

Diplomarbeit

Christian Schwerdt

Thermomodulierte SQUID-Suszeptometrie

Gerhard Mercator Universität-Gesamthochschule Duisburg

Fachbereich 10, Laboratorium für angewandte Physik

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Diplom-Physik-Ingenieurs

Duisburg, im Januar 1997

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	5
2.	Theoretische Überlegungen zum Meßverfahren	7
	2.1 Die Meßgröße m'	7
	2.2 Einfache Näherung für T_m	9
	2.3 Lösung der Wärmediffusionsgleichung	12
	2.4 Vorteile der TSS gegenüber konventioneller SQUID-Magnetometrie	17
3.	Verwendete Proben	20
	3.1 $(C_2H_5NH_3)_2CuCl_4$	20
	3.1.1 Eigenschaften von $(C_2H_5NH_3)_2CuCl_4$	20
	3.1.2 Probenherstellung und Präparatio	23
	3.2 $FeBr_2$	26
4.	Experimentelle Verwirklichung	28
	4.1 SQUID - Magnetometer	28
	4.1.1 SQUID - Detektor	31
	4.1.2 externes Magnetfeld	33
	4.1.3 Temperaturregelung	35
	4.2 Probenhalter	36
	4.3 Meßtechnik der TSS	40
	4.4 Software	43
	4.4.1 EDC	43

4.4.2 Datenkonvertierung	45
5. Meßergebnisse	47
5.1 Grundlegende Experimente	47
5.2 Magnetisches Phasendiagramm von (C ₂ H ₅ NH ₃) ₂ CuCl ₄	54
5.3 FeBr ₂	63
6. Ausblick und Diskussion	77
6.1 Zum Meßverfahren	77
6.2 (C ₂ H ₅ NH ₃) ₂ CuCl ₄	78
6.3 FeBr ₂	79
7. Zusammenfassung	82
A Anhang	84
A.1 Technische Zeichnungen	85
A.2 Programme zur TSS	86
A.2.1 EDC-Meßprogramm (<i>edc_4_52.edc</i>)	86
A.2.2 Datenkonversionsprogramm (<i>con_4_5.bas</i>)	91
Literaturverzeichnis	97
Danksagung	98

1 Einleitung

Die SQUID-Magnetometrie ist als hochpräzise Meßmethode zur Bestimmung magnetischer Momente weit verbreitet. Sie besitzt jedoch beispielsweise bei der Untersuchung magnetischer dünner Schichten grundsätzliche methodische Schwierigkeiten. Bei den extrem kleinen Signalen magnetischer Schichten besteht vor allem das Problem, daß stets das Substrat zum magnetischen Gesamtsignal beiträgt. Dieser Beitrag kann unter Umständen so dominierend sein, das die Eigenschaften der Schicht darunter verschwinden.

Hauptaufgabe dieser Diplomarbeit war daher die Verwirklichung und Beurteilung eines neuen Meßverfahrens, der **Thermomodulierten-SQUID-Suszeptometrie (TSS)**, daß derartige Schwierigkeiten umgeht.

Die Idee zur TSS entstammt einem Artikel von H. Enichlmair und H. Krenn aus Österreich [ENI94]. Sie wollten zur magnetischen Untersuchung dünner Schichten mit einem SQUID-Magnetometer die Auflösungsgrenze ihrer Messungen erhöhen. Dazu nutzten Sie aus, daß die Magnetisierung M_s eines diamagnetischen Substrats nur schwach temperaturabhängig ist. Es kann also von einem näherungsweisen Verschwinden der Ableitung $\frac{\partial M_s}{\partial T} \approx 0$ ausge-

gangen werden. Die magnetischen Eigenschaften der Schichten sind dagegen gerade dort von Interesse, wo deutliche Veränderungen der Magnetisierung auftreten. Um nun die Ableitung $\left. \frac{\partial M}{\partial T} \right|_H (T, H)$ anstelle der Magnetisierung

$M(T, H)$ messen zu können, wird die Schicht mit einer Lichtquelle periodisch erwärmt. Die so erzeugte zeitliche Änderung des magnetischen Momentes der Schicht wird von einem konventionellen SQUID-Magnetometer detektiert und mit einem Lock-In-Verstärker weiter verarbeitet.

Die Zielsetzung dieser Diplomarbeit besteht darin, die Vorteile dieser neuen Meßmethode auch für massive Proben zu nutzen. Darüberhinaus sind mit Hilfe der TSS prinzipiell auch die Materialeigenschaften spezifische Wärme und Wärmeleitfähigkeit zugänglich.

Zuerst wurde dazu der nötige technische Aufbau im Rahmen eines vorhandenen konventionellen SQUID-Magnetometers verwirklicht. Danach galt es, diesen in technischer wie vor allem auch in physikalischer Hinsicht zu testen und zu beurteilen. Dazu war eine exakte Anpassung des neuen Aufbaus an die Operationen der vorhandenen Technik wichtig, um sichere und physikalisch sinnvolle Messungen zu ermöglichen. Dies wird, soweit technisch möglich, von dafür entwickelter Software unterstützt.

Als Probensubstanz zur physikalischen Beurteilung der TSS diente Ethyl-Ammonium-Kupferchlorid, eine unserer Arbeitsgruppe aus früheren Untersuchungen gut bekannte Substanz.

Abschließend wurden Messungen an Eisen-Bromid unternommen. Bei deren Auswertung wird insbesondere von der Verknüpfung des Meßsignals mit der spezifischen Wärmekapazität Gebrauch gemacht. Die auf diese Weise erstmals erzielten Daten werden mit kalorisch bestimmten Resultaten von Katsumata et al. [KAT96] verglichen.

Kapitel 2

Theoretische Überlegungen zum Meßverfahren

2.1 Die Meßgröße m'

Zuerst ist es wichtig, sich Klarheit darüber zu verschaffen, welche Meßgröße man bei der TSS theoretisch überhaupt erwartet. Es zeigt sich, daß diese neben der Proportionalität zur Temperatureableitung $\frac{\partial m}{\partial T}$ des magnetischen Momentes m noch weitere temperaturabhängige Größen enthält. Daher wird im weiteren für das Meßsignal der TSS-Methode das Symbol m' verwendet, um es von $\frac{\partial m}{\partial T}$ abzugrenzen.

Erwärmt man einen Körper um eine Temperaturdifferenz ΔT und detektiert die Änderung seines magnetischen Momentes m , so erhält man die Größe m' . ΔT soll im weiteren als so klein angenommen werden, daß $\frac{\partial m}{\partial T}$ als konstant gelten kann. Betrachtet man nun das magnetische Moment des erwärmten Körpers als getrennte Anteile einer Probe P und ihrer Umgebung U, so ergibt sich m' zu

$$m' = \left. \frac{\partial m}{\partial T} \right|_T \cdot \Delta T = \left[\frac{\partial m_P}{\partial T} + \frac{\partial m_U}{\partial T} \right] \cdot [T_1 - T_0] \quad (2.1.1)$$

In der TSS wird nun angenommen, daß die Magnetisierungsänderungen aller erwärmten Materialien klein im Vergleich zur Magnetisierungsänderung der Probe sind. Das heißt es gilt $\frac{\partial M_U}{\partial T} \ll \frac{\partial M_P}{\partial T}$. Erfolgt die Erwärmung der Probe periodisch mit der Kreisfrequenz ω und wird nur die dieser Frequenz entsprechende Fourier-Komponente des magnetischen Momentes detektiert, so ergibt sich m' wie folgt

$$m' = \frac{\partial m_P}{\partial T} \frac{2}{\tau} \int_0^{\tau} T(t) \cdot e^{i\omega t} dt \quad . \quad (2.1.2)$$

Im von mir realisierten Versuchsaufbau wurde die analoge Ausgangsspannung des SQUID-Detektors nicht auf die entsprechende magnetische Flußänderung kalibriert. So entspricht Gleichung 2.1.2 nur bis auf einen Proportionalitätsfaktor der Meßgröße m' , die in den Meßergebnissen daher nur in willkürlichen Einheiten erscheint.

T ist nun eine zeitabhängige Größe. Eine Temperaturerhöhung erfolgt durch die periodisch mit der Kreisfrequenz ω angeregte und in der Probe absorbierte Lichtleistung I . Die Temperatur-Relaxation dagegen muß durch Wärmediffusion an die Umgebung erfolgen. Diese ist abhängig von der spezifischen Wärmekapazität c und der Wärmeleitfähigkeit κ der Probe und deren Umgebung. Daher gilt

$$T = T[t, I(\omega, t), c(P, U), \kappa(P, U)] \quad . \quad (2.1.3)$$

Vor allem die Wärmediffusion, aber auch die mit einer Lichtquelle nicht zu realisierende für jedes Probenvolumen konstante Leistungsabsorbtion verhindern eine gleichmäßige Temperaturmodulation der Probe. Bei der

Temperatur handelt es sich daher streng betrachtet um eine ortsabhängige Funktion, ebenso wie bei der lokal absorbierten Lichtleistung $I_L(\underline{r})$. Die Größe T im bisher verwendeten Sinne ist also eine über die lokalen Temperaturen $T_L(\underline{r})$ des Probenvolumens V_P gemittelte Temperatur T_m . T_m berechnet sich als

$$T = T_m = \frac{1}{V_P} \int_{V_P} T_L[\underline{r}, t, I_L(\underline{r}, \omega, t), c(P, U), \kappa(P, U)] d\underline{r} \quad (2.1.4)$$

2.2 Einfache Näherung für T_m

Die eingestrahlte Lichtleistung wird dort in Wärmeenergie umgewandelt, wo sie auch absorbiert wird. Die Zeitabhängigkeit dieses Prozesses entspricht also der des eingestrahlten Lichtes. Nach einer Einschwingphase des Systems bildet sich ein im zeitlichen Mittel konstantes Temperaturprofil aus, bei dem in einer Periode dieselbe Wärmemenge das System verläßt, die auch eingestrahlt wird. Man kann nun annehmen, daß dieser Wärmestrom zeitlich konstant ist und nur das vom Licht eingeprägte Wärmeprofil am Ort seiner Entstehung innerhalb einer Periode wieder abgebaut wird. Dann ist die lokale Temperatur $T_L(\underline{r}, t)$ proportional der örtlich absorbierten Energie, die sich als zeitliches Integral von Beginn der Lichteinstrahlung bis zum Zeitpunkt t über die lokal absorbierte Leistung $I_L(\underline{r}, t)$ ergibt. Diese soll hier als harmonische Funktion

$$I_L(\underline{r}, t) = \frac{I_{0L}(\underline{r})}{2} (1 + \cos(\omega t))$$

angenommen werden. Aufgrund des Wärmestroms wird kontinuierlich Wärmemenge aus dem Probenvolumen in das umgebende

Austauschgas abgeführt. Dies führt zu einer periodischen Modulation der Probentemperatur um den zeitlichen Mittelwert $\langle T_L \rangle_t = T_{0L}$. Der Proportionalitätsfaktor zwischen der örtlich absorbierten Energie und der entsprechenden Temperaturmodulation ist die reziproke Wärmekapazität C_L^{-1} des entsprechenden Probenvolumens. Überträgt man die bisher gemachten Überlegungen in Gleichung 2.1.4, so ergibt sich :

$$T_m = \int_{V_p} \left[T_{0L} + \frac{I_{0L}}{2C_L} \cdot \int_0^t \cos(\omega\tau) \cdot d\tau \right] dV = T_0 + \frac{I_0}{2C} \frac{1}{\omega} \cdot \sin(\omega t) \quad (2.2.1)$$

T_0 ist dabei die zeitlich wie räumlich mittlere Temperatur der Probe, I_0 die Amplitude der in der gesamten Probe absorbierten Lichtleistung und C die Wärmekapazität der Probe. T_m ist in dieser Näherung also unabhängig vom räumlichen Profil der Lichtquelle und der Absorption.

Setzt man 2.2.1 in 2.1.2 ein und mittelt über Zeiten $\tau \gg \frac{2\pi}{\omega}$, so ergibt sich :

$$m' = \frac{\partial m_p}{\partial T} \frac{2}{\tau} \int_0^\tau T_0 \cdot e^{i\omega t} dt + \frac{\partial m_p}{\partial T} \frac{1}{\omega} \frac{I_0}{2C} \frac{2}{\tau} \int_0^\tau \sin(\omega t) \cdot e^{i\omega t} dt = i \frac{\partial m_p}{\partial T} \frac{1}{\omega} \frac{I_0}{2C} \quad (2.2.2)$$

Der komplexe Faktor i besagt, das Meßsignal m' ist um $\frac{\pi}{2}$ phasenverschoben zur Modulation der Lichtquelle. Beschreibt man die Wärmekapazität der Probe mit der spezifischen Wärmekapazität c , dem Probenvolumen V_p und seiner Dichte ρ_p , so ergeben sich für m' die folgenden Proportionalitäten.

$$m' = \frac{\partial m_p}{\partial T} \frac{1}{\omega} \frac{I_0}{2V_p \rho_p c} \propto \frac{\partial m_p}{\partial T} \cdot I_0 \cdot \omega^{-1} \cdot c^{-1} \quad (2.2.3)$$

Es zeigt sich, daß die neue Meßgröße m' nicht nur linear von $\frac{\partial m_p}{\partial T}$ abhängt, sondern auch reziprok von c . Das eröffnet eine völlig neue Möglichkeit, die spezifische Wärmekapazität magnetischer Substanzen zu untersuchen. Verfügt man über Messungen des magnetischen Momentes als Funktion der Temperatur, so kann man diese numerisch ableiten und auf diese Weise c als $c \propto \frac{\partial m_p / \partial T}{m'}$ bestimmen. Mit einem einzigen aus einer kalorischen Messung gewonnenen Meßpunkt $c(T_i, H_i)$ bei innerhalb des Meßbereichs beliebigem T_i und H_i läßt sich der Proportionalitätsfaktor dieser Beziehung festlegen. Eine weitere interessante Schlußfolgerung aus 2.2.3 ist, daß die Signalgröße von m' unabhängig von der Größe der Probe ist. Denn schreibt man das magnetische Moment der gesamten Probe um in die spezifische Größe der Magnetisierung, so läßt sich in 2.2.3 das Volumen der Probe herauskürzen.

$$\frac{\partial m_p}{\partial T} = \frac{\partial M_p}{\partial T} \cdot V_p \Rightarrow m' \neq m'(V_p) \quad (2.2.4)$$

2.3 Lösung der Wärmediffusionsgleichung

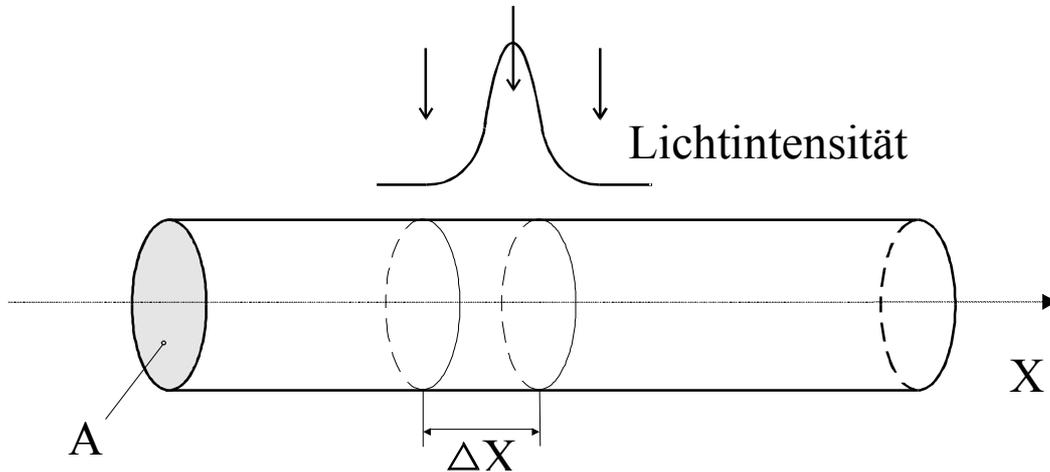


Abb. 2.3.1 : Die zugrundeliegende eindimensionale Modellvorstellung

Für eine exakte Beschreibung von $T_L(\underline{r})$ muß man die Wärmediffusionsgleichung analytisch lösen. Die Wärmediffusionsgleichung ergibt sich aus dem Energieerhaltungssatz. Man setzt die von einem Volumen in einer Zeit Δt aufgenommene Wärmemenge gleich der Summe der aus dem angrenzenden Volumen zu- oder abgeflossenen Energie. Im weiteren soll hier nur die eindimensionale Näherung eines homogenen langen dünnen Stabes mit der Querschnittsfläche A betrachtet werden, der senkrecht zum einfallenden Licht orientiert ist (vgl. Abb. 2.3.1). Für die fließende Wärmeleistung gilt

$J = A \cdot \kappa \cdot \frac{\partial T}{\partial x}$. Wärmequellen und -senken werden zunächst nicht berücksichtigt.

In einem Volumen der Größe $\Delta x \cdot A$ ändert sich in der Zeit Δt die thermische Energie $\delta Q = c_p A \cdot \Delta x \cdot \Delta T$ um

$$\kappa A \cdot \left[\frac{\partial}{\partial x} T \left(x + \frac{1}{2} \Delta x, t \right) - \frac{\partial}{\partial x} T \left(x - \frac{1}{2} \Delta x, t \right) \right] \Delta t = c_p A \cdot [T(x, t + \Delta t) - T(x, t)] \Delta x \quad . \quad (2.3.1)$$

Führt man für Gleichung 2.3.1 den infinitesimalen Grenzübergang für kleine Δt und Δx durch, so ergibt sich die eindimensionale Wärmediffusionsgleichung 2.3.2 .

$$\frac{\partial}{\partial t} T(x,t) = \frac{\kappa}{c\rho} \cdot \frac{\partial^2}{\partial x^2} T(x,t) \quad (2.3.2)$$

$\frac{\kappa}{c\rho}$ ist die sogenannte Temperaturleitfähigkeit und wird im weiteren als D bezeichnet. Gleichung 2.3.2 läßt sich nach Masud [MAN95] mit folgendem Separationsansatz lösen. Kann man $T(x,t)$ durch zwei Funktionen $g(t)$ und $f(x)$ faktorisieren, $T = g \cdot f$, so läßt sich Gleichung 2.3.2 in Gleichung 2.3.3 umschreiben.

$$\frac{g'(t)}{g(t)} = D \cdot \frac{f''(x)}{f(x)} = -\alpha \quad (2.3.3)$$

Da der linke Ausdruck von Gleichung 2.3.3 nur von t , der rechte nur von x abhängig ist, müssen beide Seiten gleich einer Konstante $-\alpha$ sein. Es gilt :

$$g'(t) = -\alpha \cdot g(t) \quad \text{und} \quad f''(x) = -\frac{\alpha}{D} f(x) \quad (2.3.4)$$

Die Lösung für $g(t)$ ist eine Exponentialfunktion, z.B.

$$g(t) = \exp(-\alpha t) \quad (2.3.5)$$

Da Wärmequellen ausgeschlossen wurden, muß das Wärmeprofil mit der Zeit sinken. Für α sind also nur positive Werte physikalisch sinnvoll. Dies ergibt für $f(x)$ folgende Lösung.

$$f(x) = \exp\left(i \cdot \sqrt{\frac{\alpha}{D}} \cdot x\right) \quad (2.3.6)$$

Gleichung 2.3.2 läßt sich nun in 2.3.7 umschreiben.

$$T(x, t) = T_0 \cdot \exp\left(i \cdot \sqrt{\frac{\alpha}{D}} \cdot x - \alpha t\right) \quad (2.3.7)$$

Für $t = 0$ ist dies eine sinusoidale Verteilung mit der Amplitude T_0 und der Raumfrequenz $\sqrt{\alpha/D}$. Zeitlich fällt diese mit der Zeitkonstanten $1/\alpha$ ab. Große Werte von α bedeuten eine hohe Raumfrequenz, aber auch eine schnelle Verringerung der Temperaturunterschiede.

Da α sich als frei wählbare Konstante ergibt, läßt sich eine beliebige Temperaturverteilung zur Zeit $t = 0$ nun als Fourier-Integral aus 2.3.7 zur Zeit $t = 0$ schreiben.

$$T(x) = \int_{-\infty}^{\infty} \hat{T}(\sigma) \exp(i2\pi\sigma x) \cdot dx \quad (2.3.8)$$

Die Raumfrequenz $\sqrt{\alpha/D}$ wird nun als $2\pi\sigma$ geschrieben. Daher ergibt sich die Größe α als $\alpha = 4\pi^2\sigma^2 D$.

Da Gleichung 2.3.7 den Zerfall von Fourierkomponenten beliebiger Raumfrequenz beschreibt und Gleichung 2.3.2 linear ist, kann man 2.3.7 und 2.3.8 zu Gleichung 2.3.9 kombinieren.

$$T(x, t) = \int_{-\infty}^{\infty} \hat{T}(\sigma) \exp(i2\pi\sigma x - 4\pi^2\sigma^2 Dt) \cdot d\sigma \quad (2.3.9)$$

Gleichung 2.3.9 stellt die allgemeine Lösung der Wärmediffusionsgleichung 2.3.2 in Abwesenheit von Wärmequellen und -senken für beliebige Anfangsprofile zur Zeit $t = 0$ dar. Läßt man nun Wärmequellen zu, so muß Gleichung 2.3.2 wie folgt ergänzt werden.

$$\frac{\partial}{\partial t} T(x, t) = \frac{\kappa}{c\rho} \cdot \frac{\partial^2}{\partial x^2} T(x, t) + D' \cdot I(x, t) \quad \text{mit} \quad D' \equiv \frac{1}{c\rho A} \quad (2.3.10)$$

$I(x, t)$ ist in unserem Fall die absorbierte Lichtleistung. Wäre nun $I(x, t)$ nur für einen so kurzen Zeitraum Δt ungleich null, daß die Wärmediffusion in dieser Zeit vernachlässigt werden könnte, so kann man für Gleichung 2.3.10 die Lösung 2.3.9 verwenden. $T(x, t=0)$ wäre dann das in der Zeit Δt durch I eingeprägte Temperaturprofil. Läßt sich I separieren in $I(x, t) = h(t) \cdot j(x)$, ist das Lichtprofil also örtlich konstant, kann auch in diesem Fall eine Superposition von Lösungen nach 2.3.9 Gleichung 2.3.10 lösen. Zu unterschiedlichen Zeiten t eingebrachte Temperaturprofile beginnen ab diesem Zeitpunkt zu zerfallen. Ihre Integration ergibt Gleichung 2.3.11.

$$T(x, t) = \int_{-\infty}^t D' \cdot h(\tau) d\tau \int_{-\infty}^{\infty} \hat{j}(\sigma) \exp[i2\pi\sigma x - 4\pi^2\sigma^2 D(t - \tau)] d\sigma \quad (2.3.11)$$

$\hat{j}(\sigma)$ ist hierbei die Fouriertransformierte von $j(x)$. Das innere Integral der Gleichung 2.3.11 läßt sich nach Masud [MAN95] für eine Gaußverteilung $j(x)$ analytisch lösen. Es ergibt sich

$$T(x, t) = D' \int_{-\infty}^t \frac{h(\tau)}{\sqrt{\pi(x_0^2 + 4D(t - \tau))}} \cdot \exp\left(-\frac{x^2}{x_0^2 + 4D(t - \tau)}\right) d\tau \quad . \quad (2.3.12)$$

x_0 gibt hier die Breite der Gaußverteilung wieder.

Um das Integral lösen zu können, führen wir zuerst die Integration bezüglich des Ortes x nach Gleichung 2.1.4 aus. Hierzu wird die Näherung eingeführt, daß die Probe unendlich ausgedehnt ist. Im Sinne der Gaußverteilung stimmt dies in soweit, daß am Ort der Probe der größte Teil der Leistung absorbiert wird. Aus symmetriegründen reicht es, nur über einen Halbraum von 0 bis $+\infty$ zu integrieren und dies durch einen Faktor zwei zu berücksichtigen. $T_m(t)$ ergibt sich als

$$T_m(t) = 2D' \left(\frac{1}{2} \int_{-\infty}^t h(\tau) d\tau \right) \quad . \quad (2.3.13)$$

$h(\tau)$ sei nun analog zu Kapitel 2.2 als $h(\tau) = \frac{h_0}{2}(1 + \cos(\omega\tau))$ angesetzt. Mit dem Zeitpunkt $t = 0$ als Beginn der Lichteinstrahlung ergibt sich

$$T_m(t) = D' \frac{h_0}{2} \int_0^t (1 + \cos(\omega\tau)) d\tau = \frac{h_0}{2c_v\rho A} \left[t + \frac{1}{\omega} \sin(\omega t) \right] \quad . \quad (2.3.14)$$

Da es sich um ein eindimensionales Modell handelt, muß noch die Fläche A in Gleichung 2.3.14 eingesetzt werden, um die Wärmekapazität des Stabes zu erhalten, der den Überlegungen in diesem Kapitel zugrunde lag. Ansonsten stimmt diese Lösung bis auf einen konstant mit der Zeit steigenden Faktor, der das Fehlen von Wärmesenken in diesem Modell widerspiegelt, exakt mit der in Gleichung 2.2.1 gemachten Näherung überein. Wendet man Gleichung 2.1.2 auf 2.3.14 an, so verschwindet diese zusätzliche Zeitabhängigkeit. Man erhält dieselbe Lösung 2.2.3 wie schon für die Näherung in Kapitel 2.2.

2.4 Vorteile der TSS gegenüber konventioneller SQUID-Magnetometrie

Grundlegender Vorteil der TSS gegenüber der konventionellen SQUID-Magnetometrie ist, daß nur die magnetischen Momente gemessen werden, die entsprechend der Frequenz des einfallenden Lichtes moduliert sind. Um zu sagen, daß es sich dabei weitgehend nur um Anteile der Probe handelt, ist man auf das Argument der nahezu verschwindenden Ableitungen $\frac{\partial M_U}{\partial T} \ll \frac{\partial M_P}{\partial T}$ für massive Proben nur bedingt angewiesen. Denn periodisch wird höchstens die direkte Umgebung der Probe miterwärmt. Und dies auch nur mit der im Vergleich geringen Amplitude von Wärmewellen, die Ausläufer des

eigentlich beleuchteten Bereiches sind. Denn die im quasistationären Fall in den Außenraum fließenden Wärmeströme sind zeitlich konstant und werden somit von der Lock-In-Technik nicht detektiert. Dasselbe gilt für den verwendeten Probenhalter, der im konventionellen Fall extrem symmetrisch aufgebaut sein muß, um seinen Einfluß durch gegenseitig gewickelte Pick-Up-Spulen weitestgehend ausschließen zu können. Doch auch bei der Verwendung von entsprechend geeigneten Materialien liefern die Probenhalter oft deutliche Signale. Im Fall der TSS wären selbst ferromagnetische Materialien, soweit sie das angelegte Magnetfeld nicht nennenswert beeinflussen, verwendbar.

Auch von außerhalb des Aufbaus einströmende elektromagnetische Felder werden, wie alle Rauschanteile die nicht der Modulationsfrequenz entsprechen, ausgefiltert.

In der TSS werden keine mechanischen Komponenten benötigt. Im Gegensatz zur konventionellen Messung, in der die Probe durch eine Spulenordnung bewegt werden muß, ist die Probe in diesem Fall fest in einer Spule fixiert. Dies hat nicht nur den Vorteil mechanische Instabilitäten auszuschließen, sondern positioniert die Probe auch fest an der homogensten Stelle des angelegten Magnetfeldes. Bei starken äußeren Magnetfeldern führen unter Umständen auch Wirbelströme, die durch das Bewegen des Probenhalters induziert werden, zu instabilen Temperaturen, was ebenfalls ausgeschlossen wird.

Oft werden bei Messungen der Magnetisierung als Funktion der Temperatur lokale Extrema oder auch die Wendepunkte der Meßkurven gesucht. In beiden Fällen betrachtet man dazu gerne die numerische Ableitung der Daten. Nun lassen Ableitungen aber nicht nur Ereignisse deutlicher hervortreten, sie erhöhen auch die Streuung der Daten. Die Daten der TSS liefern dagegen direkt die Ableitung. Im Falle eines lokalen Extremums bietet sich die Methode sogar als ein Nullpunktsmeßverfahren an. Im Umkehrschluß gilt natürlich auch, daß bei einer Integration von $m'(T)$ deutlich geglättete Meßkurven entstehen.

