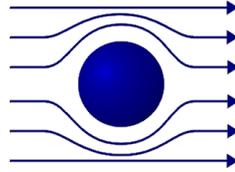


TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
MÜNCHEN



WALTHER-MEISSNER-
INSTITUT FÜR TIEF-
TEMPERATURFORSCHUNG



BAYERISCHE
AKADEMIE DER
WISSENSCHAFTEN

TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN
Walther-Meissner-Institut für Tieftemperaturforschung

Kernspindynamik in festem ^3He bei ultratiefen Temperaturen

Matthias Kath

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Physik der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. W. Zwerger

Prüfer der Dissertation: 1. apl. Prof. Dr. E. Schuberth
2. Univ.-Prof. Dr. Chr. Pfeleiderer

Die Dissertation wurde am 22.07.2009 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Physik am 06.11.2009 angenommen.

Danksagung

Diese Arbeit wäre nicht möglich gewesen ohne der unschätzbaren Hilfe zahlreicher Mitarbeiter am Walther-Meissner-Institut in Garching und der Unterstützung durch andere. Bei allen möchte ich mich an dieser Stelle ganz herzlich bedanken. Insbesondere aber bei:

Professor Dr. Gross für die Möglichkeit der Durchführung am Walther-Meissner-Institut. Die Zeit am Institut war in jeder Hinsicht interessant und lehrreich.

Professor Dr. Erwin Schuberth für seine geduldige Betreuung bei der Entstehung dieser Arbeit und allen Experimenten an der „Bayerischen Millimühle 2“. Das „*How and Why*“ der ultratiefen Temperaturen wurde dabei immer wieder aufs Neue lebendig.

Simone Bago und Marc Tippmann für die tatkräftige Mitarbeit im Labor und eine unvergessliche Zeit nicht nur mit Physik während der Anfertigung ihrer Diplomarbeiten.

Herrn Dr. Dietrich Einzel für zahlreiche Hinweise bei der Durchsicht von Teilen des Manuskripts sowie spannende Einblicke in die tieferen theoretischen Zusammenhänge.

Edwin Menzel für viele Ideen und Anregungen beim Aufbau des NMR-Messstandes, insbesondere aber bei der Planung und CPU-Programmierung der Trigger-Elektronik.

Robert Müller, Helmut Thies, und allen anderen technischen Angestellten für eine stets hilfreiche Hand beim Entwurf unzähliger Komponenten und deren Umsetzung.

Besonderer Dank gilt meinen Eltern, die immer hinter mir gestanden sind und mir den Weg vom kleinen Einmaleins bis heute überhaupt erst möglich gemacht haben.

Nicole. Für die Durchsicht des Manuskripts, alles andere und noch viel mehr...

Die Welt, obgleich sie wunderbarlich, ist gut genug für dich und mich.

WILHELM BUSCH (1832-1908)

Inhalt

1 Magnetische Ordnung von Atomkernen 11

Festes ^3He bietet durch einen direkten Austauschmechanismus zwischen den Atomen eine besondere Möglichkeit, die spontane magnetische Ordnung von Kernspins zu studieren. Die speziellen Eigenschaften des Quantenkristalls erfordern jedoch eine sorgfältige Abgrenzung zur Kernspinordnung in anderen Festkörpern.

1.1 Kernspinordnung in Metallen	11
1.2 Kernspinordnung in festem ^3He	14

Die Besonderheiten des Kristalls begründen gleichzeitig das große physikalische Interesse, in dessen Zusammenhang auch diese Arbeit eingeordnet werden muss. Das langfristige Ziel ist die Aufklärung der Kernspinordnung mit Neutronenstreuung; wichtige Voraussetzungen für das Gelingen solcher Experimente sind Erfahrungen mit der Kristallzucht in Sintern und eine umfangreiche Datenbasis.

1.3 Ziele dieser Arbeit	15
1.3.1 Kristallzucht in Sintern	16
1.3.2 Magnetisierungsmessungen	16
1.3.3 Gepulste NMR und Spinechomessungen	16

2 Einführung 17

Seitdem das Edelgas 1868 von *Jules Janssen* im Spektrum der Sonne entdeckt wurde, stand Helium immer wieder im Mittelpunkt der wissenschaftlichen Arbeit. So schuf etwa *Heike Kamerlingh Onnes* im Jahr 1908 mit der Verflüssigung von ^4He die Voraussetzungen für die moderne Tieftemperaturphysik.

2.1 Entdeckung und Gewinnung	17
2.2 Grundlegende Eigenschaften	19

Auch das leichte Isotop ^3He ist inzwischen in vielen technischen Anwendungen etabliert; seine Besonderheiten werfen aber noch immer grundlegende Fragen auf. Der Kernspin $1/2$ und die speziellen Austauschprozesse führen zu einem reichhaltigen Phasendiagramm und einzigartigen Ordnungspänomenen. Die kernmagnetischen Eigenschaften des Festkörpers können dabei bis heute nicht abschließend erklärt werden.

2.3	Das Phasendiagramm von ^3He	21
2.3.1	Die Schmelzkurve	21
2.3.2	Die suprafluiden Phasen	22
2.4	Kernspinordnung in festem ^3He	23
2.4.1	Historischer Überblick	23
2.4.2	Aktuelle Vorstellung	25
2.5	Experimente mit Neutronen	27
2.5.1	Neutronenstreuung	27
2.5.2	Experimentelle Voraussetzungen	29

3 Theoretischer Hintergrund 31

Die theoretische Diskussion befasst sich zunächst mit der mikroskopischen Beschreibung der magnetischen Struktur von festem ^3He . Das Heisenberg-Nächste-Nachbarn-Modell und die Betrachtung von Mehrteilchenaustausch bieten nach wie vor wichtige Ansatzpunkte in Bezug auf die thermodynamischen Eigenschaften des Kristalls.

3.1	Kernspinordnung in festem ^3He	31
3.1.1	Paramagnetismus und das Heisenberg-Nächste-Nachbarn-Modell	32
3.1.2	Mehrteilchenaustausch und Kernspinordnung	35

Der experimentelle Schwerpunkt dieser Arbeit liegt auf Messungen mit gepulster NMR sowie Spinechomethoden, deren Grundlagen in konsistenter Form dargestellt werden. Die Dynamik der Kernspins wird dazu aus den Bloch-Gleichungen abgeleitet und mit Hilfe numerischer Rechnungen illustriert.

3.2	Kernspinresonanz	39
3.2.1	Die Bloch-Gleichungen	39
3.2.2	Freier Induktionszerfall	40
3.2.3	Kernspinresonanz	43
3.2.4	Spinechos	46

Die wichtigste technische Voraussetzung für die durchgeführten Experimente war die Kühlung durch adiabatische Entmagnetisierung. Im Fall der Entmagnetisierung von Atomkernen muss dabei im Zuge einer prinzipiellen Vorstellung der Funktionsweise ein besonderes Augenmerk auf die Elektron-Kern-Kopplung gelegt werden.

3.3	Adiabatische Kernentmagnetisierung	47
3.3.1	Kühlung durch adiabatische Entmagnetisierung	47
3.3.2	Elektron-Kern-Kopplung	49

4 Experimenteller Aufbau 51

Um die notwendigen Temperaturen unterhalb von 1 mK zu erreichen, wurde die „Bayerische Millimühle 2“ am Walther-Meissner-Institut in Garching eingesetzt. Es handelt sich dabei um einen Mischkühler mit einer Kernstufe zur adiabatischen Entmagnetisierung von PrNi_5 . Im Mittelpunkt der Vorarbeiten stand die Konstruktion einer modularen NMR-Druckzelle, sowie die Präparation eines geeigneten Sinters für die Kristallzucht.

4.1	Das Kühlsystem	51
4.2	Das Gashandlingsystem	59
4.3	Die NMR-Druckzelle	59
4.3.1	NMR-Spulen	60
4.3.2	Sinterpräparation	61
4.3.3	Der Drucksensor	63
4.3.4	Supraleitende Feldspulen	63
4.3.5	Montage der Druckzelle	64
4.4	Die Cu-NMR-Spule	68

Mit einem Neuaufbau des NMR-Messstandes wurde der Grundstein für die Anwendung von Spinecho-Methoden gelegt. Durch die Gestaltung der NMR-Elektronik konnte jede einzelne Messung taktgenau und völlig autark vom Messrechner durchgeführt werden.

4.5	Der NMR-Aufbau	69
4.6	Die SQUID-Druckzelle	72

5 Durchführung der Messungen 75

Die wichtigste Voraussetzung für die Durchführung einer Messreihe war zunächst immer die erfolgreiche Kristallzucht in der jeweiligen Druckzelle. Die Experimente gliederten sich in der Regel in die Magnetisierung der Kernstufe, eine meist mehrtägige Vorkühlung durch den Mischkühler, die adiabatische Entmagnetisierung, und die folgenden Einzelmessungen. Die Messmethoden während der kontinuierlichen Erwärmung der Kernstufe waren gepulste NMR und Spinechomessungen, Magnetisierungsmessungen mit dem SQUID-Magnetometer, sowie NMR-Thermometrie an Kupfer.

5.1	Kalibrierung des kapazitiven Drucksensors	75
5.2	Die ^3He -Kristallzucht	77
5.3	SQUID-Messungen	78
5.4	NMR-Messungen	80
5.4.1	Gepulste NMR	80
5.4.2	Spinechomessungen	81
5.5	Optimierung der Linienbreite	83
5.6	Thermometrie der Kernstufe	84

6 Ergebnisse und Diskussion

87

Die Herstellung eines geeigneten Silbersinters für die Zucht des ^3He -Kristalls ermöglichte die Gewinnung kontinuierlicher Magnetisierungsdaten von der paramagnetischen Phase bis in den kernspingeordneten Bereich. Gepulste NMR und Spinechomessungen lieferten konsistente Ergebnisse und kernmagnetische Parameter wie die Relaxationszeiten τ_1 und τ_2 .

6.1	Die paramagnetische Phase von ^3He	87
6.1.1	Gepulste NMR und das Curie-Weiß-Gesetz	87
	Temperaturverlauf der Larmor-Linie	89
	Der Ordnungsparameter	91
6.1.2	Die longitudinale Relaxationszeit τ_1	91
6.1.3	Spinechomessungen	95
6.1.4	Die transversale Relaxationszeit τ_2	95
6.1.5	Kernspindynamik in der paramagnetischen Phase	98

Die Beobachtung einer Linienaufspaltung in der Niederfeldphase bestätigt die erfolgreiche Züchtung eines Kristalls mit einigen größeren Kristalliten. Die NMR-Spektren decken sich dabei vollständig mit theoretischen Überlegungen von *Cross* und *Fisher* und Messungen von *Osheroff et al.* im offenen Volumen.

6.2	Kernspinordnung	99
6.2.1	Magnetisierungsmessungen	99
6.2.2	Gepulste NMR in der kernspingeordneten Phase	101
6.2.3	Linienaufspaltung nach <i>Cross</i> und <i>Fisher</i>	103

Nur Neutronenstreuung könnte eine endgültige Aufklärung der kernmagnetischen Ordnung ermöglichen. Umso bedeutender sind alle im Vorfeld mit Sinter gewonnenen Erfahrungen, wie erste Resultate in der Gruppe von *Konrad Siemensmeyer et al.* in Berlin belegen.

6.3	Neutronenstreuung an festem ^3He	111
-----	---	-----

7 Zusammenfassung und Ausblick

113

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen die Übertragbarkeit von Messungen an festem ^3He in Sinter zu solchen in einem offenen Volumen. Experimente mit Neutronen erscheinen zwar weiterhin technisch äußerst anspruchsvoll, aber durchaus vielversprechend.

7.1	Experimentelle Fortschritte	113
7.2	Kristallzucht in Sintern	114
7.3	Magnetisierungsmessungen	115
7.4	Kernspindynamik	115
7.5	Kernspinordnung	116
7.6	Neutronenstreuung	116

Verzeichnisse

Literaturverzeichnis	123
Abbildungsverzeichnis	127

Anhänge

A Modellrechnungen mit TSim	131
------------------------------------	------------

Modellrechnungen mit TSim wurden regelmäßig eingesetzt um einerseits das Verhalten des Systems aus Kernstufe, Messzelle und festem ^3He im Vorfeld abzuschätzen und andererseits unter Abgleich mit der NMR-Thermometrie an der CuNi_5 -Probe zuverlässige und lückenlose Temperaturdaten zu gewährleisten.

A.1 TSim Objekte	134
A.2 TSim Befehle	135

B Konstruktionszeichnungen	137
-----------------------------------	------------

Kapitel 1

Magnetische Ordnung von Atomkernen

Das magnetische Moment vieler Atomkerne führt zu zwar schwachen, aber sehr fundamentalen Wechselwirkungen. Bei tiefen Temperaturen wird die Entropie eines Festkörpers oft nur noch durch die Ordnung der Kernspins bestimmt. Der Einfluss einer einzelnen Wechselwirkung auf die thermodynamischen Eigenschaften des Systems lässt sich aber meist nicht isoliert untersuchen. So bestimmt das Zusammenspiel mit den Phononen oder – bei metallischen Systemen – mit den Leitungselektronen über die Erreichbarkeit und die Stabilität eines geordneten Zustandes. Dabei spielen die Leitungselektronen über die Rudermann-Kittel-Wechselwirkung indirekt selbst eine entscheidende Rolle bei der Kopplung zwischen den Kernspins. Diese hat wiederum oft die selbe Größenordnung wie die Dipol-Dipol-Wechselwirkung oder die Zeemann-Energie.

Durch einen direkten Austauschmechanismus bietet festes ^3He eine besondere Möglichkeit, die spontane magnetische Ordnung der Kerne zu studieren. Seine speziellen Eigenschaften machen die folgende Abgrenzung zur Kernspinordnung in anderen Festkörpern notwendig, sie liefern aber zugleich die Motivation für das ungebrochene physikalische Interesse. Der Kristall zeigt sich in einer Sonderrolle, die nicht zuletzt auch einen vergleichsweise hohen experimentellen Aufwand mehr als nur rechtfertigt.

1.1 Kernspinordnung in Metallen

Der theoretische Ausgangspunkt für die Beschreibung der Kernspinordnung in beispielsweise Kupfer oder Silber spiegelt das Zusammenspiel der verschiedenen Wechselwirkungen wider. Man bildet einen Hamilton-Operator

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_D + \mathcal{H}_{\text{RK}} + \mathcal{H}_Z \quad (1.1)$$

mit entsprechenden Termen \mathcal{H}_D für den Beitrag der direkten Dipol-Dipol-Kopplung, \mathcal{H}_{RK} für den der Rudermann-Kittel-Wechselwirkung sowie \mathcal{H}_Z für die Zeemann-Energie in einem externen Magnetfeld \mathbf{B} . Ein weiterer Term \mathcal{H}_L für den Beitrag der Gitterschwingungen entfällt im Fall tiefer Temperaturen. Die Aufteilung scheint zwar klar, eine unabhängige Betrachtung der Anteile ist aber im Allgemeinen nicht möglich. Die Stärke der Wechselwirkungen liegt oft in der selben Größenordnung und verhindert eine einfache experimentelle Abgrenzung.

Zu Gunsten einer systematischen Zuordnung unterscheidet man zunächst häufig zwischen einer starken und schwachen Elektron-Kern-Kopplung. Man formuliert dabei das Verhältnis zwischen der Dipol-Dipol-Wechselwirkung der Kernspins \mathbf{I}_i und \mathbf{I}_j im Abstand r_{ij}

$$\mathcal{H}_D = \frac{\mu_0}{4\pi} \hbar^2 \sum_{i<j} \mu_i \mu_j \left[\frac{\mathbf{I}_i \mathbf{I}_j}{r_{ij}^3} - \frac{3(\mathbf{I}_i \mathbf{r}_{ij})(\mathbf{I}_j \mathbf{r}_{ij})}{r_{ij}^5} \right] \quad (1.2)$$

und der Rudermann-Kittel-Wechselwirkung

$$\mathcal{H}_{RK} = -2 \sum_{i<j} J_{ij} \mathbf{I}_i \mathbf{I}_j \quad (1.3)$$

im R -Parameter

$$R := \sum_{i<j} \frac{J_{ij}}{\mu_0 \hbar^2 \mu^2 \rho} \quad (1.4)$$

wobei ρ die Anzahldichte der Kernspins darstellt. J_{ij} steht für einen entsprechenden Austauschparameter. Nach *Rudermann* und *Kittel* lässt sich dieser schreiben als

$$J_{ij} = \eta \frac{\mu_0}{4\pi} \hbar^2 \mu^2 \frac{f(2k_F r_{ij})}{r_{ij}^3} \quad \text{wobei} \quad f(x) = \cos(x) - \frac{\sin(x)}{x} \quad (1.5)$$

mit einem dimensionslosen Parameter η für die Stärke der Kopplung. Die Ausführung der rein geometrieabhängigen Summe in Gleichung 1.4 liefert für das fcc-Gitter $R = 0,587\eta$. Tabelle 1.1 enthält einige Beispiele für die Verhältnisse in einfachen Metallen.

	Isotop	Struktur	I	J_{ij} (nK)	$T_{\text{Kernordnung}}$	R	κ
Cu	^{63}Cu (69,2 %)	fcc	$3/2$	- 12,7	58 nK	- 0,4	1,2 sK
	^{65}Cu (30,8 %)						
Ag	^{107}Ag (51,8 %)	fcc	$1/2$	0,1	560 pK	- 2,5	10 sK
	^{109}Ag (48,2 %)						
Tl	^{203}Tl (29,5 %)	hcp	$1/2$	1800	10 μK	≈ 80	4,4 msK
	^{205}Tl (70,5 %)						
Pt	^{194}Pt (32,9 %)	fcc	$1/2$		1 μK		30 msK
	^{195}Pt (33,8 %)						

Tab. 1.1: Kernspinordnung in verschiedenen einfachen Metallen. R beschreibt die relative Stärke der Rudermann-Kittel-Wechselwirkung zur Dipol-Dipol-Wechselwirkung, κ steht für die Korringa-Konstante. Die Prozentangabe entspricht der natürlichen Häufigkeit des jeweiligen Isotops [1].

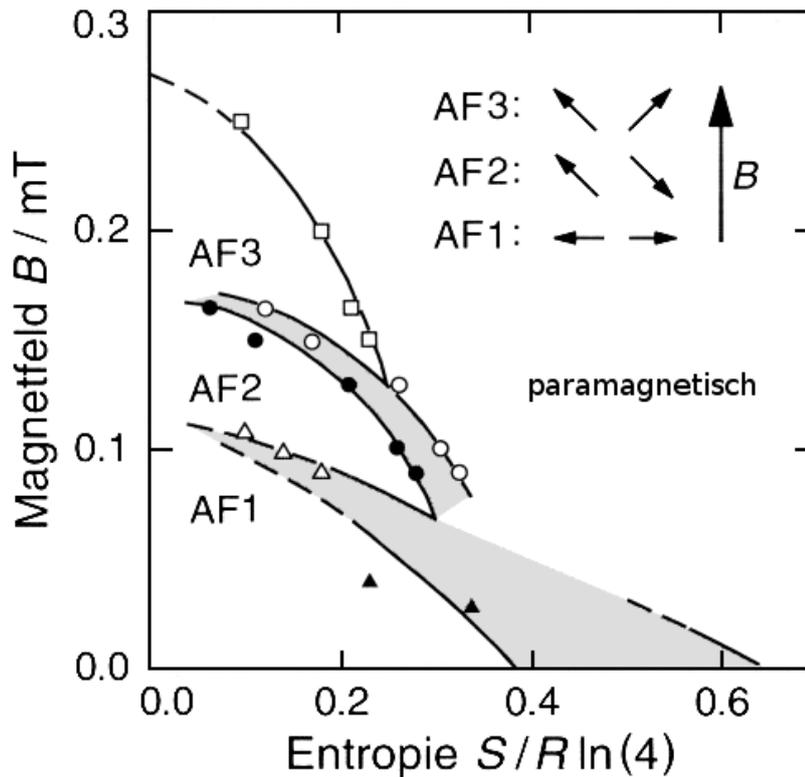


Abb. 1.1: Das Magnetfeld-Entropie-Phasendiagramm von Kupfer. Im getönten Bereich finden Phasenübergänge 1. Ordnung statt, die Spinkonfiguration der Phasen ist schematisch verdeutlicht (Nach *Huiku et al.* [2]).

Stellvertretend für Systeme mit schwacher Elektron-Kern-Kopplung illustriert Abbildung 1.1 mit dem Magnetfeld-Entropie-Phasendiagramm von Kupfer das zugleich prominenteste Beispiel. Eine schwache Kopplung rechtfertigt auch die Zuweisung einer eigenen Gleichgewichtstemperatur T_n für das System der Kernspins. Diese kann unter Umständen (bei vorhergehender Polarisation) erheblich unter die Temperatur T_e der Elektronen gesenkt werden und damit einen geordneten Zustand ermöglichen (vgl. auch Abschnitt 3.3). Für die Elektron-Kern-Relaxationszeit τ gilt nach der Korringa-Beziehung

$$\tau = \frac{\kappa}{T_e} \quad (1.6)$$

mit der Korringa-Konstante κ , die damit ebenfalls als ein Maß für die Austauschwechselwirkung zwischen den Kernen angesehen werden kann. Für Kupfer ergibt sich mit $\kappa = 1,2$ Ks bei $T_e = 1$ mK eine Relaxationszeit von etwa 20 Minuten. *Huiku* und *Laponen* konnten sich dies zu Nutze machen und 1982 mit Hilfe eines zweistufigen Kernentmagnetisierungskryostaten hier zum ersten Mal das Auftreten einer kernspingeordneten Phase unterhalb von 58 nK nachweisen [3]. Dabei lag jedoch kein thermisches Gleichgewicht mit den Leitungselektronen vor: Deren Temperatur blieb bei diesen Experimenten nahezu unverändert bei 400 μ K.

1.2 Kernspinordnung in festem ^3He

Bei Isolatoren entfällt die Kopplung durch die Rudermann-Kittel-Wechselwirkung und extrem lange Spin-Gitter-Relaxationszeiten führen praktisch immer zu einer Entkopplung der Kernspins. Eine geordnete Phase lässt sich hier - wenn überhaupt - nicht durch Kühlung des Festkörpers erreichen, weil die notwendigen Temperaturen im μK -Bereich experimentell nicht zur Verfügung stehen, geschweige denn hinreichend lange aufrecht erhalten werden können. Die geringe Masse von ^3He führt jedoch zu einer hohen Nullpunktsenergie

$$E_0 = \frac{3}{2} \left(\frac{\pi \hbar}{\sqrt{V}} \right)^2 \frac{1}{m} \quad (1.7)$$

und einem großen Überlapp der Wellenfunktionen im Lennard-Jones-Potential

$$\phi(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (1.8)$$

zwischen den Atomen. In der gewählten Schreibweise steht V für ein jeweils zugeordnetes festes Volumen, σ für ihren Gleichgewichtsabstand. Die Folge ist eine erhebliche Platzwechselrate im Bereich von 10^6 pro Sekunde und Atom. An die Stelle von \mathcal{H}_{RK} tritt dadurch eine entsprechende Austauschwechselwirkung \mathcal{H}_{ex} . Analog zum vorhergehenden Ansatz schreibt man

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{D}} + \mathcal{H}_{\text{ex}} + \mathcal{H}_{\text{Z}} \quad (1.9)$$

für den Hamilton-Operator des Systems. Betrachtet man hier das Verhältnis der Anteile, wird der außergewöhnliche Charakter des Kristalls deutlich. Die Bildung kernspingeordneter Phasen rückt durch die Stärke der Austauschwechselwirkung in einen Bereich um 1 mK. Eine Abschätzung der Dipol-Dipol-Wechselwirkung führt in eine Größenordnung von nur 100 nK, Gitterschwingungen sind durch eine Debye-Temperatur von $\theta_{\text{D}} \approx 10$ K dagegen erst bei einigen K von Bedeutung:

$$\begin{array}{ccccccc} \mathcal{H}_{\text{D}} & \ll & \mathcal{H}_{\text{ex}} & < & \mathcal{H}_{\text{Z}}(1\text{T}) & \ll & \mathcal{H}_{\text{L}} \\ [\mathcal{O}(100\text{ nK})] & & [\mathcal{O}(1\text{ mK})] & & [\mathcal{O}(10\text{ mK})] & & [\mathcal{O}(10\text{ K})] \end{array} \quad (1.10)$$

Abbildung 1.2 zeigt die spezifische Wärmekapazität von festem ^3He basierend auf Messungen von *Greywall* und *Bush* [4] und verdeutlicht die separaten Energieskalen. Im Gegensatz zu den meisten konventionellen Festkörpern bietet sich hier die Möglichkeit, die magnetische Ordnung unter den Kernspins isoliert zu untersuchen. Die Stärke der Austauschwechselwirkung bedingt sogar eine Ordnungstemperatur, die über adiabatische Kernentmagnetisierung experimentell zugänglich ist und die Beobachtung einer spontanen Ordnung der Kernspins erlaubt. Festes ^3He bietet somit einen einmaligen Ansatzpunkt beim Studium kernspingeordneter Phasen.

1.3 Ziele dieser Arbeit

Seit der Erschließung der kernspingeordneten Phasen von festem ^3He wurde das Phasendiagramm weitreichend vermessen. Verschiedene Beiträge wie die Bestimmung des Austauschparameters in Druckmessungen durch *Panczyk* und *Adams* [5], Magnetisierungsmessungen von *Hata et al.* [6] oder die Messungen der spezifischen Wärmekapazität durch *Greywall* und *Bush* [4] erstrecken sich dabei über drei Jahrzehnte. Zwischen dieser experimentellen Grundlage und allen bisherigen theoretischen Ansätzen gibt es aber bis heute gravierende Abweichungen (vgl. Tabelle 3.5). Nur mit Neutronenstreuung würde sich die mikroskopische Struktur der kernspingeordneten Phasen endgültig bestimmen lassen. Im Hinblick auf konkrete Projekte – so etwa in der Gruppe von *Konrad Siemensmeyer et al.* in Berlin – treten neben einer Erweiterung der Datenbasis die Klärung zusätzlicher experimenteller Voraussetzungen in den Vordergrund.

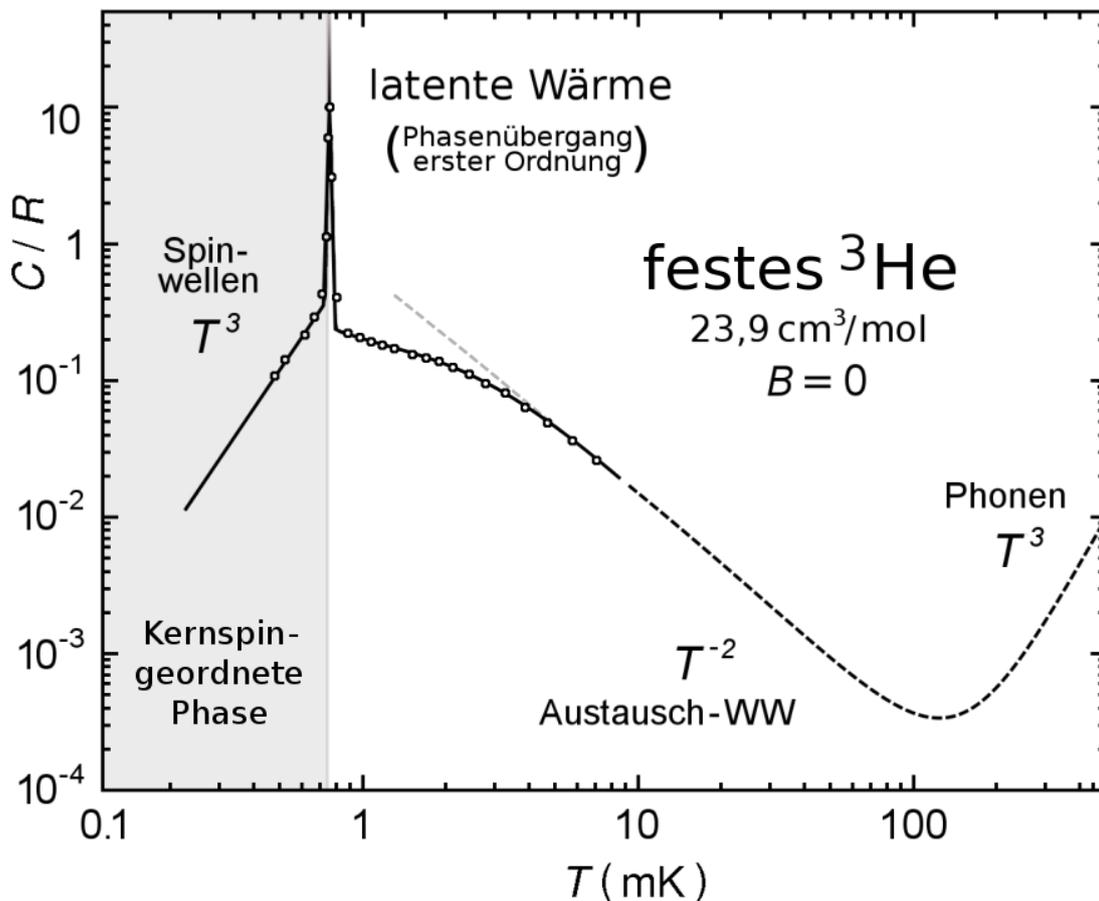


Abb. 1.2: Die spezifische Wärmekapazität von festem ^3He mit einem molaren Volumen von $23,9 \text{ cm}^3/\text{mol}$ nach Messungen von *Greywall* und *Bush* [4]. Die Daten wurden ab 10 mK schematisch ergänzt, um die separaten Bereiche zu verdeutlichen.

1.3.1 Kristallzucht in Sintern

Die wichtigste Vorarbeit für alle Messungen war die Herstellung eines geeigneten Sinters. Durch eine hohe spezifische Wärmekapazität bei zugleich niedriger Wärmeleitfähigkeit ist die Kühlung eines massiven ^3He -Kristalls kaum praktikabel. Über die Kristallzucht innerhalb eines feinporigen Sinters lässt sich der Kapitza-Widerstand an der Kontaktfläche zwischen dem festen ^3He und der Druckzelle verkleinern, und ein thermisches Gleichgewicht deutlich schneller erreichen. Bei der Kristallzucht kommt dabei die Natur dieses Quantenkristalls zur Hilfe. Aufgrund der hohen Platzwechselrate zeigt sich, dass auch in einem Sinter erfolgreich Einkristalle gewonnen werden können. In diesem Zusammenhang gewonnene Erfahrungen sind vor allem in Verbindung mit Neutronenstreuung von großer Bedeutung: Ein hoher Einfangquerschnitt erfordert die schnelle Abführung der von Neutronen deponierten Wärme. Der Sinter kann diese Aufgabe übernehmen und entscheidend zum Gelingen derartiger Experimente beitragen.

1.3.2 Magnetisierungsmessungen

Die erheblichen Messzeiten und zusätzliche Komplikationen im Umfeld eines Forschungsreaktors machen vorbereitende Experimente notwendig, um die Bedingungen bei der Sinterpräparation und die Vorgehensweise während der Kristallzucht zu optimieren. Am Walther-Meissner-Institut in Garching steht mit der „Bayerischen Millimühle 2“ ein bewährter Kernentmagnetisierungskryostat zur Verfügung. Der Kryostat ermöglicht zuverlässig Messungen bis hin zu $500\ \mu\text{K}$ und verfügt über ein SQUID-Magnetometer, für das bereits im Rahmen der Diplomarbeit [7] eine passende ^3He -Druckzelle entworfen wurde. Die Gewinnung korrespondierender Magnetisierungsdaten in dieser Arbeit würde dabei nicht zuletzt auch das Vertrauen in die Übertragbarkeit der Ergebnisse zwischen Messungen mit und ohne Sinter stärken.

1.3.3 Gepulste NMR und Spinechomessungen

Experimente mit gepulster NMR und Spinechomessungen können die Magnetisierungsdaten im paramagnetischen Bereich über die Temperaturabhängigkeit der Larmor-Linie bestätigen. Dabei erlauben vor allem Spinechomessungen direkte Rückschlüsse auf die Dynamik der Kernspins. Eine Linienaufspaltung in der kernspingeordneten Phase wurde von *Osheroff*, *Cross* und *Fisher* theoretisch beschrieben und in Messungen an massiven Kristalliten experimentell bestätigt [8]. Können entsprechende Daten auch in Sinter gesammelt werden, lassen sich Aussagen über die Qualität des Kristalls treffen und das Vertrauen in die Sinterpräparation und die Vorgehensweise bei der Kristallzucht entscheidend ausbauen. Spinechomessungen erlauben auch die Bestimmung der Spin-Gitter-Relaxationszeit τ_1 oder der Spin-Spin-Relaxationszeit τ_2 , wodurch Rückschlüsse auf die Stärke der Kopplung und damit der Austauschwechselwirkung möglich werden. Für die Durchführung der Spinechoexperimente war ein Neuaufbau des NMR-Messstandes notwendig. Um einen einfachen Austausch des Sinters möglich zu machen, stand bei der Konstruktion der NMR-Druckzelle ein modulares Design an erster Stelle.

Kapitel 2

Einführung

Helium ist das leichteste stabile Edelgas. Als solches ist es chemisch inert und verfügt über eine kugelsymmetrische Elektronenkonfiguration. Wegen des fehlenden Neutrons zeichnet sich das seltene ^3He im Gegensatz zu ^4He durch einen Kernspin von $1/2$ aus. Dieser führt zu vielen der Besonderheiten des Isotops. Beispiele sind die Form der Schmelzkurve, die Existenz mehrerer suprafluider Phasen oder technische Anwendungen wie die Pomeranchuk-Kühlung. Durch ein einfaches bcc-Gitter und das große kernmagnetischen Moment eignet sich ^3He besonders gut zur Untersuchung der kernmagnetischen Ordnung im Festkörper.

2.1 Entdeckung und Gewinnung

Anders als die übrigen Edelgase wurde das relativ seltene Helium nicht zuerst in der Atmosphäre entdeckt. Den historischen Ausgangspunkt für die Erforschung bildet eine totale Sonnenfinsternis im Jahr 1868: Der französische Astronom *Jules Janssen* ordnete eine gelbe Linie im Spektrum der Sonne einem chemischen Element zu, dessen Existenz auf der Erde bis dahin unbekannt war [10]. Die Beobachtung wurde kurz darauf von *Joseph Norman Lockyer* bestätigt, auf den der Name „Helium“ zurückgeht (in Anlehnung an den griechischen Ausdruck „Helios“ für die Sonne) [11]. Den experimentellen Grundstein legte 1895 *William Ramsay*, dem dann der erste terrestrische Nachweis in einem uranhaltigen Gestein aus Norwegen gelang [12].

Einige Jahre später konnte *Heike Kamerlingh Onnes* erstmals eine größere Menge Heliumgas gewinnen und 1908 in Leiden auch erfolgreich verflüssigen, wodurch er heute als Begründer der modernen Tieftemperaturphysik gilt [13]. Die Forschung an ^4He stand bald im Mittelpunkt des wissenschaftlichen Interesses und wurde insbesondere nach der Entdeckung der Supraleitung im Jahr 1911 ebenfalls durch *Heike Kamerlingh Onnes* schnell weiter vorangetrieben [14].

Die Existenz des leichteren Isotops ^3He wurde dagegen erst 1933 von *Oliphant, Kinsey* und *Rutherford* nachgewiesen [16]. Da der natürliche Anteil in Heliumgas mit 0,14 ppm extrem gering ist, gestaltete sich der Erhalt einer ausreichenden Menge ^3He für gezielte Experimente zunächst ungleich schwerer und man ging ursprünglich davon aus, dass das Isotop nicht stabil sei. Diese fehlerhafte Annahme wurde jedoch 1939 von *Alvarez* und *Cornog* in Experimenten an einem Zyklotron-Beschleuniger widerlegt [19].

^4He wird heute aus Erdgasvorkommen gewonnen, ^3He muss künstlich über Kernreaktionen hergestellt werden. Es entsteht in der Reaktionsfolge



mit einer Halbwertszeit von etwa 12,5 Jahren beim Betazerfall von Tritium. Die Verfügbarkeit von ^3He änderte sich daher drastisch nach der Entwicklung von Kernreaktoren und insbesondere durch den Wettlauf um die Herstellung der Wasserstoffbombe. Ende der Fünfziger Jahre standen damit sowohl in den USA als auch in Russland zunehmend größere Mengen zur Verfügung. *Sydoriak*, *Grilly* und *Hammel* konnten jedoch bereits 1949 in Los Alamos flüssiges ^3He herstellen und erste Experimente daran durchführen [20].

Die Untersuchung von festem ^3He hat ihren Anfang 1951 mit der Vermessung der Schmelzkurve durch *Osborne et al.* [21]. Die dabei gewonnenen Daten erlaubten bald erste Rückschlüsse sowohl auf die Entropie des Systems, als auch auf die Kernspinordnung in der Flüssigkeit und nicht zuletzt in diesem neuartigen Festkörper [22].

1868	<i>Jules Janssen</i> findet eine gelbe Linie im Spektrum der Sonne.	[10]
	<i>Joseph Norman Lockyer</i> bestätigt die Entdeckung eines neuen Elements und prägt den Namen „Helium“.	[11]
1895	<i>William Ramsay</i> gelingt der erste terrestrische Nachweis.	[12]
1908	Verflüssigung des letzten der „permanenten Gase“ durch <i>Heike Kamerlingh Onnes</i> in Leiden.	[13]
1911	Unter Zuhilfenahme von flüssigem Helium entdeckt <i>Kamerlingh Onnes</i> die Supraleitung.	[14]
1926	<i>Dana</i> und <i>Kamerlingh Onnes</i> finden an der Schmelzkurve erste Hinweise auf eine neue flüssige Phase.	[15]
1933	Entdeckung von ^3He durch <i>Oliphant</i> , <i>Kinsey</i> und <i>Rutherford</i> .	[16]
1938	<i>Kapitza</i> sowie <i>Allen</i> und <i>Misener</i> entdecken unabhängig voneinander die Suprafluidität von ^4He .	[17] [18]
1939	<i>Alvarez</i> und <i>Cornog</i> belegen die Stabilität von ^3He .	[19]
1949	<i>Sydoriak</i> , <i>Grilly</i> und <i>Hammel</i> gewinnen flüssiges ^3He .	[20]
1951	Herstellung von festem ^3He und erste Messungen an der Schmelzkurve durch <i>Osborne et al.</i>	[21]

Tab. 2.1: ^3He und ^4He : Historischer Überblick.

2.2 Grundlegende Eigenschaften

Aufgrund seiner einzigartigen Eigenschaften zählt man flüssiges Helium zu den sogenannten „Quantenflüssigkeiten“. Analog bezeichnet man festes Helium als „Quantenkristall“. Die flüssigen Phasen der Isotope haben nur eine sehr geringe Dichte: Das molare Volumen von ^4He ist mehr als doppelt so groß wie man es für eine klassische Flüssigkeit erwarten würde, das von ^3He sogar dreimal größer. Im Gegensatz zu allen anderen Isotopen bleibt Helium unter Normaldruck selbst bei beliebig tiefen Temperaturen weiterhin flüssig. Um den festen Zustand zu erreichen, sind im Fall von ^4He mindestens 25,4 bar, bei ^3He für $T \rightarrow 0$ mehr als 34,4 bar notwendig.

Die Fakten beruhen vor allem auf zwei Eigenschaften: Zum einen sind die Kräfte zwischen den Atomen nur sehr gering. Die abgeschlossene Elektronenschale des Edelgases hat kein statisches Dipolmoment. Nur durch van der Waals-Kräfte kommt eine kleine anziehende Wechselwirkung zustande. Dem gegenüber steht die hohe Nullpunktsenergie

$$E_0 = \frac{3}{2} \left(\frac{\pi \hbar}{\sqrt{V}} \right)^2 \frac{1}{m} \quad (2.2)$$

der Atome (vgl. Abschnitt 1.2). Die große Nullpunktsbewegung führt zu einer Auslenkung um $1/3$ des mittleren Abstandes in der Flüssigkeit. Abbildung 2.1 (a) zeigt das Lennard-Jones Potential und die potentielle Energie im flüssigen Zustand. Ohne die Nullpunktsenergie wäre ^4He bei einem molaren Volumen von $10 \text{ cm}^3/\text{mol}$ in fester Form stabil. Betrachtet man aber die Gesamtenergie in Abbildung 2.1 (b), stellt sich die Flüssigkeit als die energetisch günstigere Phase heraus.

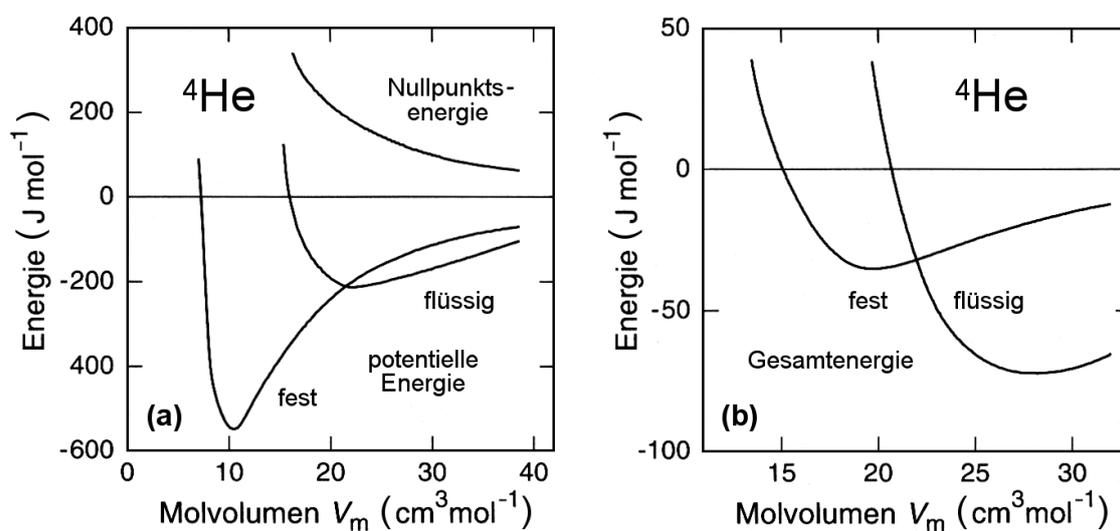


Abb. 2.1: Einfluss der Nullpunktsenergie bei ^4He : (a) Darstellung der Nullpunktsenergie und der potentiellen Energie von festem und flüssigem ^4He bei $T = 0$. (b) Die Gesamtenergie von flüssigem und festem ^4He (nach *Enss* und *Hunklinger* [23]).

Die Grenze zu klassischen Flüssigkeiten und Festkörpern zieht man auch allgemein immer dann, wenn die Nullpunktsenergie die Bindungsenergie überschreitet. Der Quantenparameter

$$\lambda = \frac{E_{\text{kin}}}{E_{\text{pot}}} \quad (2.3)$$

gibt das entsprechende Verhältnis zwischen der kinetischen und der potentiellen Energie wieder. Quantenflüssigkeiten in diesem Sinne sind H_2 ($\lambda = 1,73$), ${}^4\text{He}$ ($\lambda = 2,64$) und am deutlichsten ausgeprägt: ${}^3\text{He}$ ($\lambda = 3,05$). Dessen Quantennatur ermöglicht letztlich auch die Einkristallzucht in einem Sinter. Aufgrund seiner geringeren Masse ist der Einfluss der Nullpunktsenergie im Fall von ${}^3\text{He}$ noch erheblich größer als bei ${}^4\text{He}$. Die Dichte ist geringer, der Siedepunkt liegt tiefer und der Dampfdruck deutlich höher. Die Tabellen 2.2 und 2.3 fassen einige der wichtigsten Parameter beider Isotope zusammen.

Parameter	Symbol	Zahlenwert
Atommasse	A	3,016 u (*)
Molares Volumen (flüssig, $T = 0$)	V_m	36,84 cm ³ /mol (●)
Siedepunkt bei Normaldruck	T_s	3,19 K (★)
Kritische Temperatur	T_k	3,32 K (★)
Kritischer Druck	p_k	1,16 bar (★)
Kernspin	I	1/2
Kernmagnetisches Moment	μ	2,127 μ_n (○)
Gyromagnetisches Verhältnis	γ	32,43 MHz/T (○)
Natürliches Vorkommen in Erdgas		0,14 ppm (★)

Tab. 2.2: Grundlegende Parameter von ${}^3\text{He}$. Nach: *Pobell* [24] (●), *Lounasmaa* [25] (★), *Dobbs* [26] (○) sowie [27] (*). $\mu_n \approx 5,05 \cdot 10^{-27} \text{ J/T}$ steht für die Größe des Kern-Magnetons, $u = 1,660539 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$ ist die atomare Masseneinheit.

Parameter	Symbol	Zahlenwert
Atommasse	A	4,003 u (*)
Molares Volumen (flüssig, $T = 0$)	V_m	27,58 cm ³ /mol (●)
Siedepunkt bei Normaldruck	T_s	4,21 K (◇)
Kritische Temperatur	T_k	5,19 K (◇)
Kritischer Druck	p_k	2,29 bar (◇)

Tab. 2.3: Einige Grundlegende Parameter von ${}^4\text{He}$. Nach: *Pobell* [24] (●), *Enss* und *Hunklinger* [23] (◇) sowie [27] (*). $u = 1,660539 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$ steht für die atomare Masseneinheit.

2.3 Das Phasendiagramm von ^3He

Abbildung 2.2 zeigt das reichhaltige p - T -Phasendiagramm von ^3He . Das Verhalten der Atome wird im wesentlichen durch zwei Faktoren bestimmt: Die grundsätzliche Form beruht auf der zuvor diskutierten Quantennatur des Isotops. Die Unterschiede zum Phasendiagramm von ^4He sind vor allem auf den Kernspin zurück zu führen: Als Fermion mit $I = 1/2$ unterliegt ^3He einer völlig anderen Statistik als das Boson ^4He , und bei tiefen Temperaturen macht sich die ordnende Wechselwirkung zwischen den Kernspins bemerkbar.

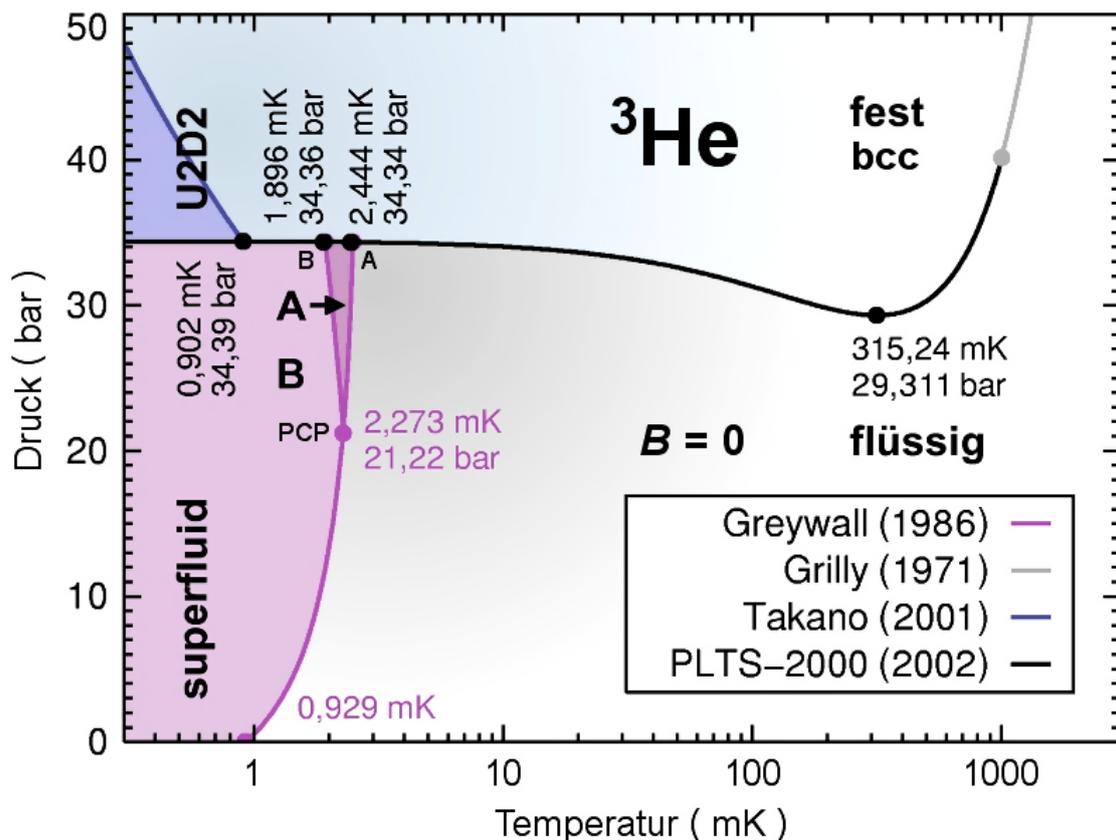


Abb. 2.2: Das p - T -Phasendiagramm von ^3He bei $B = 0$. Zusammengestellt basierend auf Daten zur spezifischen Wärmekapazität von *D. S. Greywall* [28], Messungen von Druck und Volumen durch *E. R. Grilly* [29] und nach *Yasu Takano* [30] sowie der „Provisional Low Temperature Scale“ (PLTS-2000, [31]).

2.3.1 Die Schmelzkurve

Die Schmelzkurve von ^3He durchläuft ein charakteristisches Minimum bei $315,24 \text{ mK}$. Der Grund hierfür ist in den Kernspins der ^3He -Atome zu suchen. Bei tiefen Temperaturen leisten sie den größten Beitrag zur Entropie und bestimmen die thermodynamischen Eigenschaften des Systems. Bei allen durchgeführten Messungen diente die ^3He -Schmelzkurve insbesondere während der

Kristallzucht (Abschnitt 5.2) als Anhaltspunkt für Druckmessung und Thermometrie. In dieser Funktion wurde sie auch zur Festlegung einer internationalen Temperaturskala, der „Provisional Low Temperature Scale“ (PLTS-2000, [31]) vorgeschlagen. Tabelle 2.4 enthält die Werte einiger der darin enthaltenen Fixpunkte.

