

Aufbau eines kapazitiven Dilatometers zur Messung der thermischen Ausdehnung im Temperaturbereich von 2 – 300 K

Diplomarbeit

vorgelegt von
Jens Rohrkamp

April 2007

Universität zu Köln
II. Physikalisches Institut
Lehrstuhl für experimentelle Festkörperphysik
Prof. John A. Mydosh

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	5
2	Theoretische Grundlagen	7
2.1	Materie im Magnetfeld	7
2.1.1	Paramagnetismus	8
2.1.2	Diamagnetismus	8
2.1.3	Kollektiver Magnetismus	9
2.2	Phasenübergänge	12
2.2.1	Klassifikation nach Ehrenfest	12
2.2.2	Landau-Theorie der Phasenübergänge	14
2.3	Thermische Ausdehnung	14
2.3.1	Thermischer Ausdehnungskoeffizient	14
2.3.2	Beiträge zur thermischen Ausdehnung	16
2.4	Druckabhängigkeit der Übergangstemperatur	18
3	Aufbau des neuen Messstabes	21
3.1	Prinzip der kapazitiven Dilatometrie	21
3.2	Der neue Messstab	22
3.3	Funktionsweise des VTI	24
3.4	Kalibrierung des Proben-thermometers	25
3.5	Kalibrierung des VTI-Thermometers	27
3.6	Temperaturregelung mit dem VTI	27
3.6.1	Hochtemperaturbereich	29
3.6.2	Tieftemperaturbereich	29
3.7	Bestimmung des Zelleffektes	29
3.8	Testmessungen	34
3.9	Zusammenfassung	41
4	Messungen an intermetallischen Seltenerdverbindungen	43
4.1	Eigenschaften der untersuchten Verbindungen	43
4.2	Messung der thermischen Ausdehnung	45
4.2.1	Paramagneten	45
4.2.2	Ferromagneten	47
4.2.3	Antiferromagneten	52
4.3	Diskussion der Ergebnisse	55

Inhaltsverzeichnis

4.3.1	Druckabhängigkeit der Übergangstemperaturen	55
4.3.2	Ursache der magnetischen Wechselwirkung	58
5	Zusammenfassung	63
	Konstruktionszeichnungen	65
	Abbildungsverzeichnis	70
	Literaturverzeichnis	72
	Danksagung	73

Kapitel 1

Einleitung

Die thermische Ausdehnung von Festkörpern liefert wichtige Informationen über ihre elektischen, phononischen und magnetischen Eigenschaften. Sie hängt eng mit der Wärmekapazität zusammen und erlaubt eine thermodynamische Behandlung von Phasenübergängen. Häufig wird die thermische Ausdehnung mit Röntgendiffraktometern, durch Messung der Temperaturabhängigkeit der Gitterparameter, gemessen. Der Vorteil dieser „mikroskopischen“ Methode liegt darin, dass man die thermische Ausdehnung in verschiedene Kristallrichtungen messen kann, auch wenn nur eine polykristalline Probe vorliegt. „Makroskopische“ Methoden, wie kapazitive oder optische Methoden, benötigen dafür Einkristalle. Der überragende Vorteil der kapazitiven Dilatometrie liegt in dem hohen Auflösungsvermögen ($\Delta l/l \approx 10^{-10}$), welches um mehrere Größenordnungen größer ist als bei allen anderen Methoden (Röntgen: $\Delta l/l \approx 10^{-5}$, optische Methoden: $\Delta l/l \approx 10^{-7} \dots -8$). Einen detaillierten Vergleich der Methoden kann man in [1] finden. Somit ist es mit der kapazitiven Dilatometrie möglich die thermische Ausdehnung von Festkörpern bei tiefen Temperaturen zu untersuchen, denn hier liegen die relativen Längenänderungen in der Größenordnung $\Delta l/l \approx 10^{-8}$.

Im Rahmen dieser Arbeit soll ein Messstab konstruiert werden, der den Temperaturbereich zwischen 2 und 300 K für die Messung der thermischen Ausdehnung zugänglich macht. Mit Hilfe dieses neuen Messaufbaus sollen Untersuchungen an ternären intermetallischen Seltenerdverbindungen der Zusammensetzung $RETMg$ mit $RE = Gd, Eu, La, Yb$ und $T = Ag, Au$ und $GdAuIn$ durchgeführt werden. Diese Verbindungen zeigen interessante magnetische Eigenschaften. So sind $EuAgMg$, $EuAuMg$ und $GdAgMg$ Ferromagneten mit relativ hohen Curie-Temperaturen von 22 K, 36 K und 39 K, wohingegen $GdAuIn$ und $GdAuMg$ Antiferromagneten mit Néel-Temperaturen von 13 K bzw. 81 K sind. Zusammen mit den bereits existierenden Messungen der spezifischen Wärme sollen aus den Messungen der thermischen Ausdehnung die Druckabhängigkeiten der Übergangstemperaturen berechnet werden. Diese sollen weiteren Aufschluss über die bisher noch ungeklärte Frage der Ursache für die magnetische Ordnung geben.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in fünf Kapitel. Nach der Einleitung, die das Kapitel 1 umfasst, werden in Kapitel 2 die grundlegenden theoretischen Überlegungen angestellt, die für die Interpretation der durchgeführten Messungen notwendig sind. Es wird die magnetische Suszeptibilität eingeführt und mit ihrer Hilfe das Verhalten von Festkörpern in einem Magnetfeld und magnetische Ordnungsphänomene diskutiert. Dem folgt eine kurze Betrachtung der Theorie von Phasenübergängen und eine Erläuterung der in dieser Arbeit hauptsächlich verwendeten Messgrößen. In Kapitel 3, das den Hauptteil

Kapitel 1 Einleitung

dieser Arbeit bildet, wird der Aufbau des neu konstruierten Messstabes beschrieben und ausführlich auf die durchgeführten Eich- und Testmessungen eingegangen. In Kapitel 4 werden die Messungen der thermischen Ausdehnung gezeigt, die in dem neu aufgebauten Dilatometer an den ternären intermetallischen Seltenerdverbindungen durchgeführt wurden. Diese Ergebnisse werden bezüglich der Druckabhängigkeit der Übergangstemperaturen und der Ursache der magnetischen Ordnung diskutiert. Schließlich werden in Kapitel 5 die Ergebnisse dieser Arbeit zusammengefasst.

Kapitel 2

Theoretische Grundlagen

2.1 Materie im Magnetfeld

Wird ein Stück Materie in ein externes Magnetfeld der Stärke \mathbf{H} gebracht, so reagiert die Probe indem sie sich magnetisiert und ein magnetisches Dipolmoment

$$\mathbf{m} = \int_V \mathbf{M}(\mathbf{r}) d^3r \quad (2.1)$$

annimmt. Das makroskopische magnetische Moment \mathbf{m} wird als Integral über eine mikroskopische Magnetisierungsdichte $\mathbf{M}(\mathbf{r})$ dargestellt, die in der Probe räumlich variieren kann. Nimmt man vereinfachend an, dass das externe Feld \mathbf{H} homogen und die Probe homogen und isotrop ist, gilt $\mathbf{M}(\mathbf{r}) = \mathbf{M}$ und $\mathbf{m} = V\mathbf{M}$, wobei V das Volumen der Probe ist. \mathbf{M} wird dann auch als das Dipolmoment pro Einheitsvolumen bezeichnet. In kleinen Feldern ist die Magnetisierung \mathbf{M} zum externen Magnetfeld \mathbf{H} proportional:

$$\mathbf{M} = \chi\mathbf{H}, \quad (2.2)$$

wobei χ die magnetische Suszeptibilität genannt wird. Im allgemeinen Fall fasst man $\chi_{ij}(\mathbf{H}, T)$ als feld- und temperaturabhängige Ableitung der Magnetisierung nach dem Feld auf und es ergibt sich ein Tensor mit den Komponenten

$$\chi_{ij} = \frac{\partial M_i}{\partial H_j}. \quad (2.3)$$

Mit der gebräuchlichen Konvention eines in z -Richtung angelegten Magnetfeldes $\mathbf{H} = (0, 0, H)$ und der Annahme, dass auch die Magnetisierung nur eine z -Komponente besitzt, also $\mathbf{M} = (0, 0, M)$, erhält man den einfachen Ausdruck

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H} = \frac{1}{V} \frac{\partial m}{\partial H}. \quad (2.4)$$

Neben dem bisher betrachteten externen Magnetfeld \mathbf{H} gibt es auch mikroskopische Ursachen für Magnetfelder, nämlich orbitale Ströme in Atomen und Molekülen sowie Elektronenspins. Die Magnetisierungsdichte \mathbf{M} wurde als Dichte der mikroskopischen Momente in einem Einheitsvolumen definiert. Sie addiert sich zum äußeren Feld, und man erhält als Summe die magnetische Flussdichte

$$\mathbf{B} = \mu_0 (\mathbf{H} + \mathbf{M}). \quad (2.5)$$

Den Vorfaktor μ_0 bezeichnet man als Permeabilität des Vakuums mit dem Wert $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{Vs/Am}$. Im Vakuum, wo es keine Magnetisierung \mathbf{M} gibt, können \mathbf{H} und \mathbf{B} als wechselseitig aufeinander skalierbare Größen betrachtet werden. In Materie dagegen ergibt sich

$$\mathbf{B} = \mu_0 (\mathbf{H} + \chi \mathbf{H}) = \mu_0 (1 + \chi) \mathbf{H} = \mu_0 \mu \mathbf{H}, \quad (2.6)$$

wobei $\mu = (1 + \chi)$ die magnetische Permeabilität ist.

Mit Hilfe der Suszeptibilität kann man eine Einteilung der Stoffe bezüglich ihres Verhaltens im Magnetfeld vornehmen. Für $\chi > 0$ hat die durch das Magnetfeld induzierte Magnetisierung dasselbe Vorzeichen, man spricht von Paramagnetismus. Im Falle von $\chi < 0$ sträubt sich die Magnetisierung gegen das Feld. Dies bezeichnet man als Diamagnetismus.

2.1.1 Paramagnetismus

Die vorhandenen permanenten magnetischen Momente durch Bahnbewegung und Spin der Elektronen werden im Magnetfeld ausgerichtet. Diese Momente stammen aus teilweise gefüllten Schalen (z. B. in 3d-Übergangsmetallen oder 4f-Seltenerden) oder von Spins. Da die mit einem Magnetfeld verbundene potentielle Energie eines Moments ein negatives Vorzeichen hat ($E_{\text{pot}} = -\mathbf{m} \cdot \mathbf{B}$), gilt für die Suszeptibilität $\chi_{\text{para}} > 0$. Es werden verschiedene Arten von Paramagnetismus unterschieden:

Curie-Paramagnetismus Die Momente sind hier lokalisiert. Er rührt von den Atomen oder Molekülen mit teilweise gefüllten Schalen her. Die Suszeptibilität ist temperaturabhängig gemäß

$$\chi_{\text{Curie}} = \frac{C}{T}. \quad (2.7)$$

Diese Formel bezeichnet man als Curie-Gesetz, wobei C die Curie-Konstante ist. Eine ausführliche Herleitung dieser Formel findet man in [2]. Die Größenordnung von χ_{Curie} liegt im Bereich von $10^{-3} \dots -2$.

Pauli-Paramagnetismus Die sich in einem Metall frei bewegenden Ladungsträger besitzen einen Spin, also ein permanentes magnetisches Moment. Diese itineranten (frei beweglichen) Momente führen zum sogenannten Paramagnetismus der Leitungselektronen, der nicht von der Temperatur abhängt. Eine detaillierte Diskussion dieses Effektes ist ebenfalls in [2] zu finden. Verglichen mit dem Curie-Paramagnetismus ist dieser Effekt mit $\chi_{\text{Pauli}} = 10^{-6} \dots -5$ relativ klein.

2.1.2 Diamagnetismus

Die Fähigkeit einer Substanz ein äußeres Magnetfeld aus ihrem Inneren zu verdrängen oder abzuschwächen bezeichnet man als Diamagnetismus. Die anschauliche Vorstellung besteht darin, dass ein externes Magnetfeld über die Lorentz-Kraft auf Elektronen wirkt

und dabei einen magnetischen Dipol erzeugt, der antiparallel zum angelegten Magnetfeld ausgerichtet ist. In dieser Vorstellung kann man also von einem Induktionseffekt reden, wobei die induzierten Ströme sich nach der Lenz'schen Regel verhalten. Für die diamagnetische Suszeptibilität gilt nach [2]

$$\chi_{\text{dia}} = -\frac{\mu_0 N Z e^2}{6 m} \langle r^2 \rangle < 0, \quad (2.8)$$

mit der Anzahl der Atome pro Volumeneinheit N , der Elektronenanzahl Z , der Elementarladung e , der Elektronenmasse m und dem mittleren quadratischen Kernabstand der Elektronen $\langle r^2 \rangle$. Im Prinzip besitzen alle Materialien einen diamagnetischen Beitrag zur Suszeptibilität, doch ist dieser mit $\chi_{\text{dia}} = -10^{-6} \dots -5$ so klein, dass er häufig durch die stärkeren Effekte des Paramagnetismus überlagert wird. Beispiele für diamagnetische Substanzen sind Atome mit abgeschlossenen Elektronenschalen oder Supraleiter.

2.1.3 Kollektiver Magnetismus

Während Para- und Diamagnetismus beide auf voneinander unabhängigen magnetischen Momenten beruhen, hat man es beim kollektiven Magnetismus mit wechselwirkenden Momenten zu tun. Durch diese Wechselwirkung kann es im Festkörper beim Unterschreiten einer kritischen Temperatur T_c zu magnetischer Ordnung kommen. Diese Austauschwechselwirkung wird im isotropen Heisenberg-Modell durch den dem Hamilton-Operator hinzugefügten Term

$$U = - \sum_{i,j} J_{ij} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j \quad (2.9)$$

beschrieben. Hier ist J_{ij} das so genannte Austauschintegral. Man unterscheidet zwischen einer direkten und einer indirekten Austauschwechselwirkung, je nachdem ob sich die Ortswellenfunktionen der koppelnden magnetischen Momente überlappen oder nicht.

Eine direkte Wechselwirkung wird durch eine Kopplung benachbarter magnetischer Momente ermöglicht. Das Produkt aus Orts- und Spinwellenfunktion eines solchen Zustandes muss antisymmetrisch bezüglich der Vertauschung zweier Elektronen sein. Da symmetrische bzw. antisymmetrische Ortswellenfunktionen zu unterschiedlichen Energien führen, beeinflusst die Spinorientierung ebenfalls die Energie des Systems.

Bei einer indirekten Wechselwirkung gibt es verschiedene Möglichkeiten wie die Kopplung vermittelt wird:

Superaustausch Im Falle des Superaustauschs gibt es keine freien Ladungsträger, daher koppeln zwei nicht benachbarte magnetische Momente über ein nicht magnetisches, dazwischen liegendes Ion. Elektronen hüpfen hier mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit virtuell an andere Gitterplätze und wieder zurück. Durch diese Delokalisierung wird die Gesamtenergie des Systems erniedrigt.

RKKY-Wechselwirkung Hier wird der Austausch über die Ladungsträger gewährleistet. Die magnetischen Momente sind lokalisierte magnetische Störstellen, die antiferromagnetisch mit den Leitungselektronen koppeln. Dies führt zu einer räumlich veränderlichen Polarisation, die das nächste Störstellenion im Abstand r spürt. Da der Austausch über die Ladungsträger vermittelt wird, ist er indirekt. Man nennt ihn RKKY-Wechselwirkung (RKKY = **R**uderman, **K**ittel, **K**asuya, **Y**oshida) [3] oder „itineranten Austausch“. Die Wechselwirkung ist nach [4] gegeben durch

$$J_{\text{RKKY}} \propto \frac{\cos(2 k_{\text{F}} r)}{r^3}, \quad (2.10)$$

wobei k_{F} der Radius der sphärischen Fermikugel ist. Je nach Abstand r verändert sich also das Vorzeichen der Wechselwirkung und ferromagnetische bzw. antiferromagnetische Kopplung entsteht (siehe Abb. 2.1). Dadurch entsteht eine oszillierende Wechselwirkung. Die Oszillationen nennt man Friedel-Oszillationen. Die Größenordnung der Wellenlänge ergibt sich zu $\pi/k_{\text{F}} = \lambda_{\text{F}}/2$, ist also gerade durch die Fermi-Wellenlänge gegeben.

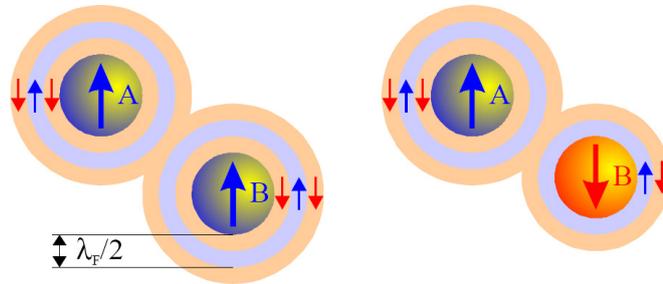


Abbildung 2.1: Je nach Abstand der magnetischen Störstellen A und B ergibt sich ferromagnetische (links) oder antiferromagnetische Ordnung (rechts) (aus [5]).

Ferromagnetismus

Ferromagnete weisen unterhalb einer kritischen Temperatur T_c auch ohne äußeres Magnetfeld eine spontane Magnetisierung auf. Wird T_c unterschritten, so durchläuft ein Ferromagnet einen Phasenübergang zweiter Ordnung mit der Magnetisierung M als Ordnungsparameter. Die Größe der spontanen Magnetisierung ist temperaturabhängig und sinkt mit steigender Temperatur. Weit oberhalb der paramagnetischen Curie-Temperatur Θ folgt die magnetische Suszeptibilität dem so genannten Curie-Weiss-Gesetz:

$$\chi(T) = \frac{C}{T - \Theta}. \quad (2.11)$$

Mit Hilfe der Molekularfeldnäherung ist es einfach möglich das Verhalten eines Ferromagneten zu beschreiben. Dazu wird angenommen, dass auf jedes magnetische Atom ein zur Magnetisierung \mathbf{M} proportionales Austauschfeld \mathbf{B}_A wirkt. Die Wirkung eines magnetischen Momentes auf ein Nachbarmoment wird also durch ein Hilfsmagnetfeld, auch Weiss-Feld genannt, beschrieben, welches in Richtung des externen Feldes zeigt:

$$\mathbf{B}_A = \lambda \mathbf{M}, \quad (2.12)$$

wobei λ eine temperaturabhängige Kopplungskonstante ist. Nach einiger Rechnung (siehe dazu [2]) liefert dieser Ansatz Gl. (2.11), mit $\Theta = C \lambda$. Eine weitere Rechnung liefert das Verhalten der Magnetisierung für $T \rightarrow T_c$:

$$M \sim \sqrt{T_c - T}. \quad (2.13)$$

Bei einem Phasenübergang zweiter Ordnung erwartet man, dass das Verhalten des jeweiligen Ordnungsparameters durch so genannte kritische Exponenten bestimmt ist:

$$M \sim (T_c)^{\beta} \quad \text{bzw.} \quad \chi \sim (T - T_c)^{-\gamma}. \quad (2.14)$$

In der Molekularfeldnäherung ist $\beta = 1/2$, $\gamma = 1$ und damit $T_c = \Theta$.

Die feldabhängige Magnetisierung eines Ferromagneten bei konstanter Temperatur zeigt eine Hysterese mit der remanenten Magnetisierung $M_r = M(H = 0)$ und der Koerzitivfeldstärke H_c mit $M(H_c) = 0$. Der Grund dafür liegt in der Ausbildung von unterschiedlich ausgerichteten Domänen, so genannten Weiss'schen Bezirken, die durch Bloch-Wände getrennt sind. Diese Domänenbildung ist energetisch begünstigt, da die dadurch verursachte Absenkung der Dipolenergie eines jeden Spins gegenüber der Erhöhung der Austauschenergie nur weniger Spins, nämlich jener an den Domänengrenzen, gewinnt.

Antiferromagnetismus

Die magnetische Struktur antiferromagnetischer Substanzen besteht aus zwei ferromagnetischen Untergittern, die antiparallele Spinstellung haben und deren magnetische Momente gleich groß sind. Damit ist die resultierende spontane Magnetisierung gleich Null. Für die Suszeptibilität im paramagnetischen Bereich $T \gg T_N$ erhält man in der Molekularfeldnäherung

$$\chi(T) = \frac{2C}{T + T_N}, \quad (2.15)$$

wobei sich T_N die Néel-Temperatur ist und sich C auf ein einzelnes Untergitter bezieht.

Im Heisenberg-Modell beschreibt ein positives J eine antiferromagnetische und ein negatives J eine ferromagnetische Wechselwirkung. In Abb. 2.2 ist der Temperaturverlauf der Suszeptibilität von Para-, Ferro- und Antiferromagneten dargestellt.

Ferrimagnetismus

Genau wie Antiferromagneten bestehen Ferrimagneten aus zwei ferromagnetischen Untergittern mit antiparalleler Spinstellung. Allerdings sind die magnetischen Momente nicht gleich, so dass insgesamt eine resultierende spontane Magnetisierung entsteht. Wegen der zusätzlichen Wechselwirkung der beiden Untergitter miteinander wird das Curie-Weiss-Gesetz komplizierter:

$$\chi(T) = \frac{(C_A + C_B) \cdot T - 2\mu C_A C_B}{T^2 - T_c^2}. \quad (2.16)$$

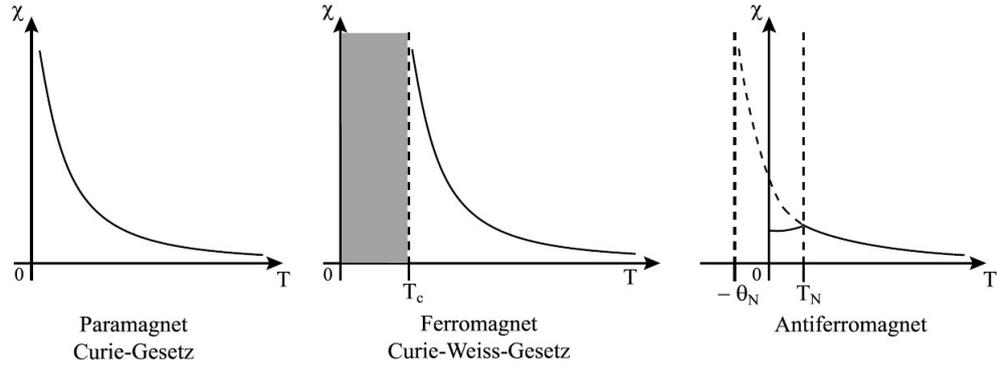


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung des Temperaturverlaufs der Suszeptibilität von Para-, Ferro- und Antiferromagneten (aus [2]).

Hier bezeichnet μ die Kopplungskonstante zwischen den beiden Untergittern A und B . C_A und C_B sind die zugehörigen Curie-Konstanten. Für die kritische Temperatur gilt hier $T_c = \mu\sqrt{C_A C_B}$.

2.2 Phasenübergänge

2.2.1 Klassifikation nach Ehrenfest

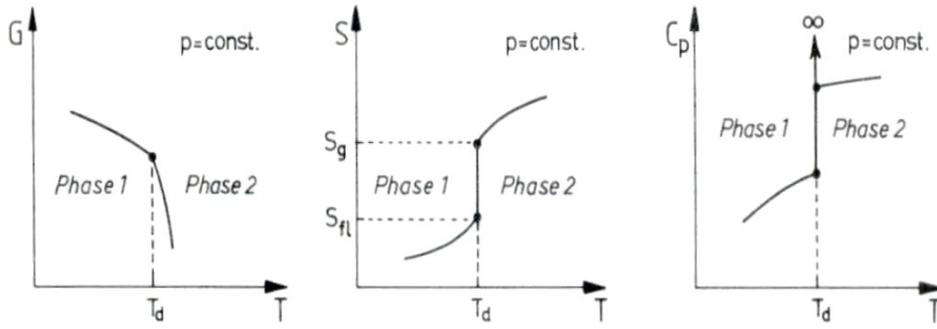
Für eine allgemeine Klassifikation von Phasenübergängen ist es nach Ehrenfest [6] zweckmäßig, von der Gibbs'schen freien Enthalpie $G(N, T, p, \mathbf{H}, \dots)$ auszugehen. Neben der Teilchenzahl N und der Temperatur T treten hier weitere intensive Größen wie Druck p , Magnetfeld \mathbf{H} , etc. auf, die sozusagen die von außen kontrollierbaren Zustandsvariablen darstellen. Die konjugierten extensiven Größen wie Entropie S , Volumen V und Magnetisierung M stellen sich dann entsprechend

$$\Psi = \pm \left. \frac{\partial G}{\partial h} \right|_{T,p,\dots} \quad (2.17)$$

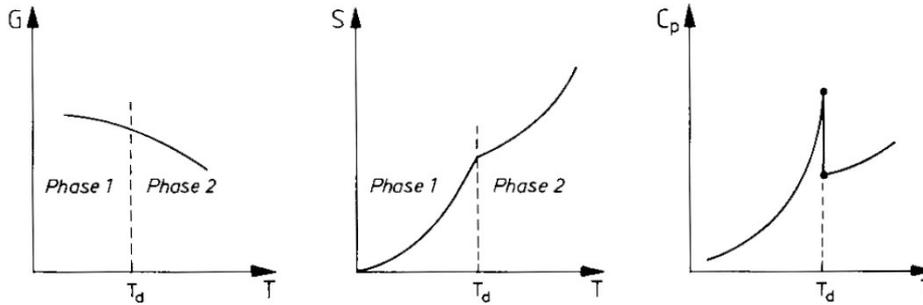
ein, wobei hier allgemein h für die intensiven und Ψ für die extensiven Größen steht. Bei einem Phasenübergang erster Ordnung ist mindestens eine der ersten Ableitungen der freien Enthalpie

$$S = - \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_{\mathbf{H},p,\dots}, \quad V = \left. \frac{\partial G}{\partial p} \right|_{T,\mathbf{H},\dots} \quad \text{oder} \quad M = \left. \frac{\partial G}{\partial H} \right|_{T,p,\dots} \quad (2.18)$$

nach den äußeren Feldern unstetig. Diese Unstetigkeit bewirkt eine Divergenz in den Ableitungen höherer Ordnung wie Wärmekapazität C_p , Kompressibilität κ , Volumen-



(a) Phasenübergang erster Ordnung.



(b) Phasenübergang zweiter Ordnung.

Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der Freien Enthalpie, Entropie und Wärmekapazität in Abhängigkeit der Temperatur bei Phasenübergängen erster und zweiter Ordnung (aus [7]).

ausdehnungskoeffizient β oder Suszeptibilität χ :

$$C_p = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_p = -T \left. \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right|_p, \quad (2.19)$$

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T = -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial^2 G}{\partial p^2} \right|_T, \quad (2.20)$$

$$\beta = \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p = \frac{1}{V} \left. \frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T} \right|_T, \quad (2.21)$$

$$\chi = \left. \frac{\partial M}{\partial H} \right|_T = - \left. \frac{\partial^2 G}{\partial H^2} \right|_T. \quad (2.22)$$

Bei einem Phasenübergang zweiter Ordnung sind die ersten Ableitungen der freien Enthalpie stetig, es sind jedoch zweite Ableitungen wie z. B. Wärmekapazität oder Suszeptibilität unstetig oder divergent. In Abb. 2.3 sind die Unterschiede zwischen Phasenübergängen erster und zweiter Ordnung am Beispiel der Wärmekapazität dargestellt.

