des parallelen Strahls in „beliebiger“ Entfernung aufgestellt werden kann, bildet die Probe auf eine Zweifelderdiode⁸ ab. Ähnlich dem Vorgehen bei der automatisch abgleichenden Faraday-Waage, wird die Intensitätsdifferenz der beiden Diodenbereiche dazu benutzt, den Strom in einem Elektromagneten zu steuern.

Die **Regelung** erfolgt über einen PC mit eingebauter AD/DA-Karte mit einer Samplefrequenz von 1 kHz. Der AD-Ausgang steuert das Netzgerät für den **Elektromagneten**. Dieser ist in Pfannkuchen-Technik drehsymmetrisch aufgebaut und in sehr geringem Abstand zum oberen Spulenrand und damit zur Probe angebracht. Er besitzt in seinem Zentrum eine 4 mm Bohrung, um die Temperaturbestimmung mit Hilfe des Pyrometers auch weiterhin von oberhalb des Rezipienten zu gewährleisten.

Mit einem Strom von 2 A läßt sich ein maximales Magnetfeld von $\mu_0 H = 30 \text{ mT}$ bei einem Feldgradienten von $5 \frac{\text{mT}}{\text{mm}}$ erzeugen. Dieses Magnetfeld gleicht die Inhomogenität des Spulenfeldes aus und verhindert damit, daß die Probe aufgrund ihres magnetischen Momentes in andere Feldbereiche gezogen und damit bewegt wird.

⁸Es handelt sich eigentlich um eine Vierfelderdiode, die horizontalliegenden Felder wurden jedoch parallel geschaltet, sodaß in vertikaler Richtung eine Zweifelderdiode zustande kam.

Abbildung 3.6: *Aufbau der Probenstabilisierung. Die Position der Probe wird mit Hilfe der beiden Linsen auf die Photodioden abgebildet. Je nach vertikaler Lage der Probe kommt es zu einem Intensitätsunterschied zwischen den beiden Dioden. Dieser wird zur Regelung genutzt. Der Magnet erzeugt ein starkes inhomogenes Feld am Probenort. Die Regelung dämpft die Schwingungen der Probe und ermöglicht ein stabiles Schweben.*

Das System hat sich gut bewährt. Es wird daher in Zukunft auch eine horizontale Probenstabilisierung aufgebaut werden.

3.6 Neutronen-Flugzeitspektrometer D7

Die Experimente mit polarsierten Neutronen wurden am Institut Laue-Langevin (ILL) in Genoble, am Flugzeitspektrometer D7 durchgeführt⁹. Die Levitationsanlage mußte für diesen Zweck nur geringfügig modifiziert werden.

Aus dem Primärstrahl kalter Neutronen ($E_{kin} \approx 3,5 \text{ meV}$), die der Forschungsreaktor des Instituts zur Verfügung stellt, wird über ein System von Monochromatoren ein Teil der Neutronen ausgekoppelt und trifft danach auf einen Polarisator. Dabei handelt es sich um einen „Supermirror“¹⁰, der die Neutronen zu 99 % polarisiert; die Flußdichte beträgt ca. $10^6 \frac{\text{Neutronen}}{\text{s}\cdot\text{cm}^2}$. Mit Hilfe eines Spinflippers, einem homogenes Magnetfeld, welches die monoenergetischen Neutronen durchlaufen, kann die Spinrichtung um 180° gedreht werden. Mehrere Kollimatoren aus Bor-Carbit und Bor-Nitrit blenden den ankommenden Strahl mit einem Durchmesser von ca. 6 cm auf den Probendurchmesser von 1 mm ab. Damit wird erreicht, daß die Neutronen nur in der Probe gestreut werden und nicht an anderen Aufbauten, z.B. an den Kupferrohren der Spule

⁹Die Möglichkeit der Flugzeitmessung wurde dabei nicht in Anspruch genommen.

¹⁰Ein Supermirror besteht aus mehreren, abwechselnd magnetischen und nicht magnetischen Schichten. Je nach Magnetfeld und Dicke der Schichten werden nur Neutronen mit einem bestimmten Spin entsprechend der Bragg-Bedingung gestreut, die anderen werden absorbiert.

oder am Aluminium des Rezipienten. Um die Streuung am Wasserstoff, der Atmosphäre innerhalb des Rezipienten, so gering wie möglich zu halten, sind der Ein- und Austritt des Strahls mit je einem Aluminiumeinschub bis auf einen Abstand von 8 mm an die Probe herangeführt. Vor den ^3He -Detektoren sind ebenfalls Supermirrors aufgestellt, sodaß der Polarisationsgrad analysiert werden kann.

Abb.3.7 zeigt die prinzipiellen Gegebenheiten am Flugzeitspektrometer D7.

Abbildung 3.7: Aufbau am Flugzeitspektrometers D7. Der Levitationsrezipient ist zusammen mit dem Induktor und verschiedenen Beobachtungseinheiten innerhalb des Spektrometers plaziert. Die Neutronen werden aus dem Primärstrahl mit Hilfe von Monochromatoren ausgekoppelt und mit geeigneten Spiegeln zu 99% polarisiert. Mit dem Spinflipper kann die Polarisationsrichtung um 180° gedreht werden. Die Kollimatoren aus Bor-Nitrit bzw. Bor-Carbit blenden den Strahl so aus, daß er ausschließlich die CoPd-Probe trifft. Der Polarisationsgrad nach der Streuung in der Probe wird mit Hilfe der Analysatoren in den Detektorbänken bestimmt.

3.7 Experimenteller Ablauf

Die folgenden Messungen wurden alle mit derselben Anlage durchgeführt, daher war die **Vorgehensweise** stets ähnlich. Die gemeinsamen Komponenten beim Start der Experimente werden an dieser Stelle zusammengefaßt:

Um eine tiefe Unterkühlung zu erreichen, wird der Rezipient, nachdem die Probe eingelegt ist, mit Wasserstoff „gespült“. Der Rezipient wird mehrmals hintereinander auf einen Druck von $< 10^{-2} \text{ mbar}$ evakuiert und anschließend mit Wasserstoff bis auf Normaldruck geflutet. Anschließend wird die Anlage über mehrere Stunden auf einen Druck von $< 10^{-5} \text{ mbar}$ abgepumpt. Unmittelbar vor Beginn der Levitation wird erneut Wasserstoff in den Rezipienten eingelassen und somit die H_2 -Atmosphäre mit einem Druck von 2 bar erzeugt.

Nachdem der Verstärker abgestimmt ist, wird die Hochfrequenz eingeschaltet, die Probe beginnt zu schweben¹¹, die Leistung wird erhöht, die Probe schmilzt und legiert. Aufgrund der Oberflächenspannung bildet sich ein kugelförmiger Flüssigkeitstropfen. Nun werden Pyrometer und Videokamera positioniert, sowie das Rechnerprogramm gestartet.

Für die Messung in der festen Phase, wird der Ablauf geringfügig modifiziert. Feste Proben müssen nicht berührungsfrei prozessiert werden, es kann daher darauf verzichtet werden, sie in einer Levitationsspule schweben zu lassen. Sie werden auf einen Bor-Nitrit-Teller gelegt und von einem Solinoiden umschlossen. Die Temperatur kann induktiv mit der HF-Leistung variiert werden.