	T (mK)	p (bar)
Minimum der Schmelzkurve	315,24	29,311
Phasenübergang zur suprafluiden A-Phase	2,444	34,24
Phasenübergang zur suprafluiden B-Phase	1,896	34,36
Phasenübergang zur U2D2-Phase	0,902	34,39
Grenzwert für $T \rightarrow 0$	0	34,39

Tab. 2.4: Einige ausgezeichnete Punkte der ^3He -Schmelzkurve. Die Werte wurden der internationalen Temperaturskala PLTS-2000 ([31]) entnommen.

2.3.2 Die suprafluiden Phasen

Unterhalb von $T_c = 2,444$ mK beginnt der suprafluide Bereich von ^3He . Als Fermionen gehorchen die Atome dem Pauli-Prinzip, womit im Gegensatz zur Bildung einer Bose-Flüssigkeit wie bei ^4He ein Fermi-See entsteht. Paarkorrelationen in der Fermi-Flüssigkeit (Bildung von Cooper-Paaren bzw. Pseudo-Bosonen) ermöglichen aber über die *Paar-Kondensation* schließlich ein Analogon zur Bose-Einstein-Kondensation, wenn auch bei einer deutlich tieferen Temperatur. Aufgrund der unterschiedlichen Möglichkeiten zur Bildung eines Spin-Triplets im Cooper-Paar können außerdem für $B = 0$ zwei suprafluide Phasen

$$\begin{aligned} \mathbf{A} &: |\uparrow\uparrow\rangle, |\downarrow\downarrow\rangle \quad \text{und} \\ \mathbf{B} &: |\uparrow\uparrow\rangle, |\downarrow\downarrow\rangle, \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) \end{aligned}$$

unterschieden werden. Der Phasenübergang vom normalfluiden Bereich in die ^3He -A-Phase ist von 2. Ordnung. Der Übergang, der durch die Linie zwischen dem polykritischen Punkt (PCP) und dem Punkt B auf der Schmelzkurve repräsentiert wird, ist dagegen von 1. Ordnung. Bereits bei kleinen Magnetfeldern tritt eine zusätzliche suprafluide Phase (^3He -A₁) oberhalb von ^3He -A in Erscheinung. In diesem Bereich sind alle Spins parallel zum Feld ausgerichtet:

$$\mathbf{A}_1 : |\uparrow\uparrow\rangle$$

Bei $B \neq 0$ verschwindet der auch polykritische Punkt, und die A-Phase bildet einen „Korridor“ zwischen dem normalfluiden Bereich und der B-Phase. Bei Feldern über 0,65 T wird diese sogar vollständig verdrängt. Mit den suprafluiden Phasen erschließt sich ein völlig eigenes Arbeitsgebiet, hier soll der Hinweis auf den fundamentalen Zusammenhang mit dem Kernspin genügen.

2.4 Kernspinordnung in festem ^3He

Im Mittelpunkt dieser Arbeit stehen die magnetischen Eigenschaften des festen ^3He , sowie vor allem die Wechselwirkung zwischen den Kernspins. Bei höheren Temperaturen sind diese völlig ungeordnet und

$$S_n = k_B \ln([2I + 1]^{N_A}) = R \ln 2 \quad (2.4)$$

liefert eine konstante molare Entropie. Der Festkörper ist daher paramagnetisch und es liegt nahe, unterhalb einer bestimmten Temperatur T_c je nach Vorzeichen und Größe der Wechselwirkung ferromagnetische oder antiferromagnetische Ordnung zu erwarten.

2.4.1 Historischer Überblick

Eine erste Abschätzung der Ordnungstemperatur wurde 1950 von *Pomeranchuk* vorgestellt [32]. Die Annahme einer reinen Dipol-Dipol-Wechselwirkung lieferte dabei eine Ordnungstemperatur von nur 100 nK – weit entfernt von den damaligen experimentellen Möglichkeiten. *Pomeranchuk* vernachlässigte aber Platztauschprozesse unter den Spin-1/2-Teilchen. Diese wurden erstmals 1959 von *N. Bernardes* und *H. Primakoff* in Betracht gezogen [33, 34, 35]. Bei einer Beschränkung auf ausschließlich nächste Nachbarn ließ der Hamiltonoperator

$$\mathcal{H}_{\text{nn}} = -2J \sum_{ij} \mathbf{I}_i \cdot \mathbf{I}_j \quad (2.5)$$

jetzt einen Übergang bei $T_N \approx 100$ mK vermuten. J steht für den Austauschparameter zwischen den benachbarten Spins \mathbf{I}_i und \mathbf{I}_j wobei $J > 0$ ferromagnetische und $J < 0$ antiferromagnetische Ordnung bedeutet. Nachdem der experimentelle Nachweis einer kernspingeordneten Phase aber weiterhin nicht gelang, konzentrierte man sich auf die Messung des Austauschparameters über verschiedene thermodynamische Größen wie den Druck (*Panczyk* und *Adams*, 1970 [5]) oder die Wärmekapazität (*Castles* und *Adams*, 1973 [36]). Messungen der Suszeptibilität versprachen die Bestimmung des Vorzeichens von J und damit Auskunft über die Art der Ordnung.

Aufgrund konsistenter Ergebnisse betrachtete man festes ^3He zu dieser Zeit als Musterbeispiel eines Heisenberg-Antiferromagneten und schloss auf eine Ordnungstemperatur im Bereich von 2 mK. Die Ableitung der thermodynamischen Größen über eine Hochtemperaturnäherung der Zustandssumme wird in Abschnitt 3.1.1 präsentiert. Das Heisenberg-Nächste-Nachbarn-Modell kann damit bis heute zu einem gewissen Verständnis beitragen. Neue Experimente lösten jedoch bald ein „verspätetes Unbehagen“ aus: Bereits einige Druck-Messungen konnten allein mit dem Austausch nächster Nachbarn nicht schlüssig erklärt werden (*Kirk* und *Adams*, 1971 [37]). Für die Hinzunahme weiterer Terme in $1/T$ im Zuge der Hochtemperaturnäherung ließ sich dabei zeigen, dass lediglich Auswirkungen im Prozentbereich zu erwarten sind.

Der erste experimentelle Nachweis einer kernspingeordneten Phase gelang 1974 *Halperin et al.* Die Messungen der latenten Wärme an der Schmelzkurve zeigten aber entgegen den bisherigen Erwartungen einen Phasenübergang erster Ordnung im Bereich von nur 1 mK. Bei Experimenten im Magnetfeld durch *Kummer et al.* deutete sich bald sogar eine weitere Phase oberhalb von 0,4 T an [38]. SQUID-Messungen von *Prewitt* und *Goodkind* lieferten erste Hinweise auf ein antiferromagnetisches Verhalten: In niedrigen Feldern zeigte sich beim Übergang ein plötzlicher Abfall der Magnetisierung, in der Hochfeldphase jedoch ein gegenüber dem Curie-Gesetz um 50% erhöhter Wert [39].

Alle theoretischen Ansätze das Phasendiagramm vollständig zu verstehen lieferten seither aber bestenfalls Teilerfolge. So wurden die Überlegungen neben der Berücksichtigung übernächster Nachbarn etwa auf den gleichzeitigen Austausch von drei Atomen ausgedehnt (*Zane*, 1972 [40]). Auch die Zuhilfenahme einiger Prozesse mit vier Atomen durch *Roger et al.* konnte immer nur einzelne experimentelle Beobachtungen erklären. Ergab sich etwa die korrekte Ordnung beim Übergang in die geordnete Phase, wurden andere Parameter dabei quantitativ nur unzureichend wiedergegeben (siehe auch Abschnitt 3.1.2 und Tabelle 3.5).

1950	<i>Pomeranchuk</i> schließt aus der Dipol-Dipol-Wechselwirkung auf eine kernspingeordnete Phase unterhalb von 100 nK.	[32]
1951	Herstellung von festem ^3He und Vermessung der Schmelzkurve durch <i>Osborne et al.</i>	[21]
1959	Auf Grundlage des Heisenberg-Nächste-Nachbarn-Modells sagen <i>Bernardes</i> und <i>Primakoff</i> einen antiferromagnetischen Übergang im Bereich von 100 mK voraus.	[33] [34] [35]
1972	Erweiterung des Heisenberg-Nächste-Nachbarn-Modells um den Austausch von mehr als zwei Atomen (<i>Zane</i>).	[40]
1974	Erster Nachweis für Kernspinordnung durch <i>Halperin et al.</i> Entdeckung der Hochfeldphase durch <i>Kummer et al.</i>	[41] [38]
1980	Magnetisierungsmessungen von <i>Prewitt</i> und <i>Goodkind</i> geben erste experimentelle Hinweise auf ein antiferromagnetisches Verhalten der kernspingeordneten Phasen.	[39]
1983	Konstruktion verschiedener theoretischer Phasendiagramme durch <i>Roger et al.</i> unter Zuhilfenahme weiterer Austauschprozesse.	[42]
ZIEL	Bestimmung der magnetischen Struktur über Neutronenstreuung.	

Tab. 2.5: Kernspinordnung in festem ^3He : Historischer Überblick.

2.4.2 Aktuelle Vorstellung

Der Übergang in die kernspingeordnete Phase am Verlauf der Schmelzkurve wurde im Rahmen der PLTS-2000 als einer der Fixpunkte gewählt (siehe Tabelle 2.4). Die Ordnungstemperatur (die Néel-Temperatur T_N) liegt dort etwas unterhalb von 1 mK, und variiert darüber empfindlich mit dem Druck. Abbildung 2.3 veranschaulicht die Beziehung über das molare Volumen für $B = 0$.

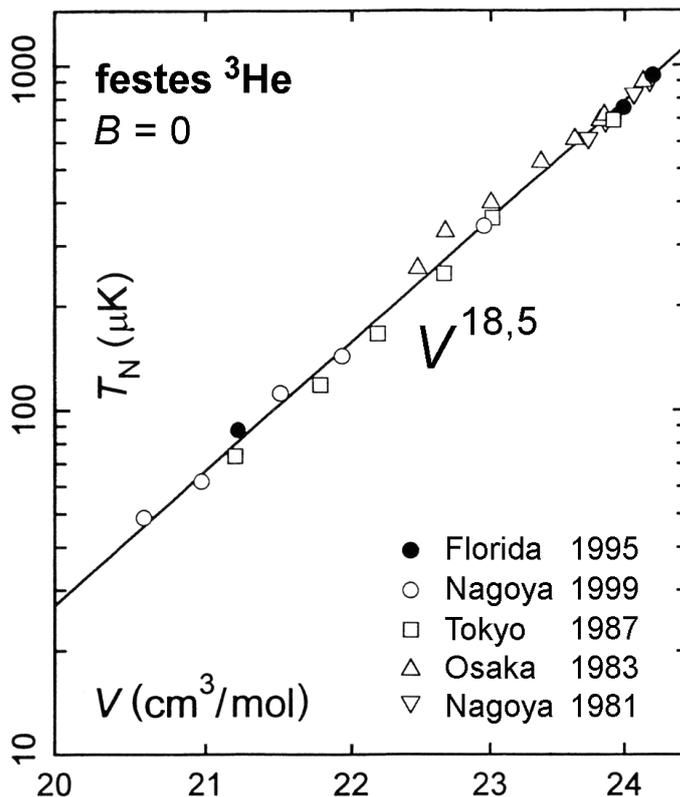


Abb. 2.3: Néel-Temperatur T_N zwischen der paramagnetischen Phase und der Niederfeldphase. Ein großer Druck erschwert den Platztausch der Atome, wodurch T_N empfindlich variiert (nach Y. Takano [30]).

Die starke Abhängigkeit zwischen den beiden Größen lässt sich im Rahmen des „Metro-Modells“ von Roger *et al.* [42] intuitiv verstehen: Ein Platztausch geht analog zum gleichen Vorhaben in der Pariser Metro nicht ohne Wechselwirkung mit der Umgebung vonstatten. Mit zunehmendem Druck sinkt das molare Volumen nach Gleichung 5.2 und erschwert den Platztausch von Atomen. Da dieser Prozess für die Austauschwechselwirkung verantwortlich ist, wird der entsprechende Term \mathcal{H}_{ex} unterdrückt und die Ordnungstemperatur sinkt.

Abbildung 2.4 veranschaulicht die Verhältnisse im B - T -Phasendiagramm. Dargestellt sind auch hier Daten für ein unterschiedliches molares Volumen, wobei sich das in Abbildung 2.3 gezeigte Verhalten auf der Temperaturachse widerspiegelt. Der kernspingeordnete Bereich unterteilt sich in die Phase bei kleinen Magnetfeldern („Low Field Phase“, LFP) und die Hochfeldphase („High Field Phase“, HFP). Für den Übergang zwischen den beiden kernspingeordneten Phasen lässt sich dabei eine ähnlich starke Abhängigkeit vom Druck beobachten.

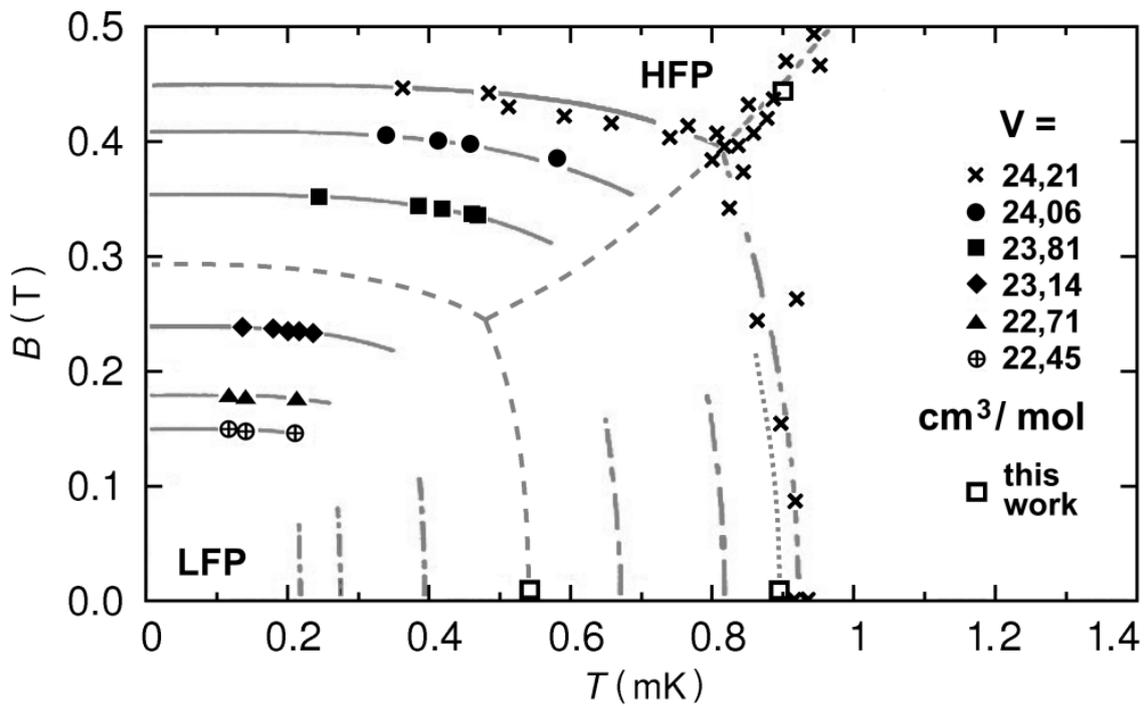


Abb. 2.4: Magnetisches Phasendiagramm von ^3He bei unterschiedlichem molarem Volumen. Aus Daten verschiedener Gruppen nach *Fukuyama et al.* [43], ergänzt in [44].

Die thermodynamischen Eigenschaften der Niederfeldphase sind konsistent mit einer Struktur, in der sich je zwei Ebenen mit entgegengesetzt gerichteten Kernspins abwechseln. Die Phase wird daher auch als U2D2-Phase („Up-2-Down-2“) bezeichnet. Die Eigenschaften der Hochfeldphase deuten auf ein antiferromagnetisches Untergitter hin, in dem alle Kernspins in die Richtung des Magnetfeldes verkippt sind („Canted Normal Antiferromagnetic“, CNAF). Die Abbildungen 2.5 und 2.6 zeigen eine schematische Darstellung der beiden (vermuteten) Strukturen.

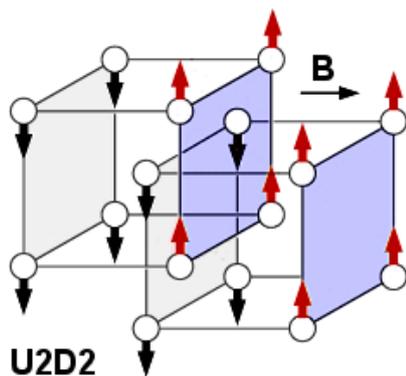


Abb. 2.5: Schematische Darstellung der U2D2-Struktur (aus [7]).

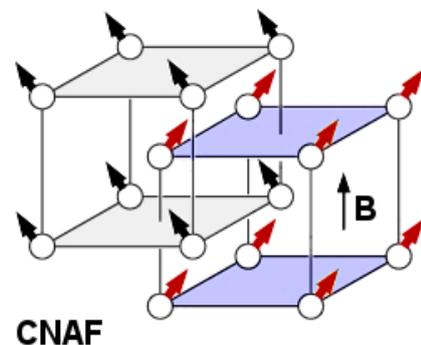


Abb. 2.6: Schematische Darstellung der CNAF-Struktur (aus [7]).

2.5 Experimente mit Neutronen

Messungen der verschiedenen thermodynamischen Größen wie des Druckes bei festem Volumen, der spezifischen Wärmekapazität oder der Suszeptibilität können das theoretisch zu erwartende Verhalten zwar bestätigen, sie erlauben aber immer nur indirekte Rückschlüsse auf die exakte mikroskopische Struktur des Festkörpers. Neben der CNAF-Struktur kann etwa eine spiralförmige Anordnung der Kernspins in der Hochfeldphase bislang nicht völlig ausgeschlossen werden. Nur Experimente mit Neutronen könnten hierüber endgültig Klarheit schaffen.

2.5.1 Neutronenstreuung

Abbildung 2.7 zeigt den Aufbau von *Konrad Siemensmeyer et al.* am Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie¹ [45].

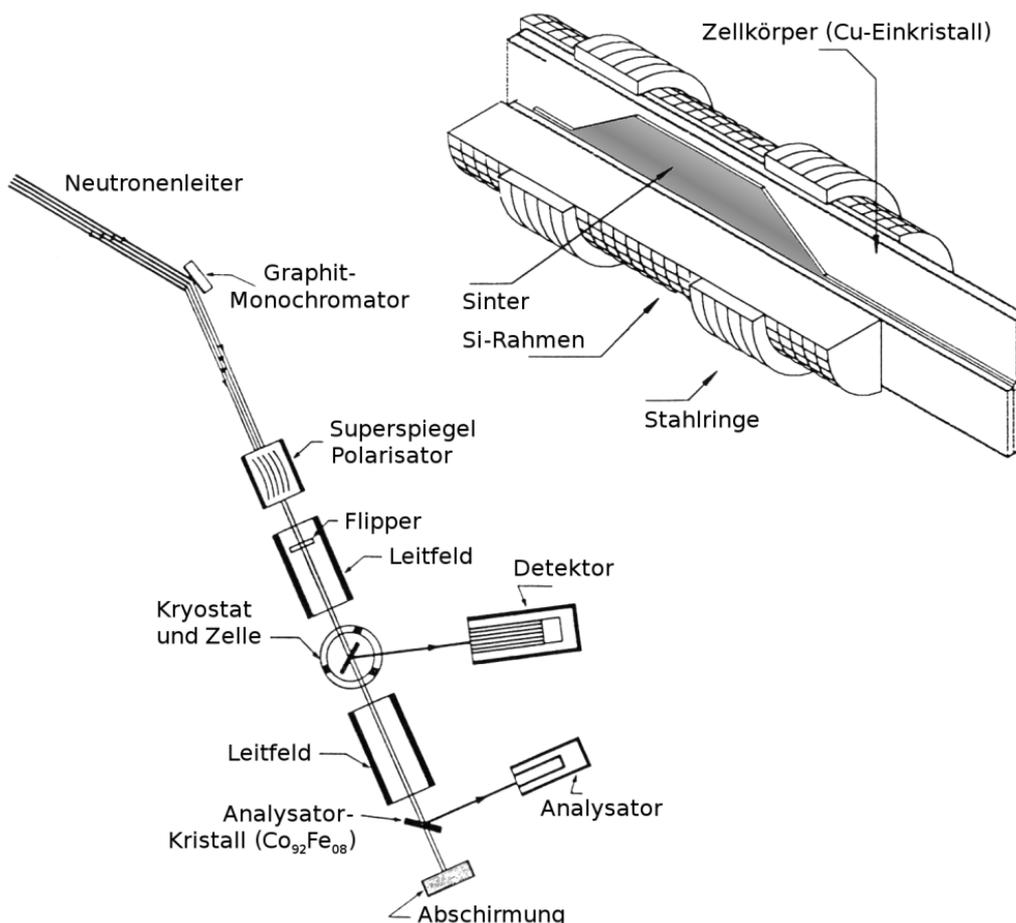


Abb. 2.7: Messplatz und Zelle für Neutronenstreuung an festem ^3He am Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie (schematische Darstellung) [45].

¹ Früher: Hahn-Meitner-Institut Berlin (HMI)

Für die Streuung von Neutronen gilt zunächst die klassische Bragg-Bedingung:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2.6)$$

Dabei ist d der Abstand der Gitterebenen, θ der Winkel zwischen Ebenen und Neutronenstrahl, λ dessen Wellenlänge und n die Streuordnung. Der Spin der Neutronen erlaubt jedoch zusätzlich Rückschlüsse auf die magnetische Struktur des Materials. Die entscheidende Information verbirgt sich dabei in der Intensität I der Reflexe. Für diese gilt allgemein:

$$I \sim |F|^2 = \left| \sum a_i e^{2\pi i \mathbf{q}_{hkl} \mathbf{r}_i} \right|^2 \quad (2.7)$$

Hier bezeichnet F die Streuamplitude, die Summe läuft über alle Atome am Ort \mathbf{r}_i . Die Bragg-Bedingung drückt sich jetzt in den zulässigen Werten von \mathbf{q}_{hkl} aus, die jeweils für einen reziproken Gittervektor stehen oder sich als Impulsübertrag beim Streuvorgang deuten lassen. Den Schlüssel für die Analyse der magnetischen Struktur trägt die Streulänge a_i . Es gilt

$$a_i = b \pm \Delta b I(2I + 1)P \quad \text{bei ferromagnetischer Ordnung} \quad \text{bzw.} \quad (2.8a)$$

$$a_i = \Delta b I(2I + 1)P \quad \text{bei antiferromagnetischer Ordnung} \quad (2.8b)$$

wobei b für die kohärente Streulänge steht. Der Ausdruck wird vervollständigt durch einen Term für die magnetische Streulänge, der im Fall antiferromagnetischer Ordnung den einzigen Beitrag bildet. P ist die Polarisation in der jeweiligen Struktur. Abbildung 2.8 zeigt eine schematische Darstellung der zu erwartenden Reflexe, deren Nachweis die endgültige Klärung der tatsächlichen Kernspinordnung ermöglichen würden.

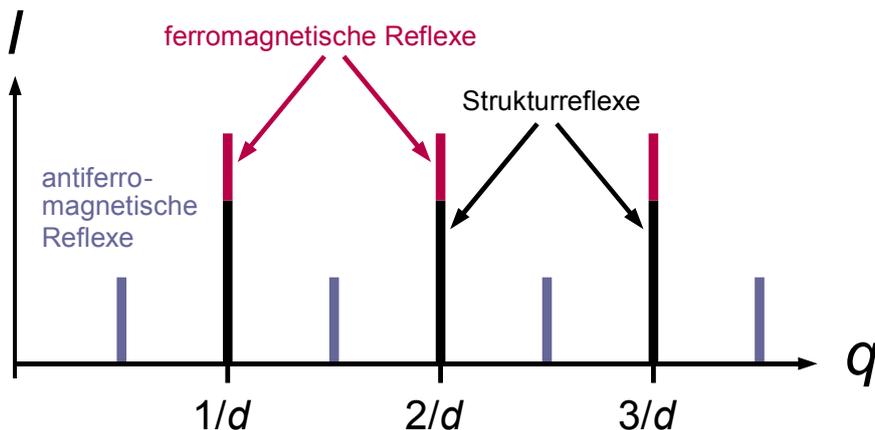
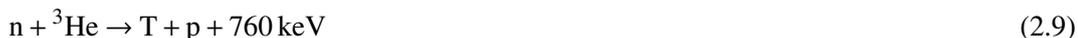


Abb. 2.8: Schematische Darstellung des zu erwartenden Signals bei Streuung von Neutronen. Im Fall antiferromagnetischer Ordnung treten zusätzliche Reflexe zwischen die der bcc-Gitterebenen, bei ferromagnetischer Ordnung ist deren Amplitude vergrößert.

2.5.2 Experimentelle Voraussetzungen

Die elastische Neutronenbeugung an festem ^3He stößt allerdings auf einige Schwierigkeiten. Ein wesentliches Hindernis ist die thermische Energie der eingefangenen Neutronen. Einem relativ geringen Streuquerschnitt von 4 barn steht ein Einfangquerschnitt von 5300 barn gegenüber. Jedes eingefangene Neutron setzt dabei etwa 760 keV frei:



Diese Tatsache macht einen sorgfältig gewählten Kompromiss zwischen dem Neutronenfluss und der resultierenden Signalamplitude notwendig. Schon bei 5000 Neutronen pro cm^2 und Sekunde verbleibt eine thermische Energie von $0,6 \text{ nW/cm}^2$ im Kristall. Eine typische Kühlleistung liegt dagegen bereits bei 10 mK nur im μW -Bereich. Stellt man diese beiden Überlegungen einander gegenüber, wird die technische Herausforderung offensichtlich.

Die schlechte Wärmeleitfähigkeit von festen ^3He macht es praktisch unmöglich, einen größeren Einkristall unter Neutronenfluss ausreichend lange in der kernspingeordneten Phase zu halten. Ein feinporiger Sinter mit großer spezifischer Oberfläche könnte den Kapitza-Widerstand an der Kontaktfläche zur Messzelle reduzieren, und einiges an Energie auf die Kernstufe abführen.

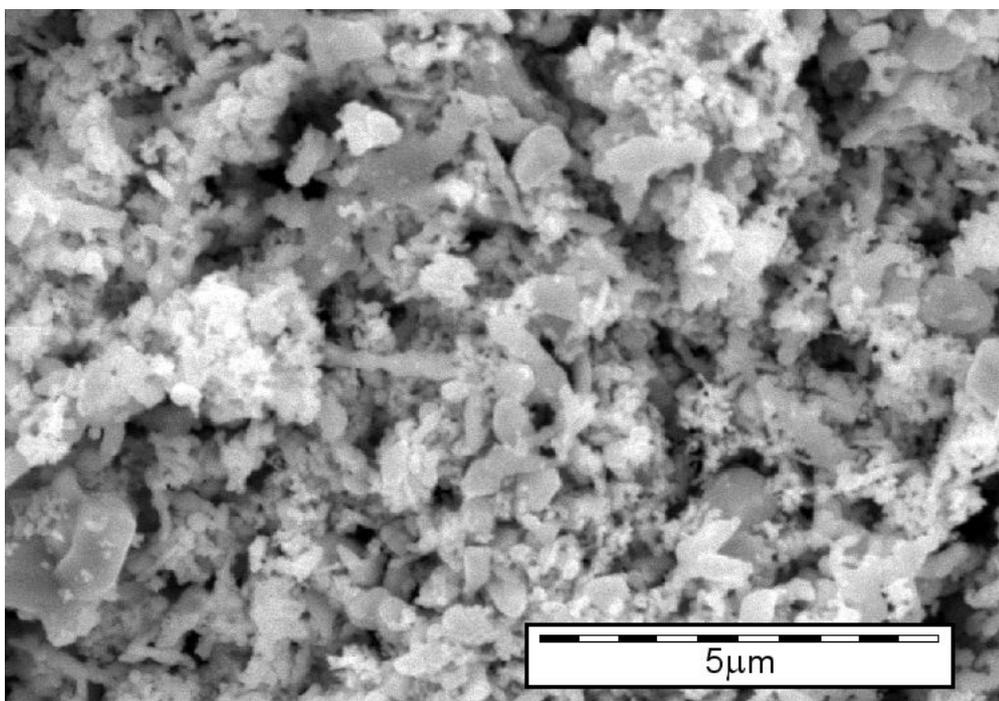


Abb. 2.9: Eine elektronenmikroskopische Aufnahme des verwendeten Silberpulvers mit einer mittleren Partikelgröße von 700 \AA . Das Bild wurde dem technischen Datenblatt der Tokuriki Honten Co., Ltd., Japan [46] entnommen.

Die Geometrie der Messzelle ist daher auf einen $300\ \mu\text{m}$ dünnen Bereich mit Sinter ausgelegt. Diese Herangehensweise setzt vorherige Erfahrungen mit einer Kristallzucht in Sintern voraus. Die Vorgehensweise bei der Präparation des Sinters entscheidet bereits wesentlich darüber, ob die kernspingeordnete Phase überhaupt erreicht werden kann. So wurde diese im Rahmen der Diplomarbeit [7] zwar nachgewiesen, die Zeitkonstanten waren aber bei weitem zu lang, um von einem thermischen Gleichgewicht sprechen zu können.

Abbildung 2.9 zeigt eine elektronenmikroskopische Aufnahme der Silberpulvers, das in dieser Arbeit als Ausgangsmaterial für den Sinter verwendet wurde und auch in Berlin in dieser Form zum Einsatz kommt. Für aussagekräftige Ergebnisse muss aber nicht nur sichergestellt sein, dass die kernspingeordnete Phase zuverlässig erreicht werden kann. Wie sich gezeigt hat, bestimmen etwa Temperprozesse bei der Kristallzucht und im Verlauf der Kühlung wesentlich über den Erhalt von guten Kristallen mit nur einigen wenigen Kristalliten.

Schließlich muss anhand möglichst vieler verschiedener Messungen auch die Vergleichbarkeit der Ergebnisse mit und ohne Sinter sichergestellt sein. Durch die lange Dauer dieser Vorarbeiten und die zusätzlichen Hindernisse im Umfeld eines Forschungsreaktors müssen solche Experimente zunächst an anderer Stelle durchgeführt werden: Zahlreiche vielversprechende Resultate werden in dieser Arbeit präsentiert.

Kapitel 3

Theoretischer Hintergrund

Die theoretische Diskussion konzentriert sich zunächst auf die mikroskopische Beschreibung der magnetischen Struktur von festem ^3He . Die Darstellung folgt dabei im Wesentlichen der von *E. Dobbs* [26], wobei der Schwerpunkt auf die in Kapitel 6 diskutierten Eigenschaften des Systems gelegt wird. Eine konsistente Form der Grundlagen zu Kernspinresonanz und gepulster NMR sowie Spinechoexperimenten in Anlehnung an *C. Slichter* [47] wird im Folgenden präsentiert. Ein Überblick zur Funktionsweise der Kühlung durch adiabatische Entmagnetisierung als technische Voraussetzung für alle Messungen schließt den Abschnitt ab.

3.1 Kernspinordnung in festem ^3He

Die magnetische Struktur von ^3He beruht auf der Wechselwirkung zwischen den Kernspins. Im Fall von festem ^3He führt diese bei tiefen Temperaturen zur Kernspinordnung der Atome auf ihren Gitterplätzen. Bei hoher Temperatur ist $k_B T$ sehr viel größer als die Wechselwirkungsenergie und alle Kernspins sind ungeordnet. Aus der Zustandssumme Ω von N_A Atomen ergibt sich in diesem Fall mit

$$S_n = k_B \ln \Omega = k_B \ln \left([2I + 1]^{N_A} \right) = N_A k_B \ln 2 = R \ln 2 \quad (3.1)$$

ein konstanter Beitrag zur molaren Entropie. Fällt $k_B T$ in den Bereich der Wechselwirkungsenergie beginnen sich die Kernspins zu ordnen – die Entropie sinkt entsprechend dem dritten Hauptsatz der Thermodynamik gegen Null.

Eine Abschätzung über die reine Dipol-Dipol-Wechselwirkung gut lokalisierter Atome ergibt zunächst eine Ordnungstemperatur von nur $E_{dd}/k_B \approx 100 \text{ nK}$ (*Pomeranchuk*, 1950). Die hohe Nullpunktsenergie des leichten Isotops führt jedoch zu einem erheblichen Überlapp zwischen den Wellenfunktionen und einer großen Austauschwechselwirkung insbesondere unter benachbarten Atomen. Die theoretische Beschreibung konzentriert sich daher vor allem auf die Konstruktion eines entsprechenden Austausch-Terms \mathcal{H}_{ex} für den Hamiltonoperator. Im Gegensatz zu einer Verwendung im Zusammenhang mit dem Austausch von (virtuellen) Teilchen versteht sich der Begriff „Austausch“ hier als ein Platzwechsel vollständiger Atome.

3.1.1 Paramagnetismus und das Heisenberg-Nächste-Nachbarn-Modell

Der vollständige Austausch-Term für alle Paare i, j mit Spins \mathbf{l}_i und \mathbf{l}_j hat die Form

$$\mathcal{H}_{\text{ex}} = -2 \sum_{i < j} J_{ij} \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{l}_j \quad (3.2)$$

mit entsprechende Austausch-Parameter J_{ij} der Atome. Die Betrachtung ausschließlich nächster Nachbarn führt zum Heisenberg-Nächste-Nachbarn-Modell und einfacher

$$\mathcal{H}_{\text{nn}} = -2J \sum_{\text{n.n.}} \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{l}_j \quad (3.3)$$

mit einem einzigen freien Parameter J . Ergänzt um den Zeemann-Term erhält man mit

$$\mathcal{H}_{\text{nn}} = -2J \sum_{\text{n.n.}} \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{l}_j - \sum_i \mu_i \mathbf{B}. \quad (3.4)$$

den Hamiltonoperator im Magnetfeld \mathbf{B} . Die allgemein gültige Aussage

$$\Omega = \text{Spur} \exp \left| -\frac{\mathcal{H}_{\text{nn}}}{k_B T} \right| \quad (3.5)$$

für die Zustandssumme Ω führt zur freien Energie

$$F = -k_B T \ln \Omega \quad (3.6)$$

und damit im Prinzip über entsprechende Ableitungen zu allen thermodynamischen Größen des Systems. Trotz der einfachen Form des Hamiltonoperators lässt sich F nicht vollständig analytisch bestimmen. Man entwickelt daher den Logarithmus der Zustandssumme aus praktischen Gründen in einen Term der Form

$$\frac{\ln \Omega}{N} = \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{y^{2\nu}}{(2\nu)!} F_{\nu}(x) \quad \text{mit} \quad x = \frac{J}{k_B T} \quad \text{und} \quad y = \frac{\mu B}{k_B T}. \quad (3.7)$$

Die Funktionen $F_{\nu}(x)$ sind ihrerseits Reihen in x . Man schreibt historisch bedingt:

$$F_0(x) = \sum_{n \geq 0} \frac{e_n x^n}{2^n n!} \quad (3.8a)$$

$$F_1(x) = \sum_{n \geq 0} \frac{\alpha_n x^n}{2^n n!} \quad (3.8b)$$

Gleichung 3.7 enthält weiterhin J als einzigen freien Parameter. Die Koeffizienten e_n und α_n sowie $a_{\nu,n}$ für weitere Funktionen $F_{\nu}(x)$ ergeben sich aus der konkreten Gitterstruktur. Tabelle 3.1 enthält die ersten Koeffizienten für das bcc-Gitter nach [48].

Für die magnetische Suszeptibilität χ gilt allgemein

$$\chi = \mu_0 \left(\frac{k_B T}{V} \right) \left(\frac{\partial^2 \ln \Omega}{\partial B^2} \right)_{J,T} \quad (3.9)$$

und damit bei Anwendung von 3.7 die Reihe

$$\chi = \frac{N}{V} \cdot \frac{\mu_0 \mu^2}{k_B T} \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{y^{2\nu-2}}{(2\nu-2)!} F_{\nu}(x). \quad (3.10)$$

Bei einer „Hochtemperaturnäherung“ für $k_B T \gg \mu B$ und $k_B T \gg J$ beschränkt man sich zunächst auf $F_1(x)$ und erhält

$$\chi = \frac{N}{V} \cdot \frac{\mu_0 \mu^2}{k_B T} \sum_{n \geq 0} \frac{\alpha_n x^n}{2^n n!}. \quad (3.11)$$

Die Verwendung der gitterspezifischen Entwicklungskoeffizienten liefert

$$\chi = \frac{C}{T} \left(1 + 4 \left(\frac{J}{k_B T} \right) + 12 \left(\frac{J}{k_B T} \right)^2 \dots \right) \quad \text{mit} \quad C = \frac{N}{V} \cdot \frac{\mu_0 \mu^2}{k_B} \quad (3.12)$$

und schließlich über

$$\chi^{-1} \approx \frac{T}{C} \left[1 + 4 \left(\frac{J}{k_B T} \right) \right]^{-1} \approx \frac{T}{C} \left[1 - 4 \left(\frac{J}{k_B T} \right) \right] = \frac{T - 4J/k_B}{C} \quad (3.13)$$

ein Curie-Weiß-Gesetz der Form

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_w} \quad \text{wobei} \quad \theta_w = \frac{4J}{k_B}. \quad (3.14)$$

Entropie, spezifische Wärme oder Druck können analog hergeleitet werden. Die entsprechenden Ergebnisse sind in Tabelle 3.2 zusammengestellt. Alle diese Ausdrücke ermöglichen im Prinzip die Bestimmung von J und geben die Eigenschaften der paramagnetischen Phase weitgehend korrekt wieder ([49, 5, 50, 36]).

n	0	1	2	3	4	5
e_n	$\ln 2$	0	12	-24	168	1440
α_n	1	8	96	1664	36800	1008768

Tab. 3.1: Entwicklungskoeffizienten in 3.8a und 3.8b für ein bcc-Gitter (nach [48]). Die ganzzahligen Werte sind analytisch exakt bestimmbar.

Entropie	$S = k_B \left(\frac{\partial T \ln \Omega}{\partial T} \right)_{J,B}$ $\approx N k_B \sum_{n \geq 0} \frac{(1-n)e_n}{2^n n!} \left(\frac{J}{k_B T} \right)^n$ <p style="text-align: center;">für $k_B T \gg \mu B$ und $k_B T \gg J$</p> $= N k_B \left(\ln 2 - \frac{3}{2} \left(\frac{J}{k_B T} \right)^2 + \dots \right)$
spezifische Wärme	$C_V = k_B \beta^2 \left(\frac{\partial^2 \ln \Omega}{\partial \beta^2} \right)$ $\approx N k_B \sum_{n \geq 0} \frac{n(n-1)e_n}{2^n n!} \left(\frac{J}{k_B T} \right)^n$ <p style="text-align: center;">für $k_B T \gg \mu B$ und $k_B T \gg J$</p> $= N k_B \left(3 \left(\frac{J}{k_B T} \right)^2 + \dots \right)$ <p style="text-align: center;">mit $\beta = \frac{1}{k_B T}$</p>
Druck	$p_V = k_B T \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial V} \right)_{T,B}$ $\approx N \left(\frac{\partial J}{\partial V} \right)_{T,B} \sum_{n \geq 0} \frac{n e_n}{2^n n!} \left(\frac{J}{k_B T} \right)^{n-1}$ <p style="text-align: center;">für $k_B T \gg \mu B$ und $k_B T \gg J$</p> $= \frac{3NJ}{k_B T} \cdot \frac{\partial J}{\partial V} \left(1 - \frac{1}{2} \left(\frac{J}{k_B T} \right) + \dots \right)$ $= \frac{N}{V} \cdot \gamma_{\text{ex}} \cdot \frac{3J^2}{k_B T} \left(1 - \frac{1}{2} \left(\frac{J}{k_B T} \right) + \dots \right)$ <p style="text-align: center;">mit $\gamma_{\text{ex}} = \frac{\partial \ln J }{\partial \ln V}$</p>
magnetische Suszeptibilität	$\chi = \mu_0 \left(\frac{k_B T}{V} \right) \left(\frac{\partial^2 \ln \Omega}{\partial B^2} \right)_{J,T}$ $\approx \frac{N}{V} \cdot \frac{\mu_0 \mu^2}{k_B T} \sum_{n \geq 0} \frac{\alpha_n x^n}{2^n n!}$ <p style="text-align: center;">für $k_B T \gg \mu B$ und $k_B T \gg J$</p> $= \frac{C}{T} \left(1 + 4 \left(\frac{J}{k_B T} \right) + \dots \right)$ <p style="text-align: center;">mit $C = \frac{N}{V} \cdot \frac{\mu_0 \mu^2}{k_B}$</p>

Tab. 3.2: Thermodynamische Größen im Heisenberg-Nächste-Nachbarn-Modell. N steht jeweils für die Anzahl der Atome, N/V für die Teilchendichte. C ist die Curie-Konstante. γ_{ex} wird als Grüneisen-Parameter bezeichnet.

3.1.2 Mehrteilchenaustausch und Kernspinordnung

Das Heisenberg-Nächste-Nachbarn-Modell führt über die Gleichungen in Tabelle 3.2 zu einem negativen Austauschparameter J und deutet auf einen antiferromagnetischen Übergang zweiter Ordnung im Bereich von etwa 2,5 mK hin. Die Struktur des experimentellen Phasendiagramms mit Hoch- und Niederfeldphase (Abbildung 2.4) lässt sich damit nicht verstehen.

Das „Metro-Modell“ von *Roger et al.* [42] legt daher nahe, dass neben dem Austausch nächster Nachbarn auch der gleichzeitige Austausch mehrerer Atome in Betracht gezogen werden muss. Mit zunehmender Anzahl an beteiligten Atomen sinkt zunächst die Wahrscheinlichkeit für einen Austausch. Dennoch können Mehrteilchenprozesse gegebenenfalls durch eine weitaus geringere Wechselwirkung mit der Umgebung bevorzugt sein. Abbildung 3.1 veranschaulicht das Modell für einen planaren Austausch in der (110)-Ebene des bcc-Gitters.

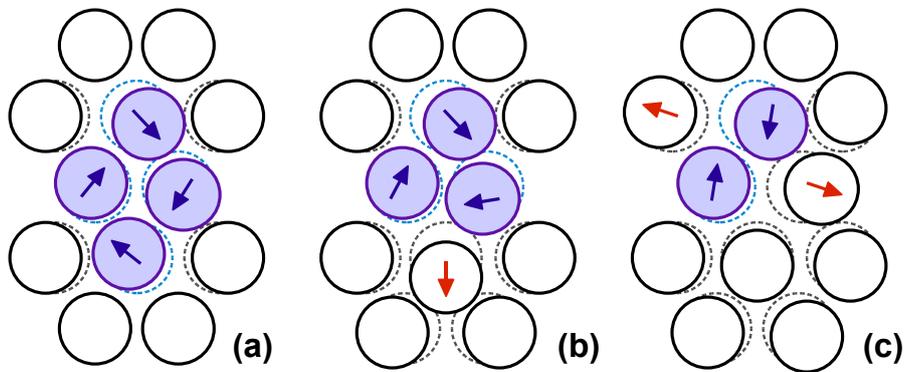


Abb. 3.1: Mehrteilchenaustausch in der (110)-Ebene des bcc-Gitters nach dem „Metro-Modell“. Der Ringtausch von vier Atomen (a) führt zu einer geringen Wechselwirkung mit der Umgebung. Der von drei Atomen (b) oder nächsten Nachbarn (c) erfordert dagegen eine größere Auslenkung auf angrenzenden Gitterplätzen.

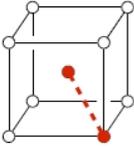
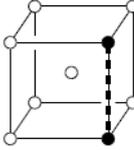
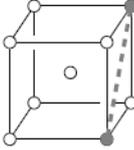
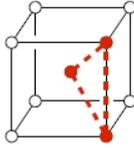
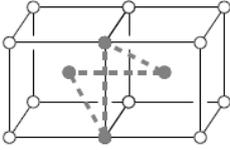
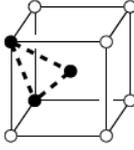
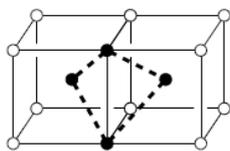
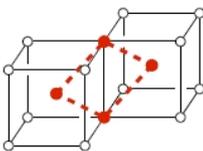
Der auf Mehrteilchenaustausch erweiterte Austausch-Term 3.2 erhält nach [51] die Form

$$\mathcal{H}_{\text{ex}} = \sum_{n,\alpha} J_{n,\alpha} (-1)^{n+1} \mathcal{P}_n \quad (3.15)$$

mit Permutationsoperatoren \mathcal{P}_n für n beteiligte Atome. Der Index α kennzeichnet geometrisch unterschiedliche Prozesse. Für den Austausch von zwei Atomen gilt nach [52]

$$\mathcal{P}_2 = \mathbf{P}_{ij}^\sigma = \frac{1 + \sigma_i \cdot \sigma_j}{2} \quad (3.16)$$

wobei anstelle von \mathbf{l}_i und \mathbf{l}_j die Pauli-Matrizen σ_i und σ_j verwendet werden. Alle weiteren Permutationsoperatoren lassen sich im Folgenden aus 3.16 konstruieren. Tabelle 3.4 enthält die Mehrteilchenaustausch-Operatoren für bis zu vier beteiligte Atome.

	Nächste Nachbarn J_{nn}		Übernächste Nachbarn J_{nnn}
	Drittnächste Nachbarn		Ringtausch von 3 Atomen J_t
	8er-Ringtausch von 4 Atomen		Ringtausch von 3 Atomen
	Gefalteter Ringtausch von 4 Atomen K_F		Planarer Ringtausch von 4 Atomen K_P

Tab. 3.3: Mehrteilchenaustausch für zwei bis vier Atome. Bevorzugte Prozesse sind rot dargestellt, seltener auftretende grau.

$$\begin{aligned}
 N=2 \quad \mathcal{P}_2 &= \mathbf{P}_{ij}^\sigma = \frac{1}{2}(1 + \sigma_i \cdot \sigma_j) \\
 N=3 \quad \mathcal{P}_3 &= \mathbf{P}_{ijk}^\sigma + [\mathbf{P}_{ijk}^\sigma]^{-1} \\
 &= \mathbf{P}_{ij}^\sigma \mathbf{P}_{ik}^\sigma + [\mathbf{P}_{ij}^\sigma \mathbf{P}_{ik}^\sigma]^{-1} \\
 &= \frac{1}{2}(1 + \sigma_i \cdot \sigma_j + \sigma_j \cdot \sigma_k + \sigma_k \cdot \sigma_i) \\
 N=4 \quad \mathcal{P}_4 &= \mathbf{P}_{ijkl}^\sigma + [\mathbf{P}_{ijkl}^\sigma]^{-1} \\
 &= \mathbf{P}_{ij}^\sigma \mathbf{P}_{ik}^\sigma \mathbf{P}_{il}^\sigma + [\mathbf{P}_{ij}^\sigma \mathbf{P}_{ik}^\sigma \mathbf{P}_{il}^\sigma]^{-1} \\
 &= \frac{1}{4} \left(1 + \sum_{\mu < \nu} \sigma_\mu \cdot \sigma_\nu + G_{ijkl} \right) \\
 \text{mit } G_{ijkl} &= (\sigma_i \cdot \sigma_j)(\sigma_k \cdot \sigma_l) + (\sigma_i \cdot \sigma_l)(\sigma_j \cdot \sigma_k) + (\sigma_i \cdot \sigma_k)(\sigma_j \cdot \sigma_l)
 \end{aligned}$$

Tab. 3.4: Mehrteilchenaustausch-Operatoren nach [26] in der Notation von [51]. Weitere Operatoren können analog aus \mathcal{P}_2 konstruiert werden.

Je nach Auswahl der beteiligten Prozesse lässt sich ein Hamilton-Operator mit entsprechenden Austauschparametern konstruieren. Analog zur Vorgehensweise in Abschnitt 3.1.1 erhält man über eine Entwicklung der Zustandssumme 3.5 Zugriff auf die thermodynamischen Größen des Systems und das zugehörige Phasendiagramm.