An den Messgrößen in dieser Arbeit ist z. B. ein Phasenübergang zweiter Ordnung als Sprung in der linearen thermischen Ausdehnung α zu erkennen. Diese Sprünge sind

jedoch unter realen Messbedingungen verbreitert oder abgerundet, was durch Fluktuationen oder Probeninhomogenitäten zu erklären ist.

2.2.2 Landau-Theorie der Phasenübergänge

Die Landau-Theorie ist eine rein phänomenologische Betrachtung. Hierzu wird die freie Energie $F(\eta, T)$ nach dem Ordnungsparameter η entwickelt [8]:

$$F(\eta, T) = F_0 + a_1(T) \eta + a_2(T) \eta^2 + a_3(T) \eta^3 + a_4(T) \eta^4 + \dots \quad (2.23)$$

Die Koeffizienten $a_\nu(T)$, im Allgemeinen Tensoren, sind dabei Funktionen der Temperatur und evtl. weiterer Parameter. Im vorliegenden Fall sollen magnetische Systeme betrachtet werden, wobei die Magnetisierung M als Ordnungsparameter η angenommen wird. Somit gilt für den Ordnungsparameter unter Zeitumkehr $\eta \rightarrow -\eta$. Da aber die freie Energie unter dieser Transformation invariant sein muss, verschwinden alle ungeraden Potenzen von η ($a_\nu(T) = 0$, mit $\nu = 1, 3, 5, \dots$). Generell gilt, dass der in η lineare Term ohne externes Feld verschwindet. Je nach Vorzeichen des Koeffizienten $a_2(T)$, hat die freie Energie ihr Minimum entweder im geordneten oder im ungeordneten Zustand. Man setzt $F_0 = 0$ und wählt die Koeffizienten so, dass oberhalb der kritischen Temperatur T_c die freie Energie minimal für ein ungeordnetes System ($\eta = 0$) ist und unterhalb von T_c das Minimum für $\eta \neq 0$ vorliegt:

$$\begin{aligned} a_2(T) > 0 &\Rightarrow \text{Minimum bei } \eta = 0 \text{ (} T > T_c \text{),} \\ a_2(T) < 0 &\Rightarrow \text{Minimum bei } \eta \neq 0 \text{ (} T < T_c \text{).} \end{aligned}$$

Die Wahl

$$a_2(T) = \gamma \cdot (T - T_c) \quad (2.24)$$

genügt diesen Bedingungen. Je nach Vorzeichen des Koeffizienten $a_4(T)$ ergibt sich die Ordnung des Phasenübergangs, welchen das System bei der kritischen Temperatur T_c durchläuft. Ferner ist das Vorzeichen entscheidend dafür bis zu welcher Ordnung die Terme der Entwicklung mitzuführen sind.

2.3 Thermische Ausdehnung

2.3.1 Thermischer Ausdehnungskoeffizient

Der Begriff der thermischen Ausdehnung bezeichnet die Veränderung der geometrischen Parameter eines Festkörpers bei Variation der Temperatur. Geometrische Parameter sind z. B. einfache Ausdehnung oder Kontraktion des Körpers oder aber auch Änderungen in der kristallographischen Struktur. Der Volumenausdehnungskoeffizient β ist als relative Änderung des Volumens ∂V durch die Änderung der Temperatur ∂T bei konstantem Druck p definiert

$$\beta = \left. \frac{\partial \ln V}{\partial T} \right|_p = \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p. \quad (2.25)$$

Über die Maxwell-Relationen lässt sich die Volumenausdehnung β als zweite Ableitung der freien Enthalpie $G(T, p, N) = E - TS + pV$ schreiben. Das Differential ist gegeben durch

$$dG = -SdT + pdV + \mu dN. \quad (2.26)$$

Damit gilt:

$$\frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T} = - \left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_T = \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p = V\beta. \quad (2.27)$$

Da der experimentelle Zugang zu mikroskopischen Volumenänderungen bei Festkörpern schwierig ist, wird häufig die Längenänderung entlang einer bestimmten Richtung gemessen. Die sich mit der Temperatur ändernde Länge ∂l bezogen auf die Gesamtlänge l bezeichnet man als linearen Ausdehnungskoeffizienten α :

$$\alpha = \left. \frac{\partial \ln l}{\partial T} \right|_p = \frac{1}{l} \left. \frac{\partial l}{\partial T} \right|_p. \quad (2.28)$$

In isotropen, kubischen Festkörpern ist der lineare Ausdehnungskoeffizient unabhängig von der Richtung und somit ist der Volumenausdehnungskoeffizient β das Dreifache des linearen Ausdehnungskoeffizienten:

$$\beta = 3\alpha. \quad (2.29)$$

Ist der Körper nicht isotrop, so muss die thermische Ausdehnung durch den Expansions-tensor $\underline{\alpha}$ mit

$$\alpha_{ij} = \left. \frac{\partial \epsilon_{ij}}{\partial T} \right|_{\sigma_{ij}} \quad (2.30)$$

ausgedrückt werden. Die Längenänderungen in Richtung i sind durch die Diagonalelemente des Verzerrungstensors $\underline{\epsilon}$ gegeben. Die Nichtdiagonalelemente beschreiben Verzerrungen in der ij -Ebene und beinhalten somit die reine Gestaltänderung der Probe. Die σ_{ij} bezeichnen die Komponenten des Spannungstensors. Wird ohne äußeren Anfangsdruck gemessen, so ist der Ausdehnungstensor symmetrisch ($\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$) und die Anzahl der unabhängigen Elemente des Spannungstensors reduziert sich auf sechs. Da die Spur eines Tensors zweiter Stufe unabhängig von der Wahl des Koordinatensystems ist, lässt sich der Volumenausdehnungskoeffizient $\beta = \text{Spur}(\underline{\alpha})$ immer durch Messungen der linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten entlang dreier orthogonaler Kristallrichtungen bestimmen. Mit einer Koordinatentransformation lassen sich die Diagonalelemente α_{ii} parallel zu den Kristallachsen legen, so dass man β als Summe dieser α_{ii} erhält.

Für Kristalle mit axialer Symmetrie, also tetragonale, hexagonale oder trigonale Struktur, erhält man

$$\alpha_{11} = \alpha_{22} = \alpha_{\perp} = \frac{1}{a} \left. \frac{\partial a}{\partial T} \right|_p \quad \text{und} \quad (2.31)$$

$$\alpha_{33} = \alpha_{\parallel} = \frac{1}{c} \left. \frac{\partial c}{\partial T} \right|_p, \quad (2.32)$$

wobei a und c die entsprechenden Kristallachsen bezeichnen. Daraus folgt

$$\beta = \text{Spur}(\underline{\alpha}) = 2\alpha_{\perp} + \alpha_{\parallel}. \quad (2.33)$$

Eine ausführliche Diskussion von α und β für andere Kristallsymmetrien ist in [1] zu finden.

2.3.2 Beiträge zur thermischen Ausdehnung

Die Änderung der Geometrie eines Festkörpers bei Variation der Temperatur kann verschiedene Ursachen haben, dazu gehören insbesondere phononische, magnetische und elektronische Beiträge sowie Defekte. Für das grundlegende Verständnis der thermischen Ausdehnung ist es hilfreich, sich zunächst den Beitrag anzuschauen, der durch die Gitterschwingungen entsteht. Würden die Gitterschwingungen in einem rein harmonischen Potential stattfinden, so könnte man keine thermische Ausdehnung des Kristalls beobachten. Bezeichnet man die Auslenkung der Atome des Gitters um die Gleichgewichtslage mit x , so ist der zeitliche Mittelwert dieser Auslenkung $\langle x \rangle$ eines harmonischen Oszillators gleich Null. Bei Erhöhung der Temperatur wird zwar die Schwingungsamplitude größer, das zeitliche Mittel der Auslenkung bleibt jedoch gleich. Das Gitterpotential eines Festkörpers ist anharmonisch und die thermische Ausdehnung eine direkte Folge dieser Anharmonizität. Die Volumenausdehnung ist abhängig von der Schwingungsmode des Gitters. Betrachtet man den Anteil dieser Schwingungsmoden an der Helmholtz'schen freien Energie F , so kann man durch eine Grüneisen-Skalierung folgende Beziehungen zwischen den Schwingungsmoden und der thermische Volumenausdehnung herstellen:

$$F_{\text{ph}}(T, V) = -k_{\text{B}} \cdot T \cdot f\left(\frac{T k_{\text{B}}}{\hbar \omega(V)}\right), \quad (2.34)$$

wobei k_{B} die Boltzmann-Konstante und $f(T k_{\text{B}}/\hbar \omega(V))$ eine beliebige Funktion ist. Damit ergibt sich der phononische Beitrag zur spezifischen Wärme C_{ph} zu

$$C_{\text{ph}} = -T \cdot \frac{\partial^2 F_{\text{ph}}}{\partial T^2} = k_{\text{B}}^2 \cdot \frac{T}{\hbar \omega(V)} \cdot \left(2f' + \frac{T k_{\text{B}}}{\hbar \omega(V)} f''\right), \quad (2.35)$$

mit den äußeren Ableitungen f' und f'' . Für den phononischen Anteil der Volumenausdehnung β_{ph} erhält man

$$\beta_{\text{ph}} = -\kappa_T \cdot \frac{\partial^2 F_{\text{ph}}}{\partial T \partial V} = -k_{\text{B}} \kappa_T \cdot \frac{T}{(\hbar \omega(V)/k_{\text{B}})^2} \frac{\partial (\hbar \omega(V)/k_{\text{B}})}{\partial V} \cdot \left(2f' + \frac{T k_{\text{B}}}{\hbar \omega(V)/k_{\text{B}}} f''\right), \quad (2.36)$$

wobei

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p} \Big|_T > 0 \quad (2.37)$$

die isotherme Kompressibilität bezeichnet. Die Grüneisen-Funktion γ für die phononischen Beiträge

$$\gamma(T, V) \equiv \frac{\beta_{\text{ph}} V}{\kappa_T C_{\text{ph}}} \quad (2.38)$$

stellt eine Relation zwischen den beiden stark temperaturabhängigen Größen β_{ph} und C_{ph} her. Die Funktion $\gamma(T, V)$ ist allerdings nur schwach temperaturabhängig. Daraus ergibt sich, dass β_{ph} und C_{ph} ähnliche Temperaturabhängigkeiten aufweisen müssen, denn κ_T und V ändern sich ebenfalls nur schwach mit der Temperatur. Setzt man Gl. (2.35) und Gl. (2.36) in die Grüneisen-Funktion (2.38) ein, so erhält man

$$\gamma_{\text{ph}} = -\frac{\partial \ln(\hbar\omega(V))}{\partial \ln V}. \quad (2.39)$$

Lässt sich die Volumenabhängigkeit der Gitterschwingungen durch eine charakteristische Energie angeben (im Debye-Modell skalieren alle Phononenfrequenzen mit der Abschneidefrequenz ω_D [9]), so erhält man

$$\gamma = -\frac{\partial \ln(\hbar\omega_D)}{\partial \ln V} = \frac{\beta_{\text{ph}} V}{\kappa_T C_{\text{ph}}} \quad (2.40)$$

und daraus folgt

$$\beta_{\text{ph}} = -\kappa_T C_{\text{ph}} \frac{\partial \ln(\hbar\omega_D)}{\partial V}. \quad (2.41)$$

Der Koeffizient der thermischen Ausdehnung sollte also für tiefe Temperaturen $T \ll \Theta_D$ ($\Theta_D = \text{Debye-Temperatur}$) die gleiche Temperaturabhängigkeit wie die spezifische Wärme aufweisen, also mit T^3 für $T \rightarrow 0$ verschwinden.

In äquivalenter Weise kann über die charakteristische Energie J der magnetischen Wechselwirkung, welche stark von den Atompositionen bzw. den Verzerrungen des Kristalls abhängt, ein Bezug zwischen den magnetischen Anteilen der spezifischen Wärme C_{mag} und der thermischen Ausdehnung β_{mag} angegeben werden:

$$\beta_{\text{mag}} = -\kappa_T C_{\text{mag}} \frac{\partial \ln J}{\partial V}. \quad (2.42)$$

Will man die thermische Ausdehnung als Summe der einzelnen Beiträge darstellen (wie phononischer, magnetischer, elektronischer Anteil, etc.), so sollte diese als

$$\beta = \sum_r \beta_r = \kappa_T \sum_r \left. \frac{\partial S_r}{\partial V} \right|_T \quad (2.43)$$

aufgefasst werden. Somit hängen die β_r von der Sensitivität der Beiträge zur freien Energie F_r bezüglich Volumenänderungen ab [1]. Betrachtet man in einer adiabatischen Näherung die verschiedenen Beiträge zur thermischen Ausdehnung getrennt, so lassen sich die folgenden Temperaturabhängigkeiten angeben: Der elektronische Anteil liefert einen Beitrag proportional zu T , der magnetischen Anteile hingegen verhalten sich für Ferromagneten proportional zu $T^{3/2}$ und für Antiferromagneten proportional zu T^3 .

2.4 Druckabhängigkeit der Übergangstemperatur

Wie in Abschnitt 2.2.2 beschrieben, findet man im Rahmen der Landau-Theorie bei Phasenübergängen zweiter Ordnung einen Sprung in der spezifischen Wärme bei $T_c(p)$. An der Phasengrenze sind Volumen und Entropie beider Phasen gleich und es gilt $\Delta V = V_2 - V_1 = 0$ und $\Delta S = \Delta S_2 - S_1 = 0$. Differentiation entlang der $T_c(p)$ -Kurve liefert:

$$\Delta \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T + \Delta \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \cdot \frac{dT_c}{dp} = 0. \quad (2.44)$$

Mit der isothermen Kompressibilität $\kappa_T = 1/V \cdot (\partial V/\partial p)_T$ erhält man zusammen mit Gleichung (2.25) einen Zusammenhang zwischen Sprüngen der Kompressibilität und der Volumenausdehnung an Phasenübergängen zweiter Ordnung [10]:

$$\Delta \kappa_T = \frac{dT_c}{dp} \Delta \beta. \quad (2.45)$$

Eine ähnliche Beziehung lässt sich bei $T_c(p)$ ausgehend von $\Delta S = 0$ für die Sprunghöhen $\Delta C_p \approx \Delta C_V = T \cdot (\partial S/\partial T)_V$ und $\Delta \beta$ herleiten:

$$\Delta \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T + \Delta \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \cdot \frac{dT_c}{dp} = 0. \quad (2.46)$$

Mit Gleichung (2.27) ergibt sich hieraus

$$\Delta \beta = \frac{dT_c}{dp} \cdot \frac{1}{VT} \cdot \Delta C_p. \quad (2.47)$$

Die Gleichungen (2.45) und (2.47) werden als *Ehrenfest-Relationen* bezeichnet. Sie gelten allgemein für Phasenübergänge, welche sich durch Sprünge $\Delta \beta$ und ΔC_p , bzw. $\Delta \beta$ und $\Delta \kappa_T$ beschreiben lassen. Anhand der Sprunghöhe von Anomalien in α - und C_p -Messkurven, kann mittels Gleichung (2.47) eine Aussage über die uniaxiale Druckabhängigkeit der Übergangstemperatur gemacht werden.

Im Allgemeinen ändern sich für Phasenübergänge erster Ordnung das Volumen und die Entropie beim Durchschreiten einer Phasengrenze. Trotzdem sind die Größen S und V miteinander verknüpft, da die Gleichheit der chemischen Potentiale längs der Phasengrenze auch die Gleichheit der Ableitung der chemischen Potentiale längs der Grenze bedingt. Entlang der Phasengrenze $T_c(p)$ gilt:

$$\mu_1(T_c(p), p) = \mu_2(T_c(p), p). \quad (2.48)$$

Differenzieren nach p liefert

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T} \right)_p \cdot \frac{dT_c}{dp} + \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T} \right)_p \cdot \frac{dT_c}{dp} + \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial p} \right)_T. \quad (2.49)$$

2.4 Druckabhängigkeit der Übergangstemperatur

Nutzt man weiter die Folgerung der Gibbs-Duhem-Beziehung, dass in homogenen Systemen $G(T, p, N) = \mu(T, P) \cdot N$ gilt, so erhält man zusammen mit dem Differential der freien Enthalpie (Gl. (2.26)):

$$S = -N \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_p, \quad V = N \left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T. \quad (2.50)$$

Einsetzen in Gleichung (2.49) liefert die *Clausius-Clapeyron-Gleichung*:

$$\frac{dT_c}{dp} = \frac{\Delta V}{\Delta S}. \quad (2.51)$$

ΔV und ΔS sind die Entropie- und Volumenänderung der gesamten Substanz bei der Phasenumwandlung. Ausgedrückt wird also die Steigung der Phasengrenze durch das Verhältnis von Volumen- zu Entropieänderung am Übergang. Dabei ist zu beachten, dass ΔV für steigende Temperatur sowohl positiv als auch negativ sein kann, während ΔS immer positiv ist. Für die latente Wärmemenge ΔQ , welche für diese Umwandlung benötigt wird, gilt $\Delta Q = T \Delta S$ [11].

Kapitel 3

Aufbau des neuen Messstabes

3.1 Prinzip der kapazitiven Dilatometrie

Die kapazitive Dilatometrie wird bereits seit über 30 Jahren zur präzisen Messung von relativen Längenänderungen von bis zu 10^{-9} eingesetzt. Eine umfangreiche Auflistung unterschiedlicher Bauarten kann man [1] entnehmen. Die in dieser Diplomarbeit aufgebaute Messzelle basiert auf der Konstruktion von G. Brändli und R. Griessen [12] aus dem Jahre 1973 und wurde schließlich durch O. Heyer [13] weiterentwickelt.

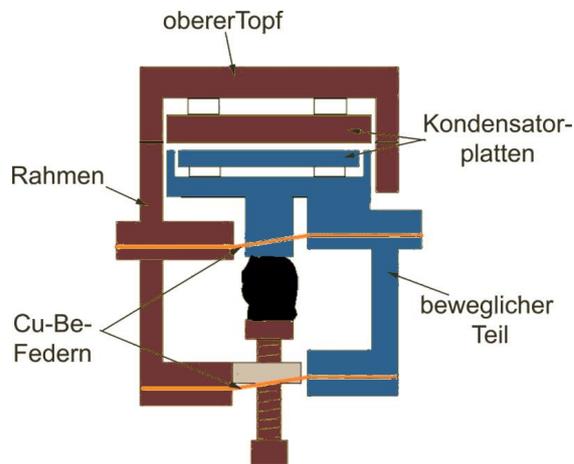


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau der Messzelle (aus [13]).

Der schematische Aufbau der Messzelle ist in Abb. 3.1 dargestellt. Im Wesentlichen besteht dieses Dilatometer aus einem Plattenkondensator, der die Längenänderung der Probe in eine Änderung der Kapazität übersetzt. Die beiden Kondensatorplatten bestehen aus Kupfer und sind mit jeweils drei Schrauben in den sich gegenüberliegenden Töpfen fixiert. Diese Töpfe bilden einen geerdeten Schutzring um die Kondensatorplatten und dienen der Vermeidung von Streufeldern an den Rändern der Platten. Unterliegende Saphirplättchen dienen zur elektrischen Isolierung von Platte und Topf. Um Kurzschlüsse mit den Topfwänden zu verhindern, befindet sich jeweils ein Streifen Kaptonfolie zwischen Platte und Topfrand. Zur Kompensation der unterschiedlichen thermischen Ausdehnung von Kupfer und Saphir sind zwischen Schraubenkopf und Saphir kleine Kupfer-Beryllium-Federn eingebaut. Man verwendet hier Kupfer-Beryllium-Federn, da

dieses Material seine elastischen Eigenschaften auch bei tiefen Temperaturen behält. Beim Zusammenbau der Zelle ist unbedingt darauf zu achten, dass die Schrauben nicht fest angezogen werden, so dass die Federn die Schrauben unter Spannung halten, da es ansonsten zu starken Sprüngen in den Messungen kommen kann.

Der Rahmen und der obere Topf sind fest miteinander verschraubt. Der untere Topf ist über zwei zwei Kupfer-Beryllium-Federn beweglich mit dem Rahmen verbunden. Diese Federn bilden eine Parallelogrammaufhängung und erhalten die Parallelität der beiden Platten bei Auslenkung der unteren Platte. Durch je ein einzeln geschirmtes Koaxialkabel sind die beiden Kondensatorplatten mit einer Präzisionskapazitätsmessbrücke der Firma ANDEEN-HAGERLING Modell AH 2500A (bzw. dem Nachfolgemodell AH 2550A) verbunden. Die Messbrücke arbeitet nach dem Prinzip von Thompson [14] und ist in der Lage, Kapazitätsänderungen von weniger als 10^{-6} pF aufzulösen. Die zu messende Probe kann mittels einer Feststellschraube zwischen den unteren beweglichen Topf und den festen Rahmen eingespannt werden. Da die Messzelle eine Leerkapazität von etwa 3.9 pF besitzt, stellt man eine Anfangskapazität von etwa 20 pF ein. So wird gewährleistet, dass sich die Probe sowohl ausdehnen als auch zusammenziehen kann und man immer noch eine sinnvolle Kapazität messen kann.

Die Längenänderung Δl der Probe ergibt sich aus der Formel für die Kapazität eines Plattenkondensators. Es gilt

$$\Delta l = \varepsilon_0 \pi r^2 \left(\frac{1}{C_0} - \frac{1}{C_1} \right), \quad (3.1)$$

wobei $\varepsilon_0 = 8.854188 \text{ pF/m}$ die Dielektrizitätskonstante, $r = 8.05 \text{ mm}$ der Plattenradius und C_0 bzw. C_1 die gemessenen Kapazitäten sind. Die bei dieser Zelle maximal einstellbare Kapazität beträgt $C_{\max} \simeq 140 \text{ pF}$. Das mit diesem Dilatometer erreichte Auflösungsvermögen der relativen Längenänderung beträgt $\Delta l/l = 10^{-9}$.

3.2 Der neue Messstab

Um das Dilatometer in den institutseigenen Kryostaten zum Einsatz bringen zu können, musste ein neuer Messstab konstruiert werden. Ein Foto des gesamten Stabes und der Messzelle ist in Abb. 3.2 dargestellt. Der Messstab besteht aus einem 1.56 m langen Edelstahlrohr (Außendurchmesser 16 mm, Wanddicke 0.5 mm) an dessen oberen Ende ein T-Stück aus Messing gelötet ist. In das untere Ende sind drei dünne, 18 cm lange Edelstahlröhrchen gelötet, an die ihrerseits die Pinplatte für die Messzelle befestigt ist. Ferner sind an diese Stäbe noch drei Strahlungsschilde angebracht. Die gesamte Konstruktion sorgt dafür, dass die Messzelle thermisch gut gegen die Außenwelt isoliert ist. Zur elektrischen Abschirmung des Dilatometers gegen den restlichen Messstab, ist es mit einem Teflonhalter an der Pinplatte befestigt.

Da das Dilatometer später in einem Durchflusskryostaten (siehe Abschnitt 3.3) betrieben werden soll, muss es vor dem Gasstrom geschützt werden. Dazu wurde ein Messingbecher konstruiert, der die Messzelle schützt. Dieser hat einen Außendurchmesser von 29.4 mm bei einer Wanddicke von 1 mm. Die Gesamtlänge des Stabes vom Boden des



Abbildung 3.2: Foto des neuen Messstabes (links), einer Vergrößerung des unteren Stabteils (rechts oben) und der neuen Messzelle (rechts unten).

Schutzbeckers bis zur unteren Kante des T-Stücks beträgt insgesamt 177 cm. Um die Kapazität der Messzelle bestimmen zu können, wurden innerhalb des Messstabes zwei spezielle Miniaturkoaxkabel aus Edelstahl verwendet. Diese wurden an jeweils eine Schraube der Kondensatorplatten gelötet und dann durch die Edelstahlröhrchen bis hinauf zum T-Stück geführt, wo sie an je eine Buchse angeschlossen wurden. Diese Konstruktion ist möglich, da die Koaxkabel eine sehr geringe Wärmeleitfähigkeit haben. Zur genauen Bestimmung der Temperatur am Probenort befindet sich ein Cernox-Thermometer in der Zelle (siehe auch Kapitel 3.4). Die für die Temperaturmessung nötigen vier Manganindrähte werden ebenfalls durch das Edelstahlrohr geführt. Sie enden allerdings an der Pinplatte, wo sie über vier Kupferpins mit den Drähten des Thermometers verbunden sind. Ferner wurden noch vier Kupferdrähte im Stab verlegt. Diese können dazu genutzt werden, den Schutzbecher in einen Heizbecher umzubauen. Eine direkte Ansteuerung der

Temperatur über einen Heizbecher kann bei temperaturstabilisierten Messungen vorteilhaft sein.

Damit beim Einbau des Stabes in den Kryostaten das Heliumssystem nicht unnötig mit Luft verschmutzt wird, wurde eine Schleuse konstruiert. Zum An- und Abbauen der Schleuse ist es nötig, die Strahlungsschilde und die Pinplatte abzuschrauben und die Kabel zur Zelle abzulöten. Daher ist es ratsam, die Schleuse immer am Stab zu belassen. Zum Einbau wird die Schleuse über den unteren Teil des Stabes geführt und die Quetschverschraubung (am oberen Teil der Schleuse) fest zugedreht. Die Schleuse wird auf das Schieberventil des Durchflusskryostaten (siehe Kapitel 3.3) montiert. Anschließend wird die Schleuse mit einer Putzpumpe etwa 15 min abgepumpt, danach das Schieberventil geöffnet und der Stab in den Kryostaten hinabgelassen. Die Schleuse inklusive der Quetschverschraubung hat eine Länge von 29.4 cm. Wird die Schleuse komplett bis an das T-Stück heran geschoben, so beträgt der Abstand von der Unterkante der Schleuse bis zur Probe 144 cm.

Der Vollständigkeit halber sei an dieser Stelle erwähnt, dass es noch eine zweite Betriebsmöglichkeit des Stabes gibt. Dazu muss zunächst die Schleuse abmontiert werden. Anschließend kann ein weiteres Edelstahlrohr (Außendurchmesser 32 mm, Wanddicke 1 mm), welches im unteren Teil einen eingelöteten Messingbecher besitzt, über den Stab gezogen werden. Dieses dient als weitere Schutzhülle der Messzelle vor Erschütterungen. Der Messingbecher dient zur thermischen Ankopplung. Das Rohr wird über Nacht mit einer Turbopumpe abgepumpt. Ist ein Wert von etwa 10^{-5} mbar erreicht, wird die Pumpe abgekoppelt und etwa 20 mbar ^4He als Kontaktgas eingelassen. Nun kann der gesamte Stab mittels einer eigens dafür angefertigten Quetschverschraubung in den VTI eingesetzt werden. In ersten Testmessungen ergaben sich hier jedoch keine Verbesserungen. Außerdem passt das Edelstahlrohr nur in einen der zwei VTIs. Da das Abpumpen des Rohres zudem sehr viel Zeit in Anspruch nimmt, wurde zunächst davon abgesehen, diese Betriebsart zu verwenden.