Um feste Proben zu erhalten, werden die Drahtrohlinge zunächst in der Levitationsspule aufgeschmolzen. Anschließend erstarren sie aus tiefer Unterkühlung und sind damit homogen und nahezu kugelförmig.

Für eine zuverlässige Temperaturbestimmung ist es notwendig, das Pyrometer an einer bekannten Temperatur zu eichen. Dazu wird die Probe mehrfach bis über die Liquidustemperatur aufgeheizt und soweit abgekühlt, bis eine Rekaleszenz auftritt. Abb. 3.8 zeigt einen typischen Meßschrieb.

Deutlich sind sowohl die Liquidus- ($T_l = 1337^\circ\text{C}$) als auch die Solidustemperatur ($T_s = 1285^\circ\text{C}$) zu erkennen. Die Temperaturzunahme zeigt an diesen beiden Punkten, aufgrund des Sprunges in der spezifischen Wärmekapazität am Übergang fest-flüssig, jeweils eine Änderung in der Steigung. Das Pyrometer wird für Messungen in der flüssigen Phase an der Liquidustemperatur, für die feste Phase an der Solidustemperatur kalibriert und gegebenenfalls korrigiert¹².

¹¹ Teilweise löst sich die Probe nicht sofort vom Spulendraht, in diesem Fall wird sie durch leichtes Klopfen an den HF-Zuleitungen zum Schweben gebracht.

¹² Wegen der unterschiedlichen Emissivität der festen und flüssigen Phase kann immer nur eine Referenztemperatur kalibriert werden. In Abb. 3.8 ist dies die Liquidustemperatur. Aus diesem Grund erscheint der Soliduspunkt bei einer erhöhten Temperatur, anstatt bei $T_s = 1285^\circ\text{C}$.

Abbildung 3.8: *Temperaturschrieb eines Meßzyklus. Die flüssige Probe wird durch Leistungsreduktion oder Gasstrom abgekühlt, bis sie bei tiefer Unterkühlung kristallisiert, Rekaleszenz. Der kurzzeitige Anstieg der Temperatur ist auf die freiwerdende latente Wärme zurückzuführen. Mit gleichmäßig zunehmender Leistung bzw. verringertem Gasfluß heizt sich die Probe auf. Am Soliduspunkt beginnt sie aufzuschmelzen und ist mit Erreichen der Liquidustemperatur vollständig flüssig.*

Während des Experimentes wird die Probe mit Hilfe einer Videokamera beobachtet. Eine eventuelle Abweichung der Probenposition von der Gleichgewichtslage kann auf diese Weise erkannt und berücksichtigt werden.

Kapitel 4

Ergebnisse

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit dem Verhalten einer CoPd-Legierung am magnetischen Phasenübergang. Dazu werden verschiedene physikalische Größen bzw. Effekte betrachtet; die Suszeptibilität, die spezifische Wärmekapazität sowie die Streuung von Neutronen. In diesem Kapitel werden die verschiedenen Messungen und ihre Ergebnisse im Einzelnen vorgestellt.

4.1 Magnetisierung und kritischer Exponent

4.1.1 Messung

Nachdem die Probe zum Schweben gebracht und die Temperatur kalibriert ist, wird die Waage in Betrieb genommen. Der Waagebalken wird, mit den beiden Polschuhen voran, in den Einschub gegenüber der HF-Zuleitung eingeführt, bis sich der $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$ -Tropfen zwischen den beiden Polschuhen befindet¹. Danach wird sie bis fast in Nulllage austariert und die Regelelektronik wird eingeschaltet. Auf diese Weise erreicht man, daß bereits für die unbelastete Waage ein Kompensationsstrom notwendig ist. Damit umgeht man das Problem, daß der Operationsverstärker im Betrieb als Differenzverstärker keinen exakten Strom $I = 0 \text{ mA}$ erzeugen kann. Dieser „Nullstrom“ stellt einen Offset über das zu messende Magnetisierungssignal dar.

Ein Meßzyklus verläuft weitgehend automatisiert. Am Signalgenerator wird eine niederfrequente Modulation (0,05 Hz) der HF-Leistung mit einer Amplitude von 30% der Basisleistung eingestellt. Entsprechend der Variation der Eingangsleistung ändert sich auch die Temperatur der Probe periodisch. Die Basisleistung wird so gewählt, daß das Minimum nahe an dem magnetischen Phasenübergang liegt. Teilweise werden auch Messung mit Handsteuerung und Gaskühlung durchgeführt.

¹Die Waage befindet sich außerhalb der Wasserstoffatmosphäre, zwischen ihr und der Spule ist eine 1 mm dicke Kupferabschirmung angebracht.

Es werden jeweils bei einer Einstellung der Waage, d.h. bei einem festen Magnetfeld am Probenort, mehrere Meßzyklen durchlaufen. Sodann wird der gesamte Waagenaufbau mit Hilfe der Schrauben am Dreibein um eine volle Schraubenumdrehung, ca. 1,3 mm, abgesenkt. Das Magnetfeld wird so viermal um jeweils etwa 5 mT erhöht, der Feldgradient steigt dabei je um $0,1 \frac{mT}{mm}$. Alle anderen Parameter werden konstant gehalten.

Als Probenmaterial findet $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$ in flüssigem und festen Zustand sowie reines Kobalt in der festen Phase Verwendung. Für $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$ wurde eine maximale Unterkühlung von 359°C unter die Liquidustemperatur auf 976°C erreicht. Reproduzierbar konnten Temperaturen bis 980°C erzielt werden.

Nach der Messung wird die Hochfrequenz abgeschaltet, der Rezipient geöffnet und an der Probenposition das Magnetfeld der Waage in deren verschiedenen Positionen mit Hilfe einer Hall-Sonde ermittelt.

4.1.2 Auswertung

Das Datenprotokoll beinhaltet die Temperatur, die addierte Intensität, Vor- und Rücklauf der HF-Leistung sowie den Kompensationsstrom der Waage. Entsprechend dem Prinzip der hier verwendeten modifizierten Faraday-Waage bedeutet ein erhöhter Kompensationsstrom eine stärkere Kraft an der Waage und somit eine größere Suszeptibilität der Probe.

Da der Kompensationsstrom bei unbelasteter Waage nicht Null ist, muß dieses Offset von dem Signal abgezogen werden. Zu diesem Zweck werden die Stromwerte gegen die Temperatur aufgetragen. Im Bereich hoher Temperaturen kann eine horizontale Gerade durch die Meßpunkte gelegt werden, da hier davon ausgegangen werden kann, daß die Probe nicht magnetisiert ist. Diese Gerade ergibt die neue Nulllinie. Das Offset schwankt in den verschiedenen Messungen nur sehr gering, es ergibt sich ein Drift $< 10^{-3}$ gegenüber dem Meßsignal.

