

**Modulationskalorimetrie und magnetooptische
Untersuchungen am magnetischen
Phasenübergang von flüssigem $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$**

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)

der

Mathematisch - Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich - Wilhelms - Universität - Bonn

vorgelegt von

Moritz Beckmann

aus Hamburg

Bonn im Februar 2002

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

1. Referent: Prof. Dr. Karl Maier
2. Referent: Prof. Dr. K.-H. Speidel

Tag der Promotion:

Für Melanie.

„Nichts beflügelt die Wissenschaft so, wie der Schwatz mit Kollegen auf dem Flur.“

Arno Penzias (geb. 1933), Nobelpreis 1978

Zusammenfassung

Ende des letzten Jahrhunderts konnte mit Hilfe der elektromagnetischen Levitation mit $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$ zum ersten Mal eine Flüssigkeit in die Nähe des ferromagnetischen Phasenübergangs gebracht werden. ALBRECHT et al. gelang es dann 1997 die Ausbildung der magnetischen Ordnung in einer unterkühlten $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$ -Schmelze nachzuweisen [ABF⁺97].

Durch eine neue Probenstabilisierung ist der Messbereich um ein bedeutendes Intervall erweitert worden. So sind längere Messzeiten bzw. tiefere Unterkühlungen in der Nähe des Curie-Punktes möglich.

Mit Hilfe einer erweiterten Modulationskalorimetrie ist sowohl die spezifische Wärmekapazität c_p als auch die Kopplungskonstante κ_{kopp} zwischen Probe und dem Wechselfeld der Levitationsspule temperaturabhängig bestimmt worden. Dabei ergaben sich für fixierte feste Proben scharfe Maxima der Wärmekapazität am Curiepunkt. Auch der Temperaturverlauf von κ_{kopp} konnte deutlich auf die magnetische Suszeptibilität zurückgeführt werden. Für die flüssigen und somit frei schwebenden Proben stellte sich die Modulationskalorimetrie in dem vorhandenen Aufbau als unzureichend heraus.

Anders als in einem Festkörper ist nach Berechnungen von S. DIETRICH und B. GROH in einem Tropfen eine vortexförmige Domänenstruktur der ferromagnetischen Ordnung zu erwarten. Zur Untersuchung dieser Struktur wurde eine Messvorrichtung für den magnetooptischen Kerr-Effekt aufgebaut. Mit ihr ist es möglich, die Drehung von polarisiertem Licht an der magnetisierten Oberfläche der flüssigen $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$ -Proben zu bestimmen. Auf diese Weise kann man Rückschlüsse auf die sich bildende magnetische Struktur ziehen.

Es konnte im paramagnetischen Bereich sowohl eine Abhängigkeit vom angelegten Magnetfeld als auch eine deutlich Temperaturabhängigkeit des Kerr-Winkels festgestellt werden. Diese spiegelt gut den Verlauf der Suszeptibilität im gleichen Temperaturbereich wieder. In der Nähe der Curie-Temperatur wurden so Dreh-Winkel von bis zu 0,08 gemessen.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Magnetismus	4
2.1	Klassische Beschreibung	4
2.1.1	Diamagnetismus	5
2.1.2	Paramagnetismus	5
2.1.3	Spontane magnetische Ordnung	7
2.1.4	Bandmagnetismus	11
2.2	Domänen	13
2.2.1	Die magnetische freie Enthalpie	14
2.2.2	Magnetische Strukturen	16
2.3	Der ferromagnetische Phasenübergang	18
2.3.1	Die Zustandsfunktion	18
2.3.2	Unkritisches Verhalten	19
2.3.3	Kritische Größen	20
2.4	Der flüssige Ferromagnet	21
3	Unterkühlte Metallschmelzen	24
3.1	Thermodynamische Grundlagen	24
3.1.1	Phasenübergang flüssig-fest	25
3.1.2	Keimbildung	26
3.2	Das System Kobalt-Palladium	30
4	Elektromagnetische Levitation	32
4.1	Prinzip	32
4.1.1	Spule und Probe	32
4.1.2	Mikrolevitation	35
4.2	Versuchsaufbau	36
4.2.1	Hochfrequenztechnik	37

4.2.2	Levitationsspule	38
4.2.3	Rezipient	39
4.2.4	Probenstabilisierung	39
4.2.5	Temperaturmessung	42
4.2.6	Datenerfassung	45
4.3	Experimenteller Ablauf	46
4.3.1	Präparation	46
4.3.2	Levitation	47
5	Modulationskalorimetrie	48
5.1	Wärmekapazität	49
5.1.1	Wärmehaushalt der Probe	49
5.1.2	Frühere Messungen	52
5.1.3	Modulation	52
5.2	Messungen	55
5.2.1	Rechteckmodulation	55
5.2.2	Doppelte Sinusmodulation	58
5.2.3	Kopplungskonstante κ_{kopp}	64
5.3	Diskussion	65
6	Kerr-Effekt	68
6.1	Magnetische Ordnung in der Flüssigkeit	68
6.2	MOKE	71
6.2.1	Grundlagen	71
6.2.2	Verschiedene Geometrien	73
6.3	Experiment	76
6.3.1	Aufbau	76
6.3.2	Ablauf	80
6.4	Messung	83
6.4.1	Messmethode	83
6.4.2	Kalibrierung	85
6.4.3	Überprüfung	87
6.4.4	Magnetisierungsabhängigkeit	88
6.4.5	Temperaturabhängigkeit	90
6.5	Diskussion	91

7	Ausblick	93
A	Korrekturfunktionen der elektromagnetischen Levitation	95
B	Feldberechnung der Levitationsspule	96
C	Fotos vom Experiment	98
	Literaturverzeichnis	98
	Danksagung	109

Kapitel 1

Einleitung

Der Magnetismus ist ein seit alters her bekanntes Phänomen. Der Name wird auf „seltsame“ Eisensteine zurückgeführt, die in der Nähe der Stadt *Magnesia* in Kleinasien gefunden wurden. Schon THALES untersuchte im 6. Jhd.v.Chr. diese Steine, die in der Lage waren, andere Eisenstücke anzuziehen. Dieses Mineral (Magnetit, Fe_3O_4) wurde aufgrund seines Eisenanteils Namensgeber für die Gruppe der **Ferromagneten**.

Mit der Einführung des Kompasses nach Europa war es seit dem 12. Jhd.n.Chr. möglich, sicher auf den Weltmeeren zu navigieren. So gewann der Magnetismus und die Erforschung desselben an Bedeutung, die sie bis heute nicht verloren haben. Auch in unserer heutigen Gesellschaft spielt der Ferromagnetismus eine große Rolle, denkt man nur an die Generatoren für jegliche Stromerzeugung, die Datenspeicherung, den Transrapid oder auch nur die Merktzettel am Kühlschrank.

Trotz zahlreicher Erklärungsversuche ist das Phänomen des Magnetismus lange nicht verstanden worden. Erst mit der Einführung der Quantenphysik Anfang des letzten Jahrhunderts begann man, dem Problem näher zu kommen. Heute wissen wir, dass die Phänomenologie dieser Stoffklasse weit mehr umfasst, als es die anziehenden Eigenschaften des Magnetits vermuten ließen. Die verschiedenen Formen des Magnetismus werden heute aufgrund der unterschiedlichen Kopplungsmechanismen und Spinstrukturen unterschieden. Neben den bekannten Erscheinungsformen wie Para-, Dia- und Ferromagnetismus gibt es Spingläser, Antiferro- und Ferrimagnete, um nur einige zu nennen.

Der bekannteste Vertreter, der Ferromagnetismus, und die letztgenannten Erscheinungsformen werden unter dem Oberbegriff *spontane*, das heißt selbstständige, *magnetische Ordnung* zusammengefasst. Bis Mitte des letzten Jahrhunderts war man noch der Auffassung, diese Ordnung sei auch an eine Struktur im Kristallgitter der betreffenden Substanz gebunden, da in der Natur nur kristalline Magnete vorkommen. Dies liegt daran, dass bei Erhitzen die magnetische Ordnung (ober-

halb der so genannten Curie-Temperatur) verschwindet, bevor die Substanz zu schmelzen beginnt. Flüssigkeiten sind demnach viel zu heiß, um Ferromagnetismus zu zeigen. 1960 zeigte jedoch GUBANOV in theoretischen Überlegungen, dass Ferromagnetismus auch in amorphen, also ungeordneten, Substanzen auftreten kann [Gub60]. Heutzutage sind viele amorphe magnetische Substanzen bekannt und aufgrund ihrer besonderen technischen Eigenschaften nicht mehr wegzudenken.

Da die magnetische Ordnung in ungeordneten festen Substanzen auftritt, sprach nach HANDRICH auch nichts gegen eine Ordnung in einer flüssigen Substanz [Han69]. So versucht man seit Mitte letzten Jahrhunderts, Metallschmelzen mit Hilfe der Unterkühlung bis zu einer Temperatur flüssig zu halten, an der Ferromagnetismus einsetzt. Erstmals gelang es 1994, eine $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$ -Schmelze mit Hilfe der elektromagnetischen Levitation unter die Curie-Temperatur der festen Phase abzukühlen [PNH⁺94]. Das Einsetzen der magnetischen Ordnung konnte in der Flüssigkeit beobachtet werden. Durch weitere Untersuchungen an diesem System gilt es inzwischen als gesichert, dass sich der Ferromagnetismus auch in einer Flüssigkeit ausbilden kann [ABF⁺97], und hat Einzug in gängige Lehrbücher gefunden.

In **Kapitel 2** werden die Grundlagen zur magnetischen Ordnung und Struktur behandelt. Dabei erfolgt der Zugang zunächst rein phänomenologisch, um im Anschluss durch eine tiefer gehende Betrachtung der thermodynamischen Parameter des ferromagnetischen Phasenübergangs erweitert zu werden.

Im darauf folgenden **Kapitel 3** werden die thermodynamischen Grundlagen am Phasenübergang fest-flüssig dargestellt. Der Schwerpunkt liegt auf den Möglichkeiten und Problemen der Unterkühlung einer metallischen Schmelze. Hier wird auch das in dieser Arbeit verwendete System $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$ vorgestellt.

Als Instrument zur Unterkühlung wird in **Kapitel 4** die elektromagnetische Levitation eingeführt. Es wird sowohl auf das allgemeine Prinzip, als auch auf den verwendeten experimentellen Aufbau näher eingegangen. Besonderes Augenmerk gilt der neuen Probenstabilisierung, die tiefere Unterkühlungen als bisher möglich macht.

Als Phasenübergang zweiter Ordnung tritt an der ferromagnetischen Curie-Temperatur ein Maximum der spezifischen Wärmekapazität auf. **Kapitel 5** beschreibt die Weiterführung und Neubewertung bisheriger Experimente mittels Modulationskalorimetrie.

Kapitel 6 geht auf Messungen mit dem magnetooptischen Kerr-Effekt ein. Nach einer theoretischen Behandlung dieses Phänomens wird der neue experimentelle Aufbau erläutert. Mit Hilfe dieses Experiments soll die Form der magnetischen

Ordnung in einer Flüssigkeit erforscht werden. Nach der Vorstellung des Messvorgangs werden die erzielten Messergebnisse diskutiert.

Zum Abschluss ist in **Kapitel 7** ein Überblick über noch bestehende Fragestellungen und deren Lösungsansätze gegeben.

Kapitel 2

Magnetismus

In der internationalen Literatur werden unterschiedliche Bezeichnungen für die magnetischen Größen benutzt. Daher sind hier zunächst die in dieser Arbeit verwendeten Bezeichnungen und Definitionen aufgeführt:

$$\begin{aligned}\vec{B} & : \text{magnetische Induktion, gemessen in } \frac{Vs}{m^2} = \text{Tesla} = T \hat{=} 10^4 \text{ Gau\ss} \\ \vec{H} & : \text{magnetische Feldst\u00e4rke, gemessen in } \frac{A}{m} \\ \vec{M} & : \text{Magnetisierung, gemessen in } \frac{A}{m} \\ \mu_0 & = 4\pi \cdot 10^{-7} \frac{Vs}{Am} : \text{Induktionskonstante} \\ \mu_r & : \text{Permeabilit\u00e4t, dimensionslos} \\ \chi & = \mu_r - 1 : \text{Suszeptibilit\u00e4t, dimensionslos} \\ \mu_B & = \frac{e\hbar}{2m_e} = 9,2740 \cdot 10^{-24} Am^2 : \text{Bohr-Magneton}\end{aligned}$$

2.1 Klassische Beschreibung

Im Vakuum verh\u00e4lt sich die magnetische Induktion proportional zur magnetischen Feldst\u00e4rke:

$$\vec{B} = \mu_0 \cdot \vec{H} \tag{2.1}$$

In Materie ver\u00e4ndert sich diese Induktion. Dieser Einfluss kann entweder *multiplikativ* durch die stoffspezifische Permeabilit\u00e4t μ_r mit

$$\vec{B} = \mu_0 \mu_r \cdot \vec{H} \tag{2.2}$$

oder *additiv* durch die Magnetisierung \vec{M} mit

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}) = \mu_0(1 + \chi)\vec{H} \tag{2.3}$$

beschrieben werden. Die so definierte Suszeptibilität

$$\chi = \frac{dM}{dH} \quad (2.4)$$

erlaubt eine einfache Einteilung der verschiedenen magnetischen Erscheinungsformen, je nachdem ob sich die Magnetisierung \vec{M} *parallel* zu \vec{H} ausrichtet ($\chi > 0$) oder *antiparallel* zu \vec{H} ($\chi < 0$).

Verantwortlich für diese unterschiedlichen Ausrichtungen ist die jeweilige elektronische Struktur. Diese bestimmt, ob Bahn- oder Spinmomente der Elektronen dominieren.

2.1.1 Diamagnetismus

In *diamagnetischen* Substanzen bestimmen die *Bahnmomente* der Elektronen das magnetische Verhalten. Bei angelegtem äußeren Magnetfeld beginnen die Bahnmomente um dieses Feld zu präzidieren. Eine solche Larmor-Präzession einer Elektronenhülle ist gleichbedeutend mit einem elektrischen Strom. Dieser induzierte Kreisstrom wirkt gemäß der Lenzschen Regel seinem Ursprung entgegen [Kit76].

Dies bewirkt eine *negative* Suszeptibilität ($\chi < 0$). Auf diese Weise versucht der Diamagnet, das Feld aus seinem Inneren zu verdrängen, und wird von einem inhomogenem Magnetfeld *abgestoßen*. Im allgemeinen sind die resultierenden Suszeptibilitäten sehr klein $\chi \approx -10^{-4} \dots -10^{-6}$ [KL92] und zeigen keine Temperaturabhängigkeit.

Eine Ausnahme hiervon bildet die Meißner-Phase der Supraleiter. Unterhalb der Sprungtemperatur können Supraleiter ein angelegtes Feld vollständig aus ihrem Inneren verdrängen (Meißner-Ochsenfeld-Effekt). Sie stellen dann mit $\chi = -1$ einen idealen Diamagneten dar. *Alle Stoffe zeigen diamagnetisches Verhalten*, jedoch kann dieses von anderen Effekten deutlich überlagert werden. In solchen Fällen wählt man das stärkere Phänomen zur Charakterisierung und spricht nicht mehr von diamagnetischen Substanzen.

2.1.2 Paramagnetismus

Bei den *paramagnetischen* Substanzen überwiegt der Einfluss der *Spinmomente* der Elektronen. Ein Elektron der Masse m_e und der Ladung e hat aufgrund seines Spins ein permanentes Dipolmoment der Größe

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

mit	e	$= 1.602 \cdot 10^{-19} \text{C}$
	\hbar	$= 1.0546 \cdot 10^{-34} \text{Js}$
	m_e	$= 511 \text{keVc}^{-2}$

Für diese magnetischen Momente (oder auch Spinnomente) ist eine *parallele* Ausrichtung zum äußeren Feld energetisch günstiger.

Aufgrund des Pauli-Prinzips halten die Elektronen der Atomhülle einen möglichst großen Abstand voneinander, um so die Coulomb-Energie der Hülle zu verringern. Dies führt zu antisymmetrischen Raum-Wellenfunktionen und zwingt die Elektronen als Fermionen zur parallelen Spinausrichtung. Die sich einstellenden Anordnungen der Elektronen innerhalb eines Atoms und damit die Kopplung der Spins zum Gesamtspin und zum magnetischen Moment des Atoms werden durch die Hund-schen Regeln beschrieben [Hun25].

Ungepaarte Elektronen einzelner nicht vollständig gefüllter Atomorbitale oder aus dem freien Elektronengas führen zum paramagnetischen Verhalten der betreffenden Substanz. Der Paramagnetismus des gesamten Festkörpers kann als Summe einzelner paramagnetischer Momente verstanden werden. Diese richten sich im äußeren Magnetfeld *parallel* zu diesem aus ($\chi > 0$). Eine solche Substanz wird von einem inhomogenen Magnetfeld *angezogen*. Die erreichten Suszeptibilitäten haben bei Raumtemperatur meist eine Größenordnung von $\chi \approx 10^{-5}$ [KL92].

Der magnetischen Ordnung wirkt die thermische Unordnung (Entropiegewinn) im Festkörper entgegen. Ausgehend von einer Ansammlung N unabhängiger magnetischer Momente in einem äußeren Magnetfeld erhielt P. LANGEVIN durch einen rein statistischen Ansatz die Brillouin-Funktion zur Beschreibung der Magnetisierung [Lan05a, Lan05b]¹. Für hohe Temperaturen und kleine angelegte Felder ($\mu B \ll kT$) ist eine Näherung der Brillouin-Funktion möglich, die zu dem durch P. CURIE experimentell ermittelten *Curie-Gesetz* führt [Cur95]:

$$\chi = \frac{C}{T} \tag{2.5}$$

Die Curiekonstante C ergibt sich dabei zu

$$\begin{aligned} C &= \mu_0 \cdot \frac{N}{3k_B} \cdot g^2 \mu_B^2 \cdot J(J+1) \\ &= \mu_0 \cdot \frac{N}{3k_B} \cdot \mu_{eff}^2. \end{aligned} \tag{2.6}$$

mit	$k_B = 1.3807 \cdot 10^{-23} \text{JK}^{-1}$: Boltzmann-Konstante
	g	: Landé-Faktor
	J	: Gesamtdrehimpuls des Atoms

¹P. LANGEVIN ging einfach von permanenten magnetischen Momenten aus. Ihm war unbekannt, dass es sich um Elektronenspins handelt. Dies wurde erst 1925 durch die Einführung des Spins der Elektronen von W. PAULI geklärt.

Hierbei wird die Größe

$$\mu_{eff} = g\mu_B \cdot \sqrt{J(J+1)} \quad (2.7)$$

als *effektives magnetisches Moment* bezeichnet. Durch die Messung der Temperaturabhängigkeit der inversen Suszeptibilität χ^{-1} kann die Curie-Konstante C und somit durch Gleichung 2.5 und Gleichung 2.6 μ_{eff} berechnet werden. (Im Falle der paramagnetischen Salze der seltenen Erden stimmen die so berechneten Momente mit den durch die Hundschen Regeln bestimmten ausgezeichnet überein.)

Zusätzlich zu diesem stark temperaturabhängigen *Curie-Paramagnetismus* der lokalisierten Elektronen kommt vor allem in Metallen der temperaturunabhängige *Pauli-Paramagnetismus* hinzu [Pau27]. Dieser resultiert aus der Polarisierung eines Teils des Elektronengases (abhängig von der Zustandsdichte an der Fermikante $N(E_F)$) in einem äußeren Magnetfeld und führt zur *Pauli-Suszeptibilität*:

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

Für weitere Beiträge zum paramagnetischen Verhalten wie z.B. dem *Van-Vleck-Paramagnetismus* [Vle32] oder der Betrachtung von *Spingläsern* [Fis83] sei hier auf weitergehende Literatur verwiesen [Nol86, KL92].

2.1.3 Spontane magnetische Ordnung

Die oben beschriebenen magnetischen Anordnungen bilden sich nur bei angelegtem äußeren Feld aus. Es gibt jedoch auch Stoffe, die *ohne* äußeres Feld eine **spontane Magnetisierung** \mathbf{M}_s zeigen.

Der Grund für diese spontane Spinausrichtung kann nur in einem Energiegewinn des Festkörpers liegen. Da die Parallelausrichtung der Spins kinetische Energie erfordert, muss der Gewinn durch Verminderung der elektrostatischen Coulomb-Energie demzufolge größer sein, um zu einer spontanen Ordnung zu führen.

Selbst im günstigsten Fall ist jedoch die direkte Dipol-Dipol Wechselwirkung viel zu klein, um eine Parallelausrichtung zu erreichen. Die benötigte Austauschwechselwirkung kann klassisch jedoch nicht beschrieben werden, sondern erfordert eine quantenmechanische Beschreibung. Geeignet hierfür ist das von W. HEISENBERG eingeführte Modell [Hei26]. Dort erweitert er den Hamilton-Operator für ein ideales Spinsystem ohne Austauschwechselwirkung um den Heisenberg-Operator

$$\hat{H}_{Heis} = - \sum 2J_{ij} \hat{s}_i \hat{s}_j. \quad (2.8)$$

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

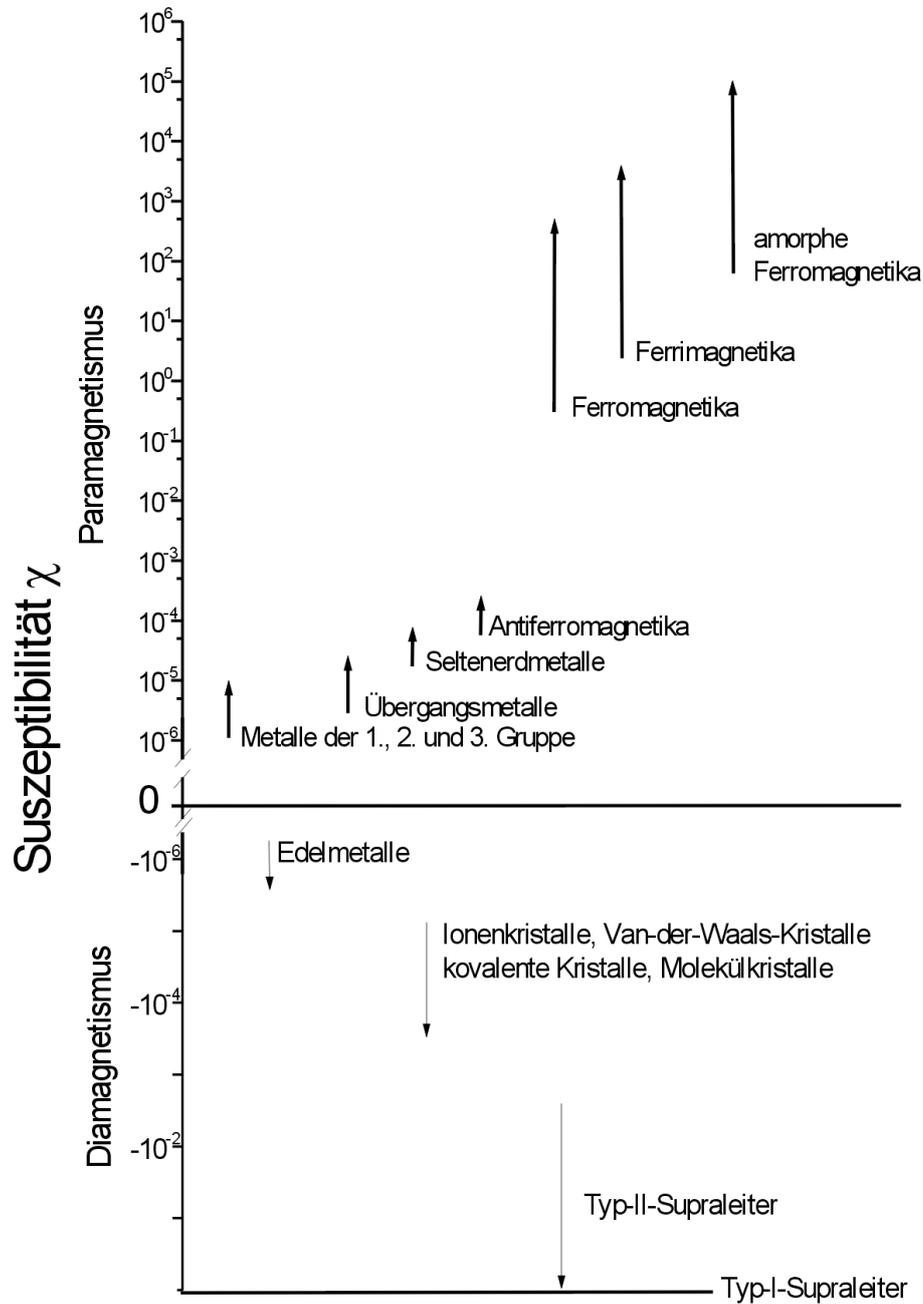


Abbildung 2.1: Überblick über die magnetische Suszeptibilität verschiedener magnetischer Substanzen. Die Einteilung erfolgt nach der Suszeptibilität χ in Diamagneten ($\chi < 0$) und Paramagneten ($\chi > 0$). Die Pfeilspitzen geben näherungsweise die auftretenden Maximalwerte der betreffenden Stoffklassen an. Ferro- und Ferrimagnetika erreichen Werte bis zu 10^5 .

Quelle: [KL92]

Dabei bezeichnet J_{ij} das Austauschintegral nach HEISENBERG und DIRAC zwischen den Spins der Atome i und j und \hat{s}_i den Elektronenspin des i -ten Atoms [Hei26, Dir26]. Betrachtet man nur die z -Komponente des Spins, so erhält man die Austauschenergie, wie sie aus dem *Isingmodell* bekannt ist [Isi25]:

$$E = -2J_{i,j}s_i \cdot s_j \quad (2.9)$$

Sie beschreibt den Unterschied der elektrostatischen Energie zweier benachbarter Elektronen i und j zwischen paralleler und antiparalleler Spinstellung. Bei positivem J ist die parallele Spinausrichtung bevorzugt und bei negativem J die antiparallele Ausrichtung. So lassen sich die verschiedenen spontanen magnetischen Ordnungen durch das Austauschintegral J_{ij} klassifizieren.

Ferromagnetismus

Richten sich die magnetischen Momente *parallel* zueinander aus, so ist das Austauschintegral J_{ij} *positiv*. Man spricht in diesem Fall von *Ferromagnetismus*. Typische Vertreter dieser wohl bekanntesten Art sind die Übergangsmetalle Nickel (Ni), Kobalt (Co) und der Namensgeber Eisen (Fe), sowie deren Legierungen.

Auch bei Ferromagneten wirkt die thermische Unordnung der magnetischen Ordnung entgegen. Überschreitet man die materialabhängige Curie-Temperatur T_C , so verschwindet die spontane Ordnung (siehe Abb. 2.2) und die Substanz verhält sich paramagnetisch (näheres hierzu in Kapitel 2.3).

Antiferromagnetismus

Ebenso wie eine parallele Ausrichtung der magnetischen Momente existieren Substanzen, in denen sich die Spins *antiparallel* zueinander ausrichten. Das Austauschintegral J_{ij} ist dann *negativ*. In diesem Fall spricht man von *antiferromagnetischer Ordnung* [Née32]. Auf diese Weise erhält man zwei Spin-Untergitter mit gleich großen, aber entgegengesetzten magnetischen Momenten. Das resultierende magnetische Moment ist gleich Null. Vertreter dieser Gruppe sind z.B. Cr, MnO, NiO, MnF₂ und CoF₂.

Die thermische Unordnung zerstört auch bei Antiferromagneten bei einer materialabhängigen Temperatur die spontane magnetische Ordnung und oberhalb dieser Temperatur liegt paramagnetisches Verhalten vor. Man nennt diese Temperatur jedoch bei antiferromagnetischen Stoffen *Néel-Temperatur* T_N , zur Unterscheidung von der aus dem Hochtemperaturbereich extrapolierten Curie-Temperatur T_C (siehe Abb. 2.3). Da bei diesen Stoffen auch in der antiferromagnetischen Phase keine Magnetisierung messbar ist, ist die Bestimmung der Übergangstemperaturen schwierig. Eine ausführlichere Behandlung dieses Themas findet sich in [Nol86, KL92] oder dem Übersichtsartikel [Wei73].

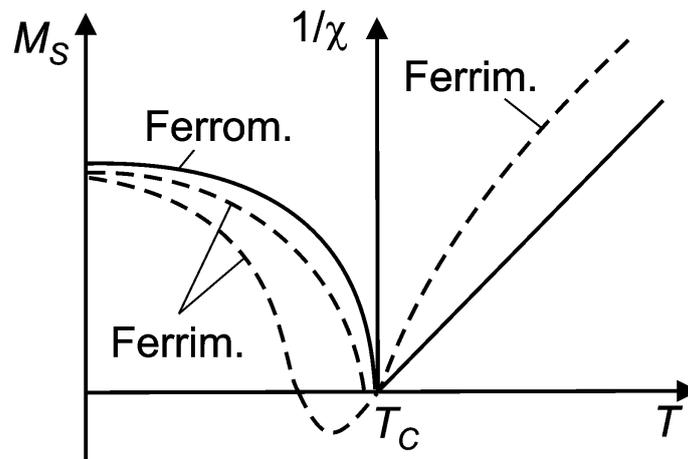


Abbildung 2.2: *Inverse Suszeptibilität und spontane Magnetisierung eines Ferro- und eines Ferrimagneten in Abhängigkeit von der Temperatur.* Die Curie-Temperatur T_C kennzeichnet den Übergang von der spontanen magnetischen Ordnung zum paramagnetischen Verhalten. Beim Ferrimagnetismus können verschiedene Temperaturabhängigkeiten der Untergitter zu einer Umkehrung der spontanen Magnetisierung M_S führen.

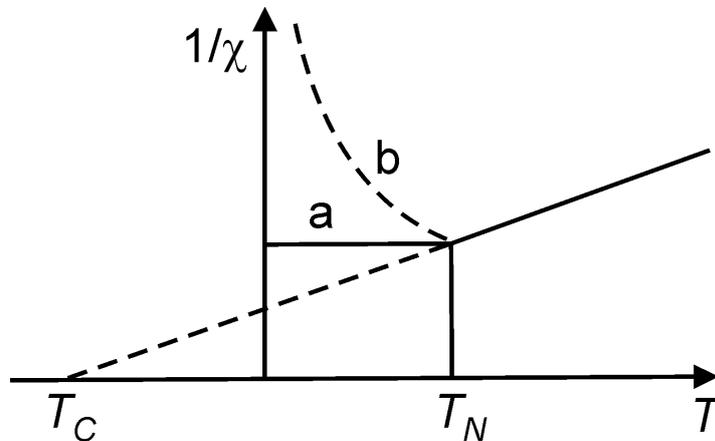


Abbildung 2.3: *Inverse Suszeptibilität eines Antiferromagneten in Abhängigkeit von der Temperatur.* Die Néel-Temperatur T_N kennzeichnet hier den Übergang von spontaner Ordnung zu paramagnetischem Verhalten. Typisch ist die aus dem Hochtemperaturbereich extrapolierte negative Curie-Temperatur T_C . Unterhalb von T_N ist die Suszeptibilität abhängig von der Lage der magnetischen Momente (vorgegeben durch die Kristallstruktur) zum äußeren Magnetfeld. a) senkrecht zum äußeren Magnetfeld, keine Temperaturabhängigkeit; b) parallel zum äußeren Feld, starke Änderung mit der Temperatur.

Ferrimagnetismus

Bei Ferrimagneten liegt eine Mischform von Ferro- und Antiferromagnetismus vor. Es bilden sich wie beim Antiferromagneten zwei Spin-Untergitter mit *entgegengesetztem* magnetischen Moment aus. Im Unterschied zum diesem sind sie jedoch nicht gleich groß, so dass ein resultierendes Moment ungleich Null entsteht. Das beschreibende Austauschintegral J_{ij} hat *sowohl positive, als auch negative* Anteile². Namensgeber dieser Gruppe sind die **Ferrite** mit ihrem bekanntesten Vertreter Magnetit Fe_3O_4 , bekannt auch als *Magneteisenstein*. Ihm verdankt der Magnetismus seinen Namen.

Oberhalb von der Curie-Temperatur T_C herrscht auch hier paramagnetisches Verhalten vor (siehe Abb. 2.2). Unterhalb von T_C kann die spontane Magnetisierung M_S auch negative Werte annehmen, bedingt durch unterschiedliche Temperaturabhängigkeiten der beiden Spin-Untergitter.

2.1.4 Bandmagnetismus

Die durch den erweiterten Heisenbergoperator beschriebene Wechselwirkung (Gl. 2.8) geht von an den Atomrümpfen lokalisierten Elektronen aus. Dies trifft für Metalle wie z.B. Kobalt, Eisen und Nickel, den bekanntesten Vertretern des Ferromagnetismus, jedoch nicht zu. Dort sind die Elektronen nicht lokalisiert, sondern die quasifreien Elektronen werden durch *Bänder* beschrieben. Für den Magnetismus sind hier jene des 3d-Bandes verantwortlich.

Dieses 3d-Band hat eine Breite von wenigen eV. Damit ist die Verweildauer eines Elektrons bei einem Atomrumpf nur etwa 10^{-15} - 10^{-16} s (invers zur Breite des Bandes). Wegen dieses schnellen Wechsels spricht man von *itineranten Elektronen*. In Vergleich dazu liegen die magnetischen Phänomene auf einer Zeitskala von 10^{-12} - 10^{-13} s. Die magnetische Ordnung mittelt somit über die schnell wechselnden Elektronen, so dass man von einer *lokalisierten Spindichte* spricht.

Das von W. HEISENBERG eingeführte Austauschintegral J_{ij} wird daher durch die Kopplungskonstante J als Parameter der jeweiligen Austauschenergie ersetzt. Deren Berechnung ist allerdings nur in grober Näherung und mit Hilfe numerischer Verfahren möglich.

Zur Erklärung des Bandmagnetismus teilt man das betreffende Band in Spin-Up- und Spin-Down-Teilbänder. Der Wechsel eines Elektrons von einem in das andere Band erfordert kinetische Energie. Auf der anderen Seite vermindert eine kollektive Parallelstellung der Spins die Coulombenergie, das heißt alle Elektronen sind im

²Einen Sonderfall stellt hier die indirekte oder RKKY-Austauschkopplung dar, die mit einer oszillierenden Wechselwirkung z.B. den Magnetismus der Seltenerdmetalle beschreibt [RK54].

selben Teilband. Diese Absenkung der Coulombenergie hängt nicht nur von der Größe von J ab, sondern auch von der Zustandsdichte an der Fermikante $N(E_F)$ und dem Atomvolumen Ω_0 . E.C. STONER und E.P. WOHLFAHRT formulierten daher folgende Bedingung für das Auftreten von Ferromagnetismus [Sto38, Woh53]:

$$J \cdot N(E_F) \cdot \Omega_0 > 1 \quad (2.10)$$

Veranschaulicht wird dieses in der *Bethe-Slater-Kurve* in Abb. 2.4. In dieser Abbildung ist die Bilanz der Austauschenergie zwischen dem ungeordneten und dem magnetisch geordneten Zustand als Funktion des Atomabstandes normiert auf den Radius der nicht abgeschlossenen Schale dargestellt [Sla30]. Der ordnende Bereich ist sehr schmal.

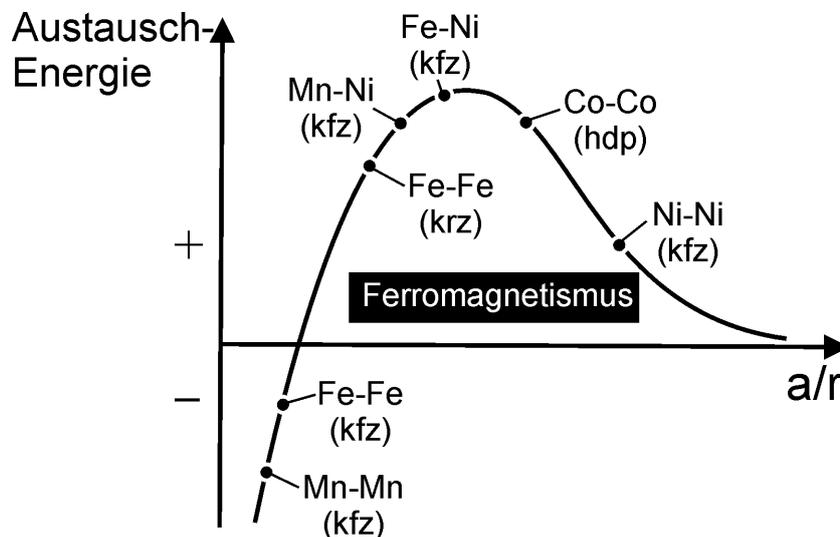


Abbildung 2.4: *Bethe-Slater-Kurve: Energiedifferenz zwischen spontan magnetisch geordnetem und ungeordnetem Zustand als Funktion des Atomabstandes normiert auf den Radius der nicht abgeschlossenen 3d-Schale.* Positive Bilanz bedeutet Ferromagnetismus, negative Antiferromagnetismus. Für große a und kleine r wird das Material *paramagnetisch*. In Klammern ist die Kristallgruppe angegeben (**k**ubisch **f**lächen**z**entriert, **k**ubisch **r**aum**z**entriert, **h**exagonal **d**ichteste **P**ackung).

Quelle: [KL92]

Nur bei den Metallen Eisen, Kobalt und Nickel überwiegt die Verminderung der Coulombenergie und es bildet sich eine ferromagnetische Ordnung aus. Dies liegt neben einem günstigen Atomabstand im Kristallgitter an den halbvollen, schmalen Energiebändern, die zu hohen Zustandsdichten an der Fermikante führen.

Auf der Grundlage des *Dichte-Funktional-Formalismus* nach O.K. ANDERSEN ist es heute möglich, die elektronischen Zustandsdichten an Übergangsmetallen zu berechnen [AMP⁺76]. In Abb. 2.5 ist die gesamte elektronische Zustandsdichte am

Atom für kristallines Kobalt (kfz) zu sehen. Die gestrichelte Linie kennzeichnet den Beitrag der 3d-Elektronen. Es ist deutlich zu erkennen, dass diese hauptsächlich für den Ferromagnetismus des Kobalts verantwortlich sind.