Das Modell von *Roger et al.* [42] berücksichtigt neben dem Austausch nächster Nachbarn (J_{nn}) den Ringtausch von 3 Atomen (J_t) sowie den planaren (K_{p}) und gefalteten (K_{f}) Austausch von 4 Atomen (siehe Tabelle 3.3). Der zugehörige Hamilton-Operator lautet

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{ex}} = & -J_{\text{nn}} \sum_{\langle i,j \rangle} \mathbf{P}_{ij}^{\sigma} + J_t \sum_{\langle i,j,k \rangle} \left[\mathbf{P}_{ijk}^{\sigma} + (\mathbf{P}_{ijk}^{\sigma})^{-1} \right] \\ & - K_{\text{f}} \sum_{\langle i,j,k,l \rangle} \left[\mathbf{P}_{ijkl}^{\sigma} + (\mathbf{P}_{ijkl}^{\sigma})^{-1} \right] - K_{\text{p}} \sum_{\langle i,j,k,l \rangle} \left[\mathbf{P}_{ijkl}^{\sigma} + (\mathbf{P}_{ijkl}^{\sigma})^{-1} \right] \end{aligned} \quad (3.17)$$

und erhält unter Verwendung der Permutationsoperatoren die Form

$$\mathcal{H}_{\text{ex}} = - \sum_{v=1}^3 \left[\frac{J_v}{2} \sum_{i<j} \sigma_i \cdot \sigma_j \right] - K_{\text{p}} \sum_{i<j<k<l} \frac{G_{ijkl}}{4} - K_{\text{f}} \sum_{i<j<k<l} \frac{G_{ijkl}}{4} \quad (3.18)$$

wobei

$$J_1 = J_{\text{nn}} + 3(-2J_t + K_{\text{p}} + K_{\text{f}}) \quad (3.19a)$$

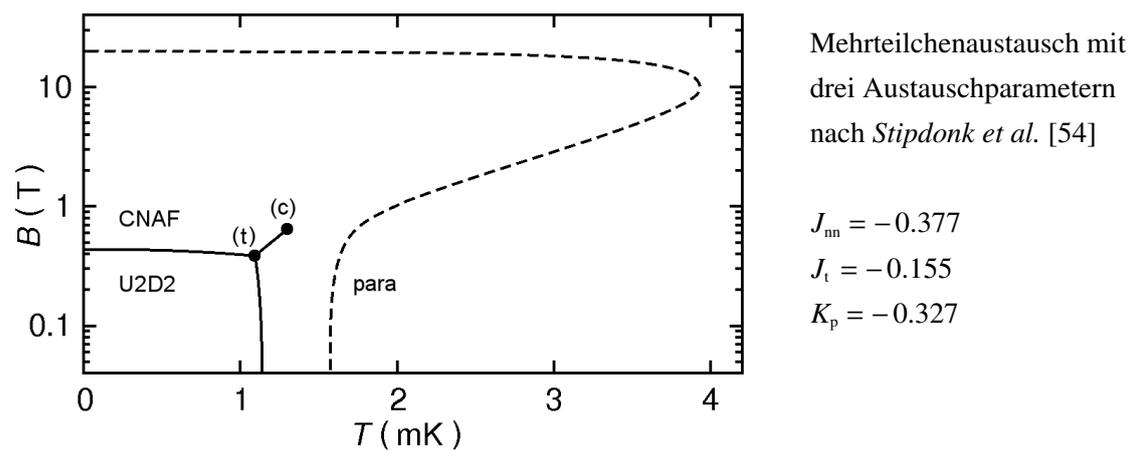
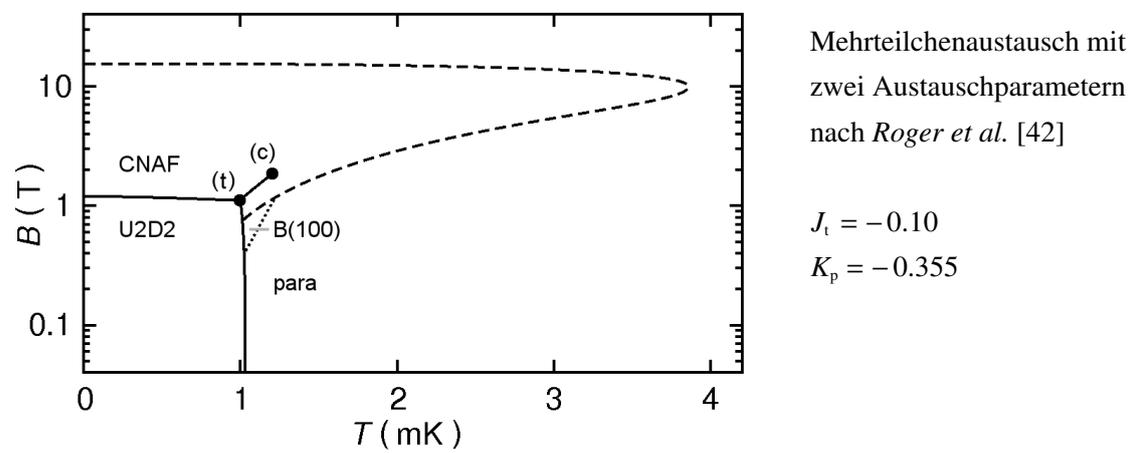
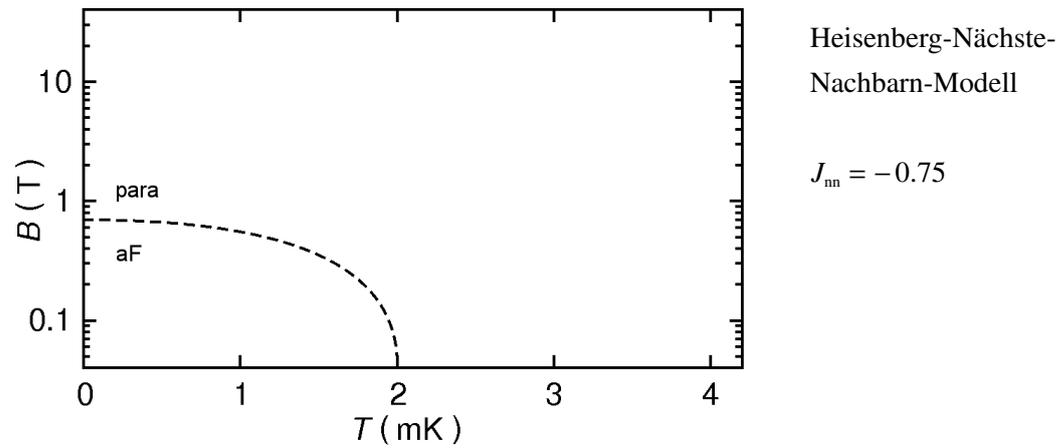
$$J_2 = 2(-2J_t + K_{\text{f}}) + K_{\text{p}} \quad (3.19b)$$

$$J_3 = K_{\text{p}}/2. \quad (3.19c)$$

gewählt wurde.

Die Austauschparameter stehen letztlich für Platztausch-Raten bei den verschiedenen Prozessen. Als solche sind sie im Prinzip mit Hilfe der Schrödinger-Gleichung bestimmbar, durch die große Anzahl an Atomen ist diese Ansatz jedoch nicht durchführbar. Unter Anwendung von Monte Carlo-Methoden ([53]) ist jedoch eine ab-initio-Berechnung des Phasendiagramms möglich. In Tabelle 3.5 werden verschiedene Ansätze gegenübergestellt.

Wie sich herausstellt, wird das experimentelle Phasendiagramm aber in keinem Fall vollständig korrekt wiedergegeben. Der Phasenübergang zwischen Nieder- und Hochfeldphase liegt in den Berechnungen von *Roger et al.* [42] um mehr als das doppelte zu hoch, die zusätzliche B(100)-Phase konnte experimentell nicht bestätigt werden. Die Ergebnisse von *Stipdonk et al.* [54] geben die Niederfeldphase besser wieder, deuten jedoch auch für niedrige Magnetfelder einen Übergang zweiter Ordnung im Bereich von 1.5 mK an. Beide Phasendiagramme enthalten außerdem einen Tripelpunkt bzw. einen kritischen Punkt. Umso wichtiger bleibt in Anbetracht dessen also die Erweiterung der experimentellen Datenbasis.



Tab. 3.5: Das theoretische Phasendiagramm von festem ^3He , basierend auf unterschiedlichen Modellen. Die durchgezogenen Linien kennzeichnen Phasenübergänge erster Ordnung, Übergänge zweiter Ordnung sind gestrichelt dargestellt. **(c)** und **(t)** bezeichnen jeweils einen kritischen Punkt bzw. Tripelpunkt.

3.2 Kernspinresonanz

Kernspinresonanz („Nuclear Magnetic Resonance“) und damit verbundene Methoden beruhen auf der Dynamik der einzelnen Kernspins einer Probe im Magnetfeld. Im Rahmen dieser Arbeit wurden sowohl gepulste NMR (Abschnitt 5.4.1) als auch Spinechomessungen (Abschnitt 5.4.2) eingesetzt, um die Kernspinstruktur von festem ^3He zu untersuchen. Ausgehend von den drei Bloch-Gleichungen mit den charakteristischen Parametern τ_1 und τ_2 sowie τ_2^* wird im Folgenden der mathematische Hintergrund eingeführt.

3.2.1 Die Bloch-Gleichungen

Die magnetischen Momente der Kernspins in einer Probe bilden zusammen eine makroskopische Magnetisierung \mathbf{M} . Deren zeitliche Entwicklung im Magnetfeld $\mathbf{B} = \mu \cdot \mathbf{H}$ wird beschrieben durch die drei Bloch-Gleichungen

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma (\mathbf{M} \times \mathbf{H})_x - \frac{M_x}{\tau_2} \quad (3.20a)$$

$$\frac{dM_y}{dt} = \gamma (\mathbf{M} \times \mathbf{H})_y - \frac{M_y}{\tau_2} \quad (3.20b)$$

$$\frac{dM_z}{dt} = \gamma (\mathbf{M} \times \mathbf{H})_z + \frac{M_0 - M_z}{\tau_1} \quad (3.20c)$$

mit den beiden Zeitkonstanten τ_1 und τ_2 sowie dem gyromagnetischen Verhältnis γ . M_0 steht für die Magnetisierung im thermodynamischen Gleichgewicht ([47]).

Für ein Messfeld

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} H_x(t) \\ H_y(t) \\ H_0 \end{pmatrix}$$

vereinfacht sich die Beschreibung durch Transformation in ein mit der Frequenz

$$\omega_0 = \gamma H_0$$

um die z-Achse rotierendes Bezugssystem. Es folgen die Ausdrücke

$$\frac{dM'_x}{dt} = -\gamma H_y M_z - \frac{M_x}{\tau_2} \quad (3.21a)$$

$$\frac{dM'_y}{dt} = \gamma H_x M_z - \frac{M_y}{\tau_2} \quad (3.21b)$$

$$\frac{dM'_z}{dt} = \gamma (H_y M_x - H_x M_y) + \frac{M_0 - M_z}{\tau_1}. \quad (3.21c)$$

für die Bloch-Gleichungen.

3.2.2 Freier Induktionszerfall

Bei einem homogenen Messfeld

$$\mathbf{H} = (0, 0, H_0)$$

erhält man im rotierenden Bezugssystem

$$\frac{dM'_x}{dt} = -\frac{M_x}{\tau_2} \quad (3.22a)$$

$$\frac{dM'_y}{dt} = -\frac{M_y}{\tau_2} \quad (3.22b)$$

$$\frac{dM'_z}{dt} = +\frac{M_0 - M_z}{\tau_1}. \quad (3.22c)$$

Eine anfänglichen Magnetisierung

$$\mathbf{M}(0) = \begin{pmatrix} 0 \\ M_{\perp} \\ M_{\parallel} \end{pmatrix}$$

führt also auf die Lösung

$$M'_x(t) = 0 \quad (3.23a)$$

$$M'_y(t) = M_{\perp} e^{-t/\tau_2} \quad (3.23b)$$

$$M'_z(t) = M_0 - (M_0 - M_{\parallel}) e^{-t/\tau_1}. \quad (3.23c)$$

Die Komponente M_{\parallel} relaxiert mit τ_1 , M_{\perp} zerfällt exponentiell mit τ_2 . Man bezeichnet daher τ_1 als „longitudinale“ und τ_2 als „transversale“ Relaxationszeit. Zurück im Laborsystem bedeutet

$$M_x(t) = M_{\perp} e^{-t/\tau_2} \sin(\omega_0 t) \quad (3.24a)$$

$$M_y(t) = M_{\perp} e^{-t/\tau_2} \cos(\omega_0 t) \quad (3.24b)$$

$$M_z(t) = M_0 - (M_0 - M_{\parallel}) e^{-t/\tau_1} \quad (3.24c)$$

eine Präzession um die z-Achse mit der Larmorfrequenz ω_0 . Abbildung 3.2 veranschaulicht den Prozess, der als „freier Induktionszerfall“ („Free Induction Decay“, FID) bezeichnet wird.

Der Wert von τ_1 wird bestimmt durch die Spin-Gitter-Wechselwirkung, τ_2 im Wesentlichen durch die Wechselwirkung der Kernspins untereinander. Einzelne Kernspins präzedieren dabei zunächst in Phase. Ist das Messfeld H_0 inhomogen, führt dies zu einer ortsabhängigen Larmor-Frequenz und damit vorzeitig zum Verschwinden der makroskopischen Magnetisierung in der xy-Ebene. Man beobachtet daher beim freien Induktionszerfall im allgemeinen eine effektive transversale Relaxationszeit τ_2^* deutlich kleiner als τ_2 . Spinechomessungen (Abschnitt 3.2.4) bieten aber Zugriff auf den eigentlichen Wert von τ_2 .

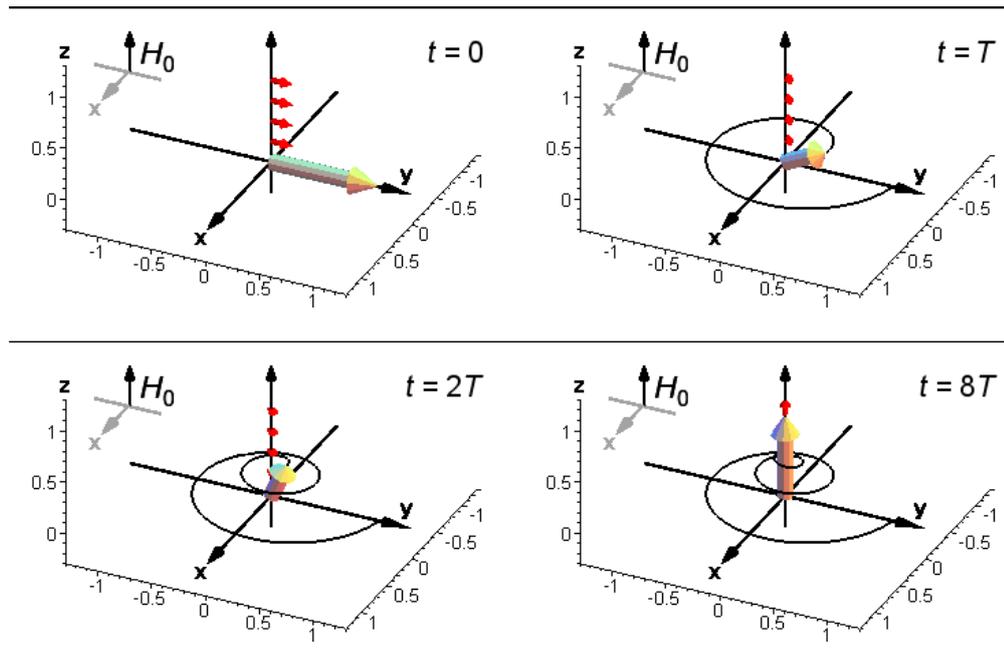


Abb. 3.2: Freier Induktionszerfall für $\tau_1 = 5T$ und $\tau_2 = T$. Das Verhältnis τ_1/τ_2 ist vergleichbar mit den gemessenen Werten in festem ^3He (vgl. Abschnitt 6). Die kleinen Pfeile stehen für einzelne Kernspins, der große für die Magnetisierung der Probe.

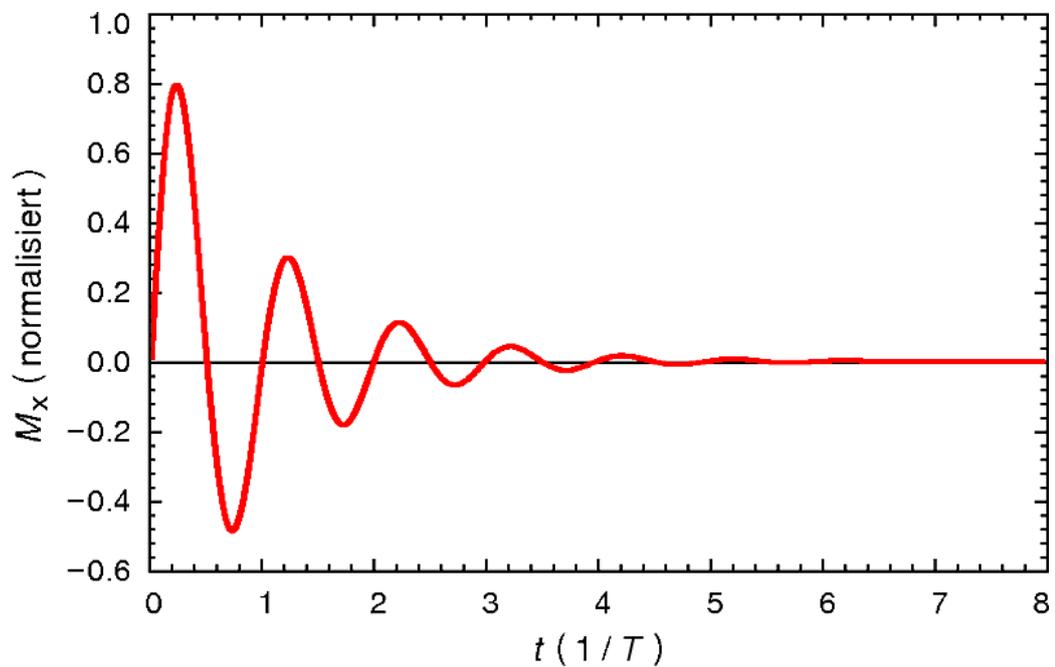


Abb. 3.3: Transversale Magnetisierung unter den Bedingungen von Abbildung 3.2. Der Verlauf entspricht einem von der NMR-Spule aufgenommenen rf-Signal.

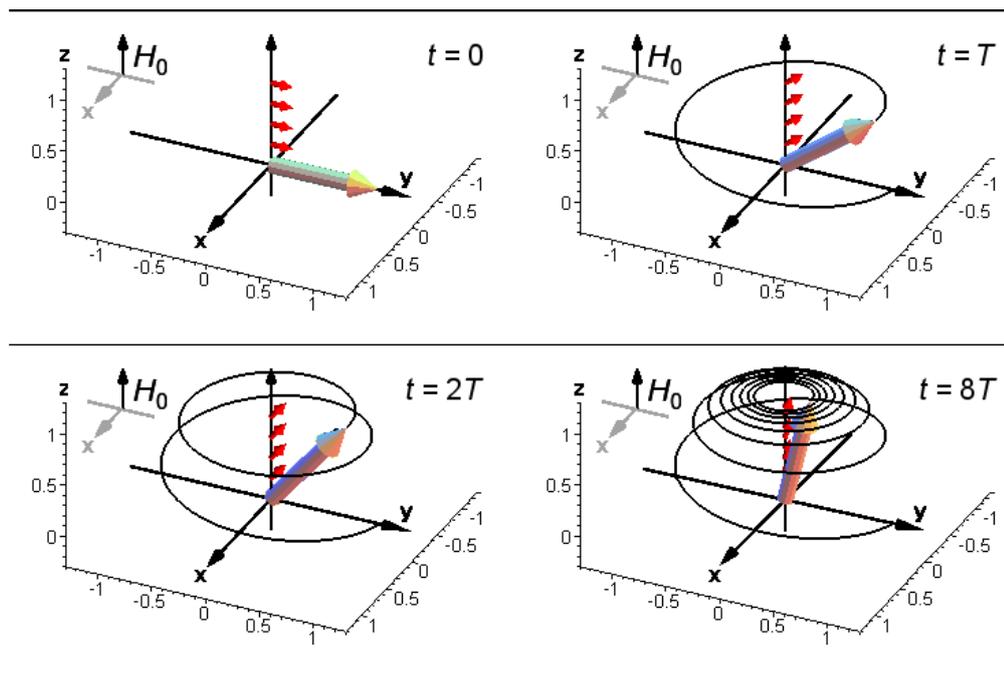


Abb. 3.4: Freier Induktionszerfall für $\tau_1 = T$ und $\tau_2 = 5T$. Die kleinen Pfeile stehen für einzelne Kernspins, der große für die makroskopische Magnetisierung der Probe. Die Bilder basieren auf einer Modellrechnung mit Maple.

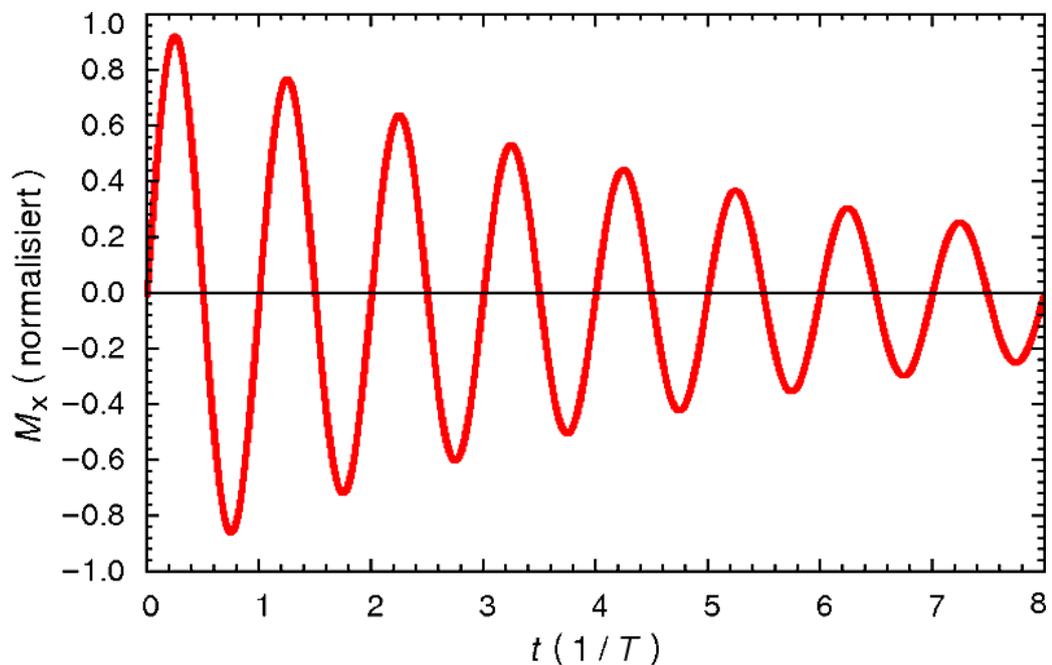


Abb. 3.5: Transversale Magnetisierung unter den Bedingungen von Abbildung 3.4. Der Verlauf entspricht einem von der NMR-Spule aufgenommenen rf-Signal.

3.2.3 Kernspinresonanz

Der Induktionszerfall kann durch eine Spule senkrecht zum Messfeld nachgewiesen werden. Die makroskopische Magnetisierung oszilliert entlang deren Achse und induziert ein entsprechendes Signal. Um die Magnetisierung zuvor aus der Gleichgewichtslage zu bringen, kann umgekehrt ein rf-Puls an die Spule gesendet werden.

Für die Dauer des Pulses erhält man ein Magnetfeld

$$\mathbf{H}^* = \begin{pmatrix} H_1^* \cos(\omega t) \\ 0 \\ H_0 \end{pmatrix}.$$

Für $\omega \rightarrow \omega_0$ lässt sich zeigen, dass bei der Lösung der Bloch-Gleichungen äquivalent zu \mathbf{H}^* ein rotierendes Feld

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} H_1 \cos(\omega t) \\ -H_1 \sin(\omega t) \\ H_0 \end{pmatrix}$$

angesetzt werden kann [47]. Im rotierenden Bezugssystem folgt mit

$$\frac{dM'_x}{dt} = 0 \quad (3.25a)$$

$$\frac{dM'_y}{dt} = \gamma H_1 M_z \quad (3.25b)$$

$$\frac{dM'_z}{dt} = -\gamma H_1 M_y \quad (3.25c)$$

für $t \ll \tau_1, \tau_2$ die Lösung

$$M'_x(t) = 0 \quad (3.26a)$$

$$M'_y(t) = M_0 \cos(\gamma H_1 t) \quad (3.26b)$$

$$M'_z(t) = M_0 \sin(\gamma H_1 t). \quad (3.26c)$$

Die Magnetisierung dreht sich in der y-z-Ebene je nach Dauer des rf-Pulses um einen Winkel $\theta = \gamma H_1 t$. Bezeichnungen wie „90°-Puls“ oder „180°-Puls“ sind entsprechend gewählt. Über eine Variation der Pulslänge lässt sich damit aus der Amplitude des freien Induktionszerfalls auch der Tippwinkel einer konkreten Messung bestimmen. In der Praxis stören jedoch oft die Größe der Relaxationszeiten und insbesondere τ_2^* das lineare Verhalten zwischen Tippwinkel und Pulslänge. Liegt τ_1 in der Größenordnung der Pulslänge, so ist die Auslenkung der Magnetisierung auf einen bestimmten Winkel begrenzt. Bei kleinen Werten von τ_2 geht die Phasenkorrelation zwischen den einzelnen Spins bereits während dem Puls verloren und ein freier Induktionszerfall kann nicht mehr beobachtet werden (Abbildungen 3.6 bis 3.9).

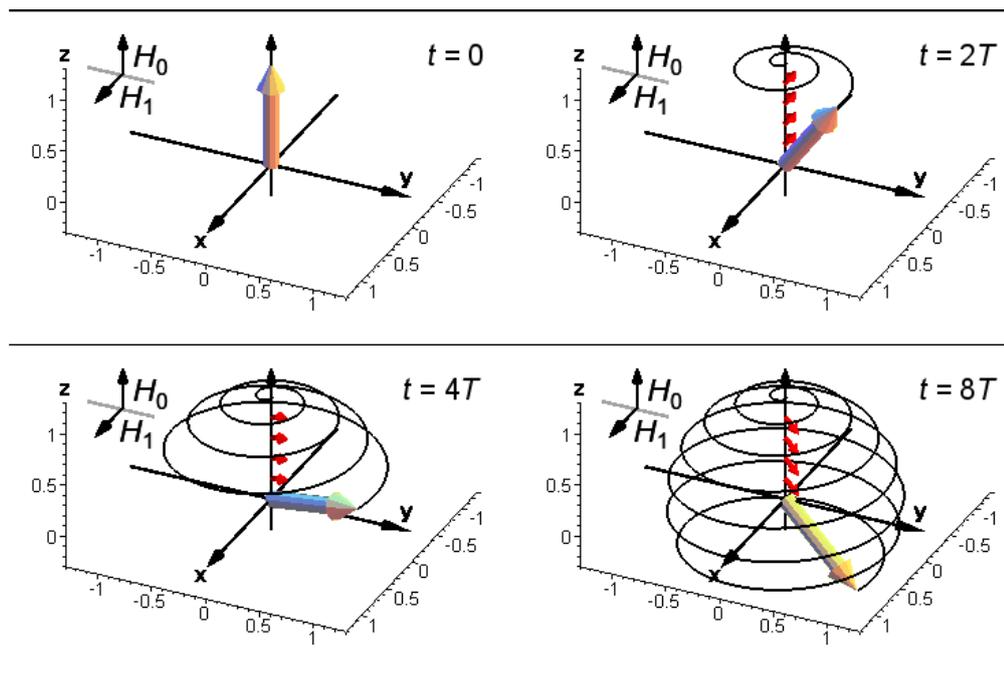


Abb. 3.6: Ausrichtung der Magnetisierung im Verlauf eines NMR-Pulses mit $H_1 = 0,05 H_0$ für $\tau_1 = \tau_2 = \infty$ in einem homogenen Messfeld H_0 . Im rotierenden Bezugssystem dreht sich die Magnetisierung kontinuierlich in der y-z-Ebene.

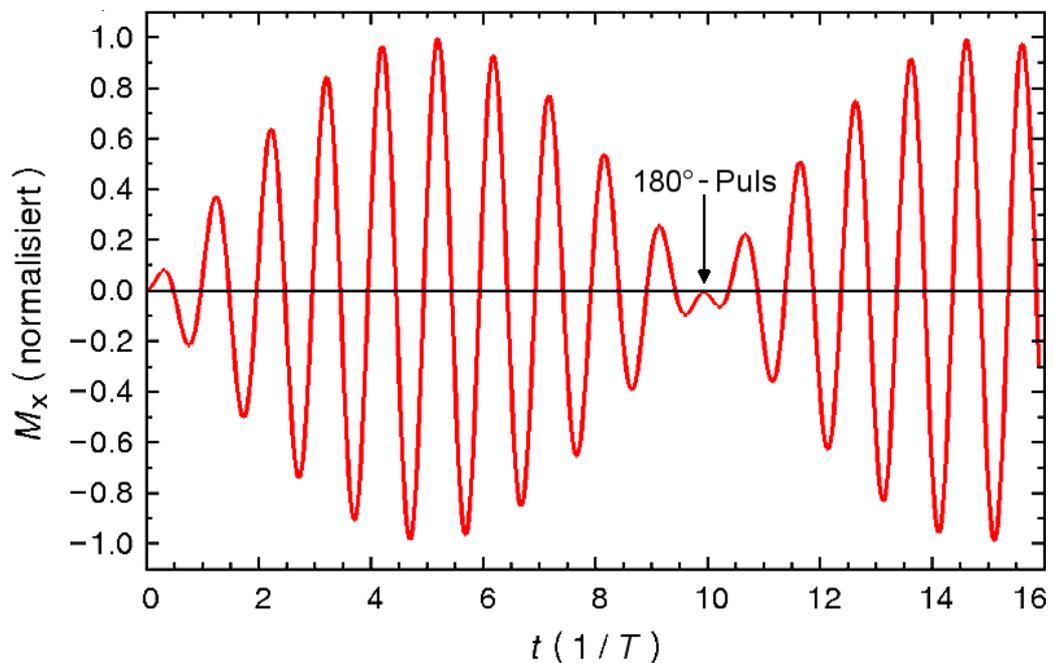


Abb. 3.7: Oszillation der transversalen Magnetisierung im Verlauf eines NMR-Pulses unter den Bedingungen aus Abbildung 3.6 ($H_1 = 0,05 H_0$, $\tau_1 = \tau_2 = \infty$).

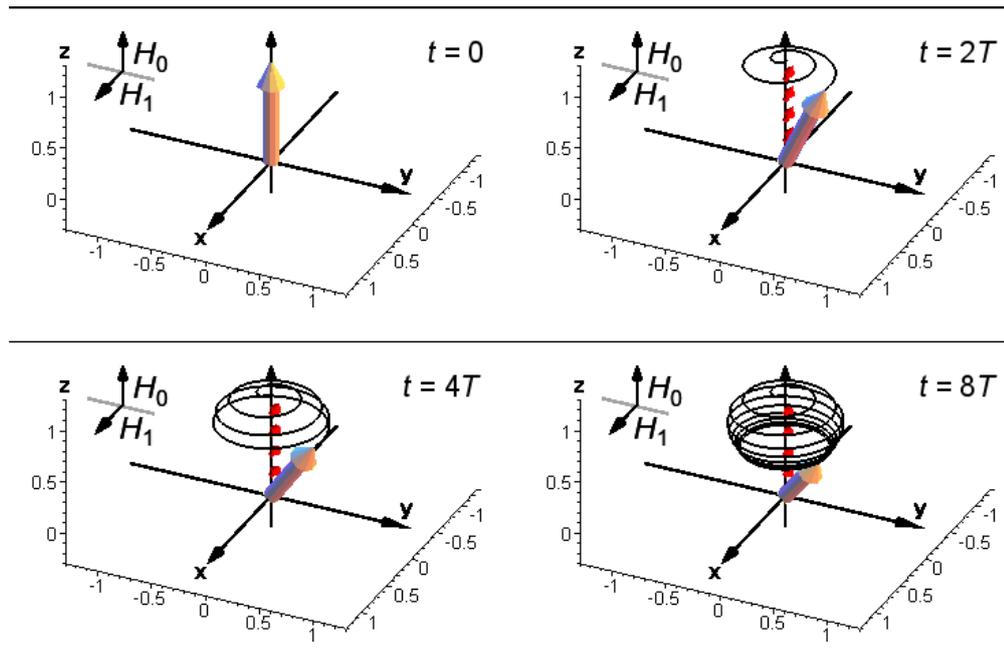


Abb. 3.8: Ausrichtung der Magnetisierung im Verlauf eines NMR-Pulses mit $H_1 = 0,05 H_0$ für $\tau_1 = 5T$ und $\tau_2 = T$. Im rotierenden Bezugssystem stellt sich in diesem Fall mit der Zeit ein stationärer Zustand ein.

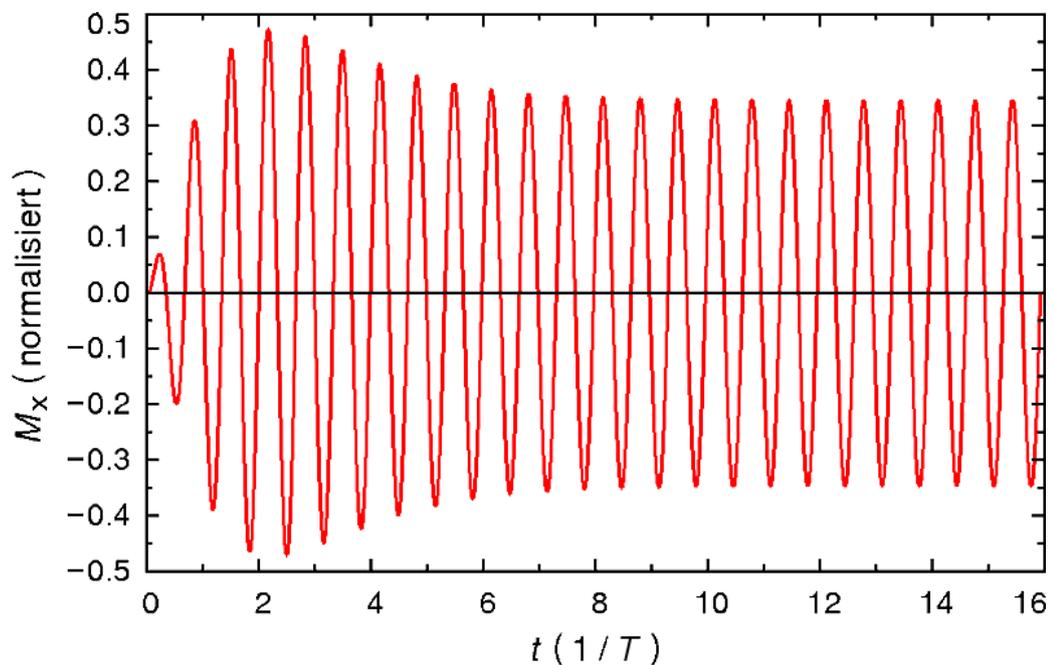


Abb. 3.9: Oszillation der transversalen Magnetisierung unter dem Einfluss eines NMR-Pulses bei den Bedingungen aus Abbildung 3.8 ($H_1 = 0,05 H_0$, $\tau_1 = 5T$ und $\tau_2 = T$).

3.2.4 Spinechos

Ein inhomogenes Messfeld führt zu einer ortsabhängigen Larmorfrequenz. Man beobachtet daher in der Praxis an Stelle von τ_2 eine effektive Relaxationszeit τ_2^* und misst:

$$M_{xy}(t) = \sqrt{M_{xy}^2(t) + M_{xy}^2(t)} = M_{\perp} e^{-t/\tau_2^*} \quad (3.27)$$

Ein vorübergehender Verlust der Phasenkorrelation der Spins lässt sich aber durch ein geeignetes Vorgehen ausgleichen. Typischerweise wählt man eine $\pi/2$ - π -Pulsfolge: Die Spins werden um 90° ausgelenkt und präzedieren in der xy -Ebene. Selbst für $\tau_2 = \infty$ verschwindet die makroskopische Magnetisierung $M_{xy}(t)$ in der Ebene zunächst exponentiell mit τ_2^* . Ein π -Puls nach einer Zeit Δt invertiert die y -Komponente jedes einzelnen Spins. Zunächst schneller präzedierende Spins liegen jetzt zurück. Wiederum nach Δt ergibt sich dann:

$$M_{xy}(2\Delta t) = M_{\perp} e^{-2\Delta t/\tau_2} \quad (3.28)$$

Die Magnetisierung M_{\perp} induziert wieder ein entsprechendes Signal, dessen Amplitude Zugriff auf den eigentlichen Wert von τ_2 bietet (vgl. auch Abschnitt 5.4.2).

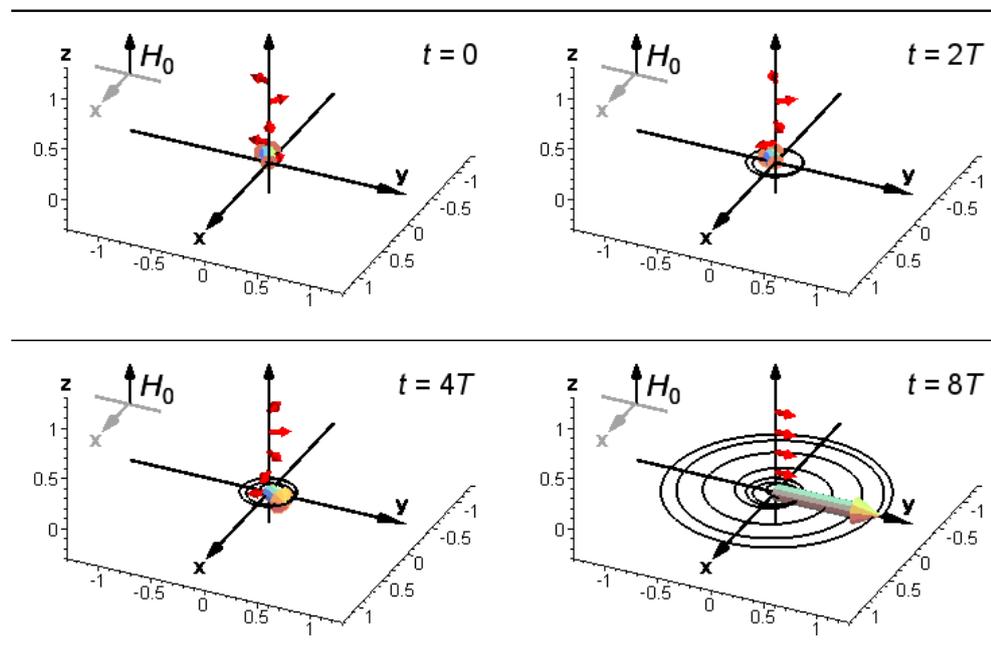


Abb. 3.10: Ausrichtung der Magnetisierung im Verlauf eines Spinechos bei $H_1 = 0,05 H_0$ wobei $\tau_1 = \tau_2 = \infty$ in einem Feldgradienten von 20 % über die Länge der Probe. Für die Modellrechnung wurde ein infinitesimal kurzer $\pi/2$ -Puls bei $t = -8T$ in Verbindung mit einem π -Puls bei $t = 0$ angesetzt.

3.3 Adiabatische Kernentmagnetisierung

Adiabatische Kernentmagnetisierung ist nach wie vor das einzige Mittel, um größere Festkörper in den Bereich von 1 mK und darunter zu kühlen. Die magnetische Kühlung beruht dabei auf dem Zusammenhang zwischen der Ordnung von magnetischen Momenten J mit der Temperatur gegenüber der ordnenden Wirkung eines externen Magnetfeldes B .

3.3.1 Kühlung durch adiabatische Entmagnetisierung

Bei hoher Temperatur ist die thermische Energie $k_B T$ sehr viel größer als die Energie $\epsilon_m = \mu B$ im Magnetfeld und magnetische Momente sind ungeordnet. Man erhält die molare Entropie

$$S_n = k_B \ln(\Omega) = k_B \ln((2J+1)^{N_A}) = R \ln(2J+1) \quad (3.29)$$

und damit analog zu Gleichung 3.1 einen konstanten Beitrag zur Entropie $S(B, T)$ des Systems. Bei sinkender Temperatur wird $k_B T$ vergleichbar mit ϵ_m , die magnetischen Momente beginnen zu ordnen und die Entropie sinkt. Durch ein stärkeres Magnetfeld wird die Ordnungstemperatur zu höheren Temperaturen verschoben. Abbildung 3.11 veranschaulicht die Situation schematisch für zwei Felder $B_1 > B_2$.

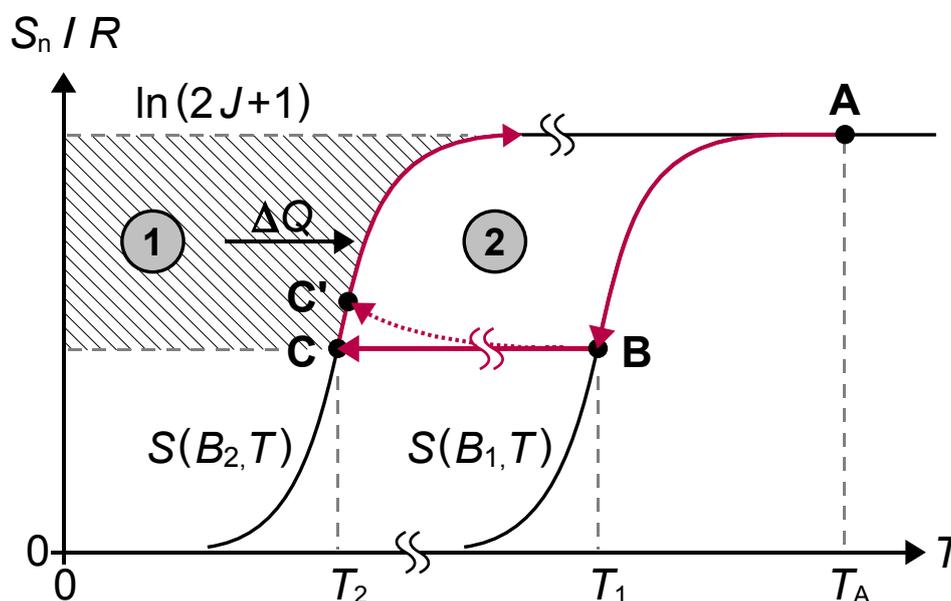


Abb. 3.11: Schematisches Entropiediagramm zur adiabatischen Entmagnetisierung.

- A → B** : Vorkühlung der Kernstufe bei $B = B_1$,
- B → C** : Adiabatische Entmagnetisierung von $B = B_1$ nach $B = B_2$,
- B → C'** : Reale Entmagnetisierung von $B = B_1$ nach $B = B_2$,
- C → A** : Messung bei $B = B_2$ unter Zuführung der Wärme ΔQ .

Zur Vorbereitung einer Messung bei $T = T_2$ wird zunächst ein hohes Magnetfeld $B = B_1$ an die Kernstufe angelegt (**A**). Diese wird dann bei konstantem Feld entlang der entsprechenden Temperatur-Entropie-Kurve auf die Temperatur T_1 vorgekühlt (**A** \rightarrow **B**). Für die dabei abgeführte Wärme $\Delta Q'$ gilt unter Verwendung der spezifischen Wärmekapazität $C(B_1, T)$

$$\Delta Q' = \int_{T_1}^{T_A} C(B_1, T) dT = \int_{T_1}^{T_A} T \frac{\partial S(B_1, T)}{\partial T} dT \quad (3.30)$$

und partielle Integration liefert

$$\dots = T_A \cdot S(B_1, T_A) - T_1 \cdot S(B_1, T_1) - \int_{T_1}^{T_A} S(B_1, T) dT \quad (3.31)$$

entsprechend der Fläche ① + ② im Entropie-Diagramm. Im zweiten Schritt wird die Kernstufe thermisch entkoppelt und das Magnetfeld adiabatisch auf $B = B_2$ gesenkt (**B** \rightarrow **C**). Vernachlässigt man die Wechselwirkung der magnetischen Momente untereinander, ergibt sich die Entropie als eine Funktion von B/T (vgl. *Lounasmaa* [25]). Für die adiabatische Entmagnetisierung gilt damit aufgrund der konstanten Entropie ebenfalls

$$\frac{B_1}{T_1} = \frac{B_2}{T_2} \quad \text{oder allgemein} \quad \frac{B}{T} = \text{const.} \quad (3.32)$$

Bei tiefen Temperaturen ist 3.32 durch die ordnende Wechselwirkung der magnetischen Momente nicht mehr anwendbar. Mit einem internen Feld b gilt dann genauer

$$\frac{\sqrt{B_1^2 + b^2}}{T_1} = \frac{\sqrt{B_2^2 + b^2}}{T_2} \quad (3.33)$$

und für hohe Felder B_1 erhält man:

$$\frac{B_1}{T_1} = \frac{\sqrt{B^2 + b^2}}{T} = \text{const.} \quad (3.34)$$

In der Realität ist der Prozess nie vollständig adiabatisch. Das sich ändernde Magnetfeld erzeugt Wirbelströme und trägt während der Entmagnetisierung selbst zum Wärmeleck \dot{Q} bei. Aufgrund dieser Verluste erreicht man an Stelle von (**C**) nur einen Punkt (**C'**) mit entsprechend höherer Temperatur (gestrichelter Verlauf). Während der Messung erwärmt sich die Kernstufe entlang der Temperatur-Entropie-Kurve bei $B = B_2$ (**C** \rightarrow **A**). Bis das System zu T_A zurück kehrt, kann analog zu Gleichung 3.31 die der schraffierten Fläche ① entsprechende Wärme

$$\Delta Q = T_A \cdot S(B_2, T_A) - T_2 \cdot S(B_2, T_2) - \int_{T_2}^{T_A} S(B_2, T) dT = \int_{T_2}^{T_A} C(B_2, T) dT \quad (3.35)$$

zugeführt werden.

3.3.2 Elektron-Kern-Kopplung

Im Fall der adiabatischen Kernentmagnetisierung gelten diese Gleichungen zunächst einmal nur für die Temperatur T_n der Kernspins im Kernstufenmaterial. Um eine an die Kernstufe gekoppelte Probe zu kühlen, ist aber die Temperatur T_e der Elektronen entscheidend.

$$\dot{Q}_{ne}/n = C_e \dot{T}_e = -C_n \dot{T}_n \quad (3.36)$$

beschreibt einen entsprechenden Wärmeübertrag. C_n und C_e bezeichnen die spezifische Wärme von Kernspins und Elektronen, n ist die Stoffmenge. Mit dem Korringa-Gesetz 1.6 gilt

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{1}{T_n} \right) = -\frac{T_e}{\kappa} \left(\frac{1}{T_n} - \frac{1}{T_e} \right) \quad \text{bzw.} \quad \dot{T}_n = \frac{T_n(T_e - T_n)}{\kappa} \quad (3.37)$$

und Gleichung 3.36 liefert entsprechend

$$\dot{T}_e = -\frac{C_n}{C_e} \left(\frac{T_n(T_e - T_n)}{\kappa} \right) \quad (3.38)$$

für die Temperatur der Elektronen. Die Differenz

$$\dot{T}_n - \dot{T}_e = \left(\frac{C_n + C_e}{C_e} \right) \left(\frac{T_n(T_e - T_n)}{\kappa} \right) \quad (3.39)$$

verschwindet daher mit einer effektiven Relaxationszeit

$$\tau_{\text{eff}} = \tau_1 \frac{C_e}{C_n + C_e} \approx \tau_1 \frac{C_e}{C_n}. \quad (3.40)$$

Im allgemeinen ist die spezifische Wärmekapazität der Elektronen aber erheblich kleiner als die spezifische Wärmekapazität der Kernspins und

$$C_e \sim T \quad \text{bzw.} \quad C_n \sim B^2/T^2 \quad (3.41)$$

erlaubt die durchgeführte Näherung insbesondere für tiefe Temperaturen. Aus dem selben Grund ist τ_{eff} deutlich kürzer als die Spin-Gitter-Relaxationszeit τ_1 . Im Ergebnis bleibt die Temperatur der Kernspins nahezu unbeeinflusst und die der Elektronen folgt innerhalb kurzer Zeit.

Neben dem vorliegenden Wärmeleck \dot{Q} ist die spezifische Wärmekapazität der Kernspins damit die zweite kritische Größe in Bezug auf die Länge der zur Verfügung stehenden Messzeit. Auch dieser Zusammenhang wird in Gleichung 3.35 deutlich: Der zugeführten Wärme ΔQ lässt sich eine Fläche unter der $C(B, T)$ -Kurve zuordnen, und eine entsprechende Erwärmung der Kernstufe ist die Folge. Abbildung 3.12 zeigt die die Wärmekapazität von PrNi_5 nach *Kubota et al.* [55], die Abhängigkeit der Entropie vom Magnetfeld nach Daten von *Folle et al.* ([55]) präsentiert Abbildung 3.13. Auf diesen Datensätzen basiert auch die Interpolation der Thermometrie-Daten über numerischen Berechnungen der Aufwärmkurve mit TSim (siehe Anhang A).