3.3 Funktionsweise des VTI

Der in dieser Arbeit konstruierte Messstab ist im Gegensatz zu den bisher vorhandenen Dilatometern für die Verwendung in einem Verdampfereinsatz, kurz VTI (**V**ariable **T**emperature **I**nsert), vorgesehen. Daher soll hier kurz die Funktionsweise dieses Gerätes beschrieben werden. Eine detailliertere Beschreibung der beiden am Institut vorhandenen VTIs ist in [15] und [16] zu finden.

Der schematische Aufbau eines Verdampfereinsatzes ist in Abb. 3.3 dargestellt. Die VTIs sind in ^4He -Badkryostaten der Firmen OXFORD und CRYOGENIC eingebaut. Durch eine am oberen Ende des Einsatzes angebrachte Heliumpumpe wird im VTI ein Unterdruck erzeugt und so Helium über den Ansaugstutzen aus dem Kryostaten entnommen. Am Wärmetauscher wird dieses auf die gewünschte Temperatur gebracht und dann an der Probe vorbeigeführt. Die Messung der Temperatur am Wärmetauscher und die Regelung der Heizleistung wird durch einen Temperaturregler der Firma LAKE SHORE Modell 340 durchgeführt. Wird das Nadelventil geschlossen, so kann der Dampfdruck

3.4 Kalibrierung des Proben-thermometers

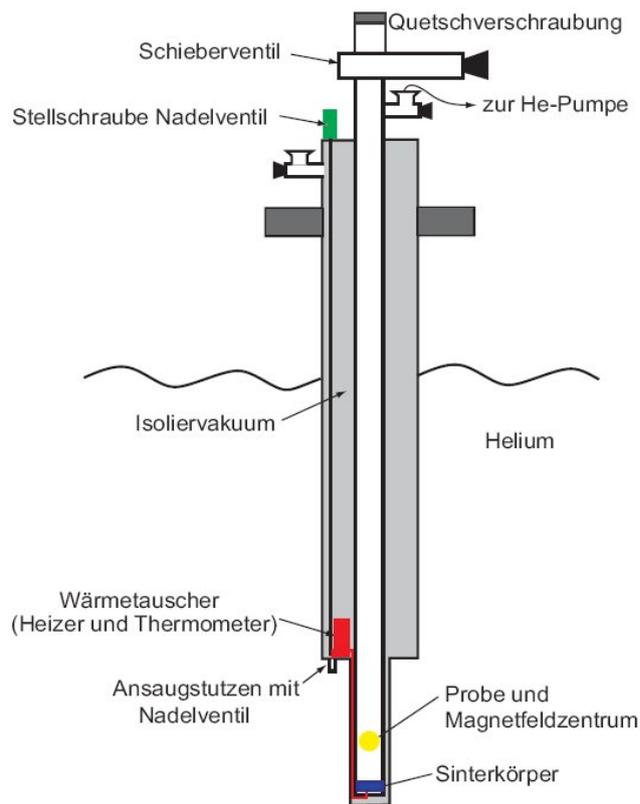


Abbildung 3.3: Schematischer Aufbau des VTI (aus [16]).

im VTI so weit reduziert werden, dass Temperaturen unter 4.2 K erreichbar sind. Mit den verwendeten Pumpen ist so eine Minimaltemperatur von ca. 1.8 K zu erzielen. Das genaue Vorgehen bei der Temperaturregelung ist im Abschnitt 3.6 erklärt.

3.4 Kalibrierung des Proben-thermometers

Wie man in Abb. 3.3 erkennt, sind das VTI-Thermometer und die Probe räumlich deutlich voneinander getrennt. Um also die genaue Temperatur am Probenort zu ermitteln, muss man auch ein Thermometer möglichst nah an der Probe haben. Dazu wurde ein Cernox-Widerstand CX-1050-SD (Seriennummer X12818) der Firma LAKE SHORE mit Ge-Kit an die Messzelle geklebt. Mit Hilfe einer Vier-Punkt-Messung lässt sich der Widerstand des Cernox bestimmen. Ist seine charakteristische Temperaturabhängigkeit bekannt, so kann aus der Widerstandsmessung die Temperatur bestimmt werden.

Da das gelieferte Thermometer nicht kalibriert war, musste zunächst die Widerstandsscharakteristik bestimmt werden. Dazu wurde folgendermaßen vorgegangen: Das neue Thermometer wurde in einen Stab zur Widerstandsmessung eingebaut. Zusätzlich wurde

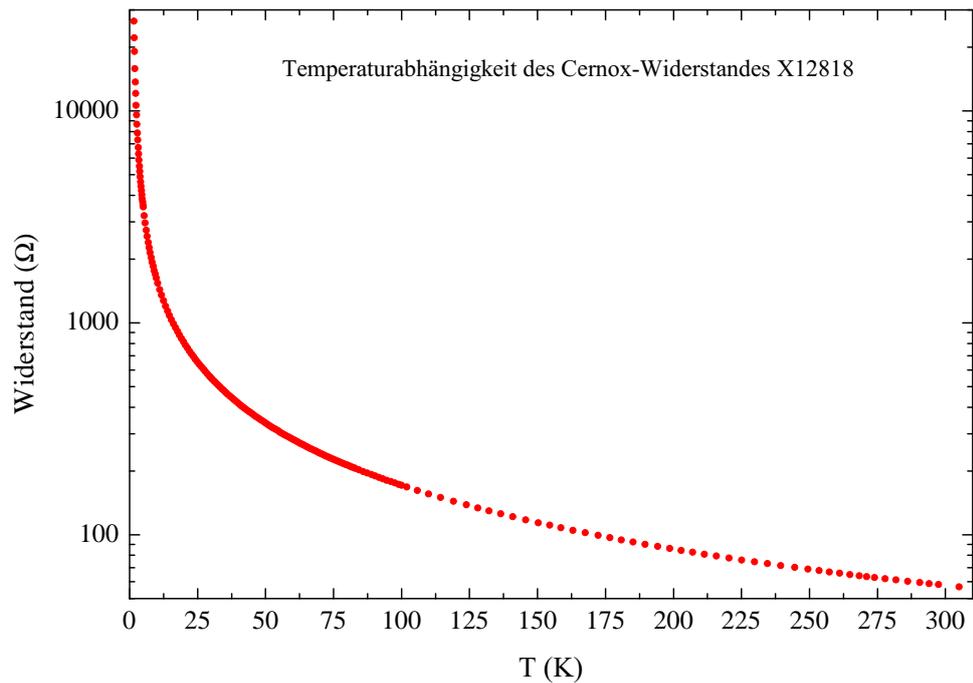


Abbildung 3.4: Temperaturabhängigkeit des Widerstandes des Dilatometer-Thermometers (Cernox X12818).

ein weiteres Cernox-Thermometer (Seriennummer X30016) mit bekannter Widerstandscharakteristik eingebaut. Der Messstab wurde in einen VTI-Kryostaten eingesetzt, und mit dem LabView-Programm `ksr-sweeper.vi` wurden Temperaturrampen von 1.6 K bis 300 K gefahren. Während der Messung wurden von zwei LAKE SHORE 340 sowohl der Widerstand des neuen Thermometers als auch die Temperatur des Eichthermometers aufgezeichnet. Trägt man nun den Widerstand des X12818 gegen die Temperatur des X30016 auf, so erhält man die gesuchte Temperaturabhängigkeit des Widerstandes.

Um direkt die Temperatur mit dem LAKE SHORE-Regler anzeigen zu können, muss man in den Regler eine Tabelle mit Wertepaaren, die die Widerstände den Temperaturen zuordnet, einlesen. Da es sich bei dem Cernox-Thermometer um einen Halbleiterwiderstand handelt, steigt der Widerstand bei tiefen Temperaturen exponentiell. Daher sollte man bei tiefen Temperaturen eine größere Punktdichte für die Kalibriertabelle verwenden als bei höheren. Unter diesem Gesichtspunkt wurden die gemessenen Daten soweit gemittelt, dass man eine Tabelle mit 200 Wertepaaren für den gesamten Temperaturbereich (1.6 K bis 300 K) hat. Das Ergebnis ist in Abb. 3.4 dargestellt. Diese Tabelle wurde dann mit Hilfe des Programmes `curvehandler.exe` in den Temperaturregler eingegeben. Eine Überprüfung der Kalibrierung ergab, dass die Abweichung der so erhaltenen Kurve über den gesamten Temperaturbereich kleiner als 0.1 K und die relative Abweichung kleiner als 0.25 % ist. Diese Werte sind zufriedenstellend.

3.5 Kalibrierung des VTI-Thermometers

Beim ersten Einbau des neuen Messstabes in den in [16] konstruierten VTI traten zwei Probleme auf:

- Der Stab mit äußerem Schutzrohr passte nicht in den VTI. Es stellte sich heraus, dass der in [16] angegebene Innendurchmesser mit 33 mm nicht korrekt ist. Daher ist in diesem VTI nur der Betrieb ohne Schutzrohr möglich.
- Die Temperaturregelung war sehr schlecht. Eine Überprüfung der im Temperaturregler enthaltenen Tabelle ergab, dass diese nur 22 Wertepaare enthielt. Für eine optimale Temperaturregelung sind das zu wenige. Aus diesem Grund musste die Tabelle erweitert werden.

Das im VTI befindliche Regelthermometer ist ebenfalls ein Cernox-Widerstand (Seriennummer S1810). Da es nicht möglich ist, das Thermometer einfach auszubauen, konnte man hier nicht so vorgehen, wie es mit dem Probenthermometer in Abschnitt 3.4 beschrieben wurde. Platziert man nun ein kalibriertes Thermometer im Probenraum und versucht damit das VTI-Thermometer zu kalibrieren, besteht das Problem, dass beide Thermometer deutlich voneinander entfernt sind (siehe auch Abb. 3.3) und nicht gewährleistet ist, dass beide die gleiche Temperatur haben. Allerdings ist das auch gar nicht so wichtig, da es sich bei dem VTI-Thermometer ja um ein Regelthermometer handelt. Bei künftigen Messungen wird die Temperatur am Probenort ohnehin mit einem separaten Thermometer gemessen. Wichtig für eine gute Temperaturregelung ist vor allem, dass man eine Kurve mit hoher Punktdichte hat.

Daher wurde folgendermaßen vorgegangen: Der neue Messstab wurde zu ersten Testmessungen in das VTI eingesetzt. Bei diesen Messungen wurden zusätzlich zu den üblichen Daten die Widerstandswerte des VTI-Thermometers ausgelesen. Aus der Mittelung der Messungen mit steigender Temperatur (*up*-Messungen) und mit fallender Temperatur (*down*-Messungen) erhält man nun die gesuchten Wertepaare. So entstand eine neue Tabelle für den Regler mit insgesamt 183 Punkten. Neue und alte Tabelle sind in Abb. 3.5 dargestellt. Die Temperaturregelung funktioniert inzwischen zufriedenstellend.

3.6 Temperaturregelung mit dem VTI

Die Temperaturregelung des VTI wird durch einen Temperaturregler der Firma LAKE SHORE Modell 340 vorgenommen. Das entsprechende Blockschaltbild ist in Abb. 3.6 dargestellt. Das Gerät bietet prinzipiell die Möglichkeit, in unterschiedlichen Temperaturbereichen verschiedene *PID*-Parameter zur Temperatursteuerung vorzugeben. Es hat sich aber gezeigt, dass ein Parametersatz in Kombination mit der neuen Wertetabelle ausreicht. Es wurden folgende Parameter verwendet: $P = 50$, $I = 20$, $D = 0$ bei einer maximalen Heizleistung von 50 W. Allerdings kann man nicht den gesamten Temperaturbereich (1.8 K – 300 K) automatisch durchlaufen. Je nach Temperaturbereich muss man einige Ventileinstellungen verändern. Eine Unterteilung in zwei Bereiche ist sinnvoll,

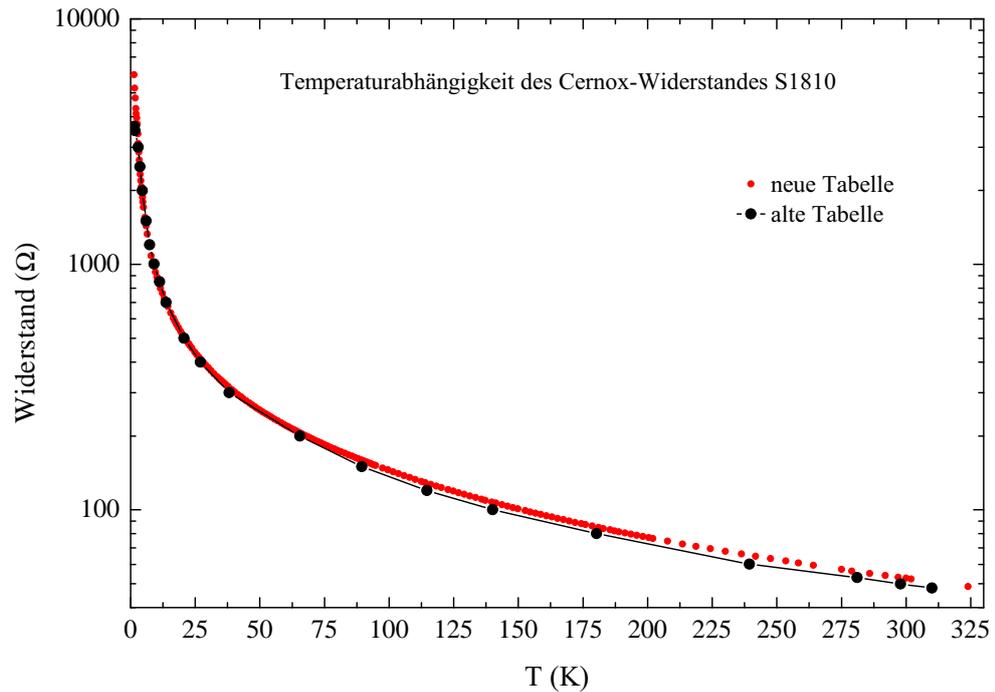


Abbildung 3.5: Temperaturabhängigkeit des Widerstandes des VTI-Thermometers (Cernox S1810). Die schwarzen Punkte stellen die Werte aus der mitgelieferten Kalibrier-tabelle dar, die roten Punkte sind die durch die eigenen Messungen erweiterten Punkte.

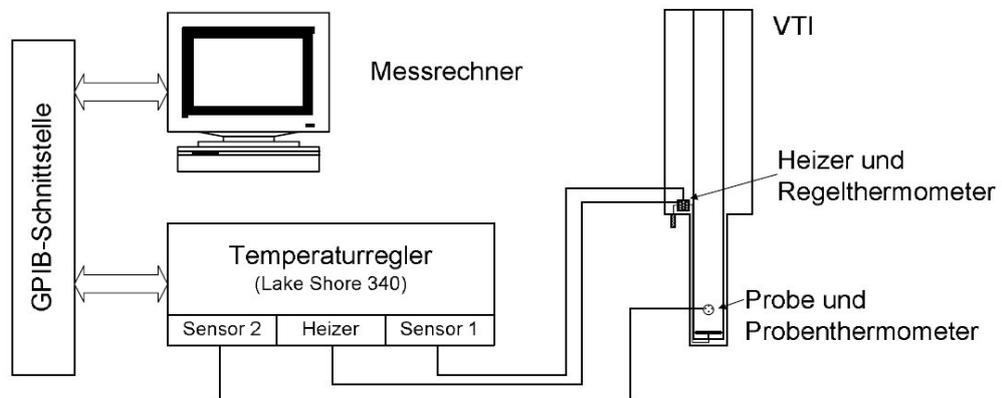


Abbildung 3.6: Blockschaftbild der Temperaturregelung (aus [16]).

wobei darauf zu achten ist einen möglichst großen Überlapp zwischen den Bereichen zu haben.

3.6.1 Hochtemperaturbereich

In dem Temperaturbereich zwischen 6 K und 300 K kann man, den Empfehlungen von C. Hanebeck in [16] folgend, bei Normaldruck im VTI messen. Das Nadelventil am VTI wird komplett geöffnet, das *Fast-flow*-Ventil wird geschlossen und mit dem *Fine-flow*-Ventil wird der Heliumgasdurchfluss eingestellt. Der Durchfluss wird an einem BROOKS-Kleindurchflussmesser abgelesen und auf einen *Floattravel* von ca. 95 mm bei 300 K eingestellt. Aufgrund der thermischen Ausdehnung des Nadelventils steigt dieser Wert beim Abkühlen auf 130 mm bei 40 K. Prinzipiell kann man mit dieser Einstellung bis zu Temperaturen von 4.2 K messen. Allerdings besteht bei automatisierten Messungen dann die Gefahr, dass der VTI mit flüssigem Helium vollläuft, welches beim Aufheizen erst wieder verdampft werden muss und dabei zu Sprüngen in den Temperaturrampen führt. Das wird durch eine untere Temperaturgrenze von 6 K vermieden.

3.6.2 Tieftemperaturbereich

Will man Messungen unterhalb von 4.2 K durchführen, so muss man die Ventileinstellungen ändern. Bei den Messungen in dieser Arbeit wurde dabei folgendermaßen vorgegangen: Zunächst stellt man die Temperatur des VTI auf 40 K ein. Dann öffnet man das *Fast-flow*-Ventil ganz. Nun dreht man das Nadelventil langsam zu und achtet dabei auf den Durchflussmesser und die Druckanzeige des VTI. Nach dem Öffnen des *Fast-flow*-Ventils befindet sich der Durchflussmesser am oberen Anschlag. Ziel der Regelung ist es, dass das Kügelchen im Durchflussmesser leichte Schwingungen um das Anzeigenmaximum vollführt. Der VTI-Druck ist dann bei etwa 15 mbar. Das Einstellen hat sehr vorsichtig zu erfolgen, da sich das Nadelventil nicht wieder kontinuierlich öffnen lässt. Fällt der Durchfluss unter den angegebenen Wert, ist die Kühlleistung des VTI zu gering. Das Nadelventil ist dann wieder komplett zu öffnen und die Regelung erneut zu starten. Mit diesen Einstellungen kann ein Temperaturminimum von 1.8 K erreicht werden und problemlos bis 100 K gemessen werden. Der Überlapp zwischen den beiden Bereichen ist mit über 90 K ausreichend groß.

3.7 Bestimmung des Zelleffektes

Wie bereits in Kapitel 3.1 beschrieben liegt dem Messprinzip die Übersetzung einer Längenänderung in eine Kapazitätsänderung zugrunde. Bei der Verwendung eines idealen Plattenkondensators ist Gleichung (3.1) sicherlich zutreffend. Allerdings stellt sie für eine reale Messzelle eine unzureichende Näherung dar. Insbesondere muss berücksichtigt werden, dass Probe und Messzelle stets die gleiche Temperatur besitzen. Bei einer Temperaturänderung wird nicht nur die thermische Ausdehnung der Probe, sondern gleichzeitig die der Zelle gemessen. Das nennt man den Zelleffekt. Eine detaillierte Diskussion zu den Vorgängen in der Zelle findet man in [17]. Prinzipiell könnte man die meisten der einzelnen Beiträge zum Zelleffekt ausrechnen, allerdings kommt man nicht umhin den tatsächlichen Zelleffekt zu messen. Dazu wurde bei der neuen Messzelle mit der Stellschraube eine Anfangskapazität von ca. 20 pF eingestellt und die Kapazität in Abhängigkeit der

Temperatur gemessen. Mit Gleichung (3.1) wurde die scheinbare Längenänderung Δl der Zelle berechnet. Mit der Formel

$$\alpha_{\text{Zelle}} = \frac{1}{l_0} \frac{\partial \Delta l_{\text{Zelle}}}{\partial T} \quad (3.2)$$

kann daraus der scheinbare thermische Ausdehnungskoeffizient der Zelle α bestimmt werden. Dabei ist l_0 eine Referenzlänge, die für die Zelleffektmessungen gleich 1 mm gesetzt wurde. Die Berechnung der Ableitung erfolgt hier durch stückweise Geradenanpassung mit Hilfe des Programms `TADMS_Auswertung`. Auf diese Art und Weise wurde der Zelleffekt α_{Zelle} im Hochtemperaturbereich (Abb. 3.7) und im Tieftemperaturbereich (Abb. 3.8) bestimmt.

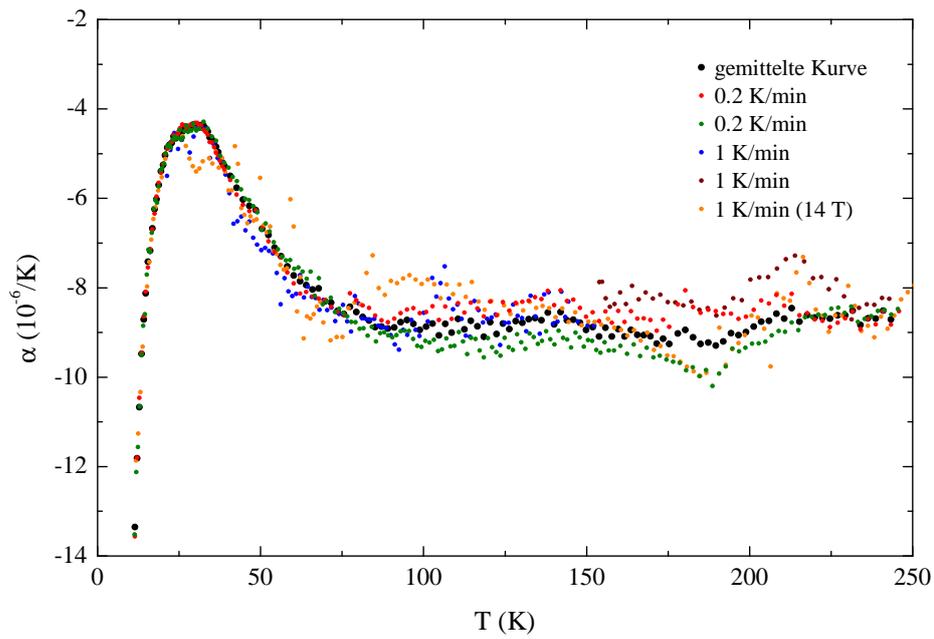
Der Zelleffekt ist über den gesamten Temperaturbereich negativ, d. h. der gemessene Ausdehnungskoeffizient einer Probe würde ohne Korrektur des Zelleffektes zu klein erscheinen. In beiden Temperaturbereichen sieht man, dass der Zelleffekt zu höheren Temperaturen hin einen konstanten Wert von $\alpha_{\text{Zelle}} \approx -8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ annimmt. Unterhalb von etwa 70 K fällt der Betrag von α_{Zelle} . Obwohl der qualitative Kurvenverlauf für beide Temperatureinstellungen übereinstimmt, sieht man hier doch deutliche quantitative Unterschiede. In der Hochtemperatureinstellung steigt der Ausdehnungskoeffizient mit fallender Temperatur bis auf einen Maximalwert von etwa $-4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ bei ca. 30 K und fällt danach wieder stark ab. In der Tieftemperatureinstellung wird das Maximum erst bei etwa 10 K erreicht und liegt mit ca. $-0.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ auch deutlich höher. Es ist also notwendig den Zelleffekt für die beiden Temperatureinstellungen gesondert zu bestimmen. Bei tiefen Temperaturen wird der Zelleffekt sehr stark negativ.

Eine systematische Abhängigkeit des Zelleffektes von der Rate der Temperaturdrift ist nicht zu erkennen. Auch ein Einfluss des Magnetfeldes auf den Zelleffekt ist nicht sichtbar, wie man an der in einem Magnetfeld von 14 T gemessenen Kurve sieht. Die einzelnen Kurven wurden daher gemittelt. Die Abweichungen der einzelnen Messungen von der gemittelten Kurve sind jeweils in den unteren Graphen der Abb. 3.7 und 3.8 dargestellt. Sie sind im Hochtemperaturbereich über den gesamten Temperaturbereich kleiner als $2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. In der Tieftemperatureinstellung ist die Abweichung oberhalb von 3.2 K sogar kleiner als $1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. In diesem Rahmen sind die Zelleffektmessungen also reproduzierbar und stellen akzeptable Werte dar.

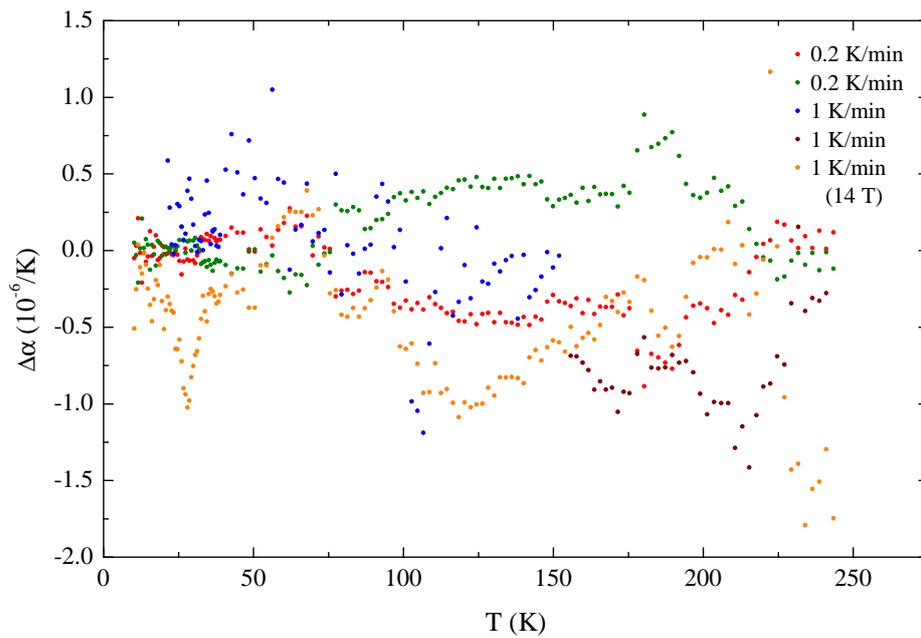
Oberhalb von etwa 250 K ist der Zelleffekt hingegen nicht reproduzierbar. In Abb. 3.9 sind beispielhaft zwei Kapazitätsmessungen bei hohen Temperaturen dargestellt. Beide Messungen wurden nacheinander unter identischen Bedingungen durchgeführt. Es ist deutlich zu erkennen, dass beide Kapazitätsmessungen bei Temperaturen über 250 K von ihrem vorher glatten Verlauf abweichen. Die Abweichungen sind unsystematisch und ihre Form ist nicht reproduzierbar. Der Grund für dieses Verhalten ist bisher noch völlig unklar. Es bedeutet jedoch für die Praxis, dass man mit der Apparatur keine Messungen oberhalb von 250 K durchführen kann.