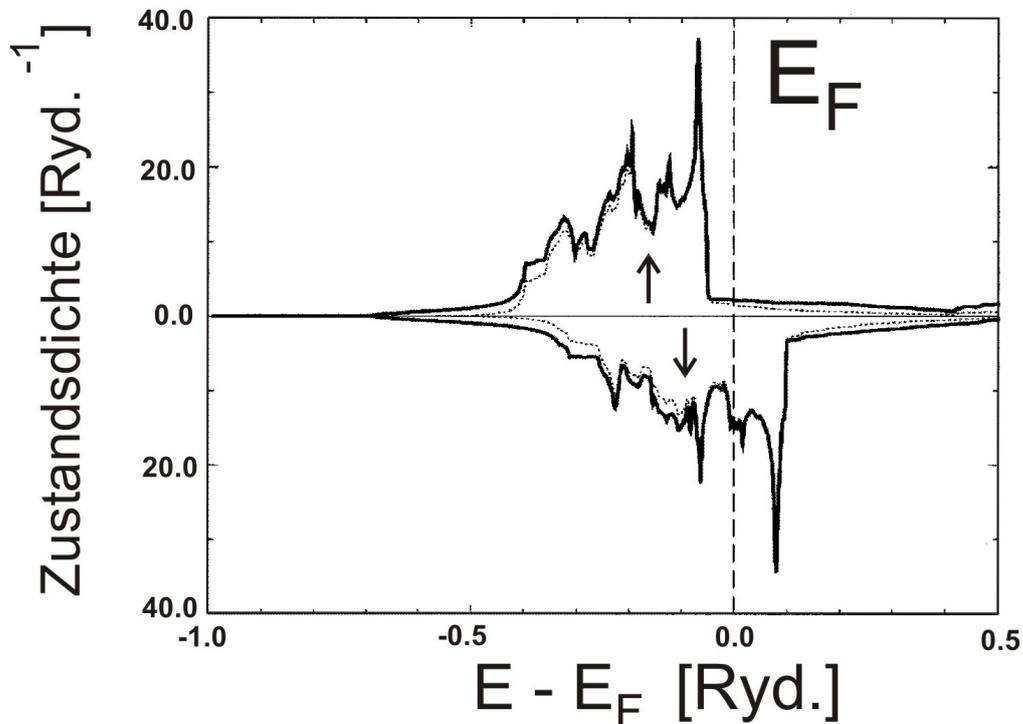


Abbildung 2.5: Elektronische Zustandsdichte in kristallinem Kobalt berechnet nach dem Dichte-Funktional-Formalismus. Dargestellt sind die Teilbänder für Spin-Up \uparrow und Spin-Down \downarrow . Die Fermi-Energie E_F verläuft nur durch das \downarrow -Teilband. Die durchgezogene Linie kennzeichnet die gesamte elektronische Zustandsdichte je Atom, die gestrichelte nur die des 3d-Bandes. Es ist deutlich erkennbar, dass dieser Beitrag den größten Anteil an der Besetzungsverteilung hat.

Quelle: [Lie95]

2.2 Domänen

Die auf Seite 2.1.3 eingeführte ferromagnetische Ordnung ist durch die parallele Ausrichtung der einzelnen magnetischen Momente definiert. Dennoch umfasst Ferromagnetismus auch solche Materialien, die nach außen kein oder nur ein schwaches resultierendes magnetisches Moment zeigen. Grund hierfür sind *Domänenstrukturen*, die auch zum *hart- bzw. weichmagnetischen* Verhalten führen.

2.2.1 Die magnetische freie Enthalpie

Für eine qualitative Erklärung der Entstehung von Domänenstrukturen ist zuerst die Betrachtung des magnetischen Beitrags zur freien Enthalpie nötig.

Bezeichnet \vec{M}_S den Vektor der spontanen Magnetisierung, so ergibt sich für den magnetischen Beitrag G_M zur freien Enthalpie G im Minimum

$$G_M = \int (F_A + F_{H_S} + F_K + F_M + F_{H_{Ext}}) d^3r \quad (2.11)$$

mit den folgenden einzelnen Beiträgen:

- F_A ist die Austauschenergiedichte, die durch den Heisenbergschen Austauschparameter J bestimmt ist, mit $F_A \propto J(\nabla \vec{M}_S)^2$.
- F_{H_S} bezeichnet die Streufeldenergiedichte, die durch inhomogene Magnetisierungszustände und Oberflächenladungen erzeugt wird. Die Streufeldenergiedichte ist proportional zum Quadrat des Streufeldes \vec{H}_S , das durch diese Ladungen erzeugt wird.
- F_K steht für den Beitrag der Kristallanisotropie. Bei den Übergangsmetallen (Co, Fe, Ni) ist hierfür die Spin-Bahn-Kopplungsenergie verantwortlich. Werden die gekoppelten Spins aus der bevorzugten Richtung (bezogen auf die Kristallstruktur) ausgelenkt, so erfahren auch die Bahnmomente ein Drehmoment. Dies führt zu veränderten Überlappungen der Elektronenwolken und beeinflusst so die Coulombenergie des gesamten Kristalls. Dies ist auch die Ursache für leichte und schwere Magnetisierungsrichtungen bei ferromagnetischen Einkristallen.
- F_M berücksichtigt die magnetoelastische Kopplungsenergie. Sie beruht darauf, dass ferromagnetische Substanzen bei Magnetisierung eine Verlängerung oder Verkürzung erfahren. Ebenso kann eine mechanische Spannung die Magnetisierungsrichtung eines Ferromagneten beeinflussen. Dieser Effekt beruht ähnlich wie bei der Kristallanisotropie auf der Spin-Bahn-Kopplung.
- $F_{H_{Ext}}$ ist die magnetostatische Energiedichte von \vec{M}_S im äußeren Feld \vec{H}_{Ext} . Es gilt $F_{H_{Ext}} \propto \vec{M}_S \cdot \vec{H}_{Ext}$.

Die beiden Beiträge der Kristallanisotropie (F_K) und der magnetoelastischen Kopplung (F_M) bestimmen, ob eine Substanz weich- oder hartmagnetisch ist.

Bei starker Kristallanisotropie bzw. starken mechanischen Verspannungen lassen sich die magnetischen Momente bevorzugt in bestimmte Kristallrichtungen ausrichten. Man bezeichnet diese bevorzugten Richtungen auch als *leichte* Magnetisierungsrichtungen. Sind die Momente erst einmal entlang dieser angeordnet, sind

sie nur schwer aus dieser Richtung zu bringen. Dieses Verhalten nennt man *magnetisch hart*. Solche schwer ummagnetisierbaren Materialien bezeichnet man als *Permanentmagneten*.

In Abb. 2.6 ist die Magnetisierung \vec{M} eines solchen Hartmagneten im äußeren Feld \vec{H} dargestellt. Man spricht bei dieser Darstellung von einer *Hysteresekurve*. Durch die Kristallanisotropien und inneren Verspannungen des Materials werden die Ummagnetisierungsprozesse des Ferromagneten behindert. Daher bleibt nach Anlegen eines äußeren Feldes die Remanenz-Magnetisierung \vec{M}_R übrig. Erst durch das *Koerzitivfeld* \vec{H}_C kann die Magnetisierung auf Null gebracht werden.

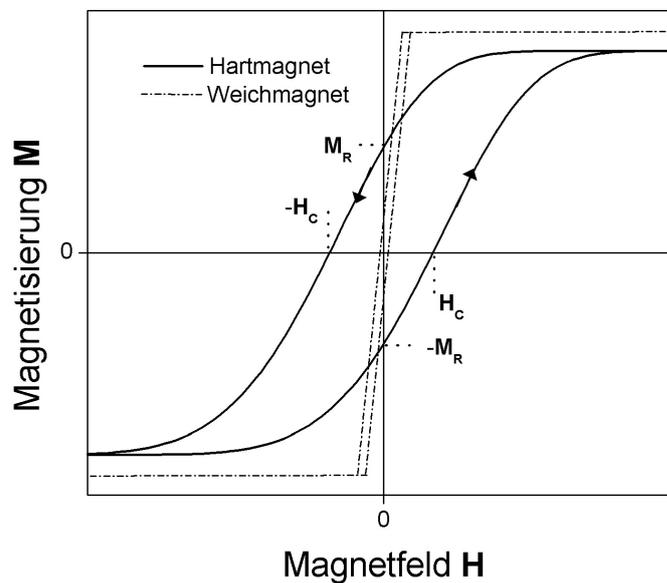


Abbildung 2.6: *Hysteresekurve eines Hart- und eines Weichmagneten.* In hartmagnetischen Substanzen werden Ummagnetisierungsprozesse durch das Material behindert. Nach Anlegen eines Feldes bleibt eine Remanenz-Magnetisierung \mathbf{M}_R . Es wird ein Gegenfeld, das Koerzitivfeld \mathbf{H}_C benötigt, um wieder in den unmagnetisierten Zustand zu gelangen. Dagegen folgt die Magnetisierung des Weichmagneten (hier: μ -Metall) dem externen Magnetfeld sehr schnell, die umschlossene Fläche ist deutlich kleiner. Bei sehr hohen Feldern kommt es zur Sättigung, da alle magnetischen Momente parallel ausgerichtet sind.

Im Gegensatz dazu werden Materialien ohne ausgeprägte Vorzugsrichtungen als *magnetisch weich* bezeichnet. Bei ihnen kann die Magnetisierung einem äußeren Feld fast beliebig schnell folgen (s. Abb. 2.6). Daher sind Weichmagneten mit hoher Permeabilität, wie es amorphe Ferromagneten aufgrund ihrer fehlenden Kristallanisotropie sind, so attraktiv (Eine technische Anwendung hierfür liegt z.B. in Schreib-Lese-Köpfen moderner Festplatten.). Durch die Abschreckprozesse bei der

Herstellung solcher amorphen Ferromagneten kommt es jedoch zu starken lokalen Verspannungen innerhalb des Materials, so dass immer noch eine „Resthärte“ bestehen bleibt. Erst ein vollständig relaxiertes amorphes System wäre magnetisch ideal weich.

2.2.2 Magnetische Strukturen

Obwohl beim Ferromagneten die spontane Ordnung eine parallele Ausrichtung der Momente bevorzugt, kann ein Ferromagnet unmagnetisch erscheinen. Dies liegt an der Aufteilung in mehrere homogen magnetisierte Bereiche, die so genannten *Domänen*. Die Ausrichtung des magnetischen Moments erfolgt innerhalb einer Domäne entlang einer *leichten Richtung*.

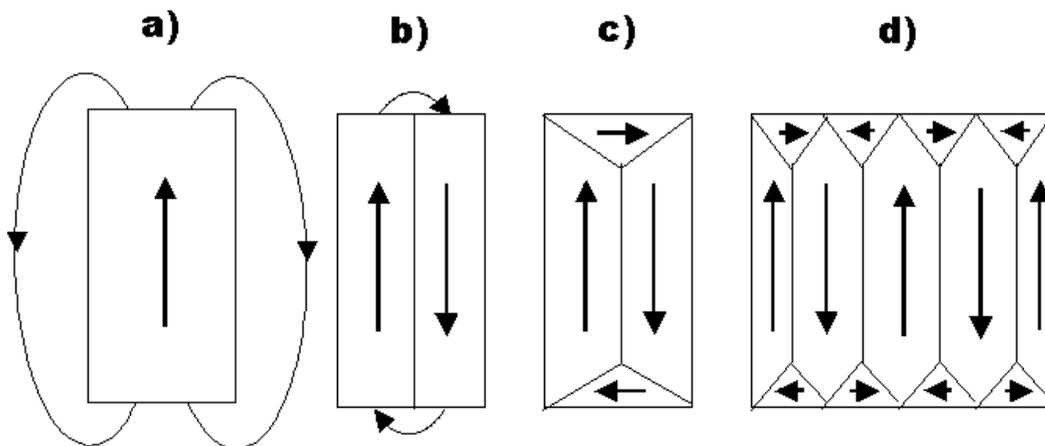


Abbildung 2.7: Aufspaltung eines Ferromagneten in mehrere Domänen. Bei der bevorzugten parallelen Ausrichtung aller Spins wird ein großes Streufeld erzeugt (a). Bei der Ausbildung zweier Bereiche, die beide entgegengesetzt entlang einer leichten Richtung magnetisiert sind, ist das Streufeld schon stark reduziert (b). Durch die Bildung von Abschlußdomänen in Prismenform (c) und (d) kann das Streufeld noch weiter verringert werden.

Diese Aufteilung der magnetischen Struktur in mehrere Bereiche begründet sich im Bestreben des Magneten, die Gesamtenergie zu minimieren. Durch eine parallele Ausrichtung aller magnetischen Momente des Ferromagneten käme es zu einem großen Streufeld im Außenraum und somit zu einem großen Beitrag von F_{H_S} (vgl. Gl. 2.9). In Abbildung 2.7 ist die Minimierung des Streufeldes durch Zerfall in mehrere Domänen beschrieben.

Der Übergangsbereich zwischen zwei Domänen wird *Domänenwand* bezeichnet. In ihr rotiert die Ausrichtung der Spins von der Ausrichtung der einen Domäne zu der der anderen. Es gibt zwei Möglichkeiten für diese Spinrotation. Normalerweise

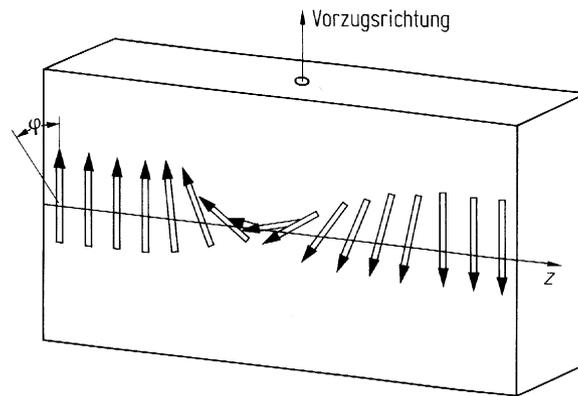


Abbildung 2.8: 180° -Bloch-Wand. Die Magnetisierung erfolgt parallel zur leichten Richtung. Durch Spinrotation wechselt die Ausrichtung parallel zur Domänenwand von einer Orientierung in die andere.

verläuft die Rotation in der Ebene der Wand. Man spricht dann von einer streufeldfreien *Bloch-Wand* (s. Abb. 2.8).

In dünnen Schichten sind die Bloch-Wände nicht mehr energetisch günstig, da sie Oberflächenladungen erzeugen. Hier entstehen so genannte *Néel-Wände*, bei denen sich die Spinrotation senkrecht zu Domänenwand vollzieht. Dies ruft nur Volumenladungen hervor, und somit keine zusätzlichen Beiträge zur Streufeldenergie [KL92].

Die Ausbildung von Domänenwänden kostet den Ferromagneten Energie (F_A , s. S. 14), da die Spins im Bereich der Wand nicht mehr parallel ausgerichtet sind. Je dünner eine Wand ist, umso stärker ist die Verkippung zweier benachbarter Spins. Eine Wand hat also das Bestreben, möglichst breit zu sein. Andererseits ist eine zur leichten Richtung parallele Ausrichtung, also eine möglichst dünne Wand, bevorzugt ($F_K + F_M$). So wird die Anzahl und Größe der Domänen sowie die Dicke der Domänenwände durch die Kristallanisotropie bzw. die Verspannungen sowie die Austauschenergie bestimmt.

Eine erste Beschreibung der Domänenwände erfolgte durch F. BLOCH [Blo32], eine genauere und auch theoretische Behandlung erfuhr dieses Thema durch L.NÉEL, L.LANDAU und E. LIFSCHITZ [LL35, Néé44].

2.3 Der ferromagnetische Phasenübergang

Wie bereits auf Seite 9 erwähnt, wirkt die thermische Unordnung der magnetischen Ordnung entgegen. Daher kann sich die Domänenstruktur nur unterhalb einer bestimmten Umwandlungstemperatur, der Curie-Temperatur T_C , ausbilden. Oberhalb dieser Temperatur verschwindet die spontane Ordnung und das Material verhält sich paramagnetisch. Bei der Curie-Temperatur versagen daher beide Beschreibungen, und man spricht somit vom *kritischen Bereich*.

2.3.1 Die Zustandsfunktion

Bei dem Übergang vom ferromagnetischen zum paramagnetischen, also von einem geordneten zu einem ungeordneten, Zustand handelt es sich um einen Vorgang, der ähnlich dem Phasenübergang fest-flüssig ist. Daher wird zur Beschreibung des Übergangs eine magnetische thermodynamische Zustandsfunktion gewählt:

$$G(T, H) = U - TS - HM \quad (2.12)$$

mit M : Magnetisierung
H : Magnetisches Feld
U : Enthalpie

Im Gegensatz zum Übergang fest-flüssig sind die ersten Ableitungen stetig. Dies liegt an dem fehlenden Volumensprung beim magnetischen Phasenübergang. Anders sieht es bei den zweiten Ableitungen aus. Hier durchläuft der magnetische Beitrag zur spezifischen Wärme

$$c_H = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_H \quad (2.13)$$

ein Maximum bei der Übergangstemperatur T_C und die Suszeptibilität

$$\chi = -\frac{\partial^2 G}{\partial H^2} = \frac{\partial M}{\partial H} \quad (2.14)$$

divergiert an diesem Punkt. Nach der Einteilung von P. EHRENFEST spricht man daher von einem Phasenübergang 2. Ordnung [Ehr33].

Da diese beiden Materialparameter experimentell leicht zugänglich sind, eignen sie sich gut zur genaueren Charakterisierung des magnetischen Phasenübergangs.

2.3.2 Unkritisches Verhalten

Die ferromagnetische Phase

Nur am absoluten Nullpunkt erreicht man die maximale Magnetisierung, da dort keine thermische Anregung möglich ist, die der spontanen Ordnung entgegen wirkt. Man spricht von der Sättigungsmagnetisierung $\vec{M}_S(0)$. Oberhalb von $T=0$ gehorcht die spontane Magnetisierung einer starken Temperaturabhängigkeit. Die so resultierende Sättigungsmagnetisierung $\vec{M}_S(T)$ kann durch kollektive Anregungen des gesamten Spinsystems, den Spinwellen, beschrieben werden. Nach der Spinwellentheorie folgt die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung in der ferromagnetischen Phase dem Blochschen Gesetz [Blo30]:

$$\frac{\vec{M}_S(0) - \vec{M}_S(T)}{\vec{M}_S(0)} = \frac{\Delta\vec{M}_S}{\vec{M}_S(0)} \propto T^{\frac{3}{2}} \quad (2.15)$$

Dies ist für die meisten Ferromagnete eine gute Näherung im Tieftemperaturbereich $T \ll T_C$ (s. Abb. 2.9).

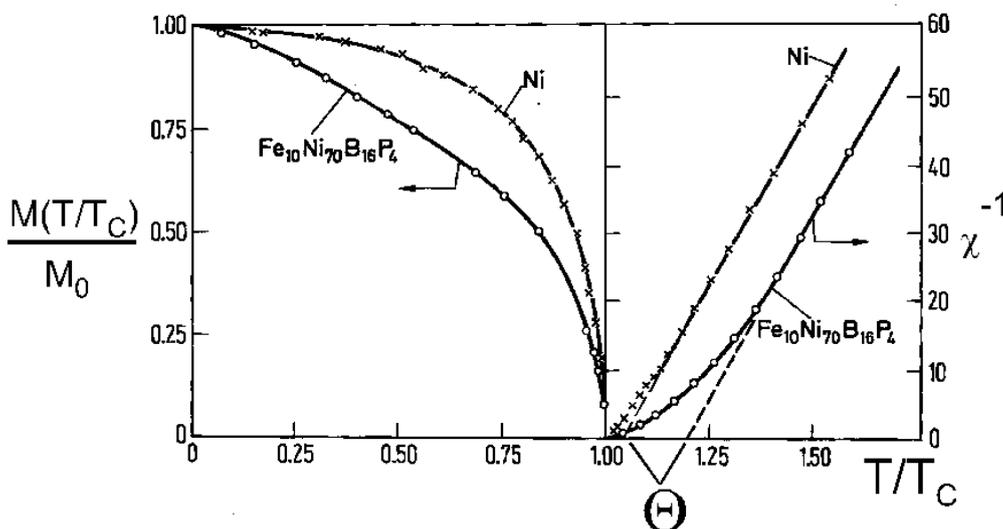


Abbildung 2.9: Verlauf der relativen Magnetisierung $\frac{M(T/T_C)}{M_0}$ für $T < T_C$ und der inversen Suszeptibilität χ^{-1} für $T > T_C$ gegen die auf T_C normierte Temperatur T . Die Grafik zeigt die Kurven für kristallines Nickel und eine amorphe FeNiBP-Legierung. Θ kennzeichnet die jeweiligen paramagnetischen Curie-Temperaturen der Metalle, die durch Extrapolation des Curie-Weiss-Verhaltens (gestrichelte Linie) erhalten werden.

Quelle: [KL92]

Die paramagnetische Phase

Oberhalb der Curie-Temperatur bildet sich keine spontane Ordnung mehr, sondern das Material zeigt paramagnetisches Verhalten. Daher wählt man hier wie beim Paramagneten zur Beschreibung nicht \vec{M}_S , sondern die Suszeptibilität χ . Im Gegensatz zu echten Paramagneten gilt hier nicht das Curie-Gesetz (vgl. Gl. 2.5) mit der Extrapolation durch den absoluten Temperatur-Nullpunkt, sondern man erhält durch Extrapolation der inversen Suszeptibilität die *paramagnetische Curie-Temperatur* Θ . P. WEISS erweiterte die Betrachtungen von P. LANGEVIN und kam so zu dem heute *Curie-Weiss-Gesetz* genannten Verhalten [WO10]:

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta} \quad (2.16)$$

Dies ist für die meisten Ferromagnete eine gute Näherung im Hochtemperaturbereich $T \gg T_C$ (s. Abb. 2.9). Im Gegensatz zu Θ erhält man die *ferromagnetische Curie-Temperatur* durch Extrapolation der Sättigungsmagnetisierung $\vec{M}_C(T)$.

Die paramagnetische Curie-Temperatur Θ weicht je nach Kristallstruktur des Magneten von der ferromagnetischen Übergangstemperatur T_C ab (s. Abb. 2.9). Für alle Ferromagneten gilt jedoch $\Theta > T_C$. (Näheres hierzu in [KL92, BBF⁺00].)

Tabelle 2.1 enthält die experimentell bestimmten Größen T_C und Θ des magnetischen Phasenübergangs für die Übergangsmetalle Kobalt, Eisen und Nickel. Außerdem sind die Sättigungsmagnetisierung M_0 und die Curie-Konstante C angegeben.

	T_C [K] ^a	Θ [K] ^a	M_0 [$10^3 \frac{\text{Å}}{\text{m}}$] ^a	C [K] ^b
Co	1385 ^c	1420	1460	2.24
Fe	1043	1100	1740	2.22
Ni	630	650	524	0.588

Tabelle 2.1: *Experimentell bestimmte magnetische Kenngrößen der Übergangsmetalle Kobalt, Eisen und Nickel.* Es sind die Curie-Temperatur T_C , die paramagnetische Curie-Temperatur Θ , die Sättigungsmagnetisierung M_0 und die Curie-Konstante C angegeben.

Quellen: ^aaus [JP96], ^baus [Kop89], ^caus [RK67]

2.3.3 Kritische Größen

In der unmittelbaren Nähe von T_C kommt es zum Übergang vom ferromagnetischen zum paramagnetischen Verhalten. Hier kann weder das Bloch-Gesetz noch das Curie-Weiss-Gesetz zutreffend sein. Daher werden die auftretenden Singularitäten (s. Kap. 2.3.1) mit Exponenten verknüpft [GK80], wie es L. LANDAU in einem ersten

phänomenologischen Ansatz zeigte [Lan37]. Im kritischen Bereich erhält man dann für die Sättigungsmagnetisierung \vec{M}_S und die Suszeptibilität χ :

$$\vec{M}_S(T) \propto |T - T_C|^\beta \quad \text{bei } T < T_C \quad (2.17)$$

$$\chi(T) \propto (T - T_C)^{-\gamma} \quad \text{bei } T > T_C \quad (2.18)$$

$$\vec{M}_S(T) \propto \vec{H}^{\frac{1}{\delta}} \quad \text{bei } T = T_C \quad (2.19)$$

Hierbei sind die *kritischen Exponenten* β , γ und δ nicht unabhängig und folgen der Skalenrelation

$$\gamma = \beta(\delta - 1). \quad (2.20)$$

Mit Hilfe der Austauschwechselwirkung lassen sich diese drei Größen berechnen. Die mit dem dreidimensionalen Heisenberg-Modell berechneten Werte stimmen gut mit den experimentell ermittelten Werten überein. In Tabelle 2.2 sind die Werte der Übergangsmetalle Kobalt, Eisen und Nickel sowie die Heisenberg-Werte aufgetragen. Eine ausführliche Zusammenstellung experimenteller Ergebnisse findet sich in [HK80, KL92].

	Heisenberg-Modell ^a	Kobalt ^b	Eisen ^c	Nickel ^d
γ	1.387	1.23	1.33	1.35
β	0.365	0.36	0.389	0.378
δ	4.803	–	4.35	4.58

Tabelle 2.2: *Kritische Exponenten aus Theorie und Experiment.* Die Werte stimmen gut mit den theoretischen Voraussagen nach W. HEISENBERG überein.

Quellen: ^anach [Lan37], ^baus [GM74], ^caus [KL92], ^daus [KC68]

Diese Werte sind nur in unmittelbarer Nähe von T_C gültig. Mit steigender Temperatur geht γ zu $\gamma = 1$ im paramagnetischen Bereich über, in dem die Suszeptibilität χ dem Curie-Weiss-Gesetz (Gl. 2.16) gehorcht.

2.4 Der flüssige Ferromagnet

Da die oben beschriebene Curie-Temperatur T_C für alle bekannten Stoffe einige hundert Kelvin unterhalb des Schmelzpunktes liegt, kommen flüssige Ferromagnete in der Natur nicht vor. Die bei Erwärmung zugeführte Energie kann die magnetische Ordnung auflösen, lange bevor die flüssige Phase erreicht wird.

Trotzdem sind in technischen Anwendungen magnetische Flüssigkeiten, so genannte *Ferrofluide*, inzwischen weit verbreitet. Dabei handelt es sich jedoch

um kleine magnetische Partikel, die in einer Flüssigkeit, z.B. bestimmten Ölen, aufgeschwemmt (dispergiert) werden. Sie verbinden die Vorteile von magnetischen Substanzen mit denen von Flüssigkeiten in einem *mehrphasigen* System [Sti90], sind jedoch keine „echten“ flüssigen Ferromagnete.

Der Theorie nach ist die Existenz einer spontanen magnetischen Ordnung in einer Flüssigkeit nicht ausgeschlossen. Wie schon in Abschnitt 2.1.4 erwähnt, lässt sich die mittlere Verweildauer der itineranten Elektronen im 3d-Band von Übergangsmetallen mit der Heisenbergschen Unschärferelation zu 10^{-15} - 10^{-16} s abschätzen. Dagegen sind magnetische Phänomene wie kollektive Anregungen über die inverse Spinwellenfrequenz auf einer Zeitskala von 10^{-13} s angesiedelt. Auch die Sprung- und Austauschprozesse von Atomen in einer Flüssigkeit liegen, abgeschätzt durch die inverse Debye-Frequenz, bei Zeiten größer 10^{-12} s [Bör96].

Aufgrund der unterschiedlichen Zeitskalen sollten sich die Elektronen gewissermaßen instantan auf die Atompositionen und auf die langsamen Spinfluktationsmoden einstellen können. So folgerte K. HANDRICH bereits 1969 die mögliche Existenz von Ferromagnetismus in der Flüssigkeit [Han69].

Das erste flüssige System, das sich magnetisch ordnen ließ, war die superfluide ^3He - A_1 -Phase³ unterhalb von 2,7mK. Bei diesem exotischen System tritt eine parallele Ausrichtung der ^3He Kernspins jedoch nur in einem äußeren Magnetfeld auf [Leg77, PW78]. Somit handelt es sich nicht um Ferromagnetismus.

Bereits in den 50er Jahren kam die Idee auf, in flüssig-unterkühlten Metallschmelzen nach magnetischer Ordnung zu suchen. Y. NAKAGAWA fand bei verschiedenen vollständig mischbaren Systemen ein Curie-Weiss-Verhalten mit einer endlichen Curie-Temperatur $\Theta > 0\text{K}$ [Nak56, Nak59]. In den 60er Jahren gelangen G. URBAIN und E. ÜBELACKER schon sehr viel tiefere Unterkühlungen reiner Metalle. So erreichten sie für Kobalt eine Unterkühlung von 200K und bestimmten eine paramagnetische Curie-Temperatur von $\Theta \approx 1400\text{K}$ [UU67].

Leider führte die Suche nach „Flüssigen Ferromagneten“ auch manchmal in die Irre. So interpretierten z.B. G. BUSCH und H.-J. GÜNTHERODT bei einer Messung an einer unterkühlten Au-Co-Legierung [BG68] die Wirkung fester Ausscheidungen fälschlicherweise als Ferromagnetismus in der Flüssigkeit [Nak69].

Einen anderen Weg beschritten H.S. CHEN, R.C. SHERWOOD und E.M. GYORGY. Sie fanden in einigen unterkühlten quaternären Glasbildnern der Form $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{100-y}\text{B}_6\text{Al}_3\text{P}_{y-9}$ die Curie-Temperatur T_C oberhalb der Glas-Temperatur T_g [CSG77]. Bei den in diesem Bereich vorherrschenden Viskositäten von $\eta >$

³Für die Entdeckung dieses Quantenzustands bei ^3He erhielten DAVID M. LEE, DOUGLAS D. OSHERHOFF und ROBERT C. RICHARDSON 1996 den Nobelpreis für Physik.

10^{13} Pas kann man aber kaum noch von einer *Flüssigkeit* reden.

Erst 1994 gelang es D. PLATZEK, eine Metallschmelze unter die Curie-Temperatur der festen Phase zu unterkühlen [PNH⁺94]. T. ALBRECHT et al. gelang es dann 1997 zum ersten Mal, eine ferromagnetische Ordnung in der flüssigen Metallschmelze nachzuweisen [ABF⁺97].

In dem folgenden Kapitel wird auf die Unterkühlung und das für die zuletzt genannten Experimente gewählte System Kobalt-Palladium näher eingegangen.

Kapitel 3

Unterkühlte Metallschmelzen

Bei einer unterkühlten Schmelze handelt es sich um eine Flüssigkeit, die eine Temperatur kleiner der ihres Schmelzpunktes hat. Es handelt sich um einen metastabilen Zustand, da die Substanz in dem Temperaturbereich nur in der festen Phase stabil ist. Wie kann sich solch ein metastabiler Zustand ausbilden?

3.1 Thermodynamische Grundlagen

Ein thermodynamisches System kann durch seine Zustandsvariablen Entropie S , Temperatur T , Druck p , Volumen V und die innere Energie E beschrieben werden. Auf diese Weise lassen sich Zustandsänderungen durch geeignete thermodynamische Potentiale beschreiben, je nach Wahl der unabhängigen Variablen. Wenn keine Zustandsänderung eintritt, also die erste Ableitung nach der untersuchten Größe verschwindet, liegt ein thermodynamisches Gleichgewicht vor.

Zur Beschreibung der Aggregatzustände eignet sich besonders die *Gibbssche Enthalpie*

$$G = E + pV - TS, \tag{3.1}$$

mit E : innere Energie
 p : Druck
 V : Volumen
 T : Temperatur
 S : Entropie

da ihre Variablen im Experiment leicht zu beobachten sind. G wird auch als *thermodynamisches Potential* bezeichnet. Im thermodynamischen Gleichgewicht ist G minimal und das System stabil.

3.1.1 Phasenübergang flüssig-fest

Das Volumen V kann dargestellt werden als (vgl. Gl. 3.1)

$$V = \left\{ \frac{\partial G}{\partial p} \right\}_T. \quad (3.2)$$

Am Schmelzpunkt T_m geht die Substanz vom festen in den flüssigen Zustand über und macht dort einen Volumensprung. Das heißt, dass die erste Ableitung der freien Enthalpie nach dem Druck (Gl. 3.2) dort nicht stetig ist. Der Phasenübergang fest-flüssig ist somit nach P. EHRENFEST ein *Phasenübergang erster Ordnung*.

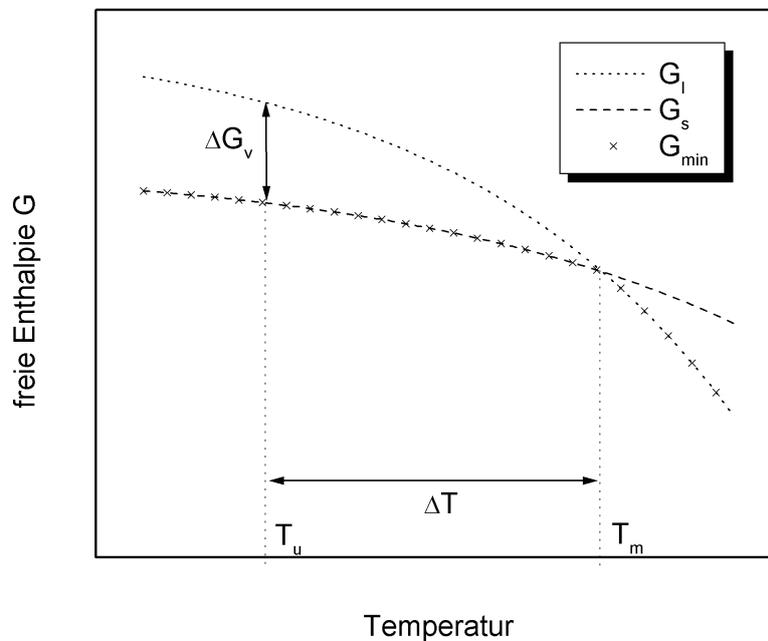


Abbildung 3.1: Freie Enthalpie G der festen (s) und flüssigen (l) Phase bei konstantem Druck p als Funktion der Temperatur T . Die minimale freie Enthalpie G_{min} (\times) gibt den stabilen thermodynamischen Gleichgewichtszustand vor. Bei der Schmelztemperatur T_m gilt $G_s = G_l$, flüssige und feste Phase können koexistieren, bei höheren Temperaturen ist die flüssige und bei niedrigeren die feste Phase stabil. Wegen der Ausbildung von Grenzflächen kommt es zur Möglichkeit der Unterkühlung unter T_m . Die Schmelze ist bei der Temperatur T_u um ΔT unterkühlt und somit metastabil. $\Delta G_v(T_u) = G_s(T_u) - G_l(T_u)$ ist dabei die treibende Kraft für die Kristallisation.

Diese Phasenumwandlung findet statt, da unterhalb T_m die feste (solid) Phase stabil ist ($G_l < G_s$) und oberhalb die flüssige (liquid) Phase ($G_s < G_l$) (s. Abb. 3.1). Für den Schmelzpunkt gilt $G_l = G_s$ und somit können dort beide Phasen koexistieren. Die Funktion G_{min} in Abb. 3.1 beschreibt bei gegebener Temperatur und konstantem Druck den Gleichgewichtszustand.

Ist die Substanz bei einer Temperatur $T_u < T_m$ noch flüssig, so spricht man von einer um $\Delta T = T_m - T_u$ unterkühlten Flüssigkeit. Hierbei ist die Differenz der Gibbsschen freien Energien der festen und flüssigen Phase

$$\Delta G_v(T_u) = G_s(T_u) - G_l(T_u). \quad (3.3)$$

die „treibende Kraft“ für die Kristallisation. Dieser steht die Energie entgegen, die nötig ist, um die Grenzfläche zwischen flüssiger und fester Phase aufzubauen. Durch diese Grenzflächenenergie als Aktivierungsschwelle ist es möglich, eine Flüssigkeit zu unterkühlen. Die theoretischen Betrachtungen des nächsten Abschnitts zur Keimbildung in unterkühlten Flüssigkeiten geben hierüber nähere Auskunft.

3.1.2 Keimbildung

Die Keimbildungstheorie wurde von M. VOLMER und A. WEBER zunächst für die Kondensation aus übersättigtem Dampf entwickelt [VW26]. Diese Theorie wurde von R. BECKER und W. DÖRING erweitert [BD35] und dann von D. TURNBULL und J.C. FISCHER auf den Phasenübergang fest-flüssig übertragen [TF49]. Einen ausführlichen Ausblick über die verschiedenen Keimbildungsmechanismen liefert [Her91].

Homogene Keimbildung

In der unterkühlten Schmelze bilden sich permanent lokale Atomansammlungen unterschiedlicher Größe, so genannte *Cluster*. Sie können eine der festen Phase ähnliche Nahordnung haben und deshalb als Kristallisationskeime wirken. Bei der Entstehung dieser Cluster wird durch die freie Enthalpie $\Delta G_v(T_u)$ Energie frei, jedoch muss auch die Grenzflächenenergie σ aufgebracht werden, um die Oberfläche zwischen Cluster und Flüssigkeit zu bilden.

Für einen als kugelförmig angenommenen Cluster mit Radius r , der sich vollständig in der Schmelze befindet, ergibt sich die Energiebilanz (vgl. Abb. 3.1)

$$\Delta G(r, T_u) = \frac{4}{3}\pi r^3 \cdot \Delta G_v(T_u) + 4\pi r^2 \cdot \sigma. \quad (3.4)$$

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

Die Differenz der freien Enthalpie ΔG sowie die beiden Beiträge Grenzflächenenergie und Schmelzwärme sind in Abbildung 3.2 gegen den Keimradius r aufgetragen. Für kleine r ist der aufzubringende oberflächenabhängige Anteil größer und für $r < r_{krit}$ ist es energetisch günstiger, wieder zu zerfallen. Erst ein Cluster, der einen Radius $r > r_{krit}$ hat, gewinnt durch weiteres Wachsen an Energie. Solange dieser Kristallisationskeim jedoch noch kleiner als r_0 ist, kann er wieder zerfallen. Erreicht er einen Radius $r > r_0$, so wird die Energiebilanz negativ, d.h. er ist stabil und wächst weiter: *die Flüssigkeit kristallisiert*.