Dazu sollte dann allerdings auch die Funktion $\Delta T(c[T])$ verfügbar sein (vgl. Gl. 2.1.1). Ansonsten sind konventionelle- und TSS-Methode eher als gegenseitige Ergänzung zu sehen. Denn in Bereichen in denen die Magnetisierung kaum von der Temperatur abhängig ist, ist der absolute Fehler der Messung des Moments, $\Delta m = \frac{\partial M}{\partial T}(T) \cdot V_p \cdot \Delta T$, am geringsten, jedoch $m' \approx 0$. An Stellen höchster Steigung dagegen wird der Fehler Δm des konventionellen Signals maximal, hingegen $\Delta m' = V_p \frac{\partial^2 M}{\partial T^2} \cdot (\Delta T)^2$ als Fehler der TSS-Methode minimal und m' selbst maximal.

Völlig neue Möglichkeiten bietet die TSS bei der Messung der spezifischen Wärme von magnetischen Substanzen. Im Vergleich zu kalorischen Messungen handelt es sich vor allem um ein sehr schnelles Verfahren, das auch mit sehr kleinen Temperaturdifferenzen und damit einer hohen Temporauflösung arbeiten kann. Darüberhinaus ist es möglich, die Wärmekapazität in der Abhängigkeit vom angelegten Magnetfeld zu bestimmen. Dies Verfahren stößt bei kalorischen Messungen auf Probleme .

Ferner bietet der lokale Charakter der TSS große Vorteile bei der Untersuchung von Mischkristallen. Die Analyse des kritischen Verhaltens wird häufig durch Konzentrationsgradienten gestört, die zu einer Verteilung der kritischen Temperaturen führen. Zum TSS-Signal trägt nur ein Volumenausschnitt der Probe bei, der in der Ebene senkrecht zur Lichtstrahlrichtung durch das Strahlprofil begrenzt ist. Konzentrationsfluktuationen senkrecht zur Strahlrichtung mit Wellenlängen, die groß gegen die Breite des eindringenden Strahls sind, tragen daher nicht zum Verschleifen der kritischen Singularitäten bei.

Kapitel 3

Verwendete Proben

3.1 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$

3.1.1 Eigenschaften von $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$

Ethyl-Ammonium-Kupferchlorid $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$ (EA-CuCl) ist ein gelblich brauner, weicher und leicht hygroskopischer Kristall. Er besitzt eine Schichtstruktur aus Lagen von CuCl_4^{2-} -Ionen, die durch eine Doppelschicht Ethyl-Ammonium-Gruppen ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^{1+}$) voneinander getrennt sind. Diese Doppelschichten sind untereinander nur durch die van der Waals-Kräfte der Ethylammoniumionen gebunden. Daher läßt sich der Kristall leicht senkrecht zur c-Achse spalten und somit präparieren.

Die Kristalle weisen eine Perovskitstruktur auf. Die Konstanten der Einheitszelle sind : $a_0 = 747 \text{ pm}$; $b_0 = 735 \text{ pm}$; $c_0 = 2118 \text{ pm}$ [JON71]. Abb. 3.1.1.1 zeigt eine Darstellung der orthorhombisch flächenzentrierten Einheitszelle.

Die Geometrie der Elementarzelle läßt vermuten, daß es sich um ein in erster Näherung zweidimensionales magnetisches System handelt. Dieses trifft für höhere Temperaturen auch zu und begründete das Interesse an diesen Modellsystemen ($(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3)_2\text{MeCl}_4$).

Bei tiefen Temperaturen wird das System jedoch magnetisch dreidimensional. In dieser Arbeit wurde der Magnetismus des Systems für $4,5\text{K} < T < 30\text{K}$ untersucht.

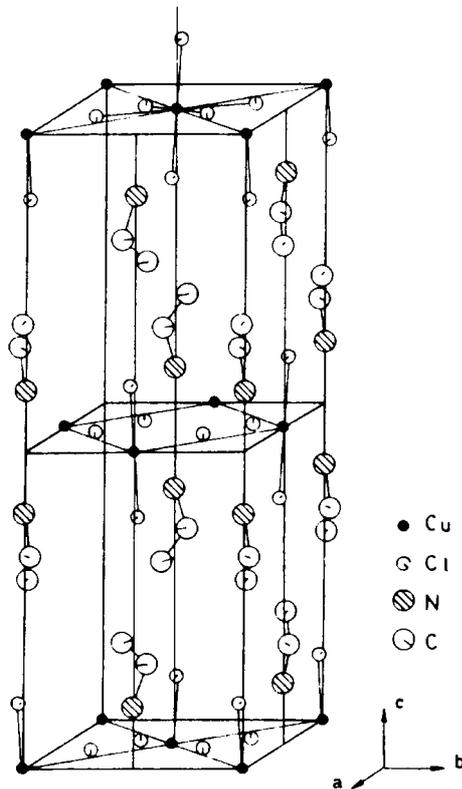


Abb. 3.1.1.1: Kristallstruktur von $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$ [JON71]

Zwischen den einzelnen Kupferatomen in einer Lage besteht eine starke magnetische Kopplung, die zu einer ferromagnetischen Ordnung in den einzelnen Schichten führt. Die Ausrichtung der Spins ist dabei parallel zur a-Achse. Die Kopplung zwischen den einzelnen Schichten ist dagegen nur schwach, führt im Fall des Ethyl-Ammonium-Kupferchlorids aber zu einer antiferromagnetischen Ordnung der einzelnen Schichten und damit des

makroskopischen Kristalls. Die Néel Temperatur liegt dabei nach de Jongh et al. bei $T_N = 10,20$ K [JON71]. Unter dem Einfluß eines äußeren Feldes ist ab ca. $12 \frac{\text{kA}}{\text{m}}$ eine Spin-Flop-Phase zu beobachten. Bei kleineren Feldern geht das System bei zunehmender Temperatur direkt in den paramagnetischen Zustand über. Ein vollständiges Phasendiagramm zeigt Abbildung 3.1.1.2 .

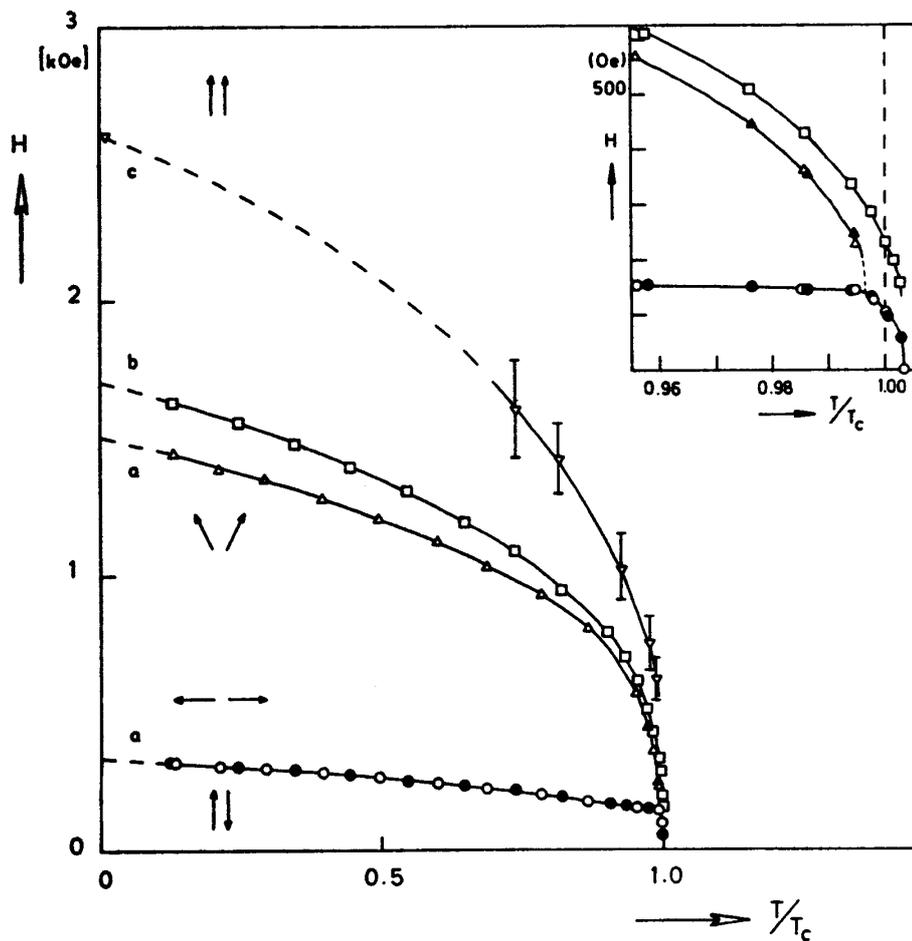


Abb. 3.1.1.2.: Magnetisches Phasendiagramm von $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$ [JON71]

3.1.2 Probenherstellung und Präparation

Bis auf eine mehrere Jahre alte Probe, die bei den grundlegenden Vorversuchen zur TSS-Methode eingesetzt wurde, stammen die verwendeten Proben aus eigener Lösungszucht.

Dazu wurde im stöchiometrischen Verhältnis 2 : 1 Ethyl-Ammonium-Chlorid ($C_2H_5NH_3Cl$) und kristallwasserhaltiges Kupferchlorid ($CuCl_2 + 2H_2O$) vollständig in mehrfach entionisiertem Wasser aufgelöst. Die so entstandene Lösung läßt man bei Zimmertemperatur verdunsten, bis die Kristalle ausfallen. Dabei sind allerdings einige Dinge zu beachten. Am wichtigsten ist eine möglichst konstante Temperatur am Ort der Lösung. Denn sinkt die Temperatur (z.B. in der Nacht), so kann es aufgrund der Temperaturabhängigkeit des Löslichkeitsproduktes zu einem schnellen Ausfallen von EA-CuCl kommen. Es bilden sich viele kleine Einkristalle, die zusammenwachsen und damit für die weiter Verwendung wertlos sind. Als einfaches Hilfsmittel für spätere Züchtungsversuche diente ein Block Schaumstoff, der im Zentrum eine Aussparung für ein Becherglas besitzt.

Die Lösung muß auch möglichst von einer zu großen Zahl an Kristallisationskeimen in Form von Staub und anderen Verunreinigungen frei gehalten werden. Genauso können Erschütterungen den Kristallisationsprozess stören. Da die Proben innerhalb weniger Stunden ausfallen und dann zusammenwachsen, ist eine regelmäßige Beobachtung nötig. Die abgeschöpften Plättchen müssen sorgfältig getrocknet werden, da verbleibende Tropfen an ihrer Oberfläche fehlorientierte Kristalle bilden.

Es wurde auch versucht, mittels Beigabe von $CdCl_2$ und $ZnCl_2$ magnetisch verdünnte Systeme herzustellen. Entmischungsprozesse scheinen dies aber nicht möglich zu machen. Für den Fall der Beigabe von 10 mol% sind die Ergebnisse in Kapitel 5 dargestellt. Während bei Cadmium bereits kein

Phasenübergang mehr zu beobachten sind, ergaben sich für Zn keine signifikanten Veränderungen. Der Versuch mit 1 mol% CdCl_2 scheiterte schon bei der Kristallzucht, da keine nennenswert großen, verspannungsfreien Einkristalle zu erhalten waren. Kristalle präparierbarer Größe waren entweder verspannt oder von Zwillingsdomänen durchsetzt.

Vor der Präparation der Proben ist unbedingt darauf zu achten, daß diese, je nach Größe, 24 Stunden oder mehr Zeit zum Trocknen hatten. Denn bearbeitet man sie früher mit eisenhaltigem Werkzeug und im Inneren befindet sich noch Restfeuchtigkeit, so setzt sich eine deutliche rötliche Schicht auf dem Metall ab. Es ist also davon auszugehen, daß ein Ionenaustausch zwischen Eisen und Kupfer stattfindet. Eisen aber, mit seinem hohen magnetischen Moment, könnte die späteren Ergebnisse deutlich verfälschen.

Wie schon aus ihrer Struktur zu vermuten ist, kristallisieren die Proben senkrecht zur c-Achse als dünne Plättchen. Dies ermöglicht ihre optische axiale Durchstrahlung.

Beurteilt und präpariert wurden die gezogenen Proben unter einem Polarisationsmikroskop. Bei diesem befindet sich der Kristall zwischen zwei gekreuzten Polarisatoren, so daß ohne Objekt keine Lichtintensität den Beobachter erreicht. Die Probe befindet sich auf einem Objektträger, der wiederum auf einem Drehtisch justiert wird. Dreht man nun die Kristalle, so tritt eine abwechselnde Aufhellung und Verdunkelung von Stellen im Kristall auf. Dies rührt von der Doppelbrechung des Materials her. Im Normalfall durchläuft ein Anteil des polarisierten Lichtes als außerordentlicher Strahl den Kristall. Da dieser einen anderen Brechungsindex sieht als der ordentliche Anteil, ergibt sich ein Phasenunterschied, so daß allgemein elliptisch polarisiertes Licht den Kristall verläßt. Dieses wiederum enthält auch immer lineare Anteile, die der Polarisation des Analysators entsprechen. Die Ausnahmefälle völliger Auslöschung ergeben sich nur, wenn das einfallende Licht vollständig dem ordentlichen bzw. außerordentlichen Strahl entspricht.

Liegt also der gewünschte Einkristall vor, so muß mit einer azimutalen Periode von 90° eine vollständige Verdunkelung der Probe stattfinden. Ist dies nur in Teilbereichen zu beobachten, so läßt sich ein Einkristall durch entsprechendes Spalten und Schneiden mit einer Rasierklinge herauspräparieren.

Will man den Kristall parallel zur a oder b-Achse orientieren, so ist eine eindeutige Zuordnung auf diese Weise nicht möglich. Welche der beiden Achsen man gewählt hatte, wurde in unserem Fall aus den magnetischen Eigenschaften geschlossen. Bei der Orientierung der Kristalle ist vor allem zu beachten, daß die kristallographischen (a bzw. b) Achsen diagonal zu den Wachstumskanten liegen.

Das Vorliegen eines Einkristalls garantiert aber noch nicht die magnetische Eindomänigkeit. Um Zwillingsdomänen (das Vertauschen der Orientierung zwischen a- und b-Achse) ausschließen zu können, wird zusätzlich eine sogenannte Lambdaplatt in den Strahlengang eingebracht. Diese reproduziert mittels ihrer Doppelbrechung für eine bestimmte Wellenlänge, nach einer Phasenverschiebung von 2π , die Polarisierung. Alle anderen Wellenlängen aber erhalten eine unterschiedliche Phasenverschiebung, was eine deutliche Kontrastverstärkung bewirkt. Zwillingsdomänen sind nun als streifenförmige Gebilde zu identifizieren, die bei Drehung der Probe ihre Färbung austauschen.

3.2 FeBr₂

Das Eisenhalogenid FeBr₂ ist Gegenstand der aktuellen Forschung unserer Arbeitsgruppe. Es handelt sich dabei um eine bräunliche Substanz, die als präparierter Einkristall gelblich transparent ist. Die Färbung beruht auf einer optischen Absorptionskante im Bereich von $\lambda < 450$ nm, jedoch ist auch im Bereich der Wellenlänge der verwendeten Lichtquelle von $\lambda_L = 670$ nm (siehe Kapitel 4) eine ausreichende Absorption vorhanden. Das Material ist stark hygroskopisch und wird vom Luftsauerstoff oxidiert. Da beides in kürzester Zeit zu einer Zerstörung der Proben führt, ist ihre Behandlung und Aufbewahrung nur in einer trockenen Stickstoff- oder Heliumatmosphäre möglich. Fertig dargestellt und nahezu kristallwasserfrei kann man FeBr₂ als Pulver kaufen. Der Einkristall, von dem die verwendete Probe stammt, wurde daraus im Bridgman-Verfahren gezogen. Dazu wird die Rohsubstanz in einer Quarzampulle eingeschmolzen. Diese wird senkrecht durch einen Ofen geführt, der das Material aufschmilzt. Bei der langsamen Abkühlung sollte nun die Kristallisation am konisch zulaufenden unteren Ende der Ampulle beginnen und sich von diesem Kristallisationskeim aus durch die gesamte Probe fortsetzen.

FeBr₂ ist ein Antiferromagnet mit einer Néel-Temperatur von $T_N = 14,2$ K. Vom metamagnetischen Phasendiagramm der Substanz sind schon seit 1973 zwei Phasenlinien bekannt. Fert [FER73] berichtete von einem Phasenübergang erster Ordnung im Bereich von $1\text{K} < T \leq 4,64$ K und einem Phasenübergang zweiter Ordnung im Bereich $T > 4,85$ K, die er mittels Magnetisierungsmessungen bestimmte. Magnetometrische und magnetooptische Untersuchungen unserer Arbeitsgruppe [AZE95], [PET96] zeigten zusätzliche Anomalien, die vor allem im Imaginärteil der Suszeptibilität zu beobachten waren. Das ergänzte Phasendiagramm zeigt Abbildung 3.2.1.

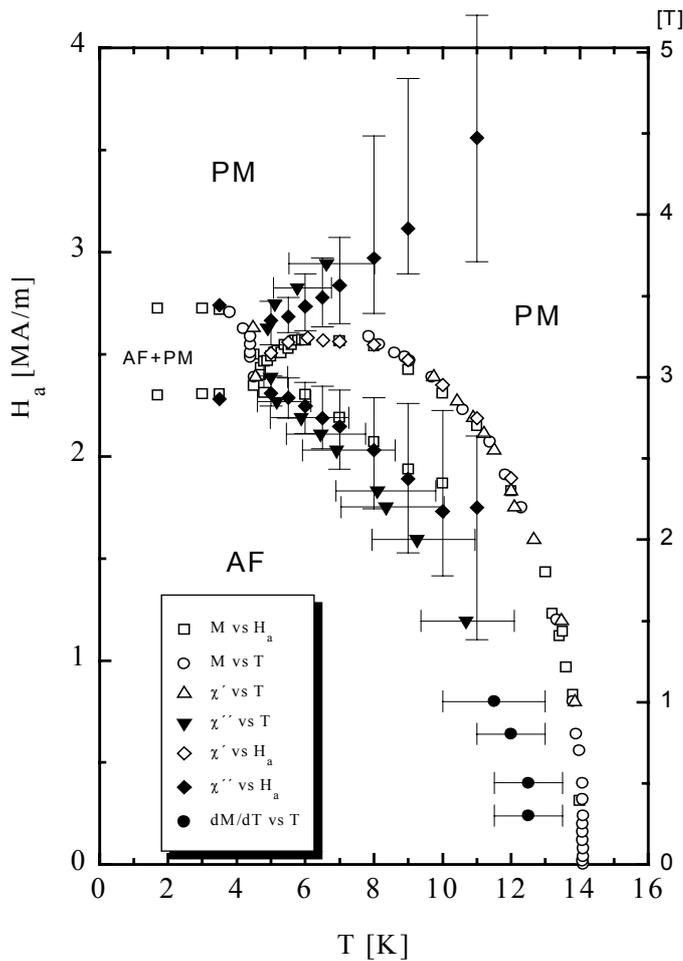


Abb. 3.2.1 : Magnetisches Phasendiagramm von FeBr₂ nach Azevedo et al. [AZE95]

Die Fehlerbalken entsprechen der Breite der komplexen Wechselfeld-Suszeptibilitätskurven in einer Höhe von 60% bezogen auf das Maximum.

Molekularfeldtheoretische Ansätze sowie Quanten-Monte-Carlo-Simulationen deuten den Bereich unterhalb der Phasenlinie zweiter Ordnung als Phasenlinie erster Ordnung und ihre unterdrückte Fortsetzung. Bestätigt wird dies durch die Messungen der spezifischen Wärme von FeBr₂ durch Katsumata et al. aus Japan [KAT96].

Kapitel 4

Experimentelle Verwirklichung

4.1 SQUID - Magnetometer

Basis des in dieser Arbeit erstellten Versuchsaufbaues ist ein kommerzielles SQUID - Magnetometer der Firma Quantum-Design (Modell MPMS-5S), dessen einzelne Komponenten in diesem Unterkapitel beschrieben werden [QUA90].

Das Gerät ist in der Lage, in einem Temperaturbereich von 1,9 bis 400 K zu messen und ein externes Magnetfeld von ca. $\pm 3,98$ MA/m (5T) anzulegen. Die höchste Auflösung von 10^{-10} Am² wird bei einem externen Feld von $H = 1,59$ MA/m (2T) erreicht. Ebenfalls meßbar ist die komplexe Wechselfeldsuszeptibilität der Proben .

Die Bestandteile des Systems sind auf zwei Aufbauten verteilt, dem Dewar-Gefäß mit Probenraum und allen dazugehörigen Geräten (Abb. 4.1.1), sowie den Steuer- und Versorgungseinrichtungen einschließlich eines Personalcomputers (Abb. 4.1.2).

Das Dewar-Gefäß besteht aus Aluminium, faßt 56 l flüssiges ⁴He und ist als ganzes schwingungsgedämpft gelagert. Der Kopf des Gefäßes wurde, zur besseren Isolierung, aus einem speziellen Fiberglas (G-10) gefertigt und mit einer dünnen Auflage aus Edelstahl als Diffusionsbarriere versehen. Die Füllstandsanzeige erfolgt über die Messung des Widerstandes eines supraleitenden Materials, das, eingebettet in ein mit Öffnungen versehenes Metallrohr, über die gesamte Höhe des Gefäßes reicht.

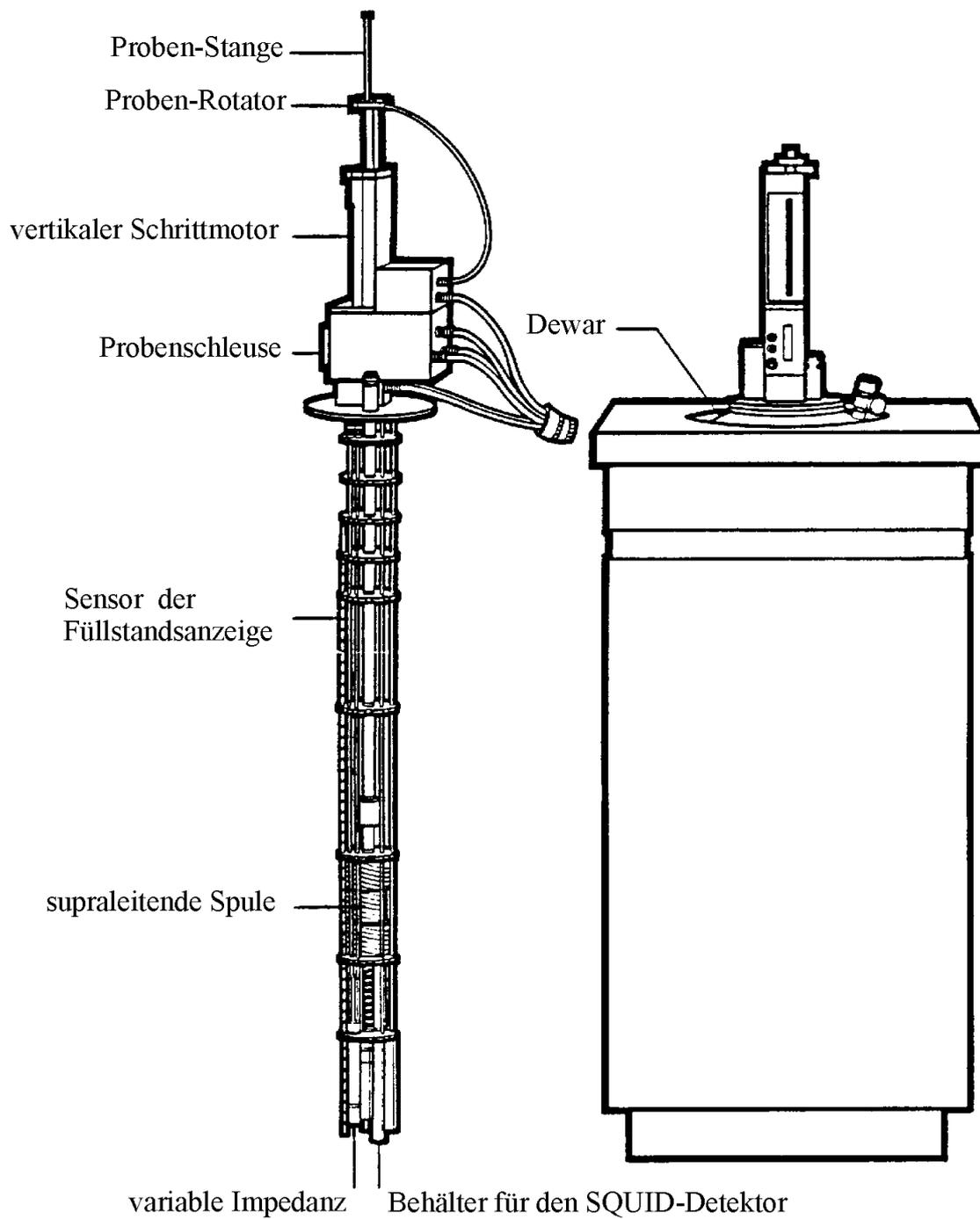


Abb. 4.1.1 : Dewar-Gefäß mit ausgebautem Einsatz [QUA90]

Alle Bestandteile des Magnetometers, die gekühlt werden oder zur Manipulation der Probe erforderlich sind, wurden in einer zylindrischen Anordnung zusammengefaßt und lassen sich so von oben in das Dewar-Gefäß einhängen.

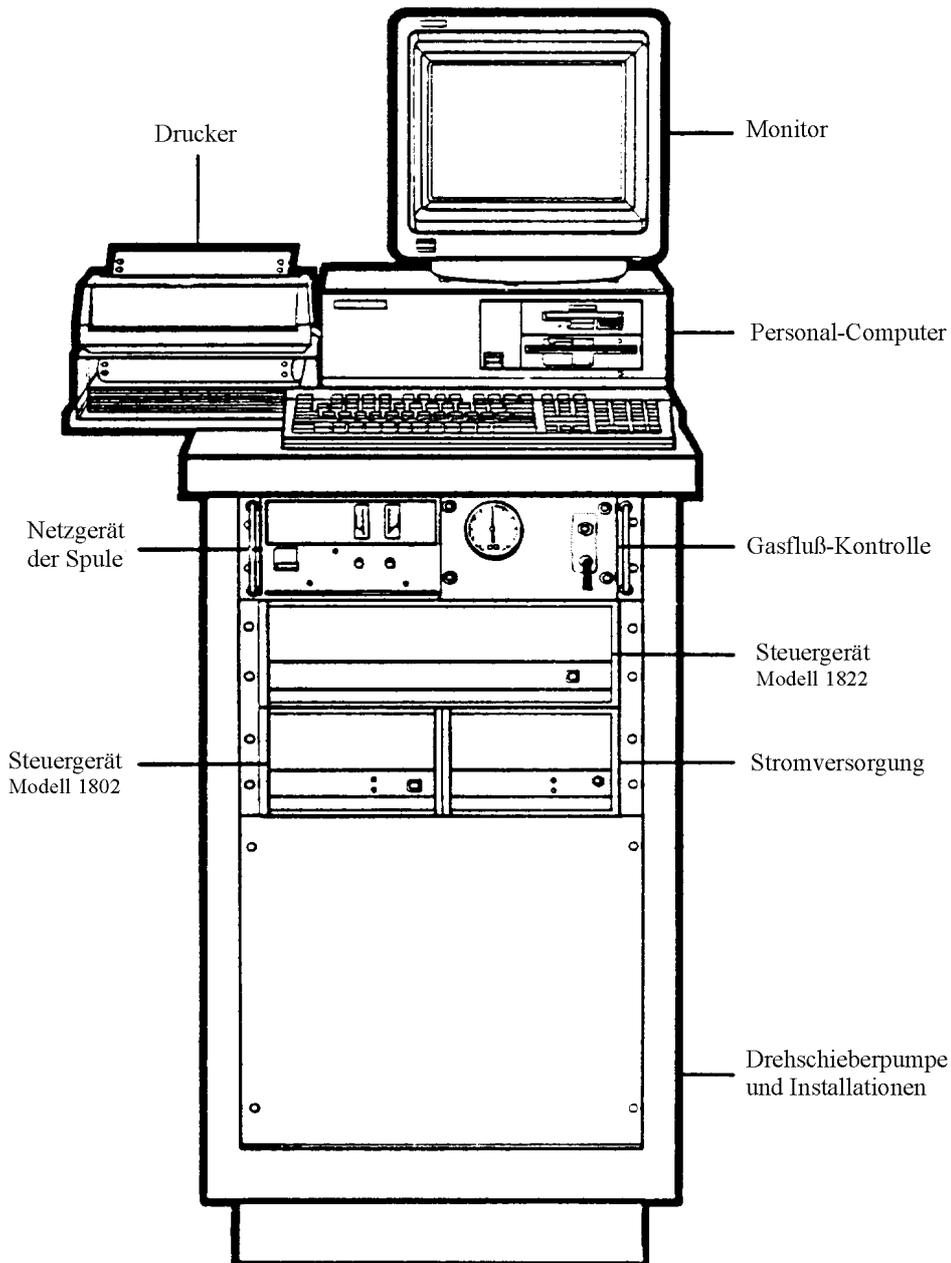


Abb. 4.1.2 : Steuer- und Versorgungseinrichtungen [QUA90]

Die Bedienung der Anlage erfolgt über einen Personalcomputer, der mittels eines IEEE-Bus alle Funktionen koordiniert. Über diesen hat er Zugriff auf zwei Steuergeräte, die alle benötigten D/A- und A/D-Schnittstellen bereitstellen. Darüber hinaus sind diese in der Lage viele Regelfunktionen, z.B. das Einstellen eines neuen magnetischen Feldes, selbständig zu übernehmen, und erhalten dazu vom Rechner nur die entsprechenden Zielwerte.