Nach Abzug des Offset können die Meßzyklen miteinander verglichen werden. Es zeigt sich, daß die Kurven bei gleichen Waageneinstellungen im Rahmen der Meßgenauigkeit übereinanderliegen. Sie können daher zu jeweils einem Datensatz zusammengefaßt werden. Abb. 4.1 zeigt einen Vergleich der Magnetisierungsmessungen von festem Kobalt (obere Achse), festem $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$ und flüssigem $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$ (untere Achse) bei einem äußeren Feld von 15,6 mT.

Das Verhalten der Suszeptibilität in der Flüssigkeit ist qualitativ gleich dem der zwei klassischen kristallinen Ferromagneten Kobalt und $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$. Unterhalb einer bestimmten Temperatur setzt bei allen spontane Magnetisierung ein. Bei den beiden Festkörpern wird ein Plateau erreicht. Der Unterschied in der Niveauhöhe ist auf die Zugabe von Palladium zurückzuführen.

Abbildung 4.1: *Vergleich der Magnetisierungskurven von festem Kobalt (obere Temperatur-Achse), festem $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$ und flüssigem $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$ (untere Temperatur-Achse). Alle Kurven zeigen qualitativ das gleiche Verhalten, die Magnetisierung steigt mit fallender Temperatur bei Annäherung an den magnetischen Phasenübergang an und knickt schließlich auf ein Sättigungsniveau ab. Dabei handelt es sich nicht um die Sättigungsmagnetisierung, sondern um den Kink-Point-Effekt.*

Für flüssiges $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$ knickt die Kurve ebenfalls ab, allerdings bei einer wesentlich kleineren Magnetisierung. Bei der angestrebten Sättigung handelt es sich nicht um die Sättigungsmagnetisierung, sondern um den Kink-Point-Effekt, siehe Kapitel 2.1.4.

Für hohe Temperaturen zeigt die Suszeptibilität ein Curie-Weiss-Verhalten. Dies wird deutlich, trägt man die inverse Suszeptibilität gegen die Temperatur auf, siehe Abb. 4.2. Fittet man den linearen Bereich an, schneidet die Gerade die x-Achse bei der paramagnetischen Curie-Temperatur $T_c^p = 980^\circ\text{C}$. Die große Streuung der Daten für $T > 1100^\circ\text{C}$ ist zum einen auf die geringe Empfindlichkeit der Faraday-Waage und damit auf das geringe Signal-Rauschverhältnis zurückzuführen, zum anderen auf eine systematische Abweichung der Suszeptibilität von einem Curie-Weiss-Gesetz, wie sie auch von reinem Kobalt bekannt ist.

Im kritischen Bereich des Phasenüberganges kann die Suszeptibilität mit einem Potenzgesetz und dem kritischen Exponenten γ beschrieben werden. Nach

Abbildung 4.2: *Inverse Suszeptibilität einer flüssigen $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$ -Probe in Abhängigkeit von der Temperatur. Man erkennt den linearen Verlauf, der typisch für ein Curie-Weiss-Verhalten ist. Eine Extrapolation liefert die paramagnetische Curie-Temperatur $T_c^p = 980^\circ\text{C}$. Die große Streuung bei hohen Temperaturen ist auf das geringe Signal-Rauschverhältnis zurückzuführen.*

Glg. 2.10 läßt sich dieser aus den Logarithmen der Suszeptibilität und der Temperaturdifferenz $T - T_c^f$ in einem entsprechenden Diagramm bestimmen, siehe Abb. 4.3. Die ferromagnetische Curie-Temperatur wird dabei als zusätzlicher Parameter bei der Anpassung², $T_c^f = 970^\circ\text{C}$, gewonnen.

Aufgrund der eingeschränkten Empfindlichkeit der Faraday-Waage bei hohen Temperaturen und des Kink-Point-Effekts bei Annäherung an den magnetischen Phasenübergang, war nur der Bereich zwischen 20°C und 50°C oberhalb der Curie-Temperatur verwertbar. Für diesen gesamten Bereich ergab eine lineare Regression

$$\gamma = 1,4 \pm 0,1$$

Die Messungen bei leicht verändertem äußeren Magnetfeld führten zum gleichen Kurvenverlauf und ähnlichen Werten für den kritischen Exponenten und die Curie-Temperatur.

²Die Wahl der ferromagnetischen Curie-Temperatur bei der Anpassung ist eingeschränkt, T_c^f wird zwischen 900°C und 980°C erwartet.

Abbildung 4.3: Die Magnetisierung gegen die Differenz $T - T_c^f$ jeweils logarithmisch aufgetragen. Aus der Steigung der Kurve läßt sich der kritischen Exponenten γ bestimmen. Aufgrund der apparativen Bedingungen ist nur der Bereich zwischen 20°C und 50°C oberhalb T_c^f auszuwerten.

4.2 Spezifische Wärmekapazität

4.2.1 Messung

Die spezifische Wärmekapazität wird mit Hilfe der *Modulationskalorimetrie* gemessen, [Cor 10]. Die Heizleistung, d.h. das Hochfrequenzsignal der Levitationsspule wird sinusförmig mit einer Frequenz von $0,4 - 3\text{ Hz}$ moduliert. Die Amplitude ist gering, sie beträgt $0,5 - 3\%$ der Basisleistung. Das Modulationssignal wird intern am Signalgenerator eingestellt. Entsprechend der Heizleistung ändert sich die Temperatur der Probe ebenfalls sinusförmig. Die Temperaturamplitude ist dabei abhängig von der spezifischen Wärmekapazität der Probe, siehe Glg. 2.14.

Die Probe wird mittels eines Gasstroms abgekühlt, wobei die Basisleistung, über welche die Modulation gelegt ist, und damit die zugeführte Energie ΔW konstant gehalten wird. Mit Annäherung an die Curie-Temperatur, beobachtet man eine kleiner werdende Temperaturamplitude, siehe Abb. 4.4. Dies ist nach Glg. 2.14 auf eine wachsende spezifische Wärmekapazität c_p zurückzuführen³.

³Der Einfluß einer temperaturabhängigen Leitfähigkeit und damit eine veränderte HF-Ankopplung der Probe, kann dabei vernachlässigt werden.

Abbildung 4.4: *Temperaturantwort einer flüssigen $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$ -Probe auf die Modulation der Heizleistung. Die Probe wird mittels Gasstrom bei fester Basisleistung abgekühlt. Nähert sich die Temperatur dem Curie-Punkt, erkennt man deutlich eine verringerte Temperaturamplitude. Dies ist auf eine wachsende spezifische Wärmekapazität c_p zurückzuführen.*

4.2.2 Auswertung

Die Messungen wurden an verschiedenen festen und flüssigen $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$ -Proben durchgeführt. Der Meßschrieb des Abkühlzyklus wird in mehrere Abschnitte eingeteilt, die jeweils einer Temperatur zugeordnet werden und mindestens aus einer vollen Schwingungsperiode bestehen. Es ist dabei nicht notwendig, daß für die Zeit eines Abschnittes die Basistemperatur konstant gehalten wird, eine Änderung der Basisleistung kann berücksichtigt werden. Neben der Gaskühlung steht damit die (eingeschränkte) Option zur Verfügung, die Probe mittels Leistungsreduktion abzukühlen.