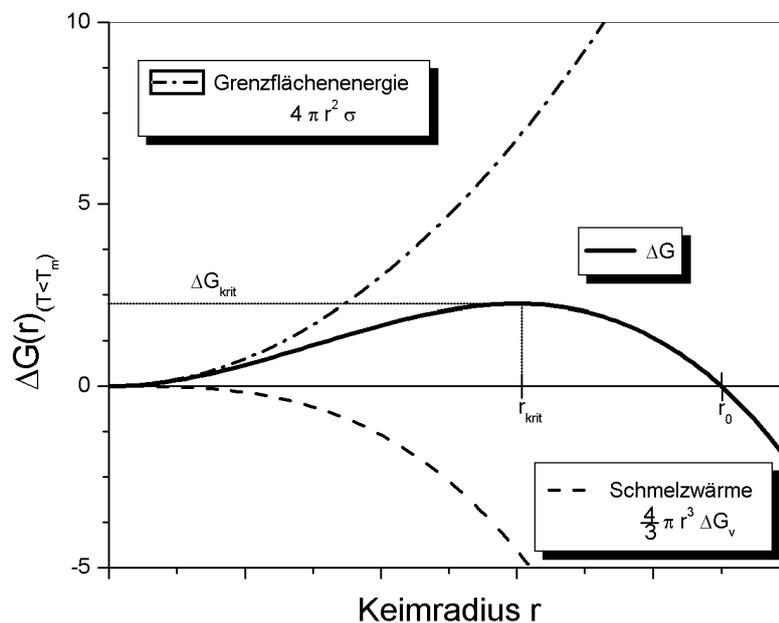


Abbildung 3.2: Differenz der freien Enthalpie ΔG eines Keims in der Schmelze. Wegen der Ausbildung von Grenzflächen kommt es zu einer Aktivierungsschwelle: Erst ein Keim mit $r > r_{krit}$ kann unter Energiegewinn wachsen. Erreicht der Keim einen Radius $r > r_0$, wächst er weiter und die Schmelze erstarrt.

In Metallen, wie dem in dieser Arbeit behandelten CoPd, kann diese Erstarrungsfront mit Geschwindigkeiten von mehr als $35 \frac{m}{s}$ fortschreiten (bei Unterkühlungen $\Delta T > 300K$, [VWH98]). Dabei wird die Schmelzwärme, oder auch *latente Wärme*, sehr schnell frei und erhitzt das Material kurzzeitig. Dies macht als heller Blitz den Zeitpunkt der Erstarrung sichtbar.

Aus der Extremalbedingung für die Energiebilanz (Gl. 3.4)

$$\left. \frac{d}{dr} \Delta G(r, T_u) \right|_{r=r_{krit}} = 0 \quad (3.5)$$

folgt der kritische Radius eines Clusters

$$r_{krit} = \frac{2\sigma}{\Delta G_v(T_u)} \quad (3.6)$$

und somit die Aktivierungsschwelle

$$\Delta G_{krit}(T_u) = \frac{16}{3} \pi \frac{\sigma^3}{\Delta G_v^2(T_u)}. \quad (3.7)$$

Der kritische Keimradius ist bei gegebener Unterkühlung ein entscheidender Parameter für eine mögliche Kristallisation der Flüssigkeit. Mit abnehmender Temperatur wird r_{krit} rasch kleiner, und damit steigt die Wahrscheinlichkeit einer Kristallisation der unterkühlten Schmelze.

Für eine genauere Abschätzung der kritischen Keimradien in Abhängigkeit von der Unterkühlung müssen die Differenz $\Delta G_v(t_u)$ der freien Enthalpien von fester und flüssiger Phase sowie die Grenzflächenenergie $\sigma(T)$ bekannt sein. Diese sind jedoch im allgemeinen unbekannt und experimentell nur schwer zugänglich. Eine grobe Abschätzung lässt sich jedoch mit den Näherungsformeln für $\Delta G_v(T_u)$ (nach K.S. DUBEY und P. RACHMACHANDRARAO [DR84]) und für $\sigma(T)$ (nach SPAEPEN [Spa75]) vornehmen:

Bei einer Unterkühlung von $\Delta T = 340\text{K}$ ist der kritische Radius $r_{krit} \leq 2 \cdot 10^{-9}\text{m}$; ein kritischer Keim in einer unterkühlten Übergangsmetallschmelze enthält bei typischen Atomabständen von etwa $2,5\text{\AA}$ demnach etwa 1000 Atome [Res96].

Diese Art der Keimbildung ist ein *intrinsischer* Prozess, da nur Bestandteile der Flüssigkeit und keine Fremdpartikel teilnehmen. Daher spricht man von *homogener Keimbildung*.

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

Heterogene Keimbildung

Die oben beschriebene Keimbildung konnte jedoch bislang nur bei Quecksilber nachgewiesen werden [Tur52], da die Unterkühlbarkeit bei den meisten Experimenten durch einen anderen Prozess eingeschränkt wird: die *heterogene Keimbildung*.

Im Gegensatz zur homogenen Keimbildung sind bei diesem Prozess Fremdpartikel beteiligt. Diese Fremdkörper wirken nur als Katalysator, denn der eigentliche Keim wird auch hier aus Teilen der unterkühlten Flüssigkeit aufgebaut.

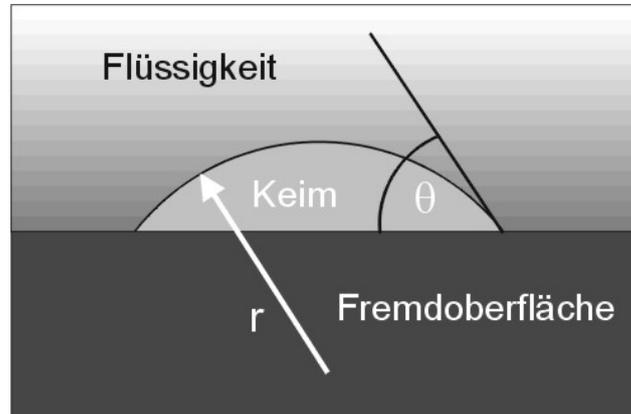


Abbildung 3.3: *Heterogene Keimbildung an der Grenzfläche zu einem Fremdkörper.* An der Fremdoberfläche bildet sich ein Keim in der unterkühlten Flüssigkeit. Der Radius r des Keims wird bestimmt durch die Benetzungseigenschaften der Materialien, mit θ als Benetzungswinkel.

Befindet sich am Rand oder in der unterkühlten Flüssigkeit eine Fremdphase, so wird durch den Kontakt die Aktivierungsschwelle ΔG_{krit} zur Bildung eines kritischen Keims herabgesetzt. Wie stark dieser Einfluss der Oberfläche ist, hängt vom Benetzungsverhalten ab. Man beschreibt die heterogene Keimbildung daher durch die Benetzung der Flüssigkeitsoberfläche mit einem kalottenförmigen Keim [Vol29] (vgl. Abb. 3.3). θ bezeichnet hier den Benetzungswinkel. Die Volumenreduktion wird durch den katalytischen Faktor

$$f(\theta) = \frac{1}{4}(2 - 3 \cos(\theta) + \cos^3(\theta)) \quad (3.8)$$

beschrieben. Dieser Faktor wirkt mit

$$\Delta G_{het}(T_u, \theta) = \Delta G_{krit}(T_u) \cdot f(\theta) \quad (3.9)$$

auf die Aktivierungsschwelle. θ kann Werte von 180° (Keim berührt Oberfläche nicht und damit homogene Keimbildung) bis 0° (Keim erstreckt sich über gesamte Oberfläche) annehmen. Daraus folgt ein $f(\theta)$ von 1 (keine heterogene Keimbildung) bis hinunter zu 0 (sofortige Kristallisation).

Normalerweise reichen kleinste kristalline Verunreinigungen oder die Benetzung an Gefäßwänden aus, um zu einer sofortigen Kristallisation bei Unterschreiten der Schmelztemperatur zu führen. Selbst bei Reinstmaterialien unter Schutzgasatmosphäre und minimal benetzenden Tiegeln ist der katalytische Faktor $f(\theta)$ immer noch deutlich kleiner als 1.

Auf diese Weise beschränkt die heterogene Keimbildung in der Regel die erreichbare Unterkühlung. Daher ist die Auswahl reiner Materialien und geeigneter Schutzgasatmosphäre und Tiegelsubstanzen zum Erreichen einer maximalen Unterkühlung äußerst wichtig.

3.2 Das System Kobalt-Palladium

Wie in Abbildung 3.1 zu erkennen ist, wächst die treibende Kraft der Kristallisation bei steigender Unterkühlung, d.h. je tiefer man unterkühlt, um so instabiler wird das System. Folglich hängt der Erfolg eines Unterkühlungsexperiments auch davon ab, wie weit man unterkühlen muss.

Um den bereits in Abschnitt 2.4 erwähnten flüssigen Ferromagneten zu realisieren, wurde ein Material gesucht, bei dem der Schmelzpunkt und die Curie-Temperatur möglichst dicht beieinander liegen. Unter den binären Legierungen der Übergangsmetalle Eisen, Kobalt oder Nickel wurde von K. MAIER et. al. daher das System Kobalt-Palladium gewählt (s. Abb. 3.4). Bei der Zusammensetzung im Verhältnis 80:20 Atom% ist der relative Abstand zwischen Liquidustemperatur und Curie-Temperatur der festen Phase minimal. Es ist keine binäre Legierung mit geringerem Abstand bekannt [Bak92].

In dem Phasendiagramm ist nicht eine Schmelztemperatur wie von einkomponentigen Systemen bekannt eingetragen, sondern sowohl die *Liquidustemperatur* T_l als auch die *Solidustemperatur* T_s mit einem dazwischen liegenden *Schmelzbereich*. Beschrieben wird dieses Verhalten durch die *Gibbssche Phasenregel*:

$$f = 2 + k + \Phi \quad (3.10)$$

die die Freiheitsgrade f eines thermodynamischen Systems, bestehend aus k Komponenten und Φ Phasen festlegt. Nach der Phasenregel hat ein zweikomponentiges System bei der Koexistenz der festen und der flüssigen Phase aufgrund der zwei Komponenten (hier: Kobalt und Palladium) einen Freiheitsgrad mehr. Dies ermöglicht die Koexistenz der beiden Phasen über einen Temperaturbereich, der zur gänzlich festen Phase durch die Solidustemperatur T_s und zur gänzlich flüssigen Phase durch die Liquidustemperatur T_l begrenzt wird. Für die Unterkühlungsexperimente wird die T_l als Bezugstemperatur verwendet, da der flüssige Zustand betrachtet wird.

Außergewöhnlich ist bei dieser Legierung, dass die Curie-Temperatur von Kobalt unter Hinzufügen von Palladium nur langsam abnimmt. Dies ist vermutlich auf die leichte Magnetisierbarkeit von Palladium zurückzuführen. N. BÖRNSEN und M. FÄHNLE konnten zeigen, dass sich bei nur geringer Aufweitung der Gitterstruktur von reinem Palladium eine spontane magnetische Ordnung einstellt [BF96]. Daher ist es möglich, bei dem oben angegebenen Atomverhältnis eine Differenz von nur 340K zwischen T_l und T_C zu erhalten.

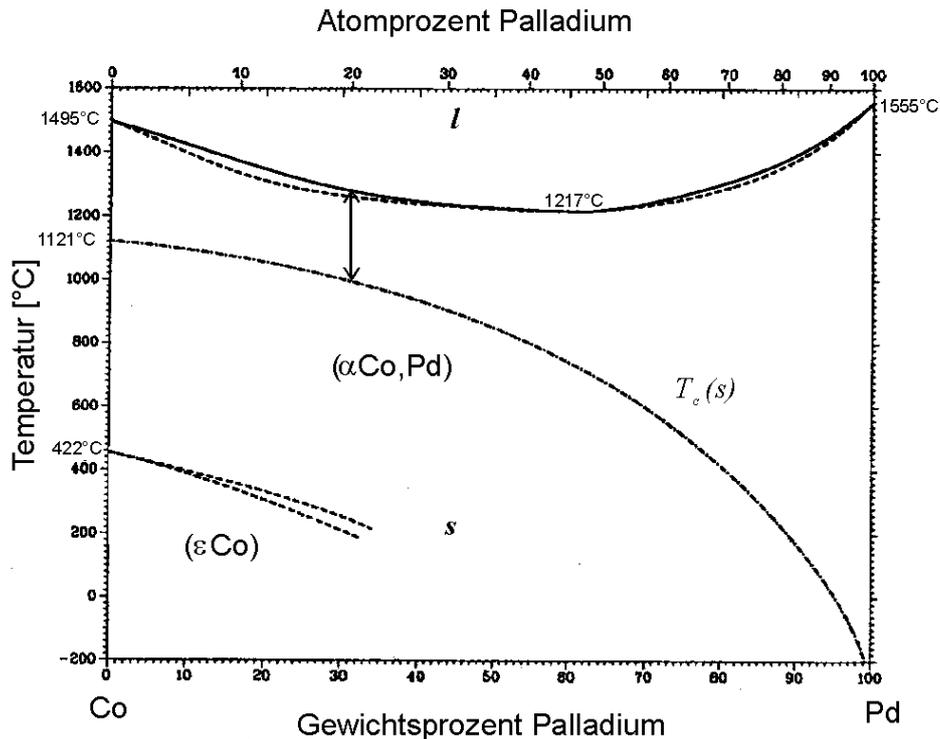


Abbildung 3.4: Gleichgewichts-Phasendiagramm des Legierungssystems Kobalt-Palladium. Die durchgezogene Linie kennzeichnet den Verlauf der Liquidustemperatur T_l , die gestrichelte den der Solidustemperatur T_s . Bei etwa 20 Atom% Pd erreicht der Abstand zwischen T_l und der Curie-Temperatur $T_C(s)$ der festen Phase (strichpunktiert) ein Minimum (\updownarrow). Die Legierung ist über den gesamten Konzentrationsbereich vollständig mischbar, die $(\alpha\text{Co},\text{Pd})$ -Phase ist kubisch flächenzentriert. Die (εCo) -Phase ist hexagonal-dichtgepackt und tritt oberhalb von 422°C nicht mehr auf.

Quelle: [Bak92]

Aufgrund der vollständigen Mischbarkeit des Systems (siehe Phasendiagramm in Abb. 3.4) sind Ausscheidungen wie im Falle der Experimente von G. BUSCH und H.-J. GÜNTHERODT ausgeschlossen. Dies konnte durch Experimente mit dem System $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$ schon mehrfach nachgewiesen werden [BHM⁺96, JEM⁺96]. Oberhalb von 700K ist das chemisch ungeordnete System kubisch flächenzentriert und hat somit 12 nächste Nachbarn. Es besitzt daher nach dem Modell der Kugelschüttung die größtmögliche Ähnlichkeit zur Nahordnung in der Flüssigkeit und daher sollte eine magnetische Ordnung in der Flüssigkeit ähnlich der des Festkörpers sein.

Im folgenden Kapitel wird die elektromagnetische Levitation als Methode zur Unterkühlung sowie die von C. BÜHRER entwickelte Levitationsanlage näher beschrieben.

Kapitel 4

Elektromagnetische Levitation

Wie im vorherigen Kapitel deutlich wurde, ist die heterogene Keimbildung, der Kontakt der Flüssigkeit zu Fremdoberflächen, der beschränkende Faktor bei der Unterkühlung. Die größte Kontaktfläche bietet hier im allgemeinen der Tiegel, in dem die Flüssigkeit prozessiert wird. Daher wird in dieser Arbeit ein Verfahren angewendet, das jeglichen Kontakt der unterkühlten Flüssigkeit mit Tiegelwänden unterbindet: *die elektromagnetische Levitation*.

Mit Hilfe der elektromagnetischen Levitation ist es möglich, eine Probe schwebend zu halten und gleichzeitig durch die induzierten Ströme zu heizen. Dieses Verfahren wurde erstmals 1923 in einem Gyroskop von H. ANSCHUTZ-KAEMPFE angewendet [AK23a, AK23b], aber auch in einem Reichspatent von O. MUCK vorgeschlagen [Muc23]. Allerdings gelang es erst 1952 E. C. ORKRESS und Mitarbeitern, eine Aluminium-Probe stabil schweben zu lassen und gleichzeitig aufzuschmelzen [OWC⁺52]. Heute ist es ein in der Forschung und Technik etabliertes Verfahren. Einen Überblick über verschiedene Levitationsverfahren findet sich in [Bra89].

Durch die elektromagnetische Levitation ist es möglich, den unterkühlten Zustand metallischer Proben über einen längeren Zeitraum von bis zu mehreren Stunden weit unterhalb der Schmelztemperatur stabil zu erhalten.

4.1 Prinzip

4.1.1 Spule und Probe

Um mit Hilfe der elektromagnetischen Levitation eine Probe zum Schweben zu bringen, wird eine Spule von einem hochfrequenten Strom durchflossen. Die elektrisch leitende Probe befindet sich in dieser Spule und koppelt an das elektromagnetische Feld an. In ihr werden Wirbelströme und damit ein magnetisches Dipolmoment erzeugt, das gemäß der Lenzschen Regel seiner Ursache, dem äußeren Feld, entge-

genwirkt.

Ist das angelegte Hochfrequenzfeld inhomogen, so wird die Probe in feldschwächere Bereiche gedrängt. Durch geschickte Formgebung und Ausrichtung der Spule kann man erreichen, dass die erzeugte *Levitationskraft* \vec{F}_L die Schwerkraft kompensiert. Die Probe schwebt frei und stabil in der Spule.

Aufgrund des endlichen Widerstands der Probe wird sie durch die Wirbelströme gleichzeitig aufgeheizt. Diese Leistungsaufnahme P_L sowie die Levitationskraft \vec{F}_L einer metallischen Probe vom Radius r mit spezifischem Widerstand $\rho(T)$ in einem magnetischen Wechselfeld der Amplitude \vec{H} sind nach E. FROMM gegeben durch [FJ65]:

$$P_L \propto F(x) \rho(T) r \vec{H}^2 \quad (4.1)$$

$$\vec{F}_L \propto G(x) r^3 (\vec{H} \cdot \vec{\nabla}) \vec{H} \quad (4.2)$$

mit $x = \frac{r}{\delta}$
 δ : Skintiefe
 $G(x), F(x)$: Korrekturfunktionen, s. Anhang A, S. 95

Hiernach ist die Levitationskraft proportional zu Feld und Feldgradient, die Heizleistung jedoch zum Quadrat des Magnetfeldes.

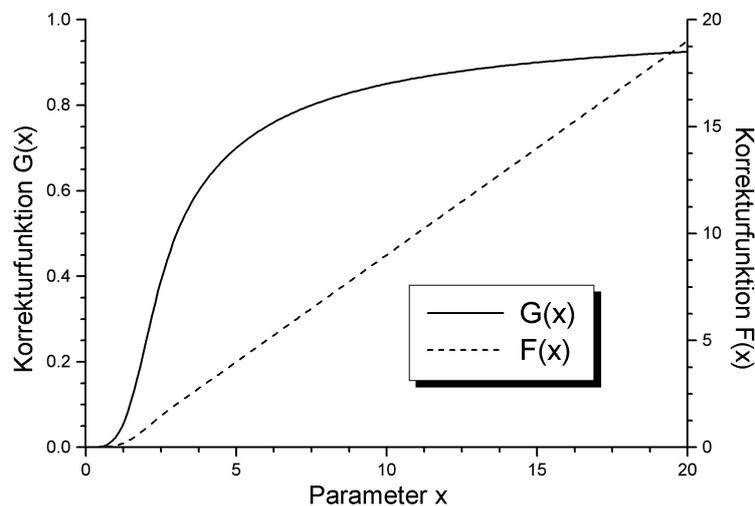


Abbildung 4.1: *Korrekturfunktionen $G(x)$ und $F(x)$ für Levitationskraft \vec{F}_L und aufgenommene elektrische Leistung P_L . Der Parameter $x = \frac{r}{\delta}$ berücksichtigt Probengröße und verwendete Frequenz. Bei Wahl von $x = 5$ bis $x = 10$ erreicht man eine ausreichende Levitationskraft auch bei geringer Heizleistung.*

Die Frequenz des Wechselfeldes sowie die Probengröße gehen über den Parameter x ($=$ Radius/Skintiefe) in die Korrekturfunktionen ein. Der Verlauf von $F(x)$ und $G(x)$ ist in Abbildung 4.1 dargestellt. Da man auch für geringe Heizleistung ($\propto F(x)$) eine ausreichende Levitationskraft ($\propto G(x)$) braucht, wählt man für x Werte zwischen 5 und 10.

In Abbildung 4.2 ist eine typische Spule mit Probe, wie sie in dieser Arbeit benutzt wurde, dargestellt. Zusätzlich ist die Levitationskraft im Spuleninneren eingezeichnet. Dieser Berechnung liegt ein Spulenstrom von 42A, entsprechend einer HF-Leistung¹ von 1.2kW bei 18MHz (Berechnung s. Anhang B, S. 96), zugrunde. Der konisch geformte untere Teil der Spule sowie die oberen in Gegenrichtung durchflossenen Wicklungen erzeugen eine maximale Feldinhomogenität in der Mitte der Spule. Die zusätzlichen äußeren Wicklungen im unteren Bereich verstärken die Tragekraft, so dass ein Probe stabil an der eingezeichneten Stelle schwebt.

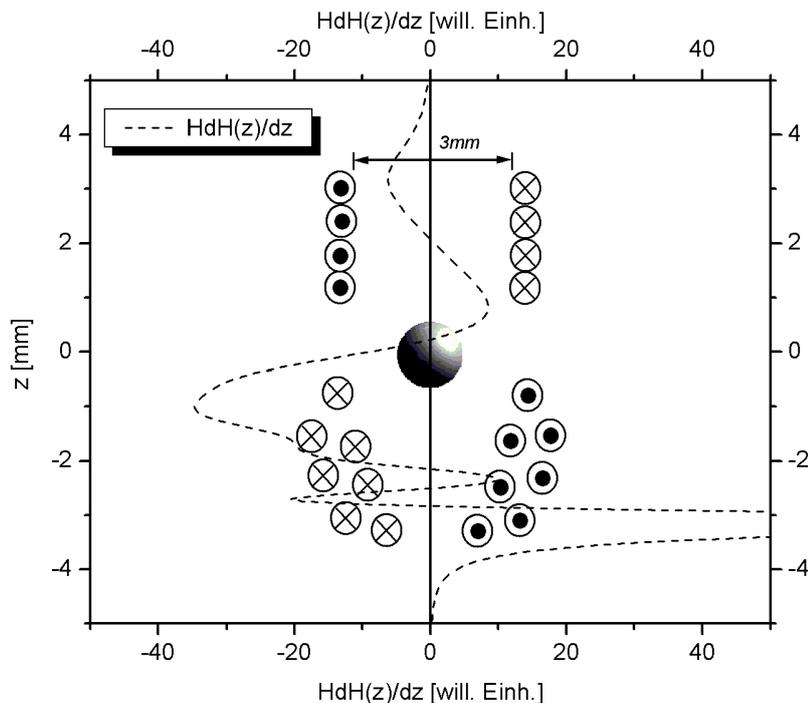


Abbildung 4.2: Kraftberechnung in einer Levitationsspule wie sie in dieser Arbeit verwendet wurde. Spule und Probe im Schnittbild. Der Verlauf wurde entlang der z -Achse für einen Spulenstrom von 42A berechnet, dies entspricht etwa 1.2kW HF-Leistung. Die Probe schwebt stabil etwas unterhalb der Spulenmitte.

¹HF wird im folgenden als Synonym für **H**ochfrequenz verwendet.

4.1.2 Mikrolevitation

Die früher genutzte elektromagnetische Levitation verwendete eine Arbeitsfrequenz von einigen hundert kHz und Proben in einer Größe von 6-7mm Durchmesser mit bis zu 1000mg Masse [VWWH98, Pla97, Res96]. Solch große Proben sind im levitierten Zustand tropfenförmig deformiert und die maximal erreichbare Unterkühlung einer $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$ -Schmelze ($T_l = 1610\text{K}$) liegt mit $\Delta T = 337\text{K}$ [Res96] gut 20K oberhalb der Curie-Temperatur der flüssigen Phase $T_C(l) = 1251\text{K}$ [Büh98]. Daher wurde nach einer Verbesserung der vorhandenen Technik gesucht, die diesen letzten Temperaturschritt überwindet.

Bei der Kristallisation einer unterkühlten metallischen Schmelze läuft die Kristallisationsfront in bis zu $20\mu\text{s}$ durch die gesamte Probe. So bleibt kaum Zeit für weitere Prozesse, d.h. schon ein großer Keim ($r \geq r_{krit}$) ist ausreichend für die sofortige Kristallisation. Wie in Abschnitt 3.1.2 bereits erwähnt, ist die heterogene Keimbildung der limitierende Faktor. Diese lässt sich als heterogene Keimbildungsrate $I_s(\Delta T)$ pro Volumen V und Zeit t_u der Unterkühlung $\Delta T = T_m - T_u$ angeben [TF49]:

$$I_s(\Delta T) \cdot V \cdot t_u = 1 \quad (4.3)$$

Durch eine deutliche Verringerung des Volumens sowie der Dauer der Unterkühlung ist eine höhere Keimbildungsrate akzeptabel bzw. eine tiefere Unterkühlung möglich. Man erwartet bei einer Verkleinerung der Proben von 7mm auf etwa 1mm im Durchmesser und verkürzten Experimentierzeiten von ca. 1-2s Dauer eine Verbesserung um die geforderten 20K [Pla97].

Die veränderte Probengröße erfordert nicht nur ein anderes Spulendesign, sie hat auch einen direkten Einfluss auf die im vorherigen Abschnitt erwähnten Korrekturfunktionen (s. Abb. 4.1). Um wieder zum gleichen Wert von x zu gelangen, muss die Skintiefe entsprechend geändert werden. Dies erreicht man am einfachsten durch eine Erhöhung der Frequenz des eingestrahltten Feldes. Inzwischen wird diese *Mikrolevitationsanlage* nach C. BÜHRER erfolgreich mit 18MHz für Proben mit Durchmesser von ca. 1mm betrieben [Büh98].

Zusätzlich zu der tieferen Unterkühlung bringt diese Anlage noch anderer Vorteile gegenüber den herkömmlich verwendeten Apparaturen mit sich:

- Der Krümmungsdruck p_D eines Flüssigkeitstropfens mit Radius r ergibt sich nach LAPLACE aus der Oberflächenspannung σ :

$$p_D = \frac{2\sigma}{r} \quad (4.4)$$

Somit wird der Druck auf die Oberfläche der flüssigen Probe gegenüber etablierten

Anlagen etwa verfünffacht. Dadurch erhält man eine deutlich geringere Deformation und somit eine stärkere Annäherung an die ideale Kugelform. Quantitative magnetische Messungen werden erst damit möglich, da der Entmagnetisierungsfaktor für eine Kugel ($N = \frac{1}{3}$) genau bekannt ist.

- Der erhöhte Laplacesche Druck auf die Oberfläche der Probe und somit die stärkeren Rückstellkräfte vermindern deutlich die Oberflächenschwingungen. Deren Frequenz liegt nun im Bereich von 1kHz [Jac97]. Aufgrund der hohen Frequenz und der geringeren Amplitude sind Lichtreflexionen von Lampen oder Lasern so gut wie ungestört.

- Bedingt durch die kleineren und in sich stabileren Proben können kleinere Levitationsspulen mit einem höheren Feldgradienten eingesetzt werden. Dies ermöglicht nicht nur eine stabilere Schwebeposition, sondern dadurch bedingt auch eine Temperaturregulierung ausschließlich durch Variation der Heizleistung. So kann auf eine Kühlung durch einen Gasstrom, der abgedampfte und kondensierte Partikel mitreißen und in die Probe schießen könnte, verzichtet werden.

- Die kleine Probe garantiert nicht nur einen schnellen Temperatureausgleich über das Probenvolumen, sondern durch das günstigere Volumen- zu Oberflächenverhältnis eine verringerte Trägheit, Änderungen der eingestrahlten HF-Leistung zu folgen. So sind höhere Abkühlraten und die geforderten kürzeren Messzeiten möglich.

4.2 Versuchsaufbau

Der experimentelle Aufbau gliedert sich grundsätzlich in zwei Teile, die Levitationsanlage und die Messeinrichtungen. In diesem Kapitel wird der Aufbau der Mikro-Levitationsanlage beschrieben. Die einzelnen Messeinrichtungen werden in den entsprechenden Kapiteln im Zusammenhang mit der erforderlichen Theorie aufgeführt.

Der Kern des Versuchsaufbaus ist die *Levitationsspule* mit der Probe, die innerhalb eines Vakuumaufbaus mit angeschlossener Gasversorgung platziert ist. Außerhalb dieses Aufbaus befindet sich der *HF-Generator* mit nachgeschaltetem *HF-Verstärker*, der über einen *HF-Transformator* an die Impedanz der Spule angepasst wird (s. Abb. 4.3). Des Weiteren sind eine *Probenstabilisierung* und die *Temperaturmessung* für den Ablauf nötig.

4.2.1 Hochfrequenztechnik

Das zur Levitation benötigte Hochfrequenzsignal wird von einem Frequenzgenerator² mit Leistungsendstufe erzeugt. Das Ausgangssignal lässt sich durch einen internen Niederfrequenzgenerator mit bis zu 20kHz modulieren. Außerdem sind interne Sinus-, Dreiecks- und Rechteckmodulation sowie eine externe Modulation möglich. Über einen fast-pulse-Eingang kann das Signal schnell ein- oder ausgeschaltet werden.

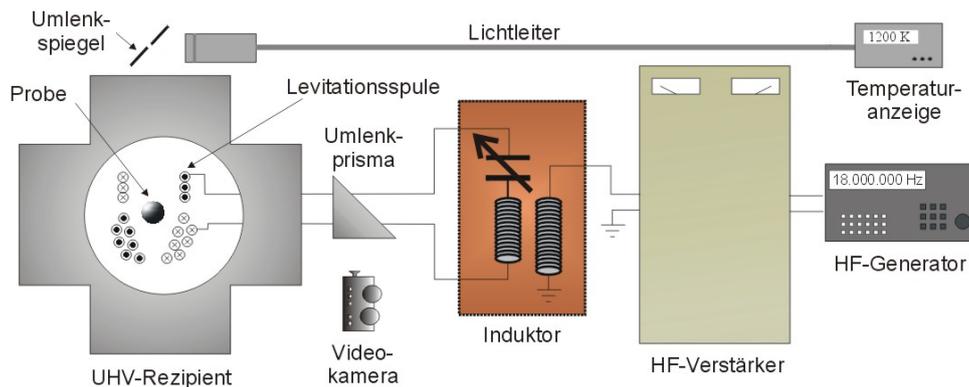


Abbildung 4.3: *Aufbau einer Levitationsanlage.* Der Sender erzeugt das Hochfrequenz-Signal (hier 18MHz), das durch den HF-Verstärker auf eine Ausgangsleistung von bis zu 1,5kW gebracht wird. Der Induktor erlaubt die Impedanzanpassung der Levitationsspule an den Verstärkerausgang. Die Spule befindet sich in der Vakuumkammer. Die Temperatur wird über einen Umlenkspiegel von einem Quotienten-Pyrometer gemessen.

Der nachgeschaltete HF-Verstärker³ liefert eine maximale Ausgangsleistung von 2.5kW an 50Ω. Die Abstimmung erfolgt bei vorgegebener Frequenz an einem 50Ω-Abschlusswiderstand automatisch. Das Ausgangssignal dieses Röhrenverstärkers kann mit maximal 12kHz Bandbreite amplitudenmoduliert werden.

Das auf 50Ω abgestimmte Ausgangssignal des Verstärkers muss auf die Eingangsimpedanz der Levitationsspule abgestimmt werden. Dies wird durch einen abstimmbaren Serienschwingkreis in Kombination mit einem HF-Transformator (s. Abb. 4.3) gewährleistet. Je nach Levitationsspule können die Parameter *Kapazität* und *Windungszahlverhältnis* eingestellt werden. Zur Abschirmung der Hochfrequenz gegenüber anderen Bauteilen befindet sich dieser Transformator in einem Kupfergehäuse mit 1,5mm Wandstärke.

²Marconi 2023, 9kHz–1.2GHz

³Collins 208U-3, 2-30MHz

4.2.2 Levitationsspule

Aufgrund der kleineren Proben von einem Millimeter Durchmesser musste das Spulendesign angepasst werden (vgl. Überlegungen in Abschnitt 4.1.2, S. 35). In Abbildung 4.4 sind die neuen Größenverhältnisse dargestellt. Einen schematischen Aufbau (Querschnitt durch eine typische Levitationsspule) kann man der Abb. 4.2 entnehmen.

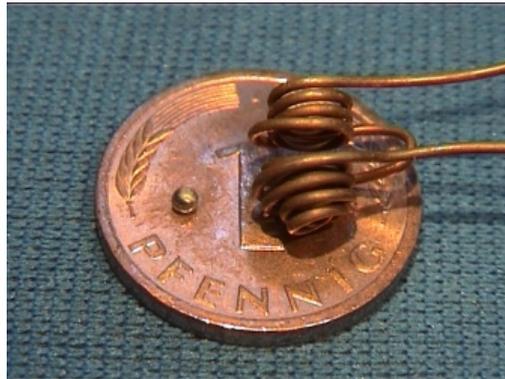


Abbildung 4.4: *Typische Levitationsspule und Probe im Größenvergleich.* Die Spule ist aus einem Kupferrohr mit 0,6mm Außendurchmesser und 0,12mm Wandstärke gefertigt. Im Größenvergleich ist eine $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$ -Probe mit ca. 1mm Durchmesser und eine 1-Pfennigmünze dargestellt.

Die Spule wird aus sauerstofffreiem Kupferrohr mit einem Durchmesser von 0.6mm und einer Wandstärke von 0.12mm gefertigt. Wie in Abb. 4.2 zu sehen ist, sind die oberen Wicklungen mit entgegengesetztem Drehsinn angeordnet. Dadurch entsteht zwischen den beiden Spulenhälften ein maximaler Feldgradient. Dort schwebt die Spule stabil (Levitationskraft $\vec{F}_L \propto (\vec{H} \cdot \vec{\nabla})\vec{H}$ (s. Abb. 4.2)) und aufgrund des günstigen Verhältnisses zwischen Trage- und Heizkraft kann eine Temperaturregulierung allein durch Variation der HF-Leistung erfolgen.

Die Spule ist aus Rohrmaterial gefertigt, um eine Wasserkühlung zu ermöglichen, da bis zu 1,5kW HF-Leistung in ihr deponiert werden. Das Kühlwasser für die Levitationsspule wird durch eine Vorpumpe und einen Druckverstärker [Alb96] auf einen Betriebsdruck von ca. 10MPa (=100bar) gebracht. Um starke Erschütterungen beim Umschalten des Druckverstärkers zu verringern, wurde ein Druckpuffer in die Hochdruckleitung eingebaut [Stu99]. Zusätzlich ist diese Hochdruckleitung bis kurz vor die Spule mit einer zweiwegigen Wasserkühlung versehen [Büh98]. Die HF-Abschirmung des Induktors wird um die HF-Zuleitungen bis zum Vakuumrezipienten durch ein Messingrohr (Wandstärke 2mm) fortgesetzt.

4.2.3 Rezipient

Da die Probe in einer möglichst reinen Atmosphäre prozessiert werden muss, ist die Spule von einem Vakuumrezipienten umgeben. Dessen Herzstück ist ein CF100-Doppelkreuzstück, das auf einem Holztisch verschiebbar gelagert ist. Im geöffneten Zustand ist die Spule vollständig frei zugänglich, zum Schließen wird die Kammer über die Spule geschoben.

Die HF-Zuleitung über die gekühlten Kupferrohre wird durch eine Glasscheibe mit zwei 12mm großen Bohrungen in den Rezipienten geführt. Auf diesen Zuleitungen ist ein Glasprisma befestigt, über das Probe und Spule während des Versuchs beobachtet werden können (s. Abb. 4.3). In der Messingabschirmung der Zuleitungen ist eine entsprechende Aussparung vorgesehen.

Von oben kann mit einem Pyrometer durch eine Glasscheibe die Temperatur der Probe gemessen werden. Im Boden des Kreuzstücks befindet sich der Gaseinlaß und ein Ionisationsvakuummeter (Messbereich 10^{-3} - 10^{-8} mbar). An einem der seitlichen Ausgänge ist über ein T-Stück eine Turbomolekularpumpe⁴ mit nachgeschalteter Drehschieberpumpe angesetzt. Der Rezipient ist auf diese Weise für Drücke von 3bar - 10^{-6} mbar konzipiert.

Zur zusätzlichen Reduzierung der heterogenen Keime wird der Rezipient für die Unterkühlungs-Experimente mit Wasserstoff (Reinheit besser als 99.9999%) gefüllt. Das H₂-Gas reduziert jedoch nicht nur auf der Oberfläche der Probe entstehende Oxide [PNH⁺94], sondern es spielt auch eine sehr wichtige Rolle bei der Wärmeabfuhr von der Probe durch Konvektion. Auf strukturelle oder magnetische Eigenschaften nimmt das H₂-Gas keinen Einfluss [BHM⁺96]. Das hochreine Gas wird vor Einlass noch durch eine Oxisorb-Patrone gefiltert. Während der Levitation hat sich für die hier beschriebenen Experimente ein Wasserstoff-Druck von 1bar bewährt.

4.2.4 Probenstabilisierung

Mit der hier beschriebenen Anlage ist das Unterkühlen einer Co₈₀Pd₂₀-Legierung bis in den Bereich der Curie-Temperatur und kurzzeitig sogar darunter möglich. Es gelingt jedoch kaum, die Probe länger als wenige Sekunden in der Nähe von T_C zu halten. In diesem Temperaturbereich beginnt die Probe, vertikal zu schwingen.

⁴Typ Pfeiffer TMU-260 mit 260l/s (N₂) Saugleistung

Dieses Verhalten lässt sich leicht durch die stark ansteigende Suszeptibilität nahe T_C erklären (s. Abb. 4.5). Die so zustande kommende Oszillation stellt eine prinzipielle Grenze der Unterkühlbarkeit der $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$ -Schmelze dar.

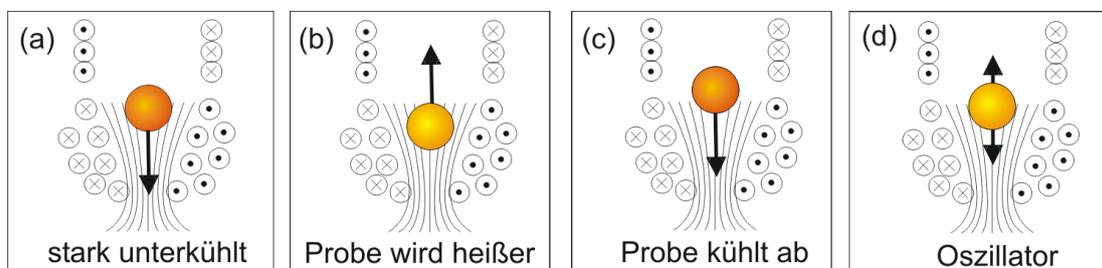


Abbildung 4.5: *Oszillation der stark unterkühlten Probe.* Die stark unterkühlte Probe wird aufgrund der hohen Suszeptibilität in das inhomogene Feld (gebündelte Linien) der Spule gezogen (a). Dort heizt sie sich durch die höhere Heizleistung auf, verliert ihre Magnetisierung und wird zurück in Bereiche geringerer Feldstärke gedrängt (b). Dort kann sie sich wieder abkühlen und wird erneut nach unten gezogen (c). So entsteht nahe T_C eine Oszillation (d), die die Probe aufheizt und ein weiteres Unterkühlen verhindert.