Ebenfalls untergebracht sind hier eine Drehschieberpumpe mit den zugehörigen Ventilen zur Temperaturregelung und Aufrechterhaltung des Vakuums im Probenraum.

4.1.1 SQUID - Detektor

Das „Herz“ der Anlage ist das **Superconducting-Quantum-Interferometer-Device**, kurz **SQUID**.

Dabei handelt es sich um einen auf einen Zylinder aufgedampften Film aus supraleitendem Material, der an einer Stelle deutlich geschwächt ist. Diesen „weak link“ können Elektronen, bzw. im Fall des Supraleiters die Cooper-Paare, nur durch Tunneln überwinden. Damit ist diese Stelle gegenüber dem restlichen Ring ausgezeichnet und stellt feste quantenmechanische Bedingungen an die Wellenfunktionen der Ladungsträger. Als entscheidende Eigenschaft eines SQUID's ergibt sich, daß ein magnetischer Fluß, der in den Zylinder einzudringen versucht, nur bis zur charakteristischen Größe eines Flußquants ($\phi_0 \approx 2 \cdot 10^{-13} \text{ Gm}^2$) abgeschirmt wird. Danach dringt dieses ein und das Feld wird wieder abgeschirmt, bis ϕ_0 abermals erreicht ist. Befindet sich nun hinter dem Zylinder eine Spule, so ergibt sich für jede Änderung des äußeren Feldes um ϕ_0 ein Spannungsstoß, der detektiert werden kann.

In der technischen Realisierung wird nun der zu detektierende Fluß ϕ_{DC} mit einem hochfrequenten Signal ϕ_{AC} (in diesem Fall $\omega_r = 200\text{MHz}$) überlagert. Die Fourierkomponente ω_r der nun hinter dem SQUID induzierten Spannung ist eine Funktion von ϕ_{DC} , die sich mittels eines Lock-In-Verstärkers detektieren läßt. Diese wird dazu benutzt, ein ϕ_{DC} kompensierendes Signal anzulegen, das nun proportional ϕ_{DC} ist.

Um nun eine meßbare Flußänderung zu erhalten, wird die Probe in diskreten Schritten durch die sogenannten Pick-Up-Spulen bewegt. Dadurch wird eine entsprechende Spannung induziert. Der Probenvorschub geschieht durch eine vakuumdichte Durchführung mittels eines langen Edelstahlrohres ($\approx 1,5\text{m}$), das außerhalb des Dewar-Gefäßes durch einen Schrittmotor bewegt wird. Am unteren Ende des Edelstahlrohres befinden sich für verschiedene Aufgaben die entsprechenden Probenhalter. Von den vier Spulen sind je zwei gegensinnig gewickelt, um so den Einfluß globaler Felder, wie sie z.B. auch die Feldspule erzeugt, auszuschalten, was zu etwa 0.1 % gelingt. Bewegt man nun aber eine im Verhältnis zu den Spulen kleine Probe, so erhält man eine charakteristische Responsefunktion. An diese wird die theoretisch erwartete Kurve angepaßt und so das magnetische Moment der Probe ermittelt.

Das SQUID selber ist in einem eigenen Gehäuse untergebracht, um es gegen den Einfluß äußerer Felder abzuschirmen. Das Signal wird ihm über einen Trenntransformator zugeführt, der, wie alle hier verwendeten Komponenten, supraleitend ist. Dies ermöglicht es, ihn über eine Heizung normalleitend zu machen. So kann die Detektoreinheit auf den Strom null gebracht oder das SQUID während einer Änderung des äußeren Feldes von den Pick-Up-Spulen getrennt werden.

Eine weitere Option ermöglicht es, mit diesem Gerät auch die Wechselfeldsuszeptibilität einer Probe zu bestimmen. Dazu wird ein schwaches Wechselfeld ($\leq 4\text{G}$) niedriger Frequenz angelegt und die Antwort des Signals in- bzw. außer- Phase zur Anregung mittels eines Lock-In-Verstärkers ermittelt.

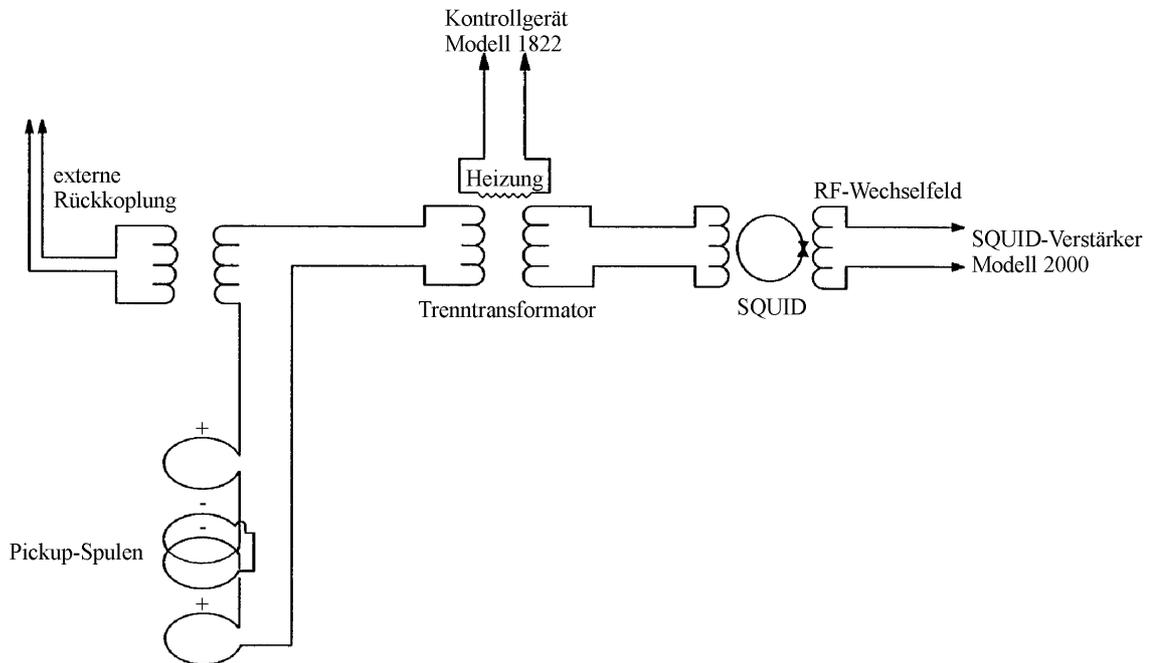


Abb. 4.1.1.1 : SQUID - Detektor

4.1.2 Externes Magnetfeld

Zur Erzeugung des externen Magnetfeldes dient eine supraleitende Spule, die sich direkt im flüssigen ^4He befindet und symmetrisch um die Pick-Up-Spulen und den Probenraum angeordnet ist.

Ist während einer Messung ein festes Feld eingestellt, so ist diese mittels einer supraleitenden Brücke kurzgeschlossen, so daß ein dementsprechend konstanter Suprastrom fließt. Soll die Feldstärke geändert werden, so wird in dem externen Netzgerät zunächst ein Strom eingepreßt, der dem aktuellen Suprastrom entspricht. Daher muß der aktuelle Strom in der Spule stets sicher

gespeichert sein. Zu diesem Zweck ist der Wert sowohl auf der Festplatte des Rechners, als auch im entsprechenden Steuergerät abgelegt. Kommt es zwischen diesen Werten, z.B. nach einem Stromausfall, zu einem Widerspruch, so erscheint eine Fehlermeldung. Der korrekte Wert ist wichtig, da es sonst zu Beschädigungen der Anlage kommen kann.

Das Netzgerät wird nun mit der Spule parallel geschaltet, indem die Brücke geheizt und damit normalleitend wird. So kann der gewünschte Wert eingestellt und die Spule wieder vom Netz getrennt werden.

Kontrolliert wird der Strom, wenn er sich dem Zielwert angenähert hat, über zwei verschiedene in Reihe liegende Widerstände. Je nachdem welcher von diesen verwendet wird, beträgt die entsprechende Toleranz des resultierenden Magnetfeldes 10^{-4} T oder 10^{-5} T. Der exaktere Modus wird dabei automatisch immer dann verwendet, wenn im Oszillationsmodus (s.u.) das Feld kleiner als $\pm 0,5$ T ist.

Die Einregelung des neuen Nennstroms kann in zwei Arten geschehen.

- 1: Normalfall ist der „Oszillationsmodus“. Hierbei überschreitet der Strom zunächst den gewünschten Wert um ca. 30% und nähert sich ihm dann in einer gedämpften Oszillation an, bis eine Abweichung vom Nennwert kleiner als 10^{-2} T erreicht ist. Vorteil dieser Prozedur sind extrem verringerte Relaxationen des Magneten nach einer Magnetfeldänderung.
- 2: Sollte es die Messung erfordern, läßt sich ein Oszillieren auch verhindern. Nur erkaufte man sich dies durch längere Einstellzeiten des Feldes und deutlich höhere Driften.

4.1.3 Temperaturregelung

Für die Temperaturregelung des Probenraums sind zwei prinzipiell unterschiedliche Möglichkeiten vorgesehen, je nachdem ob man sich ober- oder unterhalb der Siedetemperatur von flüssigem ^4He befindet.

Im Probenraum befindet sich eine Heliumatmosphäre mit einem Restgasdruck von einigen Millibar. Er muß aufrechterhalten werden, um eine thermische Ankopplung der Probe zu sichern. Der Probenraum ist von einer weiteren Röhre umgeben, die zum Heliumbad hin vakuumisoliert ist.

Im Normalbetrieb oberhalb von 4,35 K umströmt im stationären Zustand ein konstanter Heliumstrom den Probenraum. Die Schwelle muß oberhalb von 4,2 K liegen, da immer von einem leichten Wärmezufuß ausgegangen werden muß. Das Gas wird über eine längere dünne Röhre, die im Normalfall an einer verengten Stelle leicht geheizt wird und als Verdampfer für das flüssige Helium dient, direkt aus dem Dewar-Gefäß angesaugt. Am Ende dieser Röhre befindet sich die sogenannte Gasheizung, die das Helium auf die im Probenraum gewünschte Temperatur bringt.

Zur Temperaturmessung sind zwei Widerstandsthermometer vorhanden. Ein Germaniumwiderstand für den Bereich von 1,9 bis 40 K und ein Platinwiderstand für 40 bis 400 K, die sich direkt hinter dieser Heizung befinden und dies überwachen. Die Thermometer müssen soweit außerhalb des Probenraums und vor allem außerhalb der Spule angeordnet sein, um eine Beeinflussung durch das Magnetfeld zu vermeiden.

Will man eine höhere Heizrate von bis zu 10 K/min erreichen, so wird eine Zusatzheizung verwendet, die um den Probenraum angeordnet ist. Die Kühlung erfolgt durch einen erhöhten Strom kalten Heliums, indem stärker auf das System gepumpt wird. Beide Verfahren erzeugen deutliche Temperaturgradienten zwischen den Thermometern und dem Probenraum, die durch ein kompliziertes Verfahren des Über- bzw. Unterschwingens über die

Zieltemperaturen minimiert werden. Für kleinere Temperaturschritte ($\leq 10\text{K}$) und niedrigere Temperaturen ($\leq 200\text{K}$) läßt sich dieses vermeiden, was aber deutlich längere Regelzeiten zur Folge hat. Die Feinregulierung erfolgt in beiden Fällen allein über die Gasheizung.

Will man bei Temperaturen unter $4,2\text{ K}$ messen, so ist dies nur durch das direkte Pumpen auf flüssiges Helium möglich. Dazu wird für eine bestimmte Zeit die Heizung der Verdampferschleife abgeschaltet, so daß flüssiges Helium hindurchgelangen kann, das in einem kleinen Vorratsbehälter unterhalb der Gasheizung gesammelt wird. Nach dieser Zeit wird die Heizung der Verdampferschleife so stark geheizt, daß durch die extreme Volumenzunahme des Heliums praktisch kein Gas mehr hindurch gelangt. Jetzt lassen sich durch entsprechendes Pumpen auf den flüssigen Heliumvorrat Temperaturen unter $4,2\text{ K}$ erreichen. Ist die Flüssigkeit nach 45 Minuten bis drei Stunden aufgebraucht, so wird diese Prozedur von neuem gestartet.

4.2 Probenhalter

Zur Verwirklichung der TSS wird die Probe im Rahmen des oben beschriebenen standardmäßigen Versuchsaufbaus mittels Lichteinstrahlung periodisch erwärmt.

Am praktikabelsten erschien es, einen Lichtwellenleiter (LWL) von außerhalb des Probenraumes bis unmittelbar an die Probe heran zu führen. Auf diese Weise wurde nur ein neuer Werkstoff in den Probenraum eingebracht, und eine vakuumdichte Durchführung in den Außenraum gestaltet sich einfach. Der LWL besteht aus Kunststoff, hat einen Durchmesser von 1 mm und ist ungemantelt, um das Eindringen von Gasen zwischen Ummantelung und

leitender Phaser zu verhindern. Zur Durchführung des LWL wurde das werkseitig an seinem oberen Ende verschlossene Führungsrohr aufgebohrt und der LWL durchgefädelt.

Zusätzlich wurde das Rohr einige Zentimeter darunter mit einer seitlichen Bohrung versehen und zwei lackisolierte Drähte hindurchgeführt. Diese enden oben in einer Lüsterklemme und sind am unteren Ende eingerollt fixiert. Sie sollten die Option offen halten, mittels Thermoelementen Temperaturdifferenzen im Probenraum zu messen, wurden in dieser Arbeit aber nicht verwendet. Sie stehen allerdings zukünftigen Messungen zur Verfügung.

Später wurde diese Öffnung mit mehreren Schichten von langsam aushärtendem Zweikomponentenkleber wieder vakuumdicht verschlossen. Die tragende Konstruktion des Probenhalters besteht aus zwei ineinander passenden Plastiktrinkhalmen. Der innere ist dabei in der Mitte geteilt und sein Oberteil mit Hilfe einer Rohrhülse aus Tesafilm[®] am Führungsrohr fixiert. Der LWL reicht nun bis zu dessen unterem Ende und wird im Inneren von drei aus Pertinax gefertigten Stempeln gehalten, deren Konstruktionszeichnungen im Anhang zu finden sind. Diese sind, wie auch die Halme, mit Lüftungslöchern versehen, um einen Wärmestau an der Probe zu vermeiden. Der untere Teil wurde dazu spiegelsymmetrisch gehalten, um den Probenhalter auch für konventionelle Messungen verwenden zu können. Auf dessen oberen Ende werden die Proben mit einem Tieftemperaturkleber (General Electric Varnish, auch als „GE-Kitt“ bezeichnet) befestigt, der ebenfalls zum Sichern des übrigen Probenhalters verwendet wurde. Beide Teile werden nun so zusammengebracht, daß sich die Probe möglichst nah am Ende des LWL befindet und durch den äußeren Trinkhalm fixiert.

Bei diesem Grundaufbau liegen die Proben waagrecht und werden senkrecht von oben bestrahlt. Es stellte sich nun aber auch die Aufgabe Proben zu vermessen, die mit ihrer Plättchennormalen senkrecht zum äußeren Feld

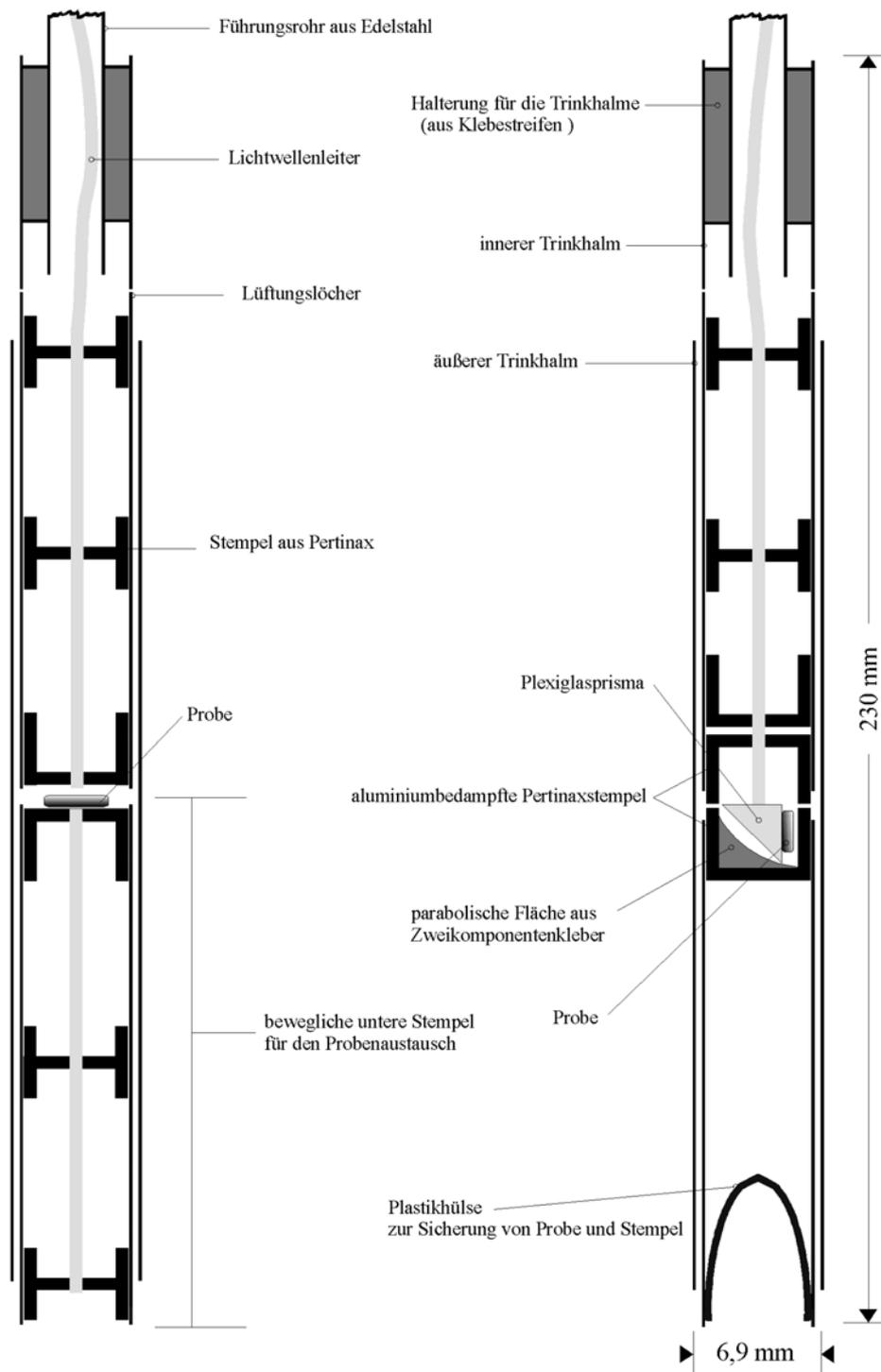


Abb. 4.2.1 : Probenhalter ; links waagerechter, rechts senkrechter Einbau

(Die Zeichnung ist zur Veranschaulichung in der Waagerechten gestreckt.

Maßstabgerechte Zeichnung der Stempel : siehe Anhang)

orientiert sind. Um eine Lichtabsorption zu erreichen, mußten diese auch entsprechend seitlich bestrahlt werden. Der Probenhalter wurde dazu mit einem Prisma versehen, welches an das Ende des LWL geklebt wurde. Dieses ist von Hand aus einem größeren Block Plexiglas[®] (Polymethylakrylat) geschliffen, um es den entsprechenden Anforderungen der Zylindersymmetrie der Halme anpassen zu können. Aus demselben Grund wird die Probe hier direkt auf das Prisma geklebt, wobei darauf zu achten ist, daß die Klebestelle außerhalb des reflektierten Lichtstrahls liegt, um Beeinflussungen wie temperaturabhängige Absorption zu vermeiden. Diese Konstruktion hängt frei am LWL. Um Vibrationen der Probe zu vermeiden, werden die Außenkanten des Prismas, also ohne die Probe zu beeinflussen, an die Wand des unteren Stempels gedrückt. Dies geschieht durch eine schräge Fläche, die mit Zweikomponentenkleber auf den unteren Stempel aufgebracht wurde. Der Brechungsindex n_p von Plexiglas[®] beträgt bei einer Temperatur von 77 K und einer Wellenlänge von $\lambda = 546 \text{ nm}$ $n_p = 1,5100$ [LAN62]. Dies bedeutet für den kritischen Winkel α , bei dem Totalreflexion einsetzt, einen Wert von $\alpha = 41,47^\circ$. An der 45 Grad zum einfallenden Licht orientierten Prismabasis findet somit eine Totalreflexion des Lichtes auf die Probe statt.

Die beiden probennahen Stempel wurden von mir mit einer Aluminiumschicht bedampft, da ursprünglich nur durch diese Maßnahme ausreichend Intensität auf die Probe gelangen sollte.

4.3 Meßtechnik der TSS

In den hier präsentierten Versuchen diente ein Halbleiterlaser (Wellenlänge $\lambda=670$ nm) mit 1 mW Leistung als Lichtquelle. Die Einkopplung in den LWL erfolgt mittels einer Linse, die das durch ein Linsensystem parallelisierte Licht der Halbleiterstruktur auf das Ende der Faser fokussiert. Dieses ist in der Bohrung eines Kupferblocks fixiert und entsprechend angeschliffen und poliert. Kupferblock, Linse und Laser lassen sich mittels Bauelementen einer mikrooptischen Bank justieren. Der Kupferblock ist dabei transversal zum Strahl verschiebbar, um ihn exakt in die optische Achse bringen zu können. Seine Grundleistung erhält der Laser über ein externes Netzgerät. Moduliert wird er über einen Frequenzgenerator der Firma Philips (Modell PM 5190 ; Frequenzen $f=1\text{MHz} - 2\text{MHz}$). Modulations- und Offsetspannung sind dabei so eingestellt, daß die Laserleistung im Minimum nahezu auf Null geht. Als Signalform stehen Sinus-, Dreieck- und Rechteckspannungen zur Verfügung. Soweit nicht anders erwähnt, wurden nur Rechteckspannungen verwendet. Ein zusätzlicher TTL-Ausgang stellt das Referenzsignal für einen Lock-In-Verstärker zur Verfügung. Der Frequenzgenerator läßt sich über den Rechner ansprechen und wird daher direkt vom Meßprogramm gesteuert.

Es standen zwei Lock-In-Verstärker der Firma Ithaco zur Verfügung. Für den niederfrequenten Bereich ($f=0,05$ Hz bis 10 Hz) wurde das Modell 399 mit einem speziellen Kartensatz verwendet. Das Modell 393 kam bei der später gewählten Standardfrequenz $f = 10$ Hz und bei höheren Frequenzen ($f=5$ Hz bis 1 kHz) zum Einsatz. Beide Verstärker sind sogenannte Vektor Lock-In-Verstärker. Das heißt, sie gestatten die Messung des vollständig komplexen Signals, indem zwei PSD's, deren Phasen auf eine feste Differenz von $\pi / 2$ eingestellt sind, das Eingangssignal entsprechend dem Referenzsignal gleichrichten. Beide Signale lassen sich getrennt als $\cos \varphi$ bzw. $\sin \varphi$ oder als

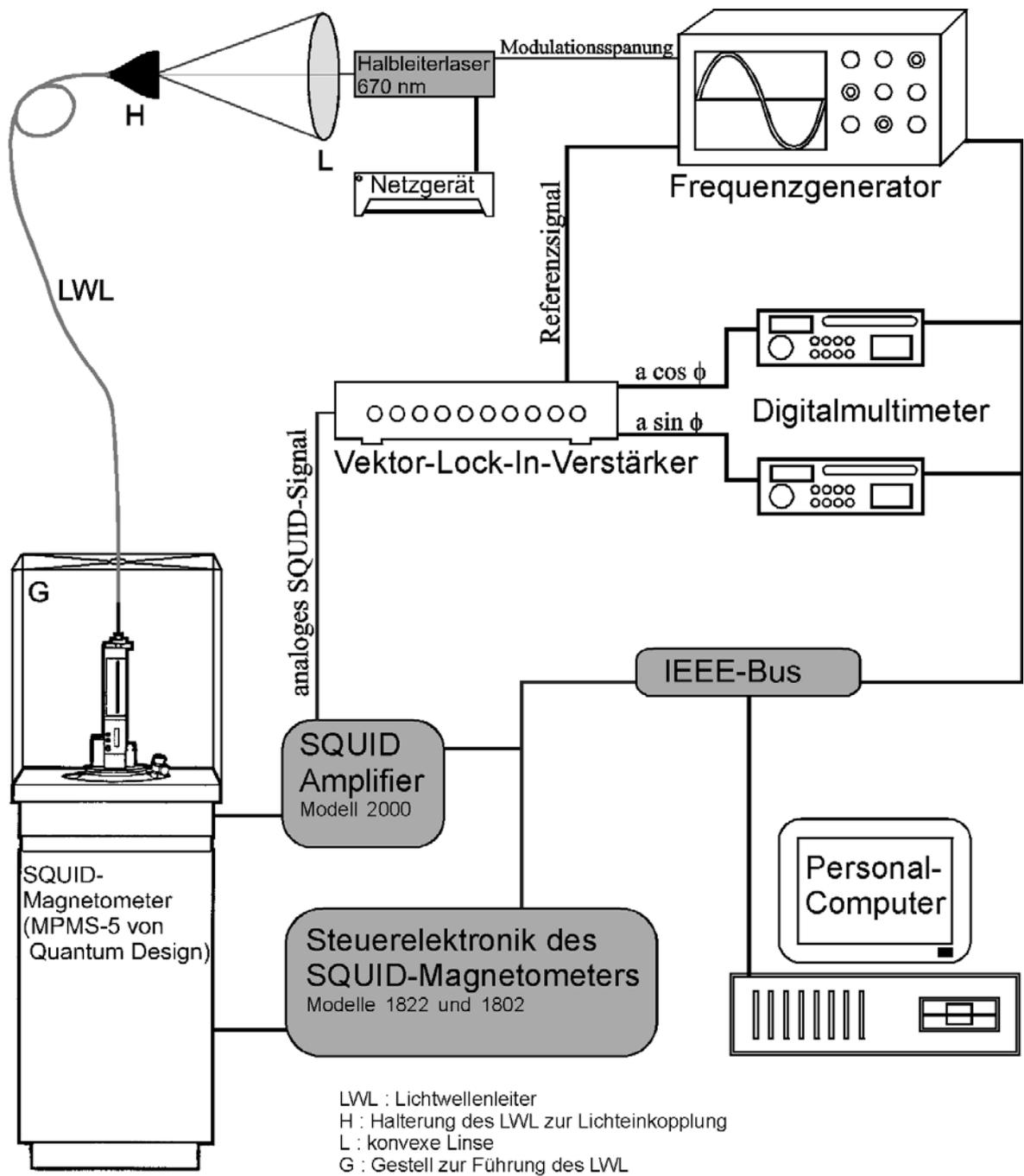


Abb. 4.3.1 : Versuchsaufbau

vektorielle Summe φ im Sinne von $\varphi = \sqrt{\cos^2 \varphi + \sin^2 \varphi}$ auslesen. Da die Vektorsumme die Vorzeicheninformation nicht enthält, werden beide Ausgänge auf je ein Digitalmultimeter gelegt, die sich mittels des IEEE-Busses auslesen lassen.