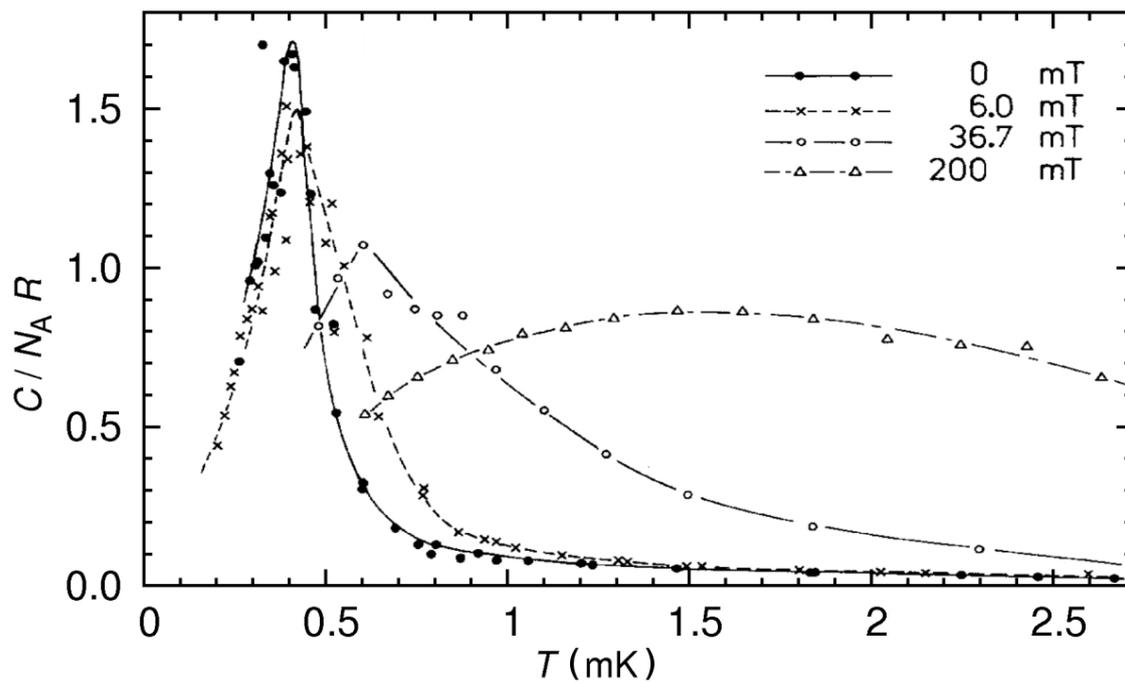


Abb. 3.12: Die spezifische Wärmekapazität von PrNi_5 nach *Kubota et al.* [55]. Das scharfe Maximum der Kurven verdeutlicht den Übergang zum kenspingeordneten Bereich und bestimmt die kühlechnische Grenze des Materials. Die verschiedenen Kurven zeigen die starke Abhängigkeit von $C(B, T)$ zum Magnetfeld.

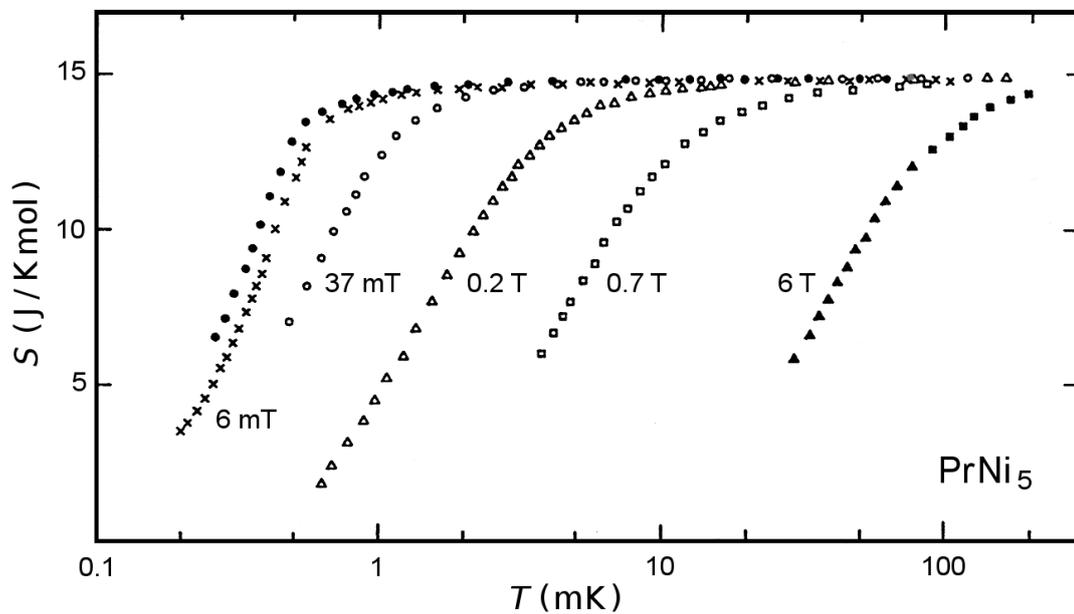


Abb. 3.13: Die Entropie von PrNi_5 in Abhängigkeit von der Temperatur nach *Folle et al.* [55]. Gleichung 3.35 verdeutlicht den Zusammenhang mit der spezifischen Wärmekapazität in Abbildung 3.12.

Kapitel 4

Experimenteller Aufbau

Mit einem Blick auf das Kühlsystem sollen zunächst die experimentellen Rahmenbedingungen abgesteckt werden. Bei der Untersuchung des festen ^3He kamen unterschiedliche Druckzellen zum Einsatz, im Mittelpunkt stand aber die Konstruktion einer modularen NMR-Messzelle, deren Design im Folgenden ausführlich erläutert wird. Um Spinechomessungen möglich zu machen, war ein Neuaufbau des NMR-Messstandes notwendig. Für zusätzliche Magnetisierungsmessungen wurde die SQUID-Messzelle verwendet, die bereits im Zusammenhang mit der Diplomarbeit [7] angefertigt worden war und daher nur kurz beschrieben ist.

4.1 Das Kühlsystem

Um die ^3He -Druckzellen auf eine Temperatur im mK-Bereich zu kühlen, wurde die „Bayerische Millimühle 2“ („BMM 2“) am Walther-Meissner-Institut in Garching eingesetzt (Abbildung 4.1). Es handelt sich um einen Mischkühler mit einer Kernstufe zur adiabatischen Entmagnetisierung von 0,9 mol PrNi_5 . Die thermischen Bereiche des Kryostaten sind in Tabelle 4.1 aufgeführt. Ein supraleitender Magnet liefert das Feld für die Kernstufe (max. 6 T), ein weiterer (max. 8 T) wurde für das Messfeld der NMR-Druckzelle eingesetzt. Für die Magnetisierungsmessungen war ein geschirmtes SQUID-Magnetometer mit einer separaten Feldspule im Einsatz.

Stufe	Temperatur	Messzeit
Kalte Platte	1 K	Dauerbetrieb
Still (Destillationskammer)	0,7 K	Dauerbetrieb
Zwischenwärmetauscher	0,02 K	Dauerbetrieb
Mischkammer	0,006 K	Dauerbetrieb
PrNi_5 -Kernstufe	0,0005 K	≈ 10 Tage
Cu-Kernstufe (nicht montiert)	0,00005 K	≈ 10 Stunden

Tab. 4.1: Thermische Bereiche des Kryostaten. Der Mischkühler bietet etwa 6 mK, die PrNi_5 -Kernstufe bis zu 10 Tage unterhalb von 1 mK.

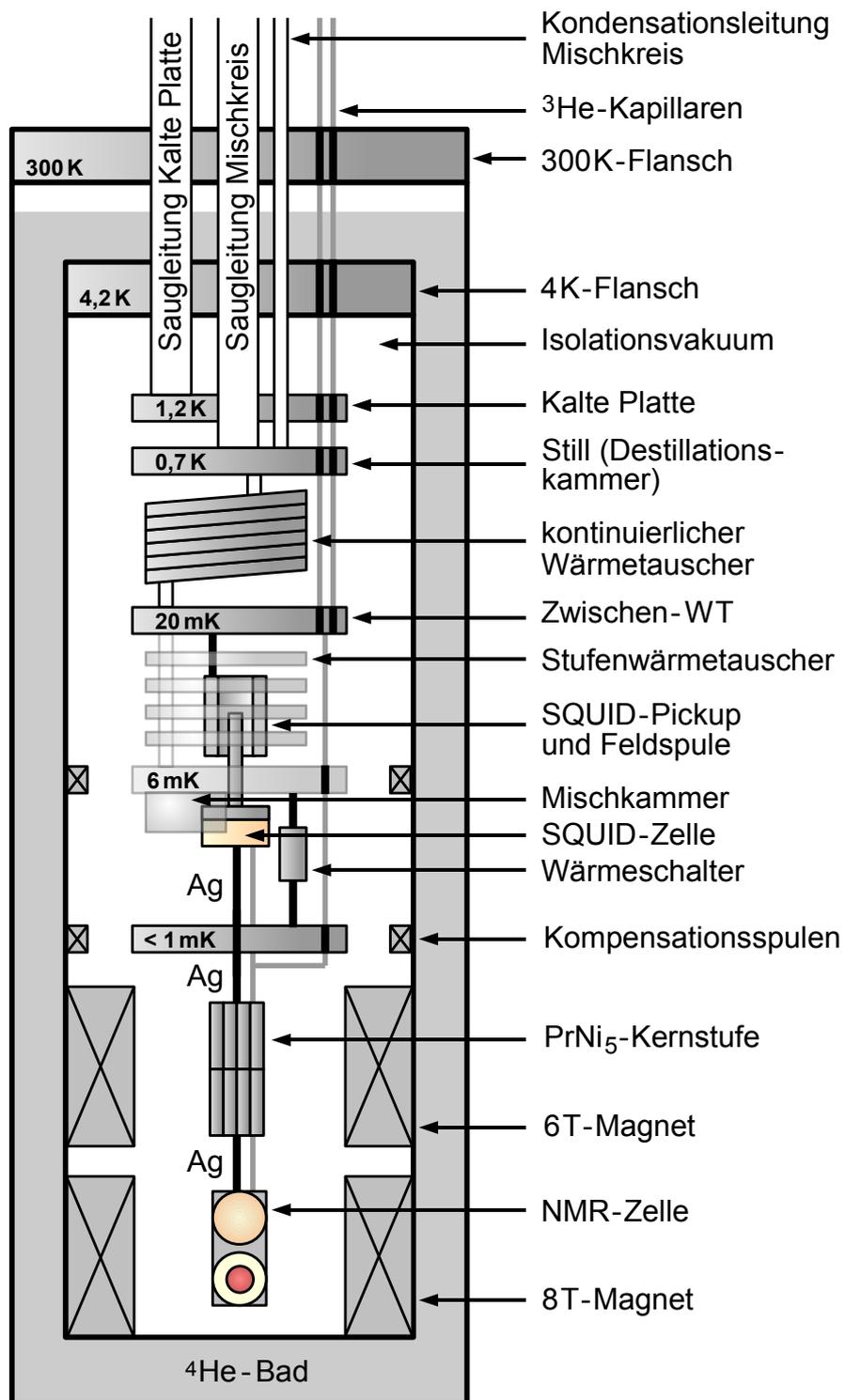


Abb. 4.1: Schematische Darstellung der „Bayerischen Millimühle 2“. Die Messleitungen (zur besseren Übersicht nicht dargestellt) sind auf jedem Temperatur-Niveau thermisch abgefangen. Der Mischkühler erreicht etwa 6 mK, die PrNi₅-Kernstufe ermöglicht Messzeiten von bis zu 10 Tagen unterhalb von 1 mK.

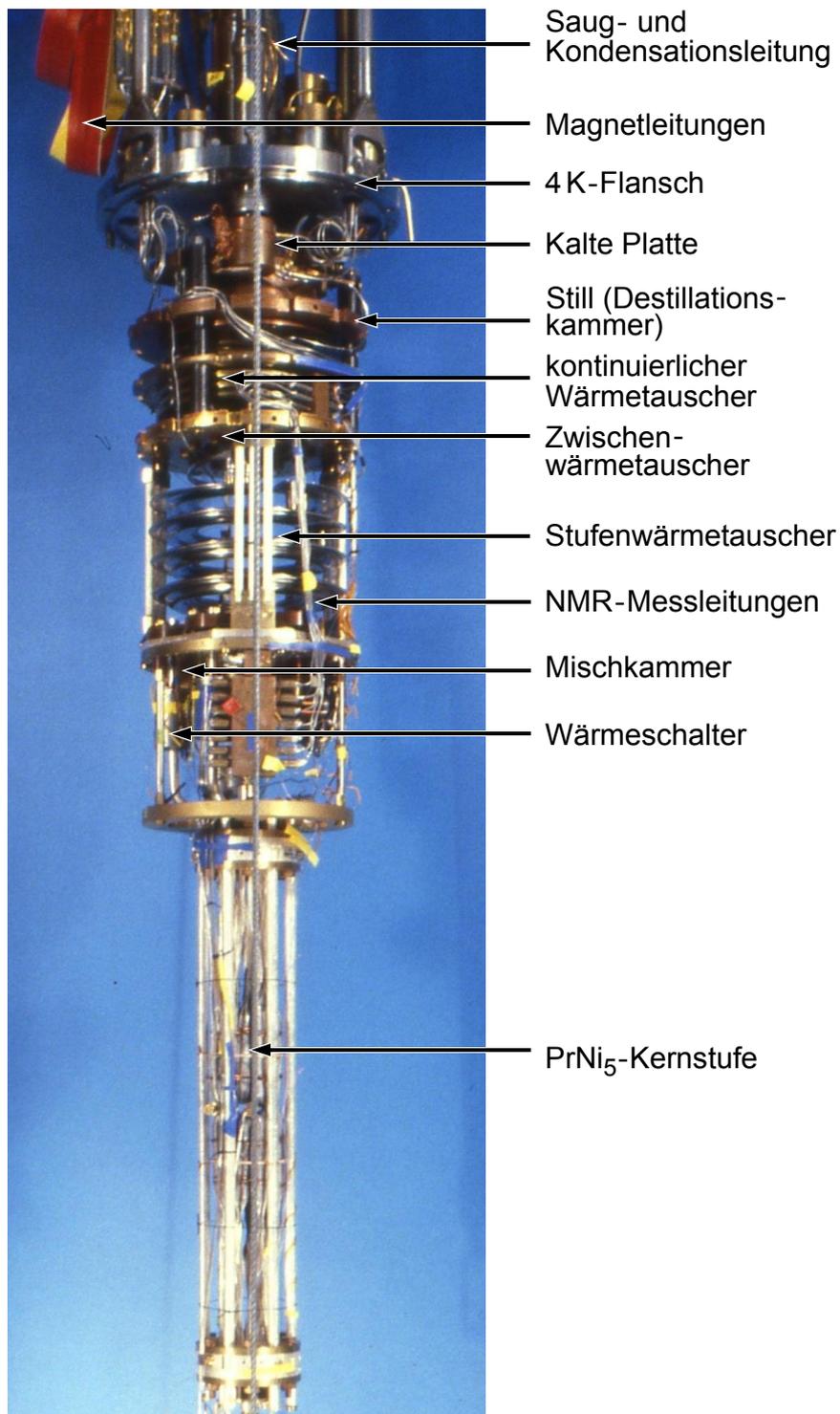


Abb. 4.2: Die „Bayerische Millimühle 2“ ohne Schilde und Magnete: Oben sind der 4 K-Flansch und die Magnetleitungen (bunt) zu erkennen, darunter die „Kalte Platte“ und die Wärmetauscher des Mischkühlers, den untersten Teil bildet die PrNi₅-Kernstufe (nächste Seite).

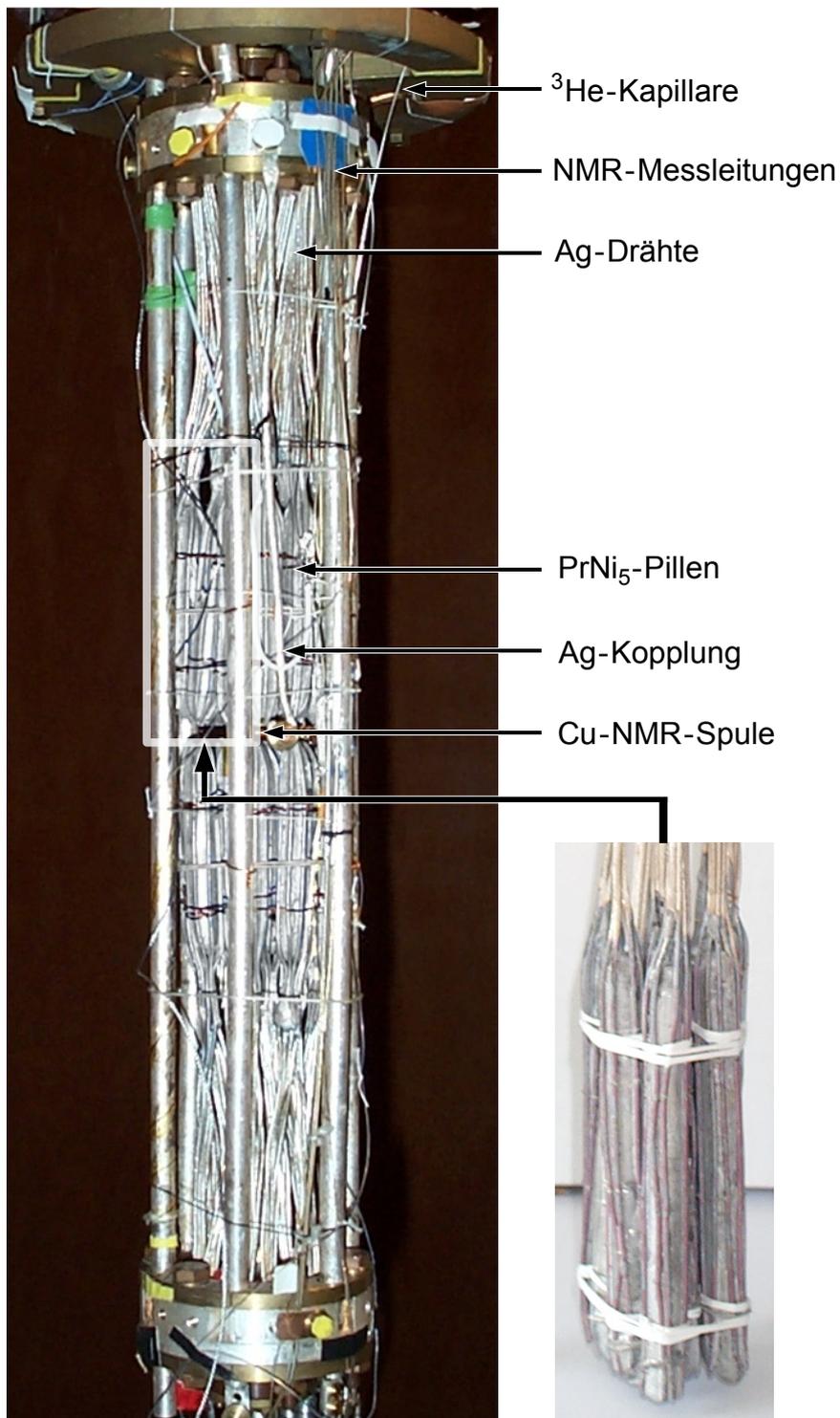


Abb. 4.3: Die Kernstufe der „Bayerische Millimühle 2“:
Die Kernstufe besteht aus 0,9 mol PrNi₅. Das Material ist zur thermischen Ankopplung in Form einzelner Pillen mit Cadmium an Silberdrähte gelötet. Die Detail-Darstellung zeigt einige baugleiche PrNi₅-Pillen [56].

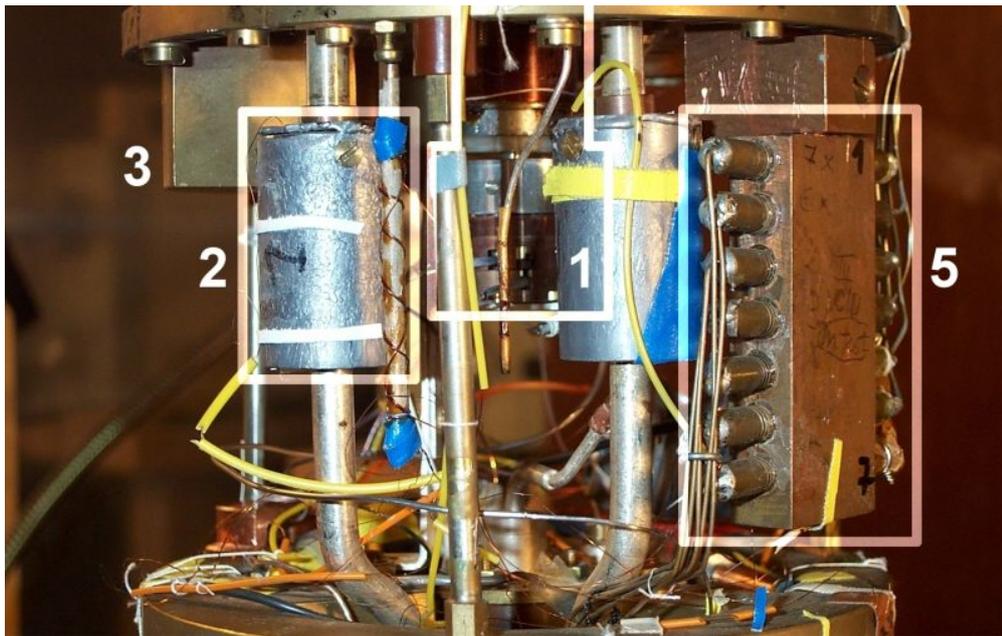


Abb. 4.4: SQUID-Messplatz und Druckzelle:

- (1) SQUID-Zelle in der Pickup-Spule des Magnetometers
- (2) Wärmeschalter zwischen Mischkammer und Kernstufe
- (5) Thermische Abfangung der NMR-Messleitungen

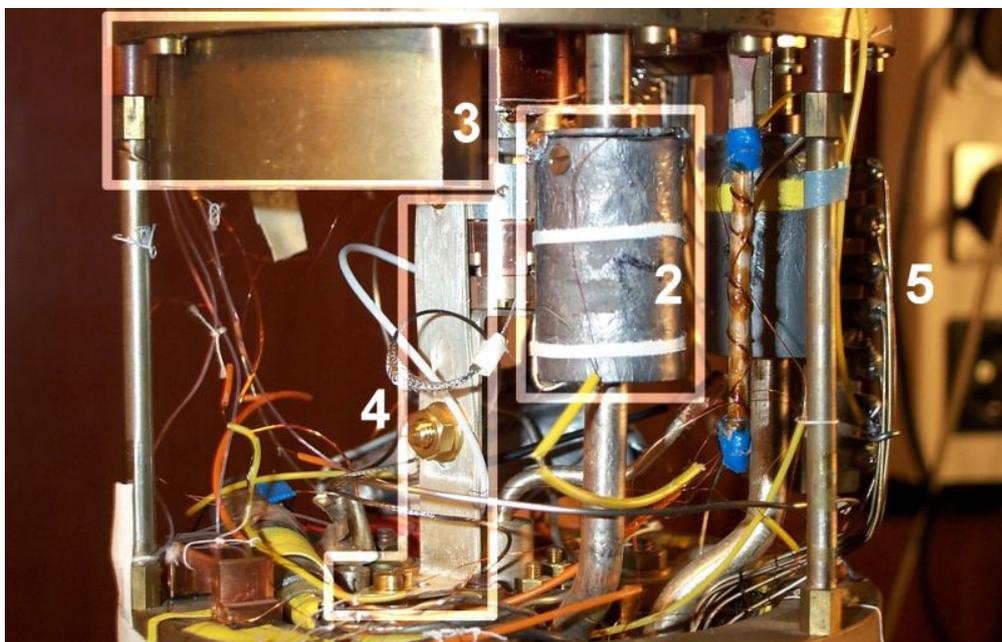


Abb. 4.5: Mischkammer und SQUID-Messplatz:

- (3) Mischkammer des Kryostaten
- (4) Ag-Kopplung zwischen Zelle und Kernstufe

4.2 Das Gashandlingssystem

Zum Beladen der Messzellen mit ^3He wurde ein Gashandlingssystem innerhalb der abgeschirmten Messkabine verwendet, das einen Vorratstank mit ca. 7 Liter hochreinem (99,997 %) ^3He enthält. Das System verfügt über einen „Dipstick“, der bei Helium-Temperatur als Kryopumpe wirkt und bei Zimmertemperatur einen Druckaufbau von bis zu 60 bar in der kalten Zelle ermöglicht.

4.3 Die NMR-Druckzelle

Bereits im Zusammenhang mit den Diplomarbeiten von Frank Deppe [57], Simone Bago [56] und Carmen Millán-Chacartegui [58] wurden mehrere Zellen für Kernspinresonanzmessungen an ^3He konstruiert und eingesetzt. Abbildung 4.6 zeigt das neue, modulare Design. Den Zellkörper bildet eine Silberplatte (99,99 % Ag), an der sowohl die NMR-Spule als auch ein Drucksensor mit jeweils einer Indiumdichtung befestigt sind.

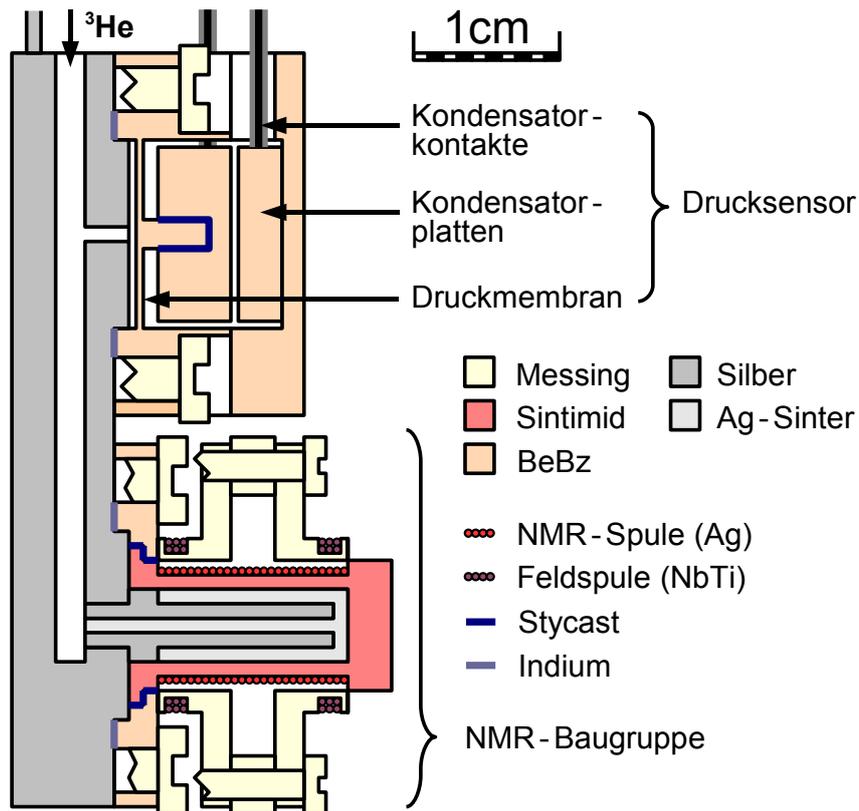


Abb. 4.6: Schematische Darstellung der NMR-Druckzelle für Messungen am festen ^3He . Der Zellkörper ist über einen Silberstab (oben) an die Kernstufe gekoppelt.

Parameter	
Länge	13 mm
Durchmesser	7 mm
Ag-Draht	50 μm \varnothing
Anzahl der Windungen	872
Anzahl der Lagen	4
Widerstand bei 300 K	170 Ω

Tab. 4.2: Daten der NMR-Spule.

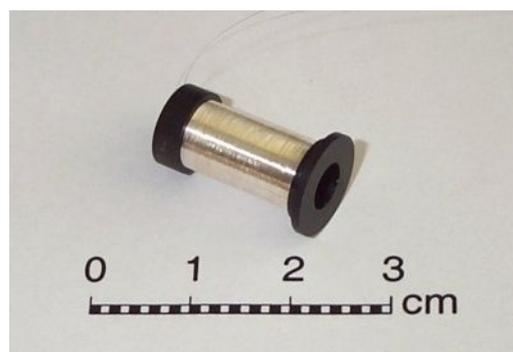


Abb. 4.7: Foto der NMR-Spule.

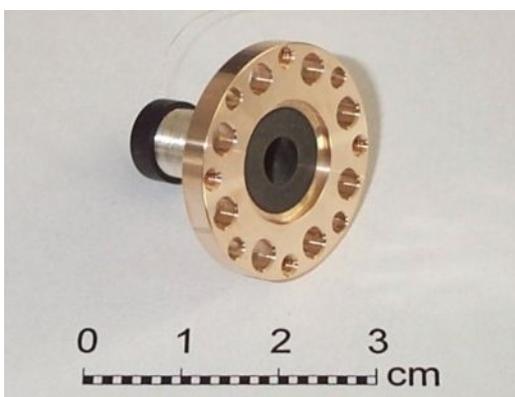


Abb. 4.8: Spule mit Bronze-Kragen.

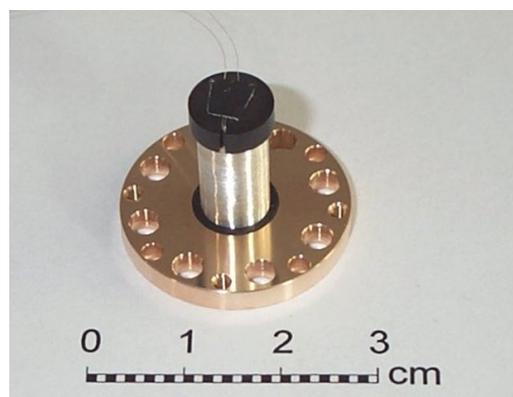


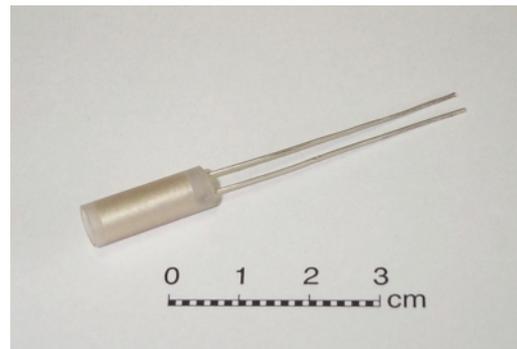
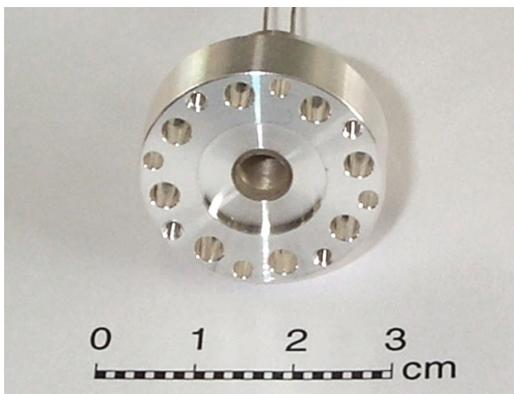
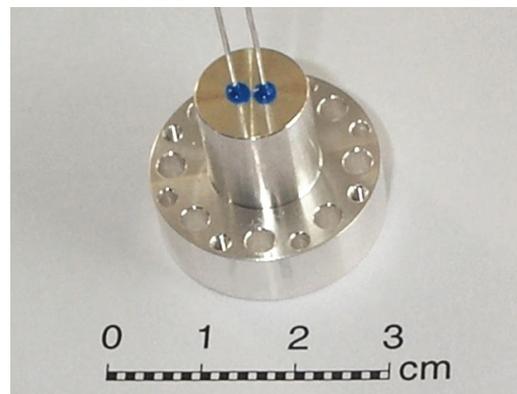
Abb. 4.9: Ansicht von oben.

4.3.1 NMR-Spulen

Der modulare Aufbau der neuen Messzelle ermöglicht sowohl den zerstörungsfreien Austausch der NMR-Spule, als auch die Montage zusätzlicher Komponenten wie etwa Spulen zur Erzeugung eines Feldgradienten (und damit im Prinzip Tomographie). Abbildung 4.7 zeigt das Design, mit dem die Daten in Kapitel 6 gewonnen wurden. Die Spule wurde auf einen Sintimid-Spulenträger gewickelt und dieser mit Stycast an einen Kragen aus Bronze (BeBz) geklebt (Abbildungen 4.8 und 4.9). Die Baugruppe kann dann als Ganzes an der Zelle befestigt werden.

Wie sich später herausgestellt hat, lässt sich die Kombination aus Sintimid-Spulenträger und BeBz-Kragen sowohl mit Stycast als auch Indium schwer dichten. Im späteren Verlauf wurde daher ein alternatives Design entworfen, das keine derartige Dichtung benötigt. Die eigentliche Spule wurde einlagig über Linsenpapier auf ein Teflon-Stäbchen gewickelt, mit Ag-Beinchen versehen und vollständig in Stycast eingegossen (Abbildung 4.10). Auf diese Weise entstand ein robustes Bauteil, das sich mit Stycast direkt in einen leichter mit Indium zu dichtenden Ag-Körper kleben ließ (Abbildungen 4.11 und 4.12).

Parameter	
Länge	13 mm
Durchmesser	5 mm
Ag-Draht	50 μm \varnothing
Anzahl der Windungen	230
Anzahl der Lagen	1
Widerstand bei 300 K	32 Ω

Tab. 4.3: Alternatives Design.**Abb. 4.10:** Foto der NMR-Spule.**Abb. 4.11:** NMR-Spule mit Ag-Körper.**Abb. 4.12:** Ansicht von oben.

4.3.2 Sinterpräparation

Festes ^3He besitzt eine geringe Wärmeleitfähigkeit von nur $\approx 2 \cdot 10^{-5} \text{ W/Km}$ bei 1 mK^1 und einen sehr hohen Kapitza-Widerstand an der Kontaktfläche zum Silberkörper der jeweiligen Zelle. Die Kristallzucht in einem Sinter mit großer spezifischer Oberfläche soll daher die Kühlung auf die angestrebte Temperatur unterhalb von 1 mK vereinfachen.

Ag-Sinter

Das Ausgangsmaterial für den Ag-Sinter bildete Pulver mit einer Korngröße von 700 \AA („Japanese Powder“). Das lose Pulver wurde zunächst im Vakuum für eine Stunde auf $120 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $140 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt um die Oberfläche von Verunreinigungen zu befreien. Der Sinter wurde dann mit einem Messingstempel bei etwa 400 bar kalt auf einen Silberstift gepresst und in einem weiteren Schritt für zwei Stunden bei bis zu $140 \text{ }^\circ\text{C}$ unter ca. 1 mbar H_2 getempert.

¹ Interpoliert über $\kappa [^3\text{He}] \propto T^2$ (nach Lounasmaa [25]).
Im Vergleich: $\kappa [\text{Cu}]$ bei $1 \text{ mK} \approx 0,2 \text{ W/Km}$ mit $\kappa [\text{Cu}] \propto T$.

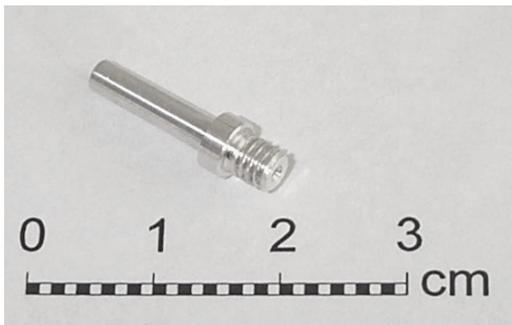


Abb. 4.13: Silberstift zur thermischen Ankopplung des Ag-Sinters.

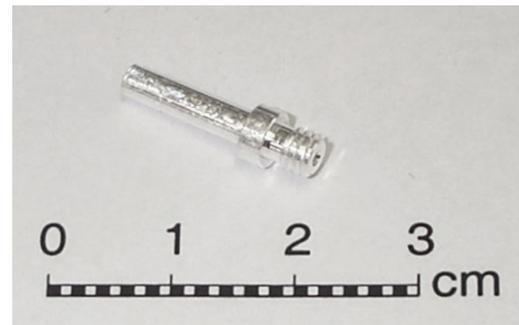


Abb. 4.14: Der Silberstift nach dem Tempern bei 790 °C.



Abb. 4.15: Silberstift und Ag-Sinter.

Parameter	
Korngröße	700 Å
Pressdruck	≈ 350 bar
Volumen	0,19 cm ³
Dichte	5,05 g/cm ³
Füllfaktor	48 % ± 2 %
Spezifische Oberfläche	3,3 m ² /cm ³

Tab. 4.4: Parameter des Ag-Sinters.

Abbildung 4.13 zeigt den Silberstift, der vor dem Pressvorgang bei 790 °C an Luft getempert wurde (Abbildung 4.14), Abbildung 4.15 den kalt gepressten Sinter. Die resultierenden Parameter des Sinters sind in Tabelle 4.4 aufgeführt. Im Fall der SQUID-Messzelle wurde der Sinter nicht freistehend behandelt, sondern das Pulver direkt in den Zellkörper gepresst und unter gleichen Bedingungen zusammen mit diesem getempert (Abschnitt 4.6). Die Art der Sinterpräparation war nicht selbstverständlich, aber letztlich entscheidend für den Erfolg aller Messungen in Kapitel 6. Eine Gegenüberstellung zu alternativen Ansätzen enthält Abschnitt 7.2.

Cu-Sinter

Für Vergleichsmessungen wurde außerdem ein Kupfersinter aus Pulver mit einer Korngröße von 2,05 µm angefertigt. Um einen mechanisch stabilen Sinter zu erhalten, musste das Kupferpulver zusammen mit einer passenden Form bei knapp 700 °C in Formiergas² getempert werden. Zur thermischen Ankopplung an den Zellkörper ist ein entsprechender Kupferstift vorgesehen (vgl. Abbildung 4.16). Abbildung 4.18 zeigt den Kupfersinter nach dem Entfernen der Form.

² 15 % Wasserstoff, 85 % Stickstoff.



Abb. 4.16: Kupferstift zur thermischen Ankopplung des Cu-Sinters.

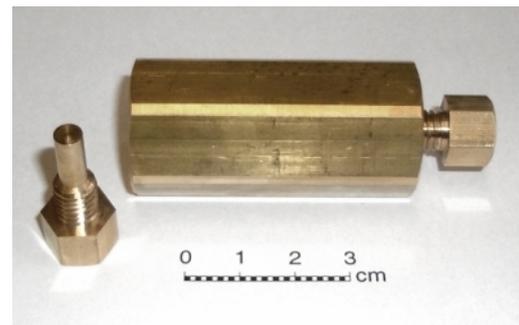


Abb. 4.17: Messingform zum Tempern des Cu-Sinters.



Abb. 4.18: Kupferstift und Cu-Sinter.

Parameter	
Korngröße	2,05 μm
Pressdruck	-
Volumen	0,22 cm^3
Dichte	4,5 g/cm^3
Füllfaktor	50 % \pm 5 %

Tab. 4.5: Parameter des Cu-Sinters.

4.3.3 Der Drucksensor

Der kapazitive Drucksensor basiert auf einem bewährten Design von *Dwight Adams* für eine ^3He -Schmelzdruckthermometerzelle. Er besteht aus gehärteter BeBz und besitzt eine 0,8 mm dicke Membran, die sich je nach Druck in der Zelle mehr oder weniger verbiegt (vgl. Abbildung 4.34). In Folge dessen verändert sich der Abstand der beiden Kondensatorplatten und somit letztlich die Kapazität des Sensors, die über eine Messbrücke (Andeen-Hagerling 2500A) verfolgt werden kann. Der Sensor muss zu Beginn jeder Messreihe gegen ein Manometer im Gashandlingssystem kalibriert werden (siehe Abschnitt 5.1).

4.3.4 Supraleitende Feldspulen

Über der NMR-Spule kann bei Bedarf ein Paar aus supraleitenden Feldspulen befestigt werden (siehe Abbildung 4.19). Je nach Ausrichtung der Spulen ist ein Einsatz als Helmholtz- oder als Anti-Helmholtz-Spulenpaar möglich. Für alle in Abschnitt 6 präsentierten Messungen wurde die Anti-Helmholtz-Anordnung gewählt, um die Linienbreite in den Spektren optimieren zu können. In dieser Form besteht im Prinzip auch die Möglichkeit zu Tomographiemessungen.

Parameter	
Länge	2 × 1 mm
Durchmesser	10 mm
NbTi-Draht	Ø 100 µm
Anzahl der Windungen	2 × 100
Anzahl der Lagen	10
Trägermaterial	Messing

Tab. 4.6: Daten der Feldspulen.

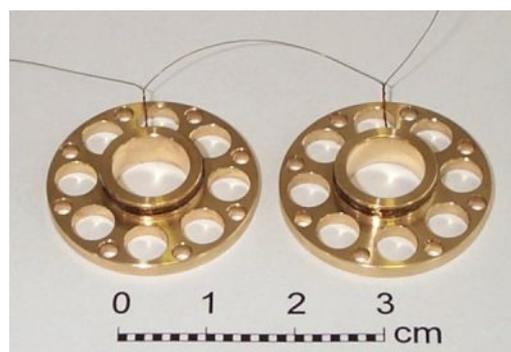


Abb. 4.19: Supraleitende Feldspulen.

4.3.5 Montage der Druckzelle

Die folgenden Seiten illustrieren die schrittweise Montage der NMR-Zelle. Den Zellkörper bildet die massive Silberplatte, die vor dem weiteren Aufbau bei 790 °C an Luft getempert wurde (siehe Abbildungen 4.20 und 4.21). Ein angeschraubter Silberstift dient der thermischen Abfangung der NMR-Leitung. Diese wurde auf einer Länge von etwa 1 m bifilar auf den Stift gewickelt und mit GE-Kleber fixiert (Abbildung 4.22). Die ^3He -Zuleitung ist mit Stycast am Zellkörper befestigt und mit den Kapillaren im Kryostaten verlötet (Abbildung 4.23).

Für die Aufnahme des Sinters ist eine Gewindebohrung im Zellkörper vorgesehen, die auch der Zuführung von ^3He dient. Im Prinzip eignet sich das Design der NMR-Zelle damit über ^3He hinaus für Experimente an beliebigen Proben. Die NMR-Spule wurde mit einer Indiumdichtung befestigt und mit der Messleitung verlötet. Der zweite Kontakt der Spule wurde direkt am Zellkörper auf Masse gelegt (Abbildung 4.23). Abbildung 4.24 zeigt den Einsatz der supraleitenden Feldspulen in einer Anti-Helmholtz Konfiguration. Der Drucksensor kann schließlich unabhängig von der NMR-Baugruppe montiert werden (Abbildung 4.25). Als Messleitungen wurden dafür im Bereich der Kernstufe Mikro-Coaxialkabel eingezogen.

Die thermische Ankopplung am unteren Ende der Kernstufe gewährleistet ein Silberstab mit 2 mm Durchmesser (Abbildung 4.26, links oben). Die NMR-Spule ließ sich so horizontal im Zentrum des 8 T-Magneten positionieren. In dieser Konfiguration bieten die Feldspulen die Möglichkeit, gegebenenfalls einen Feldgradienten (etwa durch ein inhomogenes Messfeld) auszugleichen. Bei der Ausrichtung wurde auch die Orientierung des Erdmagnetfeldes berücksichtigt. Um sowohl einen thermischen Kurzschluss als auch Vibrationen zu vermeiden, wurde die NMR-Zelle jeweils mit Baumwollfäden im innersten Strahlenschild fixiert. Der Kryostat verfügt insgesamt über drei Messingschilde, wobei eines an der Kernstufe und zwei weitere am Zwischenwärmetauscher und der Still verankert sind (in Abbildung 4.1 nicht dargestellt). Im Betrieb ist die Anlage zusammen mit dem ^4He -Dewar auf Druckluft-Puffern aufgelegt.

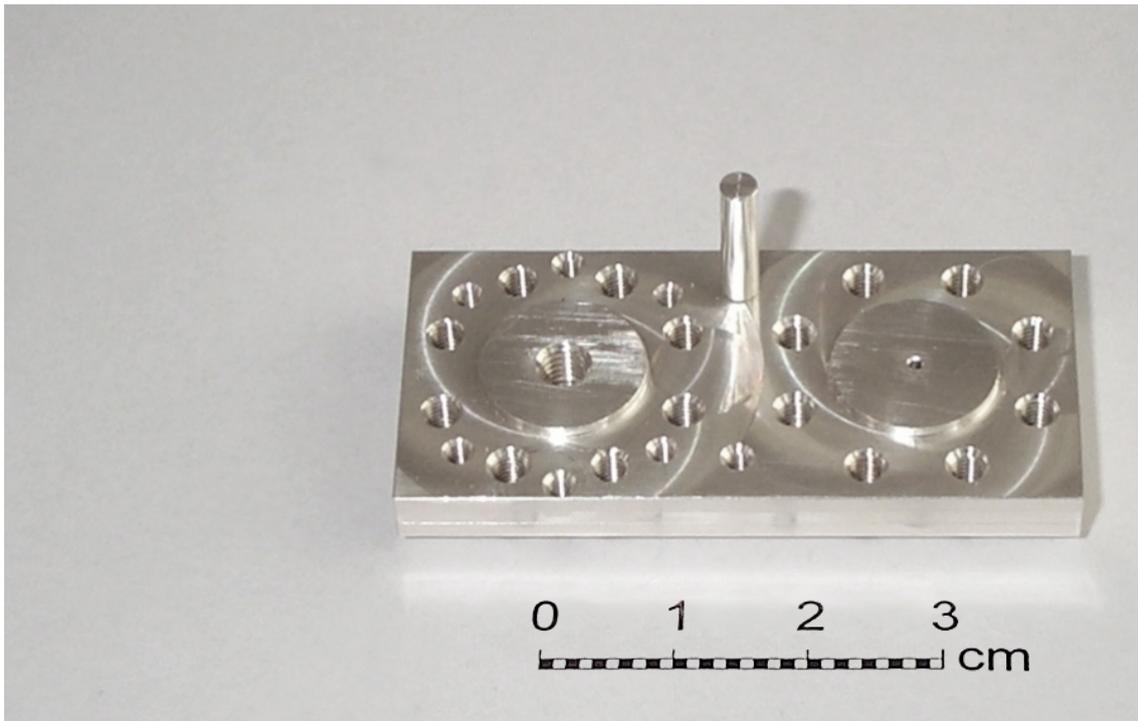


Abb. 4.20: Zellkörper der NMR-Druckzelle vor dem Tempern. Der Silberstift dient der thermischen Abfangung der NMR-Leitung.

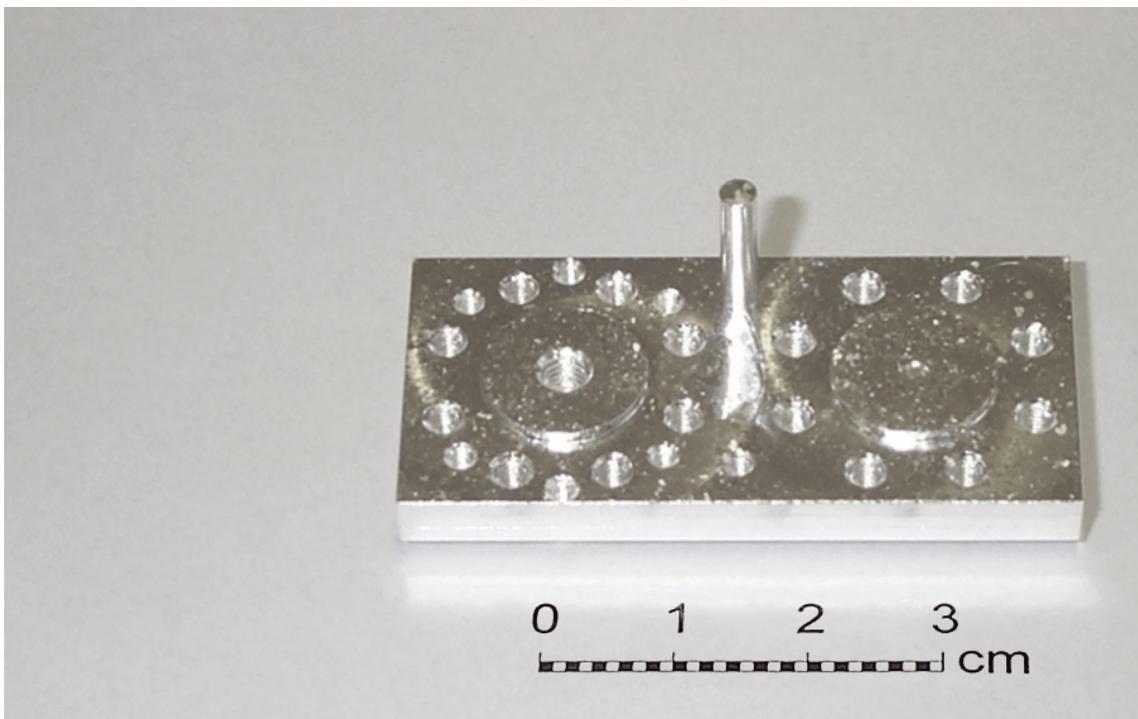


Abb. 4.21: Zellkörper der NMR-Druckzelle nach dem Tempern. Der Silberkörper wurde über Nacht an Luft auf 790 °C erhitzt.

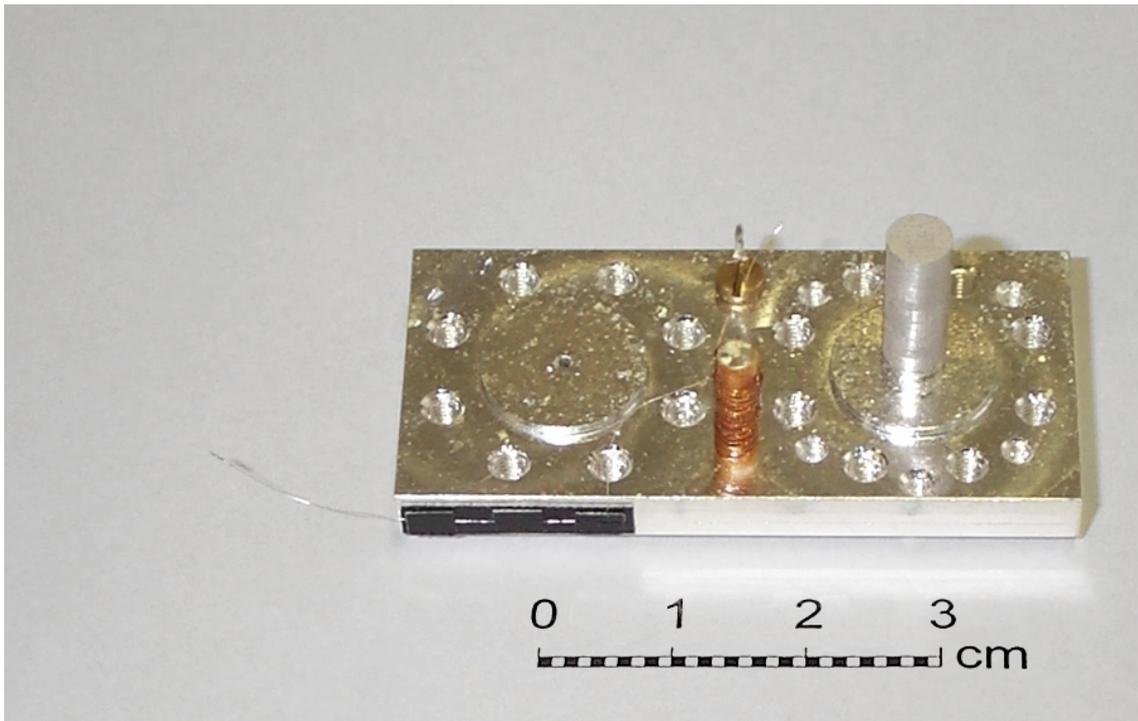


Abb. 4.22: Zellkörper der NMR-Druckzelle mit eingesetztem Ag-Sinter und der thermischen Abfangung für die NMR-Leitung (unten).