Zur Verhinderung dieser Oszillation wurde eine Stabilisierung entwickelt, die die Probe an ihrer Schwebeposition ruhig hält. Dazu ist sowohl eine horizontale als auch eine vertikale Regelung notwendig.

Diese Regelung ist aufgebaut aus *Beobachtungseinrichtung*, *Regelelektronik* und den *Steuermagneten* (s. Abb. 4.6).

Die **Beobachtungseinrichtung** der Regelung besteht aus zwei *Vierfeld-Dioden*, auf die die Position der heiß leuchtenden Probe über zwei *Linsensysteme* abgebildet wird. Zum Schutz vor dem Laser (s. Seite 77) sind sie mit Filtern versehen. Die Dioden sind in einem Winkel von 90° zueinander angebracht und decken somit alle drei Raumrichtungen ab (Von einer Diode werden sowohl vertikale als auch horizontale Informationen gewonnen.). Wird die Probe aus ihrer Sollposition ausgelenkt, führt das zu einer veränderten Spannungsdifferenz zwischen den einzelnen Feldern.

Diese Spannungen werden vom PC über eine analogen Addierer und Subtrahierer eingelesen. Im Rechner werden die Signale auf der Regelkarte⁵ zuerst von einem AD/DA-Baustein umgewandelt und dann an den Regelkreis weitergegeben. Mit dieser Karte lassen sich die verschiedensten Regler realisieren. Es hat sich herausgestellt, dass ein P-Regler den Anforderungen genügt, da diese Regelung aufgrund der empfindlichen Positionsmessung kleinste Änderungen sofort erkennt. Der Regler gibt dann die entsprechenden Steuerströme über den AD/DA-Baustein aus.

⁵Kerber-Elektronik Micro32-Karte

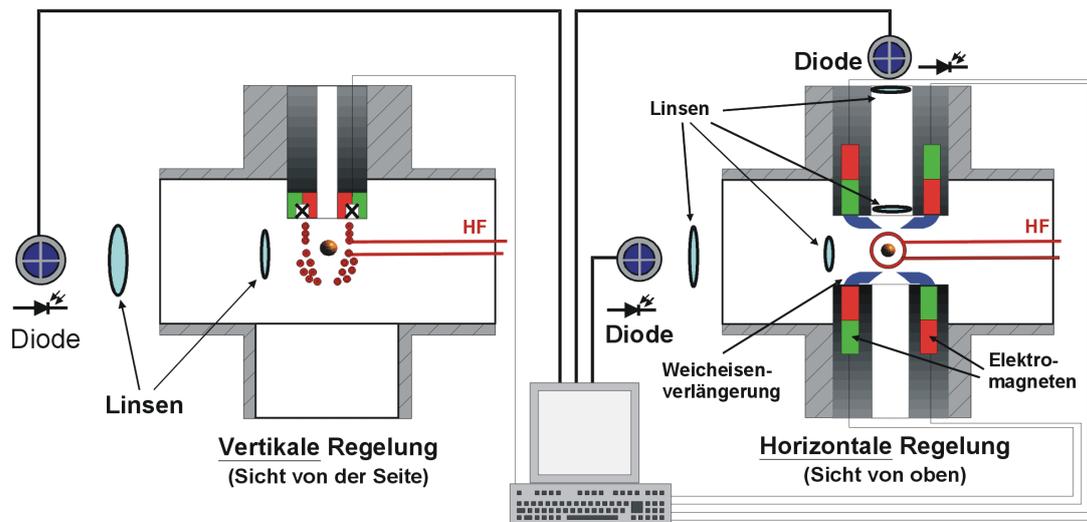


Abbildung 4.6: *Schematischer Aufbau der Stabilisierung.* Die Position der Probe wird über Linsensysteme auf Vierfeld-Dioden abgebildet. Die anfallenden Spannungen werden vom PC ausgelesen und mit einem internen Regler wird der Strom für die jeweiligen Elektromagneten gesteuert.

Mit diesen Strömen werden die fünf **Elektromagneten** angesteuert, die die Probe sofort nach Verlassen ihrer Sollposition an diese zurückziehen bzw. bei hohen Temperaturen durch induzierte Wirbelströme die Oszillation dämpfen. Bei der vertikalen Regelung handelt es sich um einen Pfannkuchen-Magneten⁶, der oberhalb der Spule angebracht ist. In der Mitte des Magneten ist ein Loch, um weiterhin von oben einen optischen Zugang zur Probe zu ermöglichen.

Für die horizontale Regelung sind vier Stabmagneten⁷ aus Weicheisen verantwortlich, die in seitlichen Einschüben außerhalb der H_2 -Atmosphäre angebracht sind. Ihr Magnetfeld wird durch Weicheisenstäbe im Innern des Rezipienten bis möglichst nah an die Probe geführt. Felder und Feldgradienten dieser Magneten reichen aus, um die Probe bei genügender Unterkühlung aus ihrer Ruheposition auszulenken.

Bereits U. GRÜNEWALD konnte die horizontale Regelung erfolgreich testen [Grü98] und inzwischen ist sie ein verlässliches Instrument, das eine längere Aufenthaltszeit bei tiefen Temperaturen erst möglich macht. Da die Regelung jedoch mit starken, inhomogenen Magnetfeldern arbeitet, sind vor allem Magnetisierungsmessungen in Kombination mit ihr nicht möglich. Für andere Messungen reicht es, sie kurzzeitig auszustellen.

⁶Diese Magneten sind drehsymmetrisch aufgebaut und gleichen nebeneinander im Kreis aufgestellten Hufeisenmagneten. Sie erzeugen ein Magnetfeld mit sehr großen Feldgradienten und werden daher auch bevorzugt zum Heben schwerer (magnetischer) Lasten eingesetzt.

⁷Es sind vier Stabmagneten für zwei Raumrichtungen notwendig, da man die paramagnetische oder sehr weichmagnetische Probe nur anziehen kann.

4.2.5 Temperaturmessung

Zur Temperaturmessung wird das Verfahren der *Strahlungs-pyrometrie* als berührungslose Messmethode verwendet. Dabei wird die Strahlungsintensität der Probe als Maß für die Temperatur bestimmt.

Prinzip

Das *Plancksche Gesetz* für Schwarzkörperstrahlung ist die Grundlage für diese Messmethode. Bei einer Temperatur T hat der Schwarze Strahler bei der Wellenlänge λ des abgegebenen Lichts eine spektrale Strahlungsdichte

$$\varrho(\lambda, T) = \frac{2hc^2}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{e^{\frac{hc}{\lambda k_B T}} - 1}. \quad (4.5)$$

mit	$k_B = 1.3807 \cdot 10^{-23} \text{JK}^{-1}$:	Boltzmann-Konstante
	$h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{Js}$:	Plancksches Wirkungsquantum
	$c = 2.9979 \cdot 10^8 \text{ms}^{-1}$:	Lichtgeschwindigkeit

Die in dieser Arbeit verwendeten Temperaturen liegen unterhalb von 2000K. Im Infrarotbereich, in dem die verwendeten Pyrometer messen, gilt $e^{\frac{hc}{\lambda k_B T}} \gg 1$ und somit ist eine Näherung des Planckschen Gesetzes durch das *Wiensche Strahlungsgesetz* gerechtfertigt:

$$\varrho_{Wien}(\lambda, T) = \frac{2hc^2}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{e^{\frac{hc}{\lambda k_B T}}} \quad (4.6)$$

Da es sich bei der Probe jedoch nicht um einen Schwarzen Strahler handelt, ist die Strahlungsdichte bei gleicher Temperatur geringer. Daher muss als Korrektur das *Kirchhoffsche Gesetz* für die Strahlungsdichte eines beliebigen Strahlers mit einer spektralen Emissivität $\epsilon(\lambda, T)$

$$\varrho(\lambda, T) = \epsilon(\lambda, T) \cdot \varrho_s(\lambda, T) = \varrho_s(\lambda, T_s) \quad (4.7)$$

verwendet werden. Somit erhält man über das Wiensche Strahlungsgesetz aus der gemessenen Temperatur T_s für einen Körper mit der Emissivität $\epsilon(\lambda, T)$ die wahre Temperatur T mit

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_s} + \frac{\lambda k_B}{hc} \cdot \ln \epsilon(\lambda, T). \quad (4.8)$$

Da die Emissivität $\epsilon(\lambda, T)$ eines Körpers im allgemeinen nicht konstant und experimentell nur schwer zugänglich ist, ist die genaue Kalibrierung eines Strahlungs-pyrometers nahezu unmöglich. Bei Metallen macht man sich jedoch zunutze, dass sich zumindest in dem hier interessanten Temperaturbereich das *Emissivitätsverhältnis* $\frac{\epsilon(\lambda_1, T)}{\epsilon(\lambda_2, T)}$ zweier benachbarter Wellenlängen λ_1 und λ_2 nur geringfügig ändert, so dass es als konstant angesehen werden kann [KHHM90]. Diese Tatsache wird im so genannten *Quotientenpyrometer* genutzt.

Die Verhältnistemperatur T_r ist diejenige Temperatur, bei der das Verhältnis der Strahlungsdichten für zwei verschiedene Wellenlängen λ_1 und λ_2 des betrachteten Gegenstandes gleich dem Verhältnis der Strahlungsdichten eines Schwarzen Strahlers ist:

$$\frac{\varrho(\lambda_1, T)}{\varrho(\lambda_2, T)} = \frac{\varrho_s(\lambda_1, T_r)}{\varrho_s(\lambda_2, T_r)} \quad (4.9)$$

Setzt man hier das Wiensche Strahlungsgesetz (Gl. 4.6) ein, so erhält man für die wahre Temperatur T und die gemessene Temperatur T_r :

$$\frac{1}{T} - \frac{1}{T_r} = \ln \left(\frac{\epsilon(\lambda_1, T)}{\epsilon(\lambda_2, T)} \right) \cdot \frac{k_B}{hc} \cdot \frac{1}{\frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2}} \quad (4.10)$$

Da $\frac{\epsilon(\lambda_1, T)}{\epsilon(\lambda_2, T)} = \text{const.}$ erhält man die Gleichung

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_r} + \text{const.} \quad (4.11)$$

Im nächsten Abschnitt wird gezeigt, wie anhand dieser einfachen Formel die genaue Temperaturkalibrierung durchgeführt wird. Eine ausführlichere Darstellung der Strahlungspyrometrie sowie anderer technischer Temperaturmessmethoden findet sich in [Lie76].

Kalibrierung

In dem hier beschriebenen Versuchsaufbau wird ein Quotientenpyrometer⁸ mit einem Messbereich von 750°C -1500°C verwendet. Das Pyrometer besteht zum einen aus der externen Optik mit einem Messfleck von 0,8mm Durchmesser bei einer Brennweite von 200mm. Diese Optik ist zur Justierung auf einem XY-Kipptisch befestigt, um über einen Spiegel die Strahlungsintensität der Probe aufzunehmen. Über eine Monolichtleitfaser wird das Signal an die Elektronik geleitet.

Dort wird bei den Wellenlängen 950 μ m und 1050 μ m die Intensität der Strahlung gemessen. Das Pyrometer misst sowohl die addierte Intensität, als auch die aus dem Quotienten gewonnene Temperatur. Die Signale werden als Spannungs- (0..2V) bzw. Stromsignal (0..20mA) geliefert. Das Maximum der Intensität gibt den Probenmittelpunkt an und wird zur Justierung der Optik genutzt. Die Temperatur oder die Intensität können auf einer digitalen Anzeige dargestellt werden.

Die ausgegebenen Signale werden von einem PC ausgelesen und gespeichert. In Abbildung 4.7 ist ein typischer Temperaturschrieb zu sehen. Deutlich erkennt man bei tiefer Unterkühlung die plötzliche Kristallisation (Rekaleszenz) der Probe. Sie ist als *Rekaleszenzblitz* zu sehen, da die freiwerdende latente Wärme die Probe kurzzeitig aufheizt. Liegt die bei diesem Aufheizen erreichte Temperatur unterhalb der Solidustemperatur der Probe, so spricht man von *Hypercooling*. Bei den so entstandenen

⁸IMPAC ISQ4

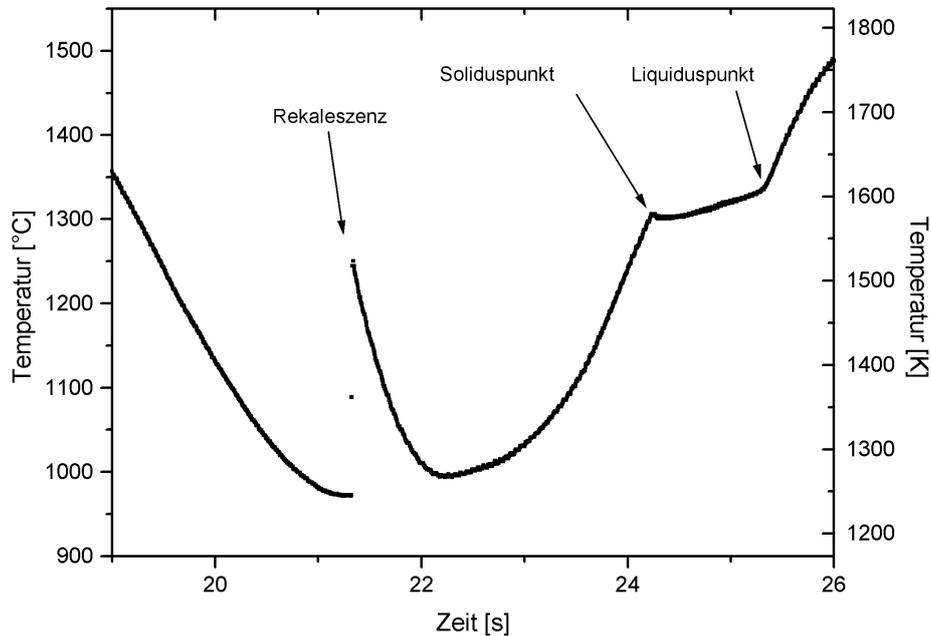


Abbildung 4.7: *Typisches Temperaturprotokoll.* Der sprunghafte Anstieg der Temperatur kennzeichnet die Kristallisation (Rekaleszenz) der Probe: die latente Wärme wird frei. Anschließend wird die Probe wieder aufgeschmolzen, deutlich sind der Beginn der Schmelzphase (Solidustemperatur) und das Ende (Liquidustemperatur) zu erkennen.

festen Proben erfolgt nach der Kristallisation keine Umordnung der Atome mehr, d.h. die in der Flüssigkeit herrschende Durchmischung ist „eingefroren“. Auf diese Weise sind die in dieser Arbeit verwendeten festen Proben ausnahmslos hergestellt worden. Nach der Rekaleszenz wird die Probe wieder aufgeheizt, sie überschreitet den *Soliduspunkt* und beginnt aufzuschmelzen. In diesem Bereich ist die Steigung des Temperaturverlaufs geringer, da ein Teil der Heizleistung gebraucht wird, um die Legierung vollständig zu schmelzen. Wird die Steigung der Kurve wieder steiler, ist die *Liquidustemperatur* überschritten. Das Material ist vollständig flüssig.

Zur Kalibrierung werden die gemessenen Temperaturen jeweils am Solidus- und Liquiduspunkt aus den Temperaturschrieben ermittelt. Dazu werden an die linearen Verläufe unter- und oberhalb der Punkte Geraden angepasst, deren Schnittpunkte die gesuchten Temperaturen darstellen. Aus mehreren Aufschmelzprozessen werden die Temperaturen ermittelt und die Mittelwerte gebildet. Diese werden mit den Literaturwerten verglichen und dann werden die gemessenen Temperaturen nach Gleichung 4.11 berichtigt. Dies muss für die flüssigen und festen Messungen separat geschehen, da die Emissivitäten der beiden Phasen unterschiedlich sind.

In dem klimatisierten Labor mit einer Temperatur-Konstanz besser $\pm 2\text{K}$ kann somit eine absolute Messgenauigkeit von 3K und eine relative Genauigkeit von $0,1\text{K}$ erreicht werden. Das Pyrometer ist ebenso wie die Vierfeld-Dioden durch einen Filter vor Störungen durch den Laser geschützt.

4.2.6 Datenerfassung

Sowohl die Daten, die das Pyrometer liefert, als auch alle anderen Messdaten werden von einem Personal-Computer (PC) mit eingebauter Analog-Digital-Wandler-Karte (AD-Karte)⁹ aufgezeichnet. Hierfür stehen insgesamt 8 Eingangskanäle zur Verfügung, die durch Vorverstärker galvanisch vom PC getrennt sind.

Auf der Karte steht ein AD-Wandler mit einer Auflösung von 16bit und einer Konversionszeit von $3,3\mu\text{s}$ zur Verfügung. Die 8 Kanäle werden durch einen Multiplexer nacheinander abgetastet und die Ergebnisse auf dem karteneigenen Pufferspeicher für 1024 Messwerte abgelegt. Die maximale Summenabtastfrequenz beträgt 100kHz , die Zeittaktung erfolgt durch einen eigenen Quarz mit 10MHz .

Die Messung erfolgt im so genannten „Burstmode“. Dieser Modus unterscheidet zwei Abtastfrequenzen, zum einen die maximal erreichbare der AD-Elektronik, zum anderen die vom Nutzer gewünschte. Ein Messzyklus definiert dann das einmalige Abtasten aller gewünschten Kanäle, ergibt also maximal 8 Messwerte. Während der Nutzer die Wiederholungsrate der Messzyklen festlegen kann, sorgt die Kartenelektronik dafür, dass in einem Messzyklus alle gewünschten Kanäle mit maximaler Geschwindigkeit eingelesen werden (Quelle: [Büh98]).

So liegen zwischen zwei Messwerten innerhalb eines Zyklus inklusive der Totzeit des Multiplexers $10\mu\text{s}$ Zeitdifferenz. Da die minimale Integrationszeit des Pyrometers bei 10ms liegt, sind Abtastraten kleiner 1kHz sinnvoll. Im Vergleich zu dieser Rate kann man die im Burstmode während eines Zyklus aufgenommenen Daten als *gleichzeitig* betrachten. Diese Sätze werden von der Kartensteuerung aus dem Pufferspeicher direkt in den Hauptspeicher des Rechners geschrieben. Von dort ist die weitere Verarbeitung wie Darstellung auf einem Bildschirm bzw. Speicherung auf der Festplatte möglich.

Die Positionsdaten der Probe, die über die Vierfeld-Dioden und die nachgeschaltete Elektronik an die Regelkarte geliefert werden, durchlaufen nicht den Zyklus auf der AD-Karte. Sie werden direkt von der Regelkarte in den Hauptspeicher gelesen und dort weiterverarbeitet.

Zusätzlich ist die Aufzeichnung des Probenverhaltens mit einer Videokamera¹⁰ möglich. Mit ihr lassen sich maximal 25 Vollbilder pro Sekunde speichern. Sie

⁹Computerboards CIO-DAS 1602/16

¹⁰Sony DCR-TRV7E

nimmt die Bilder mit vorgeschalteter Optik über das Glasprisma auf, durch das auch sonst eine Beobachtung möglich ist (vgl. Abb. 4.3). Mit Hilfe von Laserblitzen, die sowohl auf dem Videobild als auch auf dem Pyrometersignal zu sehen sind, lässt sich eine solche Aufnahme mit dem Messschrieb synchronisieren.

4.3 Experimenteller Ablauf

In diesem Abschnitt wird die Vorbereitung und der typische Ablauf eines Levitationsexperiments beschrieben.

4.3.1 Präparation

Wie bereits im Kapitel 3 erwähnt, muss für eine möglichst tiefe Unterkühlung vor allem die heterogene Keimbildung vermieden werden. Hierzu sind auch höchstreine Proben nötig. Dafür liegen die verwendeten Ausgangsmetalle Kobalt und Palladium in der Reinheit von 99,997% bzw. 99,99% in Drahtform vor.

Die verwendeten Probengrößen liegen zwischen 10 und 13mg, da die Spulenform und Frequenz auf diesen Bereich abgestimmt sind. Zur Präparation der Proben werden je ein Drahtstück aus Kobalt und eines aus Palladium passend (Atomverhältnis 80:20), beide im Ultraschallbad gesäubert, zusammengestellt. Der dünnere Palladiumdraht (Durchmesser 0,1mm) wird um das Kobaltstück (Durchmesser 0,5mm) gewickelt, bevor diese hufeisenförmige Probe ein weiteres Mal in Alkohol im Ultraschallbad gereinigt wird. Aufgrund der Probengröße können die Proben nicht aus bereits legierten größeren $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$ -Material hergestellt werden. Beim Erstarren der Legierung bilden sich Phasen unterschiedlicher Zusammensetzung aus, die die Ausmaße der Probe besitzen können. Daher würde man in einem solchen Fall nur selten die gewünschte Zusammensetzung erhalten.

Der Rezipient wird von innen ebenfalls gründlich mit Ethanol von Verunreinigungen und flüchtigen Kohlenstoffen gereinigt. Zusätzlich wird die Kupferspule vor dem Einbau in einem chemischen Bad (je ein Drittel aus Orthophosphorsäure 65%ig, Eisessig 98%ig und Schwefelsäure 65%ig) gesäubert. Nachdem die Probe in die Spule eingelegt wurde wird der Rezipient verschlossen. Anschließend wird er zweimal mit Wasserstoff (1bar) geflutet und zwischenzeitlich auf 10^{-3} mbar abgepumpt. Dieses Spülen soll letzte Reste von Luft beseitigen. Bevor der für das Experiment benötigte Wasserstoffdruck (Reinheit von 99,9999%) von 1bar eingelassen wird (s. Kap. 6 S. 78), wird der Rezipient auf einen Druck von 10^{-6} mbar abgepumpt werden.

4.3.2 Levitation

Nach der Präparation beginnt das eigentliche Levitationsexperiment. Zuerst muss der Verstärker an einem 50Ω Leistungs-Widerstand abgestimmt werden. Dann wird die Anlage mit einer mittleren Leistung gestartet. Da die unlegierte Probe relativ sperrig ist und sich teilweise zwischen den Spulenwindungen verhakt, muss sie durch leichte Schläge gegen die kupfernen Hochfrequenzleitungen gelockert werden, bis sie frei schwebt. Nun folgt die Feinabstimmung des sekundären Schwingkreises am Induktor, um die reflektierte Leistung zu minimieren (vgl. Ab. 4.2.1). Dann wird die Probe aufgeschmolzen und so in situ legiert. Eine einmal aufgeschmolzene Probe macht durch ihre Kugelform weitere Startversuche einfacher.

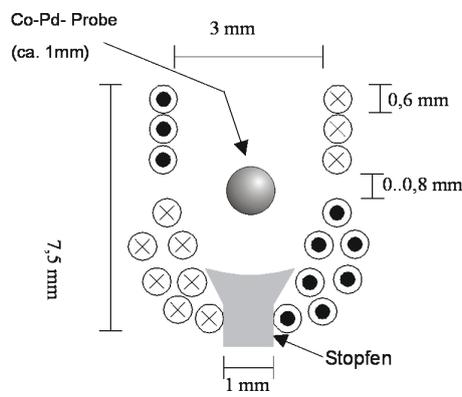


Abbildung 4.8: *Querschnitt durch die Spule mit Bornitridstopfen.* Unten ist die Spule durch einen Bornitridstopfen verschlossen. Er verhindert, dass die kugelförmige Probe bei Abschalten aus der Spule fällt. Außerdem ist die Probe so bei einem weiteren Start in der Nähe der Schwebeposition.

Um zu verhindern, dass die zur Kugel aufgeschmolzene Probe bei Abschalten der Levitation unten aus der Spule fällt, ist diese mit einem Bornitridstopfen verschlossen (s. Abb. 4.8). Dieser führt auch zu einer erhöhten Position der Probe bei weiteren Starts, die dadurch vereinfacht ablaufen.

Sobald die Probe aufgeschmolzen ist, kann ihre Temperatur über die Leistung der eingestrahlten Hochfrequenz reguliert und die verschiedenen Messmethoden angewendet werden.

Kapitel 5

Modulationskalorimetrie

Die spezifische Wärmekapazität ist eine der thermodynamischen Kenngrößen. Wie bereits in Abschnitt 2.3 erwähnt, eignet sie sich gut zur Charakterisierung des magnetischen Phasenübergangs, da der magnetische Beitrag c_H aus Gleichung 2.13 dort eine Unstetigkeit aufweist.

Eine etablierte Methode zur Bestimmung der Wärmekapazität ist die Kalorimetrie. Durch Erfassen der benötigten Energie zum Aufheizen kann die Wärmekapazität leicht ermittelt werden. Da die Proben hierfür jedoch üblicherweise in Tiegeln prozessiert werden, ist dieses Verfahren für unsere unterkühlten Proben ungeeignet.

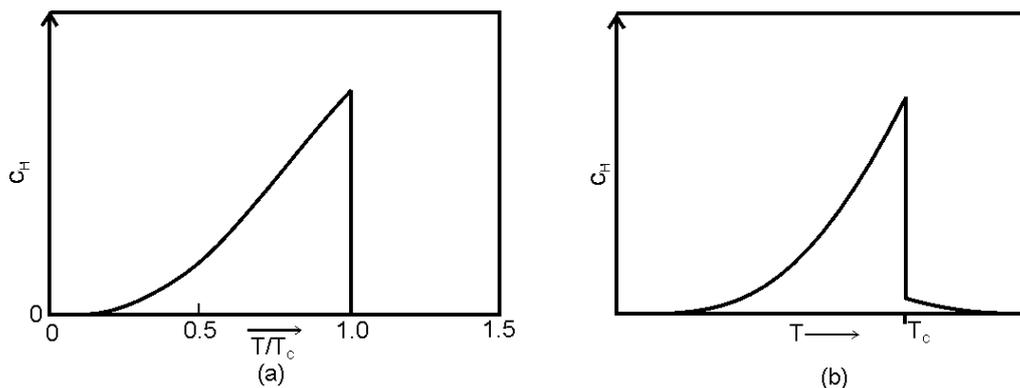


Abbildung 5.1: *Der magnetische Beitrag c_H zur spezifischen Wärmekapazität nach der Molekularfeldtheorie (a) und nach dem Isingmodell (b). Deutlich erkennt man den abrupten Sprung (eine Unstetigkeit) von c_H bei T_C nach beiden Modellen. Nur nach der Molekularfeldtheorie verschwindet die spezifische Wärmekapazität oberhalb der Curie-Temperatur ganz.*

Quelle: [Mor65].

5.1 Wärmekapazität

Der magnetische Beitrag zu Wärmekapazität

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

ist am magnetischen Phasenübergang unstetig, man spricht daher von einem Phasenübergang 2. Ordnung. Dies wird schon bei den ersten Berechnungen deutlich, die die Molekularfeldtheorie¹ oder das Isingmodell² [Isi25] zu Grunde legen (s. Abb. 5.1).

Diese Ergebnisse weichen jedoch erheblich von den experimentell gefundenen Größen ab. Erst das Heisenbergmodell (vgl. Ab. 2.1.3) und die Einführung der kritischen Größen am magnetischen Phasenübergang konnten das reale Verhalten besser beschreiben. Die hierfür aufgestellten Skalenrelationen (vgl. Gl. 2.20) zeigen eine Singularität des magnetischen Beitrags zur spezifischen Wärmekapazität (siehe Abbildung 5.2). Diese Singularität sollte sich im Experiment als ein Maximum der Wärmekapazität darstellen.

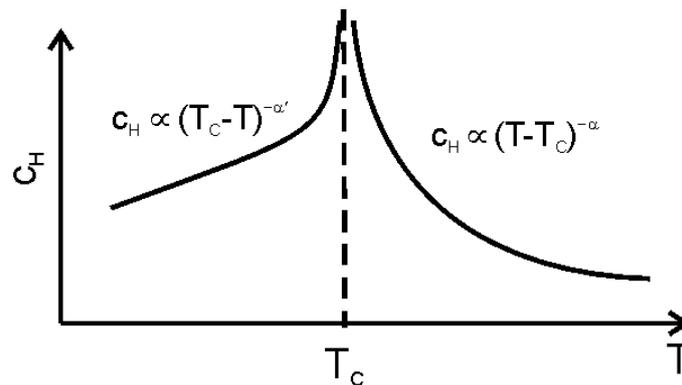


Abbildung 5.2: *Skalenverhalten der spezifischen Wärmekapazität in der näheren Umgebung der Curie-Temperatur.*

Quelle: [CHK91].

5.1.1 Wärmehaushalt der Probe

Bei der in dieser Arbeit verwendeten elektromagnetischen Levitation ist die Probe thermisch nicht isoliert. Daher ist es wichtig, sich mit den physikalischen Me-

¹Die Molekularfeldtheorie geht anstelle einer Austauschwechselwirkung der Elektronen von einem starken internen Magnetfeld \vec{H}_m zur Beschreibung des Ferromagnetismus aus.

²Im Gegensatz zum Heisenbergmodell ging Ising davon aus, dass sich die Spins nur parallel oder antiparallel zum Magnetfeld ausrichten können. Eine exakte Lösung des 2-dimensionalen Problems gelang L. ONSAGER 1944 [Ons44].

chanismen der Wärmeabgabe auseinander zu setzen, wenn man die spezifische Wärmekapazität bestimmen will.

Wärmeabgabe

Bei der Abgabe der Wärme spielen die folgenden drei Prozesse eine Rolle:

Wärmestrahlung Nach S. BOLTZMANN gilt für diesen Mechanismus der Wärmeabgabe:

$$P_{str} = \sigma \epsilon A (T^4 - T_{um}^4) \quad (5.2)$$

mit P_{str} : Strahlungsleistung
 σ : Stefan-Boltzmann Konstante
 ϵ : Emissionsgrad der strahlenden Fläche
 A : strahlende Oberfläche des Körpers
 T : Temperatur
 T_{um} : Umgebungstemperatur

Wärmeleitung und -übergang Für die Wärmeleitung zwischen Probe und Rezipienten ist die H_2 -Atmosphäre von großer Bedeutung. Sie ist verantwortlich für die abgegebene Leistung P_{leit} :

$$P_{leit} = \kappa_{leit} (T - T_{um}) \quad (5.3)$$

mit κ_{leit} : Wärmeleitwert des Gases

Gaskonvektion Auch dieser Beitrag wäre ohne die Gasatmosphäre im Rezipienten nicht möglich. Diese freie Konvektion des Wasserstoffs beschreibt die Strömung des durch die Probe erhitzten Gases, das nach oben steigt, so dass kaltes von unten nachströmen kann. Die Stärke der Strömung hängt in erster Näherung linear von der Temperaturdifferenz zwischen Probe und Gas und damit hauptsächlich von der Umgebungstemperatur ab:

$$P_{konv} = \kappa_{konv} (T - T_{um}) \quad (5.4)$$

mit κ_{konv} : Konvektionswert des Gases

Tests der Apparatur mit und ohne Wasserstoff haben gezeigt, dass der Beitrag der Wärmestrahlung zur gesamten Kühlleistung vernachlässigbar ist. Er wird daher im Folgenden vernachlässigt.

Wärmeleitung und Gaskonvektion zeigen beide ein lineares Verhalten zur Temperatur. Zusammengefasst gilt daher:

$$P_{kuehl} = \kappa_{kuehl}(T - T_{um}) \quad (5.5)$$

mit $\kappa_{kuehl} = \kappa_{leit} + \kappa_{konv}$: Kühlkonstante

Die Kühlkonstante κ_{kuehl} hängt nicht von den magnetischen Eigenschaften unserer Proben ab. Somit kann sie über den gesamten Messbereich von weniger als 200K als konstant angenommen werden.

Leistungsaufnahme

Neben den Mechanismen der Wärmeabgabe müssen auch die der Wärmeaufnahme genauer betrachtet werden. So gelangt nicht die gesamte Leistung des HF-Verstärkers in der Probe. Das liegt zum einen an den Leistungsverlusten zwischen Verstärker und Probe, hängt aber auch davon ab, wie gut die Probe an das Hochfrequenzfeld ankoppelt. Und hiervon hängt wiederum ab, wie viel der angebotenen Leistung in Wärme und wie viel in die Levitationskraft umgewandelt wird. Wir betrachten zunächst nur den Wärmehaushalt.

Danach nimmt die Probe folgenden Anteil der Heizleistung P_{HF} auf:

$$P_L \propto \kappa_{kopp}(T)P_{HF}. \quad (5.6)$$

mit $\kappa_{kopp}(T)$: Kopplungskonstante der Hochfrequenz.

Diese Kopplungskonstante κ_{kopp} ist abhängig von dem *spezifischen Widerstand*, dem *Probenradius*, der *Skintiefe* und der Korrekturfunktion $F(x)$ (vgl. Gl. 4.2). In dem Wertebereich, in dem sich $x = \frac{r}{\delta}$ hier verändert, kann man annehmen (s. Abb. 4.1):

$$F(x) \propto x \quad (5.7)$$

Für die Skintiefe δ gilt [BS87]:

$$\delta = \frac{1}{\sqrt{\pi f \mu_0 \mu_r \sigma}} \quad (5.8)$$

mit f : Frequenz
 μ_0 : Induktionskonstante
 μ_r : Permeabilitätszahl
 σ : elektrische Leitfähigkeit

Damit erhält man zusammen mit Gleichung 4.1 und 5.6:

$$\kappa_{kopp}(T) \propto \sqrt{\mu_r(T)\rho(T)}. \quad (5.9)$$

5.1.2 Frühere Messungen

Es wurden schon früher Messungen zur spezifischen Wärmekapazität von C. BÜHRER und U. GRÜNEWALD mit Hilfe der *Modulationskalorimetrie* an flüssigem $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$ durchgeführt [Grü98, Büh98]. Da jedoch für solche Messungen die Probe längere Zeit stabil bei einer Temperatur gehalten werden muss, stießen sie aufgrund der Probenoszillation (vgl. Ab. 4.2.4) in der Nähe von T_C früh an eine Grenze und konnten das Maximum der Wärmekapazität am Phasenübergang nicht überschreiten. Mit der neuen Probenstabilisierung sollte hier eine merkliche Erweiterung des Messbereichs bis zu T_C möglich sein.

Des Weiteren stellte sich heraus, dass bei der Auswertung der *einfachen Sinusmodulation*, die von C. BÜHRER und U. GRÜNEWALD angewandt wurde, ein Interpretationsfehler gemacht wurde. Bei der einfachen Sinusmodulation wird die eingestrahlte Leistung mit einem Sinussignal moduliert. Das Temperatursignal folgt dieser Modulation phasenverschoben. Aus dem Verhältnis der beiden Amplituden wurde die Wärmekapazität bestimmt:

$$c_p \propto \frac{\Delta P}{\Delta T}$$

Eine Änderung im Amplitudenverhältnis ist aber nur bedingt auf eine Änderung der spezifischen Wärmekapazität zurückzuführen. Wie in Gleichung 5.9 deutlich wird, ist auch die Ankopplung der Probe an das HF-Feld abhängig von magnetischen Eigenschaften, die sich in der Nähe der Curie-Temperatur stark ändern. Das heißt, dass sich das Verhältnis von abgegebener und aufgenommener Leistung durch die Kopplungskonstante κ_{kopp} ändert. Dies hat großen Einfluss auf die Temperaturamplitude ΔT . Die Größe von ΔT wird durch die Steilheit der Kurve von κ_{kopp} bestimmt (s. Abb. 5.3). Dabei führt ein positives $\frac{d\kappa_{kopp}}{dT}$ zu großen ΔT , während ein negatives $\frac{d\kappa_{kopp}}{dT}$ bei gleichen ΔP zu kleinen ΔT führt. So wird ebenfalls ein Maximum von $\Delta P/\Delta T$ erzeugt, das jedoch nicht mit dem erwarteten Maximum von c_p zusammenfällt.

Daher mussten neue Methoden der Modulation gefunden werden, die diesen Fehler vermeiden und auf andere Werte als ΔT zurückgreifen.

5.1.3 Modulation

Im thermischen Gleichgewicht stellt sich ein Zustand bzw. eine Temperatur ein, bei der die abgegebene Leistung gleich der aufgenommenen Leistung ist. Ändert man nun sprunghaft die zugeführte Leistung, so folgt die Temperatur für kleine

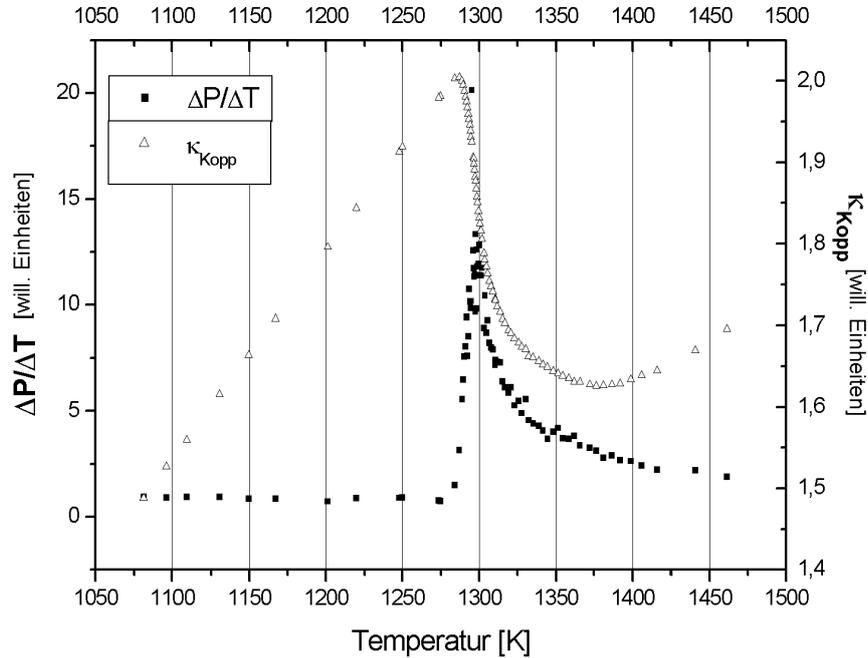


Abbildung 5.3: Einfluss der Ankopplung an das HF-Feld auf die vermeintliche Wärmekapazität. Der Quotient $\Delta P/\Delta T$ hat sein Maximum an der steilsten Stelle der Kopplungskurve. Positive Steigung führt zu großen Werten, negative zu kleinen Werten von $\Delta P/\Delta T$.