Um einen Vergleich mit bekannten Daten zu gewährleisten, wurden Messungen an festen Proben vorgenommen. Bei einer Modulationsfrequenz von 0,5 Hz und einer -amplitude von 1 % wurden die Proben teilweise mit Leistungsvariation, teilweise per Gasstrom gekühlt. Die gewonnenen Ergebnisse für die spezifische Wärmekapazität stimmen mit früheren Messungen an kleinen, in eine Hartglashülle eingebetteten flüssig-unterkühlten $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$ -Tröpfchen überein [WGW 96]. Abb. 4.5 zeigt die Abhängigkeit der spezifischen Wärmekapazität von der Temperatur für feste und flüssige Proben.

Abbildung 4.5: *Spezifische Wärmekapazität von festem und flüssigem $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$ in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Wärmekapazität durchläuft in festem $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$ ein Maximum am magnetischen Phasenübergang. Hieraus ergibt sich die ferromagnetische Curie-Temperatur der festen Phase zu $T_c^f(\text{solid}) = 985^\circ\text{C}$. Die spezifische Wärmekapazität der flüssigen Proben zeigt bei Annäherung an $T_c^f(\text{liquid})$ ebenfalls einen starken Anstieg, das Maximum wird jedoch nicht überschritten. (Die kleinen Fehlerbalken repräsentieren die relativen Meßfehler, die großen kennzeichnen die Fehler bei der Absolutkalibrierung der Wärmekapazitätsskala.)*

Die spezifische Wärmekapazität der festen Probe zeigt ein ausgeprägtes Maximum am magnetischen Phasenübergang. Dies kennzeichnet die ferromagnetische Curie-Temperatur der festen Phase $T_c^f(\text{solid}) = 985^\circ\text{C}$.

Messungen in der flüssigen Phase waren bis zu einer Temperatur von 992°C möglich. Da es notwendig ist, für einen Meßpunkt mindestens über eine Schwingungsperiode zu messen, kann die Probe nicht beliebig schnell abgekühlt werden. Gerade im Bereich des Phasenübergangs besteht die Gefahr der Rekaleszenz oder des unerwünschten Aufschwingens der Probe. Aus diesem Grund war eine Unterkühlung über den Phasenübergang für die benötigte Zeitspanne nicht zu erreichen. Dennoch zeigt die spezifische Wärmekapazität bereits bei Annäherung an die ferromagnetische Curie-Temperatur $T_c^f = 970^\circ\text{C}$ einen charakteristischen Anstieg. Das Maximum wird jedoch nicht überschritten, siehe Abb. 4.5.

Bemerkenswert ist, daß die Meßwerte der flüssigen Probe nur sehr wenig streuen, obwohl die Kurven unterschiedliche Anfangswerte besitzen. Die Kurve, dargestellt durch die Dreiecksymbole, ist bei einer Basisleistung von 16,9 dB, einer Modulationsfrequenz von 0,5 Hz und einer -amplitude von 0,7% der Basisleistung entstanden. Der anderen Kurve, durch offene Quadrate repräsentiert, liegt eine Leistung von 16,7 dB und eine Modulationsamplitude von 3,0% bei einer Frequenz von 0,7 Hz zu Grunde. Trotzdem zeigen beide einen einheitlichen Verlauf der spezifischen Wärmekapazität der flüssigen Phase. Dies veranschaulicht die gute Reproduzierbarkeit der Ergebnisse und ihre Aussagekraft.

4.3 Neutronenexperimente

4.3.1 Messung

Am Flugzeitspektrometer D7 am Institut Laue-Langevin wurde die Depolarisation von Neutronen in $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$ sowohl in der flüssigen, als auch in der festen Phase gemessen. Das hochfrequente magnetische Wechselfeld der Levitationsspule zeigte keinen Einfluß auf die Polarisierung der Neutronen. Eine gepulste Messung war damit nicht notwendig. Während der Datenaufnahme muß die Temperatur konstant gehalten werden. Dies wurde mittels einer Software-Triggerung der Aufnahmeelektronik gewährleistet.

Die kalten Neutronen werden vor dem Rezipienten mittels eines Supermirrors zu 99% polarisiert. Ein Spinflipper erlaubt die Polarisationsrichtung um 180° zu drehen. Im Folgenden werden die „direkten“ Neutronen als „Spin-up“, die spingeflippten mit „Spin-down“ bezeichnet. Die Supermirrors vor den ${}^3\text{He}$ -Detektoren sind auf Spin-up-Neutronen eingestellt, sodaß nur diese in den Detektoren nachgewiesen werden.

Die **festes Probe**⁴ hatte ein Gewicht von 1,1 g und einen Durchmesser von ca. 6 mm. Mit dieser Größe wurde sichergestellt, daß der Neutronenstrahl mit einem Durchmesser von 1 mm die Probe vollständig traf.

In einer Probe dieser Größe werden ca. 98% der Neutronen absorbiert. Um bei einem Strahldurchmesser von 1 mm und damit einem Neutronenfluß von ca. $1000 \frac{\text{Neutronen}}{\text{s}}$ eine ausreichende Statistik zu gewährleisten, wurde eine Meßzeit von 500 s gewählt. Die Spinrichtung wurde alle 100 s geändert⁵. Nach Abschluß der Messung wurde die Probe einige Male bis über den Soliduspunkt erhitzt, um so die Temperatur kalibrieren zu können.

⁴Diese Probe stammte noch aus vorangegangenen Experimenten, in denen noch nicht die Mikrolevitation zum Einsatz gekommen war. Sie war bereits legiert und lag in Kugelgestalt vor, mußte also mit der bestehenden Anlage nicht aufgeschmolzen werden.

⁵Dies ist so zu verstehen, daß jede Spinrichtung insgesamt 500 s lang gemessen wurde und zwar im Wechsel zu jeweils 100 s. Damit wurden nach der gesamten Meßdauer von etwas mehr als 1000 s ca. 10 000 bis 15 000 Neutronen an den Detektoren registriert.

Für die Messung an der **flüssigen** $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$ -**Probe**, mit einem Durchmesser von 1 mm, mußte der Neutronenstrahl vollständig auf die Probe ausgerichtet werden. Gezielt wurde mit Hilfe einer Bor-Carbit-Kugel in Probengröße, die an einem Faden an die Schwebeposition in die Levitationsspule gehängt wurde.

Die Absorption von Neutronen in der kleinen flüssigen Probe spielt mit 10% nur eine untergeordnete Rolle. Für einen Meßpunkt bei konstanter Temperatur, konnte die Meßdauer auf 20 s und die Flipzeit auf 5 s herabgesetzt werden. Während dieser Zeit mußte die Probe stabil schweben, da sonst die Gefahr bestand, daß bei einer Auslenkung der Probe ein Teil der Neutronen das $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$ verfehlt und damit die Meßergebnisse verfälscht hätte. Eine (vertikal) feste Probenposition wurde mit Hilfe der in Kapitel 3.5 vorgestellten Apparatur gewährleistet.