Um zu verstehen was bei den Zelleffektmessungen vor sich geht, wird von folgenden Überlegungen ausgegangen: Die Zelle besteht, bis auf die Saphirplättchen und die Kupfer-Beryllium-Federn, komplett aus Kupfer. Bei der verwendeten Zelle handelt es sich um eine Relativmesszelle, d. h. man misst immer die thermische Ausdehnung einer

3.7 Bestimmung des Zelleffektes

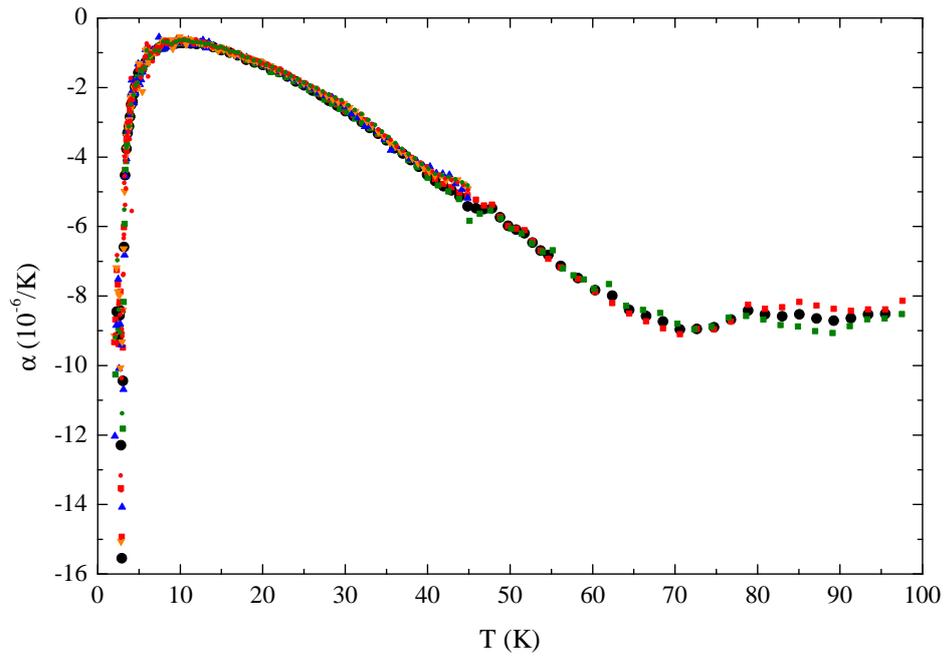


(a) Thermischer Ausdehnungskoeffizient der Zelle (auf 1 mm normiert).

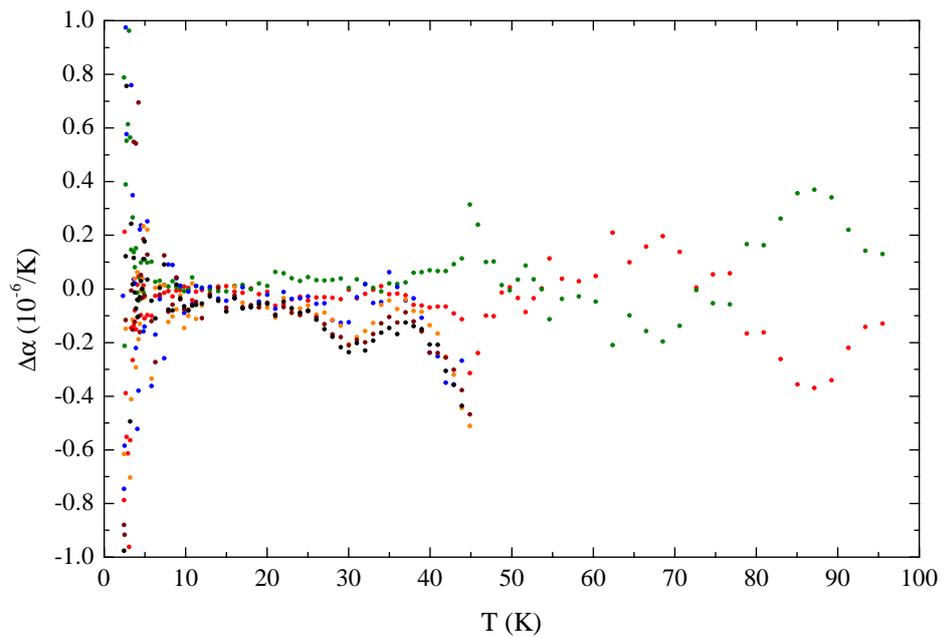


(b) Abweichung von der mittleren Kurve.

Abbildung 3.7: Zelleffektmessungen im Hochtemperaturbereich.



(a) Thermischer Ausdehnungskoeffizient der Zelle (auf 1 mm normiert).



(b) Abweichung von der mittleren Kurve.

Abbildung 3.8: Zelleffektmessungen im Tieftemperaturbereich.

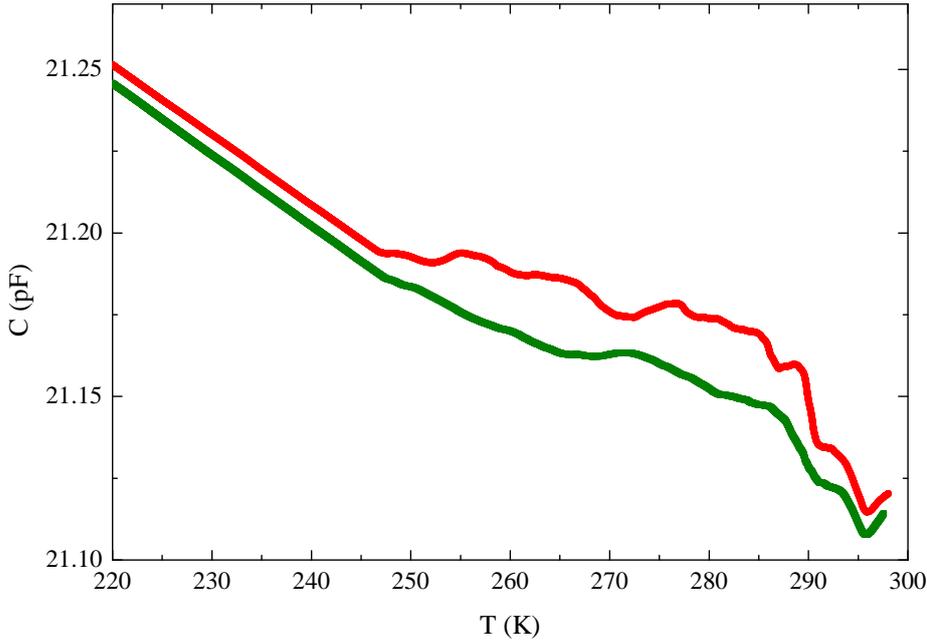


Abbildung 3.9: Kapazitätsmessung oberhalb von 220 K.

Probe relativ zur Ausdehnung des Kupferrahmens. Misst man die thermische Ausdehnung ohne Probe, wie in den Zelleffektmessungen, so sollten sich die Längenänderung des Rahmens und die der Stellschraube kompensieren. Der Zelleffekt beruht also im Wesentlichen auf der Änderung des Plattenradius und einer Verzerrung der Geometrie des Dilatometers. Wird nun eine Probe der Länge l_{Probe} eingebaut, so ergibt sich die Längenänderung der Probe zu

$$\Delta l_{\text{Probe}} = \Delta l_{\text{mess}} - \Delta l_{\text{Zelle}} + \Delta l_{\text{Cu}}, \quad (3.3)$$

wobei Δl_{Cu} die Längenänderung des Kupferrahmens ist. Durch Ableitung nach T und Division durch l_{Probe} erhält man

$$\frac{1}{l_{\text{Probe}}} \frac{\partial \Delta l_{\text{Probe}}}{\partial T} = \frac{1}{l_{\text{Probe}}} \frac{\partial \Delta l_{\text{mess}}}{\partial T} - \frac{1}{l_{\text{Probe}}} \frac{\partial \Delta l_{\text{Zelle}}}{\partial T} + \frac{1}{l_{\text{Probe}}} \frac{\partial \Delta l_{\text{Cu}}}{\partial T}. \quad (3.4)$$

Für den thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Probe erhält man also insgesamt mit Gl. (3.2)

$$\alpha_{\text{Probe}} = \alpha_{\text{mess}} - \frac{l_0}{l_{\text{Probe}}} \alpha_{\text{Zelle}} + \alpha_{\text{Cu}}. \quad (3.5)$$

Die Werte des Ausdehnungskoeffizienten von Kupfer stammen von F. R. Kroeger und C. A. Swenson [18]. Für die Angabe von $\Delta l/l_0$ können diese Daten integriert werden und man erhält

$$\frac{\Delta l}{l_0} = \int \alpha_{\text{Probe}}(T) dT. \quad (3.6)$$

Der Vorteil dieser Methode gegenüber der Verwendung der direkt berechneten Werte für $\Delta l/l_0$ besteht darin, dass der Einfluss von Glichs¹ auf die Messung eliminiert wird.

In Abb. 3.10 (a) ist der Einfluss der einzelnen Auswerteschritte auf eine Messung der thermischen Ausdehnung von YbAgMg dargestellt. Eine detaillierte Diskussion zur Messung ist in Kapitel 4 zu finden. Durch die rote Kurve ist der scheinbare thermische Ausdehnungskoeffizient dargestellt, wie er aus den gemessenen Daten mit Gl. (3.1) und Gl. (3.2) berechnet wurde. In der grünen Kurve wurde von diesen Werten der auf die Probenlänge normierte Zelleffekt abgezogen. Schließlich wurden für die blaue Kurve die Literaturwerte für α_{Cu} hinzuaddiert, so dass man insgesamt den tatsächlichen Ausdehnungskoeffizienten der Probe erhält.

Bei tiefen Temperaturen erkennt man an der unkorrigierten Kurve deutlich einen starken negativen Ausdehnungskoeffizienten. Dieser ist offenbar komplett auf den Zelleffekt zurückzuführen, da er in der blauen Kurve nicht mehr auftritt. Dies deckt sich auch mit den Beobachtungen in Abb. 3.7. Im weiteren Temperaturverlauf ist der scheinbare Ausdehnungskoeffizient in etwa gleich Null. Durch die Zelleffektkorrektur wird die Kurve allerdings deutlich angehoben und schwankt um einen Wert von etwa $7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Erst durch Addition der Kupferwerte erhält man den tatsächlichen Verlauf der Kurve.

Um den Einfluss der Korrekturen in der Tieftemperatureinstellung zu veranschaulichen, ist eine Messung an GdAuMg in Abb. 3.10 (b) dargestellt. Es ist besonders auffällig, dass bei tiefen Temperaturen ($< 20 \text{ K}$) die Zelleffektkorrektur bei weitem nicht so groß ist, wie in der Hochtemperatureinstellung. Bei höheren Temperaturen unterscheidet sich der Einfluss der Korrekturen allerdings nicht von dem in der Hochtemperatureinstellung.

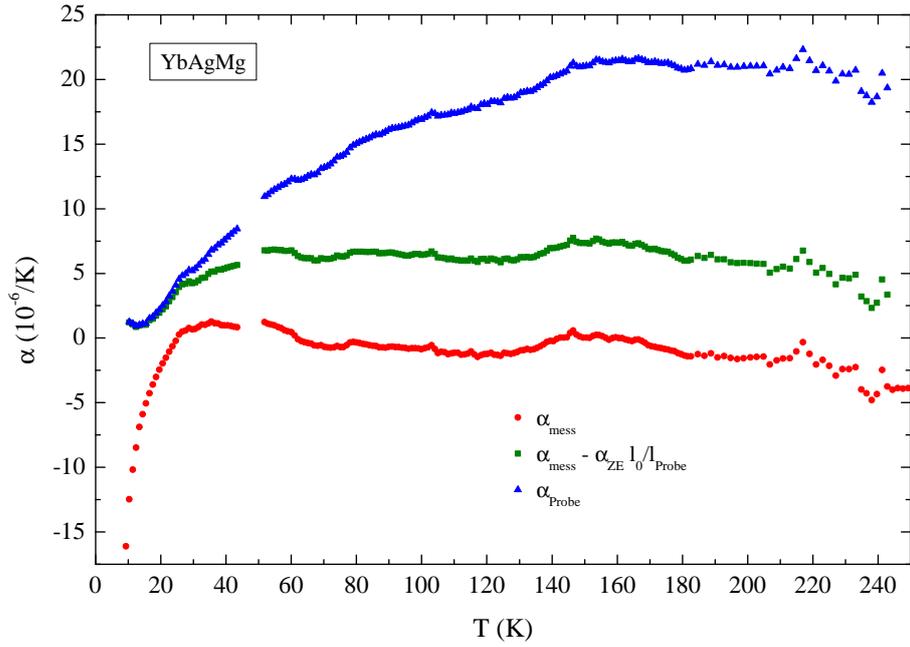
3.8 Testmessungen

Um die tatsächliche Leistungsfähigkeit des neu aufgebauten Dilatometers beurteilen zu können, muss man die darin durchgeführten Messungen mit Messungen in einer bewährten Apparatur vergleichen. Am Institut existieren drei weitere Dilatometer.

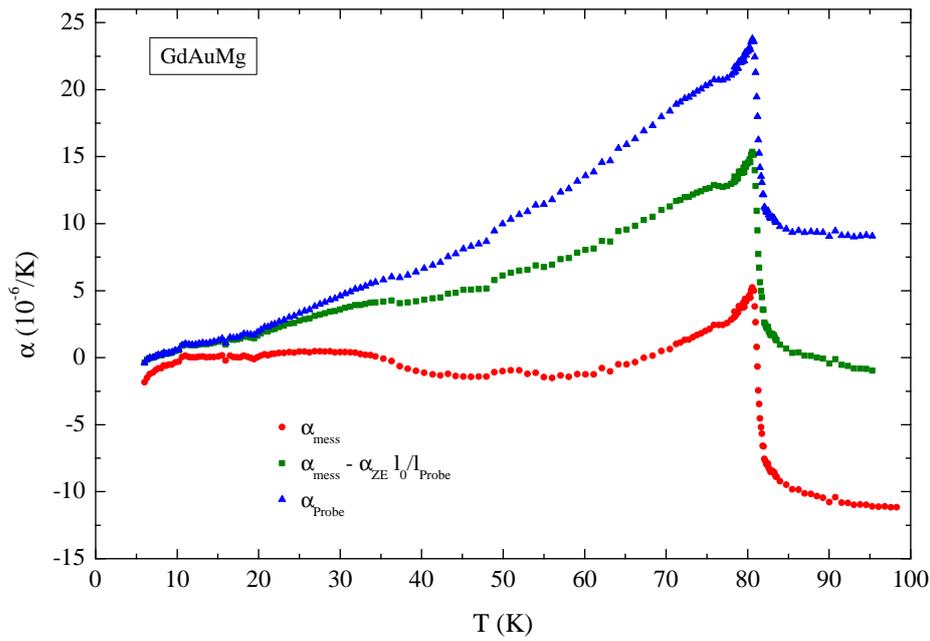
Das neueste dieser Dilatometer ist von O. Heyer 2005 während seiner Diplomarbeit [13] aufgebaut worden. Es hat zwar einen nahezu identischen Aufbau wie das in dieser Arbeit vorgestellte Dilatometer, allerdings ist es damit nicht möglich die thermische Ausdehnung oberhalb von 60 K zu messen, da es in einen ³He-Verdampfereinsatz (Heliox) eingebaut ist. Ferner ist die Temperatursteuerung oberhalb von 20 K zu ungenau, um sinnvolle Aussagen über die thermische Ausdehnung machen zu können. Daher ist dieses Dilatometer nicht für Vergleichsmessungen geeignet.

Das von T. Auweiler 1995 im Rahmen seiner Dissertation [19] aufgebaute Dilatometer wird zwar im Institut sehr häufig für qualitative Messungen genutzt [20–22], es hat sich aber gezeigt, dass der Zelleffekt bei dieser Zelle nicht reproduzierbar ist. Somit kann man mit diesem Aufbau keine quantitativen Aussagen treffen. Gerade in diesem Bereich sollen die Stärken des neuen Dilatometers liegen.

¹Glichs sind sprunghafte Änderungen des Plattenabstandes, die manchmal auftreten und nicht auf Änderungen der Probenlänge zurückzuführen sind. Sie haben ihre Ursache in Erschütterungen oder ruckartigem Lösen von Verspannungen in der Messzelle.



(a) Messungen an YbAgMg in der Hochtemperatureinstellung.



(b) Messungen an GdAuMg in der Tieftemperatureinstellung.

Abbildung 3.10: Einfluss der einzelnen Auswerteschritte auf eine Messung der thermischen Ausdehnung.

Das 1977 von R. Pott [23] aufgebaute und später von R. Schefzyk [24] und H. Weiss [25] weiterentwickelte Nullfelddilatometer liefert seit Jahren sehr zuverlässige Messungen der thermischen Ausdehnung, hat aber den Nachteil, dass man in ihm keine Messungen mit Magnetfeld durchführen kann. Ferner ist der Zelleffekt dieses Dilatometers oberhalb von ca. 160 K nicht reproduzierbar. Als Vergleichsdilatometer ist dieser Aufbau am Besten geeignet. Daher wurden die im neuen VTI-Dilatometer durchgeführten Nullfeldmessungen in der Nullfeldanlage wiederholt und miteinander verglichen. Die Ergebnisse sind in den Abb. 3.11 – 3.16 dargestellt. Eine detaillierte Beschreibung der physikalischen Vorgänge in den Proben ist in Kapitel 4 zu finden. Alle gezeigten Messungen im VTI-Dilatometer sind *up*-Messungen mit einer Temperaturdrift von 0.2 K/min. Die Messungen in der Nullfeldanlage sind ebenfalls *up*-Messungen, allerdings ist es hier nicht möglich die Temperatur mit einer konstanten Rate zu steigern. Die Probe wird in der Messzelle auf Heliumtemperatur abgekühlt um dann mit unregelmäßiger, aber langsamer und kontinuierlicher Aufwärmrate wieder auf Raumtemperatur zurückzukehren. Dieser Aufwärmvorgang dauert etwa 3 Tage.

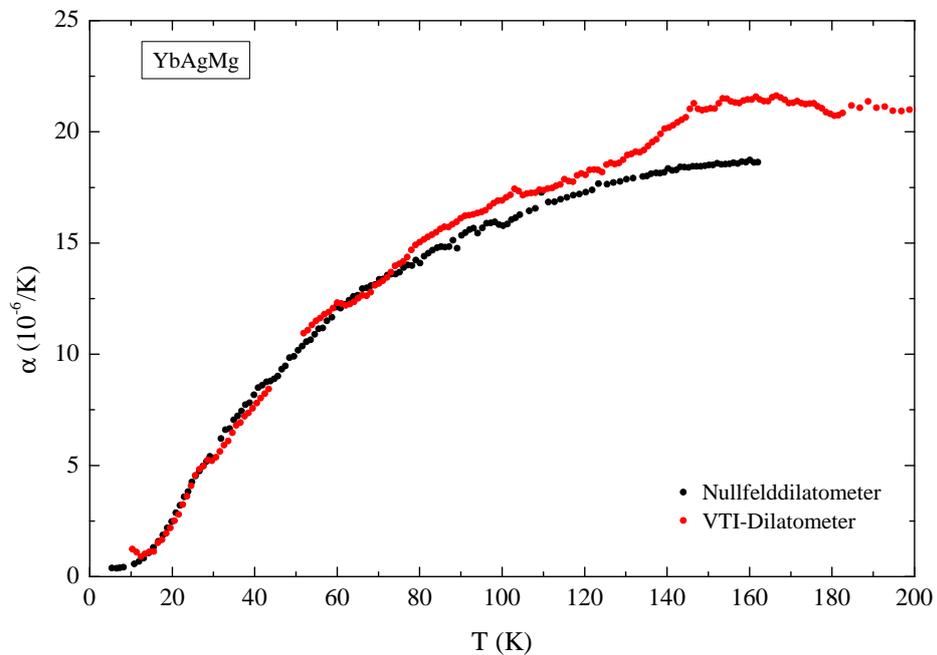


Abbildung 3.11: Vergleich der Messungen zur thermischen Ausdehnung von YbAgMg.

In Abb. 3.11 sind die beiden Messungen des thermischen Ausdehnungskoeffizienten ohne Magnetfeld an YbAgMg dargestellt. Die rote Kurve der VTI-Messung entspricht der blauen Kurve in Abb. 3.10 (a) und wurde in der in Abschnitt 3.6.1 beschriebenen Hochtemperatureinstellung gemessen. Bei tiefen Temperaturen erkennt man eine ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen den beiden Messungen. Ab einer Temperatur von etwa 80 K beginnen die Kurven allerdings etwas auseinander zu laufen. Dabei liegen die Werte der VTI-Kurve immer etwas höher als die des Nullfelddilatometers. Bei 100 K

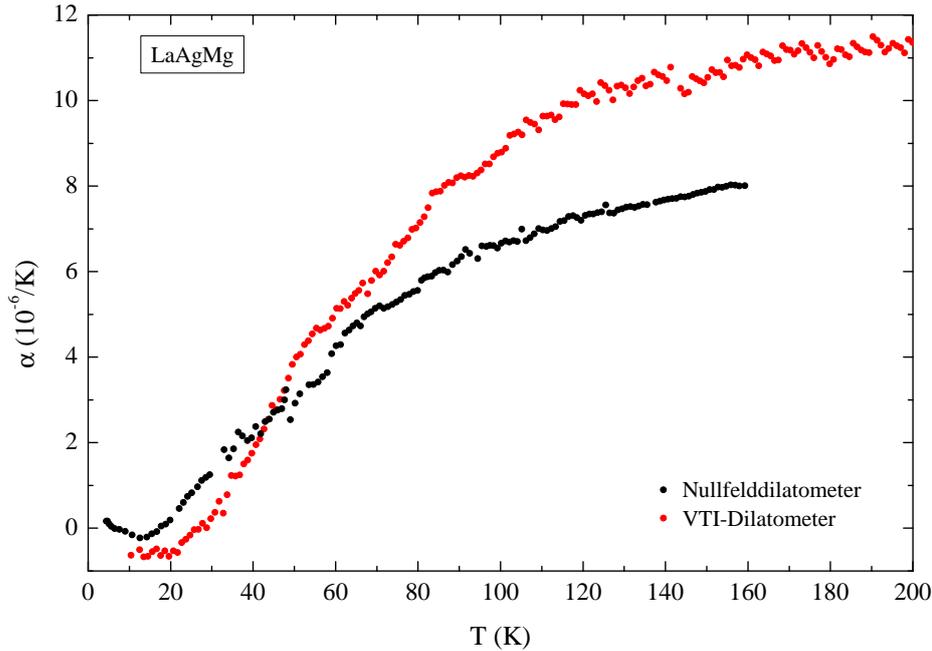


Abbildung 3.12: Vergleich der Messungen zur thermischen Ausdehnung von LaAgMg.

beträgt die Abweichung etwa $1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ und steigt dann bis 160 K auf $2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ an. Bei etwa 150 K erkennt man eine kleine Anomalie. Die Kurve springt dort um etwa $2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Da es sich bei YbAgMg um eine paramagnetische Verbindung handelt, kann es sich dabei nicht um einen Phasenübergang handeln, sondern muss ein Artefakt der Messzelle sein.

Die in Abb. 3.12 dargestellten Vergleichsmessungen an LaAgMg wurden ebenfalls in der Hochtemperatureinstellung vorgenommen und bestätigen im Wesentlichen die Beobachtungen der YbAgMg-Messungen. Die Abweichung bei 160 K beträgt etwa $2.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Unterhalb von 40 K liegen die Werte der VTI-Dilatometers etwa $0.7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ unterhalb der des Nullfelddilatometers. Beachtet man, dass bei der Berechnung der VTI-Kurve zur Zelleffektkorrektur die gemittelte Zelleffektkurve abgezogen wurde und diese von den einzelnen Kurven eine Abweichung von bis zu $2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ hat (siehe Abb. 3.7), so sind diese Abweichungen durchaus verständlich.

Es ist allerdings bemerkenswert, dass die VTI-Kurve bei höheren Temperaturen immer oberhalb der Vergleichskurve liegt. Dieser Umstand weist darauf hin, dass die Zelleffektkorrektur in diesem Bereich nicht ganz korrekt ist, bzw. sich der Zelleffekt nach dem Durchfahren mehrerer Temperaturzyklen leicht geändert hat. Ein ähnliches Verhalten ist auch von der Heliox-Messzelle [13] bekannt. Um sicher zu gehen, dass man hier nicht einen systematischen Fehler begeht, sollte man die Zelleffektmessung wiederholen. Allerdings sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass die hier beschriebene Abweichung nicht sehr groß ist.

Die in Abb. 3.13 gezeigte Messung an GdAgMg ist, wie die zuvor gezeigten Messun-

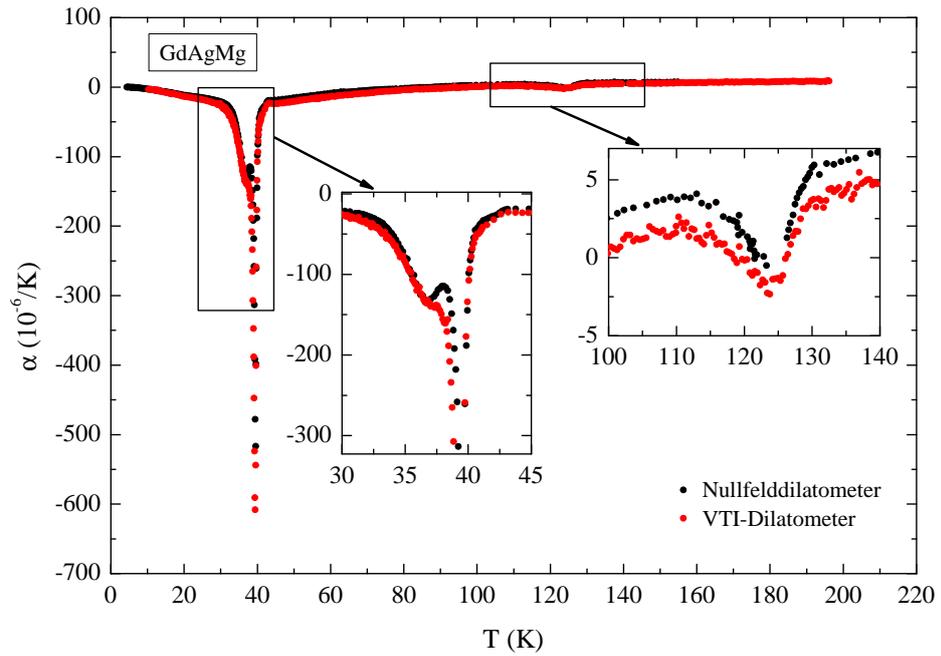


Abbildung 3.13: Vergleich der Messungen zur thermischen Ausdehnung von GdAgMg.