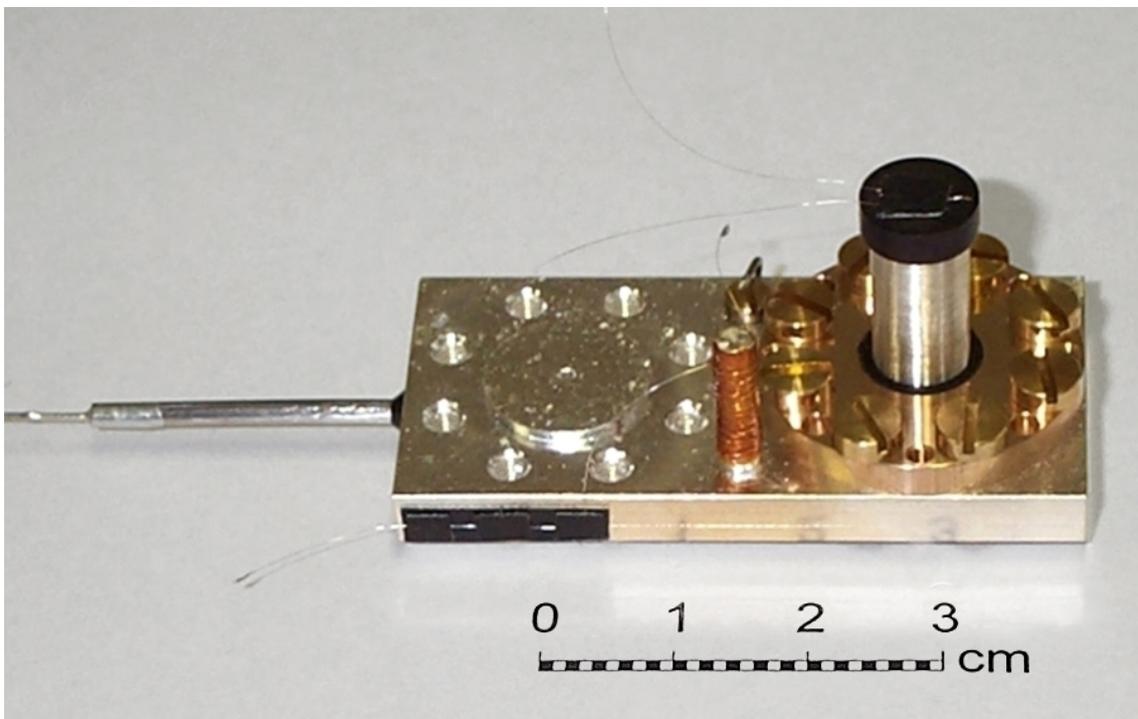


Abb. 4.23: NMR-Druckzelle mit NMR-Spule. Der Spulenkörper ist mit einer Indiumdichtung am Zellkörper befestigt.

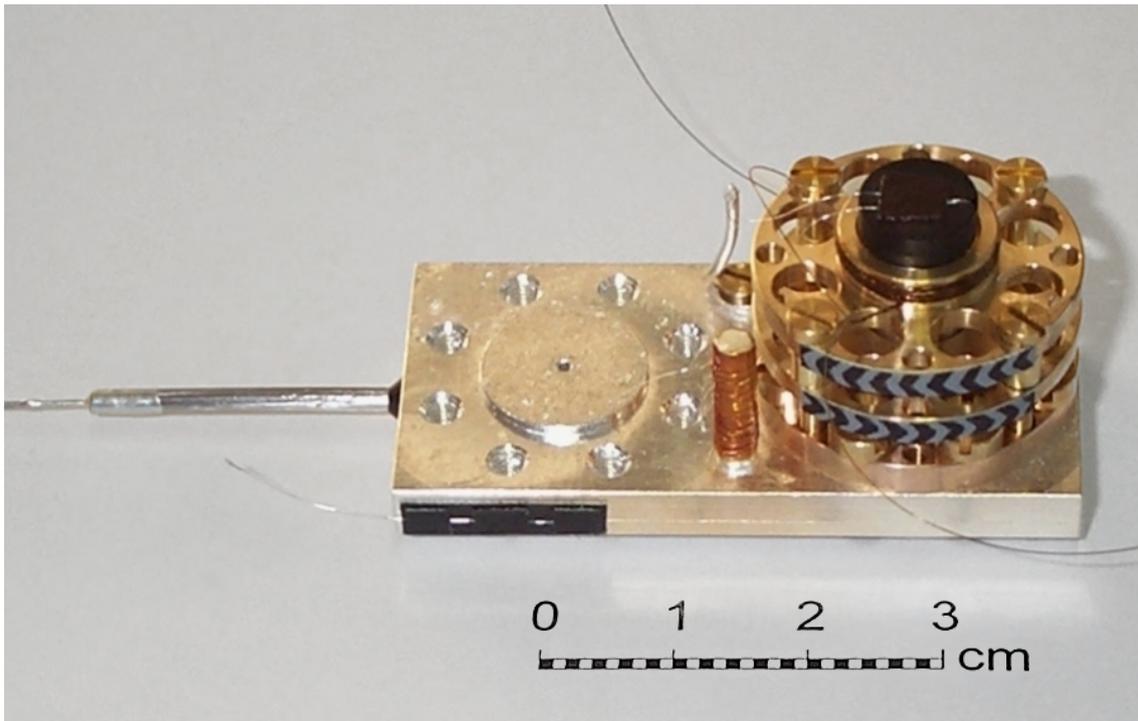


Abb. 4.24: NMR-Druckzelle mit Feldspulen. Das Anti-Helmholtz-Spulenpaar ist über der NMR-Spule befestigt und liefert einen zusätzlichen Feldgradienten.

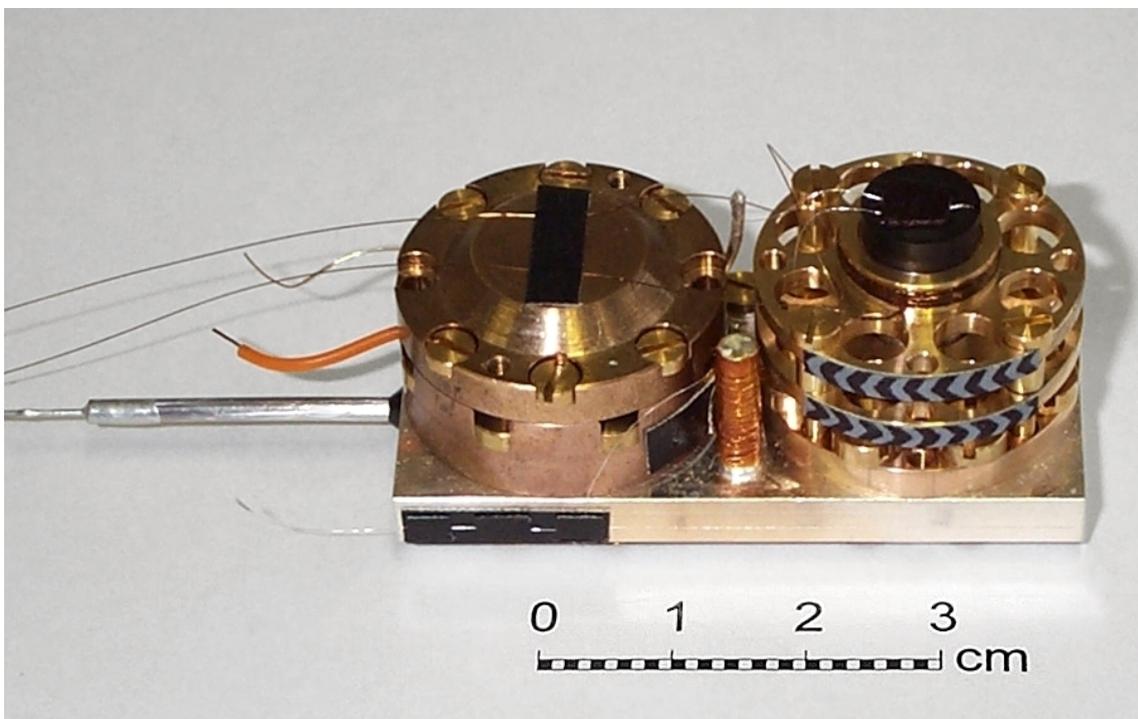


Abb. 4.25: Montierte NMR-Druckzelle mit NMR-Spule und Feldspulen (rechts) sowie dem kapazitiven Drucksensor (links).

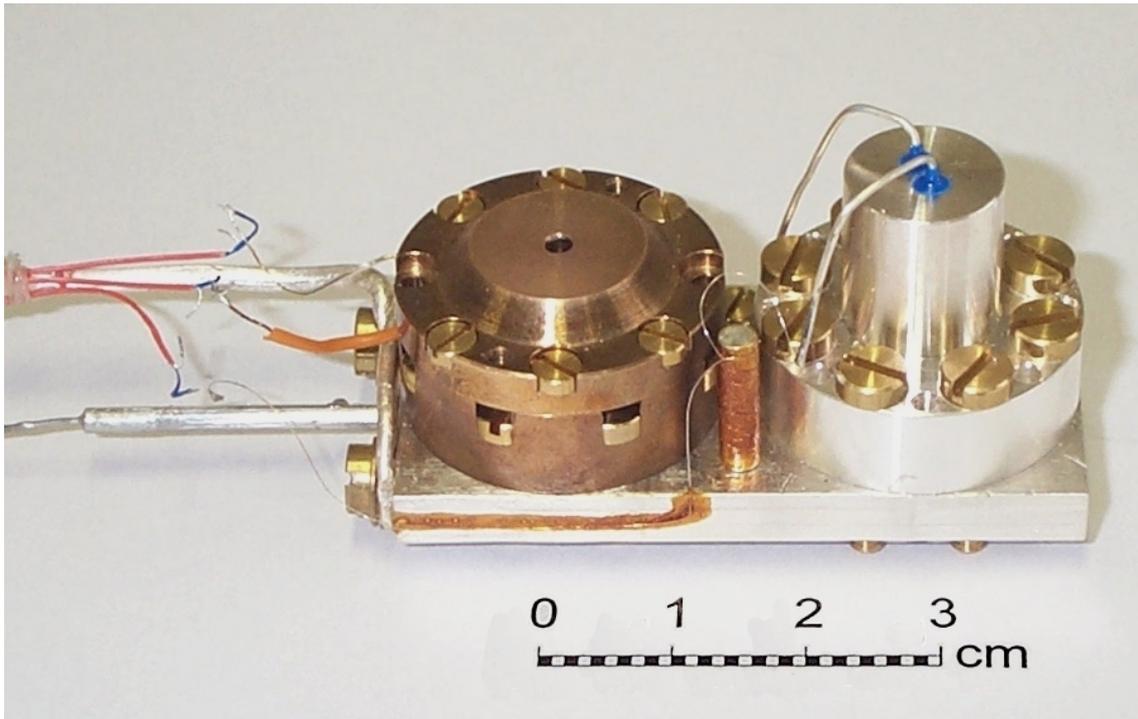


Abb. 4.26: Montierte NMR-Druckzelle mit NMR-Baugruppe (alternatives Design) sowie dem kapazitiven Drucksensor (links).

4.4 Die Cu-NMR-Spule

Zur Thermometrie der Kernstufe wurde gepulste NMR an einem Kupfer-Einkristall durchgeführt. Die NMR-Spule aus Silberdraht ist über einer 6 μm dicken Mylarfolie direkt auf den zylindrischen Kristall gewickelt. Die thermische Ankopplung an die Kernstufe ist durch eine Silberhalterung gewährleistet. Abbildung 4.27 zeigt ein Foto der Spule, Tabelle 4.7 ihre Daten.

Parameter	
Länge	$\approx 20 \text{ mm}$
Durchmesser	$\approx 3 \text{ mm}$
Ag-Draht	$50 \mu\text{m } \varnothing$
Anzahl der Windungen	≈ 80
Anzahl der Lagen	1
Widerstand	$\approx 20 \Omega$

Tab. 4.7: Daten der Cu-NMR-Spule.



Abb. 4.27: Cu-Spule und Kernstufe.

4.5 Der NMR-Aufbau

4.5.1 NMR-Elektronik

Die NMR-Elektronik ist schematisch in Abbildung 4.28 dargestellt. Die rf-Pulse können aus dem Signal zweier Funktionsgeneratoren zusammen gesetzt werden (jeweils Rhode & Schwarz AFGU, 1 μ Hz ... 20 MHz). Dies ermöglicht die schnelle Abfolge von Wellenzügen mit unterschiedlichen Parametern und damit letztlich auch die Durchführung der Spin-Echo-Experimente. Jeder rf-Puls wird durch einen Verstärker (ENI 325LA, 50 dB, 250 kHz - 150 MHz) geführt, dem eine Kette von Abschwächern (26 dB) vorgeschaltet ist. Die Kombination aus Dämpfung und Verstärkung hat sich im Experiment als günstig herausgestellt. Um Rückkopplungen zu verhindern, wird die Sendeseite von einem Diodenkästchen abgeschlossen.

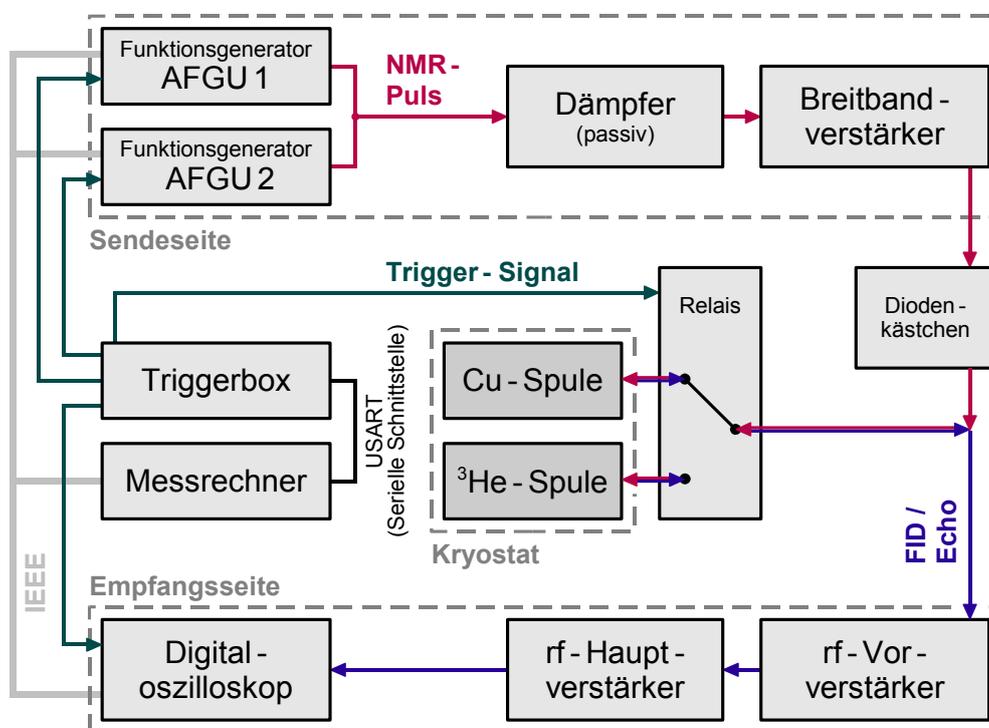


Abb. 4.28: Schematische Darstellung der NMR-Elektronik. Die Triggerbox (Abbildung 4.29) sorgt für die zeitliche Steuerung der Messung. Der Verlauf des rf-Pulses ist **rot**, der des FID bzw. Echos **blau** dargestellt.

Über ein Relaiskästchen kann zwischen den Messleitungen zur ^3He -NMR-Spule (Abschnitt 4.3.1) und zur Cu-NMR-Spule für die Thermometrie der Kernstufe (Abschnitt 4.4) gewechselt werden. Empfangsseitig wird das Signal auf der selben Leitung hinter einem Vorverstärker (Matec 253) im Hauptverstärker (Matec 605, 100 kHz - 20 MHz) aufgenommen und schließlich mit einem Digitaloszilloskop (LeCroy 9310 AM) aufgezeichnet und fouriertransformiert.

4.5.2 Trigger-Steuerung

Für die exakte zeitliche Steuerung der Messungen wurde basierend auf einem 8 MHz Prozessor (Atmel ATmega16, [59]) eine Hardware entworfen, die mit Hilfe der LABVIEW-Software bedient werden kann (Abbildung 4.29). Die Triggerbox verfügt über acht Ausgänge, die in Abständen ab $10\ \mu\text{s}$ im Rahmen der Taktgenauigkeit der CPU (ca. 1 %) beliebig gesetzt werden können.

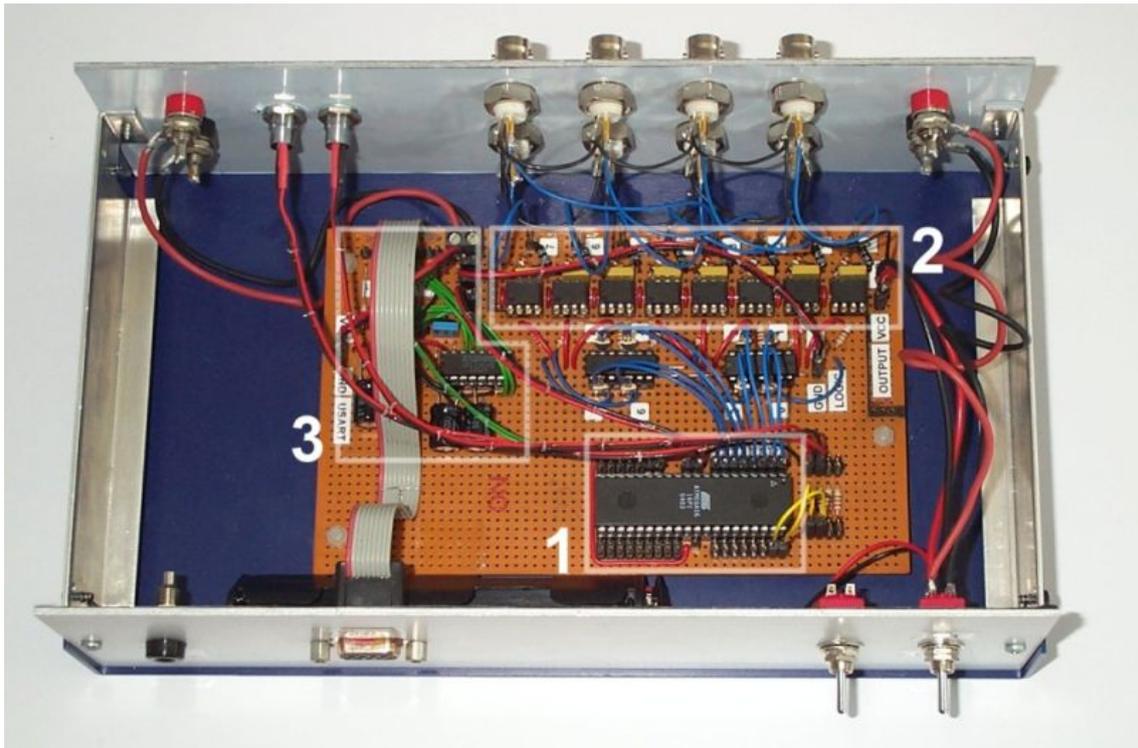


Abb. 4.29: Triggerbox für die zeitliche Steuerung der NMR-Messungen.

- (1) 8 MHz-CPU (Atmel ATmega16, [59]),
- (2) Array aus 8 Optokopplern,
- (3) Serielle Schnittstelle (USART).

Die jeweilige Trigger-Sequenz wird über die serielle Schnittstelle (USART) gesendet und im Prozessor gespeichert. Dieser triggert im späteren Verlauf der Messung selbstständig das Relais zur Auswahl der Messleitung, die beiden Frequenzgeneratoren, und das Digitaloszilloskop. Die Einstellung der einzelnen Geräte (Pulsfrequenz, Anzahl der Wellenzüge etc.) sowie die Erfassung der Daten vom Oszilloskop erfolgt direkt über LABVIEW. Abbildung 4.31 zeigt ein Trigger-Signal und verdeutlicht die korrespondierende Sequenz; Abbildung 4.30 enthält den letztlich gesendeten NMR-Puls. Durch den großen Abstand zwischen einzelnen Messungen können Störungen durch Operationen am Messrechner (etwa Bus-Signale oder Dateizugriffe) vermieden werden. Sie finden zu einem anderen Zeitpunkt statt und die eigentliche Messung läuft autonom.

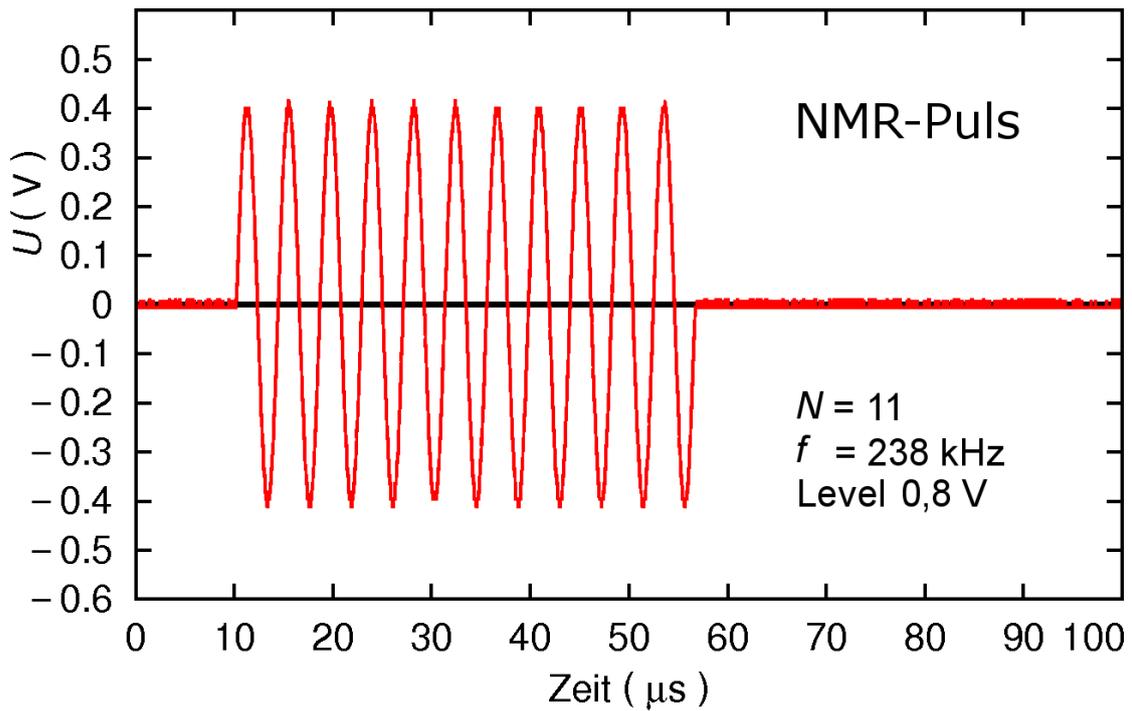


Abb. 4.30: NMR-Puls mit den Parametern in Tabelle 6.1. Abbildung 4.31 enthält die korrespondierende Trigger-Sequenz.

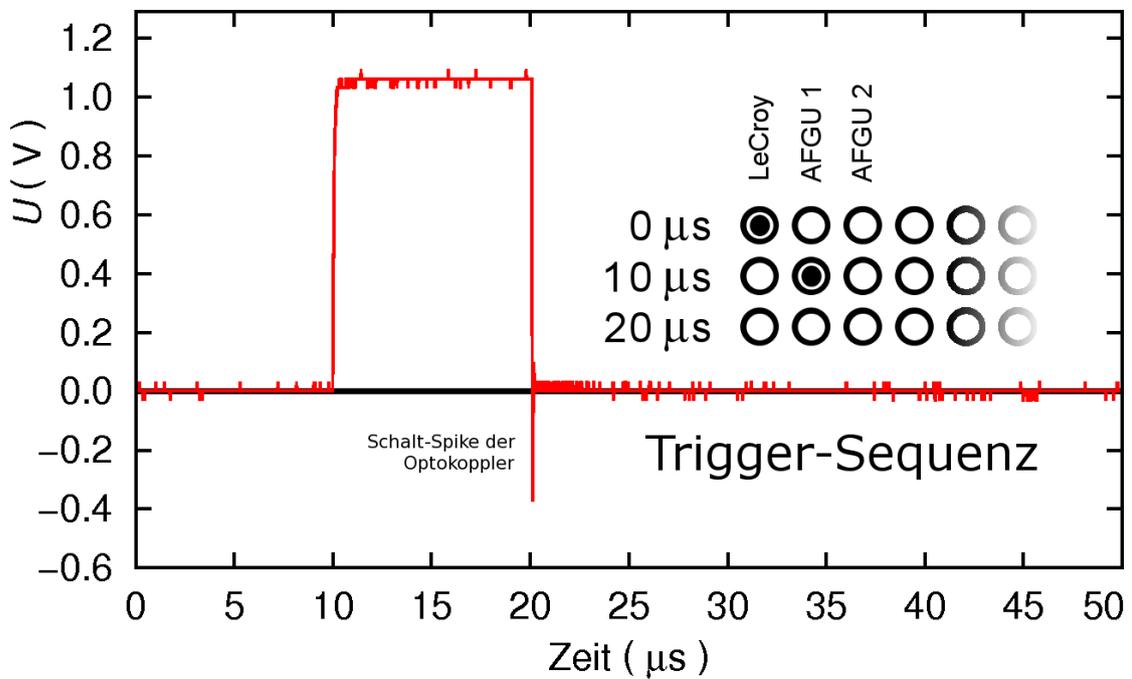


Abb. 4.31: Trigger-Signal (TTL) der Schaltung an den Frequenzgenerator (AFGU). Das Digitaloszilloskop (LeCroy) selbst wurde bei $t = 0$ getriggert.

4.6 Die SQUID-Druckzelle

Für die Durchführung von Magnetisierungsmessungen am festen ^3He wurde bereits im Rahmen der Diplomarbeit [7] eine Druckzelle konstruiert, die an die Geometrie des Pickup-Systems des SQUID-Magnetometers angepasst ist. Sowohl die Messzelle als auch das Magnetometer sind dort ausführlich beschrieben. Abbildung 4.32 veranschaulicht die Druckzelle schematisch.

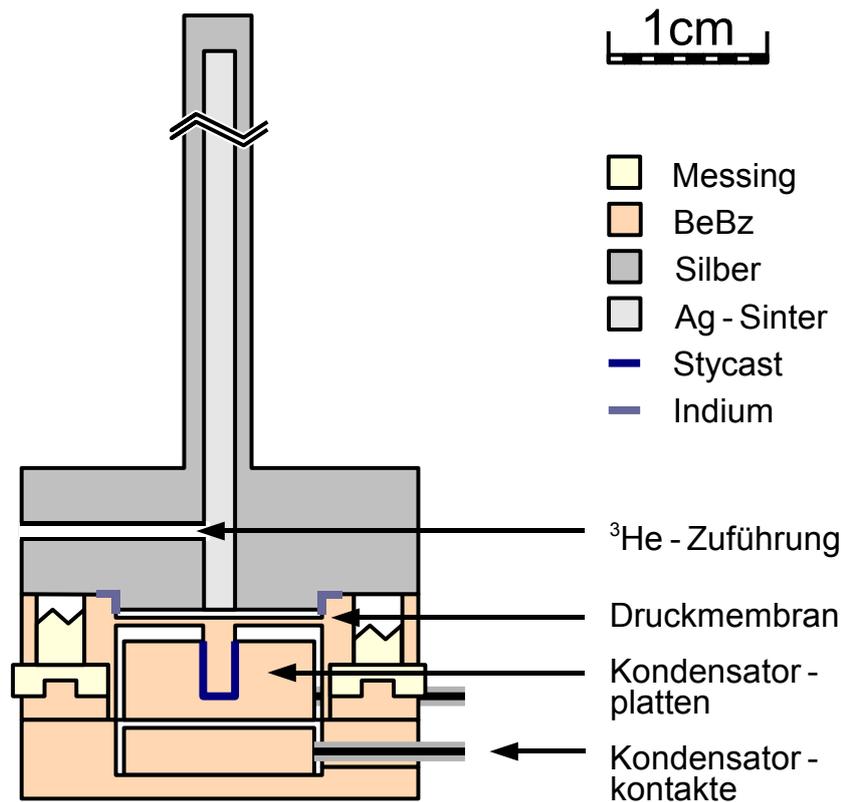


Abb. 4.32: Schematische Darstellung der Druckzelle für Magnetisierungsmessungen mit dem SQUID-Magnetometer. Der Ag-Fortsatz der Zelle (hier verkürzt dargestellt) ist mit Sinter aus 700 \AA Ag-Pulver gefüllt. Der kapazitive Drucksensor (unten) wurde mit einer Indium-Dichtung am Zellkörper befestigt.

Die Zelle besitzt einen 36 mm langen Fortsatz für die Aufnahme in der Pickup-Spule des SQUID-Magnetometers. Der Silbersinter wurde hier mit einem Messingstempel in eine Bohrung mit einem Durchmesser von 2 mm gepresst. Der Drucksensor ist baugleich mit dem der NMR-Druckzelle in Abschnitt 4.3.3. Abbildung 4.33 enthält ein Foto der Zelle. Man erkennt den Drucksensor und die beiden Kondensatorkontakte, ferner einen Teil der Ag-Konstruktion zur thermischen Ankopplung der Zelle an die Kernstufe des Kühlsystems.

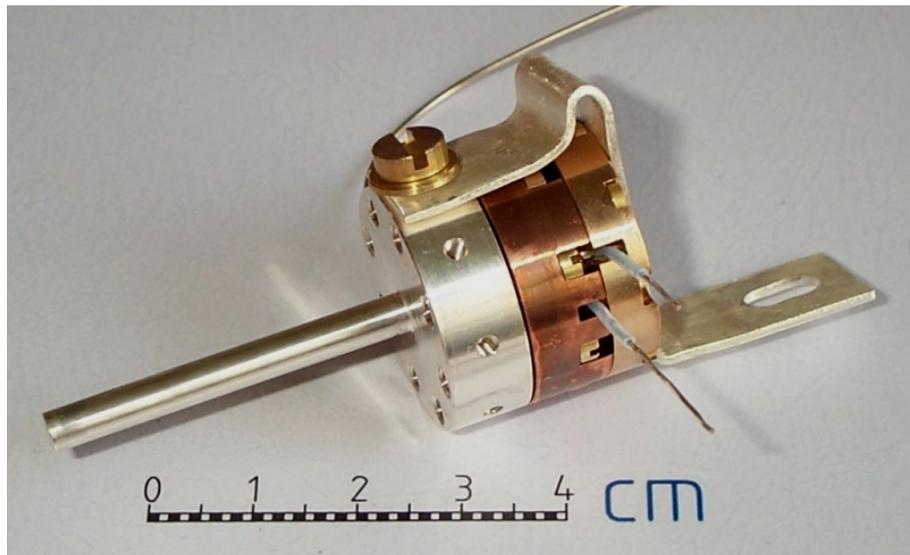


Abb. 4.33: SQUID-Druckzelle mit Drucksensor (rechts im Bild). Der Ag-Fortsatz (links) kann im Pickup-System des SQUID-Magnetometers zentriert werden. Ein Silber-Bügel dient der thermischen Ankopplung an die Kernstufe.

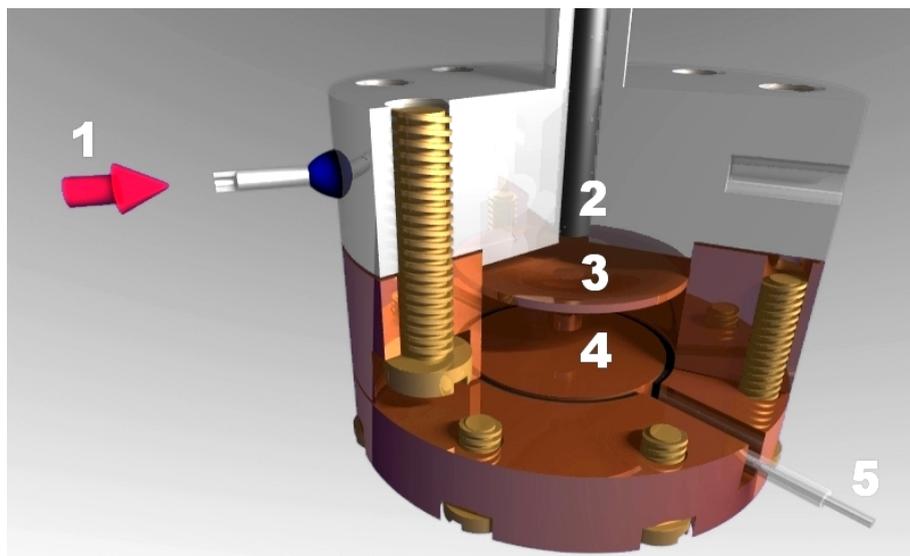


Abb. 4.34: Offene Darstellung des ^3He -Drucksensors an der SQUID-Druckzelle. Die Verformung der Druckmembran ist übertrieben dargestellt, die daran befestigte Kondensatorplatte fehlt zu Gunsten besserer Übersichtlichkeit.

- (1) ^3He -Zuleitung
- (2) Ag-Sinter
- (3) Druckmembran
- (4) Kondensatorplatte
- (5) Kondensatorkontakt

Kapitel 5

Durchführung der Messungen

Neben Umbauten an der ^3He -Druckzelle waren zu Beginn jeder Messreihe erneut umfassende Vorbereitungen zu treffen. Nach allgemeinen Maßnahmen wie dem Spülen der Zelle mit Argon und ^3He sowie dem Einkühlen des Kryostaten musste etwa immer der Drucksensor neu kalibriert werden, um während der folgenden Kristallzucht aussagekräftige Daten zu liefern.

Ein typisches Experiment gliederte sich in die Magnetisierung der Kernstufe mit anschließender Vorkühlung durch den Mischkühler, sowie Entmagnetisierung und Durchführung der folgenden Einzelmessungen. Die Messmethoden während der kontinuierlichen Erwärmung der entkoppelten Kernstufe waren gepulste NMR und Spinechomessungen an ^3He , Magnetisierungsmessungen mit dem SQUID-Magnetometer, sowie NMR-Thermometrie an Kupfer.

5.1 Kalibrierung des kapazitiven Drucksensors

Die Kalibrierung des kapazitiven Drucksensors mit ^3He wurde jeweils bei Helium-Temperatur vorgenommen. Darunter lässt sich erfahrungsgemäß keine wesentliche Temperaturabhängigkeit mehr feststellen (siehe auch [60]). Zur Gewinnung der Daten wurde schrittweise Druck in der Zelle aufgebaut und die entsprechende Kapazität des Drucksensors gemessen. Der Druck wurde dabei an einem mechanischen Manometer abgelesen, dessen Ablesegenauigkeit im Bereich von etwa 0,5 bar liegt. Diese bestimmt die Genauigkeit der Kalibrierung weit über die statistischen Fehler hinaus. Abbildung 5.1 illustriert zwei typische Datensätze.

Das Verhalten des Drucksensors lässt sich beschreiben mit

$$p = p_{\text{kurz}} - \frac{D}{C - C_L}. \quad (5.1)$$

Dabei ist p der Druck in der Zelle, C die Kapazität des Drucksensors, p_{kurz} der Kurzschlussdruck der Kondensatorplatten, C_L die Leitungskapazität und D eine geometrieabhängige Konstante. Die Resultate eines Fits zu den in Abbildung 5.1 gezeigten Daten sind in Tabelle 5.1 aufgeführt. Aus praktischen Gründen wurde für die Auswertung der Messungen jedoch anstelle dieser Gleichung ein Fit an eine Polynomfunktion gewählt. Da die Kalibrierung für jede Kristallzucht wiederholt werden muss, sind die Angaben hier als Anhaltspunkt zu verstehen.

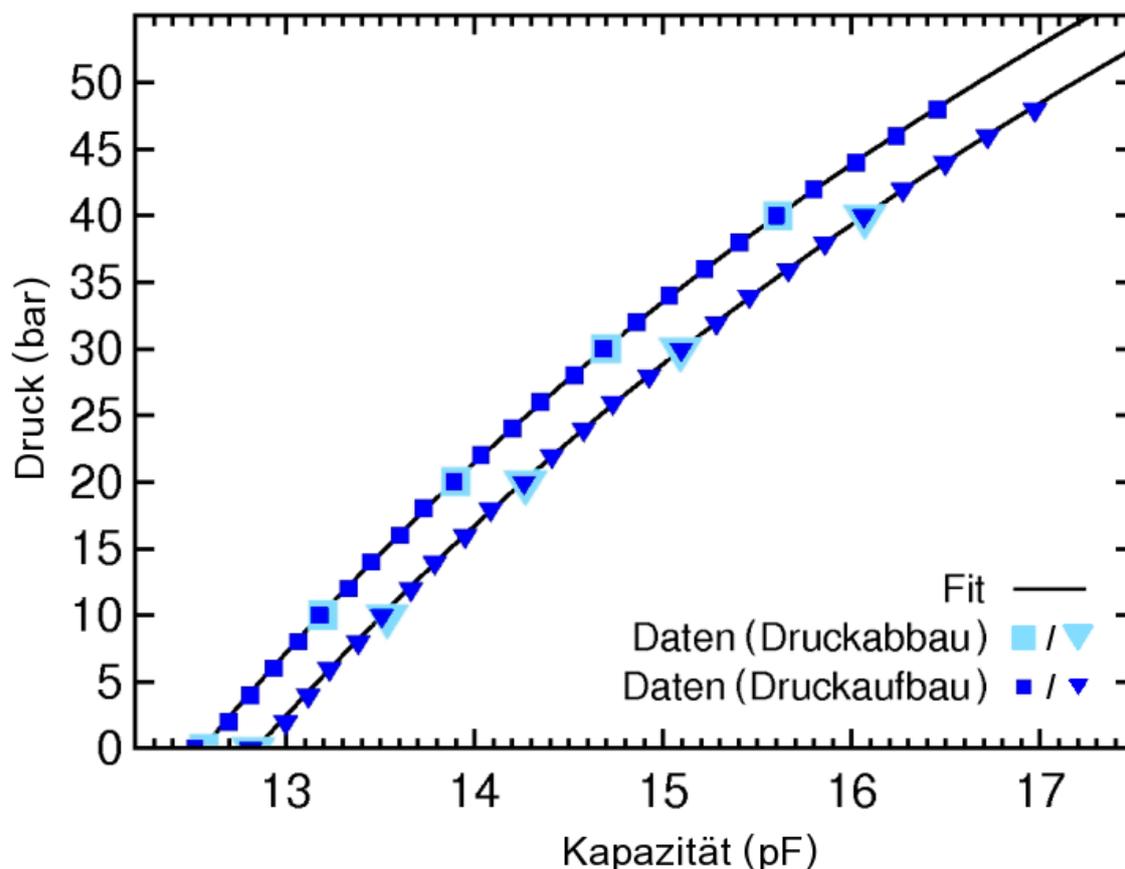


Abb. 5.1: ^3He -Druck in der Messzelle gegen die Kapazität des Drucksensors – jeweils bei 4,2 K für zwei aufeinanderfolgende Messreihen.¹ Der Druck wurde an einem mechanischen Manometer im Gashandlingsystem abgelesen. Die durchgezogene Linie repräsentiert einen Fit nach Gleichung 5.1; Tabelle 5.1 enthält die drei korrespondierenden Parameter für einen der Datensätze.

Parameter	Symbol	Zahlenwert
Kurzschlussdruck der Kondensatorplatten	p_{kurz}	181 bar \pm 5 bar
Kapazität der Messleitungen	C_L	1,5 pF \pm 0,4 pF
Geometrie konstante	D	2044 bar pF \pm 124 bar pF

Tab. 5.1: Parameter des kapazitiven Drucksensors nach einem Fit auf Gleichung 5.1.² Abbildung 5.1 zeigt die Funktion für zwei Messreihen mit den jeweils korrespondierenden Datenpunkten.

¹ Messreihe M15, Mai 2008 ($\blacktriangledown/\blacktriangledown$) bzw. M16, Juni 2008 ($\blacksquare/\blacksquare$)

² Messreihe M15

5.2 Die ^3He -Kristallzucht

Die Zucht des ^3He -Kristalls wurde jeweils unmittelbar im Anschluss an die Kalibrierung des Drucksensors vorgenommen. Für die Prozedur wurde zunächst bei 4,2 K ein Druck im Bereich von 53 bis 56 bar in der Zelle aufgebaut. Der Verlauf wurde über die Regelung der Temperatur der Kernstufe (und damit auch der Messzelle) während der Einkondensation des ^3He - ^4He -Gemisches gesteuert. Da sich der Druck in der Messzelle dabei nicht mehr von außen verändern lässt, musste der Ausgangswert umso sorgfältiger gewählt werden: Ist er zu niedrig, besteht durch den erneuten Anstieg der Schmelzkurve die Gefahr, dass der Kristall bei tiefen Temperaturen wieder zerstört wird. Ist der Druck aber zu hoch, liegt die Übergangstemperatur in die geordnete Phase dagegen unerreichbar tief (siehe Abbildung 2.3).

Mit sinkender Temperatur frieren zunächst die He-Kapillaren im Bereich des Mischkühlers zu. Das ^3He in der Zelle kühlt daraufhin bei konstantem Volumen („Blocked Capillary Method“). Um das Wachstum eines Einkristalls zu begünstigen, wurde die Temperatur bis zu 8 Stunden an der Schmelzkurve geregelt („Keimauswahl“) und über Nacht leicht unterhalb gehalten („Tempern“). Wie sich in früheren Experimenten herausgestellt hat, ist dieses Verfahren notwendig, um gute NMR-Spektren zu erhalten.

Das molare Volumen V_m des Kristalls ergibt sich nach *Fukuyama et al.* [43] mit

$$V_m [\text{cm}^3/\text{mol}] = \frac{45,493}{p [\text{bar}]^{0,1780}} \quad (5.2)$$

direkt aus dem Druck p am Ende der Kristallzucht.³

Abbildung 5.2 zeigt die Kristallzucht im p - T -Phasendiagramm, die Abbildungen 5.3 und 5.4 veranschaulichen den zeitlichen Verlauf. Bei allen Experimenten war nach dem Verlassen der Schmelzkurve ein zusätzlicher Druckabfall zu beobachten. Im Gegensatz zum Verlauf auf der Schmelzkurve war dieser aber nicht reversibel. Die Ursache hierfür konnte bislang nicht eindeutig geklärt werden, scheint aber mit der Geometrie der jeweiligen Zelle verbunden zu sein.

Im Fall der NMR-Zelle lag der Abfall knapp unterhalb der Schmelzkurve im Bereich von 700 mK bis 800 mK mit etwa doppelter Größe bei Verwendung des Cu-Sinters. Bei der SQUID-Zelle war der Druck nach der Kristallzucht zunächst stabil, fiel jedoch nach dem Start des Mischkühlers unterhalb von 100 mK stark ab. Die Ursache dafür ist vermutlich in einer geometrieabhängigen Umkristallisation des festen ^3He zu suchen.

³ Nach *Yasu Takanu* [30] gilt aktueller

$$V_m [\text{cm}^3/\text{mol}] = \frac{45,528}{p [\text{bar}]^{0,17819}}$$

mit leicht korrigierten Zahlenwerten. Die Erfahrungen im Rahmen dieser Arbeit sprechen ebenfalls für diese Form der Gleichung.

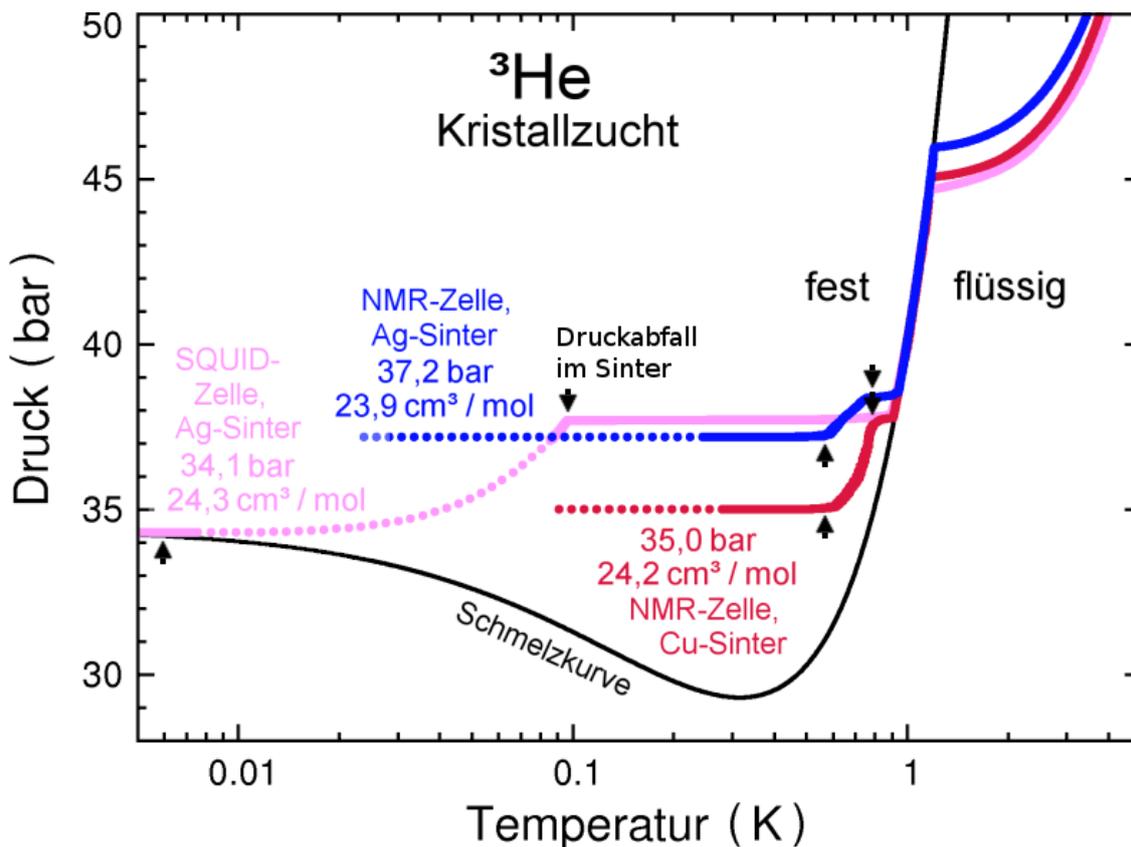


Abb. 5.2: Verlauf der Kristallzucht im p - T -Phasendiagramm. Um die Zuordnung der Daten zu den einzelnen Kristallen zu erleichtern, wurde die Farbgebung in allen weiteren Darstellungen beibehalten.

- (●) NMR-Zelle (Typ I) mit Ag-Sinter (Abbildung 4.15)
- (●) NMR-Zelle (Typ II) mit Cu-Sinter (Abbildung 4.18)
- (●) SQUID-Zelle mit Ag-Sinter (Abbildung 4.32)

5.3 SQUID-Messungen

Für die Magnetisierungsmessungen am festen ^3He kam ein klassisches SQUID-Magnetometer zum Einsatz, das sich am Kopf des Kryostaten im ^4He -Bad befindet (siehe Darstellung von *W. Buckel* in [61] sowie [7]). Der Ag-Fortsatz der SQUID-Druckzelle (Abbildungen 4.32 und 4.33) war dabei in der Pickup-Spule des Magnetometers zentriert, die sich oberhalb der Kernstufe im Bereich der Stufenwärmetauscher befindet (vgl. Abbildung 4.1). Die Pickup-Spule ist Teil einer supraleitenden Schleife, die als Fluss-Transformator zwischen der Probe und dem eigentlichen SQUID fungiert („SQUID-Loop“). Mit Hilfe der SQUID-Elektronik konnten so kontinuierliche Magnetisierungsdaten im gesamten Temperaturbereich von 500 μK bis 500 mK gewonnen werden. Für die Bestimmung der Absolutwerte wurde die Probe jeweils so weit wie möglich geheizt, und die Daten für $T \rightarrow \infty$ auf Null interpoliert.