Leistungsveränderungen mit einem charakteristischen Verlauf. Sie nähert sich exponentiell der neuen Gleichgewichtstemperatur T_0 an. Aus diesem Temperaturverlauf lässt sich die externe Relaxationszeit τ_e bestimmen. Es gilt:

$$\frac{dT}{dt} = -\frac{\kappa_{kuehl}}{c_p}(T(t) - T_0) \quad (5.10)$$

mit T_0 : Temperatur im thermischen Gleichgewicht
 c_p : Wärmekapazität

Diese Differentialgleichung gilt natürlich nur, wenn die beiden Werte κ_{kuehl} und c_p für die betrachteten Temperatursprünge konstant bleiben. Dann erhält man als Lösung des Temperaturverhaltens:

$$(T(t) - T_0) = (T(0) - T_0) \exp\left(\frac{-t}{\tau_e}\right) \quad (5.11)$$

mit τ_e : externe Relaxationszeit

Für die externe Relaxationszeit τ_e gilt dann

$$\tau_e = \frac{c_p}{\kappa_{kuehl}} \quad (5.12)$$

Zusätzlich zu dieser externen Relaxationszeit gibt es auch eine *interne* Relaxationszeit τ_i . Diese beschreibt, wie schnell sich die Temperatur innerhalb des Probenvolumens ausgeglichen hat, und ist ein Maß für die Temperaturhomogenität der Probe. Auch hier spielen Wärmeleitung und Konvektion eine Rolle. Aus [WFW93] erhält man in Abhängigkeit vom Probenradius r :

$$\tau_e \propto c_p \cdot r \quad (5.13)$$

$$\tau_i \propto c_p \cdot r^2 \quad (5.14)$$

Für die großen metallischen Proben mit Radien zwischen 6 und 10mm erhält man Relaxationszeiten von $\tau_e=30-80s$ und $\tau_i=0,10-0,3s$ [FW94, Li94]. Bei den hier wesentlich kleineren Proben mit einem Radius kleiner als 1mm ist die interne Relaxationszeit $\tau_i \propto r^2$ so klein, dass sie vernachlässigt werden kann. Auf den beobachteten Zeitskalen kann man von einer homogenen Temperatur in der Probe ausgehen.

Die folgenden Versuche wurden sowohl mit festen, als auch mit flüssigen Proben durchgeführt. Um an den festen Proben auch in Bereichen unterhalb der Curie-Temperatur messen zu können, müssen sie in der Spule fixiert werden. Da die festen Proben nicht völlig rund sind, fangen sie in der Nähe von T_C an, sich stark im Magnetfeld zu drehen. Diese Drehungen sind so stark und verstärken sich unterhalb von T_C noch, dass die Probe nicht mehr kontrolliert in der Spule gehalten werden

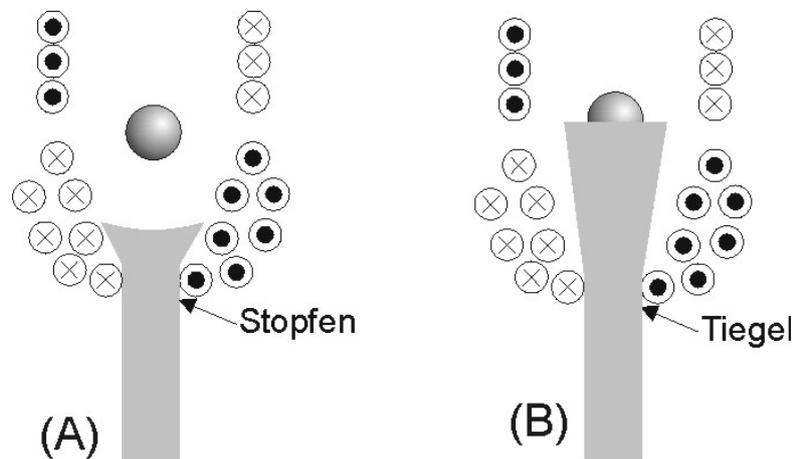


Abbildung 5.4: *Aufbau für flüssige Proben (A) und feste Proben (B).* Im Gegensatz zu dem bei flüssigen Proben verwendeten Stopfen, werden die festen Proben in einem Tiegel aus Bornitrid fixiert. So können sie nicht nur bei niedrigen Heizleistungen ihre Position halten, sondern eine Rotation in der Nähe der Curie-Temperatur wird Verhindert. Durch die etwas erhöhte Position zur Spulenmitte wird die Probe nicht nur von der Schwerkraft, sondern auch durch das inhomogene Magnetfeld der Spule im Tiegel gehalten.

kann. Daher sind die festen Proben für alle hier vorgestellten Messungen in einem Tiegel innerhalb der Spule fixiert worden (s. Abb. 5.4). So halten sie auch bei niedrigen Heizleistungen ihre Position. Durch die Positionierung etwas oberhalb der Spulenmitte (vergleiche schwebende flüssige Probe in Abb. 5.4) wird die Probe zusätzlich zur Schwerkraft durch das inhomogene Magnetfeld der Spule in den Tiegel gedrückt.

5.2 Messungen

In diesem Kapitel werden zwei von der Sinusmodulation verschiedene Arten von Modulationskalorimetrie und die daraus resultierenden Ergebnisse vorgestellt.

5.2.1 Rechteckmodulation

Wie bereits in Gleichung 5.12 dargestellt, ist die spezifische Wärmekapazität c_p direkt proportional zur externen Relaxationszeit τ_e . Diese Relaxationszeit lässt sich am einfachsten mit einer Rechteckmodulation bestimmen. Dabei wird die Leistung um einen fixen Wert sprunghaft erhöht oder erniedrigt und die Temperatur der Probe folgt diesem Sprung exponentiell. Aus diesem exponentiellen Verhalten lässt sich leicht die Relaxationszeit bestimmen.

Es wurden Modulationen mit Amplituden zwischen 0,5% und 1% der Trägerleistung und Frequenzen zwischen 0,05Hz und 0,1Hz gewählt. Mit diesen Parametern wurde gewährleistet, dass die Probe nach jedem Temperatursprung wieder ins thermische Gleichgewicht kam. Je höher die Frequenz der Modulation ist, desto kürzere Messzeiten und somit tiefere Unterkühlungen sind möglich. Allerdings muss dafür auch die Amplitude der Modulation verkleinert werden, was wiederum zu größeren Fehlern des Signals führt. Somit stellen die gewählten Parameter einen guten Kompromiss zwischen der Größe des Messsignals und der Dauer der Messschritte dar. In Abbildung 5.5 ist eine typische Temperaturantwort und das dazugehörige Rechtecksignal der eingestrahlten Leistung zu sehen.

Die verschiedenen Modulationsarten können am Frequenzgenerator einprogrammiert und nach Erreichen der gesuchten Temperatur einfach zugeschaltet werden. Auch die Temperaturregulierung erfolgte durch Regelung der Heizleistung am Frequenzgenerator. Diese Messungen wurden sowohl für flüssige als auch für feste Proben durchgeführt. Die festen Proben sind dabei wie beschrieben in Bornitridtiegeln fixiert.

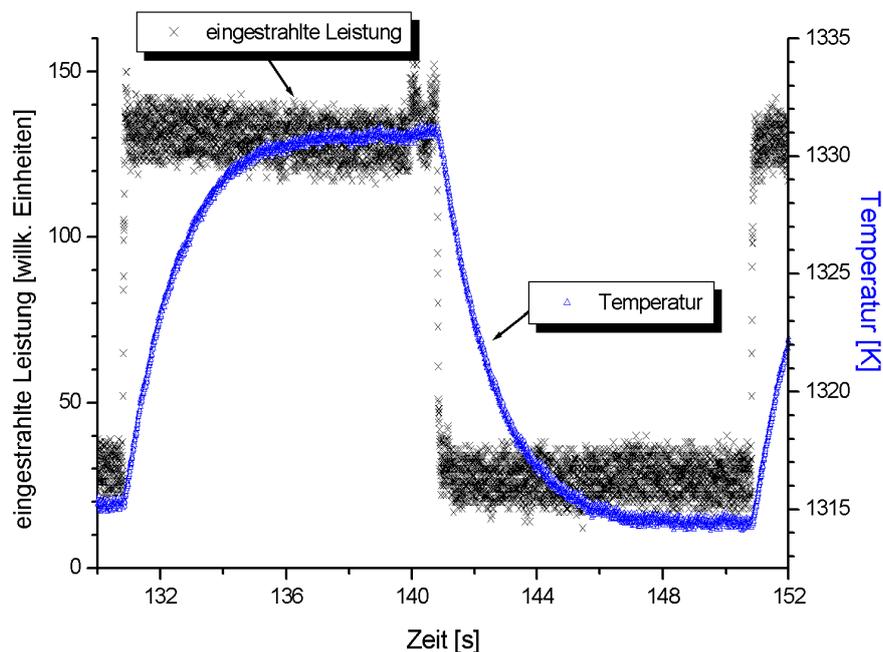


Abbildung 5.5: *Eingestrahlte Leistung und Temperaturantwort der Probe bei Rechteckmodulation.* Deutlich ist der exponentielle Anstieg bzw. Abfall der Temperatur nach einem Leistungssprung zu sehen. Aus diesem Verhalten wurde die externe Relaxationszeit τ_e bestimmt.

Aus den Temperaturkurven wurden die Relaxationszeiten für aufwärts gerichtete und abwärts gerichtete Temperatursprünge separat bestimmt. Die hier gewählten Parameter waren eine Amplitudenmodulation von 0,5% der Trägerleistung und eine Frequenz von 0,1Hz. Das Ergebnis für eine 11mg schwere Probe ist in Abbildung 5.6 dargestellt.

Für die feste Probe ist deutlich ein ausgeprägtes Maximum der Relaxationszeiten zu erkennen. Da nach Gleichung 5.12 die spezifische Wärmekapazität c_p direkt proportional zu τ_e ist, ist dies das gesuchte Maximum von c_p . Es kennzeichnet wie in Abbildung 5.1 dargestellt den magnetischen Phasenübergang. Dieser liegt für die feste Phase nach dieser Messung bei $T_C(fest) = 1265 \pm 15\text{K}$. Der große Fehler von 15K setzt sich dabei aus dem Fehler der Temperaturkalibrierung und dem der Bestimmung der Maxima zusammen.

Trotz der neuen Probenstabilisierung konnten die flüssigen Proben nur bis zu einer Temperatur von 1290K unterkühlt und gemessen werden. Dies liegt an der relativ langen Messzeit für diese Art von Messung, in der bei tieferen Temperaturen

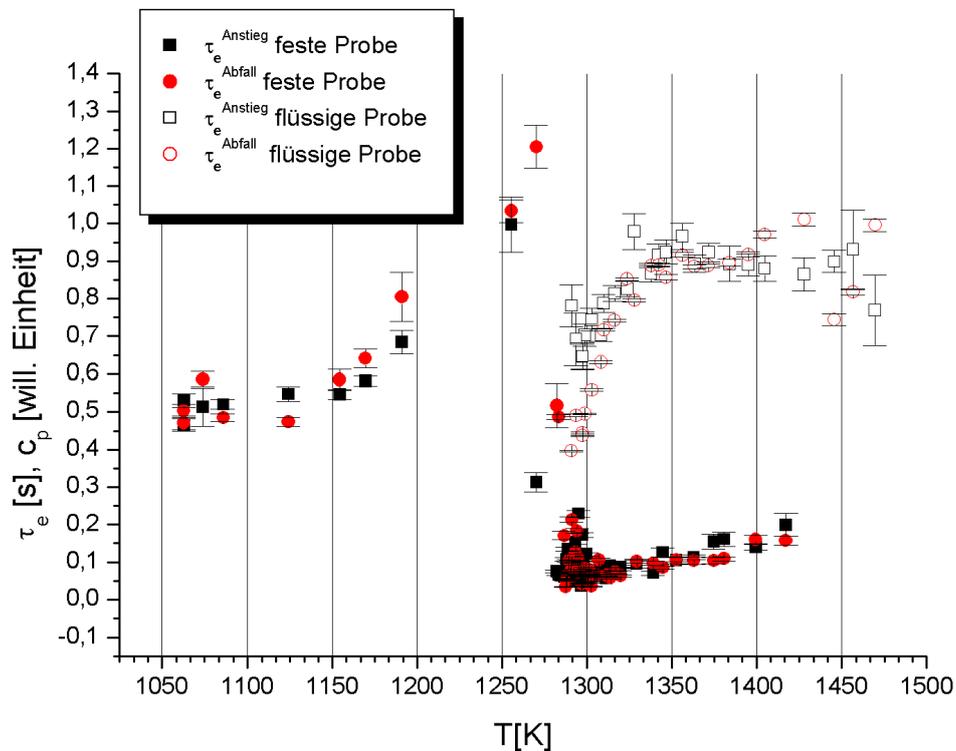


Abbildung 5.6: *Externe Relaxationszeiten aus der Rechteckmodulation in Abhängigkeit von der Temperatur einer Probe in fester und flüssiger Phase.* Der Temperaturverlauf der Relaxationszeiten ist direkt als Temperaturverhalten der spezifischen Wärmekapazität zu verstehen, da diese Werte direkt zueinander proportional sind (s. Gl. 5.12). Für feste Proben ist deutlich das Maximum von c_p bei der Curie-Temperatur zu erkennen. Bei flüssigen Proben konnte dieses Verhalten nicht beobachtet werden.

Quelle: [Stu99]

frühzeitige Kristallisation eintrat. Auch sonst zeigen die Daten der flüssigen Probe nicht den erwarteten Verlauf. Bei hohen Temperaturen hat die externe Relaxationszeit einen relativ hohen Wert und dieser fällt zu tieferen Temperaturen stetig ab.

Der Vergleich dieser Messung mit Messungen an schwebenden festen Proben zeigte, dass dieses Verhalten nicht mit der flüssigen Phase, sondern mit dem Schwebestand in Zusammenhang steht (Näheres hierzu ab Seite 64).

5.2.2 Doppelte Sinusmodulation

Zusätzlich zur eben beschriebenen Rechteckmodulation wurde eine weitere Modulationsart angewandt, die weniger abrupt als die Rechteckmodulation mit ihren plötzlichen Sprüngen in der Leistung ist. Hierdurch versprach man sich eine tiefere Unterkühlung. Es wurde die so genannte *doppelte Sinusmodulation* gewählt, die im Gegensatz zu der vorher erwähnten *einfachen Sinusmodulation* die eingestrahlte Leistung zweifach moduliert.

Theorie

Auch bei der doppelten Sinusmodulation wird die externe Relaxationszeit τ_e als verlässliche Größe bestimmt. Wie der Name schon sagt, wird die HF-Leistung zweifach moduliert³:

$$P_{HF}(t) = P_0 + P_1 \sin(\omega_1 t) + P_2 \sin(\omega_2 t) \quad (5.15)$$

mit P_0 : mittlere Hochfrequenzleistung
 P_i : Leistung der i-ten Modulation
 ω : Kreisfrequenz der i-ten Modulation

In der Differentialgleichung 5.10 kommt ein zusätzlicher Term für die äußere Anregung durch diese Modulation hinzu:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{1}{c_p} (\kappa_{kopp}(P_{HF}(t) - P_0) - \kappa_{kuehl}(T(t) - T_0)) \quad (5.16)$$

mit T_0 : Temperatur im thermischen Gleichgewicht
 c_p : spezifische Wärmekapazität

Mit einem komplexen Ansatz⁴ für die eingestrahlte Hochfrequenzleistung und die Temperaturantwort:

$$P_{HF}(t) = P_0 + P_1 \cdot \exp(i\omega_1 t) + P_2 \cdot \exp(i\omega_2 t) \quad (5.17)$$

$$T(t) = T_0 + T_1 \cdot \exp(i\omega_1 t) + T_2 \cdot \exp(i\omega_2 t) \quad (5.18)$$

erhält man durch Einsetzen in die Gleichung 5.16 die komplexen Amplituden

$$T_1 = P_1 \cdot \frac{\kappa_{kopp}}{\kappa_{kuehl}} \cdot \frac{1}{1 + i\omega_1 \frac{c_p}{\kappa_{kuehl}}} \quad (5.19)$$

$$T_2 = P_2 \cdot \frac{\kappa_{kopp}}{\kappa_{kuehl}} \cdot \frac{1}{1 + i\omega_2 \frac{c_p}{\kappa_{kuehl}}} \quad (5.20)$$

³Im Prinzip wird die Amplitude der Hochfrequenz moduliert. Da die Leistung proportional zum Amplitudenquadrat ist, stellt die Gleichung 5.15 eine Näherung für kleine Amplitudenmodulationen dar.

⁴Der Realteil dieser Funktionen entspricht der Gleichung 5.15

und deren physikalisch messbare Beträge

$$|T_1| = |P_1| \cdot \frac{\kappa_{kopp}}{\kappa_{kuehl}} \cdot \frac{1}{\sqrt{1 + (\omega_1 \tau_e)^2}} \quad (5.21)$$

$$|T_2| = |P_2| \cdot \frac{\kappa_{kopp}}{\kappa_{kuehl}} \cdot \frac{1}{\sqrt{1 + (\omega_2 \tau_e)^2}}. \quad (5.22)$$

Hier wurde in den Gleichungen 5.21 und 5.22 der aus Gleichung 5.12 bekannte Zusammenhang genutzt:

$$\tau_e = \frac{c_p}{\kappa_{kuehl}}$$

Aus der Division der Gleichungen 5.21 und 5.22 erhält man:

$$\tau_e = \sqrt{\frac{1 - r^2}{(\omega_1 r)^2 - (\omega_2)^2}}. \quad (5.23)$$

Dabei entspricht

$$r = \frac{|T_1|/|P_1|}{|T_2|/|P_2|}$$

dem Verhältnis der Temperatur-Amplitudendämpfung bei zwei verschiedenen Frequenzen. Durch die Bestimmung der Amplituden der Hochfrequenzleistung P_1, P_2 und der Temperaturamplituden T_1, T_2 für die beiden unterschiedlichen Frequenzen erhält man mit Gleichung 5.23 die externe Relaxationszeit τ_e . Diese ist identisch mit der im vorherigen Abschnitt bestimmten Relaxationszeit und ebenfalls unabhängig von κ_{kopp} (vgl. Gl. 5.23).

Festlegung der Frequenzen

In der Abbildung 5.7 ist in einem doppeltlogarithmischen Plot der prinzipielle Verlauf der zu Gleichung 5.21 bzw. 5.22 gehörenden Kurve dargestellt. Deutlich ist ein Tiefpass ähnliches Verhalten zu erkennen. Niedrige Frequenzen (Bereich A) werden viel weniger gedämpft als hohe Frequenzen (Bereich B). Um die Messfehler bei der Bestimmung von τ_e möglichst gering zu halten, sollten die Frequenzen aus jeweils linearen Bereichen aus A und B gewählt werden.

Dieses Dämpfungsverhalten wurde bei verschiedenen Temperaturen für flüssiges und festes $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$ bestimmt. In Abbildung 5.8 ist ein typisches Ergebnis dargestellt. Deutlich ist das nach der Theorie erwartete Tiefpassverhalten zu erkennen.

Nach diesen Messungen wurde für den Bereich A und somit für die tiefere Frequenz eine Obergrenze von 0,1Hz festgelegt und für die hohe Frequenz eine untere Grenze von 0,5Hz. Auf diese Weise ist gewährleistet, dass sich die Frequenzen in linearen Bereichen befinden. Für die Stärke der Amplitudenmodulation musste auch

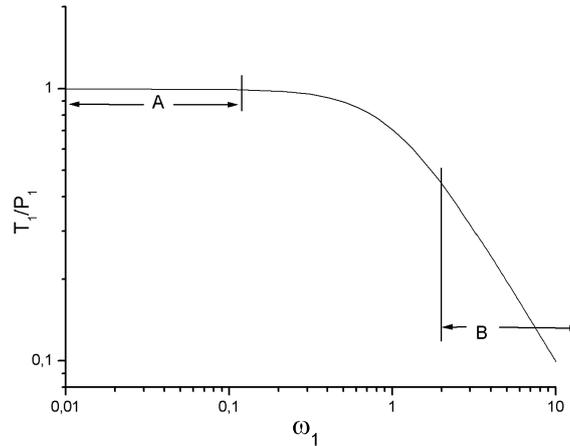


Abbildung 5.7: *Prinzipieller Verlauf des Dämpfungsverhältnisses zwischen Temperaturamplitude T_1 und Leistungsamplitude P_1 in Abhängigkeit von der Frequenz.* Bei diesem doppeltlogarithmischen Auftrag erkennt man einen Verlauf ähnlich dem eines Tiefpasses. Um den Messfehler möglichst klein zu halten, sollte eine der verwendeten Frequenzen in dem Bereich A und die andere im Bereich B liegen.

Quelle: [Stu99]

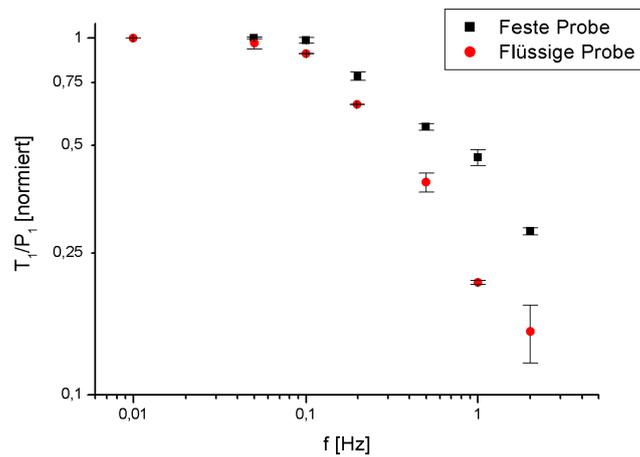


Abbildung 5.8: *An $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$ gemessene frequenzabhängige Dämpfung des Verhältnisses T_1/P_1 .* Bei fester und flüssiger Probe zeigt sich das gleiche frequenzabhängige Verhalten. Die Messungen sind bei einer konstanten Temperatur vorgenommen worden und spiegeln das erwartete Verhalten wieder.

Quelle: [Stu99]

hier wieder der Kompromiss zwischen gutem Signal-Rausch-Verhältnis (\rightarrow große Amplituden) und Gültigkeit der Differentialgleichung 5.16 (\rightarrow kleine Amplitude) gefunden werden. Sie wurde daher bei verschiedenen Messungen zwischen 0,3% und 2% variiert.

Messung

Auch bei dieser Modulationsform wurden wieder verschiedene $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$ -Proben sowohl in der flüssigen, als auch in der festen Phase untersucht. In Abbildung 5.9 ist ein typischer Messschrieb der doppelten Sinusmodulation ($f_1 = 0,11\text{Hz}$, $f_2 = 1,3\text{Hz}$) zu sehen. Ebenfalls in dieser Abbildung sind die angepassten Kurven zur Ermittlung der mittleren Temperaturen und Leistungen dargestellt. Wie deutlich zu sehen ist, erhält man eine gute Übereinstimmung mit den Messdaten.

Aus den gewonnenen Daten konnten dann nach Gleichung 5.23 die externen Relaxationszeiten bestimmt werden. Das Ergebnis ist in Abbildung 5.10 gezeigt.

Die Messung der festen Probe ergibt eine Curie-Temperatur von $T_C(\text{fest})=(1265\pm 15\text{K})$. Auch hier hat der große Fehler seine Ursache sowohl in der Bestimmung des Maximums der Relaxationszeit τ_e als auch in der Bestim-

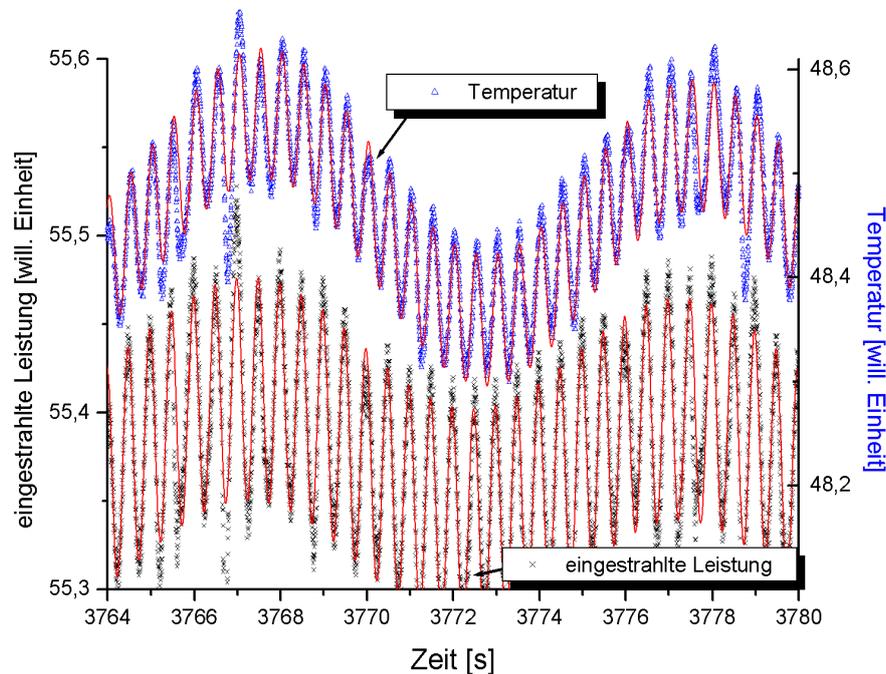


Abbildung 5.9: *Typisches Messsignal einer Probe bei doppelter Sinusmodulation.* Die roten Linien stellen die angepassten Kurven dar. Deutlich ist die gute Übereinstimmung mit den Messwerten zu erkennen.

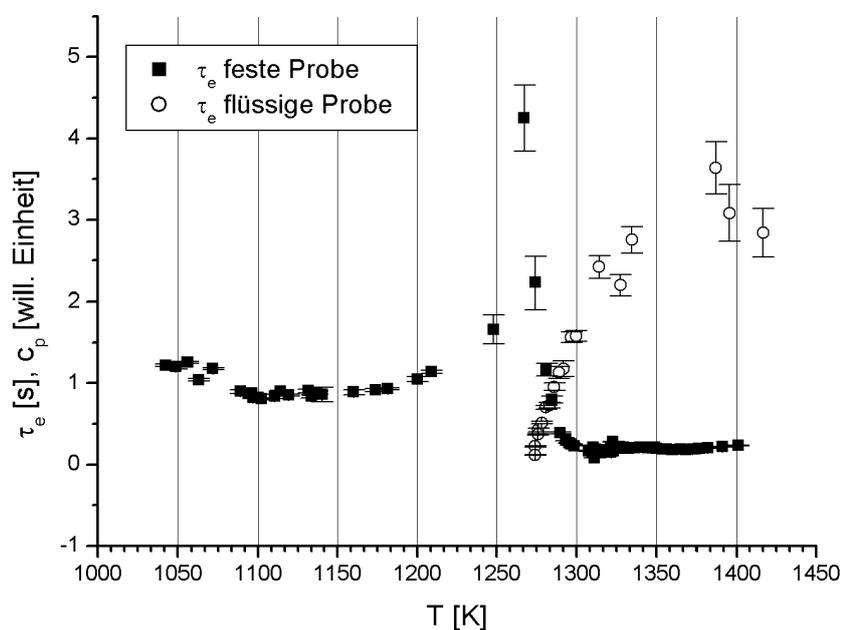


Abbildung 5.10: *Externe Relaxationszeiten aus der doppelten Sinusmodulation in Abhängigkeit von der Temperatur einer Probe in fester und flüssiger Phase.* Der Temperaturverlauf der Relaxationszeiten ist direkt als Temperaturverhalten der spezifischen Wärmekapazität zu verstehen, da diese Werte zueinander proportional sind (s. Gl. 5.12). Für feste Proben ist verglichen mit der Rechteckmodulation ein deutlich schärferes Maximum von c_p bei der Curie-Temperatur zu erkennen. Bei flüssigen Proben konnte dieses Verhalten wiederum nicht beobachtet werden.

Quelle: [Stu99].

mung der Solidustemperatur der Probe. So schwanken nicht nur die Werte der spezifischen Wärmekapazität c_p in der Nähe des magnetischen Phasenübergangs stärker, sondern auch die Temperaturwerte. Dies zeigen auch Messungen ohne Modulation.

Die hier erreichten Ergebnisse bei Messungen mit festen Proben spiegeln gut den erwarteten Verlauf der Wärmekapazität wieder (vgl. Abschnitt 5.1) und der Wert für die Curie-Temperatur von (1265 ± 15) K stimmt gut mit dem von WILDE et al. bestimmten Wert von 1260K [WGW96] überein. Das den Phasenübergang kennzeichnende Maximum der Relaxationszeit ist nicht nur schmaler als bei der Rechteckmodulation, sondern auch schmaler als in den von G. WILDE, G.P. GÖRLER und R. WILLNECKER vorgestellten Messungen [WGW96].

Bei den flüssigen Proben war aufgrund der schonenderen Modulationsart eine tiefere

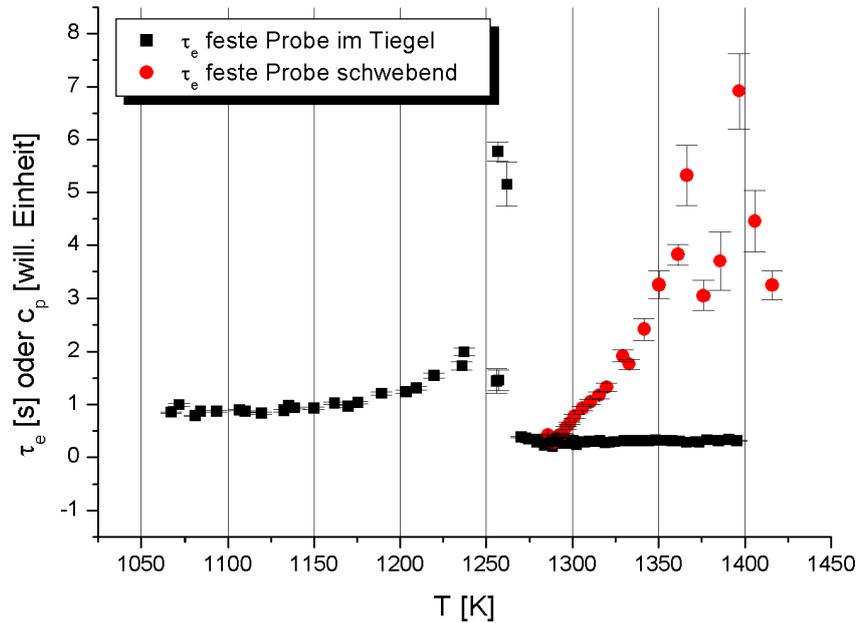


Abbildung 5.11: *Externe Relaxationszeit einer festen Probe (einmal schwebend und einmal fest im Tiegel) in Abhängigkeit von der Temperatur.* Das unterschiedliche Verhalten zwischen fixierter und schwebender Probe ist auf die Temperaturabhängigkeit der Probenposition der schwebenden Probe zurückzuführen. Mit der Position variiert P_L/\vec{F}_L und somit κ_{kopp} . Daher kann man davon ausgehen, dass dieses abweichende Verhalten nicht auf die flüssige Phase zurückzuführen ist.

Unterkühlung möglich. Leider blieb man mit 1274K immer noch oberhalb der erwarteten Curie-Temperatur (s. Abb. 5.10). Analog zu den Messungen mit der Rechteckmodulation weicht auch hier der Verlauf von der Theorie ab. Wieder fällt die Relaxationszeit von hohen Werten kontinuierlich ab.

Messungen mit festen schwebenden Proben haben jedoch gezeigt, dass sich auch hier dieses Verhalten auf den Schwebezustand zurückführen lässt. In Abbildung 5.11 ist dies deutlich dargestellt. Die selbe Probe zeigt unter den verschiedenen Bedingungen ein völlig unterschiedliches Verhalten. Dies kann man damit begründen, dass die schwebende Probe bei Leistungsreduktion nicht nur ihre Temperatur, sondern auch ihre Position innerhalb der Spule verändert. Eine andere Position in der Spule bedeutet aber auch gleichzeitig ein anderes Verhältnis von erzeugtem Feld und Feldgradient. Und damit ergibt sich an der neuen Position ein anderes Verhältnis von Heiz- zu Levitationskraft. Somit sind die durch die Differentialgleichung gestellten Voraussetzungen nicht mehr erfüllt. Daher ist es nicht mehr möglich, das eigentliche Messsignal zu extrahieren.

Daher muss hieraus leider geschlossen werden, dass eine Modulationskalorimetrie an flüssigen Proben durch Modulation der eingestrahlten Leistung an dieser Anlage nicht möglich ist. Um durch Modulationskalorimetrie die Relaxationszeiten und damit die spezifische Wärmekapazität verlässlich bestimmen zu können, müssen Heiz- und Levitationsleistung voneinander entkoppelt sein. Das heißt, für dieses Experiment wäre eine separate Heizung der Probe nötig, die die Schwebeposition der Probe in erster Ordnung nicht beeinflusst.

5.2.3 Kopplungskonstante κ_{kopp}

Wie zu Beginn schon erwähnt, ändert sich die Kopplungskonstante der Probe mit der Temperatur, und das vor allem in der Nähe der Curie-Temperatur. Dies liegt daran, dass die magnetische Suszeptibilität der Probe nach Gleichung 5.8 in die Skintiefe und somit nach Gleichung 5.9 in die Kopplungskonstante κ_{kopp} eingeht. Daher sollte man auch für die Kopplungskonstante ein temperaturabhängiges Verhalten mit einer besonderen Ausprägung am magnetischen Phasenübergang erhalten.

Zur Bestimmung von κ_{kopp} betrachtet man die Probe im thermischen Gleichgewicht. Dort ist die aufgenommene Energie gleich der abgegebenen Wärme. Nach Gleichung 5.5 gilt:

$$P_L = \kappa_{kuehl}(T_0 - T_{um}) \quad (5.24)$$

Verbunden mit Gleichung 5.6 ergibt sich für die Kopplungskonstante der Hochfrequenz:

$$\kappa_{kopp}(T) \propto \kappa_{kuehl} \frac{(T_0 - T_{um})}{P_0} \quad (5.25)$$

mit T_0 : Gleichgewichtstemperatur
 P_0 : mittlere eingestrahlte Hochfrequenzleistung

Die zu dieser Auswertung benötigten Daten können aus den Modulationsexperimenten gewonnen werden. Dabei wurde für die Umgebungstemperatur T_{um} 300K angenommen. Das Ergebnis einer festen Probe ist in Abbildung 5.12 dargestellt.

Das Maximum der externen Relaxationszeit τ_e kennzeichnet die Curie-Temperatur und damit den magnetischen Phasenübergang. Von hohen Temperaturen ausgehend nimmt die Kopplungskonstante κ_{kopp} zum Phasenübergang hin zu. Dies ist durch die Zunahme der magnetischen Suszeptibilität nach dem Curie-Weiss Gesetz zu verstehen. Da sich während des Anstiegs der Kopplungskonstanten die Werte der spezifischen Wärmekapazität kaum ändern, kann man davon ausgehen, dass die geforderte Unabhängigkeit zwischen diesen beiden Messgrößen erreicht worden ist.

In Abbildung 5.12 ist im Gegensatz zu Abbildung 5.3 deutlich das Zusammenfallen der Maxima von spezifischer Wärmekapazität c_p und Kopplungskonstante κ_{kopp} zu erkennen.

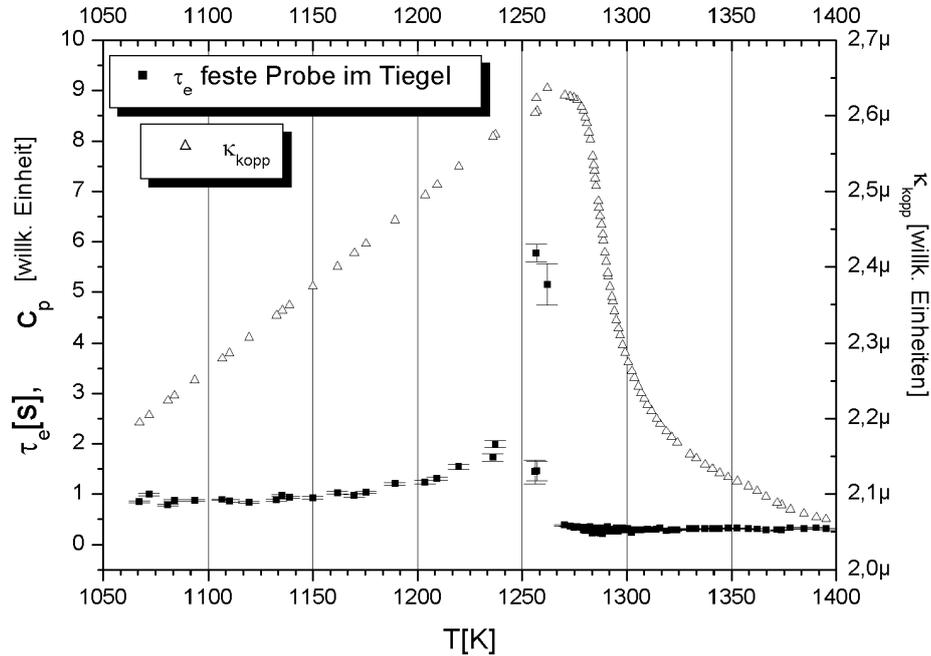


Abbildung 5.12: *Kopplungskonstante κ_{kopp} und externe Relaxationszeit τ_e in Abhängigkeit von der Temperatur.* Die Maxima der beiden Kurven fallen aufeinander. Während des Anstiegs der Kopplungskonstante oberhalb von der Curie-Temperatur ist kein Einfluss auf die Wärmekapazität feststellbar. Daher ist die Unabhängigkeit dieser beiden Messgrößen durch die neuen Modulationsformen erreicht.

5.3 Diskussion

Durch die neu entwickelte Probenstabilisierung sind tiefe Unterkühlungen für längere Zeit zugänglich geworden. Dadurch konnte der Messbereich deutlich erweitert werden. Daher lag es nahe, zunächst Messungen fortzuführen, die bis dato nicht die gewünschte Unterkühlung erreicht hatten. Hierfür bot sich die Messung der Wärmekapazität durch Modulationskalorimetrie an. Diese Messmethode war gut bekannt und konnte ohne größere Modifikationen des Experiments direkt durchgeführt werden.

Zuvor hatten schon C. BÜHRER und U. GRÜNEWALD solche Messungen zur Bestimmung der Wärmekapazität an festen und flüssigen Proben durchgeführt. Ihr Ziel war es, das Maximum der Wärmekapazität am magnetischen Phasenübergang auch bei flüssigem $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$ nachzuweisen. Aufgrund der erforderlichen langen Messzeiten mit außerdem ruhigen Proben konnten sie jedoch mit flüssigen Proben nicht bis zur Curie-Temperatur vordringen [Büh98].