Als Eingangssignal dient der Analogausgang des SQUID-Verstärkers. Dessen Einstellungen sind entscheidend dafür, welches bzw. ob man überhaupt ein Signal am Lock-In-Verstärker detektieren kann. Im Normalbetrieb wird dessen Verstärkungsfaktor und Auflösungsgenauigkeit laufend automatisch angepaßt. Es hängt also vom letzten Meßpunkt ab, welchen Wert diese beim Start einer TSS-Messung haben. Um die Meßdaten reproduzieren zu können, müssen sie also immer passend initialisiert werden. Dabei läßt sich aber nicht auf die Einstellung bei gleichem magnetischen Feld und gleicher Temperatur des MPMS-Systems zurückgreifen, denn die Größe des Signals beim DC-Scan (konstante Magnetisierung der Probe) steht in keinem direkten Verhältnis zur Änderung der Magnetisierung bei einem bestimmten Temperaturhub.

Die Einstellungen müssen per Hand so optimiert werden, daß der Rauschanteil des SQUID-Verstärker-Signals minimiert, dieser aber nicht übersteuert wird. Eine Übersteuerung macht sich vor allem dadurch bemerkbar, daß der Verstärker zu häufigen Reset-Prozeduren neigt oder direkt in diesen verbleibt. Zur Vereinfachung dieser Prozedur dient das Programm *EDC_INIT.EDC*, das außer diesen Parametern auch viele weitere auf festgelegte Werte setzt.

4.4 Software

Alle konventionellen Funktionen des SQUID-Magnetometer werden über ein entsprechendes Steuerprogramm (MPMSR2) betrieben.

Die eigentlichen Meßreihen werden dabei durch die Aneinanderreihung von einzelnen Funktionen abgelegt und nach Aufruf dieser sogenannten Sequenzen nacheinander abgearbeitet.

4.4.1 EDC

Zur Koordinierung des oben beschriebenen Aufbaus stand die sogenannte EDC-Software zur Verfügung. Die aktuellste Version des damit geschriebenen Meßprogramms (*edc_4_52.edc*) findet sich im Anhang A.2.1. .

EDC heißt **External-Device-Control** und ist eine Zusatzoption der Firma Quantum Design. Es handelt sich dabei um eine Makrosprache, die es mit wenigen Befehlen ermöglicht sowohl die einzelnen Komponenten des SQUID-Magnetometers anzusprechen als auch über denselben IEEE-Bus andere entsprechend kompatible Geräte zu betreiben. Der Vorteil liegt dabei weniger in der Ersparnis eines zweiten Rechners als vor allem in der Möglichkeit, auf die komplexeren Funktionen des MPMS-Systems zugreifen zu können. Denn bei der komplexen Temperaturregelung des Systems wäre es z.B. praktisch unmöglich, ohne das Know-how der Herstellerfirma, nur auf der untersten Systemebene, also durch direktes Ansteuern von Ventilen und Heizwicklungen, eine stabile Temperaturregelung zu erstellen.

Man ist mittels der EDC-Software in der Lage, vom konventionellen Betriebsprogramm aus ein neues Meßverfahren zu betreiben. Bei den Programmen selber handelt sich um einfache ASCII-Files. Diese werden von

der konventionellen Oberfläche aus aufgerufen und von dem entsprechenden real-time-interpreter nach einem vorhergehenden Syntaxtest übersetzt und ausgeführt.

Der Begriff Software ist bei der EDC-Sprache nur bedingt richtig, da es sich dabei um einen fest eingebauten und gebrannten EPROM handelt. Dies bedeutet vor allem, daß sich die geschriebenen Programme, selbst auf ihre syntaktische Richtigkeit hin, nur an der Anlage selber testen lassen. Fehlermeldungen werden dabei, nach dem einfachen Abbruch des Programms, ebenfalls in einer Textdatei abgelegt. Da eine Bearbeitung der Programme unter der Oberfläche des Magnetometers nicht möglich ist, muß dazu nach jedem Testlauf das System auf die DOS-Ebene heruntergefahren werden, um dort die entsprechenden Korrekturen vorzunehmen. Dies ist nicht nur recht umständlich und damit zeitaufwendig, es erfordert vor allem immer Meßzeit bzw. Meßunterbrechungen anderer Benutzer.

Da die EDC-Software keine Laufzeitabfragen ermöglicht, müssen die fertigen Meßprogramme ebenfalls, wie oben beschrieben, vor jeder Messung umgeschrieben werden. Um dieses zu rationalisieren, wurden die Programme mit einem sich selbst erläuternden Kopf versehen, indem alle gewünschten Parameter der Messung eingetragen werden können. Für eine sichere Dokumentation, bei der am Ende recht hohen Anzahl an frei wählbaren Einstellungen, werden diese als Kopf der eigentlichen Meßdaten mit ausgegeben und auch von *con_4_5.bas* (s.u.) weiterverarbeitet.

Außer den reinen Meßaufgaben (Feld-, Temperatureinstellungen, Datenauslesen, ...) müssen von dem Programm auch Aufgaben übernommen werden, die bei konventionellen Messungen sonst unbemerkt im Hintergrund ablaufen. So muß z.B. nach jedem Befehl eine neue Temperatur einzuregeln dafür gesorgt werden, daß der SQUID-Detektor nicht in einem permanenten Reset-Status bleibt, was ab und zu passieren kann. Die weitere Messung wäre danach nutzlos.

Das Meßprogramm wurde so erweitert, daß alle Initialisierungen des Meßaufbaus (veränderte Positionierung der Probe, Einstellungen der Digitalmultimeter, ...) bei denen dieses möglich ist, automatisch ablaufen. Auf diese Weise lassen sich die Messungen besser davor schützen, durch einen der am Ende fast 20 Parameter verfälscht zu werden, die versehentlich oder auch unbemerkt falsch eingestellt sind. Dies gilt vor allem für die Einstellungen des SQUID-Verstärkers, die bei jedem Programmstart, je nach Vorgeschichte, durch das System verändert worden sein können.

4.4.2 Datenkonvertierung

Da die EDC-Software keine ausreichenden Wortlängen zur Verfügung stellt, um alle Daten eines Meßpunktes als entsprechende Zeile eines ASCII-Files (Textdatei) abzuspeichern, ist es notwendig, eine Nachbehandlung der Daten vorzunehmen. Andernfalls wäre es nicht möglich, diese standardmäßig in die entsprechenden Datenverarbeitungsprogramme zu übernehmen. Außerdem sind die aus den Digitalmultimetern ausgelesenen Daten noch mit Buchstaben und Sonderzeichen versehen, die entsprechend erst entfernt werden müssen. Hierzu dient das Programm `con_4_5.bas`. Es wurde von mir in MS-DOS-QBasic[®] geschrieben, um eine einfache Konvertier- und Editierbarkeit auf die Rechner der Arbeitsgruppe zu ermöglichen. Es ist auf die Datenstruktur des oben beschriebenen EDC-Programms angepaßt und z.B. in der Lage, Art der Messung oder Anzahl der Datenpunkte zu erkennen und zu berücksichtigen. Da es aufgrund von Verzögerungen im IEEE-Bus System oder in den Steuereinheiten des SQUID-Magnetometers selber dazu kommen kann, daß Meßwerte gar nicht in den EDC-Rohdaten erscheinen oder eine variable Anzahl von Leerzeilen ausgegeben wird, mußte dieses Programm mit

entsprechenden im Quelltext umständlich erscheinenden Fehlerbehandlungen ausgestattet werden, um einen stabilen Ablauf für alle Datensätze zu erreichen. Allein diese Fehler hätten bereits eine direktes Verwenden der Rohdaten stark erschwert.

Das vorhandene Programm wird auch dazu verwendet, direkt eine erste Weiterbehandlung der Daten vorzunehmen. So wird der Mittelwert der bei derselben Temperatur- und Feldeinstellung wiederholten Messungen ermittelt und zusammen mit der entsprechenden Standardabweichung ausgegeben. Es ist nun möglich, sich diese zusammen mit den Originaldaten als sogenannte „long version“ ausgeben zu lassen oder diese allein als „short version“, da bei längeren Messungen ansonsten die Datenmenge zu groß für die Weiterbehandlung wird.

Kapitel 5

Meßergebnisse

5.1 Grundlegende Experimente

Nachdem der neue Versuchsaufbau die ersten Signale und probeweisen Meßreihen lieferte, mußten zunächst die bis dahin zur Verfügung stehenden Parameter beurteilt und optimiert werden.

Als erstes ist dies die Wellenform, mit der die Lichtquelle moduliert wird. Der Lock-In-Verstärker detektiert nur die Frequenzkomponente des Signals, die der Anregungsfrequenz entspricht. Geht man davon aus, daß der Laser nur im Bereich einer weitestgehend linearen Kennlinie betrieben wird, sollten für ein Sinus-, Dreiecks-, bzw. Rechtecksignal bei gleicher Amplitude nach der einfachsten Modellvorstellung die ersten Harmonischen der Fourier-Entwicklung der Lichtsignale im Verhältnis 1 zu $\frac{8}{\pi^2} \approx 0,81$ zu $\frac{4}{\pi} \approx 1,27$ stehen

[BRO79]. Wie Abb. 5.1.1 zeigt, weisen die Daten des Experiments die richtige Tendenz auf, weichen aber deutlich weniger als die erwarteten ca. 20% voneinander ab. Diese Messungen wurden allerdings in einem ungünstigen Frequenzbereich, nämlich mit einer Modulationsfrequenz von 3,2 Hz durchgeführt. Wie die weiteren Ergebnisse zeigen, stellt sich heraus, daß auch die Modulationsfrequenz dieses Ergebnis deutlich beeinflusst, da wir uns noch nicht in einem Frequenzbereich befinden, in dem die Näherungen aus Kapitel 2 zutreffen.

Es bleibt festzuhalten, daß eine Rechteckmodulation das größte Signal liefert und daher in allen weiteren Versuchen als Standard verwendet wurde. Allerdings trägt es auch die im zeitlichen Mittel größte Wärmeleistung in das System ein. Daß dieses Problem aber nicht gravierend ist, wird weiter unten gezeigt.

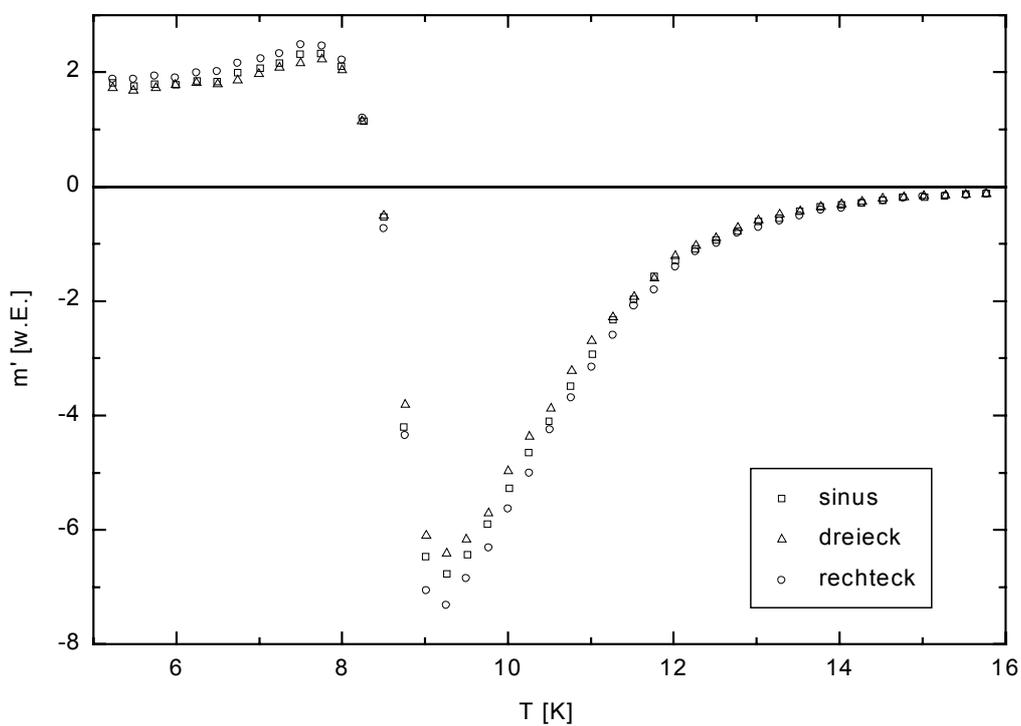


Abb. 5.1.1 : Einfluß der Modulationsform der Lichtquelle auf das Signal m'

Eine viel entscheidendere Größe für das Verfahren ist die Modulationsfrequenz f der Lichtquelle. Da die mittlere zeitliche Leistung des Lasers konstant gehalten wird, bedeutet eine längere Periodendauer auch eine größere Wärmemenge, die während der Beleuchtungsdauer einer halben Periode der Probe zugeführt wird. Unterstellt man einen linearen Zusammenhang zwischen

Probentemperatur und eingestrahelter Wärmemenge, ergibt sich eine reziproke Abhängigkeit des Signals von f . Die in Abbildung 5.1.2 wiedergegebenen Werte wurden aus Messungen an $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$ bei einem äußeren Feld von $H_a = 7,96 \text{ kA/m}$ im Temperaturbereich von $9,5 \text{ K} \leq T \leq 11 \text{ K}$ gewonnen. $\langle |m'| \rangle_T$ ist dabei der über T gemittelte Betrag des Meßsignals m' . Diese Mittelung war notwendig, um das Rauschen der bei ungünstigen Frequenzen gemachten Messungen auszugleichen.

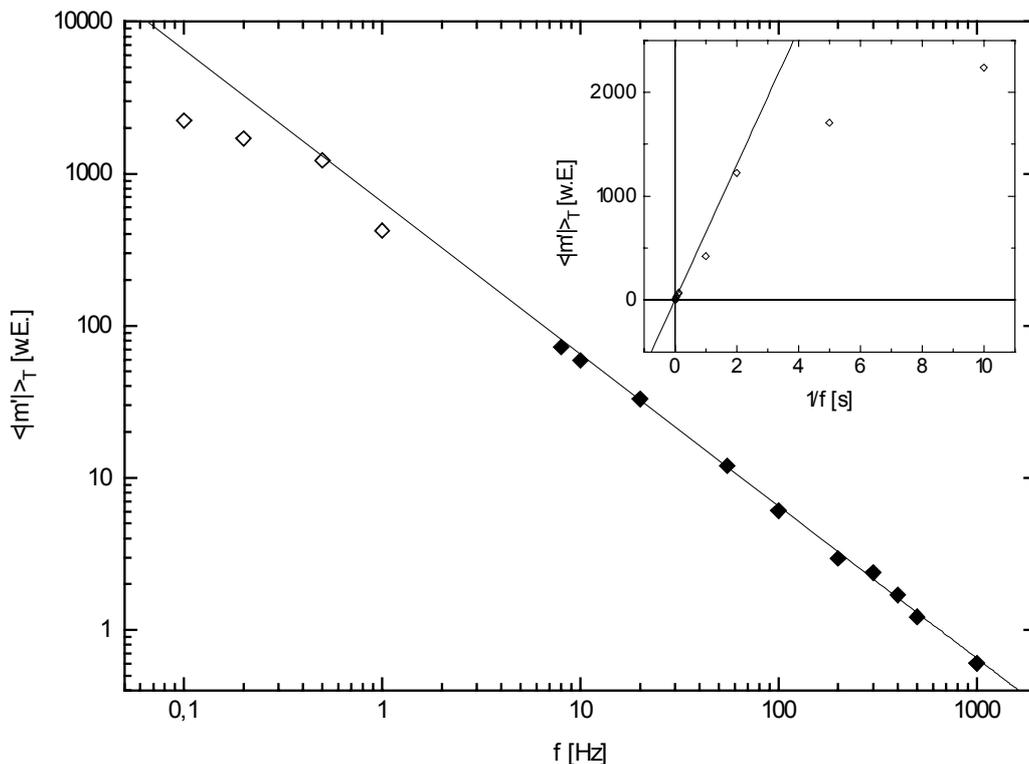


Abb. 5.1.2 : Signalgröße in Abhängigkeit von der Frequenz in doppeltlogarithmischer Auftragung mit einer Ausgleichsgeraden der Steigung $m = -1$ durch die ausgefüllt eingetragenen Meßpunkte
 Klein oben : Auftragung über $1/f$ mit der Ausgleichsgeraden der großen Abbildung

Wie die doppeltlogarithmische Auftragung von $\langle |m'| \rangle_T$ über f in Abbildung 5.1.2 zeigt, trifft dies für nicht allzu kleine Frequenzen auch zu. Für niedrige Frequenzen aber scheint das Signal in eine Sättigung zu laufen. Hier macht sich bemerkbar, daß keine Wärmesenken im Modell berücksichtigt worden sind. Anschaulich ist klar, daß das System im Grenzfall kleiner Frequenzen, $f \rightarrow 0$, in eine Sättigung laufen muß. Bleibt die absorbierte Lichtleistung über einen längeren Zeitraum konstant, so bildet sich ein Temperaturprofil aus, daß die entsprechende Wärmeleistung an den Außenraum abführt.

Für die Güte der Messung ist ein möglichst großes Signal wünschenswert, um konstante Rauschanteile zu unterdrücken. Dem Signalzuwachs mit abnehmender Frequenz steht ein deutliches $1/f$ -Rauschen des Versuchsaufbaus gegenüber. Dieses ist aus anderen Messungen vor allem vom verwendeten Lock-In-Verstärker bekannt. Es ist also notwendig, einen Kompromiß aus beiden Einflüssen zu finden. Dieser kann für jede Probensubstanz und -geometrie anders aussehen. Im Falle von $(C_2H_5NH_3)_2CuCl_4$ ergab sich eine Standardeinstellung von 10 Hz, bei $FeBr_2$ erhielt man bei 100 Hz die besten Messungen.

Ein weiterer Nachteil niedriger Frequenzen ist vor allem an lokalen Extrema der Meßkurven zu beobachten. Die Peaks verbreitern und verschieben sich, je nach der Beschaffenheit ihrer Flanken, deutlich. Eine Verringerung der Auflösungsgrenze bezüglich der Temperatur ergibt sich allein schon daraus, daß eine größere Temperaturamplitude gleichbedeutend mit einem größeren Temperaturbereich ΔT ist, über den der Meßwert gemittelt wird. Es kommt hinzu, daß die Probe lokal völlig unterschiedliche ΔT sieht, die bei einem größeren ΔT_{\max} auch eine größere Streuung der lokalen Werte bedeutet. Man betrachte dazu auch Abbildung 5.3.4.

Dies führt auf ein prinzipielles Problem der TSS. Es ist zwar möglich, die Probe periodisch zu erwärmen, für die Abkühlung ist man aber auf eine Diffusion der

Wärmemengen in die Umgebung angewiesen. Dieses bedeutet aber für einen quasistationären Zustand im zeitlichen Mittel einen konstanten Gradienten, der diesen Wärmestrom treibt. Dieser ist gleichbedeutend mit einer konstant erhöhten Temperatur T_{of} der Probe in Bezug auf ihre Umgebung. Die Umgebungstemperatur aber wird als Probentemperatur angenommen. Es war also wichtig, die Größe von T_{of} abzuschätzen und praktisch zu bestimmen.

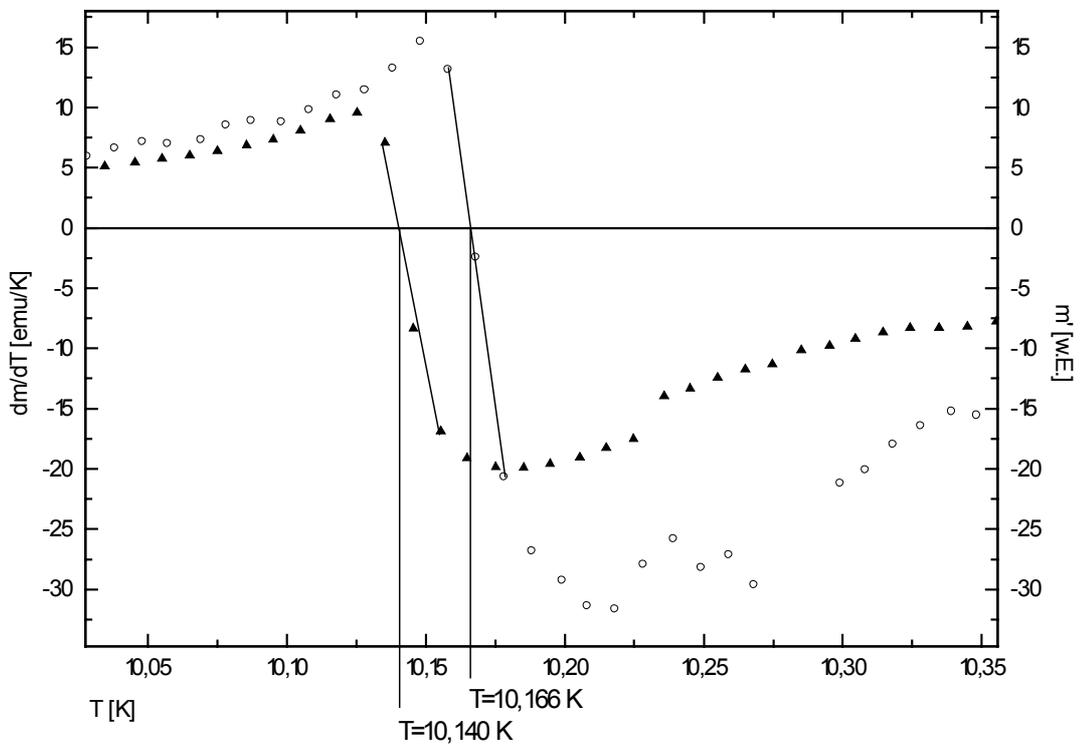


Abb. 5.1.3 : TSS-Signal m' bei $f = 20$ Hz im Vergleich zur numerischen Ableitung $\frac{\partial M}{\partial T}$ einer konventionellen SQUID-Magnetometer Messung.

- offene Kreise : $\frac{\partial M}{\partial T}$
- geschlossene Dreiecke : m'

Wie Kapitel 2 zeigt, ist eine Abschätzung von T_{of} schwierig. Um diesen Temperaturfehler bestimmen zu können, müßten nicht nur Wärmesenken in das Modell eingeführt werden, sondern auch die Wärmeübertragung in die umgebenden Materialien sowie die Konvektionen des Kontaktgases berücksichtigt werden. Außerdem ist T_{of} strenggenommen auch wieder eine lokale Größe. Vergleicht man nun die numerische Ableitung einer konventionellen SQUID-Magnetometer Messung mit TSS-Messungen, so erhält man den mittleren Temperaturfehler. Beispielhaft ist in Abbildung 5.1.3 eine Messung mit einer Modulationsfrequenz von 20 Hz herausgegriffen. Wir finden $T_{of} \approx 0,03$ K. Dieser Temperaturfehler ist im Rahmen der Meßgenauigkeit für alle Modulationsfrequenz gleich. Da im zeitlichen Mittel bei jeder Modulationsfrequenz die gleiche Leistung in das System eingebracht wird, ist dies gut zu verstehen.

Eine modulationsfrequenzabhängige Größe ist die Phasenlage zwischen Lichtintensität und dem am Lock-In-Verstärker detektierten Signal m' . Die in Abbildung 5.1.4 dargestellten Ergebnisse wurden aus denselben Daten gewonnen, die auch Abbildung 5.1.2 zugrunde liegen. Dazu wurde zunächst zu jeder Temperatur der Quotient aus $m' \sin(\alpha)$ und $m' \cos(\alpha)$ der gemessenen Signalen gebildet. Durch diese wurde eine waagerechte Ausgleichsgerade gelegt und vom so ermittelten y-Wert die Areatangensfunktion gebildet. Dies war möglich, da die stark verrauschten Werte über den gesamten Temperaturbereich um einen festen Mittelwert streuten. Nur für Messungen mit einem deutlichen Imaginäranteil $m' \sin(\alpha)$, die dadurch weniger verrauscht sind, war hier eine leichte Tendenz zu kleineren Werten für höhere Temperaturen zu erkennen. Die gesamte Abnahme war bei diesen Daten aber immer kleiner als die Rauschamplitude. Für hohe Frequenzen zeigt sich ein Sättigungsverhalten bei -90 Grad, wie es die theoretischen Überlegungen in Kapitel 2 voraussagen. Für niedrige Frequenzen aber steigt die Phasenverschiebung so steil an, daß

das Meßsignal schließlich der Lichtmodulation sogar vorseilt. Also bestätigen sich auch hier für nicht zu kleine Frequenzen die angenommenen Abhängigkeiten des Signals m' . Für den Grenzfall niedrige Frequenzen $f \rightarrow 0$ ist wie bei der Abhängigkeit der Signalhöhe von der Frequenz von einem Sättigungsverhalten auszugehen. Dies verschiebt das Maximum des Signals m' in Richtung der Anregung. Die Streuung der Daten bei ca. -40 Grad Phasenverschiebung (Abb. 5.1.4) erklärt sich durch den fast verschwindenden Imaginäranteil des Signals, der für -48,5 Grad, entsprechend 1 Hz, auf Null abgeglichen war.