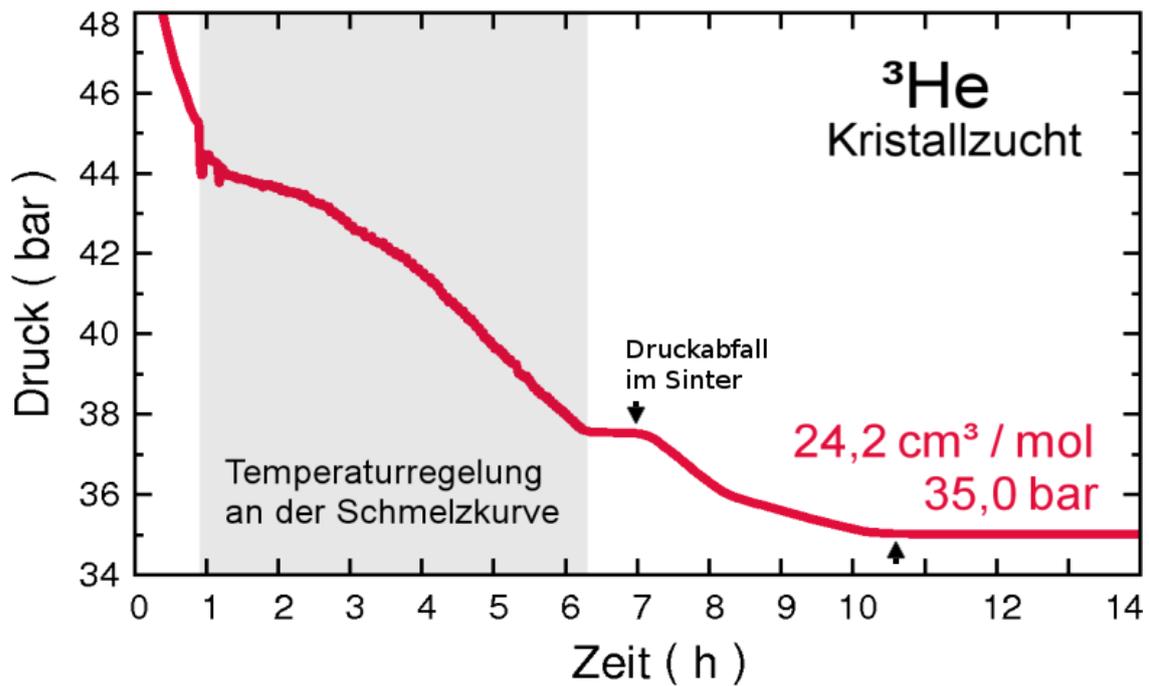


Abb. 5.3: Druckabfall im Verlauf einer typischen Kristallzucht. Die Temperatur der Kernstufe wurde etwas über 6 Stunden an der Schmelzkurve geregelt (grau hinterlegter Bereich). Abbildung 5.4 enthält die entsprechenden Temperaturdaten.

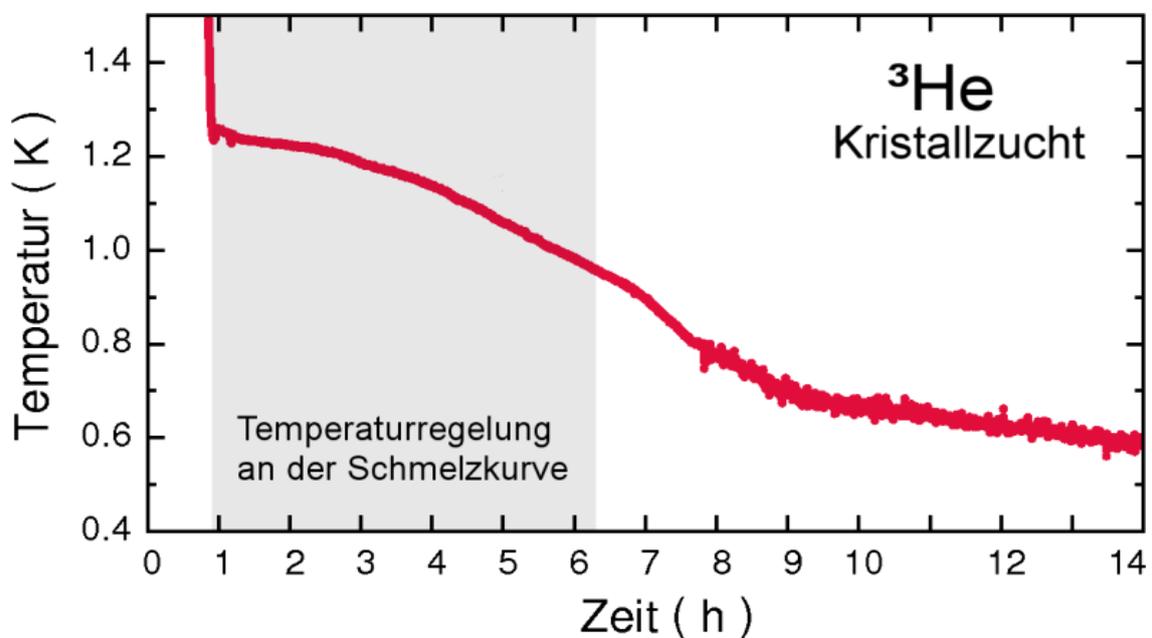


Abb. 5.4: Temperaturregelung während der Kristallzucht in Abbildung 5.3. Die Temperatur der Kernstufe wurde etwas über 6 Stunden an der Schmelzkurve geregelt und der Kristall über Nacht bei ca. 600 mK getempert.

5.4 NMR-Messungen

5.4.1 Gepulste NMR

Den schematischen Ablauf einer Messung mit gepulster NMR veranschaulicht Abbildung 5.5. Ein rf-Puls mit der Frequenz f und einer Anzahl von N Wellenzügen wird an die NMR-Spule gesendet und „tippt“ die Kernspins im Kristall aus ihrer Gleichgewichtslage (siehe Abschnitt 3.2.3). Nach Ablauf der Pulslänge $\tau_{\text{Puls}} = N/f$ und einer zusätzlichen Wartezeit τ_0 , während der der Verstärker durch den rf-Puls noch überlastet ist, lässt sich mit der selben Spule der freie Induktionszerfall mit der Zeitkonstanten τ_2^* beobachten („Free Induction Decay“, FID). Ein typischer Induktionszerfall im Zeitfenster τ_{FFT} ist in Abbildung 5.6 dargestellt, die Fourier-Transformation (FFT) des Signals durch das Digitaloszilloskop liefert das zugehörige NMR-Spektrum in Abbildung 5.7.

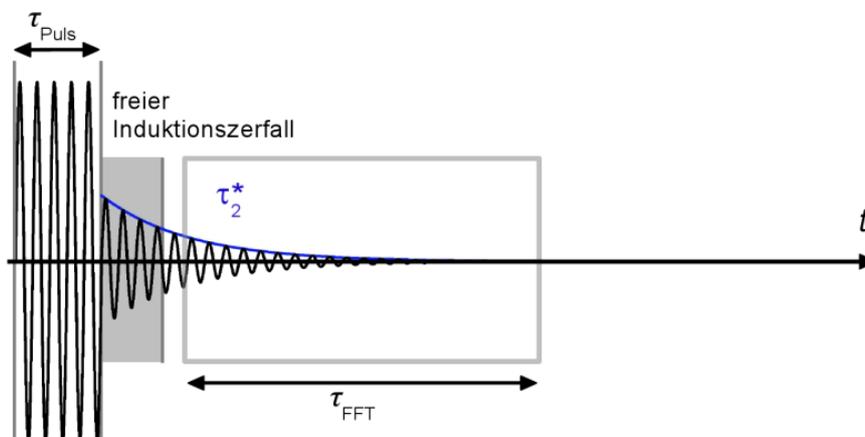


Abb. 5.5: Schematischer Ablauf einer Messung mit gepulster NMR. τ_{Puls} steht für die Dauer des NMR-Pulses, τ_{FFT} für das ausgewertete Zeitfensters des freien Induktionszerfalls. Die Totzeit des Verstärkers ist grau hinterlegt.

In der paramagnetischen Phase des festen ^3He lässt sich die Form des ^3He -Spektrums durch die Summe zweier Larmor-Linien beschreiben. Dabei stehen f_L für die Larmor-Frequenz, Δf für die Halbwertsbreite des Peaks und a für die Fläche darunter. Bei einer reinen Larmor-Linie ist a ein Maß für die Magnetisierung der Probe in der paramagnetischen Phase.

$$I(f) = \frac{a\Delta f}{(f - f_L)^2 - (\Delta f)^2} + \frac{a_{\text{Fuß}}\Delta f_{\text{Fuß}}}{(f - f_{\text{Fuß}})^2 - (\Delta f_{\text{Fuß}})^2} + I_0. \quad (5.3)$$

Dem ^3He -Signal ist ein breiter Fuß mit entsprechenden Parametern $f_{\text{Fuß}}$, $\Delta f_{\text{Fuß}}$ und $a_{\text{Fuß}}$ überlagert, der durch die Fourier-Analyse am Zeitfenster τ_{FFT} entsteht. Die gezeigte Messung wurde ferner im Resonanzbereich der NMR-Spule durchgeführt, was zu zusätzlichen Beiträgen im Spektrum führt. I_0 steht für Störungen im Untergrund.

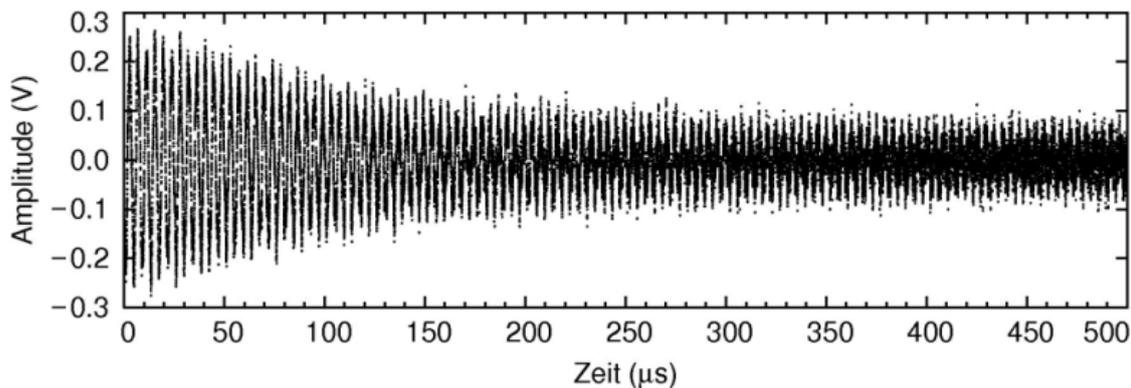


Abb. 5.6: Freier Induktionszerfall in der paramagnetischen Phase des festen ^3He nach einem NMR-Puls der Frequenz $f = 238\text{ kHz}$ mit $N = 11$ und Level = $0,8\text{ V}$ bei $T \approx 1\text{ mK}$. Abbildung 5.7 zeigt das zugehörige NMR-Spektrum.

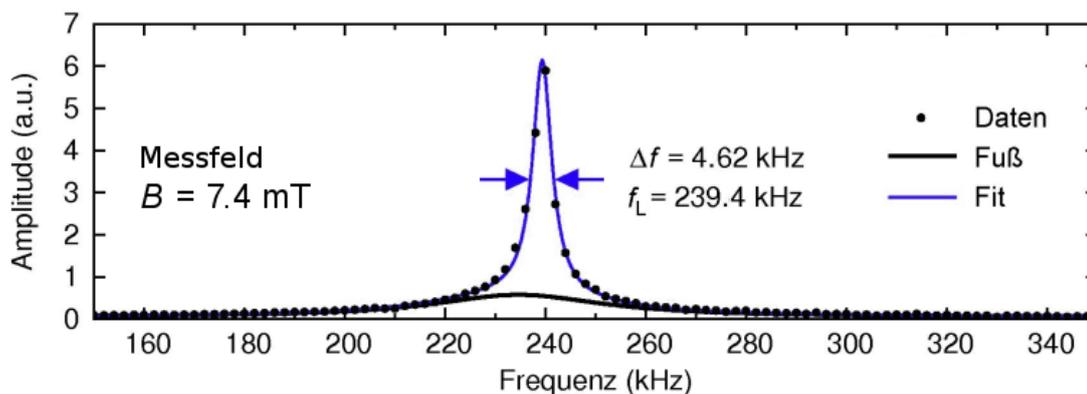


Abb. 5.7: NMR-Spektrum von festem ^3He aus dem freien Induktionszerfall in Abbildung 5.6. Nach dem Fit mit `GNUPLLOT` ergibt sich eine Larmor-Linie der Frequenz $f_L = 239,4\text{ kHz}$ mit einer Linienbreite von $\Delta f = 4,62\text{ kHz}$.

Die Zeitkonstante τ_2^* ist im allgemeinen deutlich kürzer als die transversale Relaxationszeit τ_2 aus den Bloch-Gleichungen (3.20a bis 3.20c) und beruht vor allem auf einer leicht unterschiedlichen Larmor-Frequenz der einzelnen Spins im nicht ganz homogenen Messfeld.

5.4.2 Spinechomessungen

Der typische Verlauf einer Spinechomessung ist schematisch in Abbildung 5.8 wiedergegeben. Ein erster rf-Puls „tippt“ die Kernspins zunächst aus ihrer Gleichgewichtslage und führt analog zur gepulsten NMR zum freien Induktionszerfall mit der Zeitkonstanten τ_2^* . Ein π -Puls nach einer gewissen Zeit Δt kann jedoch den Effekt durch ein inhomogenes Messfeld umkehren und die Präzession der Kernspins nach Δt erneut in Phase bringen. Ist die Länge des π -Pulses gegenüber Δt vernachlässigbar, lässt sich das Spinecho in einem Zeitfenster τ_{FFT} um $2\Delta t$ beobachten.

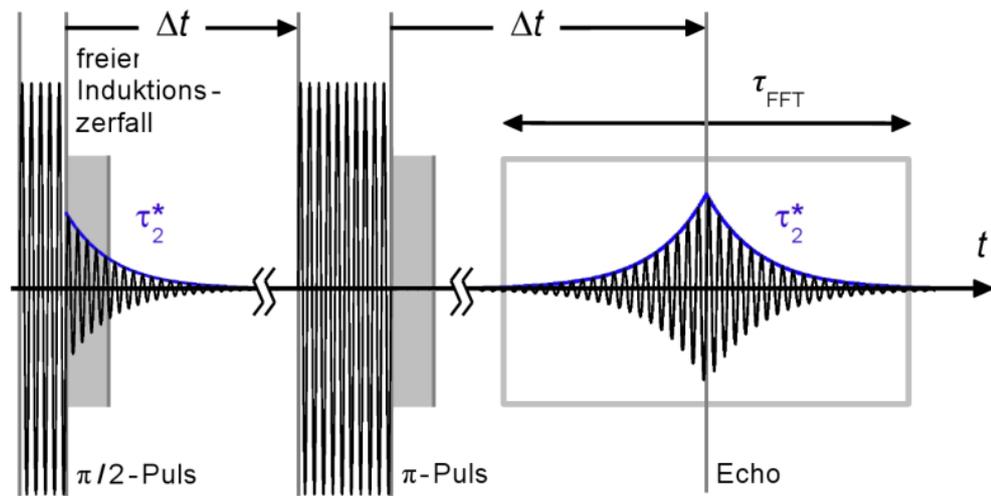


Abb. 5.8: Schematischer Ablauf einer Spinechomessung mit $\pi/2$ - π -Pulsfolge. τ_{FFT} steht für das ausgewertete Zeitfenster um das generierte Spin-Echo. Im Gegensatz zu Messungen mit gepulster NMR ist die Totzeit des Verstärkers (grau hinterlegt) weit entfernt.

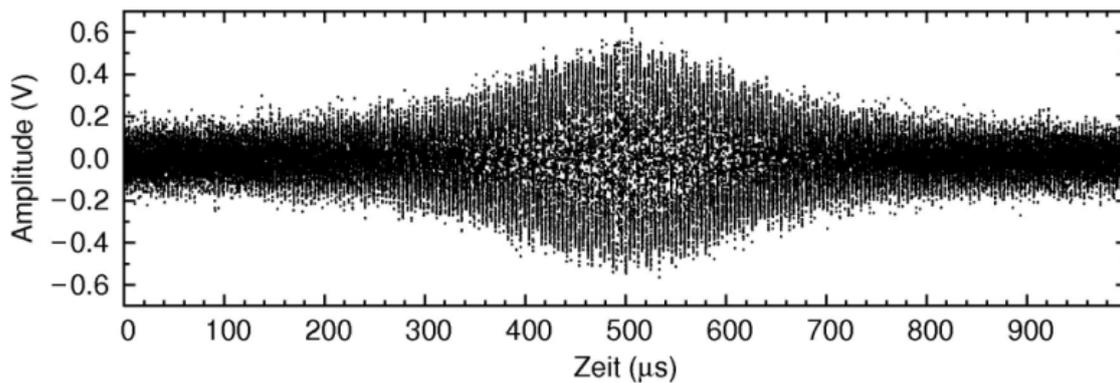


Abb. 5.9: Spinecho in der paramagnetischen Phase des festen ^3He nach einem NMR-Puls der Frequenz $f = 238 \text{ kHz}$, $N_1 = 16$, $N_2 = 32$, Level = 1,6 V bei $T \approx 1 \text{ mK}$. Abbildung 5.10 zeigt das zugehörige Spektrum des Zeitfensters.

Eine konkrete Messung zeigt Abbildung 5.9, Abbildung 5.10 das zugehörige Spektrum. Durch das größere Zeitfenster τ_{FFT} bietet eine Spinechomessung zunächst mehr Datenpunkte und damit ein höher aufgelöstes Spektrum. Außerdem entfällt der Informationsverlust während der Totzeit τ_0 des Verstärkers. Beides führt gegenüber gepulster NMR zu einer erheblich kleineren Linienbreite. Die maximale Amplitude des Spinechos ist bestimmt durch die transversale Relaxationszeit τ_2 , und erlaubt über wiederholte Spinechomessungen mit unterschiedlichem Δt somit auch deren genaue Bestimmung (siehe Abschnitt 6.1.2). Ein Nachteil der Methode ist der relativ hohe Energieeintrag der doppelten Pulsfolge mit zugleich hohen Tippwinkeln. Die Spinechomessungen wurden daher besonders gezielt durchgeführt und ihr Abstand entsprechend größer gewählt.

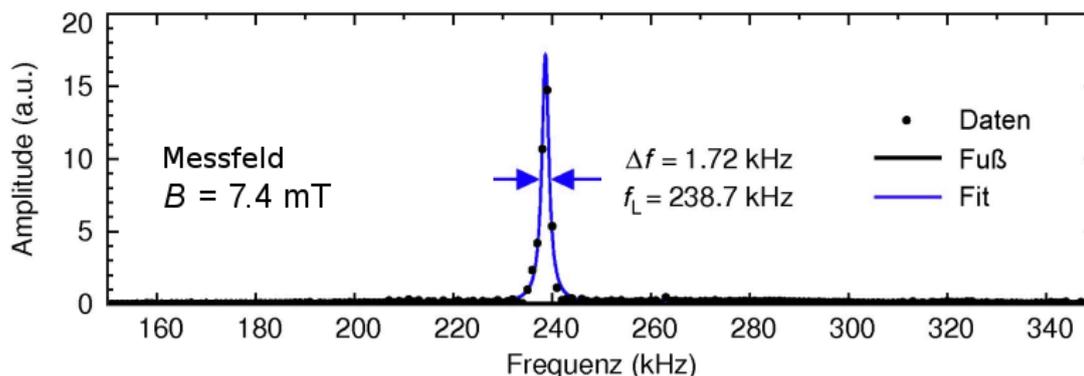


Abb. 5.10: Spinecho-Spektrum von festem ^3He aus dem Zeitfenster in Abbildung 5.9. Nach dem Fit mit GNUPLLOT ergibt sich eine Larmor-Linie der Frequenz $f_L = 238,7\text{ kHz}$ mit der Linienbreite $\Delta f = 1,72\text{ kHz}$ (vgl. $\Delta f = 4,62\text{ kHz}$ in Abbildung. 5.7).

5.5 Optimierung der Linienbreite

Um die Breite der Larmor-Linie zu optimieren und Feldgradienten entlang des Sinters bereits im Vorfeld auszugleichen, wurde während der meisten Messungen ein konstanter Strom durch das Anti-Helmholtz-Spulenpaar (Abschnitt 4.3.4) geführt. Abbildung 5.11 zeigt die Larmor-Linie der Probe bei Mischkammertemperatur und unter Variation der Stromstärke. Diese Art der Messung liefert letztlich Ortsinformationen in Richtung des Feldgradienten (Prinzip der Tomographie). Im Hinblick auf Breite und Symmetrie der Larmor-Linie wurde ein Strom in der Größenordnung von 10 mA (entsprechend einem Gradienten von 1 mT) gewählt und im Folgenden beibehalten.

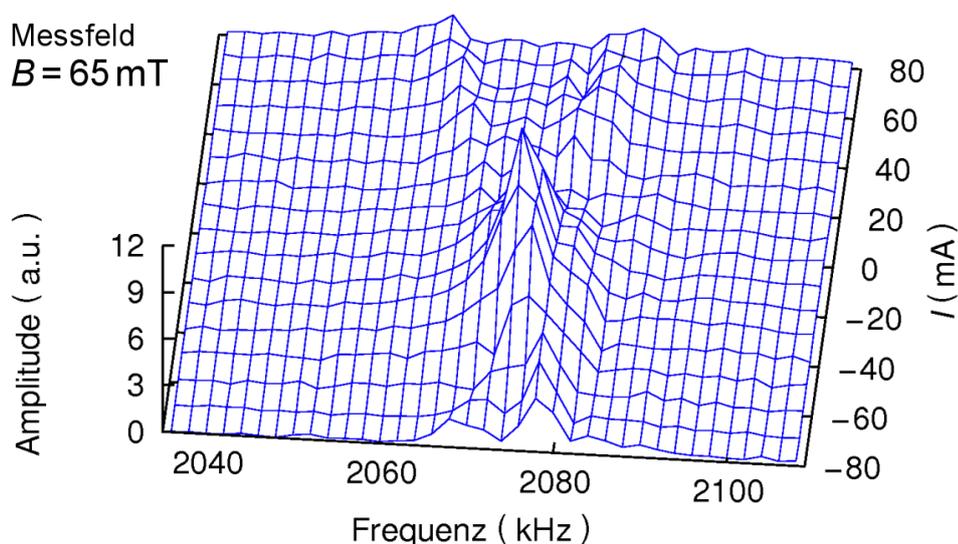


Abb. 5.11: Optimierung der Linienbreite über das Anti-Helmholtz-Spulenpaar (Abschnitt 4.3.4). Der Strom durch die Spulen erlaubt die Optimierung der Larmor-Linie in Hinblick auf Breite und Symmetrie und wurde im Folgenden konstant gehalten.

5.6 Thermometrie der Kernstufe

Die Temperatur der Kernstufe wurde mit Hilfe von gepulster NMR an einem CuNi₅-Einkristall bestimmt (siehe Abschnitt 4.4). Der Ablauf der einzelnen Messungen entspricht dabei dem beim festen ³He (Abschnitt 5.4.1). Abbildung 5.12 zeigt einen freien Induktionszerfall in der Probe bei $T \approx 500 \mu\text{K}$. Die Schwebung im Zeitfenster entsteht durch die unterschiedliche Larmor-Frequenz der Isotope ⁶³Cu und ⁶⁵Cu. Das NMR-Spektrum in Abbildung 5.13 setzt sich entsprechend aus zwei Larmor-Linien zusammen. Auch hier liefert die schattierte Fläche unter der Linie zunächst ein Maß für die Magnetisierung. Für die Thermometrie der Kernstufe wurde stets ein Fit an die Larmor-Linie von ⁶³Cu durchgeführt, der NMR-Puls entsprechend gewählt und Beiträge durch das zweite Isotop getrennt betrachtet und subtrahiert.

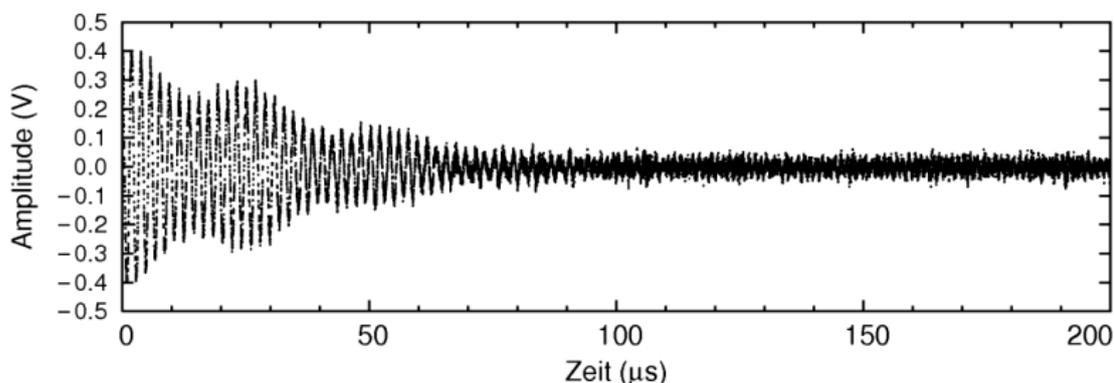


Abb. 5.12: Freier Induktionszerfall in der Kupferprobe mit $f = 515 \text{ kHz}$, $N = 9$, Level = 0,4 V bei $T \approx 500 \mu\text{K}$. Die deutliche Schwebung entsteht aufgrund der unterschiedlichen Larmor-Frequenzen der beiden Kupferisotope ⁶³Cu und ⁶⁵Cu.

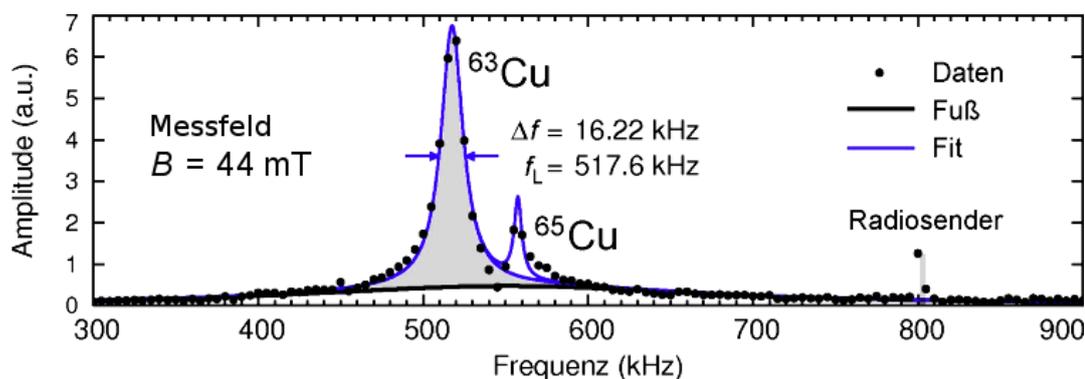


Abb. 5.13: NMR-Spektrum der Kupferprobe: Die Fourier-Transformation des Zeitfensters in Abbildung 5.12 zeigt die Larmor-Linien der beiden Kupferisotope. Die markierte Fläche folgt der Magnetisierung und ist damit indirekt proportional zur Temperatur der paramagnetischen Probe (Gleichung 5.4).

Für die Magnetisierung der paramagnetischen Kupferprobe gilt

$$M = \frac{C}{T} \quad \text{mit} \quad C = \text{const.} \quad (5.4)$$

Den Wert von C lieferten jeweils vergleichende Messungen an einem Halbleiterwiderstand, der oberhalb von etwa 10 mK eingesetzt wurde. Durch die lange Relaxationszeit der Kupferprobe konnte unterhalb von 1 mK höchstens alle 4 Stunden eine Messung durchgeführt werden. Eine numerischen Modellrechnung mit TSim (siehe Anhang A) ermöglichte jedoch die zuverlässige Interpolation der Daten. Abbildung 5.14 illustriert den Verlauf der Kernstufentemperatur bei der in Abschnitt 6.2.1 diskutierten Messung. Die Modellrechnung basiert im Wesentlichen auf Daten zur Wärmekapazität C_{KS} der Kernstufe, die sich aus der spezifischen Wärmekapazität von PrNi₅ nach Kubota *et al.* [55] ableiten (Abbildungen 5.15 und 5.16). Der Temperaturverlauf ergibt sich dabei über numerische Iteration mit der Gleichung

$$\dot{T} = \frac{\dot{Q}_{KS}}{C_{KS}(T)} \quad (5.5)$$

die auch die Bestimmung des vorliegenden Wärmelecks ermöglicht. In diesem Zusammenhang wird wieder deutlich, dass sich das Wärmeleck unmittelbar in der Messzeit niederschlägt. Nur durch sorgfältige Installation und Abschirmung der Messzelle konnte ein Wert von 6 bis 8 nW erreicht werden. Die Kernstufe blieb im Ergebnis bis zu 10 Tage im Bereich von 1 mK.

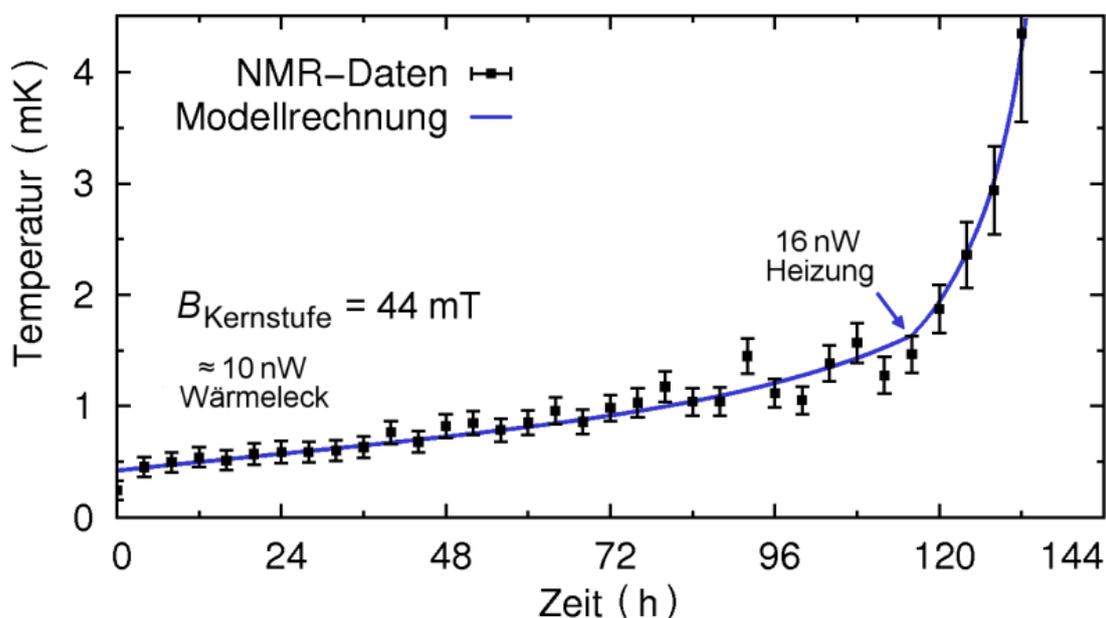


Abb. 5.14: Verlauf der Kernstufentemperatur nach einer Modellrechnung mit TSim, basierend auf gepulster NMR an Kupfer. Die mit der Temperatur zunehmenden Fehlerbalken dokumentieren die sinkende Größe der Larmor-Linie.

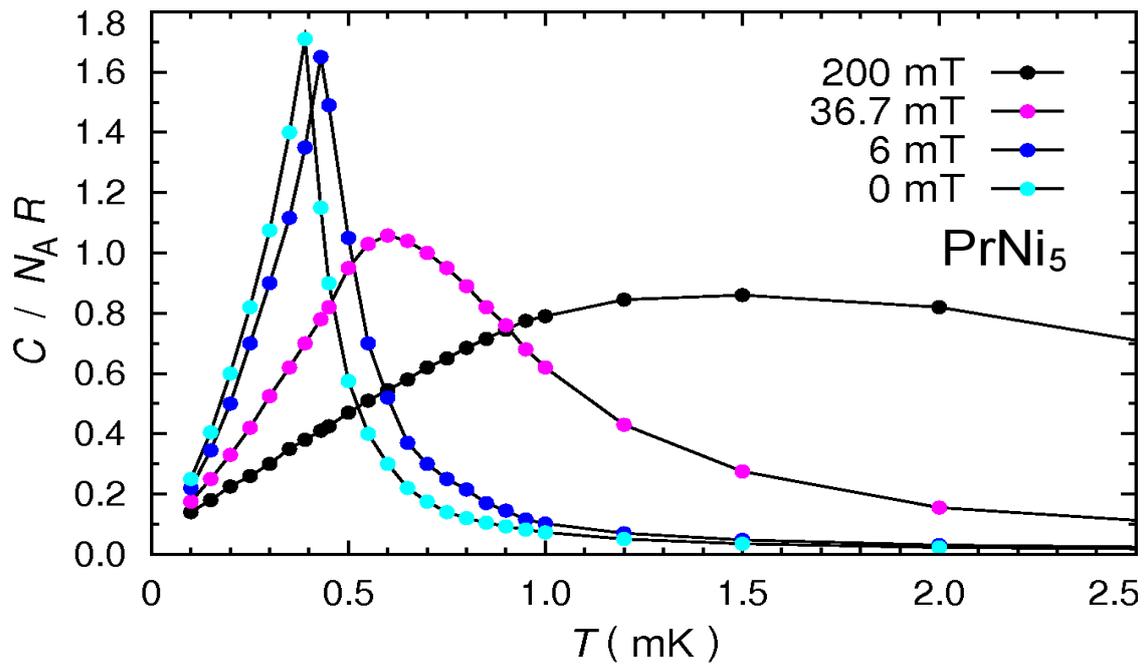


Abb. 5.15: Daten zur spezifischen Wärmekapazität von PrNi_5 für Modellrechnungen mit TSim. Die Datensätze folgen den Messungen von *Kubota et al.* [55], die in Abbildung 3.12 gezeigt wurden (logarithmische Darstellung siehe Abbildung 5.16).

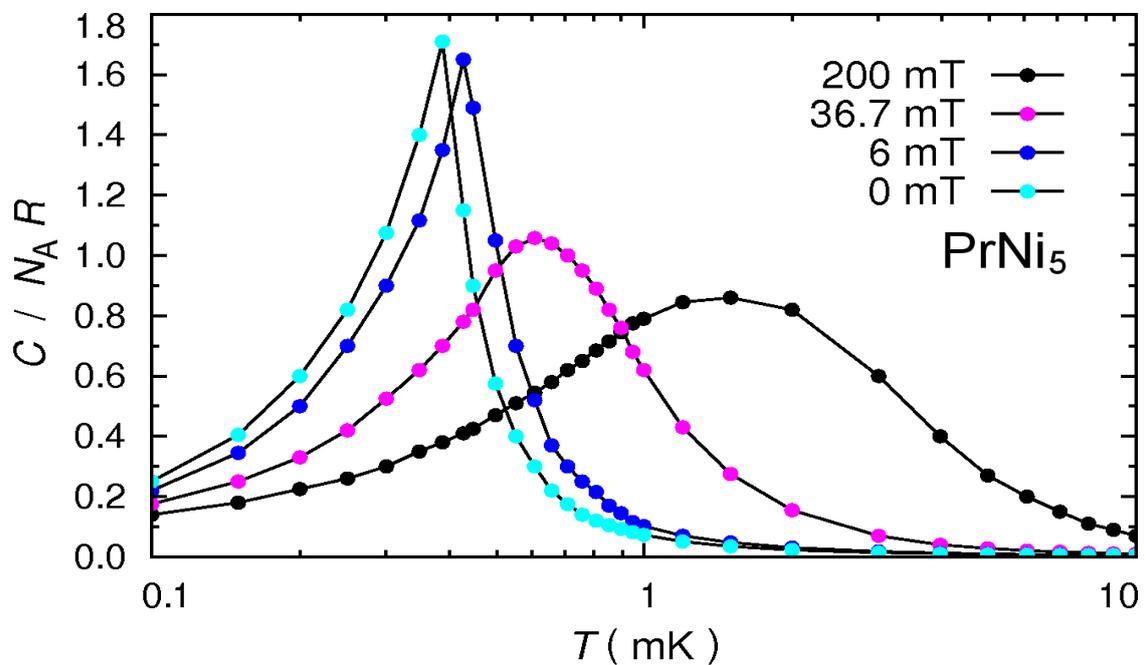


Abb. 5.16: Spezifische Wärmekapazität von PrNi_5 , basierend auf Messungen von *Kubota et al.* Die Daten wurden für den Einsatz mit TSim teilweise geglättet und gegebenenfalls interpoliert (logarithmische Darstellung von Abbildung 5.15).

Kapitel 6

Ergebnisse und Diskussion

Das folgende Kapitel präsentiert die Eigenschaften des festen ^3He , wie sie sich in den Ergebnissen der Experimente darstellen. Den verschiedenen Messreihen gingen jeweils Vorbereitungen wie Sinterpräparation (Abschnitt 4.3.2) sowie eine erneute Kristallzucht (Abschnitt 5.2) voraus. Die einzelnen Messungen verband eine meist mehrtägige Vorkühlung der Kernstufe im Magnetfeld mit anschließender adiabatischer Entmagnetisierung und langsamer Erwärmung durch das gegebene Wärmeleck oder eine Heizleistung im nW-Bereich.

6.1 Die paramagnetische Phase von ^3He

Der Mischkühler ermöglichte zunächst die Untersuchung der paramagnetischen Phase bis hin zu einer Temperatur von etwa 6 mK. Bereits im Rahmen der Diplomarbeit [7] konnten mit Hilfe des SQUID-Magnetometers Experimente in dieser Phase durchgeführt werden. Durch erfolgreiche Herstellung eines geeigneten Sinters ließen sich die Messungen im Folgenden bis zum Übergang in die kernspingeordnete Niederfeldphase ergänzen [44]. Gepulste NMR und Spinechomethoden lieferten sowohl konsistente Magnetisierungsdaten als auch weitere kernmagnetischen Parameter wie die Relaxationszeiten τ_1 und τ_2 .

6.1.1 Gepulste NMR und das Curie-Weiß-Gesetz

Gepulste NMR in der paramagnetischen Phase liefert über die Fouriertransformation des freien Induktionszerfalls eine Larmor-Linie mit der spezifischen Frequenz

$$\omega_L = \gamma B. \tag{6.1}$$

Abbildung 6.1 zeigt eine Larmor-Linie bei $T \approx 1$ mK, Abbildung 6.2 verdeutlicht den Verlauf der NMR-Spektren nach der adiabatischen Entmagnetisierung der Kernstufe und Erwärmung aus der kernspingeordneten Phase (Abschnitt 6.2). Die Größe der Larmor-Linie bietet ein Maß für die makroskopische Magnetisierung der Probe (Abschnitt 5.4.1). Die Temperatur wurde im Abstand von bis zu 4 Stunden mit gepulster NMR an einem CuNi_5 -Einkristall ermittelt und mit Hilfe von TSim interpoliert (Abschnitt 5.6 bzw. Anhang A). Die Abbildungen 6.3 und 6.4 enthalten die daraus resultierenden Magnetisierungsdaten.

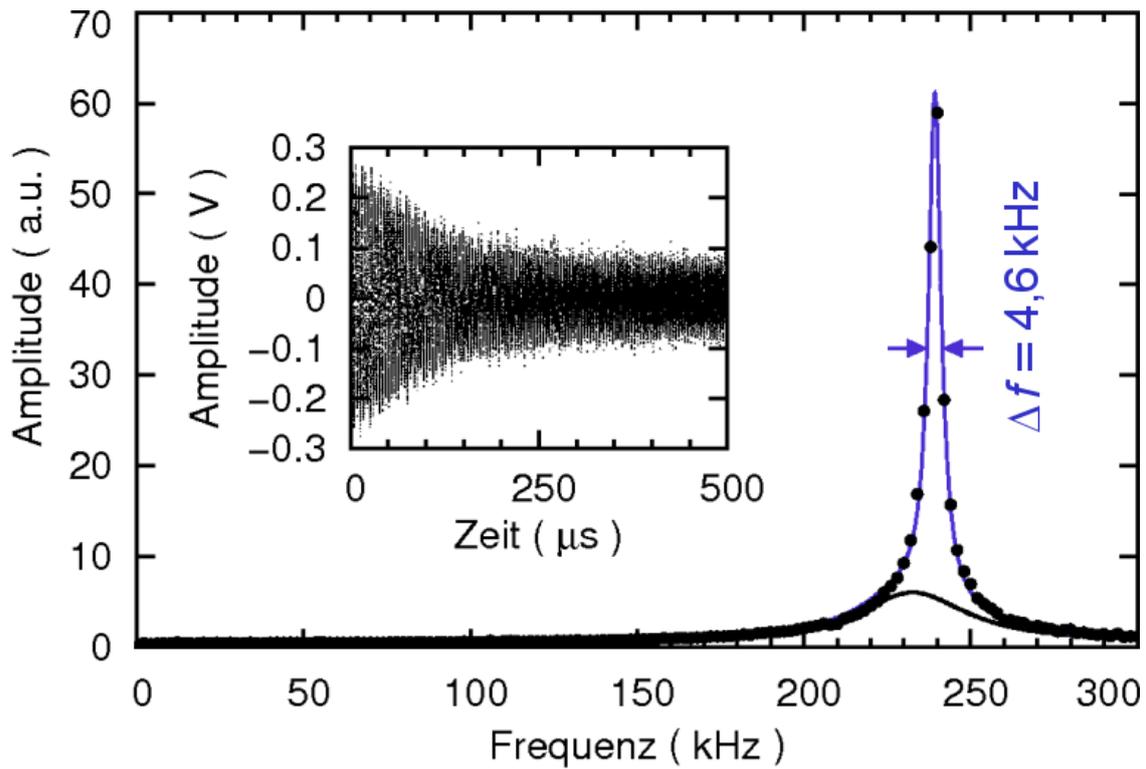


Abb. 6.1: Larmor-Linie in der paramagnetischen Phase von ^3He bei $T \approx 1$ mK. Tabelle 6.1 enthält die wesentlichen Parameter der Messung. Der zugehörige freie Induktionszerfall ist klein dargestellt. Abbildung 6.2 illustriert den Temperaturverlauf.

Parameter	Symbol	Wert
Puls-Frequenz (AFGU)	f	238,0 kHz
Puls-Level (AFGU)	I	0,8 V
Wellenzüge (AFGU)	N	11
Puls-Länge	τ_{Puls}	46 μs
FFT-Zeitfenster (LeCroy)	τ_{FFT}	500 μs
Messfeld (8T-Magnet)	B	7,4 mT

Tab. 6.1: Parameter der Messung in Abbildung (6.1).

Parameter	Symbol	Wert
Larmor-Frequenz (berechnet)	f_L	240,0 kHz
Larmor-Frequenz (gemessen)	f_L	239,4 kHz
Linienbreite	Δf	4,6 kHz

Tab. 6.2: Parameter der Larmor-Linie in Abbildung (6.1).

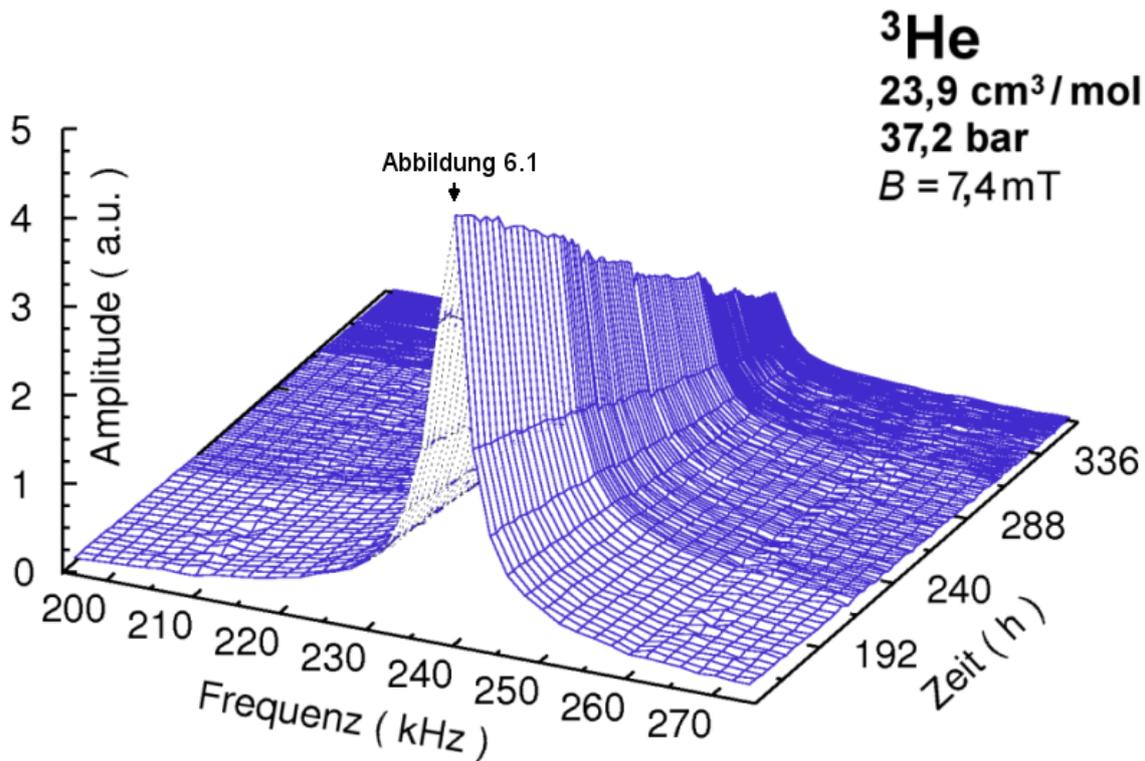


Abb. 6.2: Verlauf der NMR-Spektren nach der Entmagnetisierung der Kernstufe und Erwärmung aus der kernspingeordneten Phase. Tabelle 6.1 enthält die zugehörigen Parameter. Die Larmor-Linie aus Abbildung 6.1 erscheint im Vordergrund.

Oberhalb von 3 mK zeigt sich ein Curie-Weiß-Gesetz in Form von Gleichung 3.14. Messungen an einem ^3He -Kristall mit einem molaren Volumen von $23,9 \text{ cm}^3/\text{mol}$ bzw. bei einem Druck von 37,2 bar liefern eine Weiß-Temperatur von

$$\theta_w \approx -2,1 \text{ mK}$$

und infolgedessen einen Ordnungsparameter

$$J = \theta_w k_B / 4 \approx -0,5 \text{ K} k_B$$

in guter Übereinstimmung mit vergleichbaren Experimenten (Abbildung 6.5). Unterhalb von 3 mK bis hin zur kernspingeordneten Phase ergibt sich zunehmend eine größere Magnetisierung als man nach dem Curie-Weiß-Gesetz zunächst erwartet. Ein Fit im Bereich von 1 bis 3 mK liefert im Rahmen der Messgenauigkeit $\theta_w \approx 0 \text{ mK}$ und damit ein reines Curie-Gesetz.

In der kernspingeordneten Phase selbst verschwindet die Larmor Linie (siehe Abschnitt 6.2). Die Gewinnung von Magnetisierungsdaten auf Basis von gepulster NMR beschränkt sich dadurch auf den paramagnetischen Bereich.

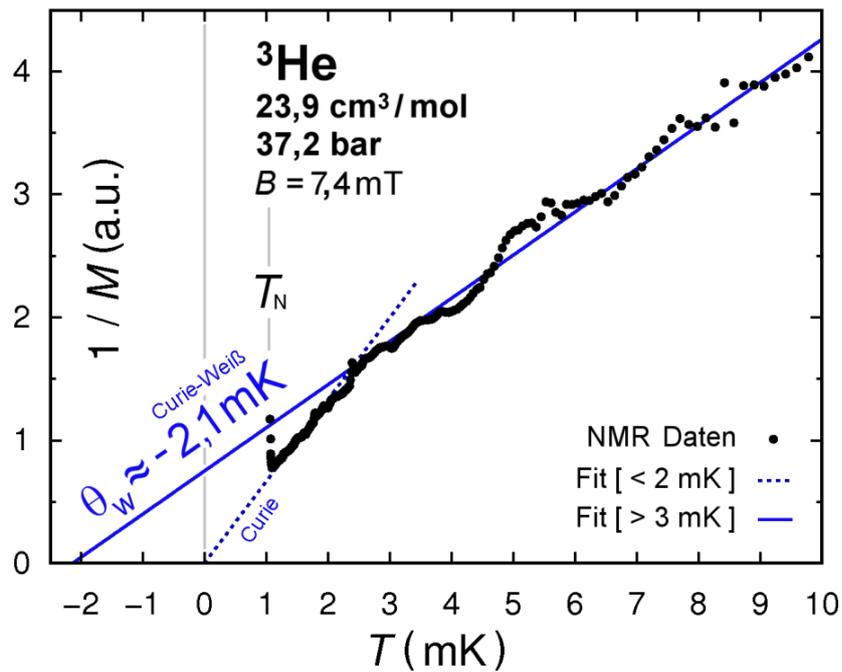


Abb. 6.3: Inverse Magnetisierung in der paramagnetischen Phase von festem ^3He . Die Daten basieren auf gepulster NMR an der Larmor-Linie und an Kupfer, die farbigen Linien veranschaulichen den Fit auf eine Curie- bzw. Curie-Weiß-Funktion.