Es wurde zuerst die einfache Sinusmodulation wie bei C.BÜHRER und U. GRÜNEWALD verwendet. Schon bei den ersten Auswertungen zeigte sich jedoch, dass diese Methode keine eindeutigen Resultate erbringt [Stu99]. Im Bereich der Curie-Temperatur ändert sich die Ankopplung an des HF-Feld stark. Diese Änderung hat einen starken Einfluss auf die Temperaturamplitude ΔT , da die Steilheit der Kurve von κ_{kopp} ihre Größe bestimmt. Dieser Effekt, der durch die Suszeptibilität hervorgerufen wird, täuscht ein frühzeitiges Maximum der Wärmekapazität vor (s. Abb. 5.3).

Aus diesem Grund mussten andere Arten der Modulationskalorimetrie angewendet werden, die unabhängig von der magnetisch bedingten Ankopplung der Hochfrequenz sind. Dies konnte rechnerisch sowohl für die Rechteckmodulation, als auch für die doppelte Sinusmodulation gezeigt werden.

Für feste Proben, die in Tiegel fixiert sind, haben sich die Erwartungen an die neuen Modulationsformen bewahrt. Die Ergebnisse sind in hohem Maße reproduzierbar und unabhängig von den gewählten Parametern, und sie geben den von der Theorie erwarteten Verlauf der spezifischen Wärmekapazität gut wieder.

Darüber hinaus zeigen sie gute Übereinstimmung mit Messungen an in Hartglas eingebetteten $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$ -Tröpfchen [WGW96]. Die Verläufe der Wärmekapazität zeigen sogar schmalere Maxima als in den früheren Messungen von WILDE et al.. Daher erscheint diese neue Methode geeigneter zur Bestimmung der Curie-Temperatur anhand der spezifischen Wärmekapazität als diese früheren Methoden.

Die Ergebnisse, die mit flüssigen Proben erzielt wurden, entsprachen nicht den Erwartungen. Statt eines Anstiegs der spezifischen Wärmekapazität wurde bei beiden Modulationsarten ein stetiger Abfall zu T_C hin ermittelt. Durch Vergleiche mit Messergebnissen von frei schwebenden festen Proben wurde klar, dass dieses sonderbare Verhalten nicht auf den flüssigen Phasenzustand der Probe zurückzuführen ist. Die festen Proben zeigten das gleiche Verhalten. Somit muss diese Abweichung mit dem Schwebezustand in Zusammenhang stehen.

Folgende Schlussfolgerungen versuchen, diesen Sachverhalt zu erklären. Wird die HF-Leistung der Spule variiert, um die Probe abzukühlen, so ändert sich nicht nur die Heizleistung, sondern auch die Levitationskraft. Dies geht zwangsläufig mit einer Veränderung der Probenposition innerhalb der Spule einher. In dieser neuen Position herrscht jedoch ein anderes Verhältnis von Heizleistung zu Levitationskraft. Das heißt, dass nicht mehr der gleiche Anteil der eingestrahelten Leistung in die Heizleistung fließt. Somit kann die modulierte HF-Leistung nicht mehr direkt als modulierte Heizleistung in die Rechnungen eingehen. Es liegt somit eine zusätzliche unbekannt positionabhängige Kopplungskonstante vor, die die angewandten Modulations-Verfahren für die elektromagnetische Levitation unbrauchbar macht.

Da die Probenstabilisierung nicht stark genug ist, um eine Probe über einen breiten Temperaturbereich an der selben Position zu halten, muss über eine neue Möglichkeit der Modulationskalorimetrie nachgedacht werden. Die scheinbar einfachste Lösung ist die Entkopplung von Heiz- und Levitationskraft. Dies wäre z.B. durch zusätzliche äußere Windungen mit eigener Stromzufuhr möglich, die ein homogenes Feld an der Probenposition erzeugen. So würde diese zusätzliche Spule nur heizen. Eine andere Möglichkeit ist die Heizung der Probe durch einen starken Laser.

Kapitel 6

Kerr-Effekt

6.1 Magnetische Ordnung in der Flüssigkeit

Wir bereits in Abschnitt 2.4 erwähnt spricht nach K. HANDRICH nichts gegen die Existenz einer spontanen magnetischen Ordnung in der Flüssigkeit. Dies liegt daran, dass sich die magnetischen Ordnungsmechanismen auf einer schnelleren Zeitskala bewegen als die atomaren. 1997 gelang es dann T. ALBRECHT et al., eine ferromagnetische Ordnung in der flüssigen $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$ -Schmelze nachzuweisen [ABF⁺97].

Nachweis

Für diesen Nachweis wurde die Magnetisierung der Probe in einem äußeren Feld temperaturabhängig gemessen. Aus dem paramagnetischen Bereich kommend steigt die Magnetisierung zu T_C hin an. Diese Messungen sind in Abbildung 6.1 dargestellt. Bei der Curie-Temperatur knickt die Magnetisierungskurve ab. Dies liegt daran, dass sich eine spontane magnetische Ordnung in der Probe ausbildet. Im paramagnetischen Bereich richten sich die magnetischen Momente parallel zum äußeren Feld aus. Das von ihnen erzeugte Streufeld wird gemessen und entspricht der dargestellten Magnetisierung. Bei T_C setzt jedoch eine spontane Ordnung der Momente ein, die bestrebt ist, das Streufeld zu minimieren (vgl. Ab. 2.2.1). Sobald die magnetische Ordnung stark genug ist, das äußere Feld zu kompensieren, wird kein weiteres Ansteigen des Streufeldes mehr gemessen. Die Kurve geht in ein Plateau über. Zwar verstärkt sich die spontane Ordnung zu tieferen Temperaturen noch, jedoch ist dies über Streufeldmessungen nicht nachweisbar. Dieses Abknicken der Magnetisierungskurve wird als *Kink-Point* bezeichnet und ist ein eindeutiges Zeichen für das Einsetzen einer magnetischen Ordnung.

Deutlich ist in der Abbildung 6.1 auch das Zusammenfallen des Kink-Points mit der Curie-Temperatur T_C zu erkennen. Im Insert der Abbildung ist die Bestimmung von T_C nach J.E. NOAKES und A.AROTT dargestellt. Hierfür wird $\left(\chi \cdot \frac{d(\chi^{-1})}{dT}\right)^{-1}$

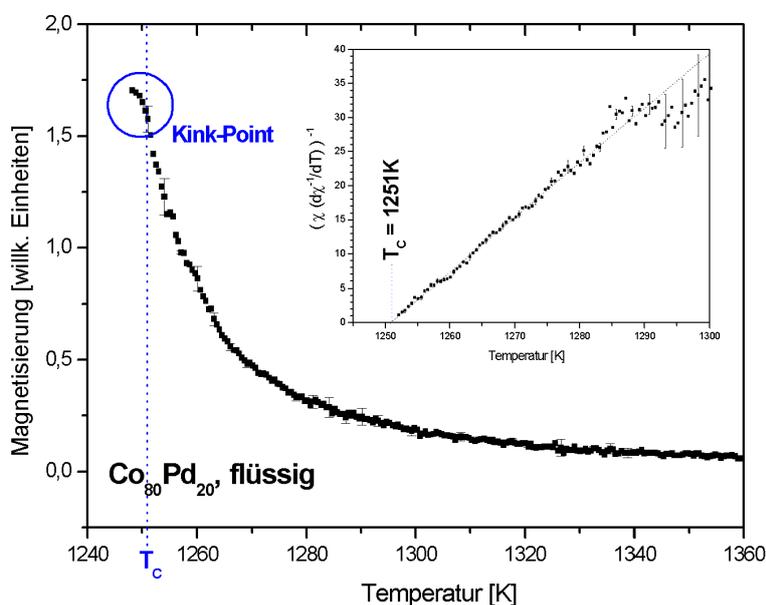


Abbildung 6.1: Die Magnetisierung einer flüssigen $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$ -Probe, im Inset ist $\left(\chi \cdot \frac{d(\chi^{-1})}{dT}\right)^{-1}$ gegen die Temperatur aufgetragen. Wie bei den klassischen Ferromagneten ist mit sinkender Temperatur ein plötzlicher Anstieg der Magnetisierung zu erkennen. Der Kink-Point kennzeichnet das Erreichen der ferromagnetischen Phase. Im Inset ist die Bestimmung der ferromagnetischen Curie-Temperatur $T_C = 1251\text{K}$ nach J.E. NOAKES und A. ARROT dargestellt. Deutlich ist das Abknicken der Magnetisierungskurve am Curiepunkt zu erkennen. So ist dieses Abknicken als Kink-Point und damit als Erreichen der ferromagnetischen Phase zu deuten.

gegen die Temperatur aufgetragen. Eine gewichtete lineare Regression an die Messergebnisse schneidet die Abszisse bei der Curie-Temperatur. Näheres zu diesem Verfahren findet man in [NA64].

Erwartete Struktur

Da nachgewiesen ist, dass sich eine magnetische Struktur in der Flüssigkeit ausbildet, stellt sich als nächstes die Frage nach dem Aussehen dieser Struktur. Bereits in Abschnitt 2.2.2 wurde über die Domänenstruktur von Ferromagneten gesprochen. Diese bildet sich aus, da der Ferromagnet versucht, seine freie Enthalpie zu minimieren. Das Streufeld ist der dominierende Faktor des magnetischen Beitrags und muss daher minimiert werden. Die Ausrichtung der Domänen und der Wände zwischen ihnen richtet sich dabei nach der Kristallanisotropie. So kommt es zu Strukturen wie in Abbildung 6.2 links dargestellt.

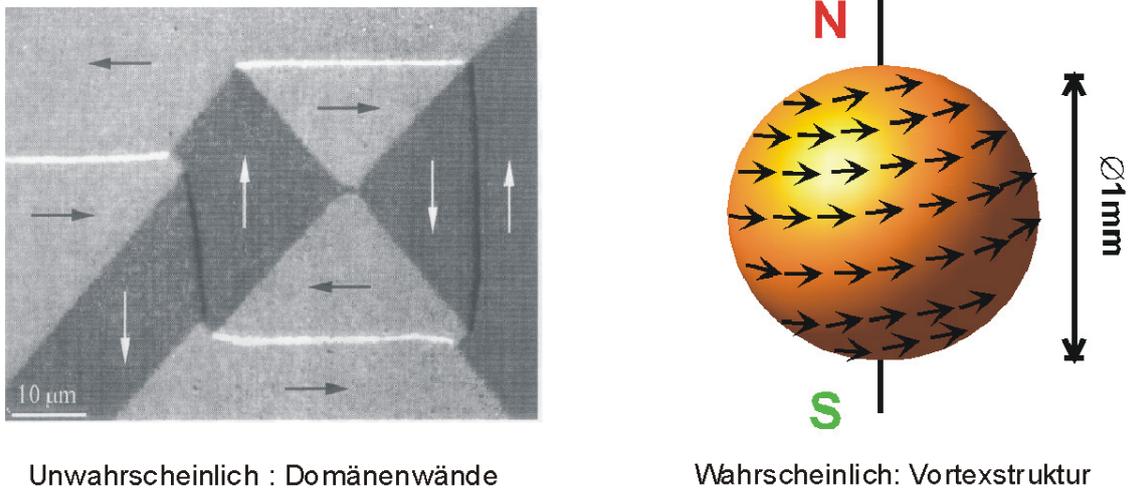


Abbildung 6.2: Links ist die typische Landau-Lifshitz-Struktur der Magnetisierung in einer festen Probe zu sehen, rechts die nach Groh und Dietrich zu erwartende Struktur in der flüssigen kugelförmigen Probe. Die links gezeigte Domänenstruktur wird durch Kristallanisotropien bestimmt (Kerr-Mikroskop-Aufnahme). Diese fallen bei einer flüssigen und damit völlig relaxierten Probe weg. Daher wird eine *Vortexstruktur*, wie im Bild rechts zu sehen, erwartet.

Genau wie bei einem festen Ferromagneten erwarten wir auch von der spontanen magnetischen Ordnung in der Flüssigkeit das Bestreben, das Streufeld zu minimieren. Da es sich bei der flüssigen Phase jedoch um ein völlig relaxiertes System handelt, herrschen keine Anisotropien vor, die die Ausrichtung und Begrenzung von Domänen bestimmen könnten.

Erste Rechnungen zu einer Magnetisierungsstruktur in der Flüssigkeit wie den hier behandelten Proben haben GROH und DIETRICH vorgenommen. Bei ihren Rechnungen nähern sie das Verhalten der Flüssigkeit durch feste Kugeln mit fest eingefassten Punkt-Dipolen an, die über paarweise Dispersion und Dipol-Dipol-Kräfte wechselwirken (*Stockmayer Flüssigkeit*). Das angewandte Potential ist die Summe aus dem *Lennard-Jones Potential* und einem *Dipolpotential*. Die Kugeln sind in einem Würfel auf festen Positionen platziert. Zur Berechnung der sich einstellenden Ausrichtung der Dipole wird von einer zufälligen Anordnung gestartet [GD98].

Überträgt man das Ergebnis dieser Rechnungen auf unsere Proben, so erhält man eine Struktur, die der in Abbildung 6.2 rechts entspricht. Die Momente sind an der Oberfläche parallel zu einem imaginären Äquator angeordnet. In der Polachse verlaufen sie jedoch parallel zu dieser (d.h. von Nord nach Süd). Im Inneren der Proben dreht sich die Ausrichtung der Spins von der am Äquator kontinuierlich zur Polausrichtung. Dies käme im Längsschnitt einer die ganze Probe durchsetzenden Bloch-Wand gleich. Auf diese Weise ist das Streufeld so optimal minimiert, dass alle Feldlinien im Innern der Probe verlaufen.

6.2 MOKE

Zur Untersuchung unserer Probe sind aufgrund der Unterkühlung nur berührungsfreie Methoden möglich. Um die magnetische Struktur an der Oberfläche zu messen bietet sich daher der so genannte MOKE (**M**agneto-**O**ptic **K**err-**E**ffect) an. Dieser *Kerr-Effekt* beschreibt die Drehung der Polarisations Ebene von polarisiertem Licht bei der *Reflexion* an magnetischen Oberflächen. Analog zum Kerr-Effekt beschreibt der *Faraday-Effekt* die Drehung der Polarisations Ebene bei der *Transmission* durch ein magnetisiertes Medium.

6.2.1 Grundlagen

Die Wechselwirkung einer magnetischen Substanz mit einer elektromagnetischen Welle (Licht) lässt sich mit Hilfe des *dielektrischen Gesetzes* beschreiben:

$$\vec{D} = \epsilon \cdot \vec{E} \quad (6.1)$$

Hierbei wird beschrieben, wie der E-Vektor (\vec{E}) des eingestrahlt Lichts durch den Dielektrizitätstensor ϵ des magnetischen Materials zu \vec{D} des reflektierten Lichts geändert wird. Für den Kerr-Effekt ist die Magnetisierungsabhängigkeit des Dielektrizitätstensors ϵ im Bereich optischer Wellenlängen von grundlegender Bedeutung. Für kubische Materialien besitzt ϵ aus Symmetrieüberlegungen die allgemeine Form:

$$\epsilon = \epsilon \begin{pmatrix} 1 & iQM_3 & -iQM_2 \\ -iQM_3 & 1 & iQM_1 \\ iQM_2 & -iQM_1 & 1 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} B_1M_1^2 & B_2M_1M_2 & B_2M_1M_3 \\ B_2M_1M_2 & B_1M_2^2 & B_2M_2M_3 \\ B_2M_1M_3 & B_2M_2M_3 & B_1M_3^2 \end{pmatrix} \quad (6.2)$$

mit Q : Voigt-Konstante
 B_1, B_2 : Materialkonstanten
 M_i : Magnetisierungsvektor

Der erste Term dieser Gleichung ist für die magnetisierungsabhängige Drehung des Polarisationsvektors des Lichts verantwortlich. Die komplexe Voigt-Konstante Q beschreibt sowohl die Änderung der Polarisations Ebene, als auch die auftretende Elliptizität. Im weiteren sei nur der dominante Realteil, der die Drehung beschreibt, betrachtet.

Mit dem zweiten Term von Gleichung 6.3 wird die magnetisch induzierte Doppelbrechung (Voigt-Effekt) beschrieben. Bei dieser Brechung gehen die Komponenten des Magnetisierungsvektors quadratisch in die Gleichung ein. In isotropen oder amorphen Medien sind die komplexen und frequenzabhängigen Materialkonstanten B_1 und B_2 gleich, in kubischen Kristallen jedoch verschieden.

Bei der Vernachlässigung von Termen höherer Ordnung geht nur der erste Term des ε -Tensors (s. Gl. 6.3) in das dielektrische Gesetz ein. So ergibt sich für Effekte erster Ordnung:

$$\vec{D} = \varepsilon \cdot \vec{E} = \varepsilon \cdot \begin{pmatrix} 1 & iQM_3 & -iQM_2 \\ -iQM_3 & 1 & iQM_1 \\ iQM_2 & -iQM_1 & 1 \end{pmatrix} \cdot \vec{E} = \varepsilon \cdot \vec{E} + i \cdot \varepsilon \cdot Q \cdot \vec{M} \times \vec{E} \quad (6.3)$$

Nur wenn die Außerdiagonalelemente von ε ungleich Null sind kommt es zu einer Drehung bei der Wechselwirkung zwischen Licht und Materie. Hierbei ist die frequenzabhängige Voigt-Konstante Q ein Maß für die Drehung der Polarisations-ebene. Daher ist auch der Kerr-Effekt frequenzabhängig. Es kommt folglich nur zu einer Drehung, d.h. einem magnetisierungsabhängigen Beitrag zu \vec{D} , wenn das Vektorprodukt $\vec{M} \times \vec{E}$ ungleich Null ist [HS98].

Allerdings fand VOIGT heraus, dass nach der klassischen Beschreibung sehr große, jedoch real nicht vorhandene Magnetfelder nötig sind, um die beobachtete Drehung der Polarisations-ebene zu erklären. Auch der von HEISENBERG eingeführte Austauschformalismus konnte den Effekt nicht ausreichend beschreiben. Erst H.R. HULME gelang es 1932 mit der Spin-Bahn-Wechselwirkung der Elektronen, die Drehung bei Reflexion an ferromagnetischen Substanzen zu beschreiben [Hul32].

Ein Elektron mit Spin s und Impuls p bewegt sich durch ein elektrisches Feld $-\nabla V$ und „sieht“ dabei ein magnetisches Feld. So kommt es zur Spin-Bahn-Wechselwirkung ($\sim (\nabla V \times p) \cdot s$), die das magnetische Moment des Elektrons mit seiner Bewegung und somit die magnetischen mit den optischen Eigenschaften des Ferromagneten verbindet.

Der folgende quantenmechanische Ansatz beschreibt den Hamilton-Operator eines solchen Systems:

$$H = \underbrace{\frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(r)}_{H_0} + \underbrace{\frac{\hbar}{4m^2c^2}(\nabla V \times \mathbf{p}) \cdot \boldsymbol{\sigma}}_{H_1} + \underbrace{\frac{e}{mc}\mathbf{A} \cdot \mathbf{p}}_{H_2} \quad (6.4)$$

mit \mathbf{p} : Impuls-Operator des Elektrons
 $\boldsymbol{\sigma}$: Spin-Operator des Elektrons
 \mathbf{A} : Vektorpotential des elektr. Feldes im Material

Hierbei präsentiert der zweite Term (H_1) der Gleichung die Spin-Bahn-Wechselwirkung und der dritte Term (H_2) die Wechselwirkung zwischen Material und elektromagnetischer Welle [QB98].

Anschaulicher ist jedoch eine klassische Beschreibung aufgrund Gleichung 6.3. Nach ihr kann man in erster Näherung das Vektorprodukt $\vec{M} \times \vec{E}$ als Ursache für den

Kerr-Effekt bezeichnen. Dabei kann man sich das Vektorprodukt als *Lorentz-Kraft* vorstellen, die auf die vom einfallenden Licht angeregten Elektronen wirkt, die in der Polarisationssebene des einfallenden Lichts oszillieren. Dies lässt sich durch folgende Schwingungsgleichung beschreiben [QB98]:

$$\frac{d^2\vec{r}}{dt^2} + \frac{m}{\tau} \frac{d\vec{r}}{dt} + m\omega_0^2\vec{r} = -e\vec{E} - \frac{e}{c} \frac{d\vec{r}}{dt} \times \vec{B}_z \quad (6.5)$$

mit	e, m	: Elektronenladung und -masse
	c	: Lichtgeschwindigkeit
	ω_0	: Eigenfrequenz der Elektronen
	τ	: Relaxationszeit der Elektronen
	\vec{B}_z	: externes Magnetfeld

Ohne externes Magnetfeld \vec{B}_z bewegen sich die Elektronen parallel zur Polarisationssebene des eingestrahnten Lichts. Damit ist auch der reflektierte Strahl in der selben Richtung polarisiert. Diese *regulär* reflektierte Komponente bezeichnet man als \vec{R}_N .

Liegt jedoch ein Magnetfeld \vec{B}_z vor, so induziert die Lorentzkraft eine zusätzliche Schwingungskomponente senkrecht zur ursprünglichen Bewegung und senkrecht zum Magnetfeld. Diese zusätzliche Kerr-Komponente der Schwingung wird \vec{R}_K bezeichnet (s. Abb. 6.3). Durch die Addition der beiden Schwingungskomponenten \vec{R}_N und \vec{R}_K kommt es zu einer Drehung der Schwingungsebene der Elektronen. Dadurch ist folglich auch die Schwingungsebene des reflektierten Lichts zur ursprünglichen gedreht.

6.2.2 Verschiedene Geometrien

Je nach der relativen Lage von Magnetisierung \vec{M} und elektrischem Feldvektor \vec{E} zueinander unterscheidet man zwischen polarem, longitudinalem oder transversalem Kerr-Effekt.

Polarer Kerr-Effekt

In Abbildung 6.3 ist der *polare Kerr-Effekt* dargestellt. Bei dieser Geometrie steht die Magnetisierung \vec{M} senkrecht zur Oberfläche. Die Drehung ist für kleine Winkel θ , d.h. bei senkrechtem Einfall, am größten, da der Anteil von \vec{E} senkrecht zu \vec{M} dann am größten ist und somit eine stärkere Lorentzbewegung \vec{v}_{Lor} hervorruft. In diesem Fall ist die Drehung durch \vec{R}_K für alle Polarisationsrichtungen gleich stark und zeigt in die selbe Richtung.

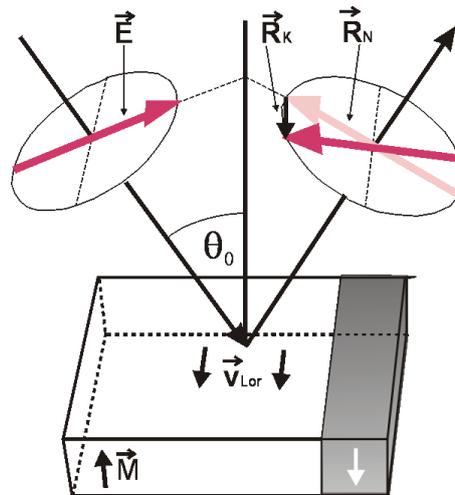


Abbildung 6.3: *Der polare Kerr-Effekt.* Die Polarisationsebene ist parallel zur Einfallsebene ausgerichtet und die Magnetisierung steht senkrecht zur Oberfläche. Je kleiner θ ist, desto größer ist der Anteil von \vec{E} , der senkrecht zu \vec{M} steht, und damit wird auch \vec{v}_{Lor} größer. Dies bewirkt ein größeres \vec{R}_K und somit eine stärkere Kerr-Drehung.

Longitudinaler Kerr-Effekt

Beim *longitudinalen Kerr-Effekt* liegt die Magnetisierung parallel zur Oberfläche und parallel zur Einfallsebene des Lichts. Es unterscheiden sich nun zwei Geometrien grundsätzlich. Die Polarisationsrichtung \vec{E} kann *parallel* oder *senkrecht* zur Einfallsebene des Lichts stehen. Für beide Geometrien verschwindet der Kerr-Effekt bei senkrechtem Einfall, da \vec{v}_{Lor} entweder Null ist (longitudinal parallel) oder in Strahlrichtung zeigt (longitudinal senkrecht). Je größer der Winkel θ wird, desto stärker wird auch die Kerr-Drehung. Sie ist für die beiden Fälle jeweils entgegengesetzt (siehe auch Abbildung 6.4).

Transversaler Kerr-Effekt

In der transversalen Anordnung liegt die Magnetisierung wieder parallel zur Oberfläche, aber nun senkrecht zur Einfallsebene des Lichts. Bei senkrechter Polarisation ist der Kerr-Effekt gleich Null. Aber auch bei paralleler Ausrichtung erhalten wir keine Kerr-Drehung, sondern eine zusätzliche *Kerr-Amplitude* (s. Abb. 6.5). Daher ist dieser Effekt schwierig zu detektieren. Er wird ebenso wie der longitudinale Effekt mit größerem Winkel stärker ($\propto \sin \theta$).

Da wir bei der flüssigen Probe im ferromagnetischen Bereich eine Magnetisierung parallel zur Oberfläche, im paramagnetischen Bereich aber auch Anteile senkrecht zur Oberfläche erwarten, müssen alle drei Effekte berücksichtigt und der Versuchsaufbau entsprechend gewählt werden.

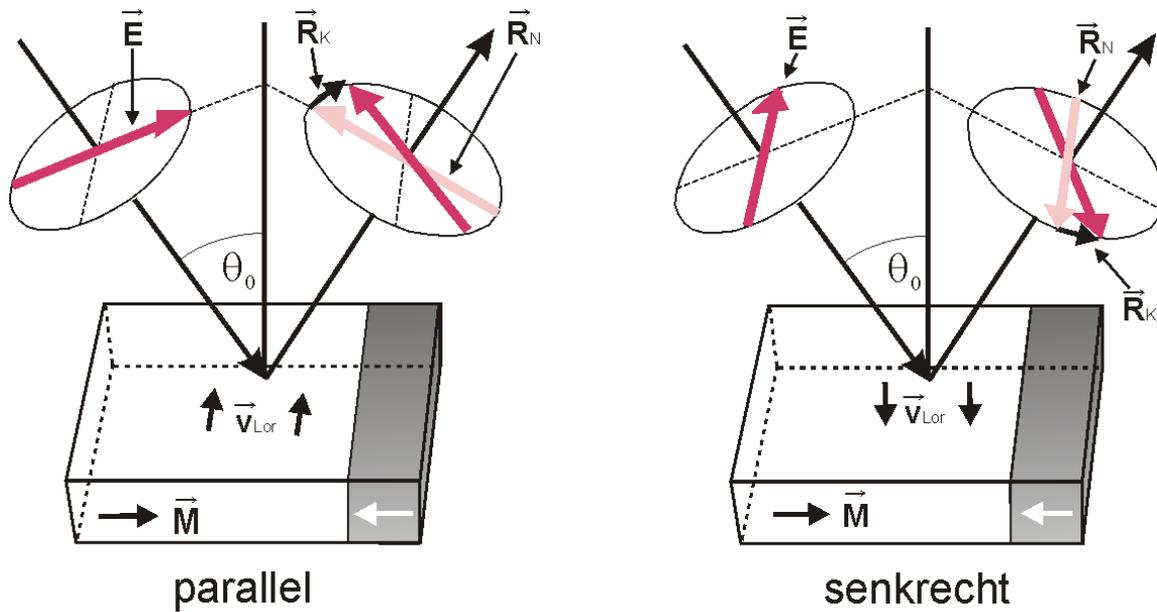


Abbildung 6.4: Der parallele und der senkrechte longitudinale Kerr-Effekt. Die Magnetisierung liegt in der Ebene der Oberfläche und parallel zur Einfallsebene des Lichts. Man unterscheidet zwischen paralleler (links) und senkrechter (rechts) Ausrichtung von Polarisationsebene zu Einfallsebene. Die hervorgerufene Kerr-Drehung ist jeweils in entgegengesetzter Richtung.

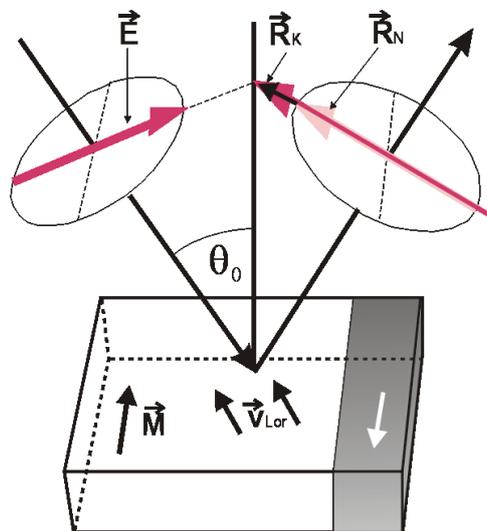


Abbildung 6.5: Transversaler Kerr-Effekt. Bei dieser Anordnung liegt die Magnetisierung parallel zu Oberfläche und senkrecht zur Einfallsebene. Der Kerr-Effekt ruft bei paralleler Polarisation eine Kerr-Amplitude hervor. Bei senkrechter Ausrichtung gibt es keinen Effekt.

6.3 Experiment

Im Folgenden wird das Experiment zur Messung des Kerr-Effekts an der flüssigen Probe beschrieben. Dabei wird sowohl auf den neuen Aufbau als auch auf den Ablauf der Messungen genauer eingegangen.

6.3.1 Aufbau

In Abbildung 6.6 ist der schematische Aufbau für die MOKE-Messungen dargestellt. Die einzelnen Komponenten und ihre Wirkungsweise werden im Folgenden erläutert.

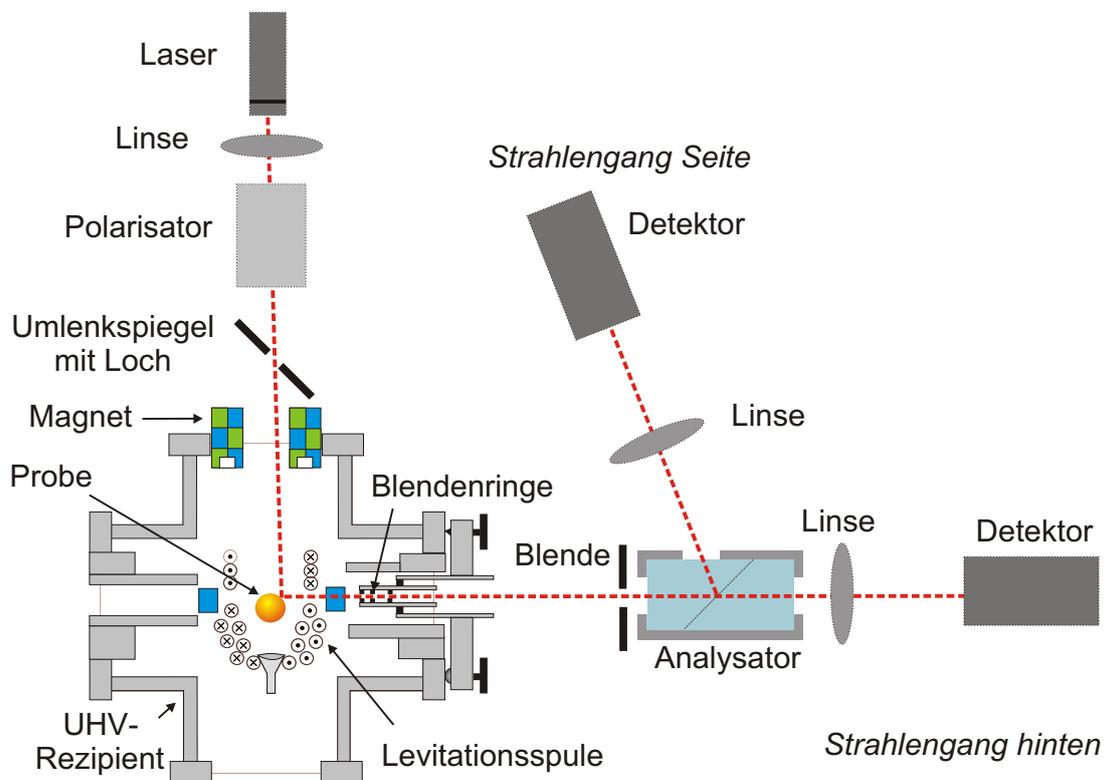


Abbildung 6.6: *Strahlengang des Experiments.* Der Lichtstrahl des Lasers wird durch den Polarisator in der vorgesehenen Richtung polarisiert und von der ersten Linse auf die Probe fokussiert. Dort wird er reflektiert und verlässt den Rezipienten seitwärts durch ein Fenster. Nachdem das Streulicht durch mehrere Blenden stark reduziert worden ist, wird der Strahl im Analysator in zwei senkrecht zueinander polarisierte Strahlen aufgeteilt und mit Linsen auf die Detektoren fokussiert. Der Analysator ist um Winkel kleiner $1/1000$ Grad drehbar. So können kleinste Winkeländerungen durch Messung der Differenz der Detektorsignale gemessen werden.

Optischer Tisch

Der gesamte Aufbau des optischen Experiments ist auf einem separaten Gestell untergebracht. Auf diese Weise musste die Levitationsanlage nur wenig modifiziert werden.

Dieses Gestell ist aus Aluminium-Profilen von 10×10 cm aufgebaut. Die Profile der einzelnen Träger zeichnen sich durch hohe Stabilität und geringe Eigenschwingungen aus. Mit zusätzlich angebrachten Holzelementen werden etwaige Eigenschwingungen weiter gedämpft. Außerdem bieten die Profile vielfältige Möglichkeiten zur Befestigung weiterer Komponenten, was den Aufbau sehr variabel macht.

Alle Komponenten des optischen Strahlengangs (außer der Probe) sind an diesem Aluminiumgestell befestigt. Verändert sich nun die Probenposition leicht, z.B. durch eine neue Spule, so muss nicht jede optische Komponente neu justiert werden, sondern das ganze Gestell kann samt Strahlengang bzgl. der neuen Probenposition neu ausgerichtet werden. Hierfür steht das Aluminiumgestell auf vier Festkörpergelenken aus Aluminium. Diese Gelenke bestehen aus Aluminium-Vierkantstücken, deren mechanisches Biegemoment ausgenutzt wird, um sie über vorgespannte Differenzgewinde zu verbiegen (s. Foto C.3). So kann das optische Gestell gegen ein festes Gestell auf $12\mu\text{m}$ genau horizontal bewegt werden. Für die vertikale Verstellung kann die Höhe der Gestellfüße genauer als $0,1\text{mm}$ verändert werden.

Eine Klimaanlage hält die Temperatur und Luftfeuchtigkeit des Labors konstant. So wird einer temperaturbedingten Deformation der Anlage vorgebeugt.

Laser

Als Lichtquelle für diesen Versuch dient ein roter Dioden-Laser¹ mit einer Wellenlänge von 658nm bei Raumtemperatur. Der Laser wird über eine 5V -Spannungsquelle versorgt und kann über ein TTL-Signal getriggert werden. Das verwendete Modul zeichnet sich durch seine integrierte Optik zur Strahlkollimierung aus und besitzt eine Ausgangsleistung von maximal 35mW im cw-Betrieb.

Die Wellenlänge eines Diodenlasers ist temperaturabhängig. Daher ist dieser in einem Kupferblock montiert, der mittels Heizwiderständen und einer Temperaturregelung auf einer konstanten Temperatur gehalten wird (siehe auch Foto C.2, näheres in [Kre01]). So kann über die Temperaturabhängigkeit eine bestimmte Wellenlänge eingestellt und gehalten werden. Vor allem bei der Verwendung von optischen Bandfiltern ist eine konstante Wellenlänge erwünscht. Der Kupferblock ist auf einem xy-Tisch befestigt, der zusätzlich in zwei Ebenen verkippt werden kann. So ist gewährleistet, dass die Probe an der richtigen Stelle unter dem richtigen Winkel

¹Blue Sky Research CLM104-01-201

getroffen wird. Außerdem ist der Laser drehbar in dem Kupferblock gelagert, um die natürliche Polarisation des ausgesendeten Lichts je nach Anforderung nutzen zu können.

Eingangsstrahl

Eine Linse mit einer Brennweite von 300mm fokussiert den Strahl auf die Probe. Direkt hinter der Linse sitzt der Polarisator (s. Foto C.1). Es handelt sich um ein Glan-Thompson-Prisma, das ein Löschungsvermögen von $1:10^{-6}$ besitzt und so die Polarisation des Lasers verstärkt.

Am Umlenkspiegel durchläuft der Strahl eine Blende mit 1mm Durchmesser. Danach tritt er fast senkrecht durch das obere Fenster in den Rezipienten ein. Der Druck innerhalb des Rezipienten beträgt 1bar, und so ist das Fenster weitestgehend spannungsfrei. Spannungen im Glas würden durch Brechung zusätzliche elliptische Komponenten zur Polarisation hervorrufen. Außerdem sind Ein- und Austrittsfenster aus entspiegeltem Glas², um den Etalon-Effekt³ zu verhindern.

Analysator

An der Probenoberfläche wird der Strahl reflektiert und divergiert stark aufgrund des kleinen Krümmungsradius der Probe. Daher durchläuft der ausgehende Strahl nach dem Austrittsfenster mehrere Blenden bis er in den Analysator eintritt. Die erste Blende von 1mm Durchmesser ist bereits 13mm von der Probe entfernt angebracht. Bei dem Analysator handelt es sich um ein Glan-Polarisationsprisma mit einem Löschungsverhältnis von $1:10^{-6}$ und zwei Austrittsfenstern (s. Abb. 6.7).

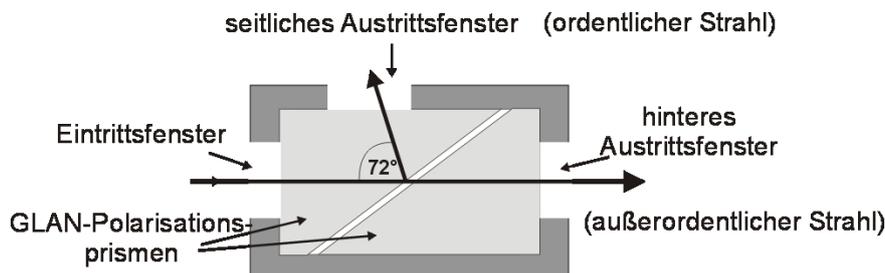


Abbildung 6.7: *Analysator im Querschnitt*. Der außerordentliche Strahlanteil verlässt das Prisma in Durchstrahlrichtung, während der ordentliche Strahl unter einem Winkel von 72 Grad seitlich aus dem Analysator austritt.

²Micro-Guard

³Beim Etalon-Effekt handelt es sich um Interferenzen zwischen Primär- und zurücklaufendem Strahl. Dies führt zu Intensitätsverlusten und -schwankungen im weiteren Strahlverlauf.