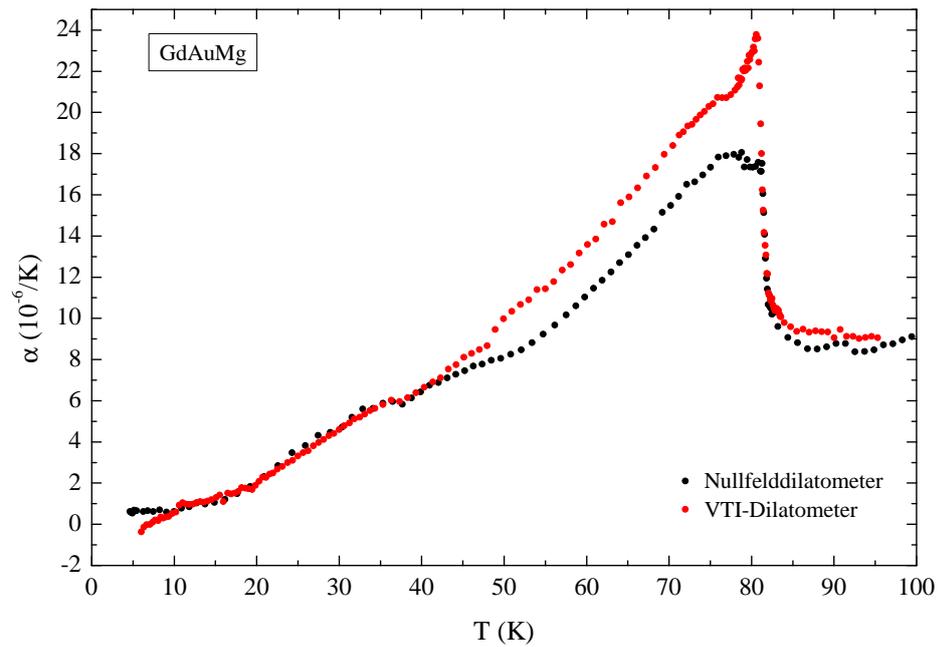


Abbildung 3.14: Vergleich der Messungen zur thermischen Ausdehnung von GdAuMg.

gen, in der Hochtemperatureinstellung durchgeführt worden. Die Messung wird dominiert durch einen starken Sprung in der thermischen Ausdehnung bei etwa 39 K. Die Lage dieses Sprungtemperatur ist in beiden Graphen gleich. Zum besseren Vergleich der beiden Kurven wurden zwei Bereich vergrößert dargestellt. Bei tiefen Temperaturen stimmt der Verlauf beider Kurven wieder gut überein. Die Sprunghöhe wird mit dem VTI-Dilatometer etwa um $100 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ zu groß bestimmt, was bei der Gesamthöhe der Anomalie jedoch eine vergleichsweise geringe Abweichung darstellt. In der linken Vergrößerung erkennt man in der Nullfeldmessung eine Doppelstruktur der Anomalie. Diese kann mit dem VTI-Dilatometer nicht aufgelöst werden und tritt nur als kleine Schulter an der Tieftemperaturflanke der Anomalie auf. Bei etwa 125 K tritt eine weitere Anomalie auf, die in beiden Messungen deutlich zu erkennen ist. Im Bereich zwischen den beiden Anomalien liegt die VTI-Kurve etwa $2 \text{ bis } 5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ unterhalb der Vergleichskurve.

In Abb. 3.14 sind die Messungen einer Probe GdAuMg dargestellt, die in der Tieftemperatureinstellung (siehe auch Abschnitt 3.6.1) durchgeführt wurden. Zunächst fällt bei diesen Kurven auf, dass der Sprung im thermischen Ausdehnungskoeffizienten in beiden Messungen sehr gut aufgelöst werden kann. Die Sprungtemperatur ist ebenfalls sehr gut zu identifizieren und bei beiden Messungen gleich, nämlich etwa 81 K. Dies spricht für eine gute Kalibrierung des Proben-thermometers. Auch hier erkennt man eine hervorragende Übereinstimmung der beiden Kurven im Tieftemperaturbereich. Ab etwa 42 K laufen die Kurven allerdings wieder auseinander, so dass bei etwa 70 K die VTI-Messung $3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ über der Nullfeldmessung liegt, bei der Sprungtemperatur sogar $6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Nach dem Sprung liegen die Kurven wieder gut aufeinander.

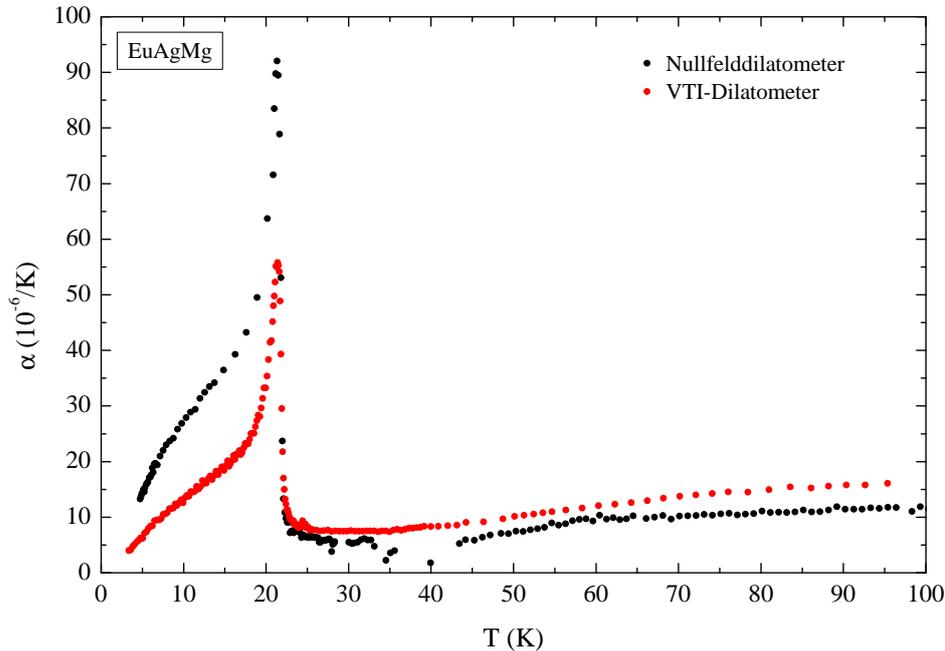


Abbildung 3.15: Vergleich der Messungen zur thermischen Ausdehnung von EuAgMg.

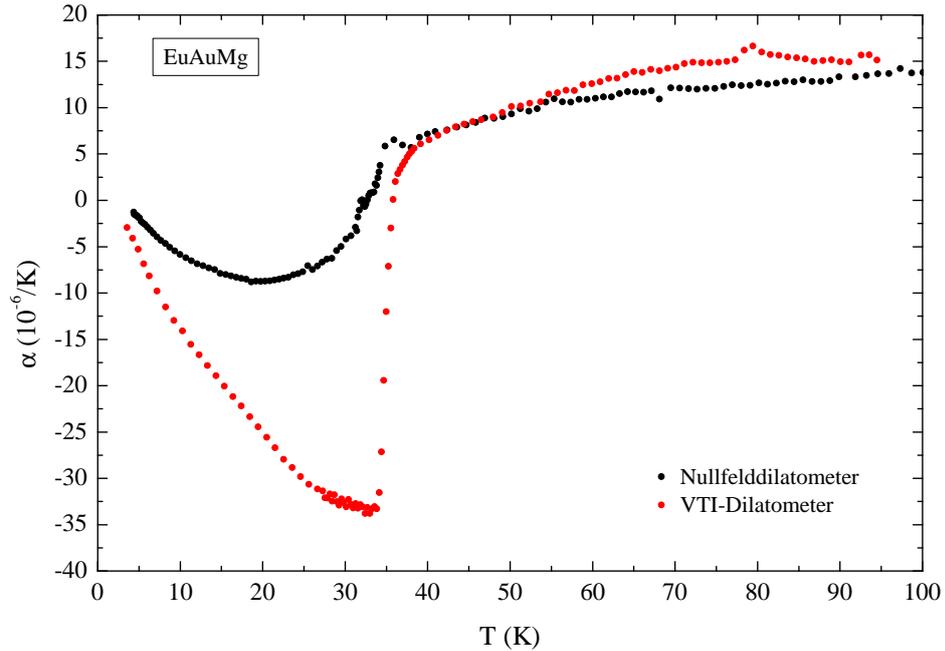


Abbildung 3.16: Vergleich der Messungen zur thermischen Ausdehnung von EuAuMg.

Die in den Abb. 3.15 und 3.16 dargestellten Vergleiche der Europiumverbindungen weisen deutlich stärkere Abweichungen auf als es bei den anderen Messungen der Fall ist. Insbesondere bei Temperaturen unterhalb von 40 K, bei denen die Vergleichskurven der anderen Verbindungen sehr gut übereinstimmen, unterscheiden sich die Messungen im Nullfelddilatometer und im VTI-Dilatometer stark. Beide VTI-Messungen sind wieder in der Tieftemperatureinstellung durchgeführt worden.

Bei den EuAgMg-Messungen in Abb. 3.15 sieht man, dass die Kurven qualitativ im Wesentlichen übereinstimmen. Mit steigender Temperatur wächst auch der thermische Ausdehnungskoeffizient gleichmäßig bis etwa 18 K. Dann steigt die Kurve stark an bis zur Sprungtemperatur bei 21 K. Allerdings sind die Werte der im Nullfelddilatometer gemessene Kurve in diesem Bereich etwa doppelt so groß wie die Vergleichswerte. Der Grund für dieses Verhalten ist bisher noch ungeklärt. Es ist aber unwahrscheinlich, dass es sich hierbei um Fehler in der Zelleffektkorrektur handelt. Bei höheren Temperaturen liegt die VTI-Kurve wieder etwa $4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ über der anderen.

Die in Abb. 3.16 dargestellten Messungen an EuAuMg weisen bei Temperaturen unterhalb von 40 K einen stark voneinander abweichenden Kurvenverlauf auf. Die mit dem Nullfelddilatometer aufgenommene Messung fällt zunächst bis zu einem Minimum von etwa $-9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ bei 18.5 K und steigt dann wieder kontinuierlich bis zu einem Wert von $6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ bei 35 K an. Dann macht die Kurve einen Knick und verläuft viel flacher weiter. Dieser Kurvenverlauf ist ausgesprochen ungewöhnlich für einen ferromagnetischen Phasenübergang, um den es sich hierbei handelt. Viel typischer ist der Verlauf der VTI-Kurve: Zunächst fällt α stark ab, bis zu einem Wert von $-33 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ bei

34 K, und steigt dann sprunghaft auf etwa $6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ an. Jenseits der Sprungtemperatur verlaufen die beiden Kurven sehr ähnlich, wobei die VTI-Kurve etwa $3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ oberhalb der Vergleichskurve liegt. Der Grund für dieses sehr unterschiedliche Verhalten ist nicht klar.

3.9 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurde ein neuer Messstab konstruiert und in Betrieb genommen, der die apparative Ausstattung des Instituts zur Messung der thermischen Ausdehnung sinnvoll erweitert. Es ist hiermit nun möglich Messungen mit angelegtem Magnetfeld bei Temperaturen bis etwa 250 K durchzuführen, wobei die Stärken des Gerätes eindeutig im Temperaturbereich oberhalb von 10 K liegen. Somit ist es eine hervorragende Ergänzung zum Heliox-Dilatometer.

Zur Detektion von Phasenübergängen ist der Aufbau hervorragend geeignet, was auch an der sehr guten Kalibrierung des eingebauten Thermometers liegt. Der Vergleich mit dem bewährten Nullfelddilatometer zeigt, dass die Kurvenverläufe qualitativ überwiegend gut wiedergegeben werden. Es gibt allerdings auch Unterschiede, wobei die Abweichungen bei höheren Temperaturen eher unproblematisch erscheinen und durch eine neue Bestimmung des Zelleffektes wahrscheinlich behoben werden können. Die Ursache der Abweichungen in Abb. 3.16 und Abb. 3.16 ist aber zur Zeit noch unklar.

Kapitel 3 Aufbau des neuen Messstabes

Kapitel 4

Messungen an intermetallischen Seltenerdverbindungen

4.1 Eigenschaften der untersuchten Verbindungen

Bei den in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen handelt es sich um die ternären intermetallischen Seltenerdverbindungen der Zusammensetzung $RETMg$ mit $RE = Gd, Eu, La, Yb$ und $T = Ag, Au$ und $GdAuIn$. Die verwendeten Proben wurden in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. R. Pöttgen am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Münster präpariert [26–34].

Die Verbindungen mit den dreiwertigen Seltenerden Gd und La kristallisieren in der hexagonalen $ZrNiAl$ -Struktur, die in Abb. 4.1 dargestellt ist. In einer Elementarzelle befinden sich hierbei drei Formeleinheiten. Die restlichen Verbindungen mit den zweiwertigen Seltenerden Eu und Yb kristallisieren hingegen in der orthorhombischen $TiNiSi$ -Struktur (siehe dazu Abb. 4.2), mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle.

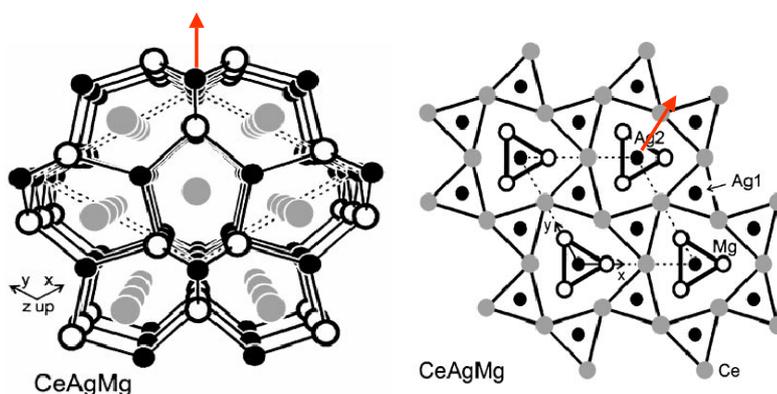


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der $ZrNiAl$ -Struktur (aus [29]).

Die Vielfalt der auftretenden magnetischen Phasen lassen diese intermetallischen Verbindungen zu einem interessanten Gegenstand aktueller Forschung werden [35, 36]. So handelt es sich bei den Europiumverbindungen [30] und $GdAgMg$ [32] um Ferromagneten, bei $GdAuMg$ [34] und $GdAuIn$ [26] hingegen um Antiferromagneten und bei den Ytterbium- und Lanthanverbindungen um Paramagneten [30, 31]. Die entsprechenden Übergangstemperaturen sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst.

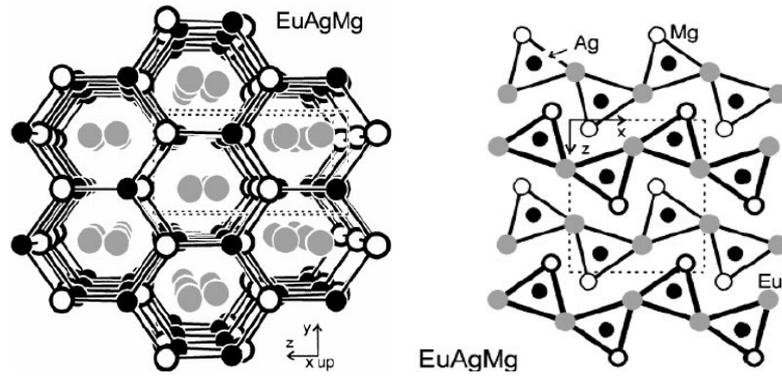


Abbildung 4.2: Schematische Darstellung der TiNiSi-Struktur (aus [29]).

Die bisher am Institut durchgeführten elektrischen, magnetischen und kalorischen Messungen [37, 38] führten zu folgenden Ergebnissen: Der spezifische Widerstand variiert zwischen den einzelnen Verbindungen um bis zu drei Größenordnungen, es handelt sich aber immer um Metalle. Bei den ferromagnetischen Verbindungen findet man einen großen negativen Magnetwiderstand in der Nähe der Curie-Temperatur, der in Magnetfeldern unterhalb von 5 T bis zu $-5\%/T$ beträgt, wohingegen der Magnetwiderstand in den Antiferromagneten mit bis zu $-0.2\%/T$ wesentlich geringer ist.

Magnetisierungsmessungen bestätigen Pauli-Paramagnetismus für die Ytterbium- und Lanthanverbindungen und Curie-Weiss-Verhalten oberhalb der Ordnungstemperaturen für die Gadolinium- und Europiumverbindungen. Bei den Europiumverbindungen und GdAgMg handelt es sich um weiche Ferromagneten, während GdAuMg und GdAuIn

Tabelle 4.1: Übergangstemperaturen der intermetallischen Seltenerdverbindungen

Verbindung	Magnetismus	Übergangstemperatur (K)
EuAgMg	Ferromagnet	22
EuAuMg	Ferromagnet	35
GdAgMg	Ferromagnet	39 ^a
GdAuMg	Antiferromagnet	81
GdAuIn	Antiferromagnet	13
LaAgMg	Paramagnet	
LaAuMg	Paramagnet	
YbAgMg	Paramagnet	
YbAuMg	Paramagnet	

^a Laut [35] findet man einen weiteren Übergang bei 125 K.

unterhalb der Néel-Temperatur antiferromagnetisch ordnen.

Die Widerstands- und Magnetisierungsmessungen werden im Wesentlichen durch ausgeprägte Anomalien im Verlauf der spezifischen Wärme bestätigt. Zusätzlich wurde eine weitere Anomalie in GdAgMg bei ca. 125 K entdeckt. Durch eine Analyse der relativen Entropieänderung konnte gezeigt werden, dass die magnetischen Übergänge durch die lokalisierten $S = 7/2$ -Momente der halbgefüllten 4f-Schalen des Eu^{2+} und Gd^{3+} verursacht werden.

Die elektronische Struktur der Verbindungen wurde mittels Photoelektronenspektroskopie und LDA/LDA+U Bandstrukturrechnungen untersucht [36]. Die Zustände in der Umgebung des Fermi-Niveaus sind durch ein breites, sp-artiges Band, das aus den Ag s-, Au/Ag sp- und den RE spd-Zuständen besteht gegeben. Der Beitrag der RE 4f-Zustände ist vernachlässigbar. Die Au und Ag d-Bänder sind so schmal, dass man sich die Edelmetalle als Verunreinigungen vorstellen kann, die in ein sp-Metall mit geringer Dichte eingebettet sind.

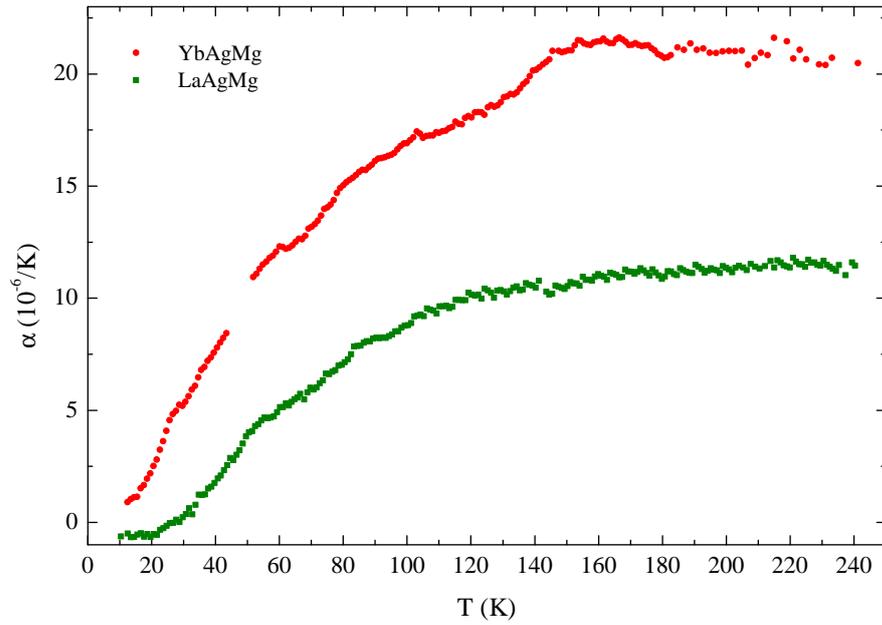
4.2 Messung der thermischen Ausdehnung

Zur weiteren Charakterisierung der Verbindungen wurde ihre thermische Ausdehnung bestimmt. Dazu kam das in Kapitel 3 beschriebene VTI-Dilatometer zum Einsatz. Da es sich bei den vorliegenden Proben um Polykristalle handelt, konnten keine richtungsabhängigen Untersuchungen durchgeführt werden. Es wird davon ausgegangen, dass sich in dem Polykristall keine Vorzugsrichtung ausgebildet hat und dass so die thermische Ausdehnung gemittelt über alle Kristallrichtungen gemessen wird. Falls nicht anders vermerkt, handelt es sich bei den in diesem Kapitel gezeigten Messungen um *up*-Messungen, die mit einer Temperaturdrift von 0.2 K/min durchgeführt wurden. Bei den Messungen mit Magnetfeld wurde die thermische Ausdehnung parallel zur Magnetfeldrichtung gemessen.

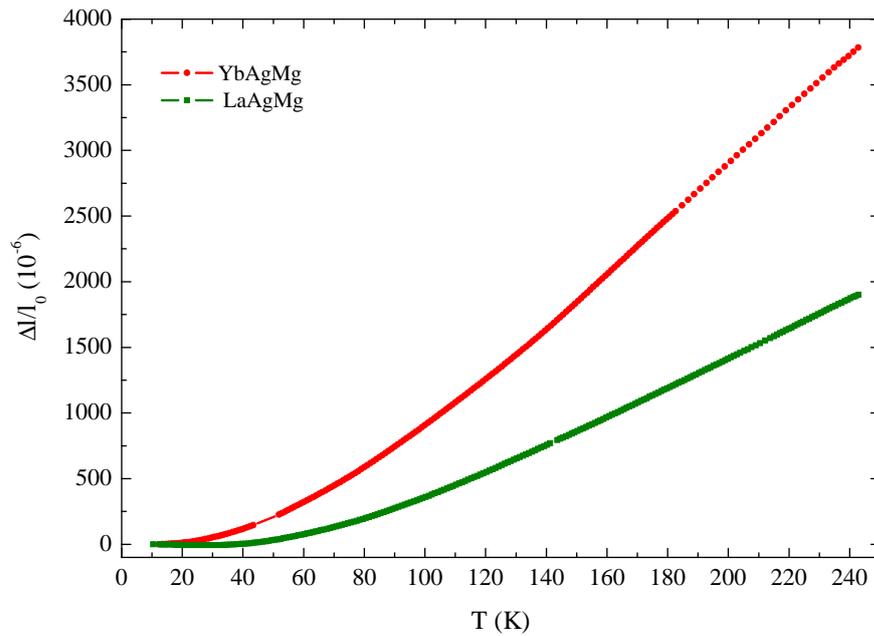
4.2.1 Paramagneten

In Abb. 4.3 (a) ist der thermische Ausdehnungskoeffizient α der paramagnetischen Verbindungen YbAgMg und LaAgMg dargestellt. Die Einbaulängen wurden jeweils bei Raumtemperatur mit einem Schichtdickenmesser bestimmt. Diese Messungen ergaben $l_{\text{YbAgMg}} = 1.22 \text{ mm}$ und $l_{\text{LaAgMg}} = 1.40 \text{ mm}$. Man erkennt, dass die Yb-Kurve gleichmäßig ansteigt und ab einer Temperatur von etwa 150 K in einen konstanten Wert von $\alpha \simeq 21 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ übergeht. Zwischen 42 und 52 K wurden von der Messbrücke aufgrund eines internen Fehlers keine Werte aufgenommen. Das hatte allerdings keinen Einfluss auf die weitere Messung. Die anfängliche Steigung der La-Kurve ist deutlich flacher. Sie nimmt einen Wert von $\alpha \simeq 11.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ an. In beiden Kurven sind keinerlei Anomalien zu erkennen, wie man es bei Substanzen ohne Phasenübergang erwartet.

Die zugehörigen relativen Längenänderungen erhält man durch die Integration $\Delta l/l_0 = \int \alpha(T) dT$. Die so ermittelten Werte sind in Abb. 4.3 (b) zu finden. Es ist klar zu erkennen, dass die relative Längenänderung der Yb-Verbindung deutlich größer ist als die der La-Verbindung. Die YbAgMg-Kurve steigt stetig und monoton bis zu einem Wert von



(a) Thermischer Ausdehnungskoeffizient.



(b) Relative Längenänderung.

Abbildung 4.3: Thermischer Ausdehnungskoeffizient und relative Längenänderung der paramagnetischen Verbindungen YbAgMg und LaAgMg.

0.37 % bei etwa 240 K. Die Probe dehnt sich also über den gesamten gemessenen Temperaturbereich aus. Die LaAgMg-Probe ändert ihre Länge deutlich schwächer mit der Temperatur. Erst ab etwa 40 K erkennt man eine signifikante Zunahme der Probenlänge. Mit steigender Temperatur wächst diese Kurve ebenfalls stetig und monoton. Bei 240 K hat sie einen Wert von 0.18 % erreicht.

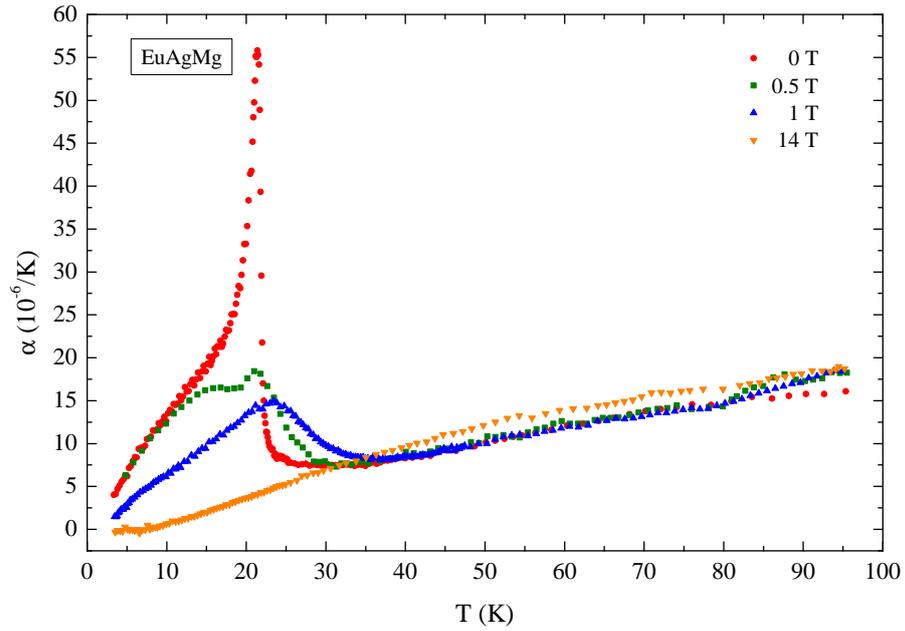
4.2.2 Ferromagneten

Die EuAgMg-Probe hat eine Einbaulänge von $l_{\text{EuAgMg}} = 1 \text{ mm}$. Die Messungen ihres thermischen Ausdehnungskoeffizienten in verschiedenen Magnetfeldern sind in der Abb. 4.4 (a) dargestellt. Der thermische Ausdehnungskoeffizient ist in allen vier Kurven durchweg positiv. Die 0 T-Kurve hat bei einer Temperatur von 3.3 K einen α -Wert von $4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ und steigt dann kontinuierlich mit einer starken Aufwärtskrümmung an bis auf $\alpha_{\text{max}}(H = 0 \text{ T}) \simeq 55.8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ bei 21.4 K. Dann fällt die Kurve sprunghaft auf einen lokalen Minimalwert von $\alpha \simeq 7.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ bei 27 K und steigt mit wachsender Temperatur nur noch schwach an. Bei 95 K nimmt α einen Wert von etwa $16 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ an. Die steilste Stelle der Hochtemperaturflanke der Anomalie liegt bei 21.8 K und stimmt gut mit der in [37] aus Suszeptibilitätsmessungen abgeleiteten Übergangstemperatur des ferromagnetischen Phasenübergangs von $T_c = 22 \text{ K}$ überein. Der beschriebene Kurvenverlauf ist typisch für einen Phasenübergang zweiter Ordnung in der Molekularfeldnäherung mit starken Fluktuationen.