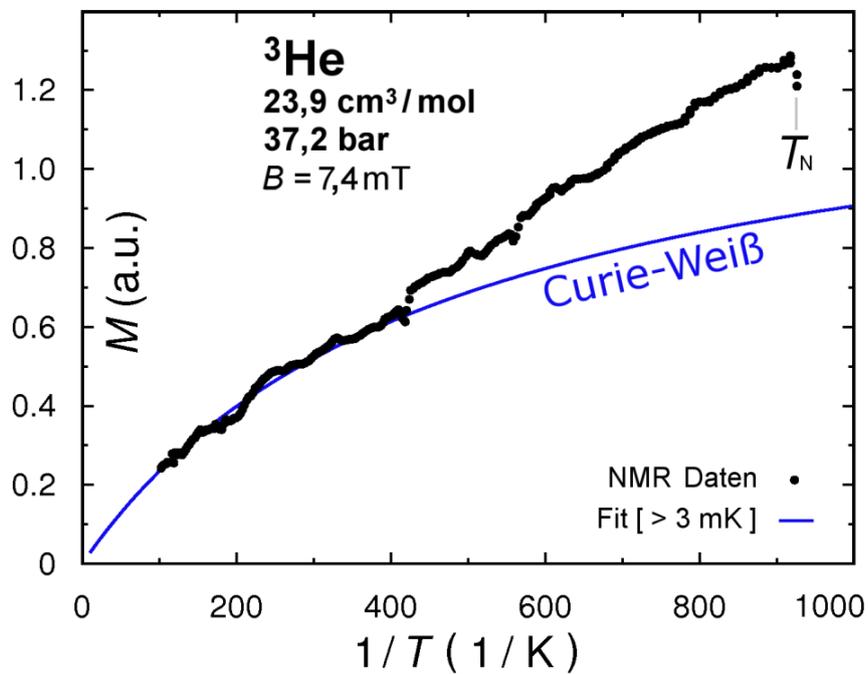


Abb. 6.4: Die Magnetisierung in der paramagnetischen Phase basierend auf gepulster NMR. Die farbige Linien veranschaulicht den Fit auf eine Curie-Weiß-Funktion (Darstellung der Daten aus Abbildung 6.3 gegen die inverse Temperatur).

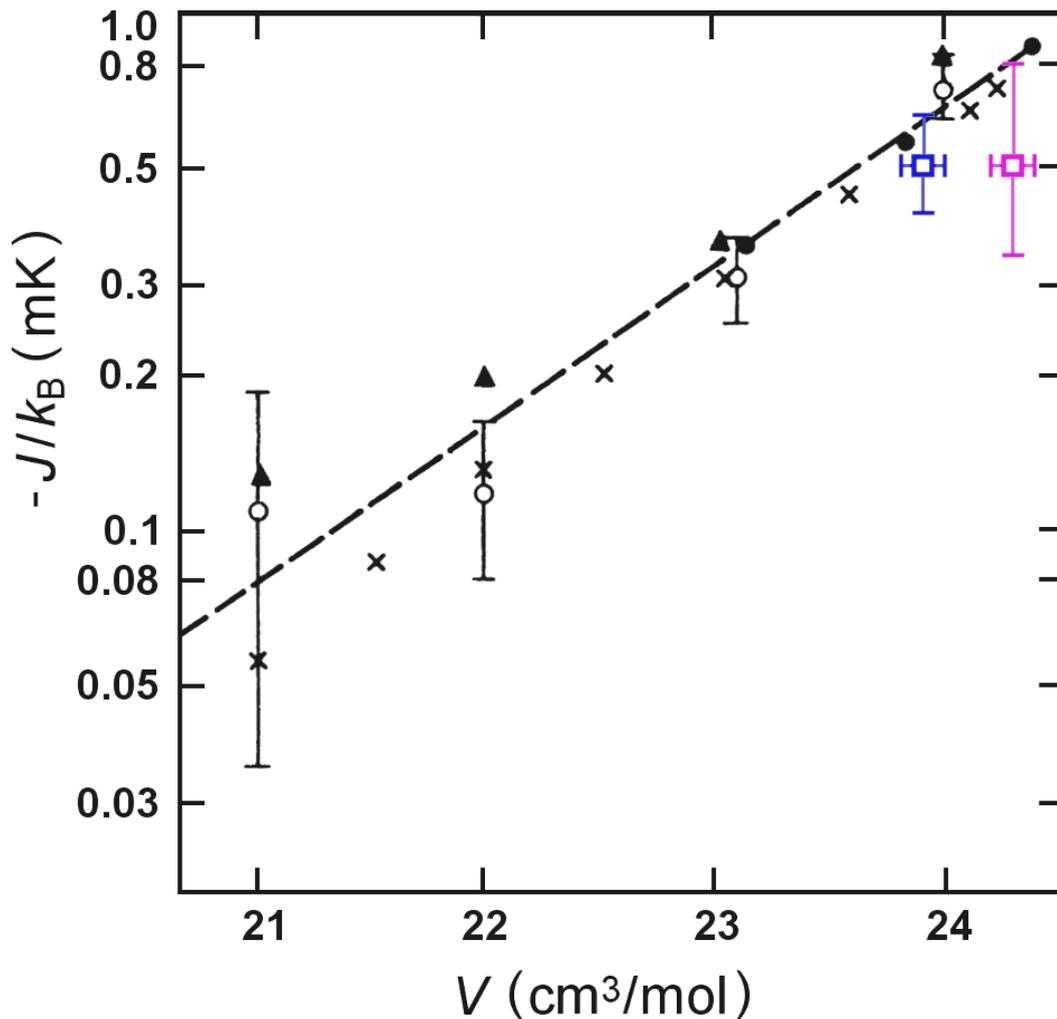


Abb. 6.5: Ordnungsparameter J in festem ^3He (Abschnitt 3.1.1). Nach [26] basierend auf Daten aus verschiedenen Quellen: *Richards et al.* aus NMR Daten [62] (▲), *Kirk et al.* aus $\chi(T)$ [63] (×), *Panczyk und Adams* aus $p_v(T)$ [49] (◊), *Greywall* aus $C_v(T)$ [64] (●) und diese Arbeit (NMR (■), SQUID (◻)).

6.1.2 Die longitudinale Relaxationszeit τ_1

Die Bestimmung der makroskopischen Magnetisierung $M(T)$ bzw. von $\chi(T)$ anhand der Größe der Larmor-Linie setzt voraus, dass sich das System vor jedem NMR-Puls im thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Der Zustand ist gleichbedeutend mit der mikroskopischen Ordnung der Kernspins aufgrund der vorherrschenden Wechselwirkungen. Im paramagnetischen Bereich ist dies die Austauschwechselwirkung, zusammengefasst im Austauschparameter J in Verbindung mit der Ausrichtung der Kernspins im angelegten Feld, beschrieben durch den Zeemann-Term. Das beobachtete Verhalten liegt letztlich begründet im Einfluss der thermischen Energie $k_B T$ im Verhältnis zu diesen Größen.

Die verschiedenen Wechselwirkungen beeinflussen analog dynamische Prozesse wie etwa beim freien Induktionszerfall oder Spinechomessungen. Ein NMR-Puls „tippt“ die Kernspins aus dem Gleichgewicht und hat eine Präzession im Messfeld zur Folge. Die anschließende Relaxation in die Gleichgewichtslage deutet auf Streuprozesse hin, die sich schließlich in den Relaxationszeiten τ_1 und τ_2 niederschlagen (siehe Abschnitt 3.2). Die Bestimmung der Relaxationszeiten erlaubt damit Rückschlüsse auf die verschiedenen Prozesse.

Die longitudinale Relaxationszeit τ_1 beinhaltet die Spin-Gitter-Wechselwirkung und beschreibt damit maßgeblich die Zeitskala, auf der das thermodynamische Gleichgewicht erreicht wird. Um τ_1 zu bestimmen wurde zunächst jeweils ein $\pi/2$ -Puls eingesetzt, um die Kernspins um 90° aus der Gleichgewichtslage auszulenken. Die z-Komponente der makroskopischen Magnetisierung ist dann zunächst gleich Null, der Anteil in der xy-Ebene zerfällt mit der transversalen Relaxationszeit τ_2 bzw. τ_2^* . Zu einem Zeitpunkt Δt nach dem Puls liefert Gleichung 3.24:

$$M_x(\Delta t) = M_\perp e^{-\Delta t/\tau_2} \sin(\omega_0 \Delta t) \quad (6.2a)$$

$$M_y(\Delta t) = M_\perp e^{-\Delta t/\tau_2} \cos(\omega_0 \Delta t) \quad (6.2b)$$

$$M_z(\Delta t) = M_0 - (M_0 - M_\parallel) e^{-\Delta t/\tau_1} \quad (6.2c)$$

Die anfänglichen Magnetisierung

$$\mathbf{M}_0 = (0, M_\perp, M_\parallel) = (0, M_0, 0)$$

führt also für $\Delta t \gg \tau_2$ zu:

$$M_{xy}(\Delta t) = \sqrt{M_x^2(t) + M_y^2(t)} = M_\perp e^{-\Delta t/\tau_2} \xrightarrow{\Delta t \gg \tau_2} 0 \quad (6.3a)$$

$$M_z(\Delta t) = M_0 (1 - e^{-\Delta t/\tau_1}) \quad (6.3b)$$

Bei einem weiteren NMR-Puls ist die z-Komponente 6.3b ausschlaggebend für die Amplitude des freien Induktionszerfalls. Sie relaxiert mit τ_1 auf den Wert im Fall einer entsprechenden Messung ohne den vorhergehenden $\pi/2$ -Puls. Abbildung 6.6 veranschaulicht die longitudinale Relaxation bei Mischkammertemperatur ($T \approx 6$ mK) sowie knapp oberhalb von T_N ($T \approx 1$ mK).

Der Fit bei 6 mK liefert einen Wert von

$$\tau_1(6 \text{ mK}) = 240 \text{ ms} \pm 12 \text{ ms}$$

wogegen bei 1 mK mit

$$\tau_1(1 \text{ mK}) \approx 40 \text{ ms}$$

ein erhebliche schneller Relaxationsprozess auftritt. Diese Beobachtung lässt auf eine deutliche Zunahme der Spin-Gitter-Wechselwirkung im Verhältnis zu $k_B T$ schließen.

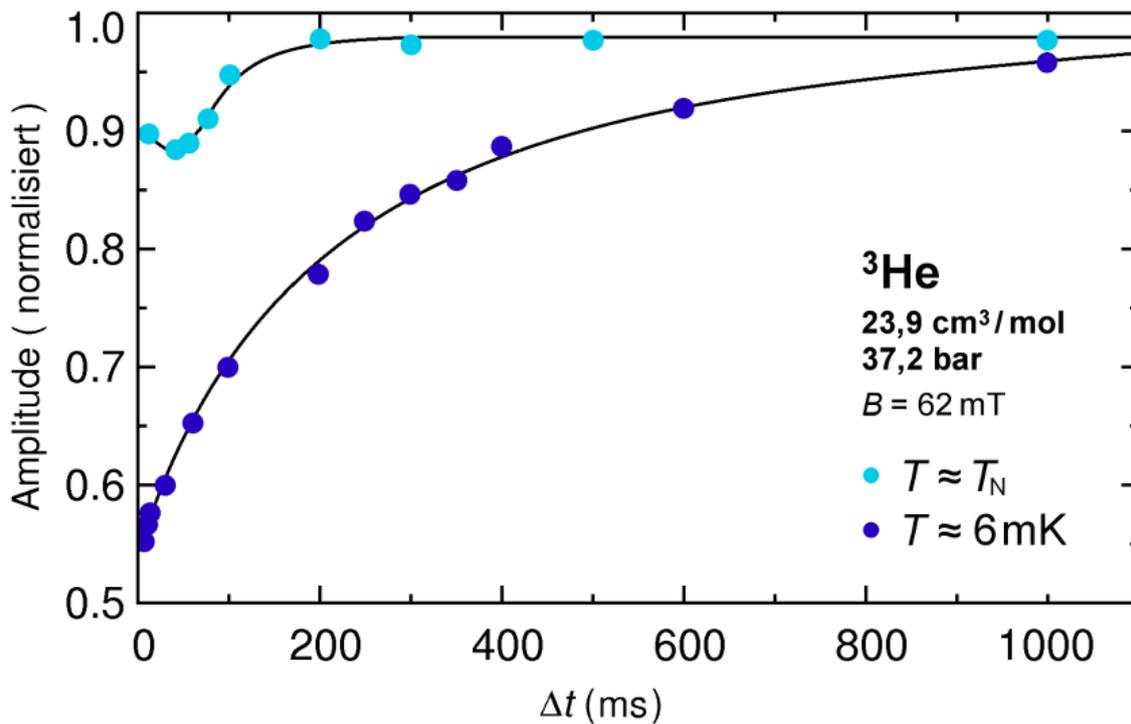


Abb. 6.6: Bestimmung der longitudinalen Relaxationszeit τ_1 bei $T \approx 6\text{mK}$ (\bullet), Temperatur der Mischkammer) sowie knapp oberhalb von T_N (\bullet), $T \approx 1\text{mK}$). Tabelle 6.3 enthält die Parameter der Messung, Tabelle 6.4 die der zugehörigen Linie.

Parameter	Symbol	$\pi/2$ -Puls	NMR-Puls
Puls-Frequenz (AFGU)	f	2,015 MHz	2,015 MHz
Puls-Level (AFGU)	I	1,2 V	1,2 V
Wellenzüge (AFGU)	N	29	9
Puls-Länge	τ_{Puls}	14,4 μs	4,5 μs
FFT-Zeitfenster (LeCroy)	τ_{FFT}		500 μs
Messfeld (8T-Magnet)	B		62 mT

Tab. 6.3: Parameter bei der Bestimmung von τ_1 in Abbildung 6.6.

Parameter	Symbol	Wert
Larmor-Frequenz (berechnet)	f_L	2,01 MHz
Larmor-Frequenz (gemessen)	f_L	1,98 MHz
Linienbreite	Δf	6 kHz

Tab. 6.4: Parameter der zugehörigen Larmor-Linie.

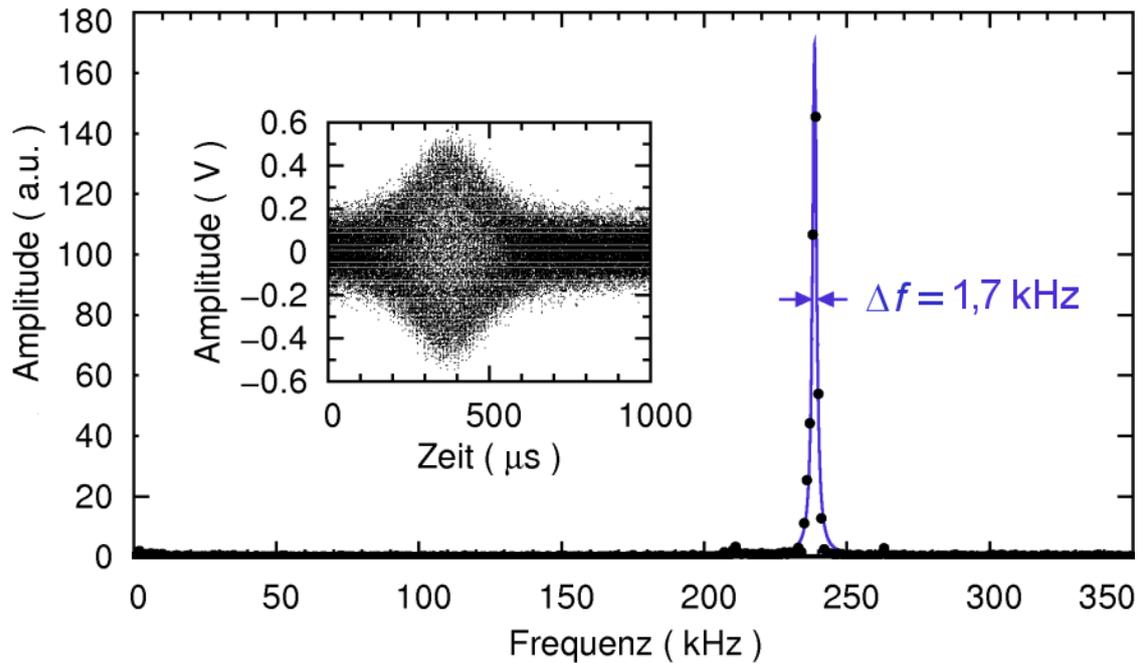


Abb. 6.7: Spinechomessung in der paramagnetischen Phase von ^3He bei $T \approx 1$ mK. Die Breite der Linie ist gegenüber der entsprechenden Messung mit gepulster NMR (Abbildung 6.1) deutlich reduziert. Das zugehörige Zeitfenster um das Echo ist klein dargestellt, die Parameter der Messung enthält Tabelle 6.5.

Parameter	Symbol	$\pi/2$ -Puls	π -Puls
Puls-Frequenz (AFGU)	f	238 kHz	238 kHz
Puls-Level (AFGU)	I	1,6 V	1,6 V
Wellenzüge (AFGU)	N	16	32
Puls-Länge	τ_{Puls}	67 μs	134 μs
FFT-Zeitfenster (LeCroy)	τ_{FFT}		500 μs
Puls-Abstand	Δt		1 ms
Messfeld (8T-Magnet)	B		7,4 mT

Tab. 6.5: Parameter der Spinechomessung in Abbildung 6.7.

Parameter	Symbol	Wert
Larmor-Frequenz (berechnet)	f_L	240,0 kHz
Larmor-Frequenz (gemessen)	f_L	239,3 kHz
Linienbreite	Δf	1,7 kHz

Tab. 6.6: Parameter der Linie in Abbildung 6.7.

6.1.3 Spinechomessungen

Spinechomessungen liefern zunächst konsistente Magnetisierungsdaten, bieten jedoch gegenüber Experimenten mit gepulster NMR einige messtechnische Vorteile. An die Stelle der Auswertung des freien Induktionszerfalls tritt die Fouriertransformation des Spinechos (siehe Abschnitt 5.4.2). Die doppelte Größe des Zeitfensters liefert eine entsprechend höhere Auflösung im zugehörigen Spektrum und führt zu einer deutlich geringeren Linienbreite. Hinzu kommt der zeitliche Abstand vom NMR-Puls bzw. $\pi/2$ -Puls: Die Wartezeit auf den durch den NMR-Puls überlasteten Verstärker entfällt. Abbildung 6.7 zeigt eine Einzelmessung bei $T \approx 1 \text{ mK}$, die zugehörigen Parameter der Messung sind in Tabelle 6.5 aufgeführt.

6.1.4 Die transversale Relaxationszeit τ_2

Beim freien Induktionszerfall der gepulsten NMR wird zunächst der durch Inhomogenitäten im Messfeld bestimmte Abfall mit der effektiven Zeitkonstanten τ_2^* beobachtet. Wie in Abschnitt 5.4.2 beschrieben, bieten Spinechomessungen dagegen direkten Zugriff auf den Wert der transversalen Relaxationszeit τ_2 . Ein π -Puls nach einer gewissen Zeit Δt „spiegelt“ die Ausrichtung der Spins und damit die makroskopische Magnetisierung an der y-z-Ebene des rotierenden Bezugssystems. Unterschiedlich schnell präzedierende Spins sind dadurch wiederum nach Δt erneut vollständig in Phase und die Amplitude des Spinechos fällt mit zunehmendem Δt exponentiell mit τ_2 .

Für die Bestimmung der Echoamplitude wurde jeweils anstelle des eigentlichen Signals dessen Einhüllende aufgezeichnet („Detected“-Ausgang des Verstärkers). Abbildung 6.8 veranschaulicht drei Messungen bei Mischkammertemperatur ($\approx 6 \text{ mK}$) mit verschiedenem Δt . Die Parameter der verwendeten $\pi/2$ - π -Pulsfolge decken sich mit denen in Tabelle 6.5. Für die Auswertung wurde ein festes Zeitfenster um das Spinecho bei $2\Delta t$ gewählt, der Untergrund bestimmt, und ein Fit mit einer Gaußfunktion fester Breite durchgeführt (farbige Linie).

Bei den gegebenen Bedingungen ist Δt nicht immer groß gegen die Länge des π -Pulses, der etwa in Abbildung 6.8 (a) sogar noch in das Zeitfenster um das Spinecho fällt. Direkte Auswirkungen auf das Signal wurden jedoch bei der Bestimmung des Untergrundes berücksichtigt. Anstelle des mit der Puls-Sequenz vorgegebenen Wertes von Δt wurde für die Auswertung der Messungen der Abstand zwischen der Mitte des π -Pulses und des Echos gewählt.

Für die Bestimmung von τ_2 wurden mehrere Messreihen über einen Bereich von $\Delta t = 500 \mu\text{s}$ bis $6000 \mu\text{s}$ durchgeführt und der exponentielle Abfall der Amplitude mit zunehmendem Δt gefittet. Die Abbildungen 6.9 und 6.10 illustrieren die gewonnenen Datenpunkte und den gemeinsamen Fit über alle Daten. Dieser liefert schließlich das Resultat

$$\tau_2(6 \text{ mK}) = 4540 \mu\text{s} \pm 140 \mu\text{s}$$

für die transversale Relaxationszeit.

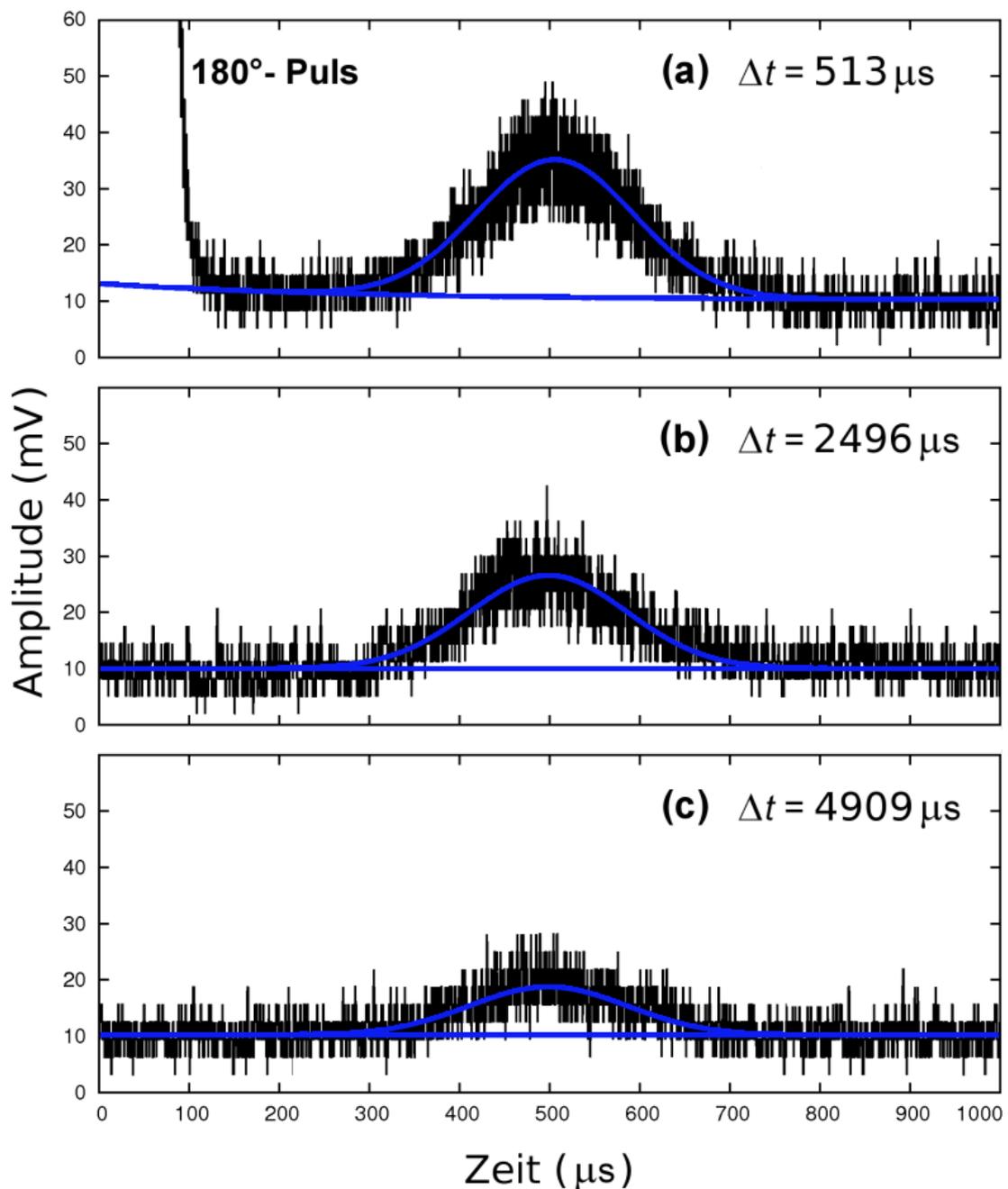


Abb. 6.8: Spinechomessungen für die Bestimmung der Spin-Spin-Relaxationszeit τ_2 . Die Bilder zeigen die Einhüllende des Signals im gewählten Zeitfenster für:

- (a) $\Delta t = 513 \mu\text{s}$
- (b) $\Delta t = 2496 \mu\text{s}$
- (c) $\Delta t = 4909 \mu\text{s}$

Die durchgezogene Linie verdeutlicht den jeweiligen Fit auf eine Gaußfunktion, die Kennzeichnung der Datenpunkte in Abbildungen 6.9 und 6.10 lautet entsprechend. Tabelle 6.5 enthält die korrespondierenden Parameter.

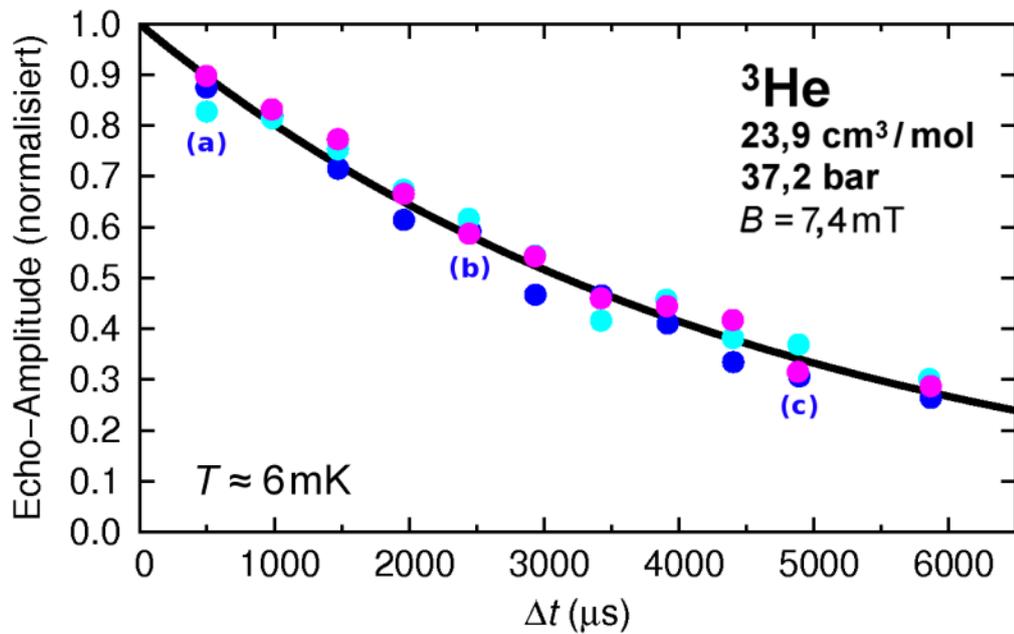


Abb. 6.9: Messung der transversalen Relaxationszeit τ_2 in der paramagnetischen Phase von ^3He . Die unterschiedlich gefärbten Datenpunkte stammen aus verschiedenen Messreihen, die durchgezogene Linie veranschaulicht einem gemeinsamen Fit auf alle Daten. Die Buchstaben beziehen sich auf die Einzelmessungen in Abbildung 6.8.

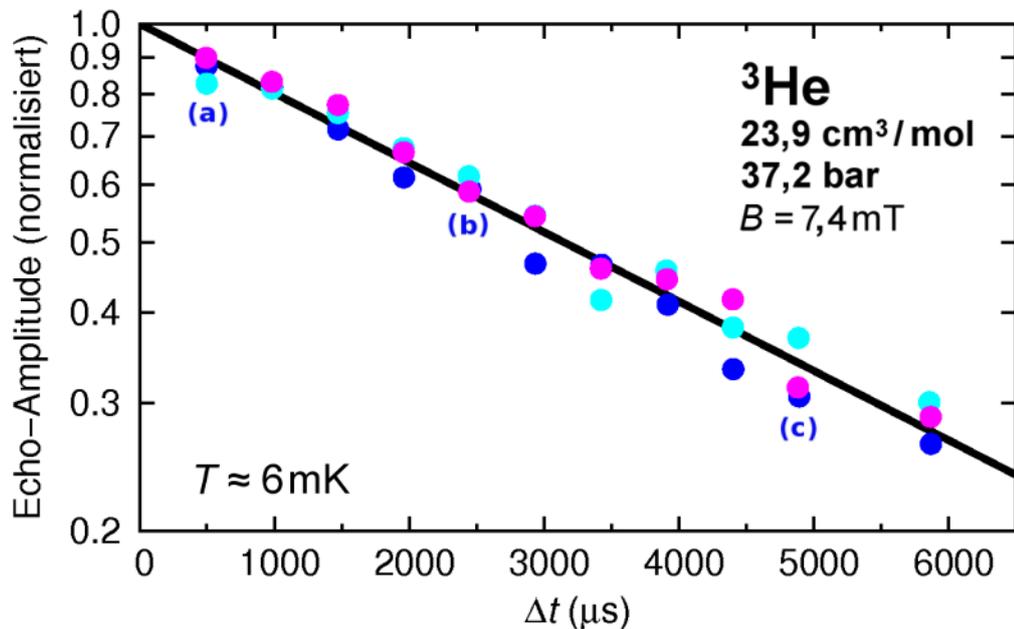


Abb. 6.10: Messung der transversalen Relaxationszeit τ_2 in der paramagnetischen Phase von ^3He bei Mischkammertemperatur (logarithmische Darstellung von Abbildung 6.9). Die Buchstaben beziehen sich auf die Einzelmessungen in Abbildung 6.8.

6.1.5 Kernspindynamik in der paramagnetischen Phase

Die Relaxationszeiten τ_1 und τ_2 sind die maßgeblichen Parameter in Bezug auf die Dynamik der Kernspins (vgl. Diskussion in Abschnitt 3.2.1). Mit den ermittelten Werten lässt sich das in der paramagnetischen Phase beobachtete Verhalten zwanglos erklären. Um den Tippwinkel der NMR-Pulse wählen zu können, wurde im Vorfeld aller Experimente mit gepulster NMR und insbesondere für die Spinechmessungen jeweils die Abhängigkeit von der Pulslänge bestimmt. Nach Gleichung 3.26c gilt für die z-Komponente der Magnetisierung:

$$M_z(\tau_{\text{Puls}}) = M_0 \sin(\gamma H_1 \tau_{\text{Puls}}) \quad (6.4)$$

Sie bestimmt die Amplitude des freien Induktionszerfalls nach einem entsprechenden NMR-Puls. Durch eine Variation der Pulslänge $\tau_{\text{Puls}} = N/f$ über die Anzahl der Wellenzüge N lässt sich daher analog zu Abbildung 3.7 der jeweilige Tippwinkel bestimmen. Abbildung 6.11 veranschaulicht eine entsprechende Messung. Wie sich dabei bald herausgestellt hat, deckt sich das Verhalten mit dem Szenario in Abbildung 3.9 und der Tippwinkel war durch eine verhältnismäßig schnelle Relaxation der Kernspins begrenzt. Diese Beobachtung bedeutete keine Einschränkung für die Auswahl eines kleinen Tippwinkels in Experimenten mit gepulster NMR (im linearen Bereich). Die Festlegung einer geeigneten $\pi/2$ - π -Pulsfolge musste jedoch immer über eine Variation der vollständigen Trigger-Sequenz vorgenommen werden.

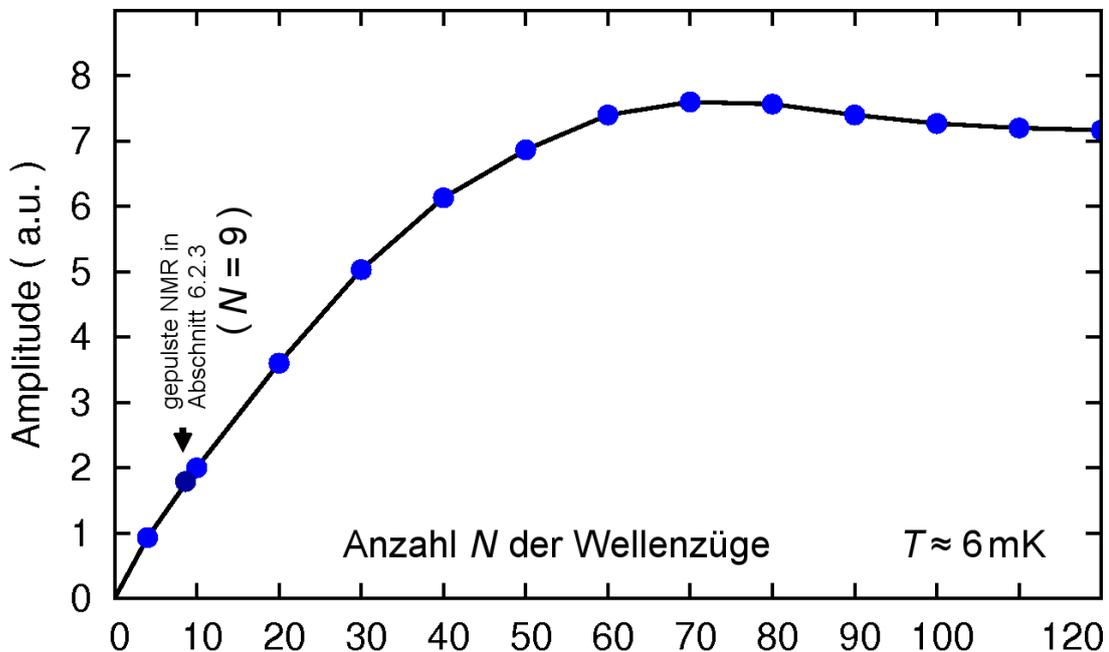


Abb. 6.11: Amplitude der Larmor-Linie in Abhängigkeit von der Länge des NMR-Pulses. Das Verhalten deutete bereits im Vorfeld ein Szenario analog zu Abbildung 3.9 an und ist vollständig konsistent zu den gemessenen Relaxationszeiten.

6.2 Kernspinordnung

Mit Hilfe adiabatischer Entmagnetisierung der PrNi_5 -Kernstufe konnten die ^3He -Kristalle in die kernspingeordnete Phase gekühlt und bis zu 10 Tage im Bereich von $500\ \mu\text{K}$ bis $1\ \text{mK}$ gehalten werden. Voraussetzung für alle Experimente unter diesen Bedingungen war neben einer guten thermischen Ankopplung der Druckzellen eine jeweils mehrtägige Vorkühlung der Kernstufe in einem Magnetfeld von bis zu $5\ \text{T}$ sowie die Reduzierung des Wärmelecks auf nur wenige nW. Ausschlaggebend für den Erfolg der Messungen war aber letztlich immer die Herstellung eines geeigneten Sinters.

6.2.1 Magnetisierungsmessungen

Die in der paramagnetischen Phase mit Hilfe des SQUID-Magnetometers gewonnenen Daten sind zunächst konsistent zu den in Abschnitt 6.1.1 präsentierten Ergebnissen aus den Experimenten mit gepulster NMR. Beim Eintritt in die kernspingeordnete Phase lässt sich jedoch ein Abfall auf eine konstante Magnetisierung von etwa 42% des Maximalwertes bei T_N beobachten. Die Abbildungen 6.12 und 6.13 veranschaulichen die Daten im Bereich von $0,5\ \text{mK}$ bis $5\ \text{mK}$.

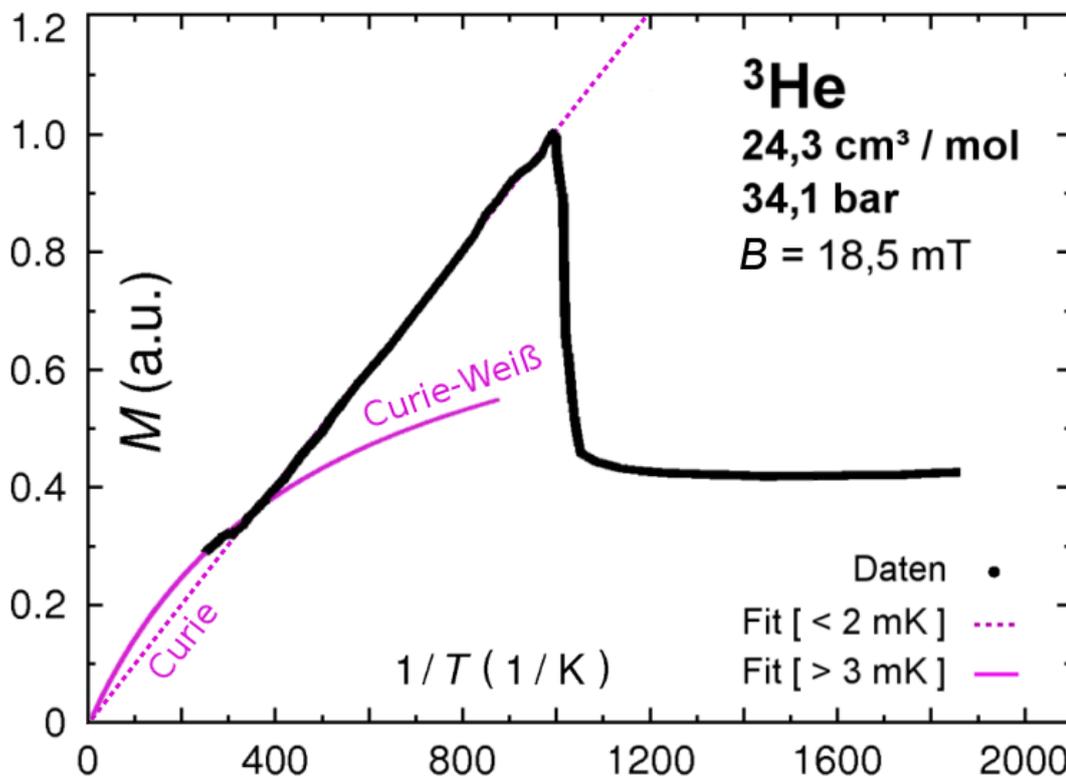


Abb. 6.12: Die Magnetisierung in der paramagnetischen Phase von ^3He , normiert auf den Wert bei T_N . Die farbigen Linien veranschaulichen den Fit der Daten auf eine Curie- bzw. Curie-Weiß-Funktion (inverse Darstellung siehe Abbildung 6.13).

Die Messungen mit dem SQUID-Magnetometer ermöglichten die Gewinnung kontinuierlicher Daten ab dem Ende der Entmagnetisierung bei etwa $500\ \mu\text{K}$ bis hin zu $500\ \text{mK}$. Der verwendete Ag-Sinter führt jedoch mit etwa 95% des Signals zu einem vergleichsweise hohen magnetischen Untergrund, der gesondert bestimmt werden muss (vgl. [7]). Durch die Subtraktion der großen Werte und die mit dem Curie-Weiss-Gesetz abnehmende Magnetisierung waren Daten oberhalb von $5\ \text{mK}$ mit zu großen Unsicherheiten behaftet. Der Fehler im Bereich der kernspingeordneten Phase lässt sich eingrenzen auf etwa $\pm 5\%$. Die Thermometrie der Kernstufe beruht wie zuvor auf gepulster NMR an CuNi_5 (siehe Abschnitt 5.6) und Anwendung der Modellrechnung.

Die Curie-Weiss-Temperatur $\theta_w \approx -2\ \text{mK}$ und der Ordnungsparameter $J \approx -0,5\ \text{K}k_B$ fügen sich nahtlos in die mit Hilfe gepulster NMR gewonnenen Daten ein (vgl. Abbildung 6.5). Insbesondere festigt die Vergleichbarkeit der Daten das Vertrauen in die Übertragbarkeit der Vorgehensweise bei Kristallzucht und Sinter zwischen Messzellen mit gänzlich verschiedener Geometrie. Nach den zunächst erfolgten Magnetisierungsmessungen konnten die Erfahrungen vollständig bei der NMR-Druckzelle genutzt werden.

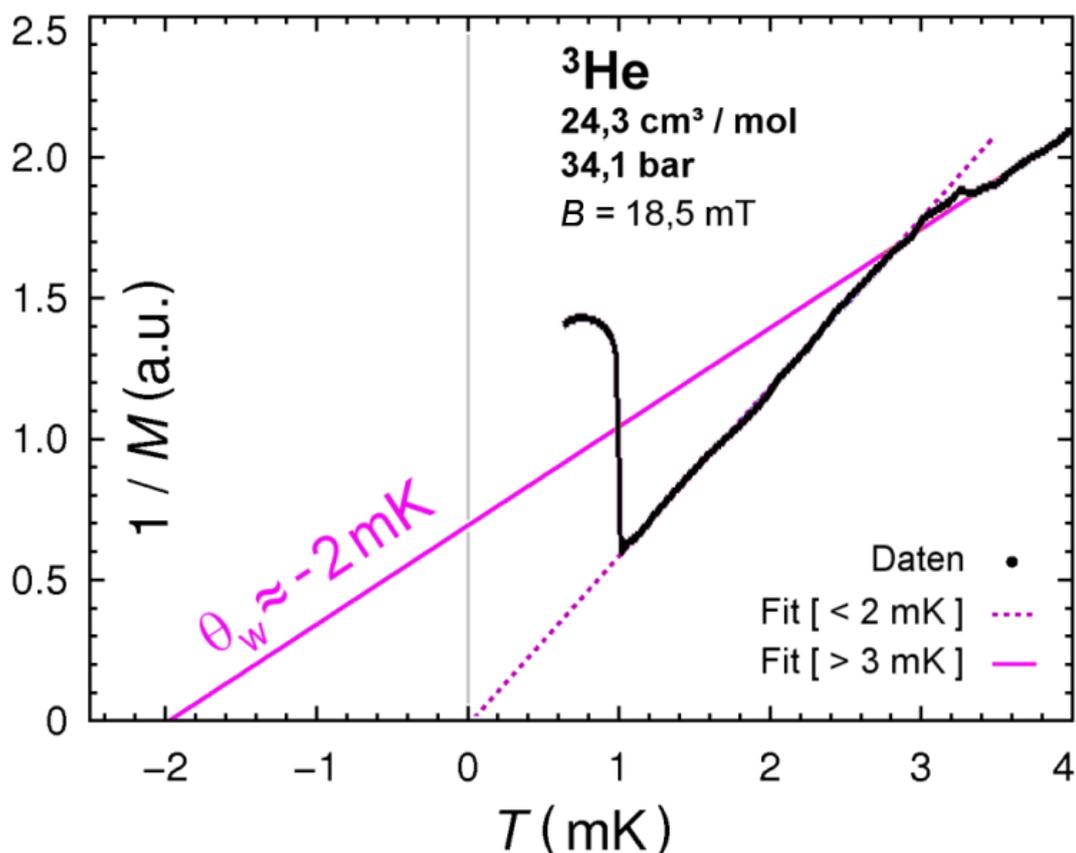


Abb. 6.13: Die Magnetisierung in der paramagnetischen Phase von festem ${}^3\text{He}$. Die farbigen Linien veranschaulichen den Fit auf eine Curie- bzw. Curie-Weiß-Funktion (inverse Darstellung von Abbildung 6.12).

6.2.2 Gepulste NMR in der kernspingeordneten Phase

Auch die NMR-Zelle konnte mit Hilfe adiabatischer Entmagnetisierung der Kernstufe zuverlässig in die kernspingeordnete Niederfeldphase gekühlt werden. Die Messung der makroskopischen Magnetisierung mit dem SQUID-Magnetometer legt bereits nahe, dass in diesem Bereich auch für die Struktur der NMR-Spektren eine Änderung anzunehmen ist. Nach *Cross* und *Fisher* ergibt sich eine Aufspaltung der Larmor-Linie, die in Abschnitt 6.2.3 ausführlich diskutiert wird und von *Osheroff et al.* in Experimenten ohne Sinter bestätigt werden konnte ([65], [8]).

Entgegen entsprechender Erwartungen war in allen Experimenten mit gepulster NMR zunächst überhaupt keine Struktur erkennbar: Statt dessen verschwand die Larmor-Linie jeweils vollständig innerhalb weniger Stunden nach der Entmagnetisierung. Abbildung 6.14 illustriert dieses Szenario über mehrerer Tage hinweg. Abbildung 6.15 veranschaulicht die maximale Amplitude und zeigt das Verschwinden der Larmor-Linie bereits mit dem zweiten Spektrum – vier Stunden nach dem Beginn der Messung, in Übereinstimmung mit der Kühlung in der SQUID-Zelle.

Im Gegensatz zum schnellen Eintritt in die kernspingeordnete Phase war bei einer langsamen Erwärmung zurück in den paramagnetischen Bereich eine Veränderung der NMR-Spektren zu erkennen, die sich deutlich vom erneuten Auftreten der Larmor-Linie abhob. Die Struktur war auch in mehrtägigen Messungen erst bei einer erneuten Annäherung an T_N zu beobachten. Wie sich im Folgenden herausgestellt hat, konnten diese Spektren auch durch eine gezielte Magnetisierung auf eine entsprechende Temperatur reproduziert werden. Bemerkenswerterweise blieb die Struktur in diesem Fall auch bei Kühlung durch eine erneute Entmagnetisierung weiterhin erhalten. Die Abbildungen 6.14 und 6.15 verdeutlichen auch diese Feststellung. Dabei zeichnet sich weniger eine Temperaturabhängigkeit ab, als vielmehr die Auswirkung eines Temperprozesses.

Parameter	Symbol	Wert
Puls-Frequenz (AFGU)	f	238,0 kHz
Puls-Level (AFGU)	I	0,8 V
Wellenzüge (AFGU)	N	11
Puls-Länge	τ_{Puls}	46 μs
FFT-Zeitfenster (LeCroy)	τ_{FFT}	500 μs
Messfeld (8T-Magnet)	B	7,4 mT

Tab. 6.7: NMR-Parameter für die Spektren in Abbildung 6.14 und 6.15.

Parameter	Symbol	Wert
Larmor-Frequenz (berechnet)	f_L	240,0 kHz
Larmor-Frequenz (gemessen)	f_L	239,4 kHz

Tab. 6.8: Parameter der Larmor-Linien in Abbildung 6.14 und 6.15.

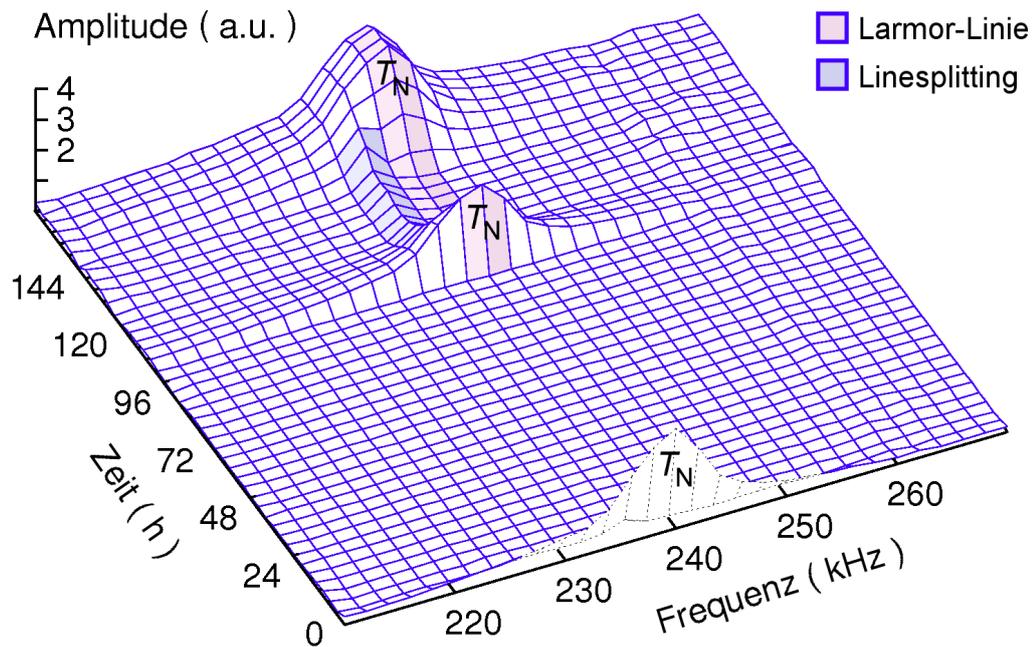


Abb. 6.14: NMR-Spektren in der kernspingeordneten Phase von festem ^3He . Nach der ersten Entmagnetisierung im direkten Anschluss an die Vorkühlung der Kernstufe zeigt sich keine erkennbare Struktur. Erst durch eine erneute (Ent-)Magnetisierung erscheint eine zusätzliche Linie. Abbildung 6.15 illustriert den Verlauf der Amplitude.

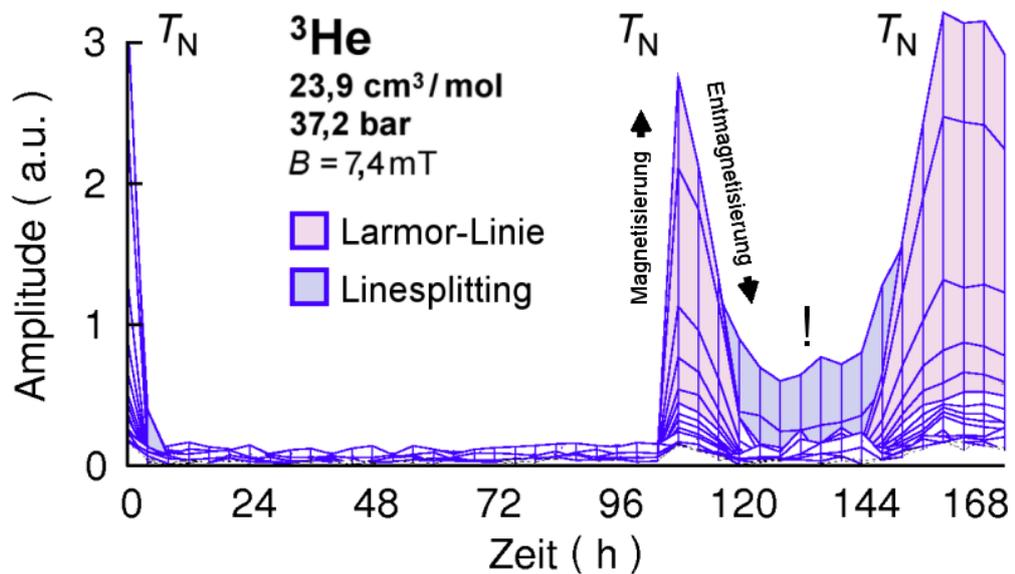


Abb. 6.15: Verlauf der NMR-Amplitude in Abbildung 6.14 mit der Zeit. Die Linie bei 236 kHz hebt sich deutlich von der Larmor-Linie mit $f_L = 240$ kHz und dem Untergrund ab. Tabelle 6.7 enthält die NMR-Parameter der Messung, eine quantitative Diskussion der Struktur erfolgt in Abschnitt 6.2.3.