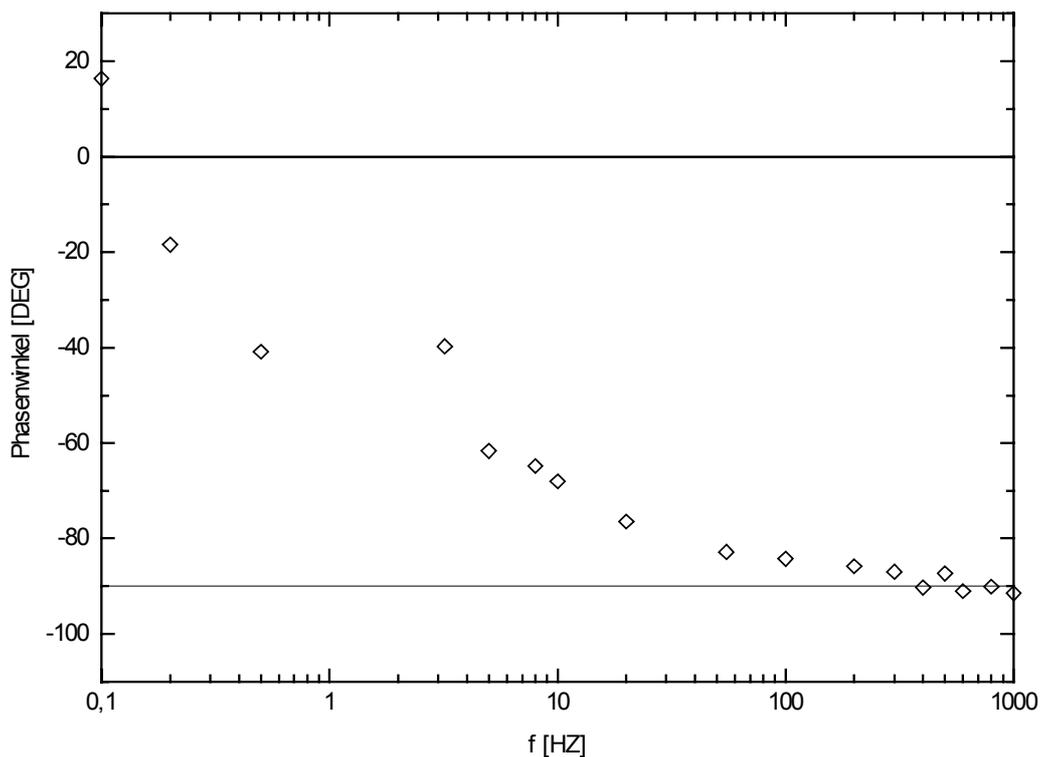


Abb. 5.1.4 : Frequenzabhängigkeit der Phasenlage zwischen Lichtintensität und m' in halblogarithmischer Auftragung

Es bleibt noch festzuhalten, daß sich eine geringe Abhängigkeit der Phasenlage von der Temperatur zeigt, die mit zunehmender Frequenz aber im Rauschen des Signals verschwindet. Daß die Phasendifferenz mit der Temperatur steigt, erklärt sich aus der entsprechend abnehmenden Temperaturleitfähigkeit. Die Wärmewellen laufen bei höheren Temperaturen langsamer durch das Material. Somit nähert sich das System mehr dem Modell der von mir in Kapitel 2 angenommenen unendlich ausgedehnten Probe. Dafür spricht auch, daß sich keine Abhängigkeit der Phasenlage vom angelegten Magnetfeld zeigt. Für entsprechend hohe Frequenzen ist es daher möglich die Messungen unter Beibehaltung der vollen Vorzeicheninformation auf eine Phasenlage zu beschränken, die vorher entsprechend auf ein maximales Signal abgestimmt wurde.

5.2 Magnetisches Phasendiagramm von (C₂H₅NH₃)₂CuCl₄

Ethyl-Ammonium-Kupferchlorid wurde zunächst im parallel zur magnetisch-schweren c-Achse angelegten äußeren Magnetfeld untersucht. Da es sich bei der in der Zucht gewachsenen Plättchennormalen tatsächlich um die c-Achse handelt, konnten Messungen der Wechselfeldsuszeptibilität in Abhängigkeit von Temperatur sowie angelegtem magnetischen Feld bestätigen. Eine Serie von konventionellen Messungen des magnetischen Momentes m der Probe in Abhängigkeit von der Temperatur T für verschiedene äußere Magnetfelder H_a (Abb. 5.2.1) bestätigen das magnetische Phasendiagramm nach de Jongh et al. [JON71]. Die bei vergleichsweise kleinen Feldern von $H_a \approx 7,96$ kA/m gemachten TSS-Messungen dienen dem Vergleich zu konventionellen

Messungen des magnetischen Momentes und wurden teilweise schon zur Erstellung der Abbildungen in Abschnitt 5.1 verwendet. Für das ergänzte Phasendiagramm in Abbildung 5.2.7 wurden sie nicht herangezogen.

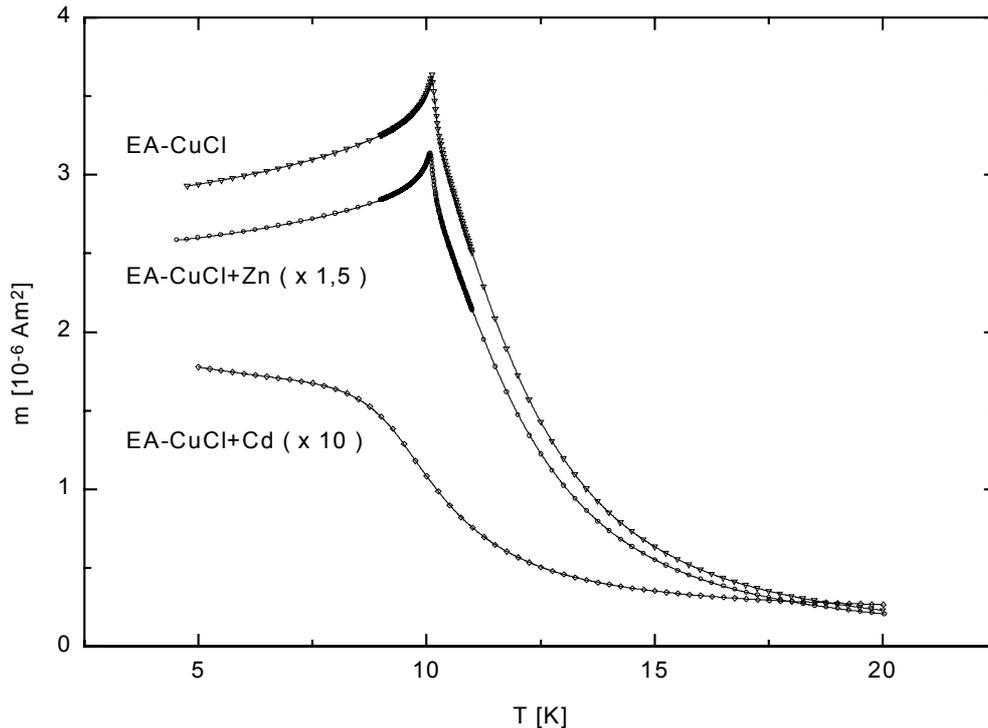


Abb. 5.2.1 : Konventionelle Messungen des magnetischen Momentes des reinen $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$ sowie der 10% Zn-verdünnten und der 10% Cd-verdünnten Probe bei äußerem Feld $H_a = 7,96 \text{ kA/m}$ parallel zur c-Achse in Abhängigkeit von der Temperatur

Ebenfalls parallel zur c-Achse wurden die mit Zink und Cadmium dotierten Proben untersucht. Während die zinkdotierten Proben keine Veränderungen im Vergleich zum reinen System zeigten, war bei den auch optisch schon deutlich transparenteren Cadmium-Proben kein Phasenübergang mehr zu beobachten. Um einen Vergleich zu ermöglichen, zeigt Abbildung 5.2.1 die Gegenüberstellung für konventionelle SQUID-Messungen, Abbildung 5.2.2 die

Ergebnisse von TSS-Messungen. Da der Vorzeichenwechsel am Phasenübergang sehr scharf ist, wurde dieser Bereich in Abbildung 5.2.2 vergrößert dargestellt. Wie die TSS-Daten zeigen, liegt der Phasenübergang des reinen und des 10% Zn-Verdünnten Systems so dicht zusammen, daß die Differenz kleiner als die Temperaturlösung des SQUID-Magnetometers von 0,01 K ist.

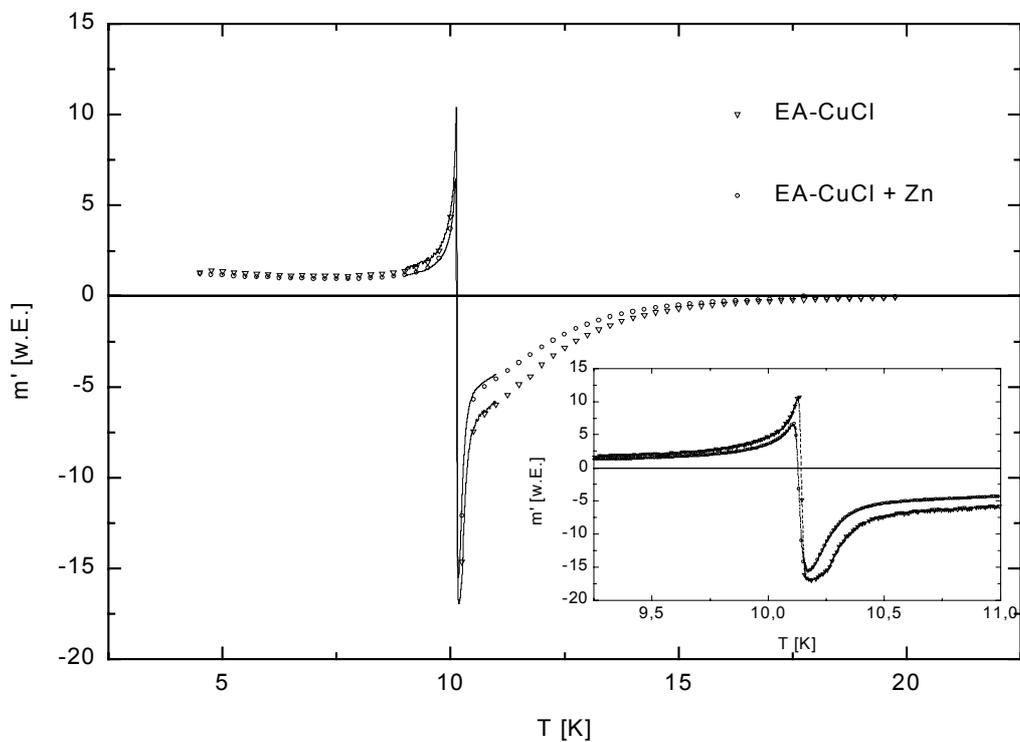


Abb. 5.2.2 : TSS-Messungen in Abhängigkeit von der Temperatur zum Vergleich zwischen undotierter und Zn-dotierter Probe. Die im großen Diagramm nur als Linien eingetragenen Daten, sind im kleinen Diagramm vergrößert dargestellt.

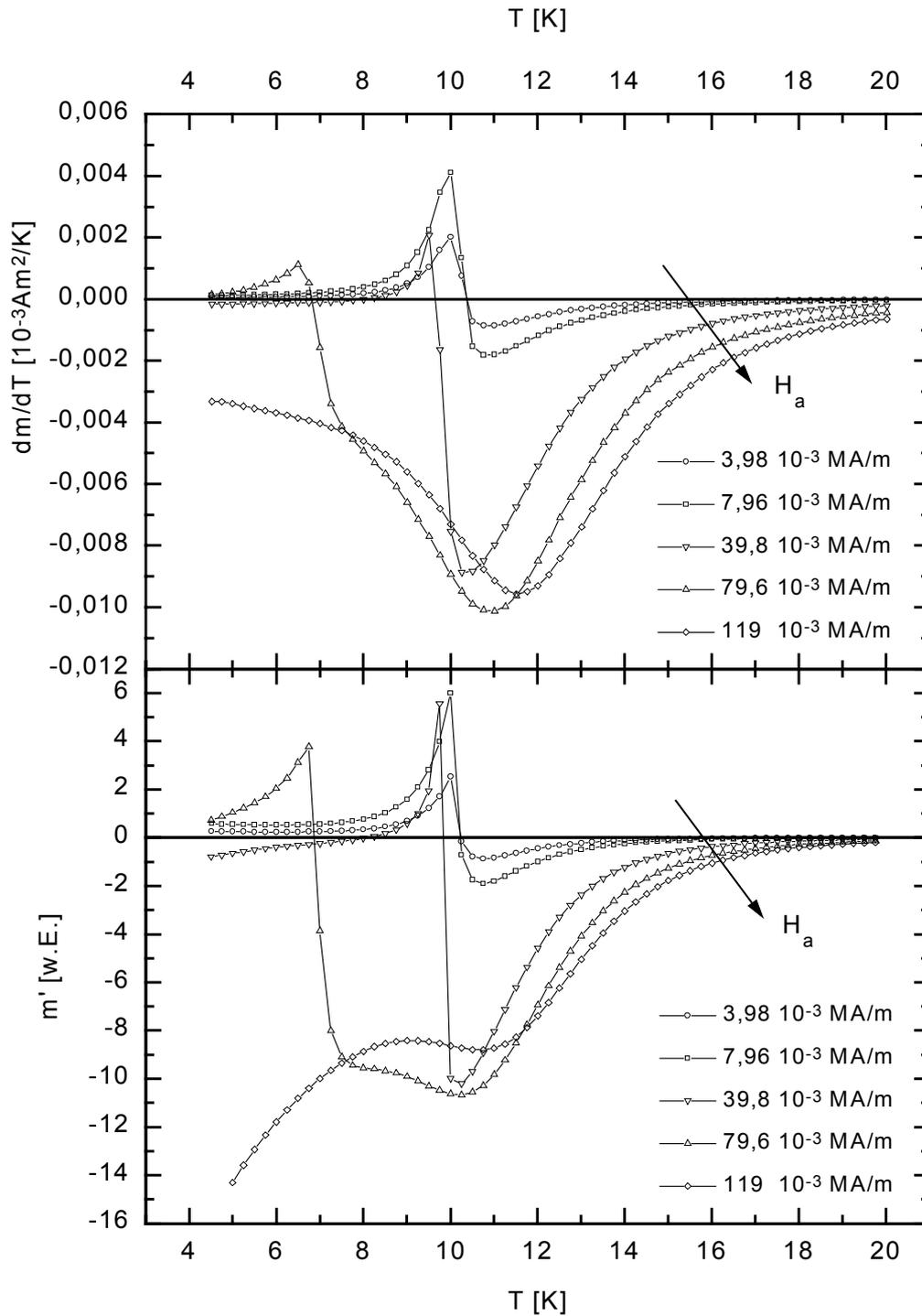


Abb. 5.2.3 : Messungen über der Temperatur mit parallel zur magnetisch leichten a-Achse angelegtem Magnetfeld H_a
 - oben : numerische Ableitung konventioneller $m(T)$ Messungen
 - unten : TSS-Messungen

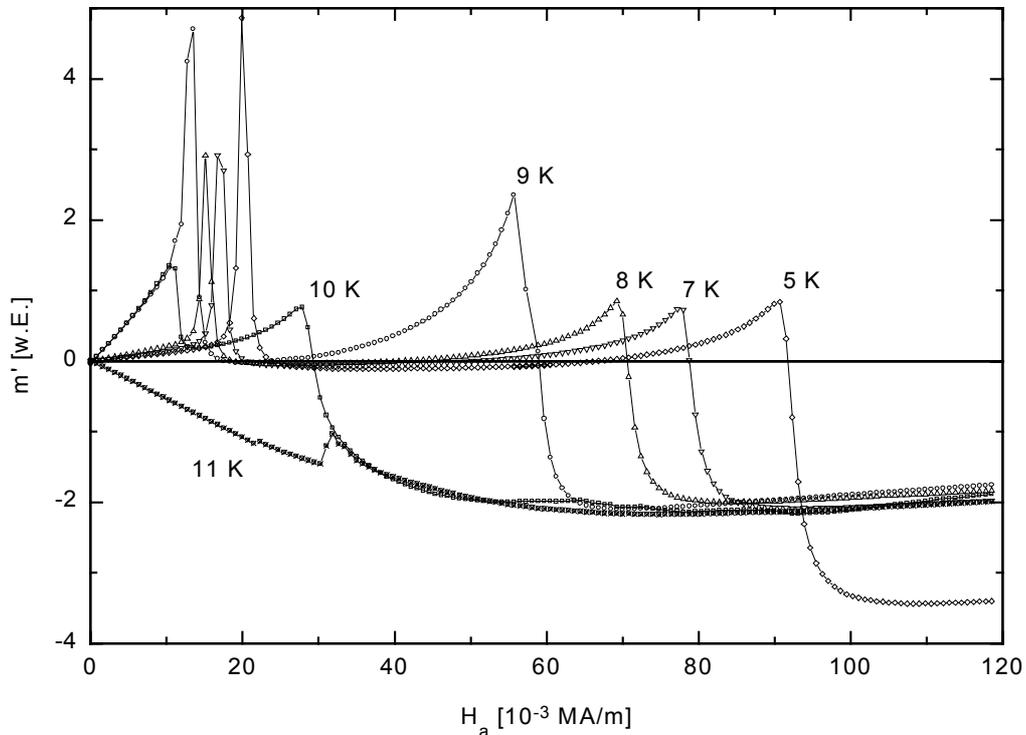


Abb. 5.2.4 : TSS-Messungen als Funktion des angelegten Magnetfeldes parallel zur magnetisch leichten a-Achse und für verschiedenen Temperaturen

Nach dem Umbau des Probenhalters auf senkrecht stehende Proben, wurde dieselbe undotierte $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$ -Probe wieder eingebaut, die schon für die oben gezeigten Messungen verwendet wurde. Zunächst mußte festgestellt werden, welche der beiden möglichen Kristallachsen parallel zum äußeren Feld orientiert war. Daß es sich um die beabsichtigte magnetisch leichte a-Achse handelte, konnten Messungen des magnetischen Momentes und der komplexen Wechselfeldsuszeptibilität in Abhängigkeit vom angelegten Magnetfeld zeigen. Um nun das magnetische Phasendiagramm zu bestimmen, wurden drei Meßreihen aufgenommen. Zunächst wurde eine Serie konventioneller Messungen des magnetischen Momentes der Probe in Abhängigkeit von der Temperatur bei unterschiedlichen äußeren

Magnetfeldern vorgenommen. Bei denselben Temperatur- und Feldwerten wurde dann die TSS-Methode angewendet. Um einen Vergleich zu ermöglichen, sind die numerisch abgeleiteten konventionellen $m(T)$ -Daten den TSS-Daten in Abbildung 5.2.3 gegenübergestellt. Abbildung 5.2.4 zeigt die dritte Meßreihe, bei der TSS-Messungen bei festen Temperaturen in Abhängigkeit vom angelegten Magnetfeld H_a aufgenommen wurden.

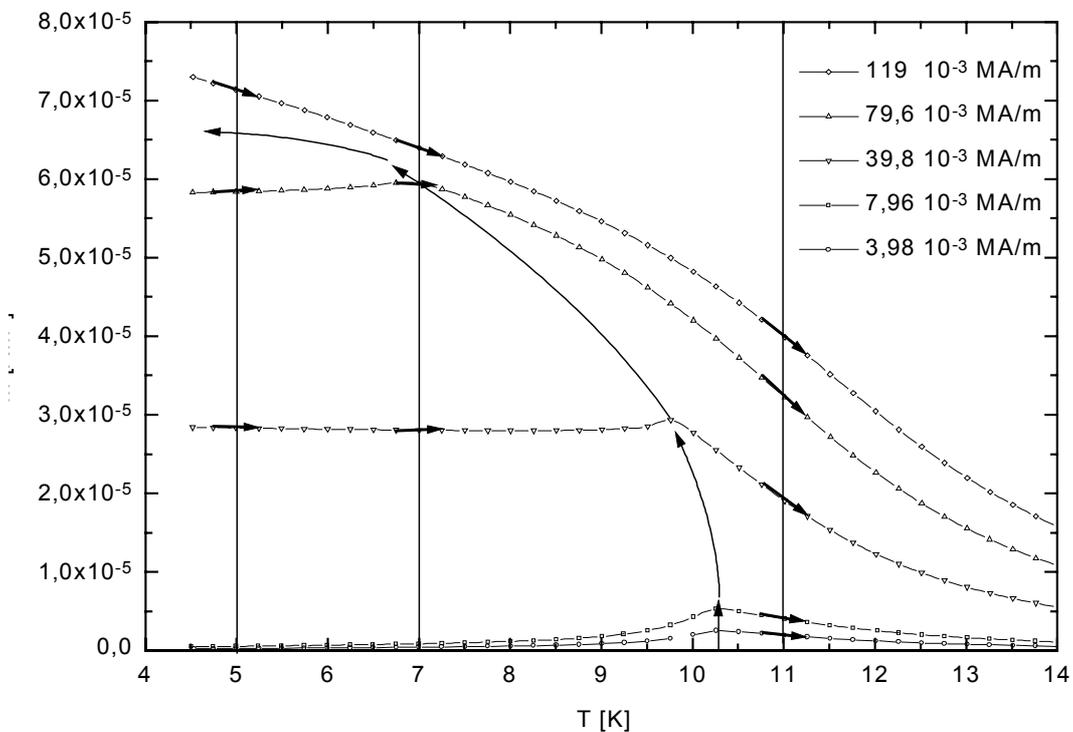


Abb. 5.2.5 : Konventionelle Messung des magnetischen Momentes als Funktion der Temperatur
 Die dicken Pfeile verdeutlichen die Steigung der Kurven und damit die Größe der TSS-Meßwerte für drei beispielhafte Temperaturen.
 Die nach links gekrümmte Linie deutet den Verlauf des Maximums und damit der Nullstelle des TSS-Signals an.

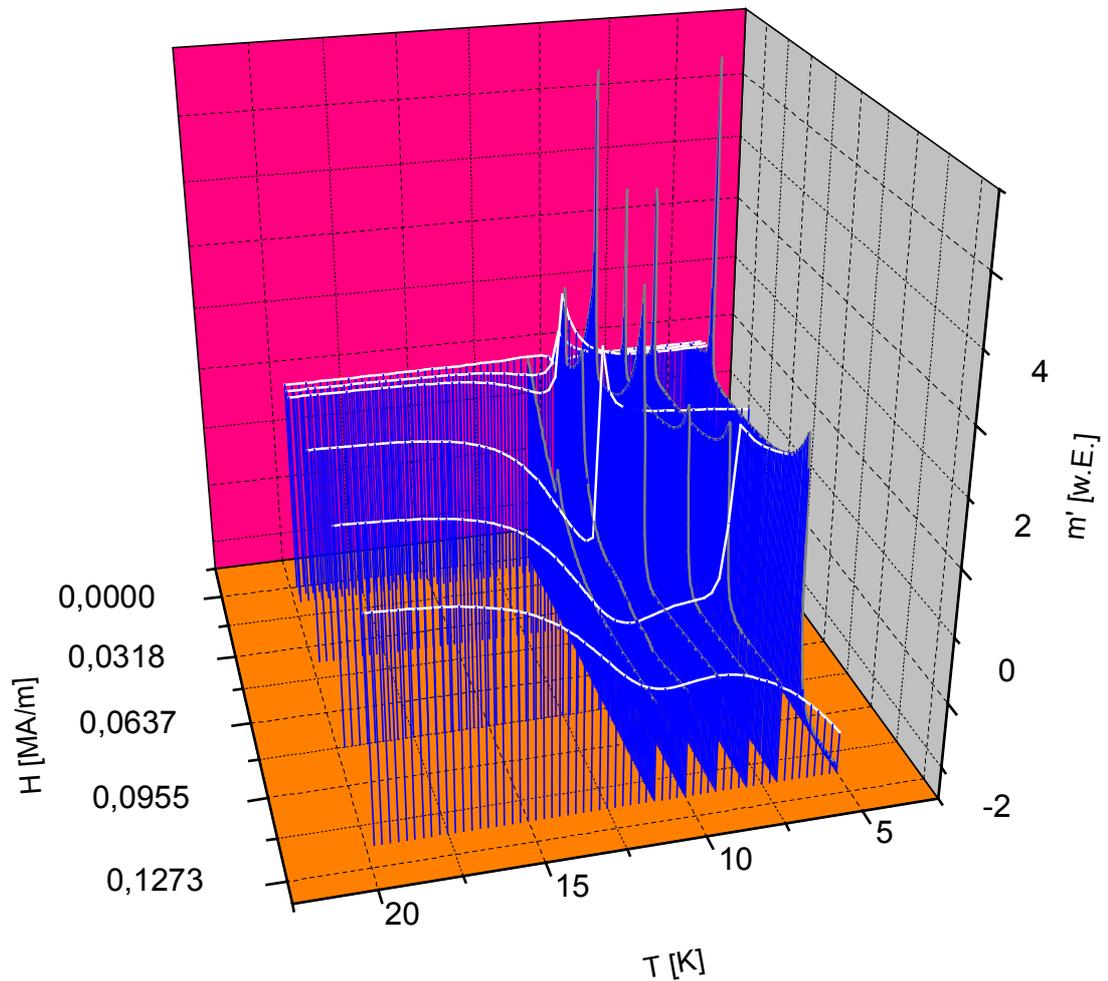


Abb. 5.2.6: Die Ergebnisse der TSS-Messungen aus Abbildung 5.2.3 und 5.2.4 als Höhenprofil über der Temperatur und dem angelegten Feld. Um im schwarzweiß Druck eine Tiefenwirkung zu ermöglichen, sind die Temperatur- und Feldachse absteigend aufgetragen.

Die Lage der Phasenübergänge wurden aus diesen Daten nach folgenden Kriterien bestimmt. In den als Funktion der Temperatur bei festem äußeren Feld gemachten Messungen, konnte bei niedrigen Feldstärken der direkte Übergang von der antiferromagnetischen in die paramagnetische Phase und bei höheren Feldstärken von der Spin-Flop in die paramagnetische Phase beobachtet werden. Der Übergang antiferromagnetische in paramagnetische

Phase zeigt sich als Wendepunkt der Magnetisierung. Dies entspricht in diesem Fall einem lokalen Maximum sowohl in den Ableitungen der konventionellen Messungen als auch den TSS-Daten. Beim Übergang von der Spin-Flop-Phase in die paramagnetische Phase wurden die Nullstellen herangezogen, was hier lokalen Maxima der Magnetisierung entspricht. Als Funktion des angelegten Feldes bei fester Temperatur wurden nur TSS-Daten ermittelt. Der Übergang von der Spin-Flop-Phase in die paramagnetische Phase wurde in Analogie zur temperaturabhängigen Messung als Nulldurchgang bestimmt. Der Übergang von der antiferromagnetischen in die Spin-Flop-Phase zeigt sich an den lokalen Maxima der Kurven.

Für die ungewohnte Größe $m'(H_a)|_T$, die für diese Überlegung als näherungsweise proportional zur Ableitung der Magnetisierung nach der Temperatur $\frac{\partial M}{\partial T}$ angenommen wird, soll dies näher erläutert werden. Die Größe m' ist ebenso wie die Magnetisierung sowohl von der Temperatur wie auch dem angelegten äußeren Magnetfeld abhängig. Messe ich $m'(H_a)$, so begeben mich an einen festen Punkt der Höhenfunktion $m(H_a^i, T^i)$ und bestimme dort die Ableitung $\frac{\partial m}{\partial T}$. Hystereseeffekte ausgeschlossen, erhält man denselben Wert, wie bei einer $m'(T)$ Messung an denselben Koordinaten (H_a^i, T^i) . Beinhaltet $m(H_a, T)$ nun eine Kurve höchster Magnetisierung $m_{\max}(H_a, T)$, die weder parallel zu Feld- noch zur Temperaturachse liegt, so detektiert man diese sowohl bei einer Messung der Magnetisierung über Feld als auch über Temperatur. Im Falle der TSS wurde die Funktion $m(H_a, T)$ nur nach einer ihrer Variablen abgeleitet, was eine neue Höhenfunktion $m'(H_a, T)$ ergibt. Wie im Eindimensionalen bildet nun ein zweidimensionaler Schnitt der Funktion $m'(H_a, T)$ mit der H_a, T -Ebene das lokale Maximum der

Magnetisierung ab. Um die Verhältnisse in diesem konkreten Fall zu verdeutlichen, wurden die Originaldaten der schon in Abbildung 5.2.3 verwendeten konventionellen Magnetisierungsmessungen in Abbildung 5.2.5 aufgetragen und die Steigungen für drei Temperaturschnitte $T = 5, 7$ und 11 K eingetragen. Zusätzlich wird der Verlauf des Maximums der Magnetisierung angedeutet, was dem Nulldurchgang der TSS-Meßwerte entspricht. Abbildung 5.2.6 zeigt eine dreidimensionale Auftragung von m' als Höhenprofil über der H_a, T -Ebene.