Der Magnet zur vertikalen Probenstabilisierung ist für die Messung so eingerichtet worden, daß sein Magnetfeld keinen Einfluß auf die Neutronenspins ausübte. Es hat sich als günstig erwiesen, ein DC-Feld mit 2 mT einzustellen. Um dieses Offset wurde das Magnetfeld von der Elektronik mit einer Amplitude von max. 5 mT geregelt.

Da so die vertikale Schwingung der Probe unterdrückt wurde, machte sich nun die horizontale Bewegung aufgrund der Spinfuktuation und der Inhomogenität des Horizontalfeldes der Levitationsspule bemerkbar, siehe Kapitel 2.4. Diese horizontalen Schwingungen stellten teilweise den limitierenden Faktor für die Meßdauer bei einer festen Temperatur dar.

4.3.2 Auswertung

Für die Messung der Depolarisation war nur der Detektor⁶ in direkter Durchstrahlungsrichtung von Interesse. Er registriert – wie die anderen Detektoren – nur Spin-up-Neutronen. Falls die Neutronen nicht im $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$ beeinflusst werden, erwartet man während der Spin-up-Meßphase, daß 100 % der Neutronen detektiert werden, nach dem Spinflip dagegen 0 %. Kommt es dagegen in der Probe zu einer Spinrotation, wird in jeder der beiden Phasen ein Teil der Neutronen depolarisiert. Damit werden in der Spin-up-Phase weniger Neutronen vom Detektor registriert, in der Spin-down-Phase mehr. Die Gesamtzahl der nachgewiesenen Neutronen bleibt dabei näherungsweise konstant. Eine geeignete Größe, die Depolarisation in der Probe zu beschreiben, ist die *Fliprate*, das Verhältnis von Neutronen in der Spin-up- zu denen in der Spin-down-Phase.

Abbildung 4.6 zeigt die Fliprate – und damit die Depolarisation – in Abhängigkeit von der Temperatur für eine feste $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$ -Probe. Im Bereich hoher Temperatur ist sie auf einem konstanten Niveau, die Neutronen sind fast vollständig polarisiert. Wird die Temperatur erniedrigt und erreicht den

⁶Unter Detektor wird in diesem Zusammenhang die Kombination von Supermirror, zur Analyse der Spinrichtung, und ³He-Detektor, zum Nachweis der Neutronen, verstanden.

Phasenübergang ($T_c^p(\text{solid}) = 1000^\circ\text{C}$), fällt die Fliprate in einem schmalen Temperaturbereich auf ein tieferes Niveau ab. Die Neutronen sind nahezu vollständig depolarisiert. Die Fliprate zeigt bis hinunter zu Raumtemperatur keine Änderung mehr.

Abbildung 4.6: Neutronendepolarisation an festem $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$. Die Fliprate ist in Abhängigkeit von der Temperatur angegeben. Wenig oberhalb der paramagnetischen Curie-Temperatur $T_c^p(\text{solid}) = 1000^\circ\text{C}$ zeigt die Fliprate einen treppenstufenförmigen Verlauf.

Für die flüssige Probe ergibt sich eine ähnliche Situation, siehe Abb. 4.7. Auch hier ist die Fliprate gegen die Temperatur aufgetragen. In der heißen Probe sind die Neutronen weitgehend polarisiert, die Fliprate ist konstant. Der Polarisationsgrad entspricht dabei dem der festen Probe. Für niedrigere Temperaturen, mit Annäherung an die paramagnetische Curie-Temperatur $T_c^p(\text{liquid}) = 980^\circ\text{C}$, fällt die Fliprate stark ab; die Neutronen werden stark depolarisiert. Da keine ausreichende Unterkühlung erreicht wurde, ist das Tief-Temperatur-Niveau der Fliprate noch nicht erkennbar.

Von den Detektoren, die nicht in direkter Durchstrahlungsrichtung lagen, wurde bei keiner der Messungen ein Signal über dem Untergrund gemessen.

Abbildung 4.7: Neutronendepolarisation an festem $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$. Die Fliprate ist in Abhängigkeit von der Temperatur angegeben. Mit Annäherung an die paramagnetische Curie-Temperatur $T_c^p(\text{liquid}) = 980^\circ\text{C}$ ist ein deutliches Absinken der Fliprate zu erkennen.

Curie-Temperaturen

Mit Hilfe der verschiedenen Untersuchungsmethoden konnten folgende Curie-Temperaturen für die Legierung $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$ bestimmt werden.

festen Phase	$T_c^f(s) = 985^\circ\text{C} (=1258\text{ K})$
flüssige Phase	$T_c^p(l) = 980^\circ\text{C} (=1253\text{ K})$
	$T_c^f(l) = 970^\circ\text{C} (=1243\text{ K})$

Kapitel 5

Diskussion

Die Hinweise auf eine flüssige ferromagnetischen Phase haben sich in den letzten Jahren verdichtet. Dennoch ist das Phänomen bisher nur wenig untersucht. Dies liegt an der extrem instabilen Situation des Systems. Mit der Legierung $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$ in Verbindung mit der Kurzwellenlevitation und berührungsfreien Beobachtungsmethoden sind zur Zeit die vielversprechensten Ergebnisse zu erzielen. In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, daß der flüssige Ferromagnet das erwartete Verhalten, meist analog zu dem eines festen Körpers, zeigt. Auftretende Unterschiede sind in Einklang mit bestehenden Theorien. Ergebnisse früherer Arbeiten, z.B. die Curie-Temperatur, konnten bestätigt werden.

5.1 Magnetisierung und kritischer Exponent

Bei der Messung mit der modifizierten Faraday-Waage ist zu beachten, daß im Grunde immer nur das äußere Streufeld der Probe gemessen wird. Dieses ist zwar abhängig von der Magnetisierung, es sind aber noch andere Effekte zu beachten. Die bei den Magnetisierungsmessungen aufgetretenen Sättigungsplateaus (siehe Abb. 4.1) sind auf den Kink-Point-Effekt zurückzuführen. Danach ist die Höhe des Plateaus abhängig von der Stärke des äußeren Feldes. In dieser Arbeit konnte die Feldstärke nur geringfügig verändert werden, dennoch zeigt sich bereits hier, daß das Plateauniveau mit wachsendem äußeren Feld steigt.

Das Streufeld ist darüberhinaus abhängig von der **Struktur der Domänen**. Theoretischen Überlegungen zu Folge, die eine reine Dipol-Dipol-Wechselwirkung voraussetzen, bildet sich in ferromagnetischen Flüssigkeiten eine inhomogene Magnetisierungstextur, die sich wendelförmig um eine zentrale Vortexlinie¹ erschließt [GD 97]. Die Spins weisen eine kontinuierlich drehende Vorzugsrichtung auf. Auf diese Weise wird das Streufeld sehr stark verringert.