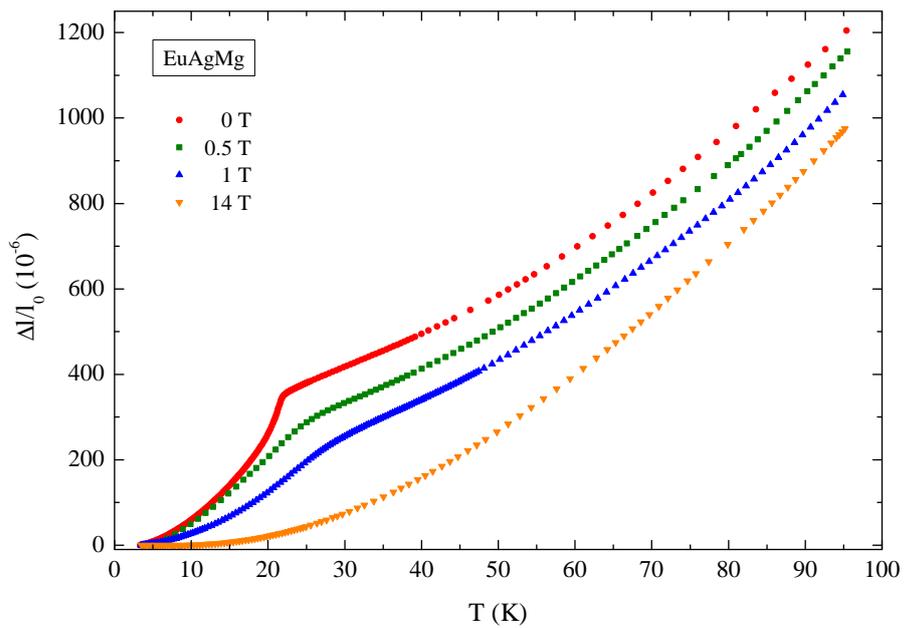
Durch Anlegen eines Magnetfeldes wird der Peak bei der Übergangstemperatur deutlich ausgeschmiedert. Schon bei einem Magnetfeld von nur 0.5 T werden die Fluktuationen, die zu der starken Aufwärtskrümmung der Tieftemperaturflanke bei der Nullfeldkurve führen, unterdrückt. Der Maximalwert der Kurve liegt bei nur noch $\alpha_{\text{max}}(H = 0.5 \text{ T}) \simeq 18.4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ und der Abfall nach dem Maximum ist deutlich verbreitert. Bei 1 T ist die Anomalie noch breiter. Das Maximum hat nun einen Wert von $\alpha_{\text{max}}(H = 1 \text{ T}) \simeq 15.0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ und wurde zu einer Temperatur von 23.4 K verschoben. In einem Magnetfeld von 14 T ist die Anomalie vollständig verschwunden. Dieses Verhalten ist typisch für Ferromagnete, da sich die magnetischen Momente im Magnetfeld schon oberhalb der Nullfeldübergangstemperatur in Richtung des Magnetfeldes ausrichten und daher die magnetische Ordnung nicht mehr spontan beim Unterschreiten der kritischen Temperatur einsetzt. Streng genommen kann die Phasenübergangstemperatur für Ferromagnete nur im Nullfeld definiert werden.

Die in Abb. 4.4 (b) dargestellte relative Längenänderung bestätigt diese Beobachtungen. Zunächst steigt die Nullfeldkurve stark an und knickt dann bei der Übergangstemperatur ab. Mit zunehmender Temperatur wächst Δ/l_0 wieder, allerdings deutlich schwächer als unterhalb der Sprungtemperatur. Mit angelegtem Magnetfeld verschiebt sich der Knick zu höheren Temperaturen und verschwindet bei 14 T vollends.

Die EuAuMg-Probe, deren thermischer Ausdehnungskoeffizient in Abb. 4.5 (a) dargestellt ist, hat eine Einbaulänge von $l_{\text{EuAuMg}} = 0.99 \text{ mm}$. Die Nullfeldkurve zeigt einen typischen Phasenübergang zweiter Ordnung in der Molekularfeldnäherung ohne Fluktuationen. Der thermische Ausdehnungskoeffizient ist bei tiefen Temperaturen negativ. Er fällt kontinuierlich bis zu einem Minimalwert von $\alpha_{\text{min}}(H = 0 \text{ T}) \simeq -33.3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$



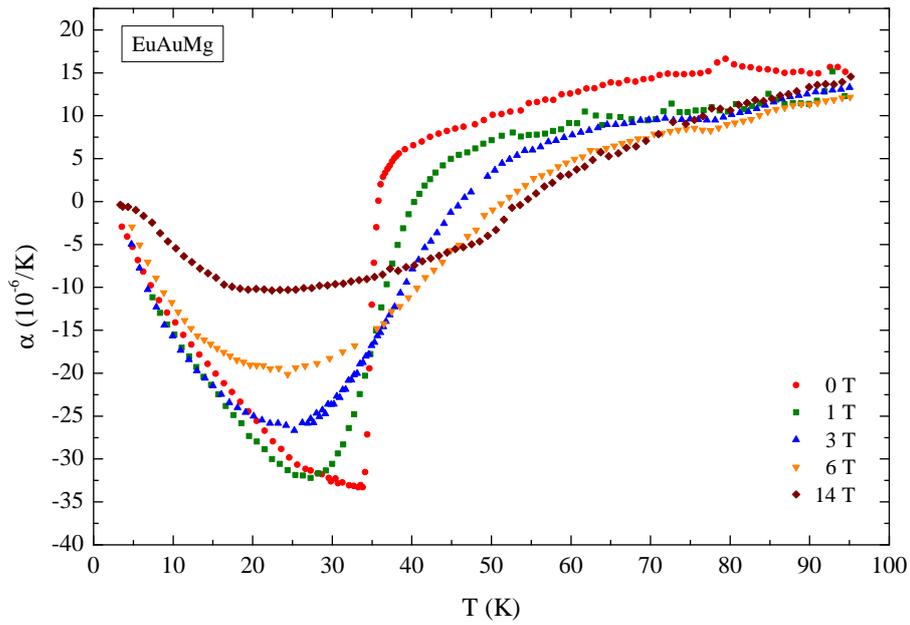
(a) Thermischer Ausdehnungskoeffizient.



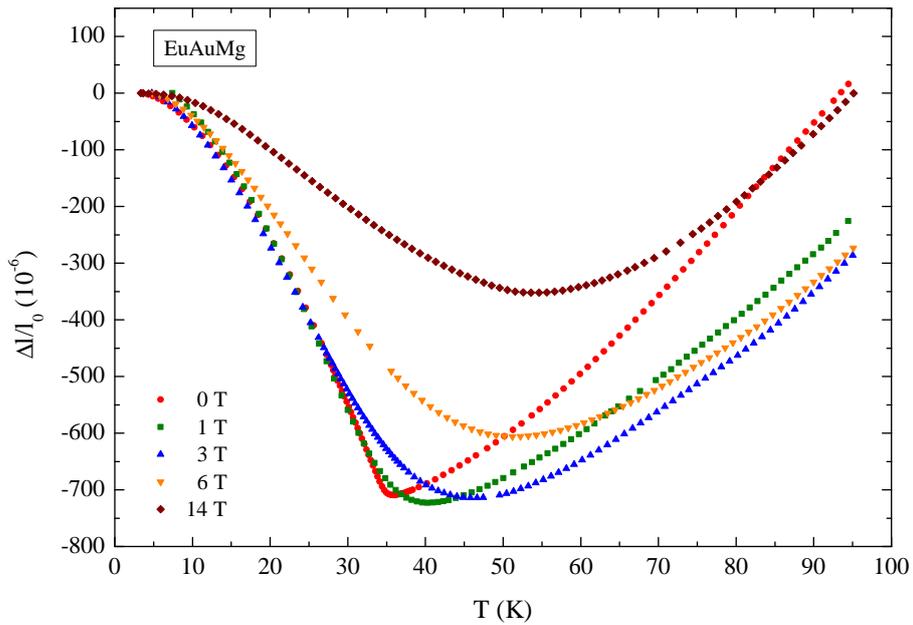
(b) Relative Längenänderung.

Abbildung 4.4: Thermischer Ausdehnungskoeffizient und relative Längenänderung von EuAgMg in verschiedenen Magnetfeldern.

4.2 Messung der thermischen Ausdehnung



(a) Thermischer Ausdehnungskoeffizient.



(b) Relative Längenänderung.

Abbildung 4.5: Thermischer Ausdehnungskoeffizient und relative Längenänderung von EuAuMg in verschiedenen Magnetfeldern.

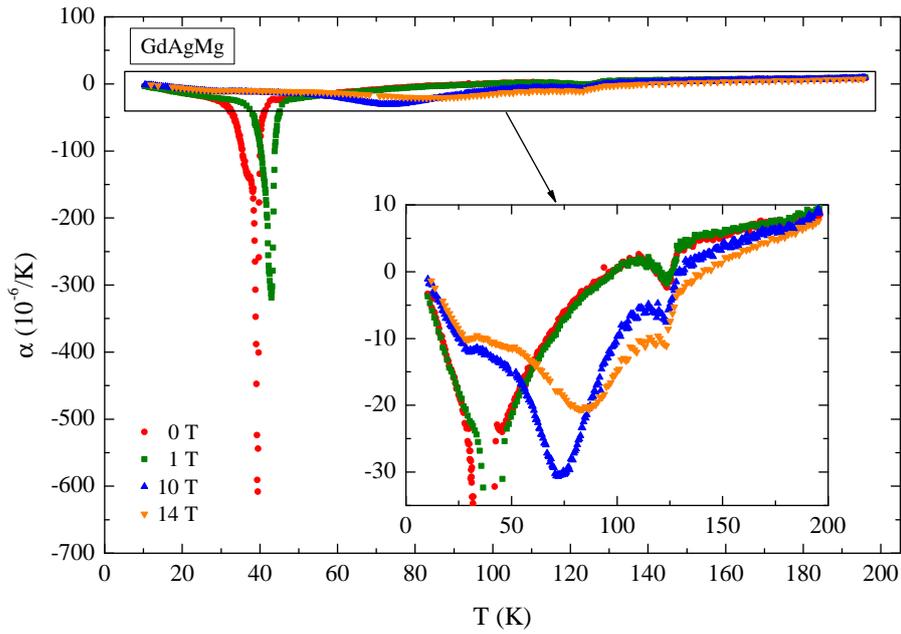
bei 33.2 K und springt dann innerhalb von 2 K auf $\alpha \simeq 2.0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Auch hier stimmt die steilste Stelle der Hochtemperaturflanke bei 35 K wieder sehr gut mit den Werten aus [37] überein. Zu noch höheren Temperaturen steigt die Kurve weiter, allerdings nicht mehr so stark. Bei 94 K wird ein Wert von $\alpha \simeq 15 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ erreicht.

Das Anlegen eines Magnetfeldes hat auf diese Verbindung einen ähnlichen Einfluss wie auf das EuAgMg. Der Übergang verbreitert sich deutlich, so dass man schon bei einem Feld von 1 T nicht mehr von einem sprunghaften Anstieg sprechen kann. Der Minimalwert α_{\min} verringert sich von $-32.2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ bei 1 T über $-26.7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ bei 3 T und $-19.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ bei 6 T auf $-10.4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ bei 14 T. Zusätzlich verschiebt sich die Lage des Minimums zu tieferen Temperaturen. Dieses Verhalten ist wieder typisch für eine ferromagnetische Substanz. Ein signifikanter Unterschied zu den EuAgMg-Messungen besteht darin, dass der Übergang bei 14 T noch nicht vollständig verschwindet.

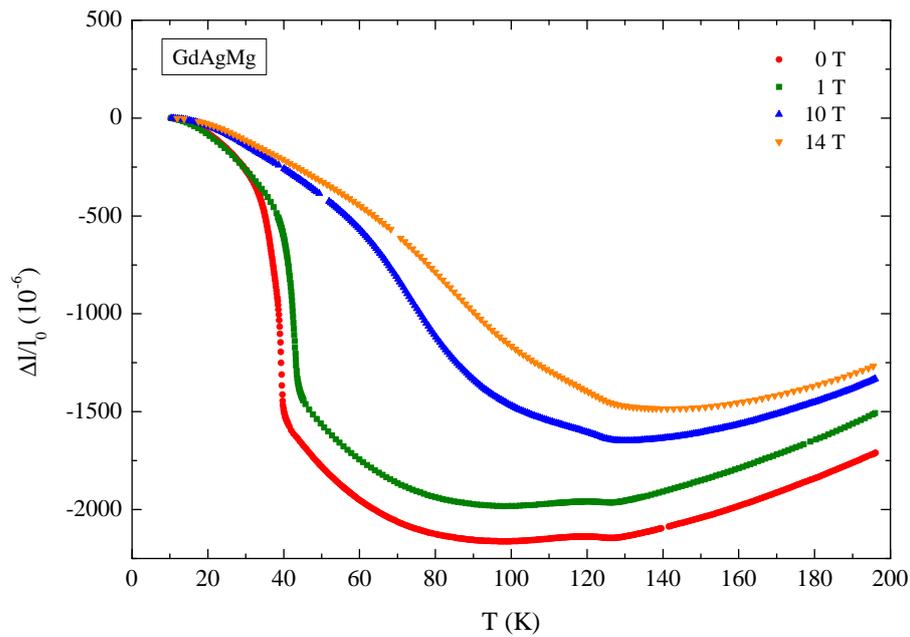
Betrachtet man die relative Längenänderung von EuAuMg in Abb. 4.5 (b), so sieht man, dass sich die Probe mit steigender Temperatur zunächst verkürzt. Im Nullfeld, sowie bei 1 T und 3 T verkürzt sich die Probe um bis zu 0.7 %, bei 6 T um bis zu 0.6 % und bei 14 T immerhin noch um bis zu 0.3 %. Die Lage dieser Minimalwerte wird mit steigendem Feld zu höheren Temperaturen verschoben.

In Abb. 4.6 (a) ist der thermische Ausdehnungskoeffizient von GdAgMg in verschiedenen Magnetfeldern dargestellt. Die Probe hat eine Einbaulänge von $l_{\text{GdAgMg}} = 1.44 \text{ mm}$. Die Nullfeldkurve zeigt eine ausgeprägte Anomalie. Der Ausdehnungskoeffizient bei tiefen Temperaturen ist negativ. Er fällt mit einer starken Abwärtskrümmung auf einen Minimalwert von $\alpha_{\min}(H = 0 \text{ T}) \simeq -608.1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ und steigt dann sprunghaft innerhalb von 4 K auf $-22 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ an. Die steilste Stelle der Hochtemperaturflanke liegt hier bei 39.6 K, was wieder sehr gut mit dem entsprechenden Wert für $T_c = 39.5 \text{ K}$ aus der Suszeptibilitätsmessung übereinstimmt. Betrachtet man die Form des Übergangs, so handelt es sich entweder um die typische λ -Form eines Übergangs zweiter Ordnung mit starken Fluktuationen oder aber um eine δ -Anomalie eines Übergangs erster Ordnung. Mit steigender Temperatur wächst der Ausdehnungskoeffizient kontinuierlich bis zu einer weiteren Anomalie bei etwa 110 K auf $2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. α fällt wieder auf ein lokales Minimum von $-1.8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ bei 123.3 K und steigt dann wieder sprunghaft auf $3.9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Diese Anomalie wurde auch in den Messungen der spezifischen Wärme gefunden und kann hier bestätigt werden. Die Form dieses Übergangs lässt hier eher auf einen Übergang zweiter Ordnung schließen. Mit weiter steigender Temperatur wächst auch der Ausdehnungskoeffizient.

Genau wie es von den beiden bisher diskutierten ferromagnetischen Substanzen bekannt ist, besteht der Einfluss des Magnetfeldes auch hier im Wesentlichen in einer Verbreiterung des Übergangs. Die Minimalwerte der Tieftemperaturanomalie bei den Feldern 1, 10 und 14 T liegen bei 43, 71 und 84 K und haben Werte von -319 , -30.6 und $-20.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Die Lage der Hochtemperaturanomalie wird hingegen durch das Magnetfeld nicht verschoben. Auch auf die Höhe der Anomalie scheint das Magnetfeld nur in sofern Einfluss zu haben, als dass der Tieftemperaturpeak verbreitert und in die Hochtemperaturanomalie hineingeschoben wird. Dies kann man sehr gut in dem *Inset* in Abb. 4.6 (a) erkennen. Das zweite Minimum scheint zwar bei größeren Feldern niedriger zu werden, zieht man aber den Anteil der Hochtemperaturflanke des Tieftemperatur-



(a) Thermischer Ausdehnungskoeffizient.



(b) Relative Längenänderung.

Abbildung 4.6: Thermischer Ausdehnungskoeffizient und relative Längenänderung von GdAgMg in verschiedenen Magnetfeldern.

peaks ab, so sieht man, dass sich hier an der Sprunghöhe nichts ändert.

In Abb. 4.6 (b) ist die relative Längenänderung von GdAgMg dargestellt. Man sieht, dass sich die Probe mit steigender Temperatur zunächst verkürzt. Im Nullfeld verkürzt sich die Probe um bis zu 0.21 %, bei 1 T um 0.19 %, bei 10 T um 0.16 % und bei 14 T um 0.14 %. Der für die Tieftemperaturanomalie verantwortliche starke Abfall von $\Delta l/l_0$ ist bei 0 T und 1 T gut zu erkennen.

4.2.3 Antiferromagneten

Bei GaAuMg handelt es sich um eine Substanz, die unterhalb einer kritischen Temperatur antiferromagnetisch ordnet. Die Einbaulänge dieser Probe beträgt $l_{\text{GaAuMg}} = 0.84$ mm. In Abb. 4.7 (a) ist die Temperaturabhängigkeit des thermischen Ausdehnungskoeffizienten in unterschiedlichen Magnetfeldern dargestellt. In der Nullfeldkurve sieht man, dass α mit steigender Temperatur ebenfalls ansteigt. Die Kurve erreicht ihr Maximum von $\alpha_{\text{max}}(H = 0 \text{ T}) \simeq 23.8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ bei 80.5 K und fällt dann sprunghaft auf etwa $9.3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Die steilste Stelle der Hochtemperaturflanke liegt bei 81.1 K. Dieser Wert stimmt mit dem Wert für $T_{\text{Néel}} = 81 \text{ K}$ aus [37] sehr gut überein. Hierbei handelt es sich wieder um einen typischen Phasenübergang zweiter Ordnung in der Molekularfeldnäherung. Die stärkere Aufwärtskrümmung kurz vor dem Übergang kann wieder durch auftretende Fluktuationen erklärt werden.

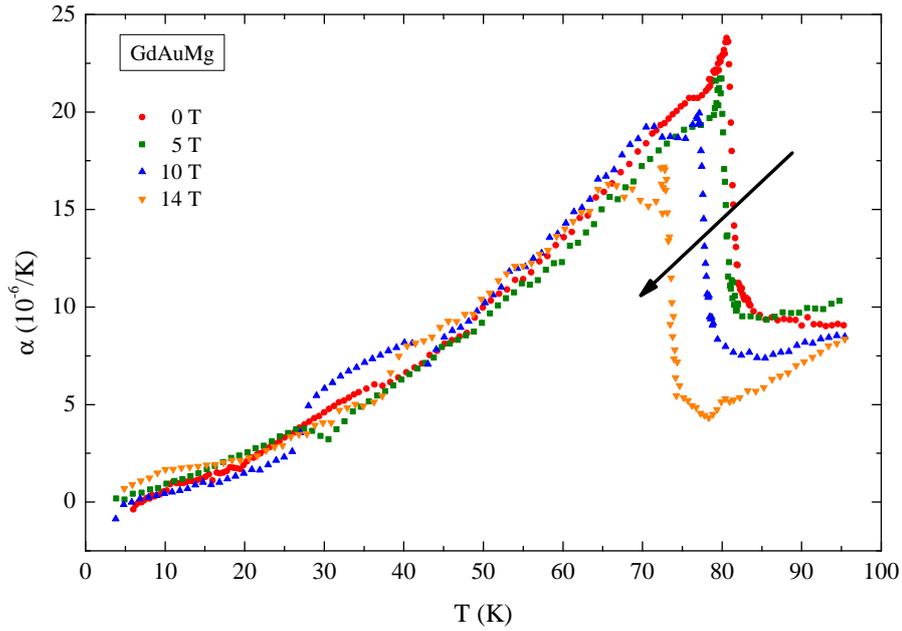
Das Verhalten von GdAuMg im Magnetfeld ist typisch für einen Antiferromagneten und unterscheidet sich deutlich von dem der bisher diskutierten Ferromagneten. Der Übergang wird durch ein angelegtes Magnetfeld nicht etwa verbreitert, sondern lediglich zu tieferen Temperaturen verschoben. Dieses Verhalten ist damit zu erklären, dass das äußere Magnetfeld versucht die magnetischen Momente parallel auszurichten, während die antiferromagnetische Wechselwirkung gerade eine antiparallele Ausrichtung bevorzugt. Magnetfeld und Antiferromagnetismus arbeiten also gegeneinander, so dass die antiferromagnetische Ordnung erst bei tieferen Temperaturen einsetzen kann.

In Abb. 4.7 (b) ist die relative Längenänderung von GaAuMg in verschiedenen Magnetfeldern dargestellt. Die Kurven steigen mit zunehmender Aufwärtskrümmung bis zur Übergangstemperatur. Dort knicken die Kurven ab und verlaufen mit einer nahezu konstanten, positiven Steigung weiter. Die Knicke in den Kurven markieren wieder die Übergangstemperaturen und man erkennt auch hier deutlich die Verschiebung zu tieferen Temperaturen bei wachsendem Magnetfeld.

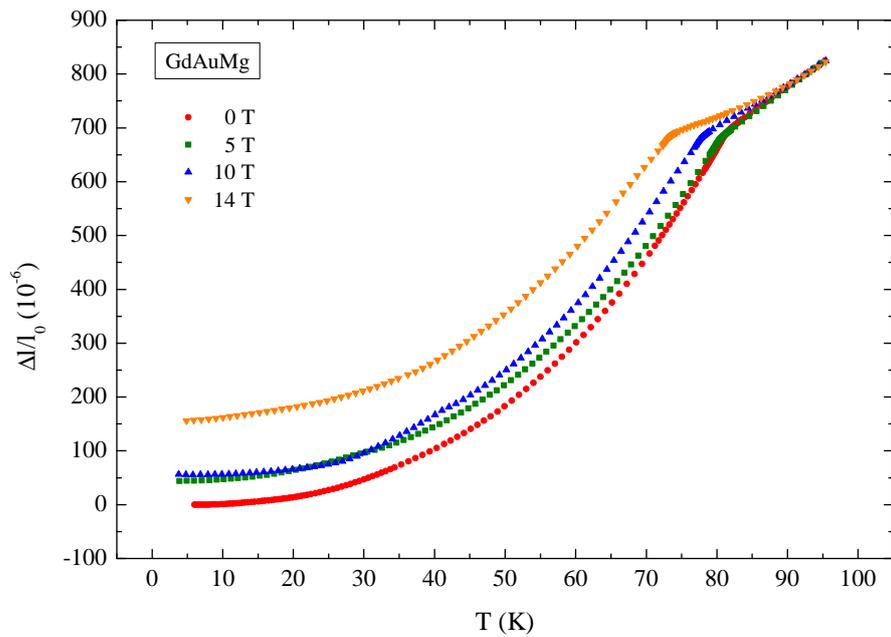
Die in Abb. 4.8 (a) dargestellte Messung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten von GdAuIn wurden im Nullfelddilatometer (siehe dazu Kapitel 3.8) durchgeführt. Daher existieren auch noch keine magnetfeldabhängigen Messungen, die aber bald in dem Heliox-Dilatometer vorgenommen werden sollen. Diese Apparatur ist für diese Aufgabe besser als das VTI-Dilatometer geeignet, da die Übergangstemperatur in die antiferromagnetische Phase schon ohne Magnetfeld bei relativ tiefen Temperaturen liegt. Wenn der Übergang im Feld zu tieferen Temperaturen verschoben wird, so sind die Messungen mit dem Heliox-Dilatometer zuverlässiger.

Die Probe hat eine Einbaulänge von $l_{\text{GdAuIn}} = 0.6$ mm. Bei tiefen Temperaturen hat GdAuIn einen negativen thermischen Ausdehnungskoeffizienten, der mit steigender Tem-

4.2 Messung der thermischen Ausdehnung

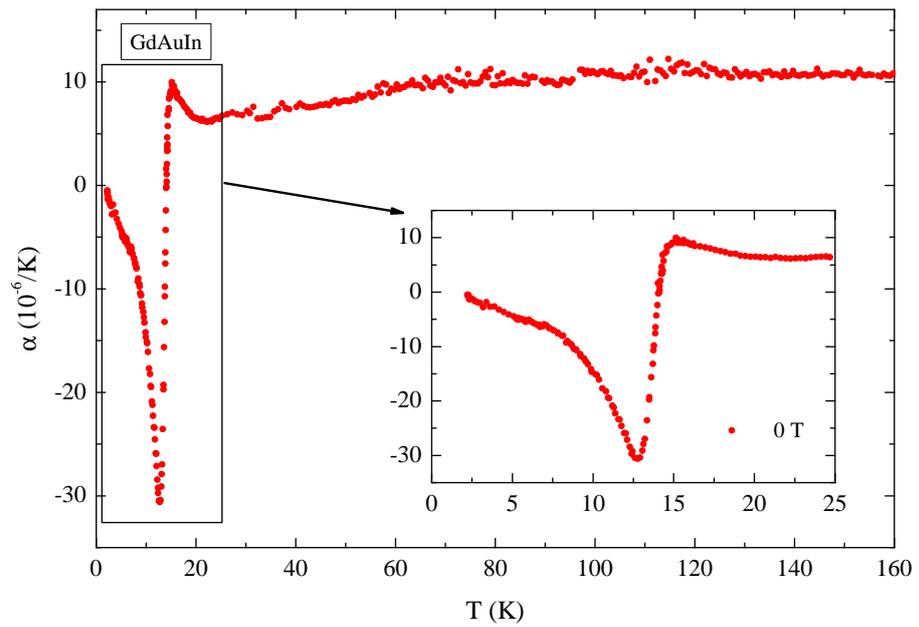


(a) Thermischer Ausdehnungskoeffizient.