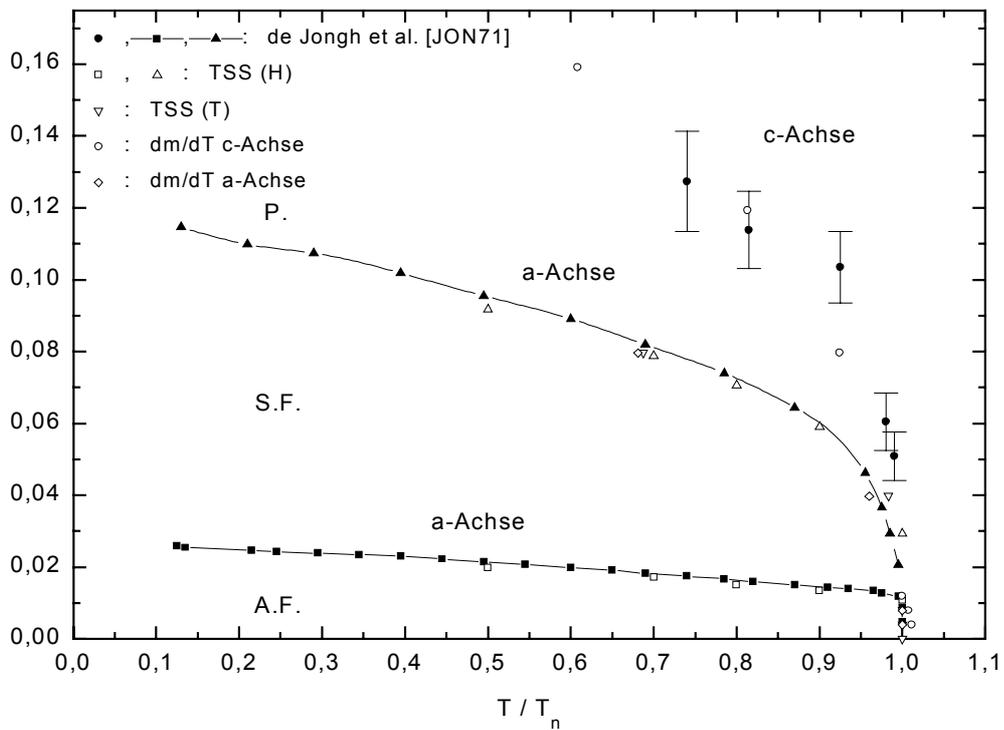


Abb. 5.2.7 : Magnetisches Phasendiagramm von $(C_2H_5NH_3)_2CuCl_4$
 - geschlossene Symbole : Daten nach de Jongh et al. [JON71]
 - offene Symbole : Ergebnisse dieser Arbeit

Zusammen mit den aus der Originalveröffentlichung Abbildung 3.1.1.2 übertragenen Daten von de Jongh et al. [JON71] sind die Ergebnisse im magnetischen Phasendiagramm Abbildung 5.2.7 zusammengefaßt. Die Néel Temperatur liegt nach de Jongh et al. bei $T_N = 10,20$ K. Meine Daten ergaben einen Wert von $T_N = 10,0$ K, was in der Auftragung entsprechend berücksichtigt wurde.

5.3 FeBr₂

Die zum Ende dieser Diplomarbeit gemachten Untersuchungen an FeBr₂ sollen weitere Möglichkeiten des neuen TSS-Verfahrens in der konkreten Anwendung aufzeigen. Einerseits ist zu erwarten, daß das TSS-Signal in ähnlicher Weise wie die Funktion $\frac{\partial m}{\partial T}$ Anomalien aufweist, die auf die für FeBr₂ typischen nicht-kritischen Fluktuationen zurückzuführen sind [AZE95; Abb. 3.2.1]. Andererseits wurde besonders auf die Messung magnetischer Anomalien in der spezifischen Wärme Wert gelegt. Es sollten hierbei die Ergebnisse der japanischen Arbeitsgruppe von Katsumata et al. [KAT96; Abb. 5.3.5] an den von uns verwendeten Proben überprüft und beurteilt werden. Dazu mußten bei den entsprechenden äußeren Magnetfeldern jeweils eine Messung des magnetischen Momentes der Probe sowie eine TSS-Messung in Abhängigkeit von der Temperatur aufgenommen werden. Die numerische Ableitung $\frac{\partial m}{\partial T}$ des magnetischen Momentes nach der Temperatur läßt sich nun mit den m' -Daten der TSS-Messungen vergleichen. Nach Kapitel 2.2 gilt $c \propto \frac{\partial M_p / \partial T}{m'}$. Bildet

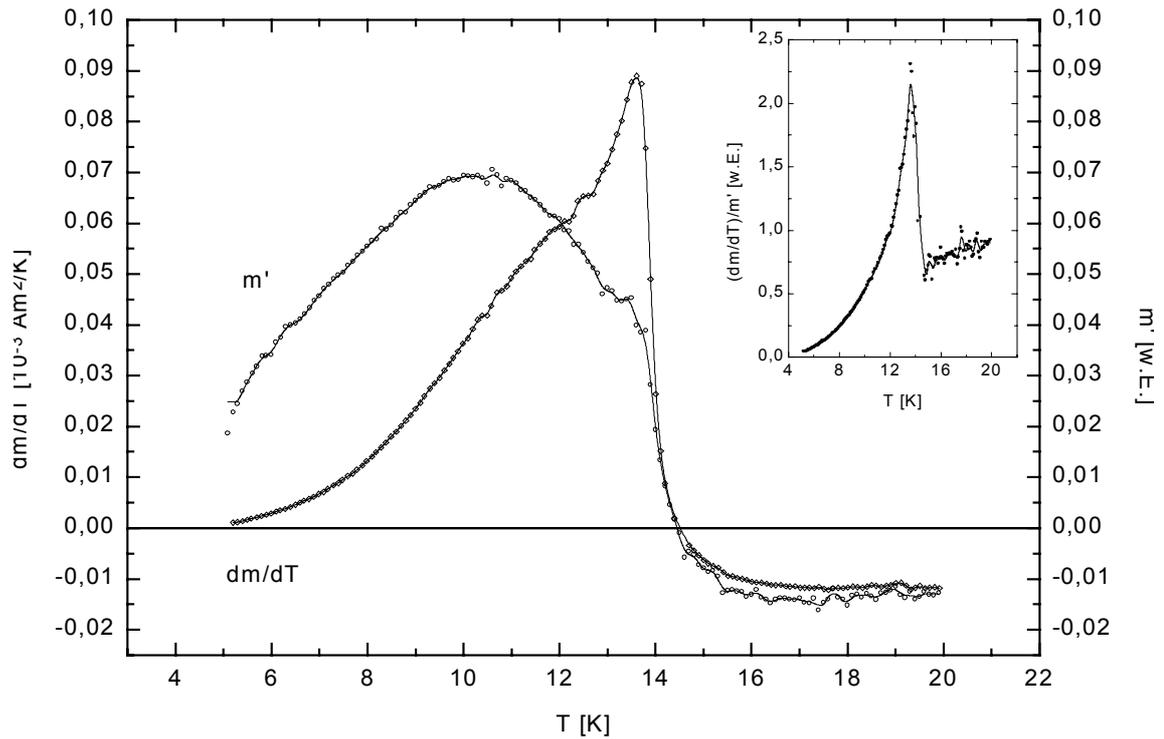


Abb. 5.3.1 : m' , $\frac{\partial m}{\partial T}$ und $\frac{\partial m}{\partial T} / m'$ bei einem äußeren Magnetfeld von 0,796 MA/m

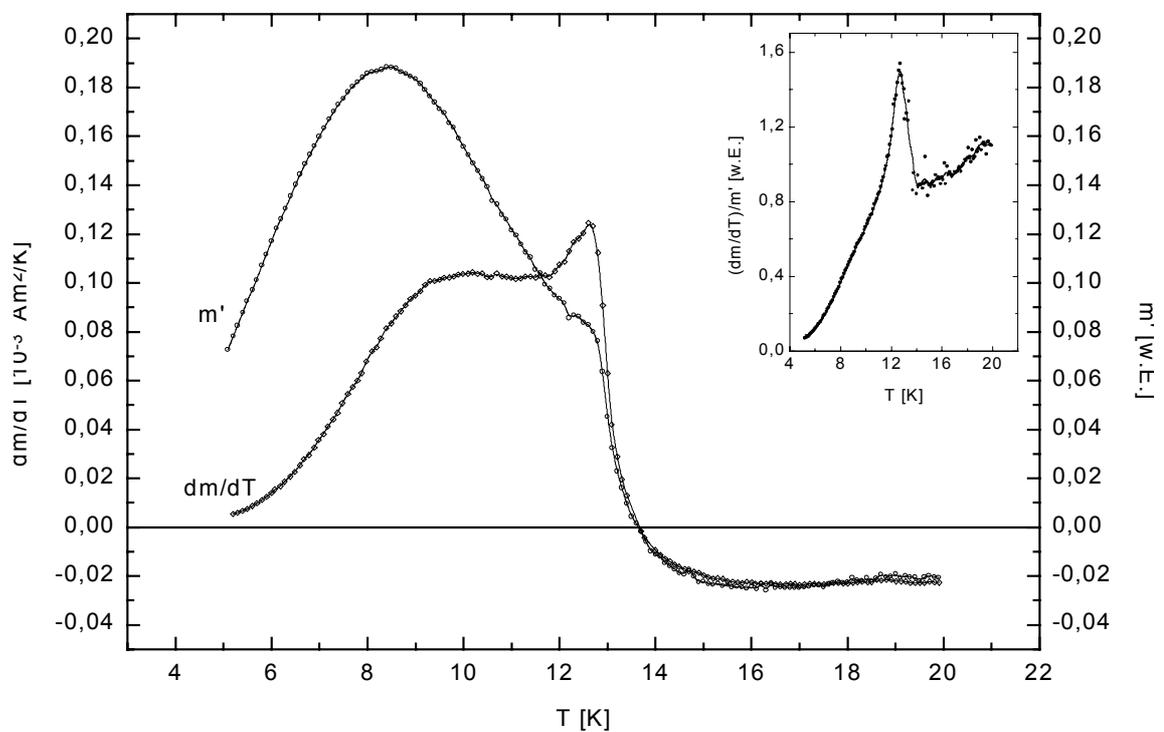


Abb. 5.3.2 : m' , $\frac{\partial m}{\partial T}$ und $\frac{\partial m}{\partial T} / m'$ bei einem äußeren Magnetfeld von 1,51 MA/m

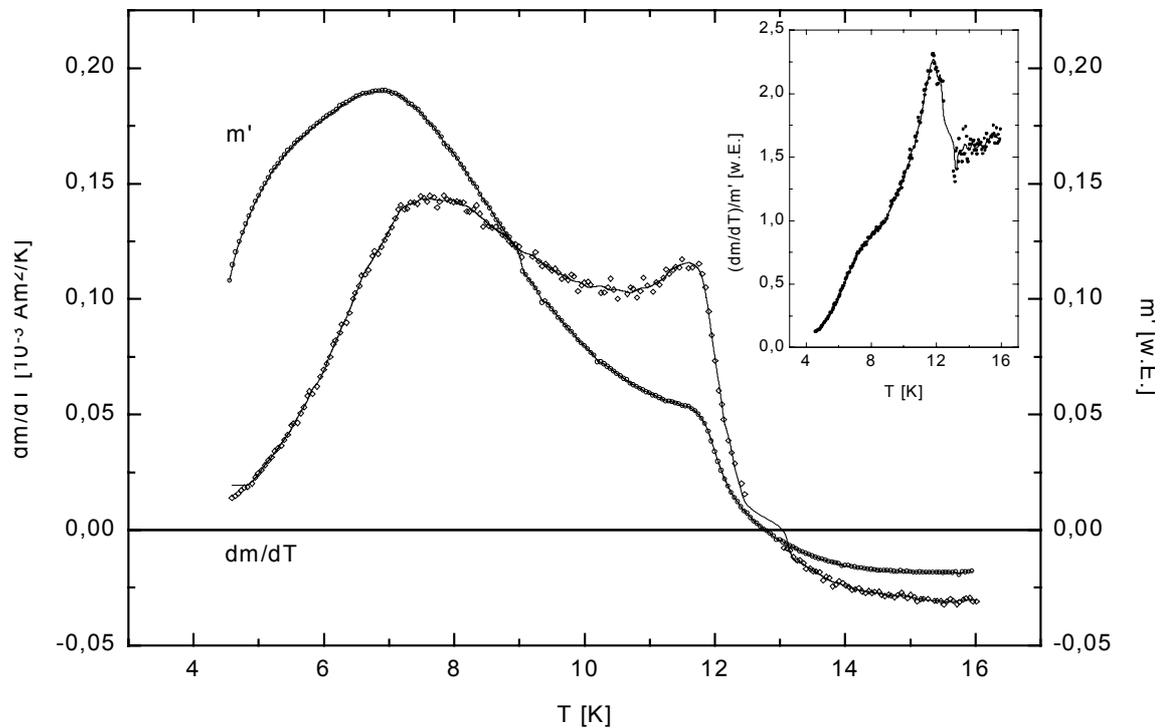


Abb. 5.3.3 : m' , $\frac{\partial m}{\partial T}$ und $\frac{\partial m}{\partial T} / m'$ bei einem äußeren Magnetfeld von 1,90 MA/m

man also numerisch den Quotienten $\frac{\partial m}{\partial T} / m'$, so erhält man bis auf einen Proportionalitätsfaktor die spezifischen Wärme c der Probe. Damit der Leser sich ein Bild über dieses neuartige Verfahren machen kann, sind die numerischen Ableitungen, die TSS-Daten und die daraus ermittelten Quotienten für vier verschiedene Feldstärken in Abbildung 5.3.1 bis 5.3.4 aufgetragen. Die bereits früher [AZE95] beobachteten scharfen kritischen und die breiten nichtkritischen Anomalien bei $T_c(H)$ bzw. $T_c^-(H)$ werden in $\frac{\partial m}{\partial T}$ sehr deutlich und in m' ebenfalls, jedoch verbreitert beobachtet. Da der Quotient am gemeinsamen Nulldurchgang nicht definiert ist und in diesem Bereich bereits kleinste Streuungen zu extremen Werten führen können,

wurden die Daten in diesem Bereich nicht berücksichtigt. Teilweise sind die Ausläufer der Polstellen aber noch zu erkennen. Zu Polstellen muß es kommen, da, wie oben gezeigt, die TSS-Daten eine kleine Verschiebung zu niedrigen Temperaturen hin aufweisen.

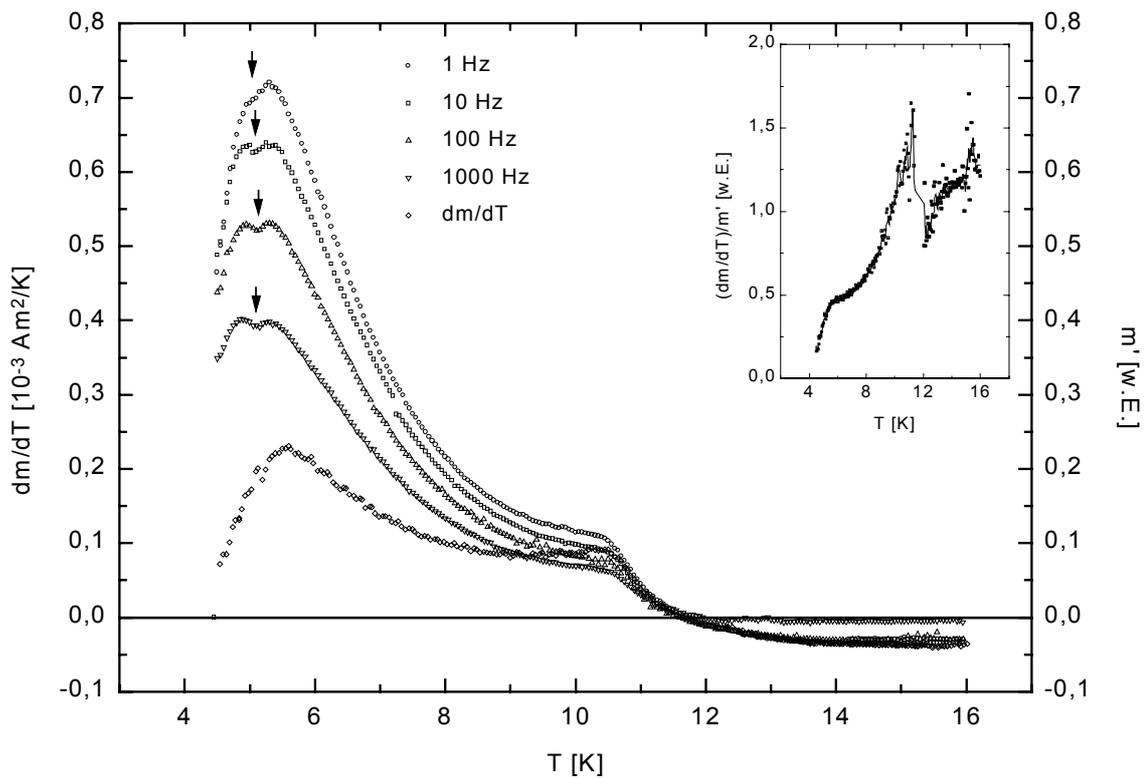


Abb. 5.3.4: m' für verschiedene Modulationsfrequenzen, $\frac{\partial m}{\partial T}$ und $\frac{\partial m}{\partial T}/m'$ bei einem äußeren Magnetfeld von 2,23 MA/m. Der Quotient wurde mit der bei 100 Hz aufgenommenen Kurve ermittelt.

Für ein äußeres Feld von $H_a = 2,23 \text{ MA/m}$ wurden die TSS-Messungen mit verschiedenen Modulationsfrequenzen wiederholt (Abb. 5.3.4). Es sollte sichergestellt werden, daß die Temperaturauflösung vergleichbar mit derjenigen der kalorischen Messungen von Katsumata et al. [KAT96; Abb.

5.3.5] ist. Außerdem bestand die Vermutung, daß es zu Wechselwirkungen der periodischen Erwärmung mit den nichtkritischen Fluktuationen kommen könnte, die nach Petravic [PET96] in der Wechselfeldsuszeptibilität typische Frequenzen von $f \approx 1,2$ Hz aufweisen. Frequenzabhängige Effekte, die über das vom TSS-Verfahren bekannte hinausgehen, waren aber nicht zu beobachten. Die äußere Feldstärke von 2,23 MA/m bot sich für diese Untersuchungen an, da sich dort ein zusätzliches Minimum bei ca. 5 K in den TSS-Daten auf der breiteren nichtkritischen Anomalie zeigte (Pfeile in Abb. 5.3.4). Ihre Beobachtung ist allerdings nicht verwunderlich, da es sich bereits um den Übergang in die Mischphase handelt. Daß dieses zusätzliche lokale Minimum nicht als entsprechendes lokales Maximum im Quotienten zu beobachten ist, liegt an der starken Streuung der numerischen Ableitung in diesem Bereich. Es zeigt sich, daß die in den anderen Messungen verwendete Frequenz von 100 Hz durchaus ausreichend ist, zumal die Punktdichte vier mal höher ist, als bei den Messungen von Katsumata et al.. Aber auch weitere Messungen bei 1,90 MA/m mit der kleinsten Temperaturschrittweite des SQUID-Magnetometers von 0,01 K bei einer Modulationsfrequenz von 1000 Hz und großen Integrationszeiten zeigten keinerlei scharfe Anomalien im fraglichen Temperaturbereich. Der Phasenübergang ist dagegen bei allen vier Feldstärken trotz seiner Nähe zum Nulldurchgang gut zu beobachten.

Um einen direkten Vergleich mit den Ergebnissen von Katsumata et al. in Abbildung 5.3.5 zu ermöglichen, müssen von den Werten für die spezifische Wärme noch die Gitteranteile abgezogen werden. Dazu wurden die von Lanusse et al. [LCF71] am nicht magnetischen CdBr_2 ermittelten Gitteranteile einschließlich der von ihnen für FeBr_2 errechneten Schottkyanomalie an die Quotienten angepaßt und entsprechend subtrahiert. Für ein äußeres Magnetfeld von 1,51 MA/m wird dies in Abbildung 5.3.6a veranschaulicht. Das

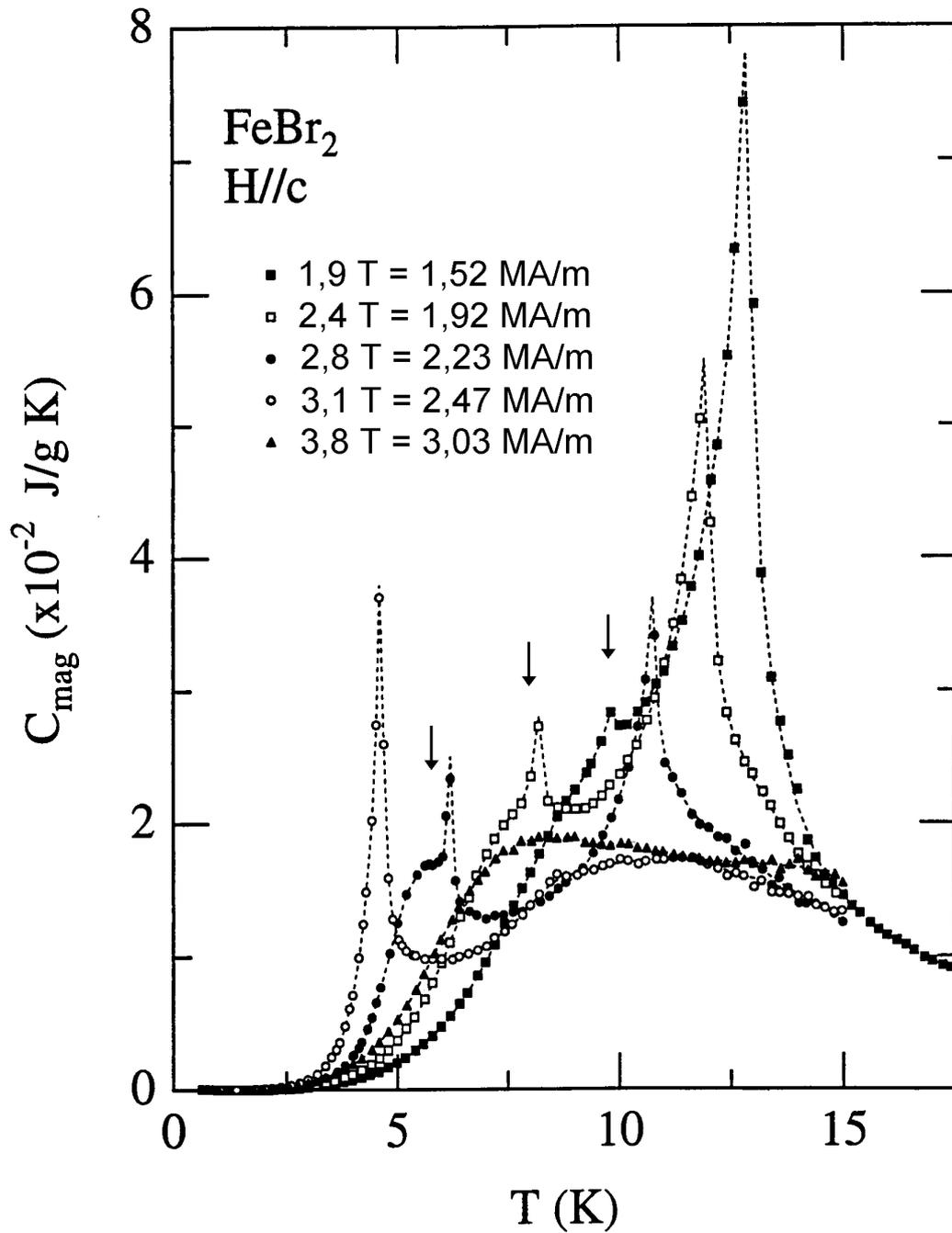


Abb. 5.3.5 : Magnetischer Anteil der spezifischen Wärme von FeBr₂ nach Katsumata et al. [KAT96]

Ergebnis, die magnetischen Anteile der spezifischen Wärmen $c_m(T)$ für alle vier Feldstärken, zeigt Abbildung 5.3.6. Die Relationen unter den einzelnen magnetischen Anteilen der spezifischen Wärmen sind dabei gewahrt, absolut handelt es sich aber um eine unbestimmte Größe.

Der genaue Vergleich der $c_m(T)$ -Kurven zeigt jedoch, daß beide Meßverfahren breite Schultern bei etwa gleichen Temperaturen liefern (Pfeile in Abb. 5.3.5 bzw. 5.3.6). Nach unserer Meinung sind dies die zu erwartenden Anomalien, während die von Katsumata et al. gemessenen scharfen Anomalien bislang unverstanden sind [SEL96].

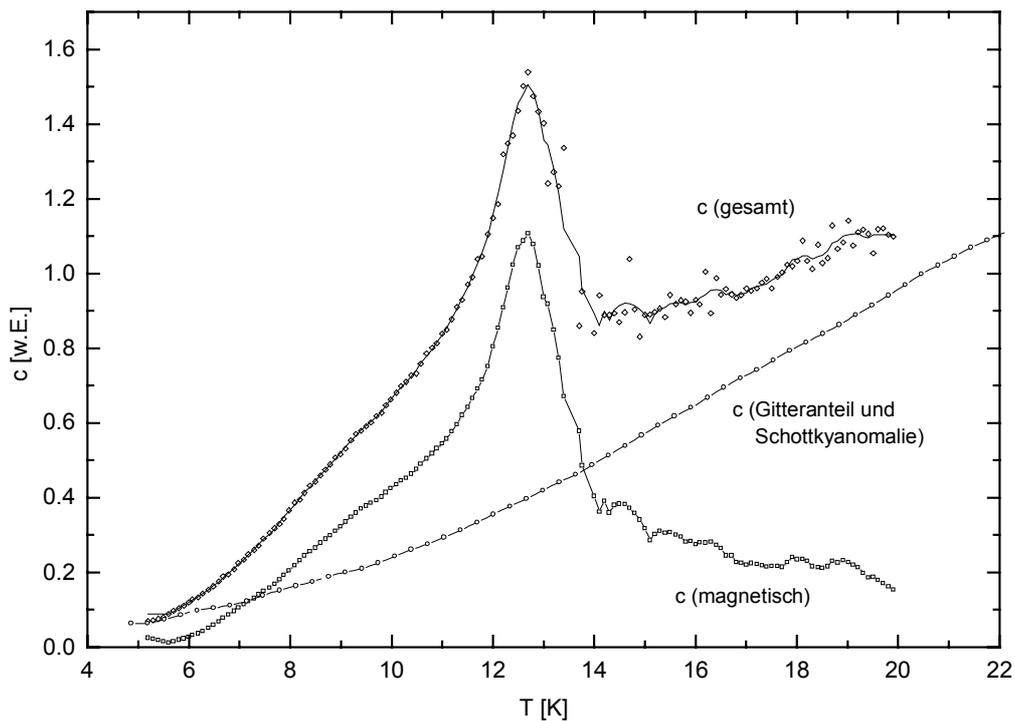


Abb. 5.3.6a : Ermittlung des magnetischen Anteils der spezifischen Wärme durch Anpassung und Subtraktion des Gitteranteils und der Schottkyanomalie nach Lanusse [LCF71] an den Quotienten $c \propto \frac{\partial m / \partial T}{m'}$. Der Quotient wurde dazu vorher mathematisch geglättet (durchgezogene Linie).