Dies liefert eine Erklärung für die Tatsache, daß die gemessene Magnetisierung von flüssigem $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$ bei nur ca. 20% der Magnetisierung der festen Phase liegt. Diese Werte stimmen gut mit Werten aus früheren Arbeiten überein [Alb 96]. Eine alternative Erklärung führt die kleinere Suszeptibilität auf

¹ *Vortex* engl. Wirbel

ein vermehrtes Auftreten von Pinningzentren zurück. Dies scheint jedoch, angesichts der großen Beweglichkeit innerhalb einer Flüssigkeit, wenig plausibel.

Bei der Bestimmung des **kritischen Exponenten** γ wurde der Meßbereich zu tiefen Temperaturen hin durch den Kink-Point-Effekt eingeschränkt; die begrenzte Empfindlichkeit der Waage setzte dem Meßbereich bei hohen Temperaturen Grenzen. Die verwertbaren Daten lagen somit in einem schmalen Temperaturintervall zwischen 20 °C und 50 °C oberhalb des ferromagnetischen Curie-Punktes, d.h. zwischen 990 °C und 1020 °C. Hierfür läßt sich der kritische Exponent γ in gute Übereinstimmung mit der Theorie (Kapitel 2.1.3) zu $\gamma = 1,4 \pm 0,1$ bestimmen. Einen temperaturabhängigen Verlauf zu messen, war aus den beschriebenen Gründen nicht möglich. Man erwartet für flüssiges Co₈₀Pd₂₀ ein „ideal amorphes“ Verhalten. Das Maximum des kritischen Exponenten wird dementsprechend bei einer Temperatur von ca. 1200 °C vermutet.

Im Rahmen dieser Arbeit sind die **Grenzen der modifizierten Faraday-Waage** deutlich geworden. Trotz einer deutlich verbesserten Genauigkeit gegenüber älteren Modellen ist die Empfindlichkeit zu gering. Bei hohen Temperaturen ist das magnetische Moment der Probe zu gering, um eine Kraft auf die Waage auszuüben. Durch ein stärkeres äußeres Magnetfeld ließe sich dieses Signal erhöhen, siehe oben. Erste Versuche haben jedoch gezeigt, daß die Waage ebenfalls von diesem Feld beeinflusst wird². Es muß daher nach einer alternativen Meßmethode gesucht werden.

5.2 Spezifische Wärmekapazität

Die Modulationskalorimetrie hat sich als erfolgreiche Methode zur berührungsfreien Messung der spezifischen Wärmekapazität herausgestellt. Die Ergebnisse sind in hohem Maße reproduzierbar und unabhängig von den eingestellten Betriebsparametern. Sie zeigen darüberhinaus eine gute Übereinstimmung mit früheren Messungen, die an flüssig unterkühlten Co₈₀Pd₂₀-Tröpfchen in Hartglas eingebettet, vorgenommen wurden [WGW 96]. Mit dieser nicht-behälterlosen Methode kann der Metalltropfen, aufgrund der heterogenen Keimbildung, nur begrenzt unterkühlt werden. Die Modulationskalorimetrie gestattet es, einen größeren Temperaturbereich zu untersuchen.

Der limitierende Faktor ist nicht länger die Kristallisation der Probe. Vielmehr begrenzen die unerwünschten Schwingungen der Probe aufgrund der kollektiven Spinfluktuationen die Unterkühlung. (Die vertikale Probenstabilisierung kam bei diesen Messungen noch nicht zum Einsatz.)

²Ein stärkeres Feld kann nicht mehr durch Permanentmagneten am Waagebalken selbst erzeugt werden. Die Waage würde sonst zu schwer und damit an Genauigkeit einbüßen. Das Magnetfeld wird von einem Spulenpaar in Helmholtzgeometrie erzeugt. Dessen Homogenität ist jedoch nicht ausreichend, sodaß die Waage davon beeinflusst wird.

Die spezifische Wärmekapazität der festen Phase zeigt den nach Kapitel 2.2 erwarteten Verlauf. Für hohe Temperaturen ist sie konstant. Wird die Temperatur gesenkt, steigt c_p in der Nähe des magnetischen Phasenübergangs an und durchläuft am ferromagnetischen Curie-Punkt ein Maximum. Danach fällt sie nur noch langsam ab, wobei sie jedoch unterhalb des Hochtemperaturwertes liegt. Dies ist darauf zurückzuführen, daß mit dem Aufbau der magnetischen Ordnung Freiheitsgrade verloren gehen und somit nicht mehr zur Wärmekapazität beitragen können.

Die Meßwerte von flüssigem $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$ zeigen bei Annäherung an den magnetischen Phasenübergang ebenfalls einen Anstieg. Das Maximum konnte jedoch nicht überschritten werden. Im Vergleich zu der festen Phase ist die spezifische Wärmekapazität insgesamt größer, dies entspricht allgemeinen thermodynamischen Erwartungen. Außerdem setzt der Anstieg erst bei tieferen Temperaturen ein, was sich damit deckt, daß die Curie-Temperatur der flüssigen Phase ca. 15°C unterhalb der der festen liegt. Bei geeigneter Unterkühlung läßt sich so die ferromagnetische Curie-Temperatur der flüssigen Phase erstmals sicher bestimmen.

5.3 Neutronendepolarisation

Die Verwendung polarisierter Neutronen hat sich als sensible Methode bestätigt, die magnetischen Strukturen innerhalb der Proben zu bestimmen.

Für hohe Temperaturen sind die Elektronenspins unabhängig voneinander und ungeordnet. Damit ist der Einfluß der magnetischen Momente der Elektronen auf die Neutronenspins zu gering, als daß es zu einer Depolarisation kommen würde. Die Fliprate hat einen konstant hohen Wert.

Entstehen bei Annäherung an den magnetischen Phasenübergang kritische Spinfluktuationen, so ist deren resultierendes magnetische Moment groß genug um die Neutronenspins zu beeinflussen. Da die Spinfluktuationen weder zeitlich noch räumlich konstant sind, ergibt sich für die einzelnen Neutronenspins beim Durchflug jeweils eine andere Larmorfrequenz. Der Neutronenstrahl wird mit abnehmender Temperatur zunehmend depolarisiert, die Fliprate sinkt.

Die Fliprate fällt in einem schmalen Temperaturintervall ($\Delta T \approx 20^\circ\text{C}$) vom Hoch- auf das Niedrigtemperaturniveau ab. Auffällig dabei ist, daß die Neutronen bei der Messung an der festen Probe bereits 15°C oberhalb der ferromagnetischen Curie-Temperatur, $T_c^f(s) = 985^\circ\text{C}$, vollständig depolarisiert sind. Für die flüssige Probe zeichnet sich dasselbe Verhalten ab.

Vergleicht man die so gewonnenen Daten mit früheren μSR -Messungen [Pla 97], so ergibt sich auch hier eine Übereinstimmung, siehe Abb. 5.1.