Die beiden Strahlen, die an den Austrittsfenstern den Analysator verlassen, entsprechen den senkrecht zueinander polarisierten Anteilen des eintretenden Strahls. Der Analysator ist in einer drehbaren Vorrichtung befestigt (s. Abb. 6.8 und Fotos C.4 und C.5). Diese Verstellvorrichtung besteht aus zwei Zylindern, von denen einer drehbar in dem anderen gelagert ist. An beiden Zylindern sind pyramidenförmige Gestänge aus Kohlefaser angebracht. An der Spitze des inneren Gestänges ist eine Kugelkalotte aus gehärtetem Stahl montiert. In der Kohlefaserpyramide des äußeren Zylinders ist eine Mikrometerschraube befestigt, die auf die Kalotte aufläuft. Die Mikrometerschraube lässt sich mit einer Genauigkeit von $2\mu\text{m}$ einstellen. Über das Gestänge entspricht dies einer Winkelverstellung mit einer Genauigkeit von $3,4\cdot 10^{-4}$ Grad.

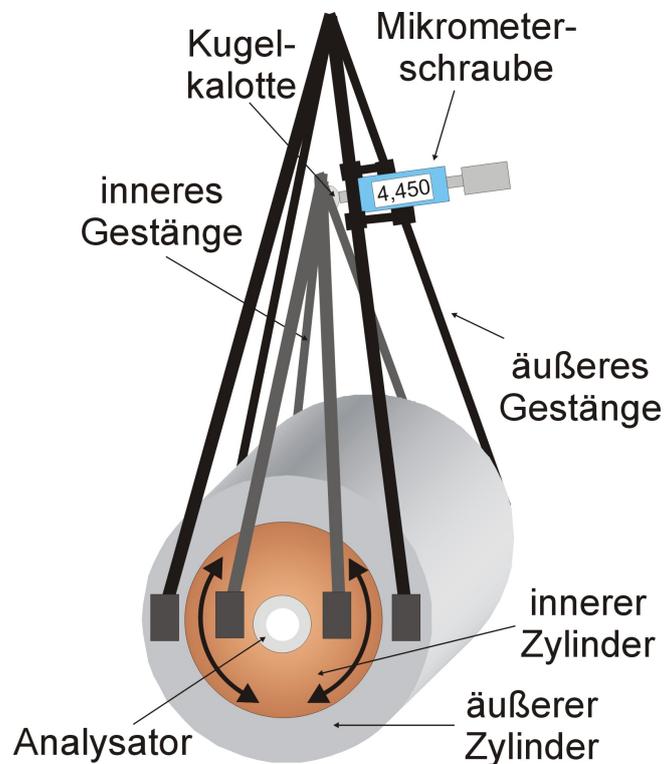


Abbildung 6.8: *Verstellvorrichtung des Analysators.* Durch die Mikrometerschraube kann der innere Zylinder, in dem der Analysator befestigt ist, gegen den äußeren verdreht werden. Durch das Kohlefasergestänge erreicht man eine Genauigkeit von $3,4\cdot 10^{-4}$ Grad. So kann eine Änderung der Polarisationssebene genau gemessen werden.

Detektoren

Die aus dem Analysator austretenden Strahlen werden über Sammellinsen mit 50mm Brennweite auf die Detektoren fokussiert. Diese Detektoren bestehen aus Photodioden mit integriertem Verstärker⁴. Ihre Signale werden sowohl einzeln, als auch über einen Differenzverstärker, mit einem Speicheroszilloskop⁵ ausgelesen.

Für die Messungen ist der Analysator um 45 Grad gegen die Polarisation des reflektierten Strahls gedreht. So treffen auf beide Dioden etwa gleich starke Anteile. Ändert sich nun die Polarisationsrichtung des Strahls, so wird das Ausgangssignal des einen Detektors stärker, während das des Anderen schwächer wird. Diese Differenz lässt sich gut am Signal des Differenzverstärkers nachweisen.

6.3.2 Ablauf

Die optischen Kerr-Effekt-Messungen erfordern einen reproduzierbaren automatisierten Ablauf.

Zunächst wird die Anlage gestartet und die Probe zum Schweben gebracht, wie bereits in Abschnitt 4.3.2 beschrieben. Nach dem Aufschmelzen kann die Probe unterkühlt werden. Zur optischen Messung muss die Probe dann mit Hilfe der Stabilisierung auf ihrer Position fixiert werden. Dann kann der optische Strahlengang beginnend beim Laser und endend bei den Detektoren justiert werden.

Nachdem die Probe die gewünschte Temperatur erreicht hat, kann mit den eigentlichen Messungen begonnen werden. Dabei hat sich folgender automatisierter zeitlicher Ablauf als erfolgreich erwiesen (siehe dazu auch Abb. 6.9):

1. Die Stabilisierung der Probe wird ausgeschaltet. Dies ist nötig, da die wechselnden Magnetfelder der Regelung die Magnetisierung der Probe beeinflussen.
2. Ein definiertes Magnetfeld wird vorgegeben. Ohne äußeres Magnetfeld sind Messungen der Magnetisierung oberhalb von T_C nicht möglich. Auch unterhalb von T_C muss die magnetische Struktur im Raum fixiert werden, um so das Koordinatensystem festzulegen. Üblicherweise werden hierfür leichte Felder durch den Pfannkuchenmagneten erzeugt.
3. Die HF-Leistung wird ausgeschaltet. Auch der Einfluss der durch die HF erzeugten Wirbelströme soll die Messung nicht beeinflussen.
4. Sobald die HF abgeklungen ist, wird der Laserblitz erzeugt.
5. Die HF wird wieder angeschaltet.

⁴Burr-Brown OPT210

⁵Tektronix TDS 744A

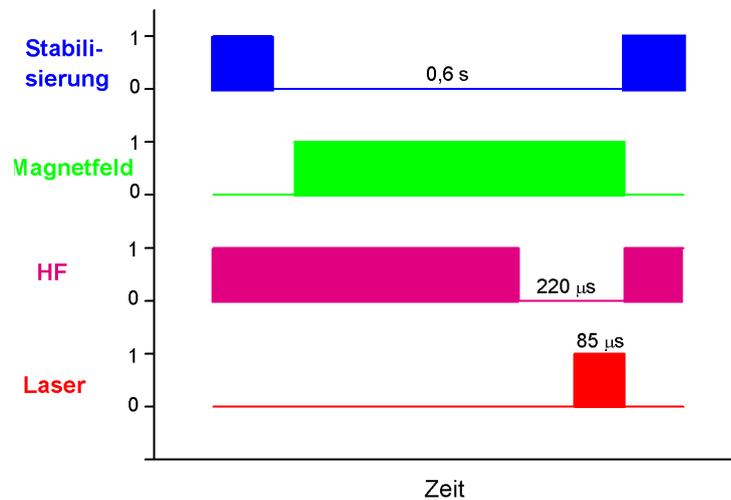


Abbildung 6.9: *Zeitlicher Ablauf einer Einzelmessung.* In der Grafik ist (nicht maßstabsgetreu) der zeitliche Ablauf dargestellt. Zuerst wird die Stabilisierung ausgeschaltet und ein äußeres Magnetfeld vorgegeben. Sobald sich dieses aufgebaut hat, wird die HF-Leistung ausgeschaltet und der Laserblitz erzeugt.

6. Die Probenstabilisierung wird wieder zugeschaltet.
7. Die erzeugten Signale werden durch einen PC vom Speicheroszilloskop ausgelesen, die gesuchten Größen errechnet und auf dem Bildschirm dargestellt.

Nach einer solchen Prozedur wird die Probe wieder beruhigt, und falls nötig aufgeschmolzen, und ist dann für weitere Messungen bereit. Da die Hochfrequenz während der Messung ausgeschaltet werden muss, sind nur die beschriebenen Einzelschuss-Messungen möglich. Die in Abb. 6.9 dargestellten Zeitintervalle werden von der Mess-Software und einem Hardware-Trigger⁶ gesteuert und sind individuell einstellbar.

Anhand der Detektorsignale lässt sich leicht überprüfen, ob die Proben während der Messung flüssig oder fest waren. Die Signalform des reflektierten Strahls ist stark von der Oberflächenbeschaffenheit abhängig. Die flüssige Probe hat eine völlig glatte (weil flüssige) Oberfläche, die das eingestrahlte Rechtecksignal des Lasers fast perfekt spiegelt (s. auch Abb. 6.10). Im Gegensatz dazu zeigt das Signal bei einer festen Probe eine starke Störung auf dem erwarteten Rechteck (s. Abb. 6.11). Solche Störungen werden durch die raue Oberfläche verursacht, die bei der Kristallisation der Probe entsteht. Diese streut das Licht stärker. Deshalb ist das Signal auch nicht mehr so intensiv (Höhe des Signals nur noch halb so groß) wie bei der flüssigen

⁶PSI-EA DT104

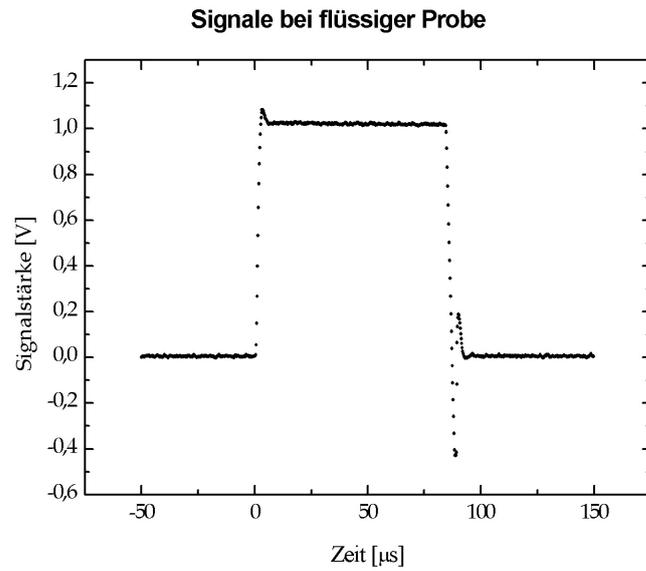


Abbildung 6.10: *Detektorsignal einer flüssigen Probe.* Die Oberfläche ist ein fast perfekter Spiegel. Daher zeigen die reflektierten Signale den vom Laser produzierten rechteckigen Puls.

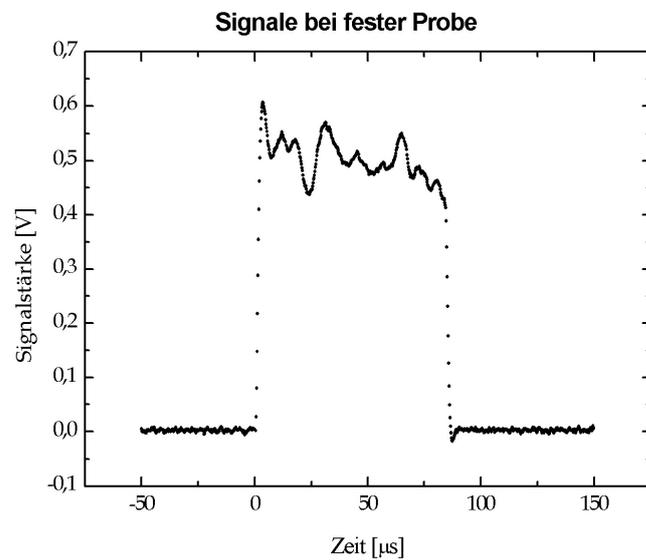


Abbildung 6.11: *Detektorsignal einer festen Probe.* Die feste Probe hat eine rauere Oberfläche und reflektiert daher nicht so stark (kleinere Signalthöhe). Durch die Rotation der nicht ganz runden Probe kommt es zu den Störungen auf dem Rechtecksignal.

Probe. Die zusätzliche Rotation der Probe bringt die gezeigte Unregelmäßigkeit auf das Signal.

Die Über- und Unterschwinger zu Beginn und Ende der Signale sind Artefakte der integrierten Verstärker. Diese Bereiche werden nicht zur Auswertung der Signale herangezogen.

Bei den folgenden Messungen mit Magnetfeld ist ein vertikales äußeren Feld gewählt worden. Die Polarisation des Laser lag senkrecht hierzu und senkrecht zur Einfallsebene. Damit ergibt sich für den paramagnetischen Bereich am Messfleck eine Kombination von polarem und longitudinal senkrechtem Kerr-Effekt. Diese beiden addieren sich in der beschriebenen Anordnung.

6.4 Messung

6.4.1 Messmethode

Zusätzlich zu den oben aufgeführten Signalen erhalten wir noch das Signal des Differenzverstärkers. Dieser bildet die Differenz der beiden Einzelsignale. Typische Signalformen sind in den Abbildungen 6.12 und 6.13 dargestellt.

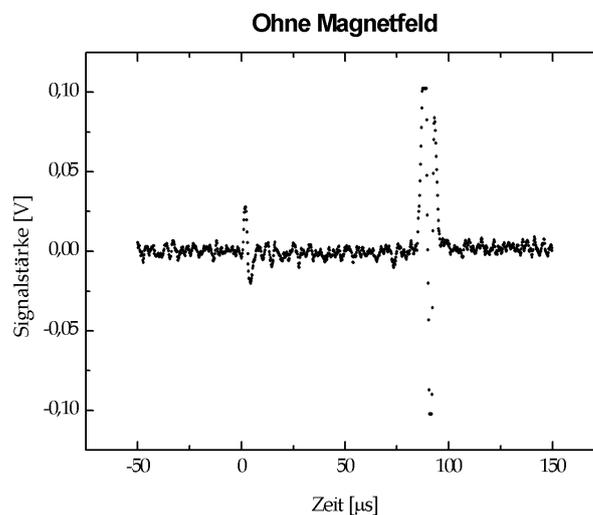


Abbildung 6.12: *Differenzsignal ohne Polarisationsdrehung.* Die Probe ist nicht magnetisiert. Somit erfolgt keine Drehung der Polarisationssebene. Die beiden Einzelsignale sind gleich groß, das Differenzsignal bleibt gleich Null. Zu Beginn und Ende des Laserblitzes erscheinen Signalspitzen, die auf die nicht 100% gleichen Verstärker-Zeitkonstanten zurückzuführen sind. Sie werden bei der Auswertung nicht beachtet.

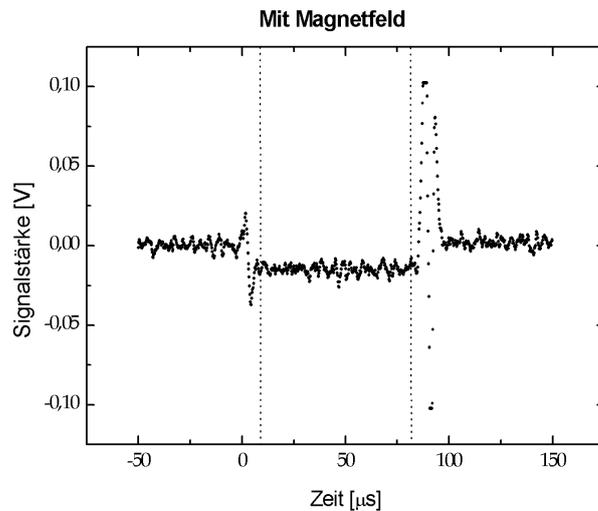


Abbildung 6.13: *Differenzsignal mit Polarisationsdrehung.* Durch ein äußeres Magnetfeld ist die Probe magnetisiert, es kommt zur Drehung der Polarisationssebene. Die Einzelsignale sind nicht mehr gleich groß und somit erhalten wir ein messbares Signal vom Differenzverstärker. Die Höhe des Signals ist ein Maß für die Drehung und somit ein Maß für die Magnetisierung der Probe. Die gestrichelten Linien markieren das Messfenster.

Bei unmagnetisierter Probe, d.h. Messungen bei hohen Temperaturen und ohne äußeres Magnetfeld, wird der Analysator so eingestellt, dass das Differenzsignal verschwindet (s. Abb. 6.12). Bei tieferen Temperaturen und äußerem Magnetfeld ist dann ein deutliches Signal vom Differenzverstärker messbar (s. Abb. 6.13). Dieses Signal ist ein Maß für die Drehung der Polarisationssebene bei der Reflexion an der Probe und damit auch ein Maß für die Magnetisierung der Probe. An der Höhe des Signals kann man die Stärke der Drehung und am Vorzeichen die Richtung ablesen.

Von diesen Differenzsignalen werden die Flächeninhalte bestimmt und mit den Flächeninhalten der Einzelsignale normiert. Diese Normierung ist notwendig, um Leistungsschwankungen des Lasers zu kompensieren. Da die einzelnen Werte jedoch streuen, kann man nur aus Messreihen Informationen erhalten. Im folgenden Abschnitt wird die in dieser Arbeit angewandte Methode vorgestellt.

Die gerade beschriebenen normierten Differenzsignale werden als **Signalamplitudendifferenz** bezeichnet. Jede gemessene Signalamplitudendifferenz ergibt einen Messpunkt (s. Abb. 6.14). Es werden Messreihen mit alternierender Einstellung des Magnetfeldes $+B$, 0 , $-B$ vorgenommen. Alle Messpunkte, die für eine Einstellung der Magnetfeldstärke und Temperatur in einer Reihe stehen, bilden eine **Messpunktreihe**. Die Amplitudendifferenz zwischen den durch lineare Regression erhaltenen Linien für zwei Messpunktfolgen bei $+B$ und $-B$ wird in den folgenden Graphen als **Amplitude** aufgetragen.

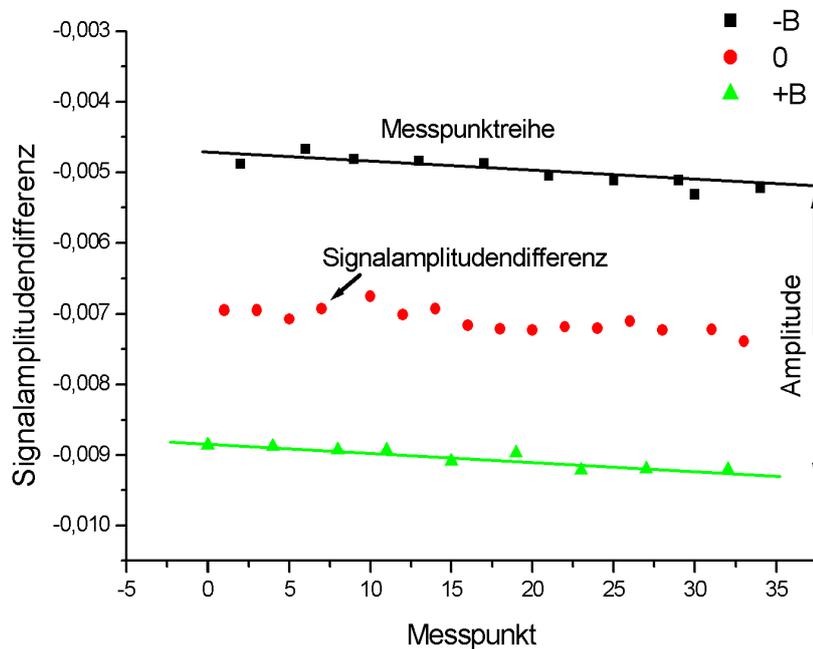


Abbildung 6.14: *Messmethode*. Für nähere Erläuterungen siehe im Text.

Die gemessenen Messpunktfolgen zeichnen sich durch einen stetigen Verlauf aus. Die Genauigkeit einer Messung wird durch die Streuung der Messpunkte um diesen Verlauf bestimmt. Wie in Abbildung 6.14 zu erkennen ist, liegt die Streuung unter $0,5\%$. Dieser Wert bezieht sich auf die Flächenunterschiede und gibt an, wie genau der Unterschied zwischen zwei Signalen bestimmt werden kann. Der Fehler der Amplitude ergibt sich aus den Fehlern der linearen Regressionen.

6.4.2 Kalibrierung

Zur Kalibrierung der Messmethode wurde die Signalamplitudendifferenz in Abhängigkeit vom verstellten Winkel gemessen. Bei verschiedenen Winkeleinstellungen des Analysators bzgl. der Polarisationssebene wurden mehrere Messungen durchgeführt (s. Abb. 6.15). Aus diesem Graphen wurde dann ermittelt, um wieviel sich die Messpunktfolge bei $B = 0$ je Winkeleinstellung verschiebt. So kann jeder Amplitudendifferenz ein bestimmter Winkel zugeordnet werden.

In Abbildung 6.15 ist eine Messung dargestellt, die bei $T = 1370\text{K}$ und einem äußeren Feld $B \approx \pm 10\text{mT}$ durchgeführt wurde. Die jeweiligen Winkeleinstellungen sind der Grafik zu entnehmen. Bei der Auftragung der ermittelten Abhängigkeit (s. Abb. 6.16) erkennt man das erwartete lineare Verhalten. Mit dieser Kalibrierung sind alle nachfolgenden Winkel berechnet worden.

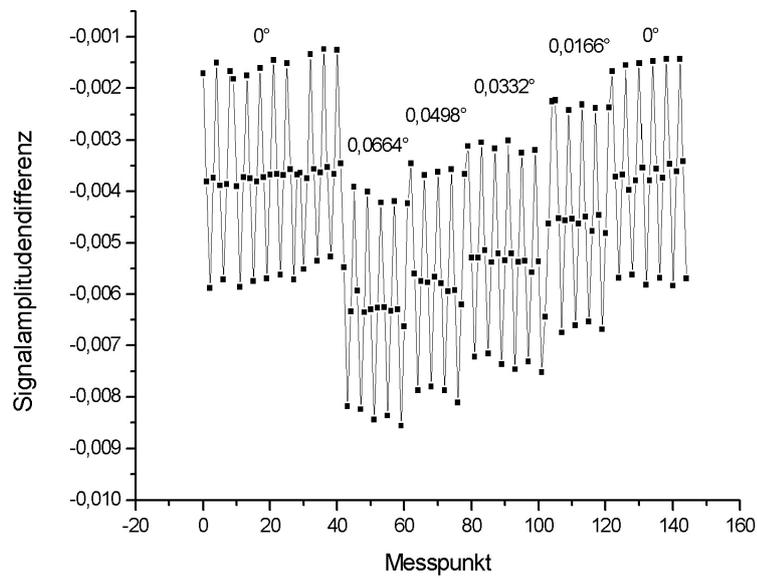


Abbildung 6.15: *Messpunktreihen bei unterschiedlichen Winkeleinstellungen.* Zur Kalibrierung der Anlage wurde der Zusammenhang zwischen Signalamplitudendifferenz und Winkeleinstellung ermittelt.

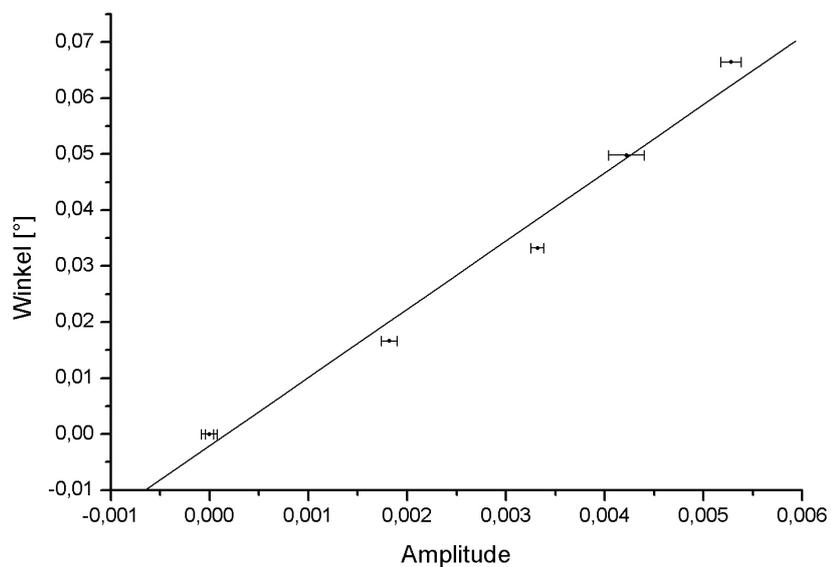


Abbildung 6.16: *Kalibrierungsgerade zur Winkeleichung.* Die aus Abbildung 6.15 ermittelten Daten sind hier aufgetragen.

6.4.3 Überprüfung

Da eine Signaländerung bei Anlegen eines äußeren Magnetfeldes gemessen wurde (s. Abb. 6.13), muss noch ausgeschlossen werden, dass diese Änderung nicht durch eine Positionsänderung der Probe hervorgerufen wird. Es wurde daher untersucht, ob sich die Ergebnisse auch mit unpolarisiertem Licht reproduzieren lassen. Dies wäre ein Nachweis dafür, dass die gemessenen Amplituden nicht auf eine Drehung der Polarisationsachse zurückzuführen sind.

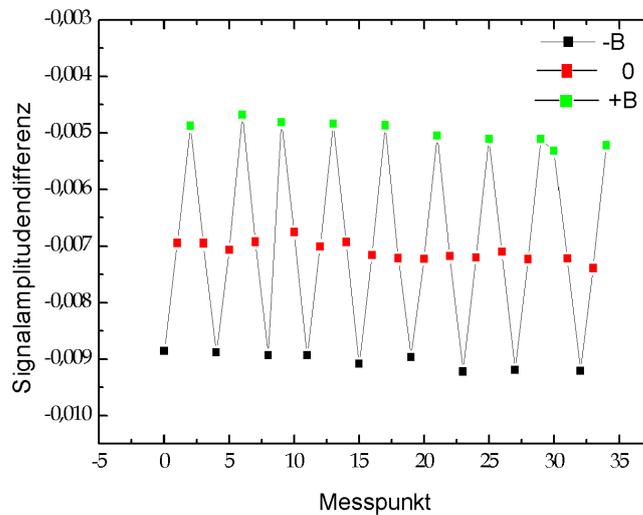


Abbildung 6.17: *Messreihen mit linear polarisiertem Licht.* Die Messpunkt-reihen zeigen den gewohnten gleichmäßigen Verlauf. Die Genauigkeit wird durch die Streuung der Messpunkte gegeben und liegt unter 0,5%.

Zur Umwandlung des linear polarisierten Laserlichts in zirkular polarisiertes Licht wurde der Polarisator durch ein $\lambda/4$ -Plättchen ersetzt. Dies ist nötig, da auch das vom Diodenlaser ausgesandte Licht polarisiert ist. $\lambda/4$ -Plättchen bestehen aus Glimmer oder Gipsplatten. In ihnen gibt es zwei senkrecht zueinander stehende Kristallrichtungen mit unterschiedlichem Brechungsindex. Damit sind auch die Ausbreitungsgeschwindigkeiten einer elektromagnetischen Welle in beide Richtungen unterschiedlich. $\lambda/4$ -Plättchen haben eine solche Dicke, dass der Laufunterschied nach Durchqueren zwischen den beiden Komponenten genau einem Viertel der Wellenlänge entspricht. Dies entspricht einer Phasendifferenz von 90° . Somit kann linear polarisiertes Licht, das in zwei gleich große Komponenten aufteilt wird, zu zirkular polarisiertem Licht umwandelt werden.

In der so durchgeführten Messreihe (s. Abb. 6.18) ist die gewohnte Systematik nicht mehr erkennbar. Die Verteilung der Sprünge in der Messreihe von $B = 0$

zu $+B$ oder $-B$ ist vollkommen willkürlich. Auch die Größe der Sprünge ist deutlich kleiner geworden. Damit ist auch die Stetigkeit der Messreihe nicht mehr vorhanden. (Vergleiche mit Abbildung 6.17, die mit den gleichen Parametern und der selben Probe durchgeführt wurde. Einziger Unterschied ist der verwendete Polarisationsfilter.)

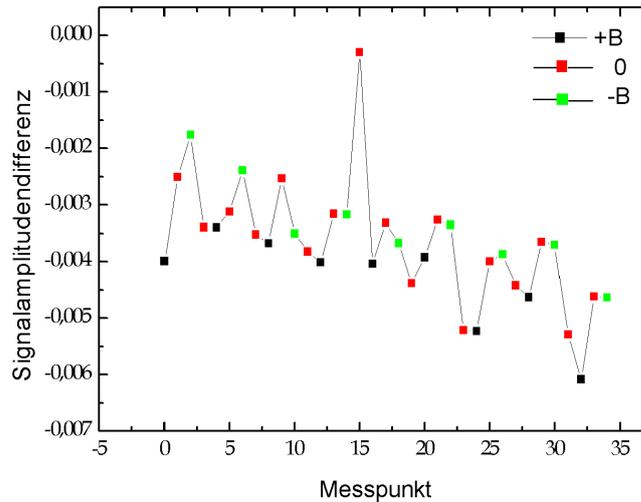


Abbildung 6.18: *Messreihen mit zirkular polarisiertem Licht.* Die gewohnte Gleichmäßigkeit der Messreihen ist verloren. Es ist keine Systematik im Verlauf der Messreihe mehr erkennbar. Dies ist ein eindeutiger Beweis dafür, dass der Effekt nur bei linear polarisiertem Licht auftritt und somit auf eine Drehung der Polarisations Ebene zurückzuführen ist. Quelle:[Isf01]

Sollte der gemessene Effekt durch den MOKE hervorgerufen werden, erhält man nicht nur ein magnetfeldabhängiges Verhalten der Differenzsignale. Zusätzlich darf sich die gemessene Gesamtintensität nicht nicht verändern. Dies konnte eindeutig nachgewiesen werden. Wäre der Effekt auf eine Positionsänderung der Probe zurückzuführen, so sollte er unabhängig von der Polarisation des einfallenden Lichts sein. Auch hier konnte gezeigt werden, dass dies nicht der Fall ist. Somit wird eindeutig der Kerr-Winkel gemessen.

6.4.4 Magnetisierungsabhängigkeit

Die Amplitudendifferenz wurde in Abhängigkeit vom angelegten Magnetfeld gemessen. Diese Messung ist in Abbildung 6.19 dargestellt.

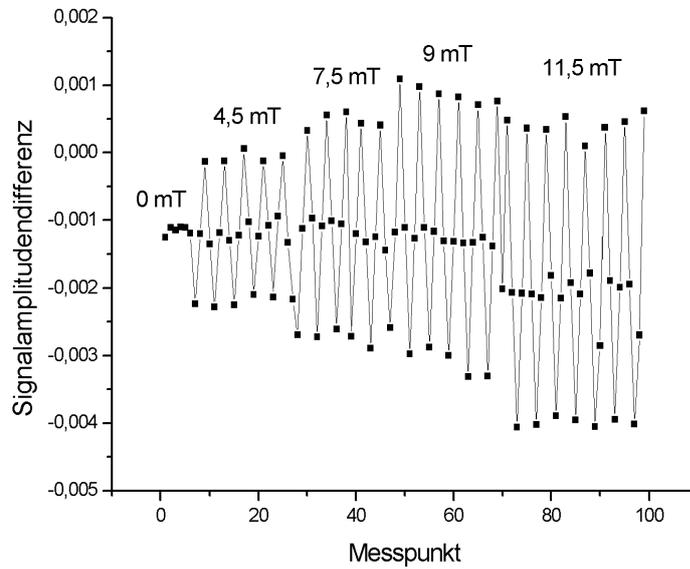


Abbildung 6.19: *Signalamplitudendifferenz bei verschiedenen Magnetfeldern.* Je größer das angelegte Magnetfeld ist, desto größer wird die Amplitude der Signale.

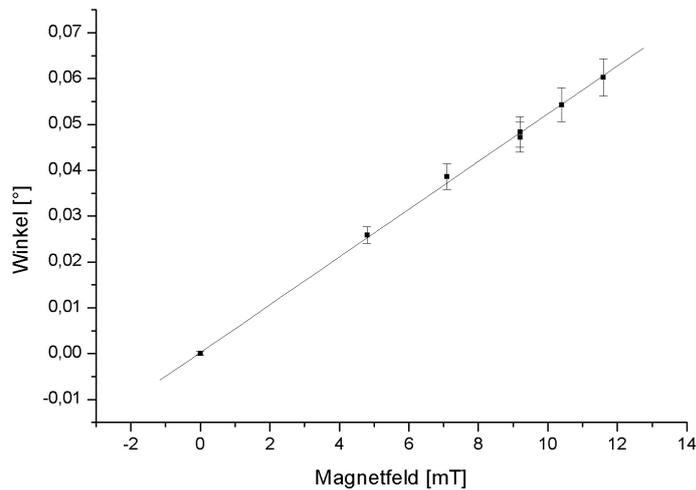


Abbildung 6.20: *Kerr-Drehung in Abhängigkeit vom angelegten Magnetfeld.* Die Magnetisierung der Probe ist im paramagnetischen Temperaturbereich proportional zum angelegten Magnetfeld. Damit stellt diese Kurve direkt die Drehung der Polarisationssebene in Abhängigkeit von der Magnetisierung der Probe dar.

Aus den ermittelten Amplituden konnten mit der Kalibrierung aus Abschnitt 6.4.2 die entsprechenden Winkel berechnet werden. Die Auftragung der Winkel in Abhängigkeit von dem angelegten Magnetfeld (und damit von der Magnetisierung der Probe) zeigt die erwartete lineare Abhängigkeit (s. Abb. 6.20).

6.4.5 Temperaturabhängigkeit

Bei den temperaturabhängigen Messungen wurden die Drehungswinkel der Polarisationsebene in einem Temperaturbereich von $T=1516\text{K}$ bis $T=1266\text{K}$ ermittelt. Zwei dieser Messungen sind in der Abbildung 6.21 dargestellt. Diese Messungen sind beide mit einem äußeren Magnetfeld von ca. 10mT durchgeführt worden. Deutlich ist der Anstieg des Kerr-Winkels in der Nähe von T_C zu erkennen (Die Curie-Temperatur der flüssigen Phase liegt bei 1251K). Er steigt bis zu einem Wert von $0,078$ Grad an.

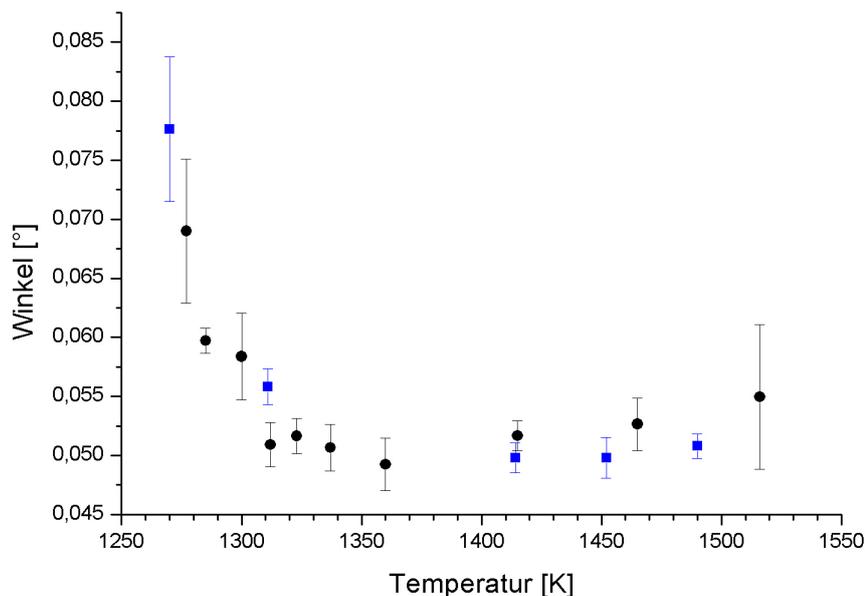


Abbildung 6.21: *Kerr-Winkel in Abhängigkeit von der Temperatur.* In der Grafik sind zwei unabhängige Messungen dargestellt (schwarz und blau). Beide Messungen wurden bei einem äußeren Feld von ca. 10mT durchgeführt, die tiefste erreichte Temperatur liegt bei $T=1266\text{K}$. Der Kerr-Winkel steigt in der Nähe der Curie-Temperatur stark an. Dieses Verhalten ist analog dem von Magnetisierungskurven.

Diese Messungen zeigen wie erwartet eine starke Ähnlichkeit mit Magnetisierungskurven des gleichen Materials (s. Abb. 6.1).

6.5 Diskussion

Schon in den sechziger Jahren hatte HANDRICH behauptet, dass eine spontane magnetische Ordnung auch in einer Flüssigkeit möglich sei. Jedoch gelang es erst 1997 ALBRECHT et al., diese Ordnung in einer Flüssigkeit nachzuweisen. Sie konnten bei temperaturabhängigen Magnetisierungsmessungen den *Kink-Point* für flüssiges $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$ messen (s. Abb. 6.1). Dieser ist ein eindeutiges Zeichen für das Einsetzen einer magnetischen Ordnung.

Nach dem Nachweis der spontanen magnetischen Ordnung in einer Flüssigkeit stellte sich als nächstes die Frage nach ihrer Struktur. Da eine Flüssigkeit ein völlig relaxiertes System ist, sollten sich andere „Domänenstrukturen“ als in einem Festkörper bilden. Dort bestimmen vor allem Kristallanisotropie und innere Verspannungen Form und Größe der Weisschen Bezirke. Erste Rechnungen von GROH und DIETRICH lassen auf eine Vortexstruktur schließen (s. Abb. 6.2). Diese ist in der Lage, die Magnetfeldlinien nur innerhalb der Probe verlaufen zu lassen, womit das Streufeld verschwindet. In diesem Fall würden sich die magnetischen Momente parallel zur Oberfläche und zu einem imaginären Äquator ausrichten und eine Vortexstruktur ausbilden.

Zur Überprüfung dieser Annahme bietet sich der MOKE als berührungslose Messmethode an. Ein Rastern der Probe sollte Aufschluss über die Spinausrichtung an der Oberfläche und damit über die magnetische Struktur bringen. Vor allem sollten sich Messungen an Äquator und Pol unterscheiden.

Berechnungen und Messungen an CoPd-Legierungen nach sind Kerr-Winkel in der Größenordnung von $1/1000$ Grad zu erwarten [YUU⁺98, UYU⁺98]. Die Anforderungen an eine Apparatur, die diese Winkel an einer 1mm großen kugelförmigen Probe messen kann, sind folglich sehr hoch.

Durch den Aufbau des vorgestellten Experiments steht eine Messvorrichtung mit einer Genauigkeit bei der Winkeleinstellung von $3,4 \cdot 10^{-4}$ Grad zur Verfügung. Mit der in Abschnitt 6.4.1 beschriebenen Messmethode des alternierenden Magnetfeldes konnte die Genauigkeit der vorgestellten Signalamplitudendifferenz auf $0,5\%$ gebracht werden. Durch eine weitere Überprüfung wurde gewährleistet, dass die gemessenen Werte auf den Kerr-Effekt zurückzuführen sind. Somit steht eine Anlage zur Verfügung, die den hohen Anforderungen gewachsen ist.