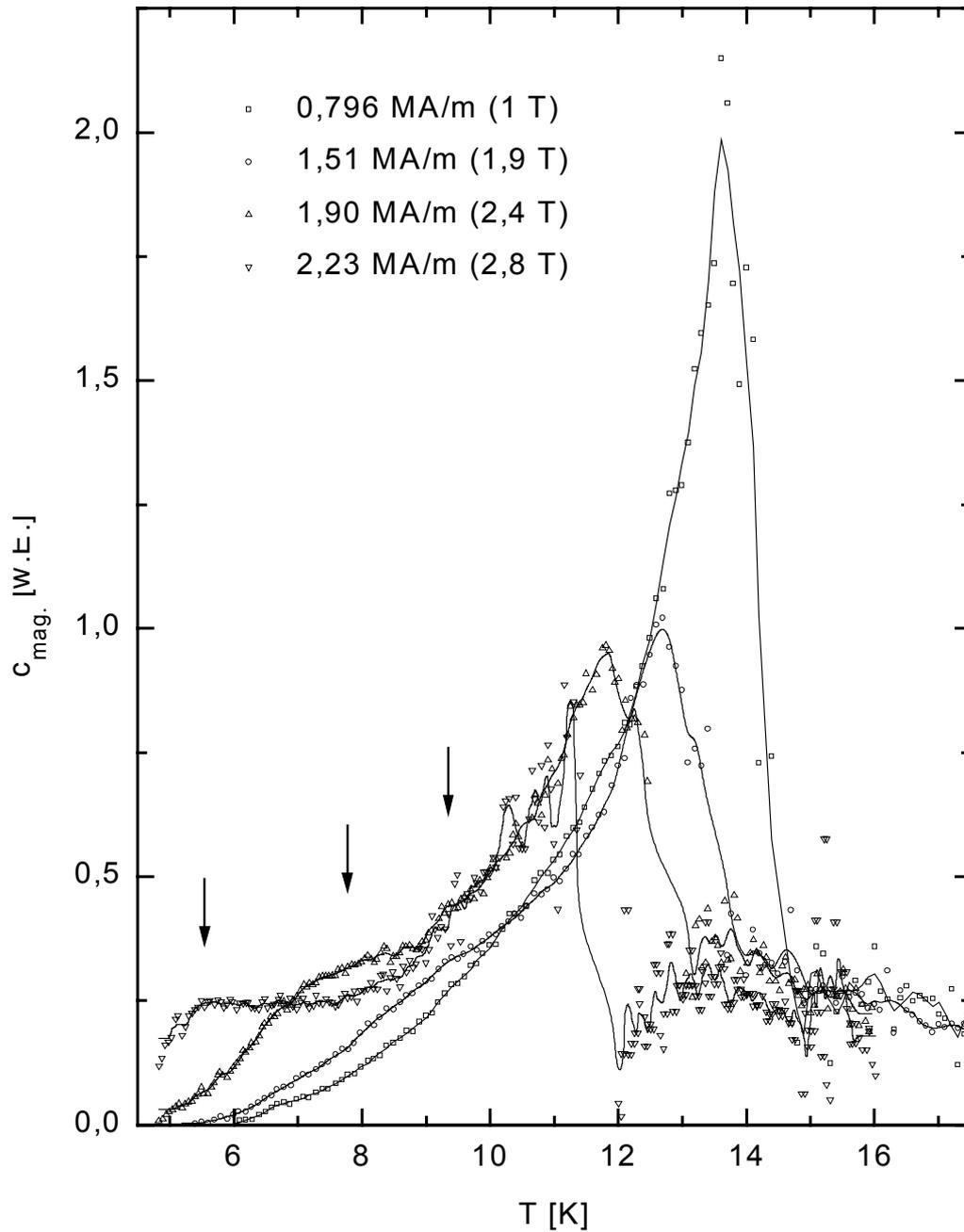


Abb. 5.3.6 : Magnetischer Anteil der spezifischen Wärme von FeBr_2 nach den Ergebnissen der TSS

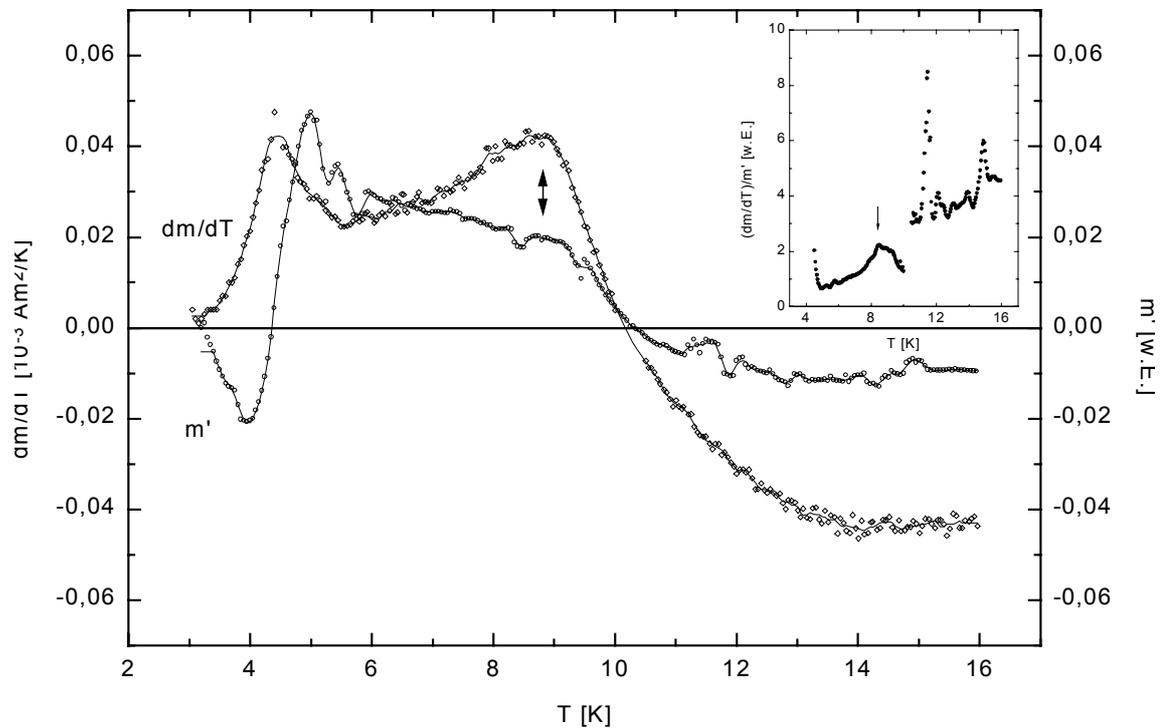


Abb. 5.3.7: m' , $\frac{\partial m}{\partial T}$ und $\frac{\partial m}{\partial T} / m'$ bei einem äußeren Magnetfeld von 2,47 MA/m

Analog zu den Messungen von Katsumata et al. [KAT96] wurden auch Daten für ein angelegtes Feld von 2,47 MA/m ermittelt. Wie Abbildung 5.3.7 zeigt, ist der Quotient $\frac{\partial m}{\partial T} / m'$ aufgrund der starken Streuung der Kurven sehr verrauscht. Der Schnitt mit der Phasenlinie 2. Ordnung (vgl. Abb. 3.2.1) liefert bei ca. 9 K einen Peak (vgl. Pfeile Abb. 5.3.7) der spezifischen Wärme. Die Ereignisse zu höheren Temperaturen hin sind durch das Rauschen der Werte bedingt.

Besonders interessant aber ist der Verlauf der Kurven innerhalb des Mischbereiches, $T < 4,5$ K (Abb. 3.2.1). Während die numerische Ableitung

$\frac{\partial m}{\partial T}$ positiv ist, haben die Werte von m' ein negatives Vorzeichen. Dies läßt sich durch den lokalen Charakter der TSS erklären. Wie Petravic in seiner Diplomarbeit [PET96] zeigte, sind in der Mischphase von FeBr_2 örtlich feste Domänen zu beobachten. Damit wird aus $\frac{\partial M_p}{\partial T}$ eine ortsabhängige Funktion. Die m' -Werte zeigen aber nur die Antwort des Teils der Probe, der periodisch erwärmt wird, wobei das Signal des einzelnen Probenvolumens noch durch das einfallende Lichtprofil stark unterschiedlich gewichtet wird. Werden also mehr paramagnetische Domänen thermisch moduliert als im Mittel über die gesamte Probe vorhanden sind, so kann m' negative Werte annehmen, während die Ableitung des magnetischen Momentes, das ja integral ermittelt wurde, positiv ist. Zu einer übermäßigen Gewichtung der paramagnetischen Domänen könnte es auch kommen, wenn deren Lichtabsorption größer oder deren spezifische Wärme kleiner als die der antiferromagnetischen Domänen ist. Beides würde zu einer größeren Temperaturamplitude der paramagnetischen Anteile der Probe führen. Beides würde für diese Deutungen spricht, daß die TSS-Werte an der Grenze des Mischbereichs wieder positiv werden. Eine Überprüfung dieser Überlegungen war leider nicht mehr möglich, da ein technischer Defekt Messungen unterhalb des Siedepunktes von ^4He verhinderte.

Mithilfe einer bei 8 K über dem äußeren Magnetfeld aufgenommenen TSS-Messung wurde abschließend noch eine Idee verwirklicht, wie man mit der TSS auch die spezifische Wärme in Abhängigkeit vom angelegten Magnetfeld bestimmen kann. Dazu werden zwei in der Temperatur dicht beieinander liegende konventionelle Messungen des magnetischen Momentes aufgenommen. Deren Differenz bei einer bestimmten angelegten Feldstärke dividiert durch ihre Temperaturdifferenz ΔT ergibt die numerische Ableitung $\frac{\partial m}{\partial T}(H_a)$. In unserem Fall wurde $\Delta T = 0,2$ K gewählt. Der Quotient $c_v \propto \frac{\partial m / \partial T}{m'}$

ergibt sich entsprechend den bisherigen Betrachtungen. Das Ergebnis und die zugrunde liegenden Kurven sind in Abbildung 5.3.9 aufgetragen. Es zeigen sich deutlich zwei Maxima der spezifischen Wärme im Bereich der nichtkritischen Fluktuationen bei $H_a = 1,8 \text{ MA/m}$ und $3,0 \text{ MA/m}$. Das Maximum des Phasenübergangs bei $H_a = 2,55 \text{ MA/m}$ liegt so dicht am Nulldurchgang beider Meßkurven, daß aufgrund der zu geringen Dichte der $\frac{\partial m}{\partial T}(H_a)$ Werte eigentlich keine sichere Aussage möglich ist. Die Existenz eines solchen magnetisch bedingten Maximums kann an dieser Stelle aber als sicher angenommen werden.

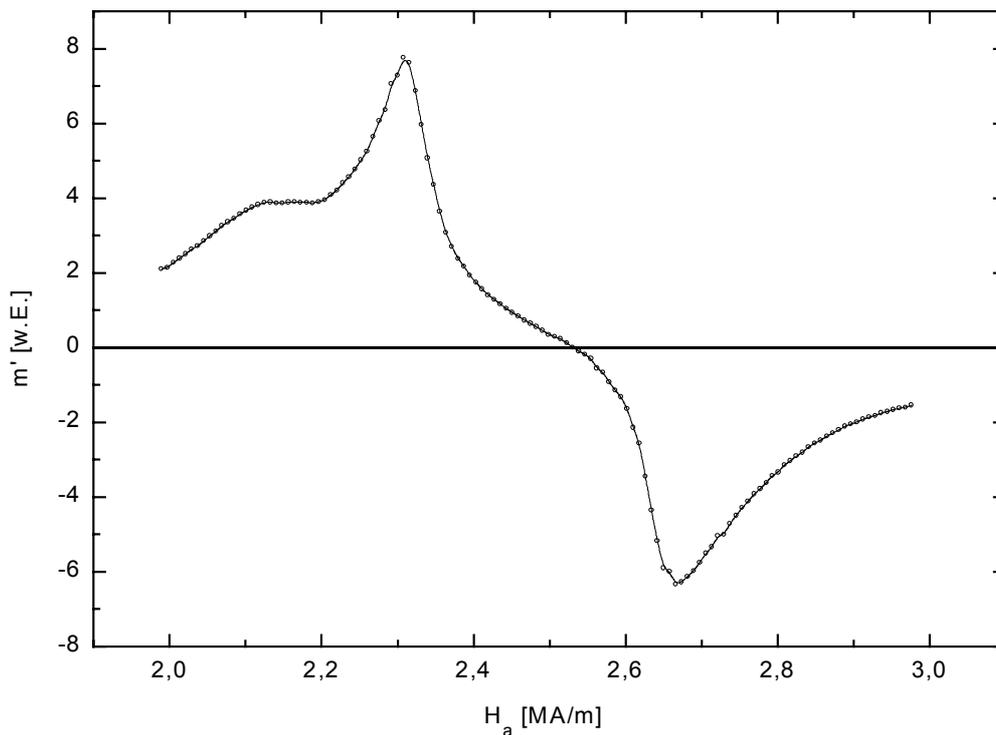


Abb. 5.3.8 : TSS-Messung in Abhängigkeit vom äußeren Magnetfeld bei 4,31 K

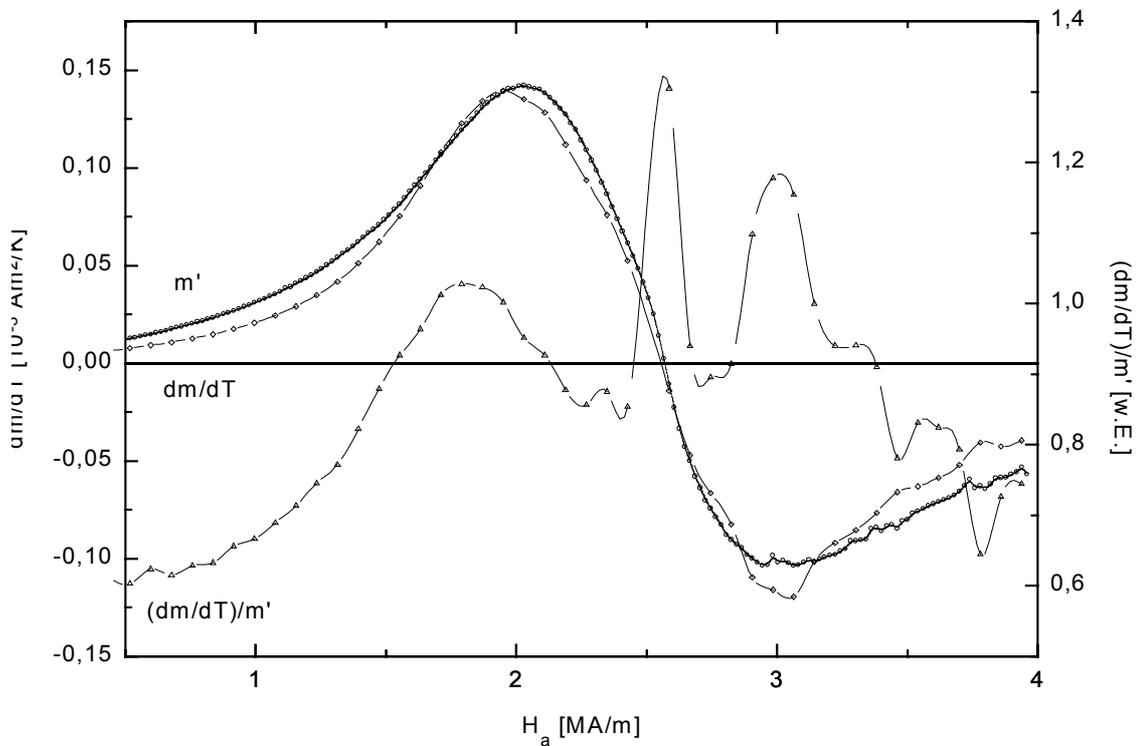


Abb. 5.3.9 : $m'(H_a)$, $\frac{\partial m}{\partial T}(H_a)$ und $\frac{\partial m}{\partial T} / m' \propto c(H_a)$ in Abhängigkeit vom äußeren Magnetfeld bei 8 K

Um für die neuartige Größe $\frac{\partial m}{\partial T}(H_a)$ einen Vergleich mit konventionellen Messungen zu ermöglichen, wurden die von Azevedo [AZE95] aufgenommenen Messungen der Magnetisierung als Funktion der Temperatur in Abbildung 5.3.10 aufgetragen. Die bei 4,31 und 8 K eingetragenen Isothermen repräsentieren die Temperaturen der in Abbildung 5.3.8 und 5.3.9 abgebildeten TSS-Messungen als Funktion des äußeren Feldes. Entlang dieser Senkrechten wurde die Ableitung $\frac{\partial m}{\partial T}(H_a)$ numerisch ermittelt. Die Ergebnisse sind zusammen mit den entsprechenden TSS-Daten in den klein eingebunde-

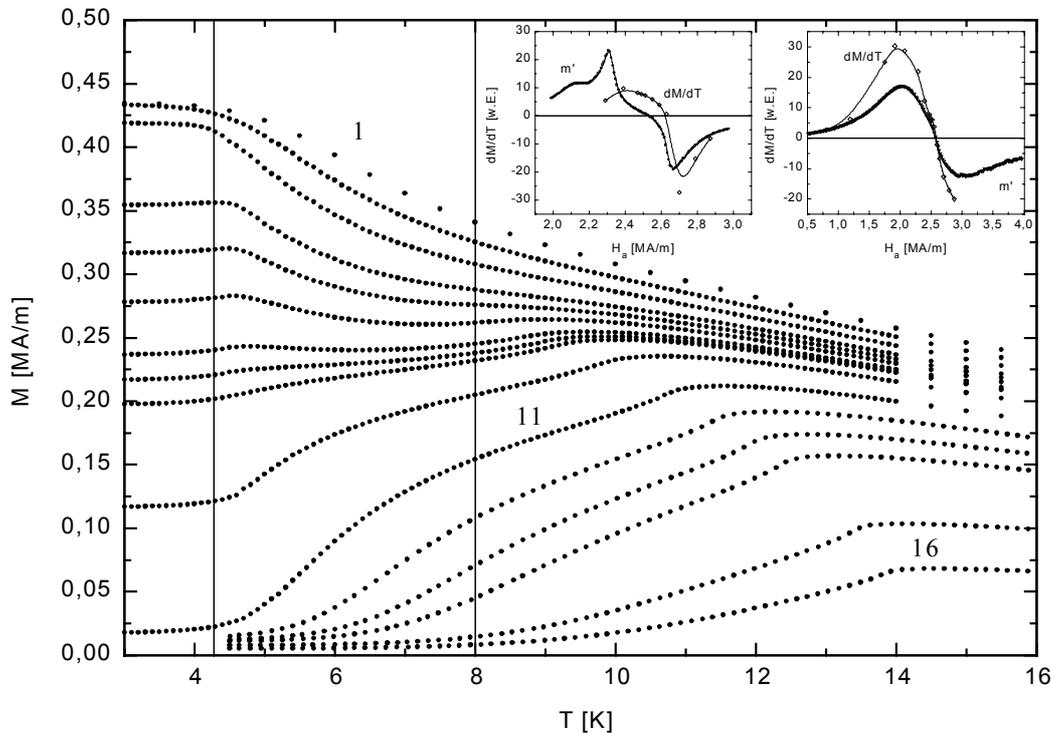


Abb. 5.3.10 : Messungen der Magnetisierung von FeBr_2 als Funktion der Temperatur für äußere Magnetfelder von $H_a = 2,87$ (1); 2,79 (2); 2,7 (3); 2,63 (4); 2,59

(5); 2,55 (6); 2,51 (7); 2,49 (8); 2,47 (9); 2,39 (10); 2,29 (11); 2,07 (12); 1,91 (13); 1,75 (14); 1,19 (15) und 0,8 MA/m (16) nach Azevedo

[AZE95]

Für die bei 4,31 und 8 K eingetragenen Isothermen wurde aus diesen

Daten $\frac{\partial M}{\partial T}(H_a)$ ermittelt, und die Ergebnisse in den kleinen Grafiken

zusammen mit den entsprechenden TSS-Daten aus Abbildung 5.3.8 und 5.3.9 aufgetragen.

- links : 4,31 K; - rechts : 8 K

nen Grafiken von Abbildung 5.3.10 eingetragen. Für die Temperatur von 8 K (rechts) ergibt sich eine gute Übereinstimmung. Bestätigt wird vor allem die Behauptung, daß der Schnitt mit der Phasenlinie 2. Ordnung durch die

Nullstelle von $\frac{\partial m}{\partial T}(H_a)$ gekennzeichnet ist (vgl. Abb. 3.2.1). Für die Temperatur von 4,31 K ließen sich aus den Vorhandenen Daten nur wenige Werte von $\frac{\partial m}{\partial T}(H_a)$ bestimmen, die aber zumindest den groben Verlauf der TSS-Daten widerspiegeln. Da kein gemeinsamer Nulldurchgang wie bei 8 K existiert, spricht für die Argumentation zu Abbildung 5.3.7. Zeigen die TSS-Daten nur die Eigenschaften eines Ausschnitts der Probe, der klein genug ist, um die unterschiedlichen Eigenschaften der magnetischen Domänen aufzulösen, oder wird eine Domänenart durch größere Lichtabsorption oder kleinere spezifische Wärme übergewichtet, kann im Mischbereich nicht mit einem Verlauf analog zur integralen und gleich gewichtenden Größe $\frac{\partial m}{\partial T}(H_a)$ gerechnet werden. Im hier beobachteten Fall führt ein Überschuß an paramagnetischem Signalanteil zu einer Verschiebung des Nulldurchgangs der TSS-Daten zu niedrigeren Temperaturen. Dies entspricht dem negativen Signal, das in Abbildung 5.3.7 beobachtet wurde.

Kapitel 6

Ausblick und Diskussion

6.1 Zum Meßverfahren

Sinn der einleitenden Meßreihen war es, die physikalische Aussagekraft des TSS-Verfahrens für massive Proben abzusichern. Es ließ sich zeigen, daß bei hinreichend großen Modulationsfrequenzen die Meßgröße des Verfahrens durch Gleichung 2.2.3 richtig beschrieben wird. Wann eine Modulationsfrequenz als hinreichend groß anzusehen ist, hängt von der jeweiligen Probe ab. Die für EACuCl bei gegebener Probengeometrie und dem gewählten Temperaturbereich gefundenen Werte waren bereits bei den Messungen an FeBr₂ zu modifizieren. Nach den Ergebnissen aus diesem Kapitel reicht es aber aus, sich dabei auf die Beobachtung der Phasenlage zu beschränken. Wird vom Lock-In-Verstärker bei niedrigen Frequenzen ein Signal detektiert, so reicht es aus, die Modulationsfrequenz so lange zu erhöhen, bis sich keine nennenswerte Änderung in der Phasenlage mehr ergibt. Eine solche Abstimmung läßt sich in wenigen Minuten durchführen. Die Temperaturabhängigkeit der Phasenlage ist dabei nicht entscheidend. Das Signal läßt sich bei der Auswertung als Vektorsumme aus Real- und Imaginärteil problemlos rekonstruieren. Ist man aber nicht mehr im Gültigkeitsbereich von Gleichung 2.2.3, so verändern sich nicht nur die Proportionalitäten zwischen dem Meßsignal m' und $\frac{\partial m}{\partial T}$, vielmehr beeinflusst dann auch die Wärmeleitfähigkeit der Probe das Meßsignal. So zeigen sich

z.B. bei niedrigeren Frequenzen im Bereich von magnetischen Anomalien auch Anomalien der Phasenlage. Die Meßergebnisse können dann nicht mehr sicher interpretiert werden. Auf der anderen Seite bietet das TSS-Verfahren hier die zusätzliche Möglichkeit, auch die Wärmeleitfähigkeit von magnetischen Substanzen zu bestimmen. Die Laufzeitmessung von Wärmewellen wird als eine Möglichkeit ihrer Bestimmung genutzt. Dazu müßten dann aber entsprechend dem in Kapitel 2.3 aufgezeigten Weg die Abhängigkeiten der Meßgröße m' unter Berücksichtigung der endlichen Probengröße betrachtet werden. Wie bereits die Arbeit für dünne Schichten von Enichlmair und Krenn [ENI94] zeigt, ist dies bereits im zweidimensionalen Fall nur noch durch numerische Simulationen möglich. Insbesondere ist eine Lösung für drei Dimensionen analytisch nicht möglich.

6.2 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$

Die Messungen an $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$ konnten beispielhaft zeigen, daß das Verfahren der TSS verlässliche Aussagen erlaubt. Es war möglich das von de Jongh et al. [JON71] bekannte magnetische Phasendiagramm nachzuvollziehen.

TSS Messungen wurden dazu nur im parallel zur magnetisch leichten a-Achse anliegenden äußeren Magnetfeld aufgenommen. Hier stimmen die konventionell gewonnenen Daten gut mit den Ergebnissen des TSS-Verfahrens überein. Daten, die bei kleinen äußeren Feldern am direkten Übergang von der antiferromagnetischen in die paramagnetische Phase gewonnen wurden, weisen auf eine Néel Temperatur von $T_N = 10,0$ K hin. De Jongh dagegen

berichtet von einem Wert $T_N = 10,2$ K. Zwar wurden die Daten von mir nur in einem Abstand von $0,25$ K bestimmt, sind aber sehr rauscharm und stimmen für beide Verfahren so auffällig überein, daß eher von einem Wert $T_N \leq 10,0$ K als den genannten $10,2$ K ausgegangen werden kann. Da mir von unserem SQUID-Magnetometer keine Fehler bei der absoluten Temperaturmessung bekannt sind, kann ich diesen nur bei de Jongh et al. vermuten. Daß die Abweichung von der verwendete Probe herrühren könnte, halte ich für unwahrscheinlich, da andere Eigenschaften wie Messungen der Wechselfeldsuszeptibilität sehr gut mit den von de Jongh et al. veröffentlichten Eigenschaften übereinstimmen.

Ein Vergleich der von mir konventionell bzw. mittels TSS gewonnenen Daten mit dem Phasendiagramm von de Jongh et al. zeigt eine leichte Abweichung meiner Daten von den Literaturwerten zu kleineren Feldstärken. Der Grund dafür könnte auch hier in der Kalibrierung der Messung des äußeren Feldes liegen.

6.3 FeBr₂

Die Messungen an FeBr₂ konnten trotz der Kürze der Zeit aufzeigen, welche zusätzlichen Möglichkeiten das TSS-Verfahren zur Untersuchung aktuellen Fragestellungen am FeBr₂ bietet. Vor allem die neuartigen Messungen von m' als Funktion des äußeren Magnetfeldes besitzen im Vergleich zu den entsprechenden relativ flach verlaufenden Messungen der Magnetisierung oder den oft stark verrauschten Daten der komplexen Wechselfeldsuszeptibilität eine starke Strukturierung und hohe Signalqualität. Dies ermöglicht vor allem

eine genauere Untersuchung des Bereiches der nichtkritischen Fluktuationen. Insbesondere die Untersuchung des Phasengebiets in der Umgebung des multikritischen Punktes kann vorangetrieben werden, da die Linien maximaler Fluktuationstätigkeit im H-T-Diagramm nahezu senkrecht durchfahren werden. Der starke Signalkontrast beim Durchfahren des Mischbereiches läßt auch die Möglichkeit zu, das Verfahren zu einer ortsauflösenden Methode weiter zu entwickeln. Es wäre eine rasternde Mikroskopiemethode zur Untersuchung der Domänenstrukturen denkbar. Die Stärke des Meßsignals bietet dazu noch ausreichend Reserven und die einsetzbaren Modulationsfrequenzen lassen eine Bilderfassung in realistischer Zeit zu. Dies gilt vor allem dann, wenn man nur Kontrast zwischen antiferromagnetischen und paramagnetischen Domänen erzielen will, wozu die Vorzeicheninformation des Signals m' ausreichen würde. Für eine vollständige Untersuchung empfiehlt sich auch die neuartige Bestimmung der spezifischen Wärme mittels des TSS-Verfahrens. Bedenkt man, daß alle hierzu verwendeten Messungen einschließlich der konventionell gewonnenen Daten innerhalb von einer Woche aufgenommen wurden, so zeigt sich der enorme Zeitvorteil gegenüber kalorischen Untersuchungen. Eine deutlich höhere Punktdichte ergibt sich dabei fast automatisch. Sie ermöglicht eine zuverlässige numerische Behandlung der Daten.