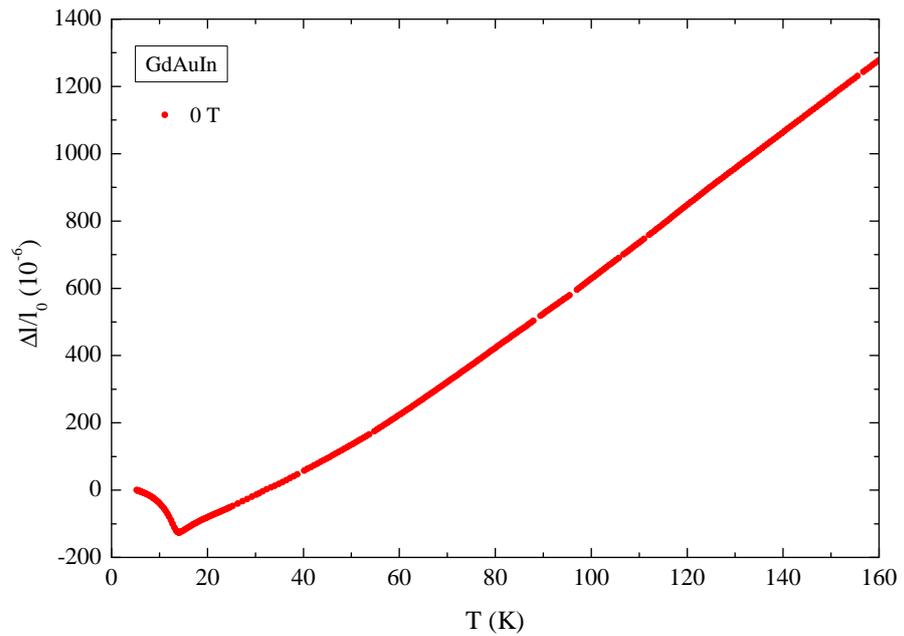


(b) Relative Längenänderung

Abbildung 4.7: Thermischer Ausdehnungskoeffizient und relative Längenänderung von GdAuMg in verschiedenen Magnetfeldern.



(a) Thermischer Ausdehnungskoeffizient.



(b) Relative Längenänderung.

Abbildung 4.8: Thermischer Ausdehnungskoeffizient und relative Längenänderung von GdAuIn gemessen im Nullfelddilatometer.

peratur eine stärker werdende Abwärtskrümmung aufweist und bis auf ein Minimum von $\alpha_{\min} \simeq -30.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ bei 12.7 K abfällt. Zu höheren Temperaturen hin springt α innerhalb von 3 K auf einen Wert von $9.9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Die Form des Übergangs lässt darauf schließen, dass es sich wieder um einen Phasenübergang zweiter Ordnung mit Fluktuationen handelt. Die steilste Stelle der Hochtemperaturflanke liegt bei 13.8 K. Wird dieser Wert mit der Néel-Temperatur $T_{\text{Néel}} = 13 \text{ K}$ aus [37] verglichen, so stimmen diese beiden noch recht gut überein. Mit weiter steigender Temperatur fällt die Kurve zunächst noch leicht ab bis auf $6.1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, steigt dann aber wieder und nimmt bei hohen Temperaturen einen nahezu konstanten Wert von etwa $10.8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ an.

In Abb. 4.8 (b) erkennt man, dass sich die GdAuIn-Probe mit steigender Temperatur zunächst zusammenzieht. Hat sie sich bei 13.8 K um 0.012 % verkürzt, beginnt sie sich wieder auszudehnen. Die Kurve wächst mit nahezu konstanter Steigung weiter.

4.3 Diskussion der Ergebnisse

4.3.1 Druckabhängigkeit der Übergangstemperaturen

Innerhalb einer einfachen Molekularfeldbeschreibung zeigen sowohl die spezifische Wärme als auch der thermische Ausdehnungskoeffizient jeweils einen Sprung bei der Curie-Temperatur T_C (bzw. bei der Néel-Temperatur T_N wenn es sich um Antiferromagneten handelt). Mit den jeweiligen Sprunghöhen Δc_p und $\Delta\alpha$ und dem Molvolumen V_{mol} kann man mittels der Ehrenfesrelation

$$\left. \frac{\partial T_C}{\partial p} \right|_{p \rightarrow 0} = V_{\text{mol}} T_C \frac{\Delta\alpha}{\Delta c_p} \quad (4.1)$$

die Druckabhängigkeit der Übergangstemperatur einer Substanz berechnen. Zur Bestimmung der Sprunghöhen in der spezifischen Wärme wurden die Messdaten aus [37] verwendet, diese sind in Abb. 4.9 und Abb. 4.10 dargestellt. Dabei wurde folgendermaßen vorgegangen: Man geht davon aus, dass sich die gemessene spezifische Wärme aus einem magnetischen, phononischen und elektronischen Beitrag zusammensetzt. Um nun den magnetischen Beitrag von der Summe aus phononischem und elektronischem für die ferro- bzw. antiferromagnetischen Substanzen zu separieren, werden die Messungen der spezifischen Wärme der Paramagneten verwendet, denn für diese ist der magnetische Beitrag gerade gleich Null. Das genaue Vorgehen soll kurz am Beispiel von EuAgMg dargestellt werden. Der phononische Beitrag soll durch die paramagnetische Substanz LaAgMg abgeschätzt werden. Dafür wird die Temperaturachse für LaAgMg neu skaliert $T' = 0.94 \cdot T$. Durch diese Skalierung stimmen die beiden Kurven oberhalb der Sprungtemperatur gut überein. Der magnetische Beitrag zur spezifischen Wärme ist demnach $\Delta c_p^{\text{EuAgMg}}(T) = c_p^{\text{EuAgMg}}(T) - c_p^{\text{LaAgMg}}(T')$, woraus sich die Sprunghöhe als $\Delta c_p(T = T_C)$ bestimmen lässt. Entsprechend wird auch bei der Bestimmung von $\Delta\alpha$ vorgegangen. Da für die Messung der thermischen Ausdehnung allerdings keine LaAuMg-Probe mehr zur Verfügung steht, wird die isostrukturelle LaAgMg-Probe verwendet.

Eine Möglichkeit die Druckabhängigkeiten der Übergangstemperaturen zu bestimmen, besteht darin, die Anomalien der thermischen Ausdehnung auf die Anomalien der spezi-

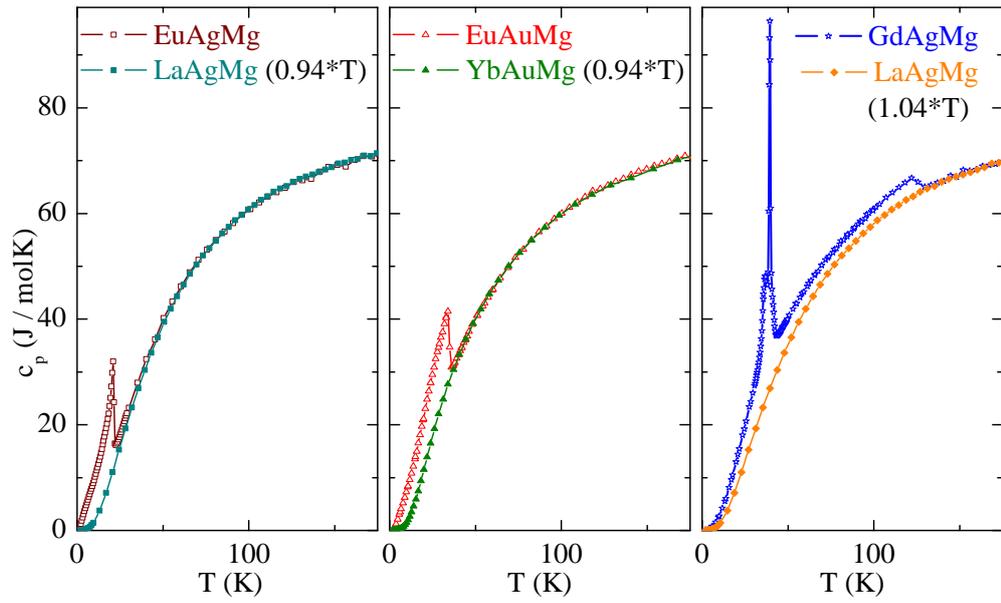


Abbildung 4.9: Spezifische Wärme der ferromagnetischen und paramagnetischen $RETMg$ -Verbindungen (nach [37]).

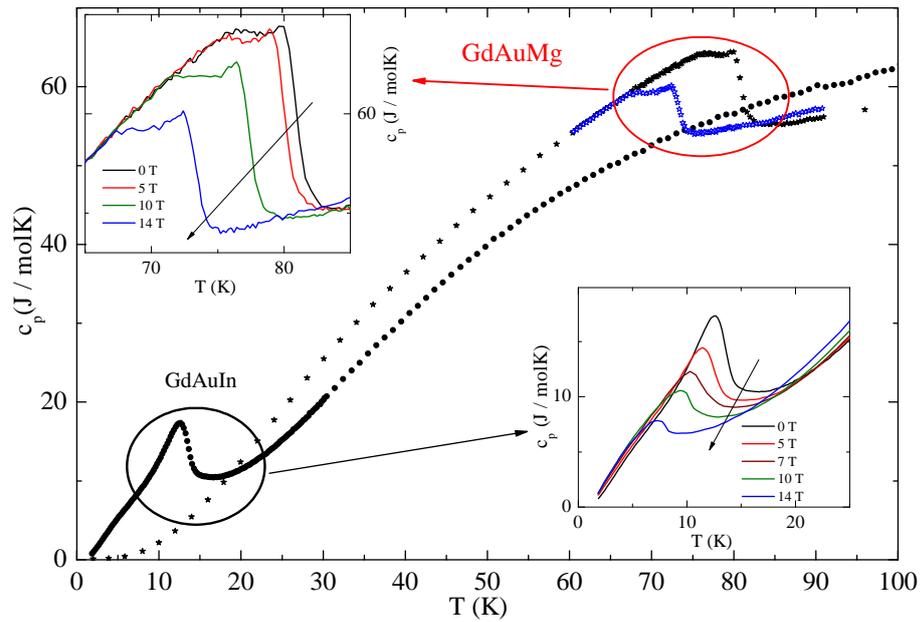
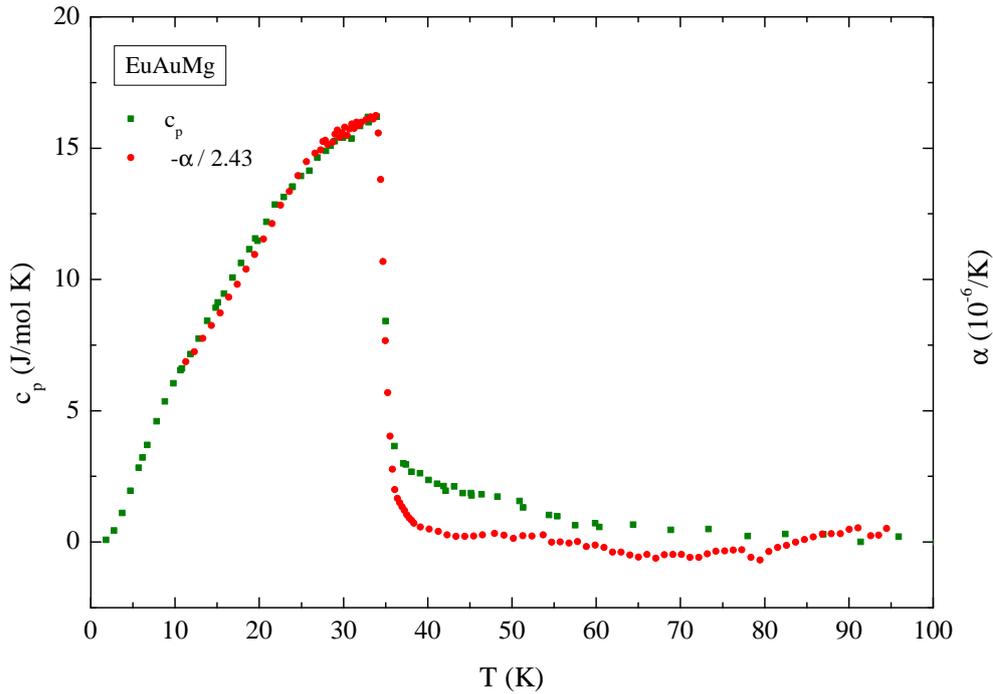


Abbildung 4.10: Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme in verschiedenen Magnetfeldern von GdAuMg und GdAuIn (nach [37]).

Tabelle 4.2: Druckabhängigkeit von T_C der Ferromagneten

Verbindung	V_{mol} ($\text{cm}^3/\text{mol.F.E.}$)	T_C (K)	$\partial T_C/\partial p$ (K/GPa)
EuAgMg	48.703	22	2.9
EuAuMg	45.008	35	-4.3
GdAgMg	43.037	39.5	-15.4
GdAgMg	43.037	125	-9.8

**Abbildung 4.11:** Darstellung der auf die spezifische Wärme skalierten thermischen Ausdehnung von EuAuMg.

fischen Wärme zu skalieren. Man erhält so direkt das Verhältnis $\Delta\alpha/\Delta c_p$. Dieses Vorgehen ist beispielhaft in Abb. 4.11 für die EuAuMg-Probe dargestellt. Da Gl. (4.1) nur sehr nahe des Phasenübergangs Gültigkeit besitzt, ist das Skalierungsverhalten von $\Delta\alpha$ auch nur auf die Nähe des Übergangs beschränkt. Die auf diese Art und Weise ermittelten Werte für die Druckabhängigkeit der Übergangstemperaturen sind in Tab. 4.2 und Tab. 4.3 zusammengestellt.

Alle untersuchten Substanzen zeigen eine starke Druckabhängigkeit der Übergangstemperatur. Bei EuAuMg, GdAgMg und GdAuIn lässt sich der zugehörige Phasenübergang unter Druck zu tieferen Temperaturen verschieben. Die magnetische Ordnung

Tabelle 4.3: Druckabhängigkeit von T_N der Antiferromagneten im Magnetfeld

Verbindung	Magnetfeld (T)	V_{mol} ($\text{cm}^3/\text{mol.F.E.}$)	T_N (K)	$\partial T_N/\partial p$ (K/GPa)
GdAuMg	0	41.030	81	3.5
GdAuMg	5	41.030	80.2	4.6
GdAuMg	10	41.030	77.7	5.1
GdAuMg	14	41.030	73.4	6.3
GdAuIn	0	40.990	12	-1.3

wird bei diesen Verbindungen also durch Anlegen von Druck destabilisiert. Bei EuAgMg und GdAuMg kann man die Sprungtemperaturen hingegen zu höheren Temperaturen drücken. Bei EuAgMg wird also die ferromagnetische Phase und bei GdAuMg die antiferromagnetische Phase durch Druck stabilisiert.

4.3.2 Ursache der magnetischen Wechselwirkung

Eine bisher noch ungeklärte Frage zu den intermetallischen Seltenerdverbindungen ist, welche Wechselwirkung für den Magnetismus in diesen Substanzen verantwortlich ist. In Kapitel 2.1 wurden einige Möglichkeiten vorgestellt. Geht man davon aus, dass in allen betrachteten Substanzen die gleiche Ursache für die magnetische Ordnung vorliegt, so muss die vorherrschende Wechselwirkung sowohl zu ferro- als auch zu antiferromagnetischer Ordnung führen können. Ferner handelt es sich bei den untersuchten Verbindungen um Metalle, d. h. es liegen freie Ladungsträger vor, die zwischen den magnetischen Momenten vermitteln können. Diese beiden Punkte legen die Vermutung nahe, dass es sich bei der zugrundeliegenden Wechselwirkung um die RKKY-Wechselwirkung handelt. Man geht hierbei von einem magnetischen Moment pro Formeleinheit und einer sphärischen Fermifläche aus. Es gilt

$$J_{\text{RKKY}} \propto \frac{\cos(2k_{\text{F}} r)}{r^3}, \quad (4.2)$$

wobei r der Abstand der magnetischen Momente und k_{F} der Radius der sphärischen Fermikugel ist. Die Austauschwechselwirkung J_{RKKY} oszilliert mit einer Wellenlänge von π/k_{F} und lässt je nach Abstand ferro- oder antiferromagnetische Wechselwirkung entstehen.

Ob es sich im vorliegenden Fall tatsächlich um diese Art der Wechselwirkung handelt, kann man mit Hilfe der im vorigen Abschnitt berechneten Druckabhängigkeiten der Übergangstemperaturen überprüfen. Man geht dazu von folgenden Überlegungen aus: In einer einfachen Molekularfeldnäherung ist die Austauschwechselwirkung proportional zur Übergangstemperatur ($J_{\text{RKKY}} \propto T_c$). Die Néel-Temperaturen werden hierbei mit negativem Vorzeichen versehen. Somit sollten die Übergangstemperaturen ebenfalls

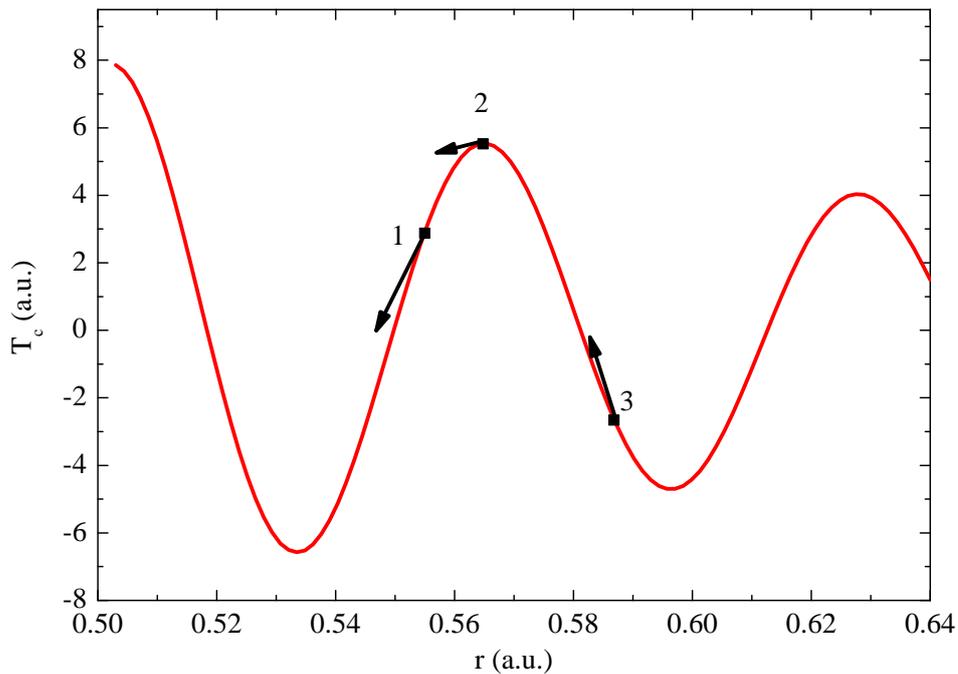


Abbildung 4.12: Modellvorstellung zur Abhängigkeit der Übergangstemperatur T_c vom Abstand der magnetischen Momente bei der RKKY-Wechselwirkung.

auf einer Kosinuskurve als Funktion des Abstandes der Momente liegen. In Abb. 4.12 ist diese Modellvorstellung graphisch dargestellt. Die Punkte auf der Kosinuskurve symbolisieren die Lage der Übergangstemperaturen von Beispielsubstanzen. Mit 1 und 2 sind zwei ferromagnetische Substanzen gekennzeichnet ($T_c > 0$) und mit 3 eine antiferromagnetische ($T_c < 0$). Wird Druck auf die Probe ausgeübt, so verringert sich im Allgemeinen der relevante Abstand zwischen den magnetischen Momenten. In der Grafik würde man die Punkte entlang der Kurve nach links verschieben. Wie stark der Einfluss der Abstandsänderung auf die Größe von T_c ist, hängt natürlich von der Lage der Punkte auf der Kurve ab. So wird sich bei gleichem Druck, also gleicher Abstandsänderung, T_c von 2 nicht so stark ändern wie T_c von 1 und 3. Stimmt diese Modellvorstellung, so kann aus den im vorigen Abschnitt bestimmten Druckabhängigkeiten der Übergangstemperaturen die relative Lage der Substanzen zueinander auf der Kosinuskurve bestimmt werden. Substanzen mit geringen Druckabhängigkeiten müssten in der Nähe der Extrema liegen und Substanzen mit großen Druckabhängigkeiten müssten eher an den Flanken liegen. Das Vorzeichen der Druckabhängigkeit sollte dann die Information tragen, ob die Substanz links oder rechts von einem Extremum liegt.

Zur genaueren Überprüfung dieses Modells müssen zwei Fragen geklärt werden: Wie groß ist die Wellenlänge der Oszillation? Und wie groß ist der Abstand r zwischen den magnetischen Momenten? Die Wellenlänge der Oszillation beträgt nach Gl. (4.2) $\lambda_{\text{RKKY}} = \pi/k_{\text{F}}$. Natürlich ist die Fermifläche bei den untersuchten Substanzen nicht

sphärisch, dennoch kann man die typische Größenordnung der Wellenlänge durch einen typischen Wert für $k_F \approx 10^8 \text{ cm}^{-1}$ abschätzen und erhält $\lambda_{\text{RKKY}} \approx 0.3 \text{ nm}$. Der mittlere Abstand zwischen den magnetischen Momenten lässt sich durch $r = \sqrt[3]{V}$ abschätzen, wobei V das Volumen pro Formeleinheit ist.

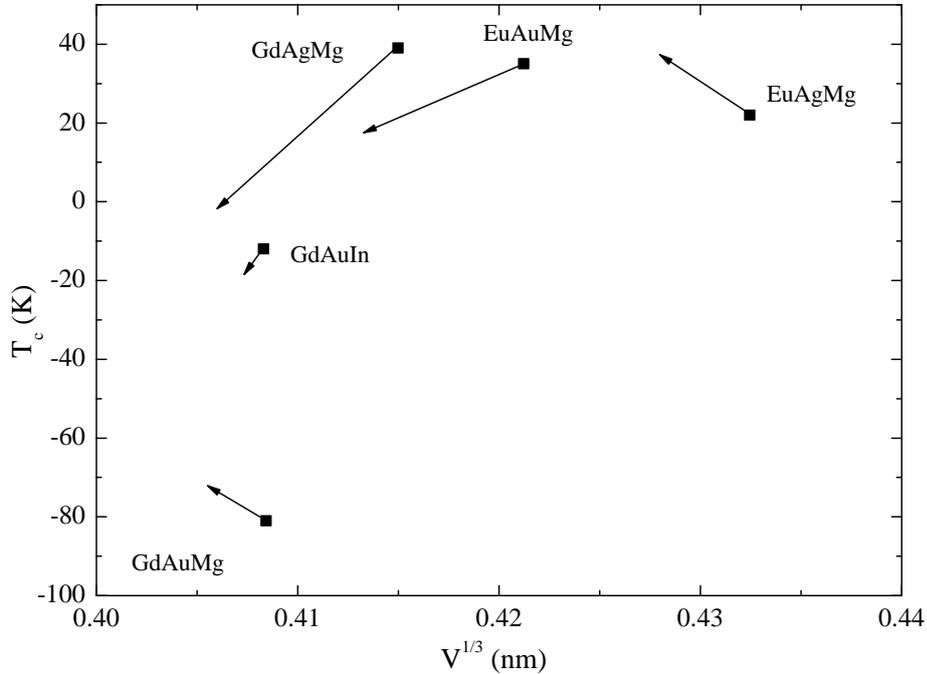


Abbildung 4.13: Abhängigkeit der Übergangstemperatur T_c von $\sqrt[3]{V}$.

In Abb. 4.13 ist T_c gegen $\sqrt[3]{V}$ aufgetragen. Die eingezeichneten Pfeile stellen qualitativ die Richtung der Druckabhängigkeiten der Übergangstemperaturen dar, sind aber nicht maßstabsgerecht. In der Abbildung erkennt man deutlich, dass die mittleren Abstände der einzelnen Substanzen maximal um 0.03 nm variieren. Die Druckabhängigkeiten zeigen aber in diesem kleinen Bereich schon unterschiedliche Vorzeichen und unterschiedliche Größen. Angesichts der viel größeren Oszillationslänge ist es hier nicht sinnvoll eine Kosinusfunktion anzupassen.

Offenbar waren die obigen Annahmen zu einfach. Anhand der Druckabhängigkeiten der Übergangstemperaturen lässt sich nicht zeigen, dass es sich bei der Ursache der magnetischen Ordnung um die RKKY-Wechselwirkung handelt. Als Ursache für das Scheitern dieses Modells sind zwei Punkte auszumachen: Zum einen ist die Fermifläche in den untersuchten Substanzen komplexer als eine sphärische Fermikugel. Zum anderen gibt es in jeder Einheitszelle drei Gd-Atome bzw. vier Eu-Atome, die jeweils das magnetische Moment tragen. Somit gibt es auch drei bzw. sechs Abstände innerhalb einer Einheitszelle, die jeweils zu einer anderen Austauschkopplung J führen können. Die Kopplungen können sich sowohl im Betrag als auch im Vorzeichen unterscheiden. T_c ist im Prinzip proportional zu einer Mittelung über alle J , bei der man auch die Vorzeichen beach-

4.3 Diskussion der Ergebnisse

ten muss. Es handelt sich hierbei um ein frustiertes System. Das Anlegen von Druck kann alle J in nicht vorhersagbarer Weise ändern. Somit ist insbesondere $\partial T_c / \partial p$ hier kein geeignetes Mittel um Aussagen über die Ursachen der Wechselwirkung zu treffen.

Kapitel 5

Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Diplomarbeit wurde eine Apparatur zur Messung der thermischen Ausdehnung aufgebaut. Der konstruierte Messstab ist für den Betrieb in Magnetfeldkryostaten mit Verdampfeinsätzen konzipiert worden. Mit diesen Einsätzen ist es möglich Messungen in einem Temperaturbereich von 2 bis 300 K und in Magnetfeldern von bis zu 14 T durchzuführen.

Das Herzstück des Messstabes ist ein kapazitives Dilatometer, welches nach Konstruktionsplänen von O. Heyer gebaut wurde. Es wurden Messung zur Kalibrierung des am Dilatometer befindlichen Thermometers und umfangreiche Messungen zur Bestimmung des Zelleffektes durchgeführt. Zusätzlich wurde das Regelthermometer eines VTIs kalibriert. Es konnte gezeigt werden, dass der Zelleffekt des Dilatometers größtenteils reproduzierbar ist, nur oberhalb von 250 K zeigen die Kapazitätsmessungen ein unsystematisches und nicht reproduzierbares Verhalten. Bei tiefen Temperaturen ($T < 5$ K) ist der Zelleffekt sehr groß, aber durch seine Reproduzierbarkeit beherrschbar. Somit liegt der zugängliche Messbereich der Apparatur zwischen 2 und 250 K.