Die Messungen des Kerr-Winkels bei unterschiedlichen Magnetfeldern zeigen den erwarteten linearen Verlauf (s. Ab. 6.4.4). Die gemessenen Drehungen der Polarisationsebene sind mit bis zu $0,06$ Grad jedoch größer als im paramagnetischen Bereich erwartet.

Auch die temperaturabhängigen Messungen zeigen den erwarteten Verlauf. In der Nähe der Curie-Temperatur T_C nimmt der Kerr-Winkel stark zu (s. Ab. 6.4.5).

Aber auch hier erhält man Werte von bis zu 0,078 Grad, die wesentlich größer als die erwarteten Winkel sind.

Dieses Verhalten ist noch nicht vollständig verstanden. Eine Erklärung könnte die Qualität der Oberfläche sein. Die Oberfläche einer Flüssigkeit ist extrem glatt. Dies führt zu größeren freien Weglängen der Elektronen, die nun nicht mehr an Unebenheiten der Oberfläche gestreut werden. Das hat auch vergrößerte Lorentzgeschwindigkeiten bei der Reflexion von Licht (s. Ab. 6.2.1) zur Folge. Damit wächst auch die Kerr-Komponente der Schwingung \vec{R}_K , die für die Drehung der Polarisationssebene verantwortlich ist. So lassen sich die großen gemessenen Kerr-Winkel qualitativ verstehen.

Auch in Konstanz arbeitet die Gruppe von Prof. Leiderer an der Erforschung der magnetischen Struktur in einer Flüssigkeit. Sie bedienen sich ebenfalls des Kerr-Effekts um an dünnen Kobaltfilmen zeitaufgelöst die Ausbildung und Form der magnetischen Struktur im flüssigen Zustand zu detektieren. Leider lassen sich deren Ergebnisse noch nicht mit den in dieser Arbeit gezeigten vergleichen.

Kapitel 7

Ausblick

Wie bereits Ende des letzten Kapitels erwähnt, steht mit der optischen Apparatur ein leistungsstarkes Instrument für weitere Messungen zu Verfügung.

Vordringlichste Aufgabe ist es daher vor allem, den Messbereich bis zur ferromagnetischen Phase zu erweitern. Hierfür ist eine modifizierte Abschaltautomatik nötig, die die Probe direkt vor dem Laserblitz nochmals um mehrere Grad abkühlt. Dafür wird die HF-Leistung nicht direkt ganz ausgeschaltet, sondern es wird zunächst ein Rampe über eine halbe Sekunde gefahren. Erste Testmessungen haben gezeigt, dass sich so nochmals 10 bis 15K gewinnen lassen. Damit ist ein Erreichen der ferromagnetischen Phase in naher Zukunft möglich.

Danach steht die orts aufgelöste Messung an. Hierfür muss die magnetische Struktur im Raum festgehalten werden, damit sichergestellt ist, dass man bei aufeinander folgenden Messungen, wie sie mit dem alternierenden Magnetfeld nötig sind, immer den gleichen Punkt der Struktur trifft. Mit den Steuermagneten ist es möglich, eine Richtung im Raum vorzugeben und damit die magnetische Struktur in jeder Richtung auszurichten. So kann über die gesamte Kugel gerastert werden. Hierfür ist jedoch eine Abschätzung nötig, die eine obere Grenze der angelegten Feldstärken vorgibt. Ist das ausrichtende Feld zu stark, so wird die spontane magnetische Struktur zerstört. Nur für kleine Felder behält sie ihre Form und richtet sich aus.

Darüber hinaus bieten sich Versuche mit Lasern anderer Wellenlängen an. Nach S. UBA et al. sollten Laser mit kürzeren Wellenlängen als der hier verwendeten einen größeren Kerr-Winkel zur Folge haben [UYU⁺98]. Noch sind entsprechend leistungsstarke Diodenlaser mit akzeptabler Lebensdauer nicht zu einem akzeptablen Preis auf dem Markt. Man sollte diese Möglichkeit jedoch nicht aus den Augen verlieren.

Eine ganz andere Herangehensweise ist die Messung der Planckstrahlung der Probe. Sie ist bei einem ferromagnetischen Festkörper zirkular polarisiert. K. MÜLLER et al. konnten dies erstmals 1977 an der thermischen Strahlung im Wellenlängenbereich $0,6\text{-}2,5\mu\text{m}$ von Eisen zeigen [MFK77]. Moderne Verfahren der Bildaufbereitung (Digitales-Subtraktions-Verfahren) sollten in Verbindung mit hochauflösenden Infrarot-Kameras solche Messungen dieses 10^{-4} -Effekts möglich machen. Allerdings ist die Wellenlängenabhängigkeit des Effekts nicht bekannt.

Bereits 1998 wurden erfolgreich Messungen mit Neutronendepolarisation an den flüssigen $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$ -Proben durchgeführt [Büh98]. Diese Messmethode hat sich als sehr empfindlich erwiesen und braucht ebenfalls nur kurze Messzeiten. Ein streifenförmiges Abrastern der Probe mit einem Strahl kalter polarisierter Neutronen sollte theoretisch auch Informationen über die magnetische Struktur bringen. Im Fall der von GROH und DIETRICH vorgeschlagenen Vortexstruktur sollte nur im Probenzentrum eine Depolarisation messbar sein. Aufgrund des dafür nötigen Neutronenstroms sowie der äußerst diffizilen Zieleinrichtung sind diese Experimente jedoch praktisch kaum durchführbar.

$\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$ hat sich als die günstigste binäre Legierung für die Unterkühlungsexperimente herausgestellt. Es ist unwahrscheinlich, dass nicht andere Legierungen höherer Ordnung existieren, die ein noch günstigeres Verhältnis von Schmelztemperatur zu Curie-Temperatur haben. So wäre eine Erweiterung der Legierung auf ein ternäres System vermutlich von Vorteil. Hier bieten sich vor allem die magnetischen Elemente Eisen und Nickel an. Jedoch braucht man hier zumindest einen Anhaltspunkt, in welchen Bereichen es sich zu suchen lohnt, da die Möglichkeiten zu vielfältig sind. Erste Kontakte zu entsprechenden Theoretikern sind bereits aufgenommen.

Es sind also noch viele interessante Fragestellungen offen, die jedoch nicht unlösbar erscheinen.

Anhang A

Korrekturfunktionen der elektromagnetischen Levitation

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

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

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

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

x ist der Quotient aus Probenradius r und Skintiefe δ .
(Quelle: [Büh98])

Anhang B

Feldberechnung der Levitationsspule

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

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

Abbildung B.1 zeigt Feld \vec{H} und Feldgradient $\frac{d\vec{H}}{dz}$ auf der Symmetrieachse (Quelle: [Büh98]).

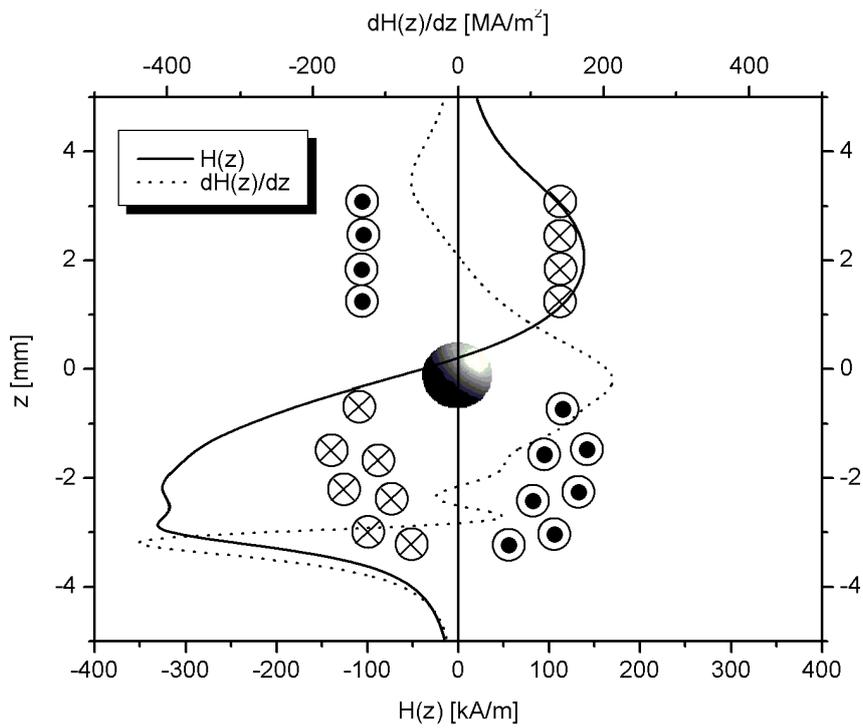


Abbildung B.1: *Feld und Feldgradient in einer typischen Levitationsspule. Spule und Probe im Schnittbild. Der Verlauf wurde entlang der z-Achse für einen Spulenstrom von 42A berechnet, dies entspricht etwa 1.2kW HF-Leistung. Die Probe schwebt stabil etwas unterhalb der Spulenmitte.*
Quelle: [Büh98]

Anhang C

Fotos vom Experiment

Alle Fotos mit freundlicher Genehmigung von Marcus Krechel.

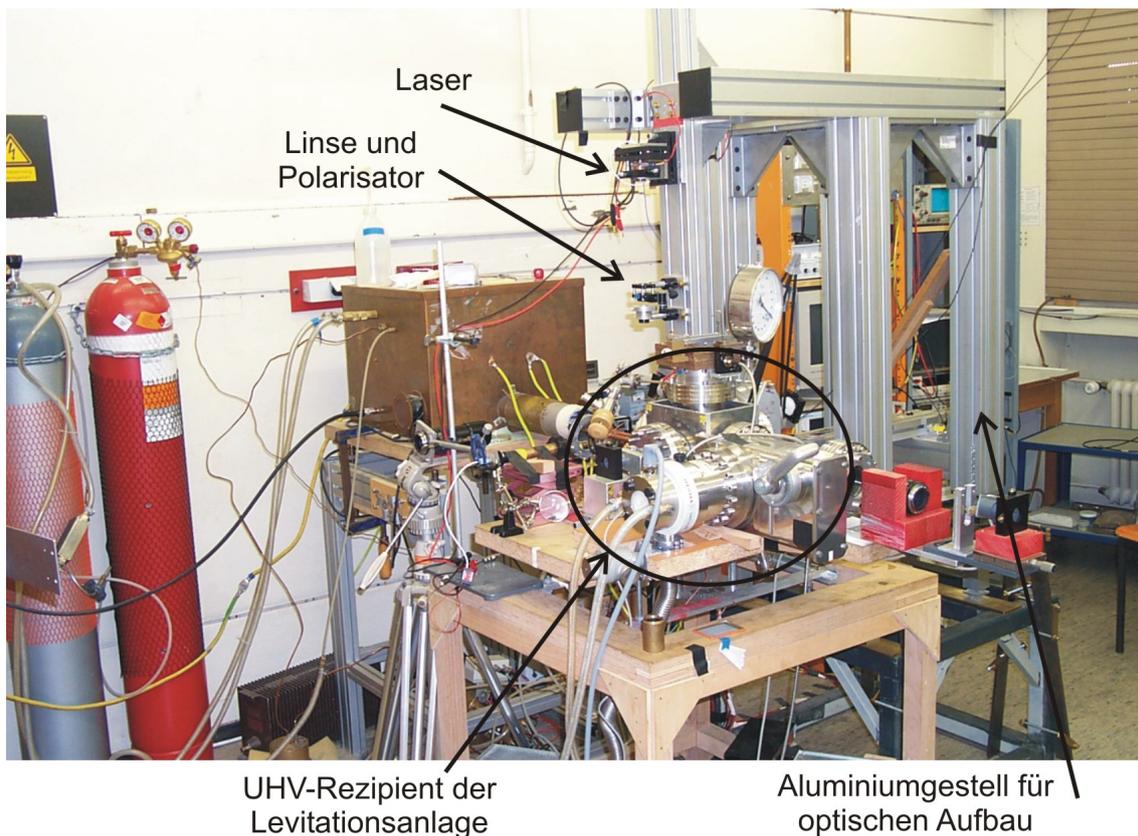


Abbildung C.1: *Aufbau des Experiments.* Im Vordergrund ist der UHV-Rezipient der Levitationsanlage zu erkennen. Hinten rechts sieht man das Aluminiumgestell, an dem die optischen Komponenten befestigt sind. Diese beiden Aufbauten berühren sich nicht.

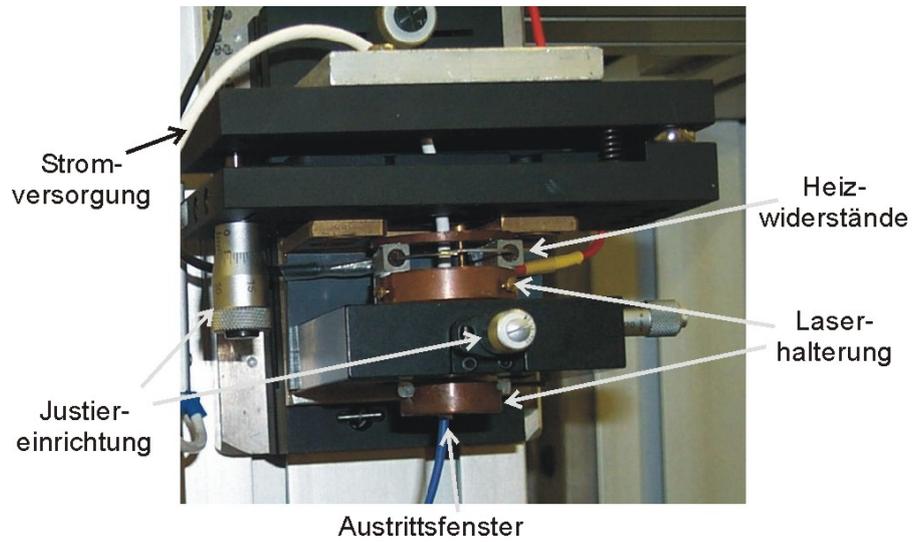


Abbildung C.2: *Laser in Justiervorrichtung.*

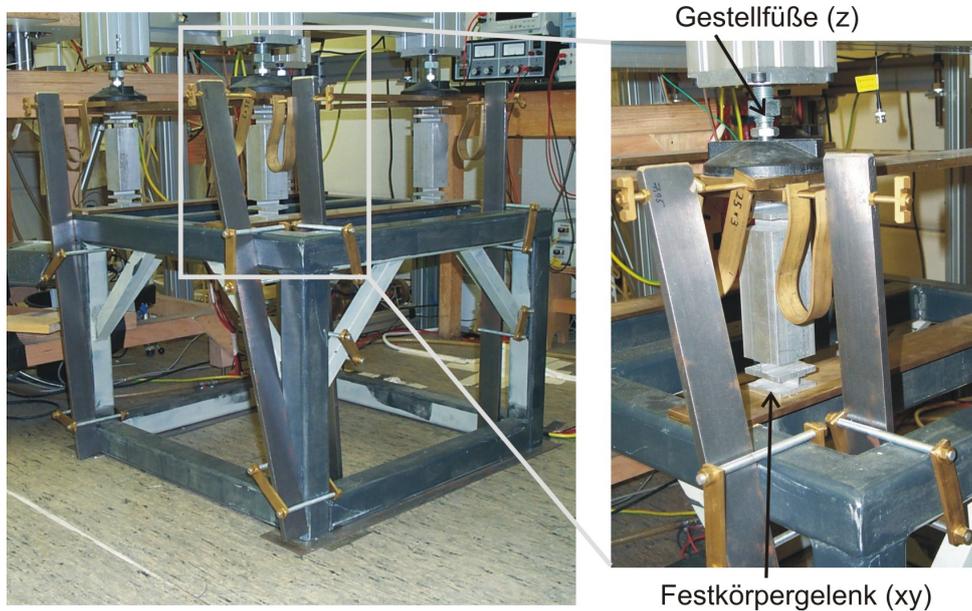


Abbildung C.3: *xyz-Justierung des Aluminiumgestells.* Das Aluminiumgestell steht auf einem Messingrahmen, der auf den Festkörpergelenken aufliegt. Diese können gegen das untere Gestell durch die gespannten Differenzgewinde auf $12\mu\text{m}$ genau verbogen werden.

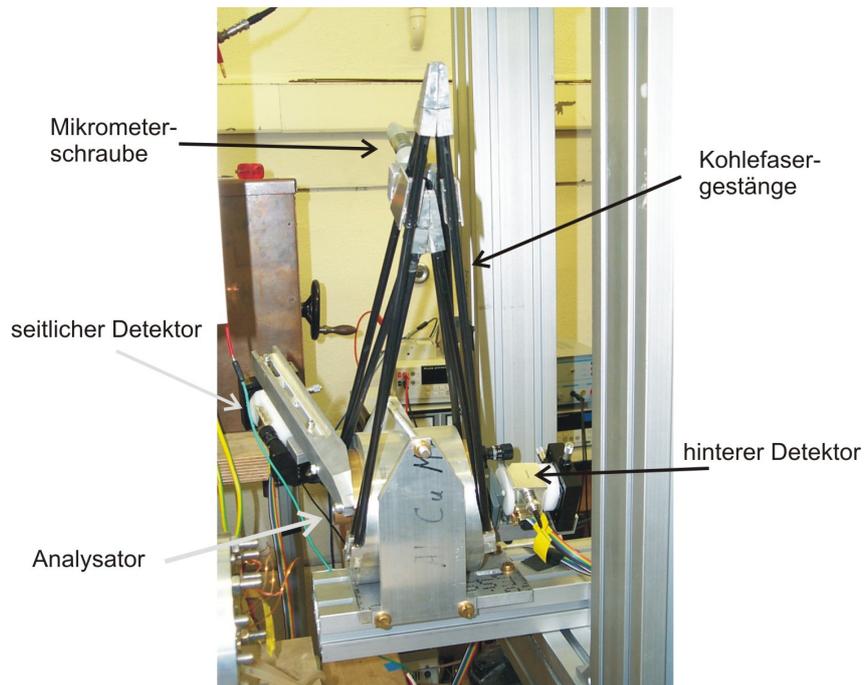


Abbildung C.4: Verstellvorrichtung des Analysators von der Seite.

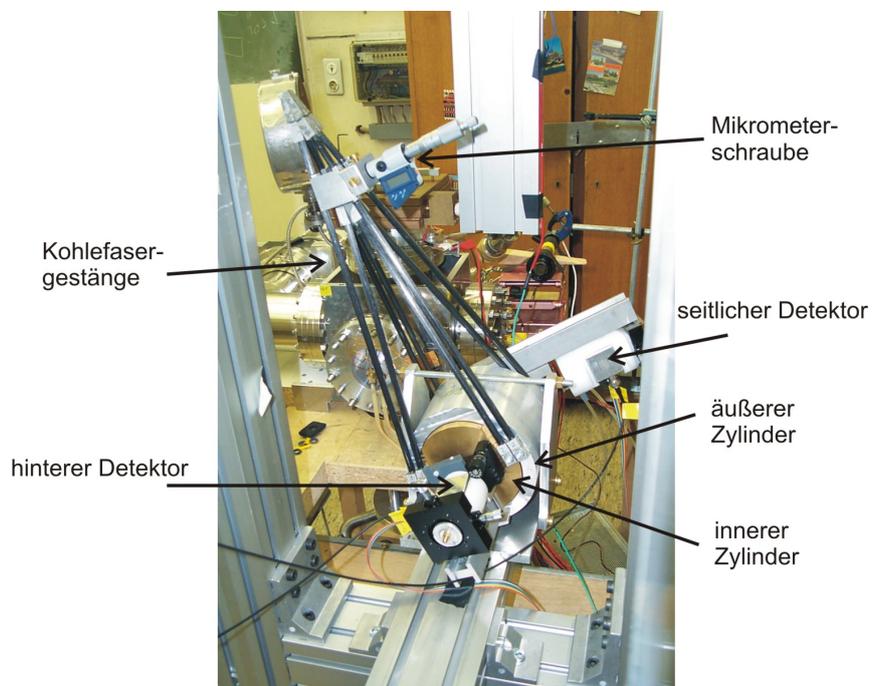


Abbildung C.5: Verstellvorrichtung des Analysators von hinten.

Literaturverzeichnis

- [ABF⁺97] T. Albrecht, C. Bühner, M. Fähnle, K. Maier, D. Platzek und J. Reske. *First observation of ferromagnetism and ferromagnetic domains in a liquid metal*. Applied Physics A (Materials Science Processing), **65** (2) (1997) 215
- [AK23a] H. Anschutz-Kaempfe. Patent Nr.:193397 (1923)
- [AK23b] H. Anschutz-Kaempfe. Patent Nr.:1589039 (1923)
- [Alb96] T. Albrecht. *Nachweis der ferromagnetischen Phase der Co₈₀Pd₂₀-Schmelze*. Diplomarbeit, Universität Bonn, Institut für Strahlen- und Kernphysik, Nußallee 14-16, 53115 Bonn (1996)
- [AMP⁺76] O.K. Andersen, J. Madsen, U.K. Paulsen, O. Jepsen und J. Kollar. In *Proc. Int. Conf. Magnetism*. North Holland, Amsterdam (1976) S. 249, S. 249
- [Bak92] H. Baker. *Alloy Phase Diagrams*. ASM International, Materials Park (1992)
- [BBF⁺00] C. Bühner, M. Beckmann, M. Fähnle, U. Grünewald und K. Maier. *The liquid ferromagnet Co₈₀Pd₂₀ and its critical exponent γ* . Journal of Magnetism and Magnetic Materials, (212) (2000) 211
- [BD35] R. Becker und W. Döring. *Annalen der Physik*, **24** (1935) 719
- [BF96] N. Börnsen und M. Fähnle. *Ab-initio Calculation of Local Magnetic Moments for the liquid Ferromagnet Co_{1-x}Pd_x*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **159** (1996) 313
- [BG68] G. Busch und H.-J. Güntherodt. *Ferromagnetic Behaviour of Liquid Alloys*. Physics Letters, **27A** (1968) 110
- [BHM⁺96] C. Bühner, U. Holzwarth, K. Maier, D. Platzek und J. Reske. *Positron Annihilation in Solid, Liquid and Undercooled Melts*. Applied Physics A, **63** (1996) 191

- [Blo30] F. Bloch. *Zur Theorie des Ferromagnetismus*. Zeitschrift für Physik, **61** (1930) 206
- [Blo32] F. Bloch. *Zur Theorie des Austauschproblems und der Remanenzerscheinung der Ferromagnetika*. Zeitschrift für Physik, **74** (1932) 295
- [Bör96] N. Börnsen. *Elektronentheoretische Untersuchungen zum Magnetismus amorpher und flüssiger Co-Pd-Legierungen*. Diplomarbeit, Universität Bonn, Institut für Strahlen- und Kernphysik, Nußallee 14-16, 53115 Bonn (1996)
- [Bra89] E.H. Brandt. *Levitation in Physics*. Science, **243** (1989) 349
- [BS87] L. Bergmann und C. Schäfer. *Lehrbuch der Experimentalphysik*. Walter de Gruyter Berlin New York (1987)
- [Büh98] C. Bühner. *Der Flüssige Ferromagnet - Kritisches Verhalten am magnetischen Phasenübergang der flüssigen Phase von $Co_{80}Pd_{20}$* . Dissertation, Universität Bonn, Institut für Strahlen- und Kernphysik, Nußallee 14-16, 53115 Bonn (1998)
- [CHK91] R.W. Cahn, P. Haasen und E.J. Kramer. *Materials Science and Technology*. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (1991)
- [CSG77] H.S. Chen, R.C. Sherwood und E.M. Gyorgy. *The Influence of Composition and Aging on the Curie Temperature of Metallic Glasses*. IEEE Transactions on Magnetics, **MAG-13** (5) (1977) 1538
- [Cur95] P. Curie. *Propriétés Magnétiques des Corps*. Ann. Chem. Phys., **5** (1895) 1895
- [Dir26] P.A.M. Dirac. Proceedings of the Royal Society, **112 A** (1926) 661
- [DR84] K.S. Dubey und P. Ramachandrarao. *On the free energy change accompanying crystallisation of undercooled melts*. Acta Metallurgica, **32** (1) (1984) 91
- [Ehr33] P. Ehrenfest. Proc. Kon. Akad. Wetenschap, Amsterdam, **36** (1933) 147
- [Fis83] K.H. Fischer. *Spin glasses*. Physica Status Solidi B-Basic Research, **116** (1983) 357
- [FJ65] E. Fromm und H. Jehn. *Electromagnetic Forces and Power Absorption in Levitation Melting*. British Journal of Applied Physics, **16** (1965) 653

- [FW94] H.-J. Fecht und R.K. Wunderlich. *Development of containerless modulation calorimetry for specific heat measurements of undercooled melts*. Materials Science & Engineering A (Structural Materials: Properties, Microstructure and Processing), **A178** (1-2) (1994) 61
- [GD98] B. Groh und S. Dietrich. *Inhomogeneous magnetization in dipolar ferromagnetic liquids*. Physical Review E, **57** (4) (1998) 4535
- [GK80] W. Gebhardt und U. Krey. *Phasenübergänge und kritische Phänomene*. Vieweg, Braunschweig (1980)
- [GM74] C.J. Glinka und V.J. Minkiewicz. AIP Conference Proceedings, **24** (1974) 283
- [Grü98] U. Grünewald. *Flüssige Ferromagnete - Der magnetische Phasenübergang von $Co_{80}Pd_{20}$ im Blickwinkel verschiedener Untersuchungsmethoden*. Diplomarbeit, Universität Bonn, Institut für Strahlen- und Kernphysik, Nußallee 14-16, 53115 Bonn (1998)
- [Gub60] A.I. Gubanov. Fizika Tverdogo Tela (Φ TT), **2** (502)
- [Han69] K. Handrich. *A Simple Model for Amorphous and Liquid Ferromagnets*. Phys. Stat. Sol., **32** (1969) K55
- [Hei26] W. Heisenberg. Zeitschrift für Physik, **38** (1926) 441
- [Her91] D.M. Herlach. *Nichtgleichgewichtserstarrung unterkühlter Metallschmelzen*. Habilitationsschrift, Universität Bochum (1991)
- [HK80] K. Handrich und S. Kobe. *Amorphe Ferro- und Ferrimagnetika*. Akademie Verlag, Berlin (1980)
- [HS98] A. Hubert und R. Schäfer. *Magnetic Domains, The Analysis of Magnetic Microstructures*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (1998)
- [Hul32] H.R. Hulme. Proceedings of the Royal Society, **A135** (1932) 237
- [Hun25] F. Hund. Zeitschrift für Physik, **33** (1925) 855
- [Isf01] L.M. Isfan. *Kerr-Effekt-Messungen an flüssigem $Co_{80}Pd_{20}$* . Diplomarbeit, Universität Bonn, Institut für Strahlen- und Kernphysik, Nußallee 14-16, 53115 Bonn (2001)
- [Isi25] E. Ising. Zeitschrift für Physik, **31** (1925) 253
- [Jac97] G. Jacobs. mündliche Mitteilung

- [JEM⁺96] G. Jacobs, I. Egry, K. Maier, D. Platzek, J. Reske und R. Frahm. *Extended X-ray-absorption fine structure studies of levitated undercooled metallic melts*. Review of Scientific Instruments, **67** (10) (1996) 3683
- [JP96] E. Jäger und R. Perthel. *Magnetische Eigenschaften von Festkörpern*. Akademie Verlag, Berlin (1996)
- [KC68] J.S. Kouvel und J.B. Comly. Physical Review Letters, **20** (1968) 1237
- [KHHM90] S. Krishnan, G.P. Hansen, R.H. Hauge und J.L. Margrave. *Spectral Emissivities and Optical Properties of Electromagnetically Levitated Liquid Metals as Functions of Temperature and Wavelength*. High Temperature Science, **29** (1990) 17
- [Kit76] C. Kittel. *Einführung in die Festkörperphysik*. R. Oldenbourg Verlag München Wien (1976)
- [KL92] H. Kronmüller und M. Lambeck. *Bergmann - Schaefer: Lehrbuch der Experimentalphysik - Festkörper*. Walter de Gruyter; Berlin · New York (1992)
- [Kop89] K. Kopitzki. *Einführung in die Festkörperphysik*. Teubner Studienbücher, Stuttgart (1989)
- [Kre01] M. Krechel. *Magnetooptischer Kerr-Effekt an flüssigen Ferromagneten*. Diplomarbeit, Universität Bonn, Institut für Strahlen- und Kernphysik, Nußallee 14-16, 53115 Bonn (2001)
- [Lan05a] P. Langevin. J. Phys., **4** (1905) 678
- [Lan05b] P. Langevin. Ann. Chim. Phys., **5** (1905) 70
- [Lan37] L. Landau. Phys. Z. Sowjet., **5** (1937) 26
- [Leg77] A.J. Leggett. *Superfluid ³He A is a liquid ferromagnet*. Nature (London), **270** (1977) 585
- [Li94] B.Q. Li. *The transient magnetohydrodynamic phenomena in electromagnetic levitation processes*. International Journal of Engineering Science, **32** (8) (1994) 1315
- [Lie76] F. Lieneweg. *Handbuch der technischen Temperaturmessung*. Vieweg, Braunschweig (1976)
- [Lie95] M.A. Liebs. *Elektronentheorie verkanteter Spinstrukturen (Spinverkipungen in amorphen Ferromagneten)*. Dissertation, Universität Stuttgart (1995)

- [LL35] L. Landau und E. Lifshitz. Phys. Z. Sowjet., **8** (1935) 153
- [MFK77] K. Müller, F. Fuchs und F.K. Kneubühl. *Partial circular polarization of the spectral thermal emission from ferromagnetic iron*. Physics Letters, **64A** (2) (1977) 249
- [Mor65] A.H. Morrish. *The Physical Principles of Magnetism*. John Wiley & Sons (1965)
- [Muc23] O. Muck. Patent Nr.:422004 (1923)
- [NA64] J.E. Noakes und A. Arrot. *Initial Susceptibility of Ferromagnetic Iron and Iron-Vanadium Alloys just above their Curie Temperature*. Journal of Applied Physics, **35** (3) (1964) 931
- [Nak56] Y. Nakagawa. Journal of the Physical Society of Japan, **11** (1956) 855
- [Nak59] Y. Nakagawa. *Magnetic Susceptibility of Liquid Alloy of Copper with Cobalt, Iron, Manganese and Chromium*. Journal of the Physical Society of Japan, **14** (10) (1959) 1372
- [Nak69] Y. Nakagawa. *Comments on ferromagnetic behaviour of liquid alloys*. Physics Letters A, **28a** (7) (1969) 494
- [Née32] L. Néel. Annales de Physique, Paris, **18** (1932) 5
- [Née44] L. Néel. Cahiers de Physique, **25** (1944) 1
- [Nol86] W. Nolting. *Quantentheorie des Magnetismus*. Teubner Studienbücher, Stuttgart (1986)
- [Ons44] L. Onsager. Physical Review, **65** (1944) 117
- [OWC⁺52] E.C. Orkress, D.M. Wroughton, G. Comentz, P.H. Brace und J.C.R. Kelley. *Electromagnetic levitation of solids and molten metals*. Journal of Applied Physics, **23** (1952) 545
- [Pau27] W. Pauli. Zeitschrift für Physik, **41** (1927) 81
- [Pla97] D. Platzek. *Ein flüssiger Ferromagnet: Untersuchungen mit mikroskopischen Sonden*. Dissertation, Universität Bonn, Institut für Strahlen- und Kernphysik, Nußallee 14-16, 53115 Bonn (1997)
- [PNH⁺94] D. Platzek, C. Notthoff, D.M. Herlach, G. Jacobs, D. Herlach und K. Maier. *Liquid metal undercooled below its Curie temperature*. Applied Physics Letters, **65** (13) (1994) 1723

- [PW78] D.N. Paulson und J.C. Wheatley. *Evidence for Electronic Ferromagnetism in Superfluid $^3\text{He-A}$* . Physical Review Letters, **40** (9) (1978) 557
- [QB98] Z.Q. Qiu und S.D. Bader. *Kerr effect and surface magnetism*. Nonlinear Optics in Metals by K.H. Bennemann, Clarendon Press, Oxford (1998) 1
- [Res96] J. Reske. *Flüssige Ferromagnete – Untersuchungen zur magnetischen Ordnung in unterkühlten Co-Pd-Schmelzen*. Dissertation, Universität Bonn, Institut für Strahlen- und Kernphysik, Nußallee 14-16, 53115 Bonn (1996)
- [RK54] M.A. Ruderman und C. Kittel. Physical Review, **96** (1954) 99
- [RK67] W. Rucker und R. Kohlhaas. *Thermodynamische Studien zum magnetischen Effekt von Kobalt*. Zeitschrift für Angewandte Physik, **23** (3) (1967) 146
- [Sla30] J.C. Slater. Physical Review, **35** (1930) 509
- [Spa75] F. Spaepen. *A structural model for the solid-liquid interface in monatomic systems*. Acta Metallurgica, **23** (6) (1975) 729
- [Sti90] K. Stierstadt. Physikalische Blätter, **39** (1990) 377
- [Sto38] E.C. Stoner. Proc. Roy. Soc., **A 165** (1938) 372
- [Stu99] M. Stumm. *Der flüssige Ferromagnet - Modulationskalorimetrie am magnetischen Phasenübergang von $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$* . Diplomarbeit, Universität Bonn, Institut für Strahlen- und Kernphysik, Nußallee 14-16, 53115 Bonn (1999)
- [TF49] D. Turnbull und J.C. Fisher. Journal of chemical Physics, **17** (1949) 71
- [Tur52] D. Turnbull. *Kinetics of Solidification of Supercooled Liquid Mercury Droplets*. Journal of chemical Physics, **20** (2) (1952) 411
- [UU67] G. Urbain und E. Übelacker. *The Measurement of the Magnetic Susceptibility of some Elements (Fe, Co, Ni, Ge, Sn, Te) in the Liquid State*. Advanced Physics, **16** (1967) 429
- [UYU+98] S. Uba, A.N. Yaresko, L. Uba, A.Y. Perlov, V.N. Antonov, R. Gontarz und H. Ebert. *Influence of alloy composition and local environment on the magneto-optical properties of $\text{Co}_x\text{Pd}_{1-x}$ alloys*. Physical Review B, **57** (3) (1998) 1534

- [Vle32] J.H. van Vleck. *Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*. University Press, Oxford (1932)
- [Vol29] M. Volmer. Zeitschrift für Elektrochemie, **35** (35) (1929) 555
- [VW26] M. Volmer und A. Weber. Zeitschrift für physikalische Chemie, **119** (1926) 227
- [VWWH98] T. Volkmann, A.G. Wilde, R. Willnecker und D.M. Herlach. *Nonequilibrium solidification of hypercooled Co-Pd melts*. Journal of Applied Physics, **83** (6) (1998) 3028
- [Wei73] H. Weitzel. *Magnetische Ordnung und Neutronenbeugung*. Physik in unserer Zeit, **4** (2) (1973) 48
- [WFW93] R.K. Wunderlich, H.-J. Fecht und R. Willnecker. *Power modulation technique for noncontact high-temperature calorimetry*. Applied Physics Letters, **62** (24) (1993) 3111
- [WGW96] G. Wilde, G.P. Gorler und R. Willnecker. *Specific heat capacity of undercooled magnetic melts*. Applied Physics Letters, **68** (21) (1996) 2953
- [WO10] P. Weiss und H. Kamerlingh Onnes. J. Phys., **9** (1910) 555
- [Woh53] E.P. Wohlfahrt. Rev. Mod. Phys., **25** (1953) 211
- [YUU+98] A.N. Yaresko, L. Uba, S. Uba, A.Y. Perlov, R. Gontarz und V.N. Antonov. *Magneto-optical Kerr spectroscopy of palladium*. Physical Review B, **58** (12) (1998) 7648

Danksagung

Meinem Doktorvater Karl Maier gilt mein aufrichtiger Dank für seine engagierte und tatkräftige Unterstützung. Er war mit seinem unerschöpflichen Ideenreichtum immer zur Stelle, wenn es nicht weiter ging. Ihm und seiner Frau möchte ich auch für den familiären Zusammenhalt in der Arbeitsgruppe danken, zu dem sie beide einen großen Teil beigetragen haben (unter anderem durch das gute Essen und Schwarzriesling!).

Professor Speidel danke ich herzlich für die bereitwillige Übernahme des Korreferats.

Vielen Dank auch an meine wackeren Mitstreiter an der Magnetikerfront. Ohne Carsten Bühner, Markus Stumm, Marcus Krechel oder Lucian Isfan hätte ich nichts ausrichten können und die Arbeit im Keller hätte bei weitem nicht so viel Spaß gemacht.

Für gute Stimmung im Institut und auch außerhalb sorgte die gesamte „Maierbande“: Karsten Bennewitz, Christoph Bommas, Ulrike Gröger (eigentlich Männig), Matz Haaks, Christoph Juchem, Ingo Müller, Michael Röbel, Thomas Schieder, Joachim Schüth, Stefan Sonneberger, Torsten Staab, Tobias Wider und Christiane Zamponi. Auch durch ihre Hilfe wurde der schriftliche Teil dieser Arbeit von vielen Unzulänglichkeiten bereinigt.

In diesem Rahmen möchte ich außerdem Kathrin Isfan und Andreas Derr danken, die sich ebenfalls kurzfristig die Zeit für eine Korrektur der Arbeit genommen haben.

Ein ganz großer Dank geht auch an die Arbeitsgruppe von Professor Leiderer in Konstanz, besonders an Bernd-Uwe Runge, für Rat und Hilfe beim Aufbau des Kerr-Effekt-Experiments. Durch ihre Anleitung blieben mir viel Zeit und Fehler erspart.

Den Mitarbeitern der feinmechanischen Werkstatt des Instituts danke ich für ihre Hilfsbereitschaft und gute Zusammenarbeit bei dringenden Angelegenheiten.

Ebenfalls ein großes Dankeschön an die Mitarbeiter der Elektronikwerkstatt für die schnelle Hilfe. Besonders geht mein Dank an Herrn D'Hein, der immer Zeit und Geduld für meine Probleme hatte.

Für die unkomplizierte Bereitstellung von optischen Komponenten bedanke ich mich herzlich bei PD Dr. Robert Wynands.

Den „guten Geistern“ des Instituts, Frau Schoppmann, Frau Mosblech, Herrn Mertler, Herrn Seul und allen anderen sei an dieser Stelle ebenfalls herzlich gedankt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft gilt mein Dank für die Unterstützung der Arbeit im Rahmen des Schwerpunktprogramms „Unterkühlte Metallschmelzen“.

Melanie, Dir vielen Dank für die schöne Zeit.