Die enorme Streuung der ermittelten Daten für den magnetischen Anteil der spezifischen Wärme ist hauptsächlich durch die konventionellen Messungen des magnetischen Momentes bestimmt. Diese ließen sich aber noch deutlich glätten, indem man ihre Statistik durch mehrmaliges Wiederholen der Messung verbessert. Die nähere Umgebung des Nulldurchgangs der Ableitung, das heißt des Phasenüberganges, ließe sich problemlos näher untersuchen, indem man bei kleinen m' -Werten bei einer höheren Empfindlichkeit arbeitet. Im Vergleich zu den Daten von Katsumata et al. [KAT96] ist aber der Bereich der nichtkritischen Fluktuationen von besonderem Interesse. Er konnte besonders hoch aufgelöst werden, wenngleich aufgrund eines Gerätedefektes nur

Messungen bis 4,45 K möglich waren. Wie ein Vergleich mit den unbearbeiteten Daten in Abbildung 5.3.4 zeigt, konnte eine magnetische Anomalie bei 2,23 MA/m und 5,1 K beobachtet werden. Im Vergleich zu den Daten von Katsumata et al. befindet sich diese aber auf der Tieftemperaturseite der Schulter. Allerdings läßt sich dieses Ereignis bereits dem Eintritt in die Mischphase zuordnen. Ansonsten waren keine scharfen nichtkritischen Anomalien zu beobachten. Da das von Katsumata et al. bei 1,90 MA/m beobachtete Ereignis nur etwa den Faktor zwei kleiner ist, hätte dieses auch von mir beobachtet werden müssen. Da aber auch bei höchster Auflösung im fraglichen Temperaturbereich derartige Anomalien fehlen, scheinen diese zumindest bei unseren Proben nicht vorhanden zu sein. Der Verlauf der Schultern vom Phasenübergang hin zu tieferen Temperaturen stimmt dagegen gut mit den Ergebnissen von Katsumata et al. überein. Es liegt die Vermutung nahe, daß diese Schultern mit den Anomalien der Magnetisierung und der Suszeptibilität korrelieren, und daß darüberhinaus scharfe Anomalien nicht existieren. Die sich aus dieser Folgerung ergebenden Fragen nach der Abwesenheit des postulierten Phasenübergangs AF1-AF2 [HEL96] und der von Katsumata et al. [KAT96] möglicherweise gemessenen Artefakte bleiben im Augenblick unbeantwortet.

Kapitel 7

Zusammenfassung

In dieser Diplomarbeit wurden die Möglichkeiten des neuen Meßverfahrens der Thermomodulierten **SQUID-Suszeptometrie (TSS)** an massiven Proben untersucht. Dazu mußte zunächst der Versuchsaufbau im Rahmen eines vorhandenen konventionellen SQUID-Magnetometers verwirklicht und in Betrieb genommen werden. Aus Sicht der Magnetometrie handelt es sich dabei um ein relativ indirektes Verfahren, dessen Meßergebnisse diverse Probeneigenschaften mit unterschiedlichen Temperatur-, Feld-, und Frequenzabhängigkeiten beinhalten. Daher war es zunächst wichtig, sich Klarheit über die physikalischen Zusammenhänge des Meßprozesses zu verschaffen, um eine sichere Interpretation der erhaltenen Daten zu ermöglichen. Dazu wurden eine Modellvorstellung entwickelt und entsprechenden Messungen vorgenommen, um diese zu überprüfen. Als Probesubstanz diente $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$, das aus eigener Lösungszucht gewonnen wurde. Es konnte gezeigt werden, daß für höhere Modulationsfrequenzen die Modellvorstellung das System zutreffend beschreibt. Dabei war wichtig, daß der Frequenzbereich, in dem die Modellvorstellung Gültigkeit hat, experimentell gut zu verwirklichen ist. Das Verhalten des Systems bei niedrigeren Frequenzen konnte qualitativ interpretiert werden.

Mithilfe der TSS-Methode war es möglich, das aus der Literatur bekannte magnetische Phasendiagramm von $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$ nachzuvollziehen bzw.

zu ergänzen. Die große Mischungslücke des binären Phasendiagramms ließ die Herstellung magnetisch verdünnter Proben leider nicht zu.

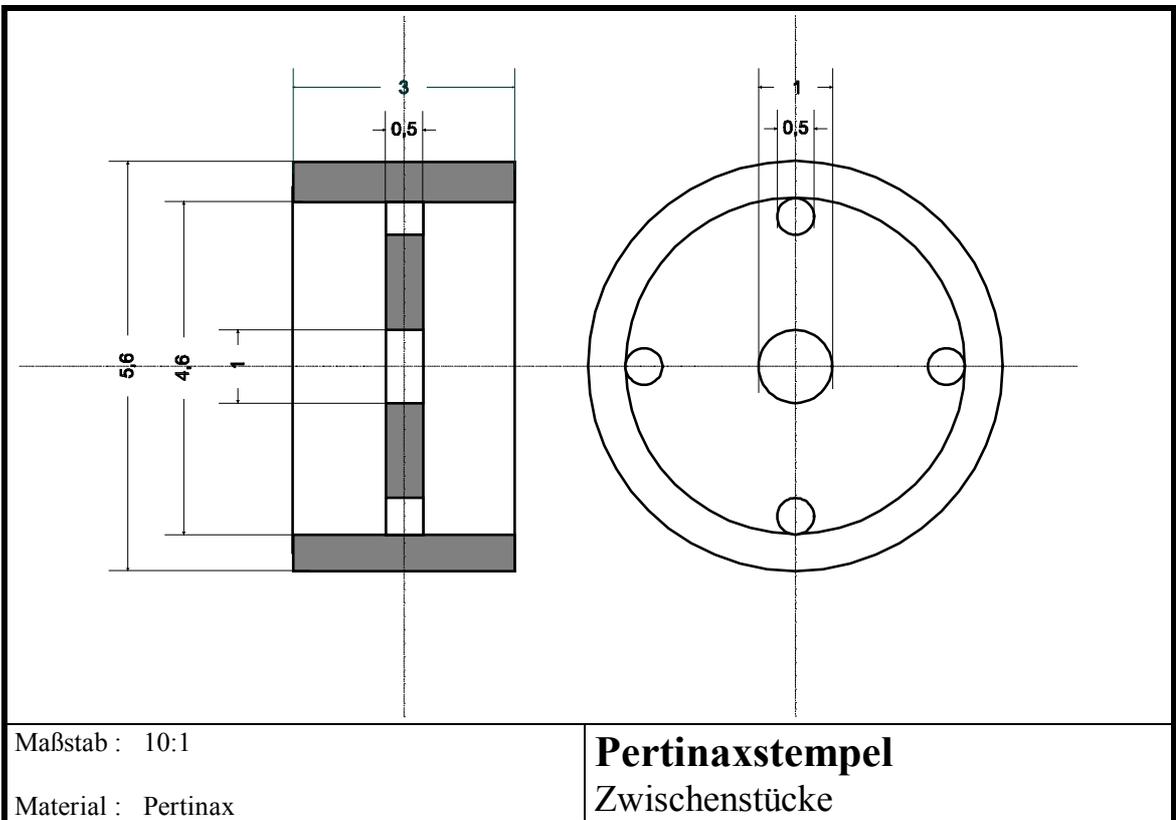
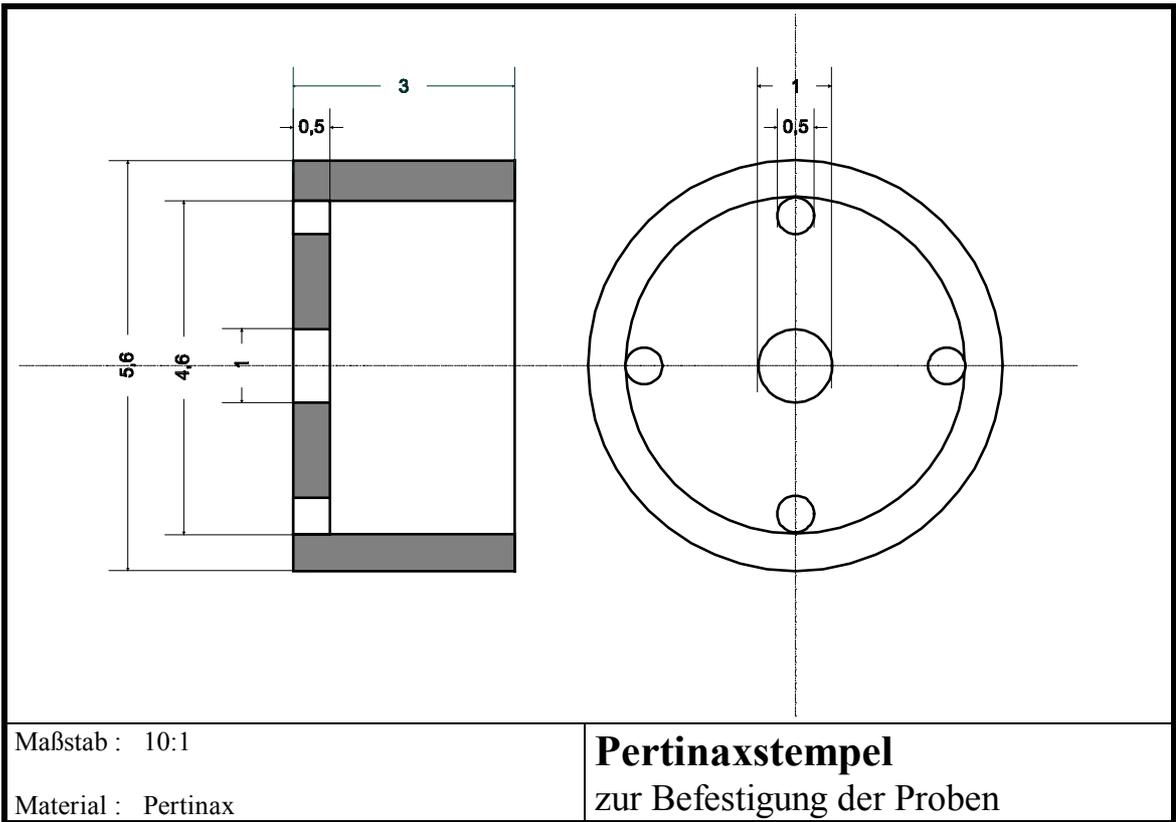
Zum Abschluß wurden TSS-Messungen an FeBr_2 vorgenommen, die die Möglichkeiten des Verfahrens erneut demonstrieren und zu seiner routinemäßigen Anwendung ermutigen. Zusätzlich wurde besonderer Wert darauf gelegt, aufzuzeigen, welche neuen Möglichkeiten die TSS auch bei der Messung der spezifischen Wärme von magnetischen Substanzen bietet. Insbesondere konnte die Magnetfeldabhängigkeit der breiten magnetischen Anomalien der temperaturabhängigen spezifischen Wärme reproduziert werden. Darüberhinaus werfen die neuen magnetometrisch gewonnenen Daten der spezifischen Wärme Zweifel an der Existenz der zusätzlichen scharfen Anomalien auf, die Katsumata et al. [KAT96] im Bereich der nichtkritischen Fluktuationen gefunden haben. Da diese jeweils nur durch ca. drei Meßpunkte belegt sind, erscheint eine kritische Überprüfung der Daten mit der TSS-Methode für die Zukunft lohnend.

A...ANHANG

A

Anhang

A.1



A.2 Programme zur TSS

A.2.1 EDC_4_52.EDC

```
{
*****}
{ * Messprogramm zur wahlweisen Messung eines Temperatur,-
* }
{ * oder Feldschnittes
* }
{ *
* }
{ * Version 4.52
* }
{ *
* }
{ * Christian Schwerdt                               September '96
* }
{ * (Diplomarbeit zur thermomodulierten SQUID-Suszeptometrie)
* }
{ *
* }
{ * Kann beide Kanäle des Lock-In auslesen
* }
{
*****}
```

```
{***** Programmparameter *****}
```

```
{Art der Messung (Temperaturschnitt = t ; Feldschnitt = h)}
schnitt = "h"
```

```
{Sollen beide Kanäle des Lock-In ausgelesen werden ? (y/n)}
kanal = "y"
```

```
{gewünschter Messbereich (K) / (G)}
tmin = 9
tmax = 0    {nur bei Temperaturschnitt}
hmin = 0
hmax = 1500 {nur bei Feldschnitt}
{Schrittweite (K oder G)}
dm = 10
{Anzahl der gewünschten Datenpunkte pro Messpunkt}
ndat = 3
{Pause zwischen diesen (s)}
pau = 12
```

```
{Daten fuer die Ansteuerung des Frequenzgenerators}
{Frequenz in kHz}
fre = "F0.01"
{Amplitude(immer 3 Stellen)}
amp = "A09.0"
{Offset(ohne Dezimalpunkt)}
```

A ANHANG

```
ofs = "D-45"  
{Wellenform(1=sin,2=Rechteck,3=Dreieck)}  
f = "W2"  
  
{Berechnung der Datenpunkte die aufgenommen werden sollen}  
if schnitt ! "t" goto nmag  
nk = ((tmax-tmin)/dm)*ndat  
:nmag  
if schnitt ! "h" goto ntemp  
nk = ((hmax-hmin)/dm)*ndat  
:ntemp  
  
{feste Groessen}  
etx = "♥"  
  
{***** Abspeicherung eines "Datenkopfes" *****}  
  
DATE(datum)  
  
PRINT (datum)  
PRINT (nk)  
PRINT (schnitt)  
PRINT (tmin)  
PRINT (tmax)  
PRINT (hmin)  
PRINT (hmax)  
PRINT (dm)  
PRINT (ndat)  
PRINT (pau)  
PRINT (fre)  
PRINT (amp)  
PRINT (ofs)  
PRINT (f)  
  
{***** Feste Einstellungen *****}  
  
{Probe in die Mitte der pick-up Spulen fahren}  
WRITE(706,"RSP 1")  
posalt=read(706)  
  
WRITE(706,"MLZ")  
PAUSE(3)  
WRITE(706,"MLP 7874")  
  
{Ansteuerung Frequenzgenerator}  
ConCat(fre,amp)  
ConCat(fre,ofs)  
ConCat(fre,f)  
ConCat(fre,etx)  
WRITE(704,fre)  
  
{Ansprechen der 195A DMM}  
WRITE(707,"R0X")
```

A ANHANG

```
WRITE(716,"R0X")
WRITE(707,"F0X")
WRITE(716,"F0X")
```

```
{Zuruecksetzen des SQUID auf die Grundeinstellungen}
WRITE(706,"SQR 1 1")
WRITE(706,"SQG 1 1")
WRITE(706,"SQF 1 1")
WRITE(706,"RQO 1")
```

```
{Setzen der (kleinsten) Temperatur}
SETTEMP(tmin)
WAIT(TEMP)
```

```
{Setzen des (kleinsten) Magnetfeldes}
SETMAG(hmin,0,1)
WAIT(MAG)
```

```
pause (pau)
pause (pau)
```

```
{***** Messschleife *****}
```

```
PRINT ("*****MESSDATEN*****")
```

```
t=tmin
h=hmin
n=0
r=0
```

```
WAIT(TEMP)
```

```
: Messschleife
i=0
```

```
{Aufheben des manchmal nicht aufgehobenen automatischen SQUID-
Resets}
WRITE(706,"RQO 1 0")
```

```
if schnitt ! "h" goto Ffahren
WRITE(706,"SQR 1 1")
pause(30)
: Ffahren
```

```
pause (pau)
pause (pau)
```

```
: Datenpunkte
i=i+1
```

```
pause (pau)
```

```
{Einlesen der Daten}
n=n+1
dat1=read(707)
time (Zeit)
CTEMP(tr)
```

A ANHANG

```
CMAG(hr)

if kanal ? "n" goto only
dat2=read(716)
: only

{Speichern der Daten}
PRINT(n)
PRINT(zeit)
PRINT(tr)
PRINT(hr)
PRINT(dat1)

if kanal ? "n" goto one
PRINT(dat2)
: one

if i < ndat goto Datenpunkte

{SQUID-Reset-Prozedur}
r=r+1

if r < 10 goto flat
r=0

WRITE(706,"RQO 1")
pause (1)

: flat

{naechster Messpunkt}

if schnitt ? "h" goto Feldschnitt

t=t+dm
SETTEMP(t)
WAIT(TEMP)
if t < tmax goto Messschleife

: Feldschnitt

if schnitt ? "t" goto Temperaturschnitt

h=h+dm
SETMAG(h,0,1)
WAIT(MAG)
if h < hmax goto Messschleife

: Temperaturschnitt

{***** Zuruecksetzen aller Komponenten *****}
{Magnetfeld}
SETMAG(0,0,1)
WAIT(MAG)
```

A ANHANG

```
{Frequenzgenerator}
res = "F0.0A0.00D00"
ConCat(res,etx)
WRITE(704,res)
res = "◆"
ConCat(res,etx)
WRITE(704,res)
```

```
{Probenposition}
WRITE(706,"MLZ")
PAUSE(3)
alt="MLP "
DEC(posalt)
pos='posalt'
ConCat(alt,pos)
WRITE(706,alt)
```

```
: EndofProgram
```

A ANHANG

A.2.2 CON_4_5.bas

```
'
*****
' * Datenkonversion von edc-Daten zur Verwendung in Origin
*
' * Version 4.5
*
' *
*
' * Christian Schwerdt                                August '96
*
' * (Diplomarbeit zur thermomodulierten SQUID-Suszeptometrie)
*
' *
*
' * (eingerichtet für edc*.edc Versionen 4.x)
*
'
*****

' ***** Variablen
' *****

DIM init(13)

n1 = 0
n2 = 0
num = 0
tsum# = 0
tqa# = 0
hsum# = 0
hqa# = 0
dat1sum# = 0
dat1qa# = 0
dat2sum# = 0
dat2qa# = 0

' ***** Hauptprogramm
' *****

INPUT "Name des zu konvertierenden Files eingeben"; a$
OPEN a$ FOR INPUT AS #1

LINE INPUT #1, dummy$

' Einlesen der "INIT" Variablen

LINE INPUT #1, Datum$
INPUT #1, init(1)
INPUT #1, init(2)
INPUT #1, init(3)
INPUT #1, init(4)
INPUT #1, init(5)
INPUT #1, init(6)
INPUT #1, init(7)
INPUT #1, init(8)
```

A ANHANG

```
INPUT #1, init(9)
INPUT #1, init(10)
INPUT #1, init(11)
INPUT #1, init(12)
INPUT #1, init(13)
```

test1:

```
INPUT #1, dummy$
```

```
IF 1 = VAL(dummy$) THEN
  PRINT
  PRINT "START MIT 1"
ELSE
  GOTO test1
END IF
```

```
PRINT
PRINT
INPUT " 'long version' ausgeben ? (y,n)"; y$
IF y$ = "y" THEN
  b$ = a$
  MID$(b$, 5, 1) = "k"
  OPEN b$ FOR OUTPUT AS #2
END IF
```

```
PRINT
PRINT
INPUT " 'short version' ausgeben ? (y,n)"; yy$
IF yy$ = "y" THEN
  c$ = a$
  MID$(c$, 5, 1) = "s"
  OPEN c$ FOR OUTPUT AS #3
END IF
```

'Einlesen des "Datenkopfes" der "long version"

```
dummy = 0
```

```
IF y$ = "y" THEN
```

```
  WRITE #2, "Datum der Messung : ", Datum$, dummy, dummy, dummy,
  dummy, dummy, dummy, dummy, dummy, dummy, dummy, dummy, dummy
  WRITE #2, "Anzahl der Datensätze : ", init(1), dummy, dummy,
  dummy, dummy, dummy, dummy, dummy, dummy, dummy, dummy, dummy,
  dummy
  WRITE #2, "Art der Messung : ", init(2), dummy, dummy, dummy,
  dummy, dummy, dummy, dummy, dummy, dummy, dummy, dummy, dummy,
  dummy
  WRITE #2, "tmin , (tmax) : ", init(3), init(4), dummy, dummy,
  dummy, dummy, dummy, dummy, dummy, dummy, dummy, dummy, dummy,
  dummy
  WRITE #2, "hmin , (hmax) : ", init(5), init(6), dummy, dummy,
  dummy, dummy, dummy, dummy, dummy, dummy, dummy, dummy, dummy,
  dummy
  WRITE #2, "Schrittweite : ", init(7), dummy, dummy, dummy,
  dummy, dummy, dummy, dummy, dummy, dummy, dummy, dummy, dummy
```

A ANHANG

```
WRITE #2, "Anzahl der Datenpunkte an einem Meápunkt : ",
init(8), dummy, dummy, dummy, duumy, dummy, dummy, dummy,
dummy, dummy, dummy, dummy, dummy
WRITE #2, "Pausenzeit : ", init(9), dummy, dummy, dummy,
duumy, dummy, dummy, dummy, dummy, dummy, dummy, dummy, dummy
WRITE #2, "Frequenz der Lichtanregung (kHz) : ", init(10),
dummy, dummy, dummy, duumy, dummy, dummy, dummy, dummy, dummy,
dummy, dummy, dummy
WRITE #2, "Amplitude (V) : ", init(11), dummy, dummy, dummy,
duumy, dummy, dummy, dummy, dummy, dummy, dummy, dummy, dummy
WRITE #2, "DC-Offset : ", init(12), dummy, dummy, dummy,
duumy, dummy, dummy, dummy, dummy, dummy, dummy, dummy, dummy
WRITE #2, "Wellenform : ", init(13), dummy, dummy, dummy, dummy,
duumy, dummy, dummy, dummy, dummy, dummy, dummy, dummy, dummy

WRITE #2, "Nummer,t-t0/s,Temperatur/K,Feld/G,cos(x),sin(x),T
Mittelwert,T Standardabweichung,H Mittelwert,H
Standardabweichung,cos(x) Mittelwert,cos(x)
Standardabweichung,sin(x) Mittelwert,sin(x) Standardabweichung"

END IF

'***** Hauptschleife
*****'

i% = 0

DO UNTIL init(1) = i%
  i% = i% + 1

  GOSUB einlesen
  GOSUB umrechnenZeit
  GOSUB umrechnenIeee
  GOSUB mittelwertbildung
  GOSUB schreiben

LOOP

'Schliessen der Dateien

CLOSE #1

IF y$ = "y" THEN
  CLOSE #2
END IF

IF yy$ = "y" THEN
  CLOSE #3
END IF

END
'***** Dateneinlesen
*****'
einlesen:

' Einlesen der Messdaten

num = num + 1
```

A ANHANG

```
nummer = VAL(dummy$)

INPUT #1, zeit$
INPUT #1, t
INPUT #1, hh

INPUT #1, dummy$

IF MID$(dummy$, 1, 4) = "NDCV" THEN
  dat1$ = dummy$
ELSE
  dat1$ = ""
END IF

test2:

IF EOF(1) = 0 THEN

  INPUT #1, dummy$

  IF num + 1 = VAL(dummy$) THEN
    PRINT nummer, zeit$, t, hh, dat1$, dat2$
  ELSE
    IF MID$(dummy$, 1, 4) = "NDCV" THEN
      dat2$ = dummy$
      GOTO test2
    ELSE
      GOTO test2
    END IF
  END IF
END IF

RETURN

'***** Umrechnen der Zeitangaben in Sekunden
*****
umrechnenZeit:

h$ = MID$(zeit$, 1, 2)
h = VAL(h$) * 3600
m$ = MID$(zeit$, 4, 2)
m = VAL(m$) * 60
s$ = MID$(zeit$, 7, 2)
s = VAL(s$)
zeith = h + m + s
IF nummer = 1 THEN zeit0 = zeith
zeit = zeith - zeit0

RETURN

'***** Umrechnen der Ieee Ascii-Zeichen in Real
*****
umrechnenIeee:

dati$ = MID$(dat1$, 5)
```

A ANHANG

```
dat1 = VAL(dati$)

datii$ = MID$(dat2$, 5)
dat2 = VAL(datii$)
```

RETURN

```
!***** Mittelwertbildung
*****
mittelwertbildung:
```

```
n2 = n2 + 1

tsum# = tsum# + t
tqa# = tqa# + t * t
hsum# = hsum# + hh
hqa# = hqa# + hh * hh
dat1sum# = dat1sum# + dat1
dat1qa# = dat1qa# + dat1 * dat1
dat2sum# = dat2sum# + dat2
dat2qa# = dat2qa# + dat2 * dat2
```

```
IF n2 = init(8) THEN
  n2 = 0
```

```
  tmittel = tsum# / init(8)
  tst = SQR((tqa# - ((tsum# * tsum#) / init(8))) / (init(8) -
1))
  hmittel = hsum# / init(8)
  hst = SQR((hqa# - ((hsum# * hsum#) / init(8))) / (init(8) -
1))
  dat1mittel = dat1sum# / init(8)
  dat1st = SQR((dat1qa# - ((dat1sum# * dat1sum#) / init(8))) /
(init(8) - 1))
  dat2mittel = dat2sum# / init(8)
  dat2st = SQR((dat2qa# - ((dat2sum# * dat2sum#) / init(8))) /
(init(8) - 1))

  tsum# = 0
  tqa# = 0
  hsum# = 0
  hqa# = 0
  dat1sum# = 0
  dat1qa# = 0
  dat2sum# = 0
  dat2qa# = 0
```

END IF

RETURN

```
!***** Daten schreiben
*****
schreiben:
```

```
n1 = n1 + 1
```

A ANHANG

'Ausgabe "long version"

```
IF y$ = "y" THEN
  IF n1 = init(8) THEN
    WRITE #2, nummer, zeit, t, hh, dat1, dat2, tmittel, tst,
    hmittel, hst, datlmittel, datlst, dat2mittel, dat2st
  ELSE
    WRITE #2, nummer, zeit, t, hh, dat1, dat2
  END IF
END IF
```

'Ausgabe "short version"

```
IF yy$ = "y" THEN
  IF n1 = init(8) THEN
    WRITE #3, tmittel, tst, hmittel, hst, datlmittel, datlst,
    dat2mittel, dat2st
  END IF
END IF
```

'Zuruecksetzen der "Mittelwertvariablen"

```
IF n1 = init(8) THEN
  n1 = 0
END IF
```

RETURN

Literaturverzeichnis

- [AZE95] M.M.P. de Azevedo, Ch. Binek, J. Kushauer, W. Kleemann und D. Bertrand, J. Magn. Magn. Mater **140-144**, (1995) 1557
- [BRO79] Bronstein-Semendjajew : Taschenbuch der Mathematik, (Harri Deutsch, Frankfurt 1979)
- [ENI94] H. Enichlmair, H. Krenn, Appl. Phys. Lett. **64** (1994) 2169
- [FER73] A.R. Fert, P. Carrara, M.C. Lanusse, G. Mischler, J.P. Redoulès, J.Phys. Chem. Solids **34**, (1973) 223
- [HEL96] K. Held, M. Ulmke, D. Vollhardt, Mod. Phys. Lett. B **10** (1996) 203
- [JON71] L.J. de Jongh, W.D. van Amsel and A.R. Miedema, Physica **58**, (1972) 277
- [KAT96] A. Aruga, B. Katori, K. Katsumata und M. Katori, Phys. Rev. B **54** (1996) R9620
- [LAN62] Landolt-Börnstein, 6. Aufl., Bd. II/8. (Springer, Berlin 1962)
- [LCF71] M.C. Lanusse, P. Carrara, A.R. Fert, G. Mischler et J.P. Redoulès, J. Physique **33** (1972) 429
- [MAN95] Masud Mansuripur, The Physical Principles of Magneto-optical Recording (Cambridge University Press, Cambridge 1995)
- [PET96] O. Petracic, Diplomarbeit, Gerhard-Mercator-Universität Duisburg (1996)
- [QUA90] Handbuch SQUID-Magnetometer (MPMS5 Hardware Reference Manual) Quantum Design, San Diego (1990)
- [SEL96] W. Selke, Z. Phys. B **101**, (1996) 145

Danksagung

An erster Stelle möchte ich Herrn Prof. Dr. W. Kleemann danken, für die freundliche Aufnahme in seine Arbeitsgruppe, die hilfreichen Anregungen und seine stete Bereitschaft zu offenen und konstruktiven Diskussionen.

Mein besonderer Dank gilt auch Dr. Ch. Binek, der in jeder Situation bereit und in der Lage war, mir bei meinen Problemlösungen zu helfen.

Ich möchte mich auch bei allen anderen Mitgliedern der Arbeitsgruppe bedanken, die mir durch ihre freundliche Aufnahme eine schnelle Eingewöhnung ermöglichten und mich jeder nach seiner Art und Aufgabe unterstützten.

Herzlich sei vor allem meinen Eltern gedankt, die mir vertrauen, an mich glauben und mir auch dadurch das Studium erst ermöglicht haben

sowie allen alten und neuen Freunden
die einfach nur da waren, wenn ich sie gebraucht habe.