Abbildung 5.1: *Vergleich der Neutronenspin-Fliprate und der Dämpfung eines Myonensignals in Abhängigkeit der Temperatur. Die Kurven zeigen einen äquivalenten Verlauf. (Die μ SR-Daten sind aus [Pla 97].)*

Sowohl für die polarisierten Neutronen als auch für die Myonen liegt die Verweildauer in der Probe bei ca. 10^{-6} s und sie reagieren jeweils auf das lokale Magnetfeld der Spinfluktuationen. Betrachtet man die Depolarisation der Neutronen und die Dämpfung des Myonensignals, zeigen beide Kurven ein starkes Abknicken noch vor der paramagnetischen Curie-Temperatur. Daraus läßt sich schließen, daß die Spinfluktuationen bereits vor Erreichen des magnetischen Phasenübergangs eine dominierende Rolle spielen und die magnetischen Eigenschaften im Wesentlichen bestimmen.

Kapitel 6

Ausblick

6.1 Magnetisierung bei hohen äußeren Feldern

Die modifizierte Faraday-Waage hat sich in dieser Arbeit erneut bewährt, dennoch sind die Grenzen ihrer Verwendbarkeit deutlich geworden. Es ist vor allem nicht möglich, ein höheres äußeres Magnetfeld am Probenort zu erzeugen, ohne daß die Waage ebenfalls beeinflußt wird. Dieses wird jedoch u.a. benötigt, um die einschränkende Wirkung des Kink-Point-Effekts bei tiefen Temperaturen zu verringern.

Am Rezipienten der Levitationsanlage wurde bereits ein Spulenpaar in Helmholtzgeometrie angebracht. Damit kann am Probenort ein Magnetfeld bis zu 60 mT erzeugt werden.

Um die Magnetisierung zu messen, bietet sich als zukünftige Methode eine Förstersonde an. Damit sind Messungen in einem Bereich von $\pm 2 \mu T$ bei einer Genauigkeit von 1 nT möglich. Der Meßkopf der Sonde wird in unmittelbarer Nähe der Probe, in einem speziell angefertigten Einschub, angebracht. Die Förstersonde muß dabei vor dem hohen Magnetfeld der Helmholtzspulen geschützt werden. Dies geschieht mittels einer Kompensationsspule, die in Serie mit dem Stromkreis der Helmholtzspulen geschaltet ist, und direkt um den Meßkopf der Förstersonde gewickelt ist.

Erste Messungen zeigen bereits vielversprechende Ergebnisse.

6.2 Horizontale Probenstabilisierung

Die in Kapitel 3.5 beschriebene vertikale Probenstabilisierung hat sich als sehr effektiv erwiesen. Schwingungen der Probe, die hauptsächlich in vertikaler Richtung bei tiefen Temperaturen auftreten, können fast vollständig unterdrückt werden. Die beobachteten horizontalen Schwingungen schränken jedoch weiterhin den Meßablauf ein.

Abhilfe soll eine horizontale Probenstabilisierung schaffen, die analog zu dem bereits vorhandenen System aufgebaut wird. Die Beobachtung wird mittels einer zusätzlicher Vierfelderdiode stattfinden. Das Magnetfeld wird mit vier Magneten in der horizontalen Ebene, jeweils mit einem Winkel von 90° zueinander erzeugt.

Mit dem resultierenden System sollte es möglich sein, die Probe für nahezu beliebige Temperaturen über eine lange Zeit an einer Position zu fixieren. Damit werden u.a. kalorimetrische Messungen vereinfacht.

6.3 Magnetisierungstextur in flüssigen Ferromagneten

In flüssigen Ferromagneten erwartet man, anders als in kristallinen oder amorphen Ferromagneten, keine Pinningzentren, die Hindernisse für Domänenwände darstellen könnten. Die tatsächliche Magnetisierungsstruktur in einem solchen System ist jedoch bis heute unbekannt.

Um Klarheit zu gewinnen, soll an einer flüssigen ferromagnetischen Probe die Magnetisierungstextur im Bereich des Vortex direkt untersucht werden. Zu diesem Zweck wird die Reflexion von polarisiertem Laserlicht auf der Probenoberfläche beobachtet, wobei der magnetooptischen Kerreffekt genutzt wird.

Anhang

Co ₈₀ Pd ₂₀	Curie-Temperaturen fest Solidustemperatur Liquidustemperatur	$T_c^p(s) = 1000\text{ }^\circ\text{C}$ (=1273 K) $T_s = 1285\text{ }^\circ\text{C}$ (=1558 K) $T_l = 1337\text{ }^\circ\text{C}$ (=1610 K)
Datenerfassung	Computerboards CIO-DAS 1600/2 A/D-D/A-Karte	Geschwindigkeit > 100 Hz Konversionszeit 10 μs bei Betrieb im burst mode Galvanische Trennung über Zusatzmodul
Druckmeßgerät	Balzer	Ionisationsvacuummeter Empfindlichkeit 10^{-8} mbar Meßbereich $10^{-3} - 10^{-8}$ mbar
Frequenzgenerator	Marconi 2023	Primärsignal 9 kHz – 1,2 GHz interne Modulation 20 kHz Amplitude 0 – 99,9%
HF-Leistungsverstärker	Collins 208U-3	max. Leistung 2,5 kW an $50\ \Omega$
Laser	Conrad	Wellenlänge 645 nm Meßfleck $\varnothing 5\ \mu\text{m}$
Levitationsspole		Kupferrohr 0,6 x 0,12 mm Magnetfeld am Probenort (bei 1 kW) 170 mT Feldgradient (bei 1 kW) $30\ \frac{\text{mT}}{\text{mm}}$
Kobalt	Curie-Temperaturen Schmelztemperatur Atomgewicht	$T_c^p = 1142\text{ }^\circ\text{C}$ (=1415 K) $T_c^f = 1122\text{ }^\circ\text{C}$ (=1395 K) $T_s = 1495\text{ }^\circ\text{C}$ (=1768 K) $M_{Co} = 58,9\ \frac{\text{g}}{\text{mol}}$

6.3. MAGNETISIERUNGSTEXTUR IN FLÜSSIGEN FERROMAGNETEN 51

Oxisorbpatrone	Messer-Grißheim	
Palladium	Atomgewicht	$M_{Pd} = 106,4 \frac{g}{mol}$
Pfannkuchenmagnet		Magnetfeld am Probenort max. 30 mT Feldgradient $5 \frac{mT}{mm}$
Probenmaterial	Johnson Matthey	Kobalt: Reinheit 99,997 % Drahtdurchmesser 0,5 mm Palladium: Reinheit $\geq 99,99$ % Drahtdurchmesser 0,1 mm
Pyrometer	Impac	Meßbereich 750 °C – 1500 °C Wellenlängen $\lambda_1 = 950 \text{ nm}$, $\lambda_2 = 1050 \text{ nm}$ Meßfleck $\varnothing 0,8 \text{ mm}$ Genauigkeit (relativ) 0,1 K Zeitkonstante 10 ms Stromausgang 0 – 20 mA proportional zur Temperatur Spannungsausgang 0 – 2V proportional zur addierten Intensität
Strahlteiler		bedampfter Probenträger Dicke der Aluminiumschicht 10 μm
Turbopumpen	Edwards EXT 250 Pfeiffer TMU-260 Pfeiffer TPU-300	Pumpvolumen $250 \frac{l}{s} (N_2)$ $260 \frac{l}{s} (N_2)$ $300 \frac{l}{s} (N_2)$
UHV-Rezipient		CF 100 VA-Stahl
Videokamera	Sony DCR-TRV7E	50 Halbbilder pro Sekunde
Waage		Gewicht 75 g Material: Kohlefaser und Aluminium Aufhängung: 20 μm -Captonfolie Genauigkeit $5,6 \frac{mA}{\mu N}$ ($\approx 0,56 \frac{mA}{mg}$) Magneteld am Probenort 4–16 mT Feldgradient $0,4\text{--}0,8 \frac{mT}{mm}$
Wasserkühlung	Hauskühlsystem „Albrecht-Druckverstärker“	Druckdifferenz 1,5 bar Verstärkungsfaktor 20
Wasserstoff	Linde	Reinheit 6.0