Erste Testmessungen wurden an den intermetallischen Seltenerdverbindungen der Zusammensetzung $RETMg$ mit $RE = Gd, Eu, La, Yb$ und $T = Ag, Au$ und $GdAuIn$ ohne Magnetfeld durchgeführt und mit Messungen des bewährten Nullfelddilatometers verglichen. Die Übergangstemperaturen der ferro- bzw. antiferromagnetischen Substanzen konnten in sehr guter Übereinstimmung mit den aus der spezifischen Wärme ermittelten Werten bestätigt werden. Im Wesentlichen stimmen die Kurvenverläufe qualitativ mit den Vergleichsmessungen überein. Die bestehenden Abweichungen bei höheren Temperaturen scheinen beherrschbar und sind vermutlich durch eine neue Bestimmung des Zelleffektes zu beheben. Allerdings gibt es bei den Eu-Verbindungen bei tiefen Temperaturen erhebliche Unterschiede zwischen den Vergleichsmessungen. Die Ursache dieser Abweichungen ist derzeit noch unklar.

Ferner wurden Messungen der thermischen Ausdehnung in Magnetfeldern bis 14 T an den intermetallischen Verbindungen durchgeführt. Die ferromagnetischen Verbindungen $EuAgMg$, $EuAuMg$ und $GdAgMg$ zeigen ausgeprägte Anomalien bei den Curie-Temperaturen 22 K, 35 K und 39 K, die im Magnetfeld unterdrückt werden. Bei der $GdAgMg$ -Messung existiert eine zweite Anomalie bei etwa 125 K, die auch schon bei den Messungen der spezifischen Wärme gefunden wurde. Bei der antiferromagnetischen Substanz $GdAuMg$ findet man einen deutlichen Sprung im thermischen Ausdehnungskoeffizienten bei der Néel-Temperatur. Im Magnetfeld wird dieser Übergang zu tieferen Temperaturen hin verschoben. Die Übergangstemperaturen in den verschiedenen Feldern

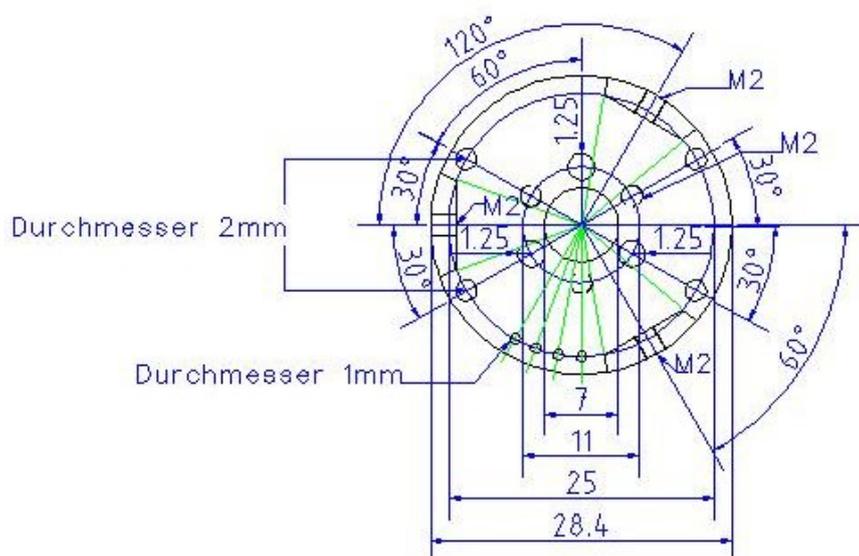
stimmen wieder sehr gut mit denen aus den Messungen der spezifischen Wärme überein. Magnetfeldabhängige Messungen an GdAuIn sind noch nicht durchgeführt worden. Da die Übergangstemperatur bei nur 13 K liegt und im Feld zu tieferen Temperaturen verschoben wird, ist das Heliox-Dilatometer für diese Messungen besser geeignet.

Aus den Sprunghöhen im thermischen Ausdehnungskoeffizienten und der spezifischen Wärme wurden die Druckabhängigkeiten der Übergangstemperaturen mittels der Ehrenfest-Relation berechnet. Diese sind für alle Substanzen sehr groß. Mit diesen Ergebnissen wurde versucht, die Ursache der magnetischen Ordnung zu analysieren. Es konnte gezeigt werden, dass die einfache Annahme von einzelnen magnetischen Momenten, die über die RKKY-Wechselwirkung miteinander koppeln, unzureichend ist. Insbesondere sind die Druckabhängigkeiten der Übergangstemperaturen nicht geeignet nähere Informationen über die Wechselwirkung zu liefern.

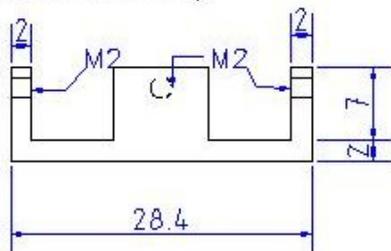
Konstruktionszeichnungen

Pin-Platte

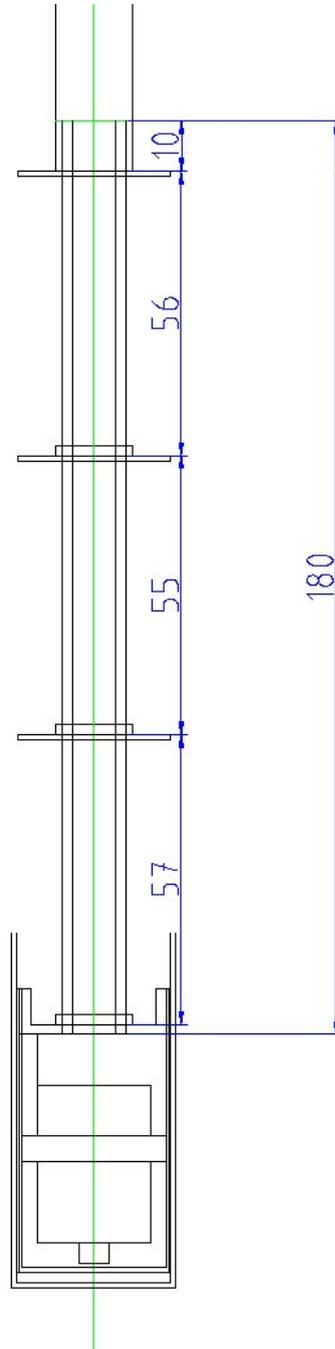
Deckel (Draufsicht)
(passend in Topf)
Material: Messing



Deckel (Seitenansicht)

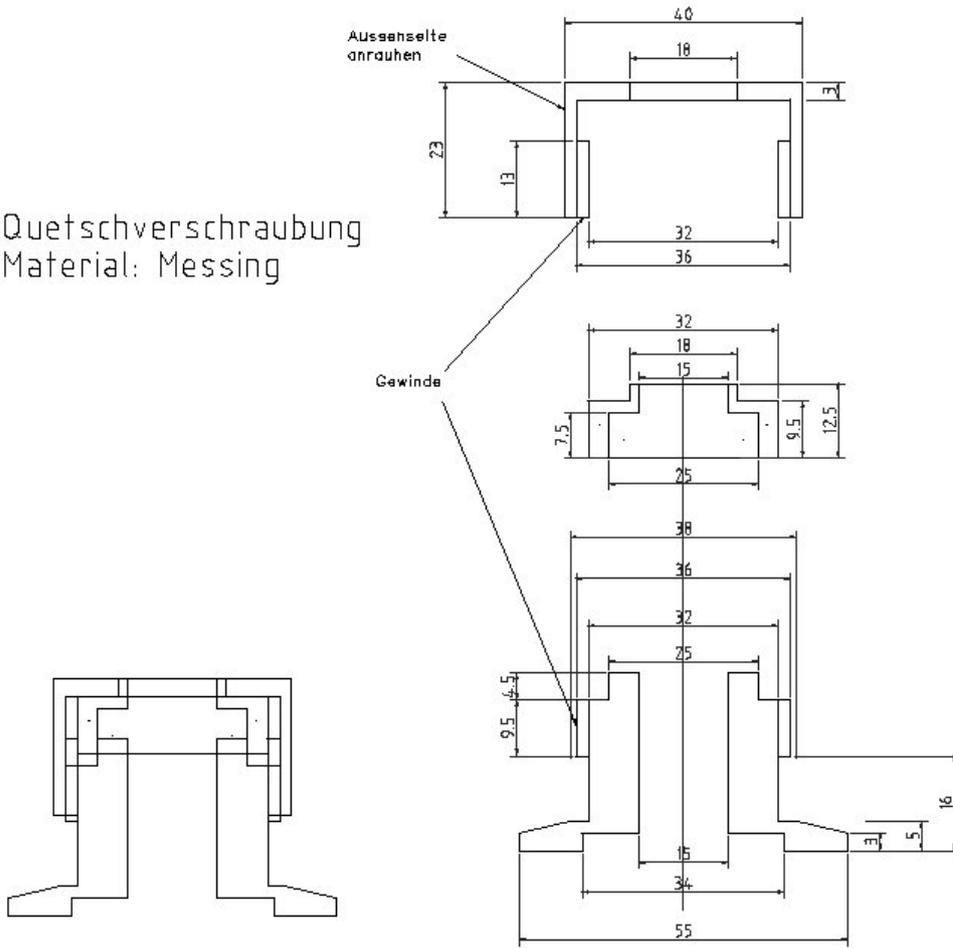


Unterer Teil des Messstabes

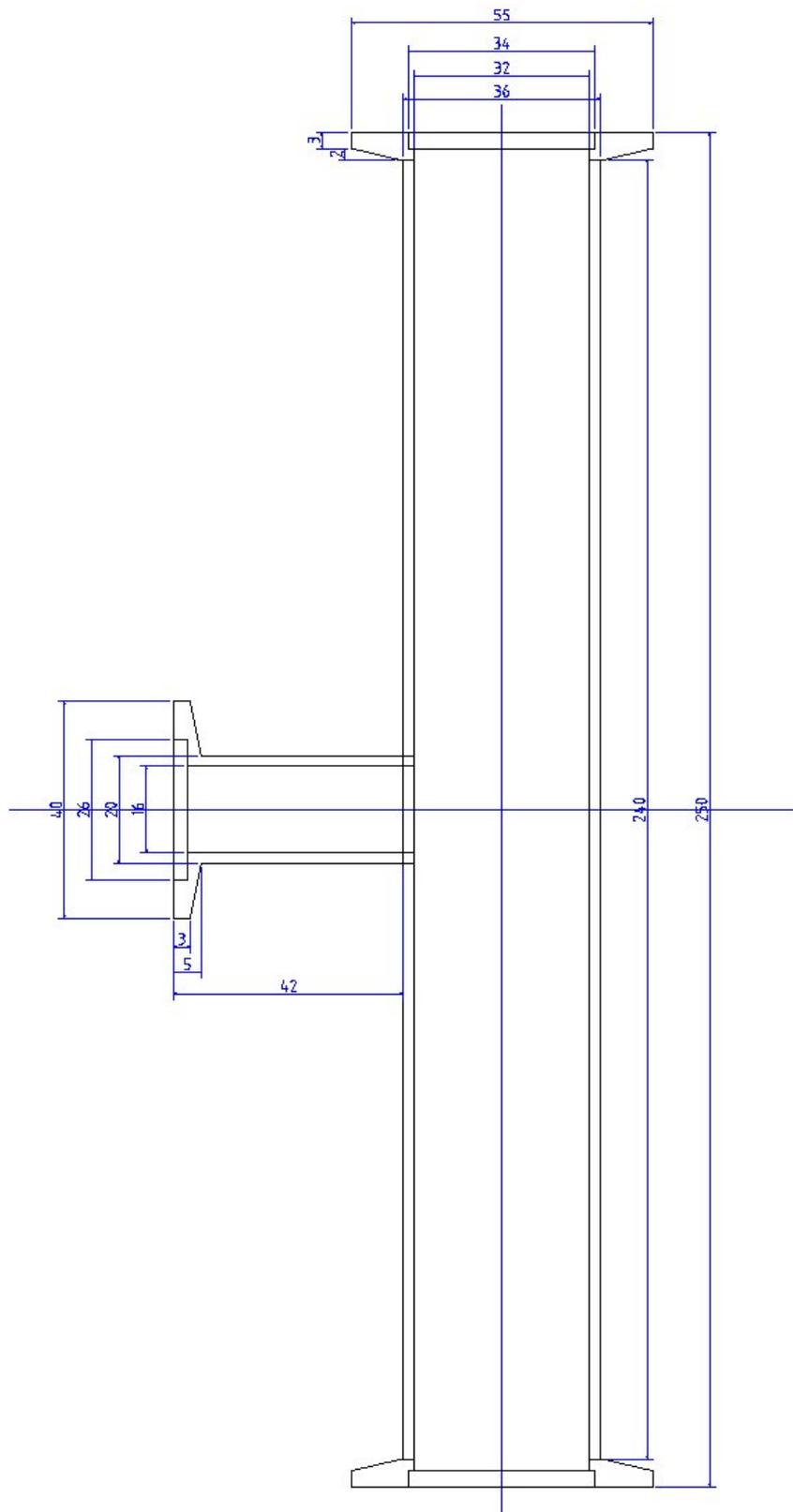


Quetschverschraubung

Quetschverschraubung
Material: Messing



Schleuse



Abbildungsverzeichnis

2.1	RKKY-Wechselwirkung.	10
2.2	Schematische Darstellung des Temperaturverlaufs der Suszeptibilität von Para-, Ferro- und Antiferromagneten (aus [2]).	12
2.3	Schematische Darstellung der Freien Enthalpie, Entropie und Wärmekapazität in Abhängigkeit der Temperatur bei Phasenübergängen erster und zweiter Ordnung (aus [7]).	13
3.1	Schematischer Aufbau der Messzelle (aus [13]).	21
3.2	Foto des neuen Messstabes (links), einer Vergrößerung des unteren Stabteils (rechts oben) und der neuen Messzelle (rechts unten).	23
3.3	Schematischer Aufbau des VTI (aus [16]).	25
3.4	Temperaturabhängigkeit des Widerstandes des Dilatometer-Thermometers (Cernox X12818).	26
3.5	Temperaturabhängigkeit des Widerstandes des VTI-Thermometers (Cernox S1810).	28
3.6	Blockschaltbild der Temperaturregelung (aus [16]).	28
3.7	Zelleffektmessungen im Hochtemperaturbereich.	31
3.8	Zelleffektmessungen im Tieftemperaturbereich.	32
3.9	Kapazitätsmessung oberhalb von 220 K.	33
3.10	Einfluss der einzelnen Auswerteschritte auf eine Messung der thermischen Ausdehnung.	35
3.11	Vergleich der Messungen zur thermischen Ausdehnung von YbAgMg.	36
3.12	Vergleich der Messungen zur thermischen Ausdehnung von LaAgMg.	37
3.13	Vergleich der Messungen zur thermischen Ausdehnung von GdAgMg.	38
3.14	Vergleich der Messungen zur thermischen Ausdehnung von GdAuMg.	38
3.15	Vergleich der Messungen zur thermischen Ausdehnung von EuAgMg.	39
3.16	Vergleich der Messungen zur thermischen Ausdehnung von EuAuMg.	40
4.1	Schematische Darstellung der ZrNiAl-Struktur (aus [29]).	43
4.2	Schematische Darstellung der TiNiSi-Struktur (aus [29]).	44
4.3	Thermischer Ausdehnungskoeffizient und relative Längenänderung der paramagnetischen Verbindungen YbAgMg und LaAgMg.	46
4.4	Thermischer Ausdehnungskoeffizient und relative Längenänderung von EuAgMg in verschiedenen Magnetfeldern.	48

Abbildungsverzeichnis

4.5	Thermischer Ausdehnungskoeffizient und relative Längenänderung von EuAuMg in verschiedenen Magnetfeldern.	49
4.6	Thermischer Ausdehnungskoeffizient und relative Längenänderung von GdAgMg in verschiedenen Magnetfeldern.	51
4.7	Thermischer Ausdehnungskoeffizient und relative Längenänderung von GdAuMg in verschiedenen Magnetfeldern.	53
4.8	Thermischer Ausdehnungskoeffizient und relative Längenänderung von GdAuIn gemessen im Nullfelddilatometer.	54
4.9	Spezifische Wärme der ferromagnetischen und paramagnetischen <i>RETMg</i> -Verbindungen (nach [37]).	56
4.10	Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme in verschiedenen Magnetfeldern von GdAuMg und GdAuIn (nach [37]).	56
4.11	Darstellung der auf die spezifische Wärme skalierten thermischen Ausdehnung von EuAuMg.	57
4.12	Modellvorstellung zur Abhängigkeit der Übergangstemperatur T_c vom Abstand der magnetischen Momente bei der RKKY-Wechselwirkung.	59
4.13	Abhängigkeit der Übergangstemperatur T_c von $\sqrt[3]{V}$	60

Literaturverzeichnis

- [1] T. H. K. Barron, J. G. Collins und G. K. White. *Advances in Physics* **29**(4), 609–730 (Jan 1980). 5, 16, 17, 21
- [2] C. Kittel. *Einführung in die Festkörperphysik*. R. Oldenbourg Verlag 12. Auflage (1999). 8, 9, 11, 12, 69
- [3] M.A. Ruderman und C. Kittel. *Phys. Rev.* **96**, 99 (1954). 10
- [4] S. Blundell. *Magnetism in Condensed Matter*. Oxford University Press New York (2001). 10
- [5] M. Opel. *Magnetismus*. Vorlesungsskript TU München (2005). 10
- [6] P. Ehrenfest. *Leiden Comm. Suppl.* **75b** (1933). 12
- [7] W. Greiner, L. Neise und H. Stöcker. *Thermodynamik und Statistische Mechanik* Band 9. Verlag Harri Deutsch (1993). 13, 69
- [8] R. Becker. *Theorie der Wärme*. Springer Berlin (1985). 14
- [9] N.W. Ashcroft und N.D. Mermin. *Solid State Physics*. Saunders College Publishing New York (1976). 17
- [10] D. I. Khomskii. *Basic aspects of modern solid state physics*. (2005). 18
- [11] F. Schwabl. *Statistische Mechanik*. Springer (2000). 19
- [12] G. Brändli und R. Griessen. *Cryogenics* **13**(5), 299–302 (1973). 21
- [13] O. Heyer. Diplomarbeit, Universität zu Köln (2005). 21, 34, 37, 69
- [14] A. M. Thompson. *IRE Transaction on Instrumentation* **I-7**, 245 (1958). 22
- [15] I. Klassen. Diplomarbeit, Universität zu Köln (2006). 24
- [16] C. Hanebeck. Diplomarbeit, Universität zu Köln (2002). 24, 25, 27, 28, 29, 69
- [17] R. Pott und R. Schefzyk. *J. Phys. E – Sci. Instrum.* **16**, 444 (1983). 29
- [18] F.R. Kroeger und C.A. Swenson. *J. Appl. Phys.* **48**, 853 (1977). 33
- [19] T. Auweiler. Dissertation, Universität zu Köln (1995). 34
- [20] T. Lorenz. Dissertation, Universität zu Köln (1998). 34

- [21] N. Johannsen. Diplomarbeit, Universität zu Köln (2003). 34
- [22] J. Baier. Dissertation, Universität zu Köln (2006). 34
- [23] R. Pott. Diplomarbeit, Universität zu Köln (1977). 36
- [24] R. Schefzyk. Diplomarbeit, Universität zu Köln (1980). 36
- [25] H. Weiß. Diplomarbeit, Universität zu Köln (1988). 36
- [26] R. Pöttgen und G. Kotzyba. *J. of Solid State Chem.* **141**, 352–364 (1998). 43
- [27] R. Pöttgen, R.-D. Hoffmann, J. Renger, U.Ch. Rodewald und M.H. Möller. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **626**, 2257–2263 (2000). 43
- [28] R. Mishra, R. Pöttgen, R.-D. Hoffmann, D. Kaczorowski, H. Piotrowski, P. Mayer, C. Rosenhahn und B.D. Mosel. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **627**, 1283–1291 (2001). 43
- [29] T. Fickenscher und R. Pöttgen. *J. of Solid State Chem.* **161**, 67–72 (2001). 43, 44, 69
- [30] D. Johrendt, G. Kotzyba, H. Trill, B.D. Mosel, H. Eckert, T. Fickenscher und R. Pöttgen. *J. of Solid State Chem.* **164**, 201–209 (2002). 43
- [31] B.J. Gibson, A. Das, R.K. Kremer, R.-D. Hoffmann und R. Pöttgen. *J. Phys. – Condens. Matter* **14**, 5173–5186 (2002). 43
- [32] K. Latka und Z. Tomkowicz. *J. of Solid State Chem.* **168**, 331–342 (2002). 43
- [33] R. Kraft, T. Fickenscher, G. Kotzyba, R.-D. Hoffmann und R. Pöttgen. *Intermetallics* **11**, 111–118 (2003). 43
- [34] K. Latka, R. Kmieć, A.W. Pacyna, T. Fickenscher, R.-D. Hoffmann und R. Pöttgen. *Sol. State Sciences* **6**, 301–309 (2004). 43
- [35] H. Hartmann, K. Berggold, S. Jodlauk, I. Klassen, K. Kordonis, T. Fickenscher, R. Pöttgen, A. Freimuth und T. Lorenz. *J. Phys. – Condens. Matter* **17**(48), 7731–7741 (2005). 43, 44
- [36] J. Gegner, T. C. Koethe, H. Wu, Z. Hu, H. Hartmann, T. Lorenz, T. Fickenscher, R. Pöttgen und L. Hao Tjeng. *Phys. Rev. B* **74**, 073102 (2006). 43, 45
- [37] H. Hartmann. Diplomarbeit, Universität zu Köln (2005). 44, 47, 50, 52, 55, 56, 70
- [38] K. Kordonis. Dissertation, Universität zu Köln (2007). 44

Danksagung

Zum Ende dieser Arbeit möchte ich all denjenigen danken, die zum Gelingen ebendieser beigetragen haben:

Bei Herrn Prof. Mydosh bedanke ich mich für die Bereitstellung des Themas dieser Arbeit und sein stetes Interesse am Fortgang der Messungen.

Priv.-Doz. Dr. Angela Möller danke ich für die spontane Bereitschaft bei dieser Arbeit als Zweitgutachterin zu fungieren.

Thomas Lorenz danke ich für die Idee zum Thema dieser Arbeit und die vielen Erklärungen zur Dilatometrie. Sein Enthusiasmus auch zu später Stunde noch komplette Messaufbauten umzubauen ist beeindruckend, insbesondere wenn danach einfach alles funktioniert. Auf die Worte „Mach’s halt.“ hätte ich schon viel früher hören sollen.

Mein ganz besonderer Dank gilt Oliver Heyer, der mich nicht nur in jeder Phase der Arbeit betreut hat, sondern mit seinem ruhigen Arbeitsstil für eine angenehme Atmosphäre gesorgt hat. Nicht zuletzt hat er natürlich auch die *Heyer’sche Methode* zur Entfernung von Hebern aus Kryostaten entwickelt, die dem *Klassen’schen Heberhammer* deutlich überlegen ist.

Harald Kierspel danke ich für die kompetente Hilfe bei allen verwaltungstechnischen Problemen und für den sorgsamen Überblick über die institutseigenen Heliumbestände.

Bei Ina Klassen, Dennis Meier und Eva Rose bedanke ich mich für die freundliche Aufnahme in die Diplomandenhöhle und einige lustige Tagungserlebnisse.

Meinem lieben Nachbarn Kai Berggold möchte ich für die vielen Cappuccinos danken. Und für die tollen LabView-Programme. Und dafür, dass er betrunken lieber in Autos schläft als diese mit Cocktails zu besudeln, obwohl er vorher fast getötet worden wäre. Und für seine ständige Hilfsbereitschaft. Und und und . . .

Eva Benckiser und Matthias Cwik danke ich für die nette Gesellschaft bei den mit-täglichen Cappuccinos und einige nützliche \LaTeX -Tipps.

Bei Niko Johannsen bedanke ich mich für viele hilfreiche Tipps und der Erkenntnis, dass man mit der nötigen Ruhe immer weiter kommt als mit Hektik.

Jörg Baier danke ich für seine freundliche und aufgeschlossene Art und die Einweihung in die Geheimnisse der Dilatometrie.

Dank gilt auch Sven Jodlauk für die effiziente Teilung der Kapazitätsmessbrücke und des Heliums und die vielen netten Schwätzchen über Gott und die Welt. Außerdem danke ich ihm für die vielen beruhigenden Worte, die zum Ende der Arbeit immer wichtiger wurden.

Bei Daniel Senff bedanke ich mich für den reichhaltigen Nachschub von unnützem Wissen. Insbesondere für die Information, dass die Kleinstaaten Andorra, Monaco, San Marino und Vatikan zwar den Euro haben, aber nicht der EU angehören.

Thomas Finger danke ich für die Hilfe beim Transport von „sperrigem Dienstgut mit mehr als 40 kg Gewicht“ von Regensburg nach Würth.

Olaf Schumann sei für seine kompetente Hilfe bei Computer- und Netzwerkproblemen gedankt.

Kostas Kordonis und Mohamed Benomar danke ich für ihre aufmunternden Worte, gerade in der Endphase dieser Arbeit.

Der Feinmechanikwerkstatt im Allgemeinen und den Herren Külzer, Towara und Hansmann im Speziellen danke ich für die zügige Fertigstellung des Messstabes. Herrn Dommel sei für die Herstellung des flüssigen Heliums gedankt. Den Mitarbeitern der Elektronikwerkstatt danke ich für die Anfertigung der nötigen Kabel.

Carmen Handels danke ich für die Ausstattung mit allem möglichen Büromaterial und die allmorgendliche freundliche Begrüßung.

Allen hier nicht namentlich erwähnten Mitgliedern des Institutes danke ich für die herzliche Aufnahme in das Institut.

Ralf Schulze, Dirk Paulußen, Sebastian Schröder und Petar Pejovic danke ich für viele unvergessliche Erlebnisse während unserer gemeinsamen Studienzeit. (Auch wenn der Satz von Ralf abgeschrieben ist, stimmt er nur allzu sehr!)

Den Stammtisch-Brüdern (insbesondere dem Japan-Kriener) danke ich dafür, dass sie sich zum Ende der Arbeit stark zurückgehalten haben und mich fast gar nicht nach der aktuellen Seitenzahl gefragt haben.

Zum Schluss möchte ich noch meinen Eltern danken, ohne dessen Unterstützung ich sicherlich nicht so weit gekommen wäre.

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die von mir vorgelegte Diplomarbeit selbständig verfasst habe und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet, sowie Zitate kenntlich gemacht habe.

Köln, den 4. April 2007

Jens Rohrkamp