Literaturverzeichnis

- [ABF+ 97] T. Albrecht , C. Bühner, M. Fähnle, K. Maier, D. Platzek, J. Reske, Appl. Phys. A 65 (1997), 215
- [Alb 96] T. Albrecht; Diplomarbeit, Universität Bonn (1996)
- [Bak 92] Hugh Baker; Herausgeber, Alloy Phase Diagramms, Band 3, ASM International (1992)
- [BD 35] R. Becker, W. Döring, Ann. Phys. **24**, 719 (1935)
- [BHM+ 96] C. Bühner, U. Holzwarth, K. Maier, D. Platzek and J. Reske; Appl. Phys. A **63** (1996), 191
- [Buh 95] C. Bühner; Diplomarbeit, Universität Bonn (1995)
- [Cor 10] O.M. Corbino, Phys. Z.**11**, 413 (1910)
- [Eck 92] Klaus Eckler; Dissertation, Ruhr-Universität Bochum (1992)
- [FHK+ 83] M. Fähnle, G. Herzer, H. Kronmüller, R. Meyer, M. Saile, T. Egami, Magn. Magn. Mat. **38**, 240 (1983)
- [FJ 65] E. Fromm, H. Jehn; Electromagnetic Forces and Power Absorption in Levitation Melting, Britische Journal of Applied Physics, **16**, 653 (1965)
- [FW 94] H.J. Fecht und R.K. Wunderlich; Mat. Sc. Eng. A **178**, (1994) 61-4
- [GB 68] H. Göttsche, W. Baran, Kohlrausch; Praktische Physik, Bd. 2, Kap. 6.7.5., Dia- und Paramagnetika, B. G. Teubner, Stuttgart (1968)
- [GD 97] B. Groh und S. Dietrich; Phys. Rev. Lett., **79** (4), (1997) 749-52
- [Gub 60] A.I. Gubanov; Fiz. Tverd Tela **2**, 502 (1960)
- [Han 58] Max Hansen; Herausgeber, Constitution of Binary Alloys, McGraw-Hill Book Company, 2. Auflage (1958)
- [Hei 26] W. Heisenberg; Z. Phys. **38**, 441 (1926)

- [KFD+ 79] H. Kronmüller, M. Fähnle, M. Domann, H. Grimm, R. Grimm, M. Gröger; *J. Magn. Magn. Mat.* **13** (1979), 53
- [KL 92] H. Kronmüller, M. Lambeck; Bergamnn · Schaefer, Bd. 6, Kap. 8: Magnetismus in Festkörpern; Walter de Gruyter, Berlin · New York (1992)
- [Kop 89] K. Kopitzki; Einführung in die Festkörperphysik, Kap.5: Magnetische Eigenschaften der Festkörper, B. G. Teubner, Stuttgart (1989)
- [Leg 77] J. Legget; *Nature* **270**, 585 (1977)
- [Lie 76] F. Lienewg; Handbuch Technische Temperaturmessung, Vieweg (1976)
- [Mor 65] [5] A.H. Morrish; *The Physical Principles of Magnetism*, John Wiley & Sons (1965)
- [Pla 97] D. Platzek; Dissertation, Universität Bonn (1997)
- [PNH+ 94] D. Platzek, C. Notthoff, D.M. Herlach, G. Jacobs, D. Herlach, and K. Maier; *Appl. Phys. Lett.* **65** (1994), 1723
- [Res 96] J. Reske; Dissertation, Universität Bonn (1996)
- [RHK+ 95] J. Reske, D.M. Herlach, F. Keuser, K. Maier, and D. Platzek; *Phys. Rev. Lett.* **75** (1995), 737
- [RK 67] W. Rucker, R. Kohlhaas; *Z. Angewandte Physik* **23**, 146 (1967)
- [SC 93] O. Schärpf and H. Capellmann; *Phys. Stat. Sol. A* **135**, 359 (1993)
- [SW 64] S.Y. Shiraishi, R.G. Ward; *Can. Met. Quart.* **3**, 117 (1964)
- [TF 49] D. Turnbull, J.C. Fisher; *J. Chem. Phys.* **17**, 71 (1949)
- [Tur 52] D. Turnbull; *The Journal of Chemical Physics*, **20**(3):411-424 (1952)
- [VW 26] M. Volmer, A. Weber; *Z. phys Chem.* **119**, 227 (1926)
- [WGW 96] G. Wilde, G.P. Görlner und R. Willnecker; *Appl. Phys. Lett.* **68** (21), (1996), 2953
- [Wil 88] R. Willnecker; Forschungsbericht, Deutsche Forschungsanstalt für Luft- und Raumfahrt (1988)

Danksagung

Zum Gelingen meines Studiums und dieser Arbeit haben eine Vielzahl von Menschen ihren Beitrag geleistet. Ihnen allen möchte ich meinen aufrichtigen Dank aussprechen:

Prof. Dr. Karl Maier für das Thema der Diplomarbeit, die exzellente Betreuung und seinen unerschöpflichen Ideenreichtum.

Priv. Doz. Dr. habil. Bernd Diekmann für die Übernahme des Koreferats.

dem Team der Flüssigmagnetiker, in dem ich mich stets wohlfühlt habe:
Carsten Bühner, für die gute Laune beim gemeinsamen Messen und die zahlreichen Hilfestellungen;
dem König Joachim Reske, für seine Erklärungen und seine verrückten Ideen;
Moritz Beckmann, für die motivierende Zusammenarbeit.

der „Maierbande“ - Karsten Bennewitz, Matz Haaks, Hella Heußer, Christoph Hugenschmidt, Ulrike Männig, Martin Medebach, Stephan Roth, Joachim Schüth, Tobias Wider und Christiane Zamponi - für das ungewöhnliche, offene Arbeitsklima, auch wenn manchmal „scharf geschossen“ wurde.

den Werkstätten des ISKP für den ausgezeichneten Service.

Herrn Murani und Ken Anderson vom Institut Laue Langevin (Grenoble) für die Unterstützung während der Neutronenexperimente.

meinen Aachener Kollegen für den guten Start ins Studium und die vielen anregenden Diskussionen.

all denjenigen, Freunden und Fremden, die mit ihren Gesprächen meine Neugierde und Freude an der Physik stets von Neuem entfacht haben.

Vorallem danke ich meinen Eltern von ganzem Herzen. Sie haben mir mein Studium ermöglicht und mich stets unterstützt.