6.2.3 Linienaufspaltung nach Cross und Fisher

Messungen mit dem SQUID-Magnetometer liefern immer die makroskopische Magnetisierung der gesamten Probe. Die Interpretation von NMR-Daten ist demgegenüber weitaus komplexer. Die Frequenzauflösung bietet Zugriff auf einzelne Komponenten des Systems wie etwa verschiedene Materialien mit jeweils typischer Resonanzfrequenz. Im Fall der kernspingeordneten Phase von ^3He erlaubt die Struktur der Spektren Rückschlüsse auf die Existenz verschiedener Kristallite. Nach *Cross* und *Fisher* [65] gilt in der kernspingeordneten Phase der Ausdruck

$$\omega_{\pm}^2(T) = \frac{1}{2} \left[\omega_0^2 + \Omega_0^2(T) \pm \sqrt{(\omega_0^2 - \Omega_0^2(T))^2 + 4\omega_0^2\Omega_0^2(T)\cos^2\theta} \right]. \quad (6.5)$$

Zu jedem Kristalliten mit einer bestimmten Orientierung θ (gegenüber einer durch das Messfeld vorgegebenen Richtung) gehören also zwei Resonanzfrequenzen ω_+ und ω_- , verbunden mit einer charakteristischen Frequenz $\Omega_0(T)$. Nach *Osheroff et al.* [8] verläuft diese gemäß

$$\Omega_0^2(T) = 6,81 \cdot 10^{11} \text{ Hz}^2 - 3,33 \cdot 10^{11} \text{ Hz}^2 \left(\frac{T}{T_N} \right)^2 \quad (6.6)$$

linear mit T^2 . Dabei ist T_N die Ordnungstemperatur und ω_0 die Larmor-Frequenz. Abbildung 6.16 veranschaulicht diese Daten zusammen mit der theoretischen Feldabhängigkeit.

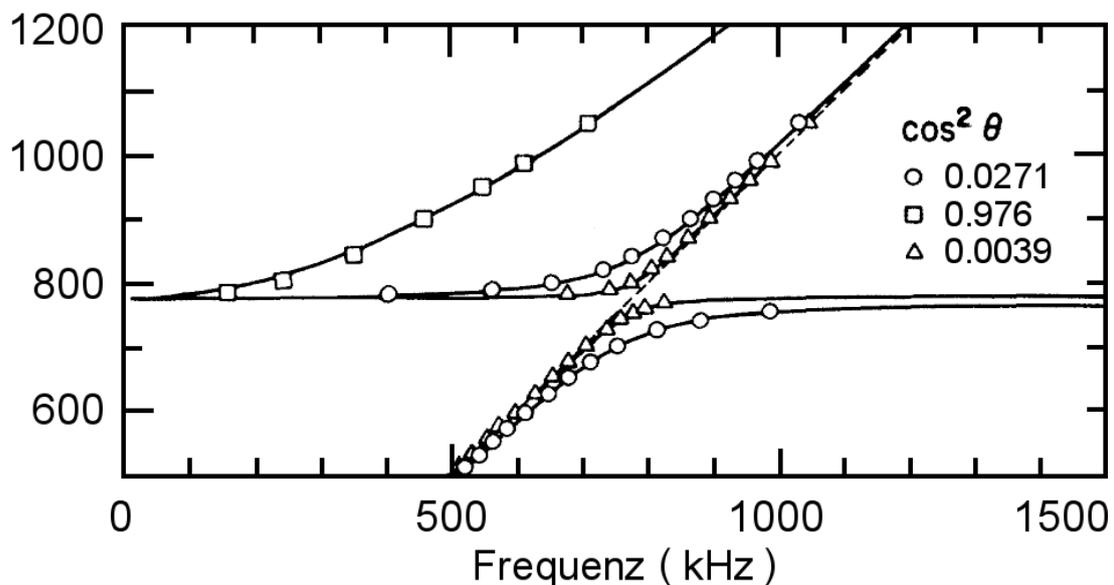


Abb. 6.16: Linienaufspaltung in der kernspingeordneten Phase eines massiven ^3He -Kristalls mit drei einzelnen Domänen. Die gestrichelte Linie verdeutlicht die Larmor-Frequenz, die durchgezogenen basieren auf den Gleichungen 6.5 und 6.6. Die dargestellten Datenpunkte beruhen auf Messungen von *Osheroff et al.* [65].

Abbildung 6.17 illustriert den Verlauf der NMR-Spektren unter dem Einfluss eines Messfeldes von $B = 62$ mT (entsprechend einer Larmor-Frequenz von 1980,0 kHz). Die Darstellung umfasst einen Temperaturbereich von $0,8 T_N$ bis hin zum Verlassen der kernspingeordneten Phase an der Néel-Temperatur. Um die Gewinnung aussagekräftiger Temperaturdaten zu ermöglichen wurde der Kristall während der Messung weder geheizt, noch das Magnetfeld variiert.

Mit dem Eintritt in die kernspingeordnete Phase (hier zur besseren Übersicht nicht dargestellt) zeigte sich immer wieder das beschriebene Verhalten: Die Larmor-Linie verschwand innerhalb einiger Stunden und die folgenden Messungen blieben auch bei Variation der NMR-Parameter zunächst ohne Befund. Unter optimalen Bedingungen wurde der Kristall schließlich bis zu zehn Tage unter 1 mK gehalten. Dabei konnte nach einer Woche eine temperaturabhängige Struktur nachgewiesen und nahezu im thermischen Gleichgewicht verfolgt werden.

Tabelle 6.9 führt fünf Kristallite auf, deren Resonanzfrequenzen die schlüssige Interpretation der beobachteten Spektren erlauben. Der jeweils zugehörige Winkel wurde anhand der deutlichsten Frequenzmaxima im Bereich von T_N identifiziert. Die zu erwartende Temperaturabhängigkeit lässt sich mit Hilfe der Gleichungen 6.5 und 6.6 berechnen und deckt sich bemerkenswert gut mit dem Ergebnis der Messung. Abbildung 6.18 veranschaulicht den theoretischen Verlauf zusammen mit einigen Datenpunkten. Tabelle 6.10 enthält die NMR-Parameter der Messung.

Kristallit	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
$\cos(\theta)$	0,685	0,630	0,575	0,505	0,165
θ	46,8°	50,9°	54,9°	59,7°	80,5°

Tab. 6.9: Winkel θ der einzelnen identifizierten Kristallite. Die Nummerierung entspricht der Auszeichnung der Datenpunkte in den folgenden Darstellungen.

Parameter		Wert
Puls-Frequenz (AFGU)	f	2015,0 kHz
Puls-Level (AFGU)	I	1,2 V
Wellenzüge (AFGU)	N	9
Puls-Länge	τ_{Puls}	4,47 μs
FFT-Zeitfenster (LeCroy)	τ_{FFT}	500 μs
Messfeld (8T-Magnet)	B	62 mT

Tab. 6.10: NMR-Parameter für die Messung in Abbildung 6.17. Die Einstellungen wurden zu keinem Zeitpunkt im Verlauf der Messung verändert. Die einzigen Einflüsse auf das thermische Gleichgewicht waren das Wärmeleck und die NMR-Pulse.

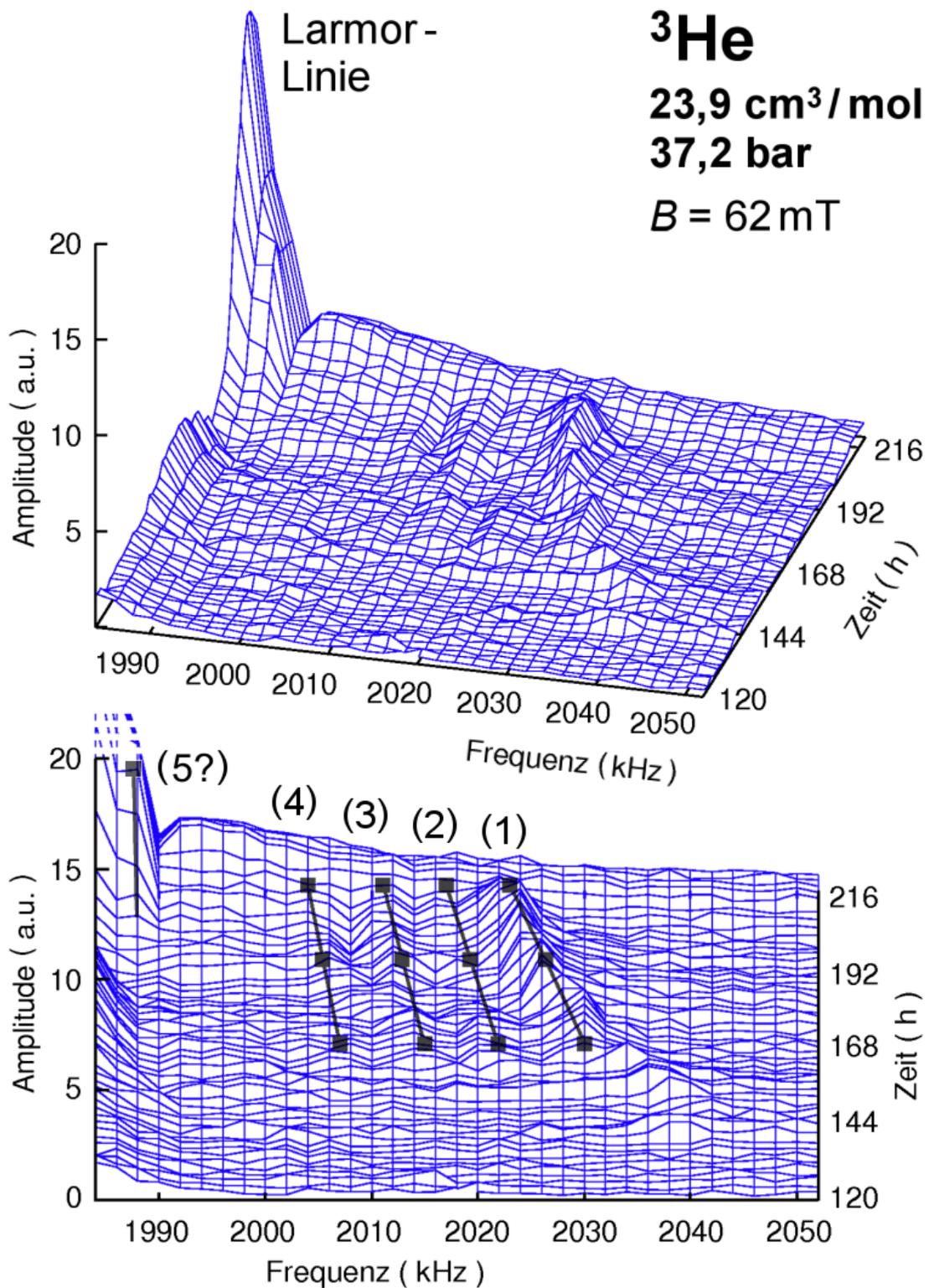


Abb. 6.17: Linienaufspaltung in der kernspingeordneten Phase von festem ^3He bei 62 mT. Die ausgezeichneten Datenpunkte entsprechen den Kristalliten in Tabelle 6.9 und decken sich mit den jeweiligen Markierungen in den folgenden Bildern.

Im niedrigen Feld- bzw. Frequenzbereich deutet sich eine weitere Domäne an. Abbildung 6.19 zeigt eine Messung in 7,4 mT. Die resultierende Larmor-Frequenz beläuft sich auf $\omega_0 = 240$ kHz, die NMR-Parameter der Messung entsprechen denen in Tabelle 6.7. Die Linienaufspaltung ist im Verhältnis zur Frequenzauflösung der Spektren in diesem Fall gering, war aber zuverlässig reproduzierbar (vergleiche Abbildung 6.14). Eine Temperaturabhängigkeit konnte unter diesen Bedingungen nicht beobachtet werden. Wie Abbildung 6.20 verdeutlicht, ist dies an dieser Stelle aber auch nur in geringem Maß zu anzunehmen. Die Frequenz der mit $\omega_{-,5}$ markierten Linie ist über die gesamte kernspingeordnete Phase im Rahmen der messtechnischen Möglichkeiten konstant. Ein Fit auf entsprechende Spinechomessungen bestätigte $\omega_{-,5} \approx 236,7$, aufgrund der vergleichsweise hohen Energie der dabei notwendigen NMR-Pulse kam diese Methode aber nur gezielt zum Einsatz. Der Nachweis von $\omega_{+,1}$ bis $\omega_{+,4}$ war in Folge dessen unmöglich.

Im höheren Magnetfeld liefert die Temperaturabhängigkeit der Resonanzfrequenzen ω_+ und ω_- zunächst ein denkbare Szenario für die ausbleibenden Ergebnisse nach dem Verschwinden der Larmor-Linie. Im Anschluss an die Entmagnetisierung der Kernstufe ist für eine gewisse Zeit eine Temperaturverteilung im Inneren der Probe anzunehmen und daher hier tatsächlich keine klare Struktur zu erwarten. Diese Argumentation wird allerdings durch die Messungen im niedrigeren Magnetfeld weitgehend entkräftet: Die festgestellte Linienaufspaltung wäre in diesem Fall auch ohne ein vollständiges thermisches Gleichgewicht im Rahmen der Messgenauigkeit konstant. Das tatsächliche Verhalten spricht daher erneut für Temperprozessen im Bereich von T_N .

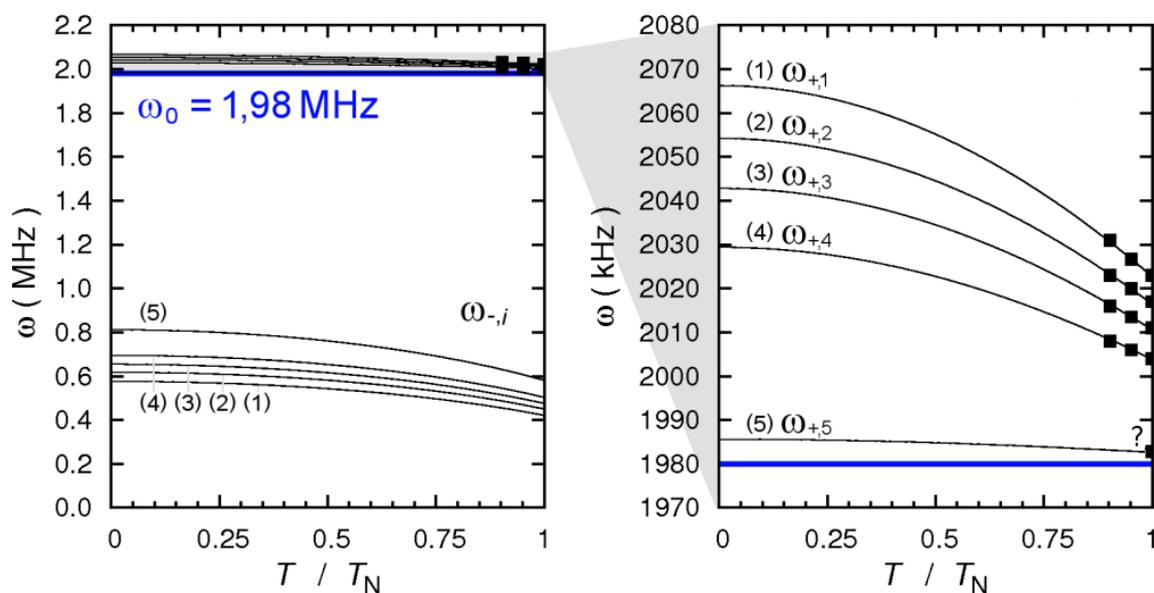


Abb. 6.18: Temperaturabhängigkeit der Resonanzfrequenzen ω_+ und ω_- für die Kristallite (1) bis (5) in Tabelle 6.9 bei einem Messfeld von $B = 62$ mT. Die Linien repräsentieren theoretische Berechnungen nach Gleichung 6.5, die Datenpunkte (\blacksquare) entsprechen den Markierungen in Abbildung 6.17.

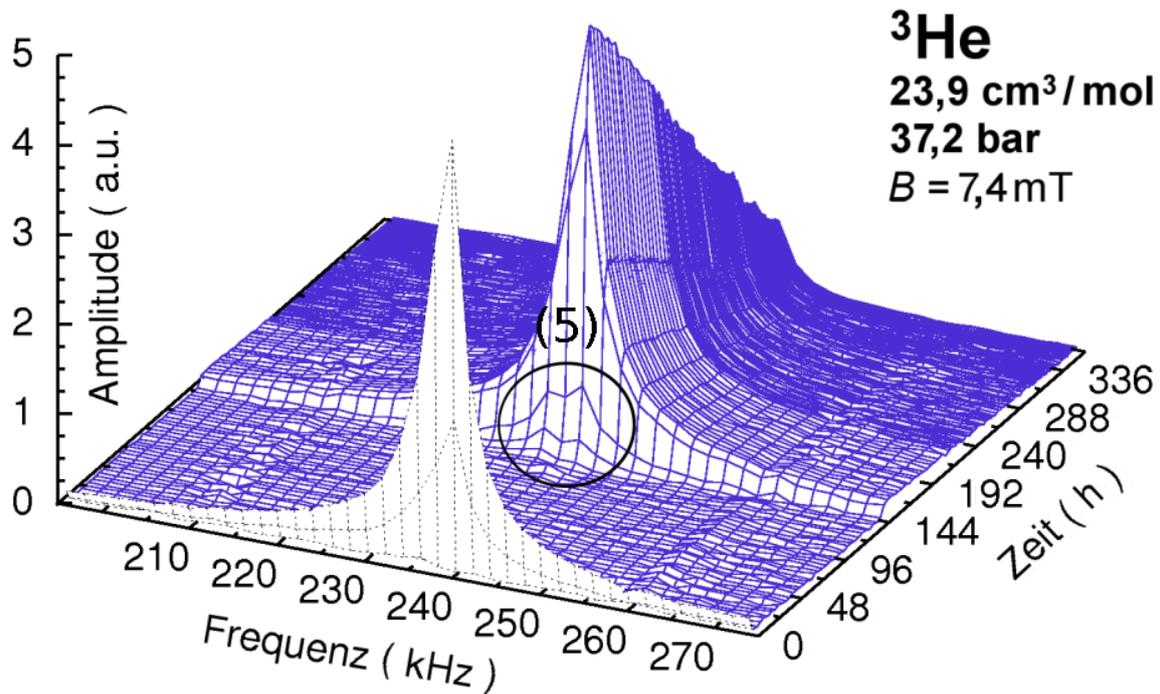


Abb. 6.19: Linienaufspaltung in der kernspingeordneten Phase bei $B = 7,4 \text{ mT}$. Die markierten Spektren deuten auf eine entsprechende Domäne im Kristall hin (siehe Tabelle 6.9). Die NMR-Parameter der Messung entsprechen denen in Tabelle 6.7.

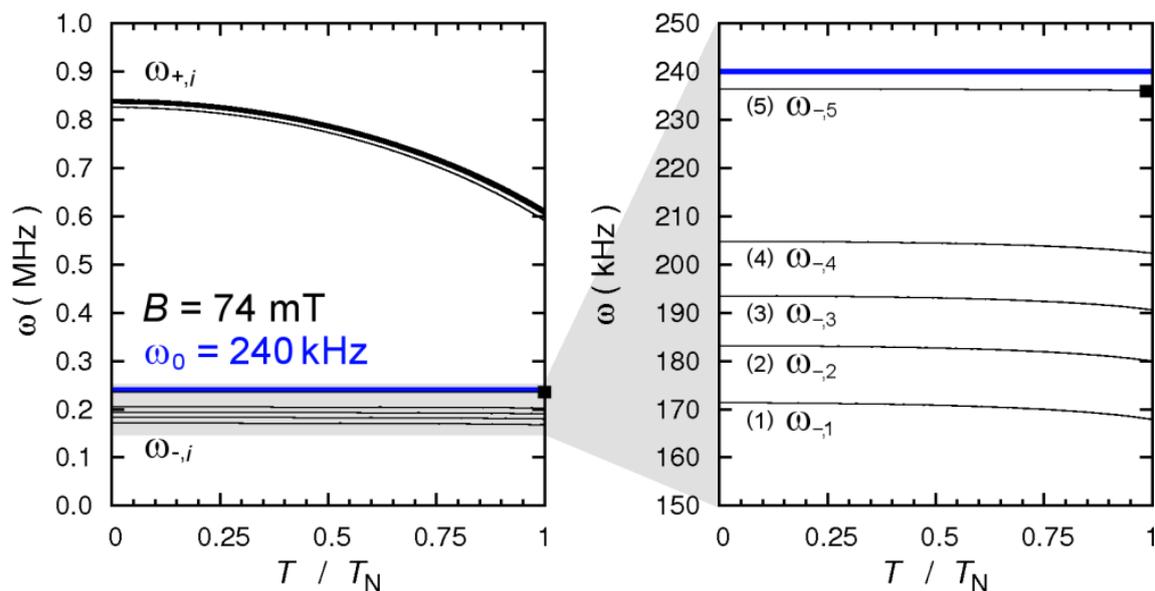


Abb. 6.20: Temperaturabhängigkeit der Resonanzfrequenzen ω_+ und ω_- für die verschiedenen Kristallite (1) bis (5) aus Tabelle 6.9 bei $B = 7,4 \text{ mT}$. Die Linien repräsentieren jeweils theoretische Berechnungen nach Gleichung 6.5, der Datenpunkt (■) entspricht der Markierung in Abbildung 6.19.

Abbildung 6.21 illustriert die Feldabhängigkeit aller Resonanzfrequenzen der Kristallite bei T_N . Analog zur Darstellung von *Osheroff, Cross* und *Fisher* in Abbildung 6.16 wurde jeweils an Stelle des Magnetfeldes eine Auftragung gegen die resultierende Larmor-Frequenz gewählt. Die beiden Ausschnitte 6.22 und 6.23 zeigen die nähere Umgebung der Datenpunkte.

Nach Gleichung 6.5 gehören zu jedem der fünf Kristallite zwei charakteristische Frequenzen ω_+ und ω_- . Dabei war zunächst immer nur eine unmittelbar nachweisbar: Bei 62 mT konnten vier Kristallite identifiziert werden ($\omega_{+,1}$ bis $\omega_{+,4}$), bei 7,4 mT ein weiterer ($\omega_{-,5}$). Die Abbildungen 6.21 bis 6.23 enthalten jeweils das vollständige theoretische Bild und ermöglichen die gezielte Suche nach weiteren Linien. Dabei fällt vor allem $\omega_{+,5}$ auf: In Abbildung 6.18 deutet sich eine entsprechende Resonanzfrequenz in der Nähe der Larmor-Linie an. Beim Blick auf Abbildung 6.17 findet sich diese tatsächlich in deren Flanke wieder. Der Effekt ist im Verhältnis zur Größe der Larmor-Linie gering, aber deutlich sichtbar. Die Flanke verschwindet mit dem Übergang in die paramagnetische Phase und ist völlig konsistent zum theoretischen Ergebnis.

Die Frequenzen $\omega_{-,1}$ bis $\omega_{-,4}$ waren in der Messung bei 7,4 mT zu weit von der Puls-Frequenz entfernt und konnten daher nicht nachgewiesen werden. Die experimentellen Ergebnisse decken sich aber insgesamt in jeder Hinsicht mit den theoretischen Resultaten und belegen eindrucksvoll die erfolgreiche Züchtung eines ^3He -Kristalls mit 5 größeren Domänen.

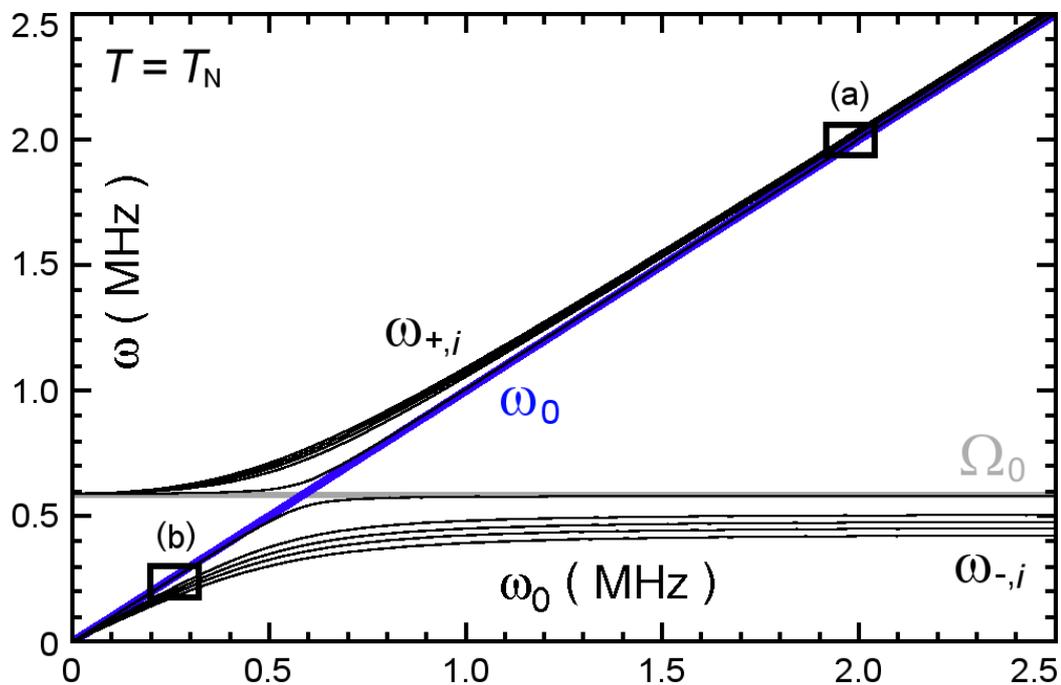


Abb. 6.21: Die Feldabhängigkeit der Resonanzfrequenzen ω_+ und ω_- für alle Kristallite in Tabelle 6.9 bei $T = T_N$. Die Abbildungen 6.22 und 6.23 enthalten eine vergrößerte Darstellung der Bereiche (a) und (b) um die Datenpunkte.

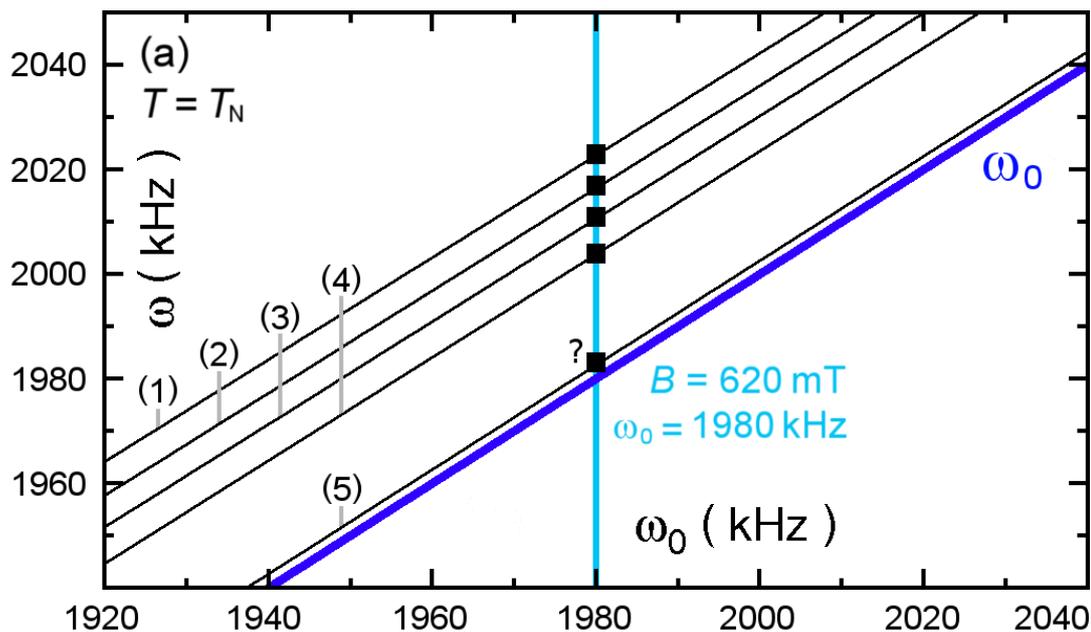


Abb. 6.22: Die Feldabhängigkeit der Resonanzfrequenzen ω_+ und ω_- für alle Kristallite in Tabelle 6.9 bei T_N (vergrößerte Darstellung von Ausschnitt (a) in Abbildung 6.21). Die Datenpunkte (■) entsprechen denen in Abbildung 6.17.

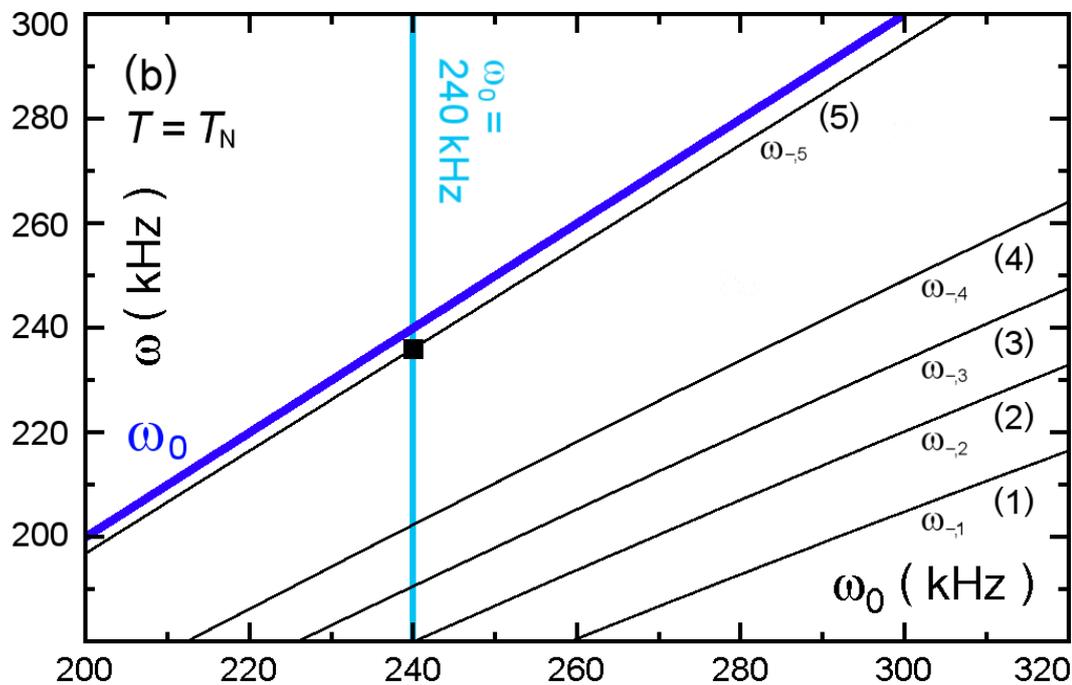


Abb. 6.23: Die Feldabhängigkeit der Resonanzfrequenzen ω_+ und ω_- für alle Kristallite in Tabelle 6.9 bei T_N (vergrößerte Darstellung von Ausschnitt (b) in Abbildung 6.21). Der Datenpunkt (■) entspricht der Markierung in Abbildung 6.19.

Abbildung 6.24 veranschaulicht den theoretischen Verlauf der Resonanzfrequenzen $\omega_{+,i}$ und $\omega_{-,i}$ für $T \rightarrow 0$ in analoger Auftragung. Die Gleichungen 6.5 und 6.6 liefern in diesem Zusammenhang das Ergebnis

$$\omega_{\pm}^2(0mK) = \frac{1}{2} \left[\omega_0^2 + \Omega_0^2(0mK) \pm \sqrt{(\omega_0^2 - \Omega_0^2(0mK))^2 + 4\omega_0^2 \Omega_0^2(0mK) \cos^2 \theta} \right] \quad (6.7)$$

mit der feldunabhängigen Frequenz

$$\Omega_0(0mK) \approx 825 \text{ kHz} \quad (6.8)$$

sowie allgemein

$$\omega_{+,i}(T, \omega_0) \xrightarrow{\omega_0 \rightarrow 0} \Omega_0(T) \xrightarrow{T \rightarrow 0} \approx 825 \text{ kHz} \quad (6.9a)$$

$$\omega_{-,i}(T, \omega_0) \xrightarrow{\omega_0 \rightarrow 0} 0 \quad (6.9b)$$

$$\omega_{+,i}(T, \omega_0) \xrightarrow{\omega_0 \rightarrow \infty} \omega_0 \quad (6.9c)$$

$$\omega_{-,i}(T, \omega_0) \xrightarrow{\omega_0 \rightarrow \infty} \Omega_0(T) \xrightarrow{T \rightarrow 0} \approx 825 \text{ kHz} \quad (6.9d)$$

für die verschiedenen Grenzwerte.

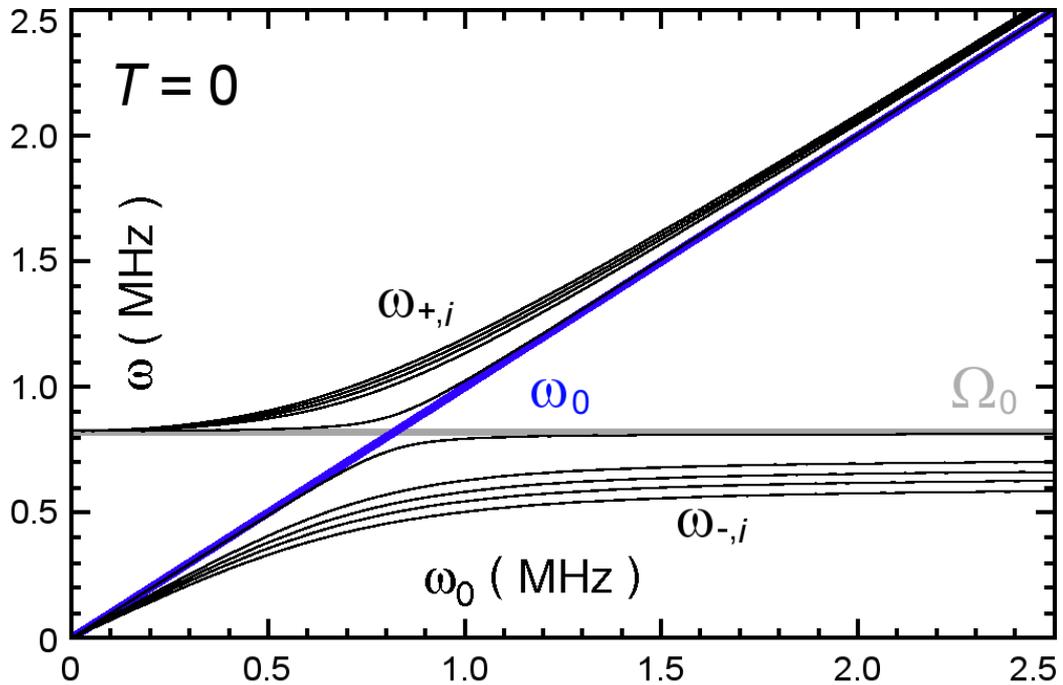


Abb. 6.24: Feldabhängigkeit der beiden Resonanzfrequenzen ω_+ und ω_- für alle Kristallite in Tabelle 6.9 für $T \rightarrow 0$. Der Grenzwert der Frequenzen $\omega_{+,i}$ für $\omega_0 \rightarrow 0$ sowie $\omega_{-,i}$ für $\omega_0 \rightarrow \infty$ entspricht der charakteristischen Frequenz $\Omega_0(0mK) \approx 825 \text{ kHz}$.

6.3 Neutronenstreuung an festem ^3He

Für die eindeutige Aufklärung kernmagnetischer Strukturen erscheint Neutronenstreuung als das Mittel der Wahl. Im Fall von festem ^3He ergeben sich jedoch einige Hindernisse. Die thermische Energie der Neutronen liegt in einer kritischen Größenordnung. Einen Kristall unter dem Einfluss der Streuprozesse im kernspingeordneten Bereich zu halten ist nur über die Kristallzucht in einem geeigneten Sinter machbar. Ist die Kühlung einmal gewährleistet, bleibt andererseits die Frage nach der Vergleichbarkeit der Daten zu einem kompakten Kristall.

Unter diesem Gesichtspunkt sind die im Rahmen dieser Arbeit in Ag-Sinter gewonnenen Resultate durchweg vielversprechend. Sie ergeben ein vollständig konsistentes Bild von der Reproduktion von Magnetisierungsdaten sowohl mit SQUID- als auch NMR-Messungen (hier oder z.B. *Hata et al.* [6]) bis hin zu der Durchführung von NMR- und Spinecho-Experimenten in Analogie zu vergleichbaren Messungen ohne Sinter (etwa von *Osheroff et al.* [8]).

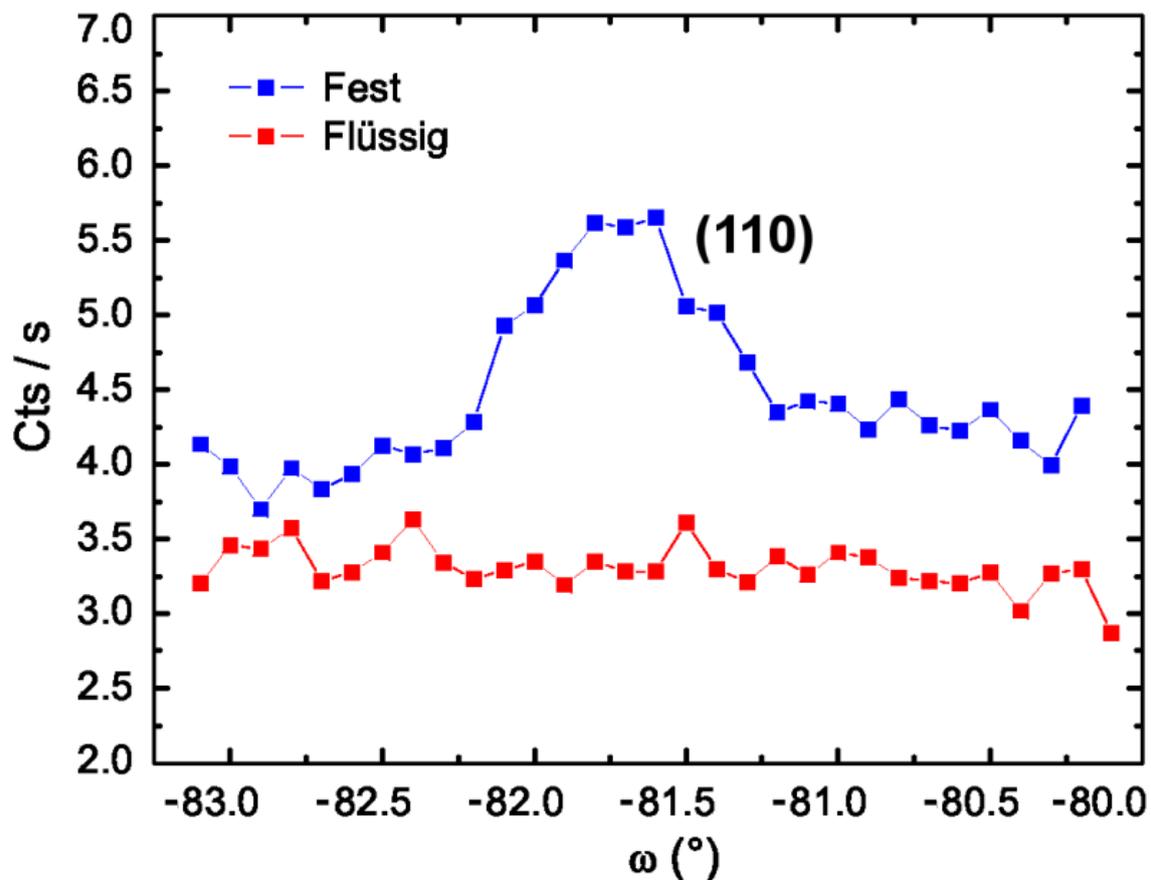


Abb. 6.25: (110)-Bragg-Reflex an festem ^3He . Erste Resultate aus Neutronenstreuung in der paramagnetischen Phase von festem ^3He , durchgeführt von Konrad Siemensmeyer *et al.* im Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie [66].

Abbildung 6.26 illustriert den Versuchsaufbau für Neutronenstreuung in der Gruppe von Konrad Siemensmeyer am Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie [66], Abbildung 6.25 erste Resultate. Die Darstellung zeigt die Häufigkeit von Streueignissen gegen den Winkel $\omega = 2\theta$ zwischen Detektor und Neutronenstrahl. In der paramagnetischen Phase von festem ^3He konnte so bereits für mehrere Kristalle ein (110)-Bragg-Reflex identifiziert werden.

Das experimentelle Umfeld macht Neutronenstreuung in der kernspingeordneten Phase von ^3He noch erheblich schwieriger. Kann das Wärmeleck aufgrund von Störungen aus der Umgebung des Kryostaten aber auf einen ähnlichen Wert wie am Walther-Meissner-Institut in Garching reduziert werden (etwa 5 bis 10 nW) sollten mit einem vergleichbaren Ag-Sinter erfolgreiche Messungen auch bei Temperaturen unterhalb von 1 mK möglich werden.



Abb. 6.26: Der Kryostat an der Neutronenquelle in Berlin. Links erkennt man die Abschirmung des Monochromators, im unteren Bereich die Plattform für den Detektor, der um mehr als 180° um die Probe geschwenkt werden kann.

Kapitel 7

Zusammenfassung und Ausblick

Für alle Messungen waren – vor allem durch den angestrebten Temperaturbereich – langwierige Arbeiten am Versuchsaufbau und während der Experimente notwendig. Durch die mehrwöchige Dauer jeder einzelnen Messreihe waren ununterbrochene Laufzeiten des Mischkühlers von mehr als einem halben Jahr kein Einzelfall. Umso wertvoller sind die dabei gewonnenen Erfahrungen bei weiteren Versuchen und insbesondere für erfolgreiche Experimente mit Neutronen.

7.1 Experimentelle Fortschritte

Mit einem Neuaufbau des NMR-Messstandes wurde der Grundstein für den Einsatz zusätzlicher Methoden gelegt. Neben gepulster NMR wurden die Möglichkeiten etwa auf Spinechomessungen und die Bestimmung der Relaxationszeiten τ_1 und τ_2 erweitert. In diesem Zusammenhang hat sich insbesondere die Übertragung der zeitkritischen Trigger-Steuerung auf eine eigens entwickelte Hardware als äußerst vorteilhaft erwiesen (siehe Abschnitt 4.5.2). Das Layout der eigentlichen Triggerschaltung wurde dabei auf einen in Assembler programmierten Prozessor (8 MHz, Atmel ATmega16 [59]) ausgerichtet. Aufgrund dieser Gestaltung der NMR-Elektronik lief jede einzelne Messung sowohl taktgenau als auch völlig autark von störenden Operationen am Messrechner. Um ganze Messreihen automatisch zu steuern, wurden entsprechende LABVIEW-Programme erstellt und an die vorhandene Hardware angepasst (Frequenzgeneratoren, Digitaloszilloskop).

Um den zerstörungsfreien Austausch von NMR-Spule und Sinter möglich zu machen, wurde eine modulare Messzelle entworfen. Im Gegensatz zu früheren Zellen eignet sich diese nicht nur zur Untersuchung von festem ^3He , sondern auch zu NMR-Experimenten in anderem Zusammenhang. Ein kapazitiver Drucksensor nach *Straty* und *Adams* liefert präzise Druckmessungen, optionale Feldspulen bieten variable Messfelder oder Feldgradienten und ermöglichen damit im Prinzip auch die Durchführung von Tomographie an leicht zu wechselnden Proben.

Die zuvor im Umfeld der Diplomarbeit [7] etablierten Modellrechnungen mit TSim wurden im Verlauf der Arbeit weiter verfeinert. Die Ergebnisse wurden regelmäßig eingesetzt um einerseits das Verhalten des Systems aus Kernstufe, Messzelle und festem ^3He im Vorfeld abzuschätzen und andererseits unter Abgleich mit der NMR-Thermometrie an der CuNi₅-Probe zuverlässige und lückenlose Temperaturdaten zu gewährleisten (vgl. Anhang A).

7.2 Kristallzucht in Sintern

Im Verlauf dieser Arbeit wurde mehrfach die Vorgehensweise sowohl bei der Vorbereitung des Sinters als auch bei der Kristallzucht variiert. Tabelle 7.1 zeigt die in [44] vorgestellten Ergebnisse zur Präparation des Silbersinters. Ausgangsmaterial war jeweils das in Abbildung 2.9 gezeigte 700 Å-Silberpulver („Japanese Powder“). In vielen vorhergehenden Experimenten hat sich ein Vortempern des Pulvers bei 120-140 °C als vorteilhaft herausgestellt, um die Wärmeleitfähigkeit des gepressten Sinters zu verbessern. Das Pulver wurde daher immer entsprechend behandelt. Die in Kapitel 6 präsentierten Ergebnisse basieren durchgehend auf Sinter #3. Dieser wurde nach dem Pressen auf einen Füllfaktor von 50 % zusammen mit der SQUID-Zelle oder dem Silberstift für die NMR-Zelle nochmals bei 140 °C getempert.

Sinter	#1	#2	#3
Vortempern im Vakuum	60 min 120 - 140 °C	60 min 120 - 140 °C	60 min 120 - 140 °C
Tempern bei 1 mbar H ₂	–	–	120 min 140 °C
Füllfaktor	40 %	70 %	50 %
Porengröße	2700 Å	2700 Å	4200 Å
Spezifische Oberfläche	4,2 m ² / cm ³	7,2 m ² / cm ³	3,3 m ² / cm ³

Tab. 7.1: Präparation verschiedener Silbersinter [44]. Die in Kapitel 6 vorgestellten Ergebnisse basieren durchgängig auf Messungen mit dem dritten Sinter. Nur mit diesem konnte weitgehend ein thermisches Gleichgewicht unter 1 mK erreicht, und zuverlässig die spontane magnetische Ordnung der Kernspins beobachtet werden.

Die spezifische Oberfläche des Sinters ließ sich in einer eigenen Versuchsanordnung bestimmen, wobei die Adsorption von Heliumgas bei Kühlung mit flüssigem Stickstoff gemessen wurde. Für die Abschätzung der Porengröße wurde jeweils eine Kugelpackung mit einer Kontaktfläche von 20 % angenommen. Beim Pressen des vorgesinterten Pulvers bildet sich demnach eine mittlere Porengröße von 2700 Å, die sich durch das zusätzliche Tempern auf 4200 Å vergrößert. Obwohl dabei ein Teil der Oberfläche verloren geht, konnte nur mit einem so behandelten Sinter eine ausreichend zuverlässige Kühlung des festen ³He erreicht werden, um von einem thermischen Gleichgewicht sprechen zu können. Der erste Sinter hatte durch einen Füllfaktor von nur 40 % offenbar viele größere Poren, in denen der Kristall nicht kalt wurde. Der zweite Sinter war mit 70 % Füllfaktor so stark gepresst, dass kein Kristallwachstum möglich war.

7.3 Magnetisierungsmessungen

Magnetisierungsmessungen mit dem SQUID-Magnetometer lieferten kontinuierliche Daten bis in die kernspingeordnete Phase (Abschnitt 6.2.1). Gepulste NMR an CuNi_5 und Modellrechnungen mit TSim ermöglichten dabei zuverlässig die Gewinnung eines lückenlosen Temperaturverlaufs. Die Daten sind in sich konsistent und decken sich mit bekannten Ergebnissen sowohl in Sinter als auch im offenen Volumen (vgl. etwa *Hata et al.* [6]).

Die mit Hilfe des SQUID-Magnetometers gewonnenen Daten konnten später in unabhängigen Messungen mit gepulster NMR vollständig bestätigt werden (Abschnitt 6.1.1). Alle zunächst im Zusammenhang mit der SQUID-Druckzelle gewonnenen Erfahrungen mit Sinter und Kristallzucht ließen sich dabei erfolgreich auf die NMR-Druckzelle übertragen. Für Experimente mit Neutronen stellt dieses Ergebnis eine notwendige Voraussetzung dar.

Bei einem molaren Volumen von $23,9 \text{ cm}^3/\text{mol}$ zeigte sich oberhalb von 3 mK ein Curie-Weiß-Gesetz mit

$$\theta_w \approx -2,1 \text{ mK}$$

und damit ein Ordnungsparameter von

$$J = \theta_w k_B / 4 \approx -0,5 \text{ K} k_B.$$

Ein Fit im Bereich von 1 bis 3 mK lieferte im Rahmen der Messgenauigkeit $\theta_w \approx 0 \text{ mK}$, also ein reines Curie-Gesetz.

7.4 Kernspindynamik

Gezielte NMR-Sequenzen ermöglichten die Messung von

$$\begin{aligned} \tau_1(6 \text{ mK}) &= 240 \text{ ms} \pm 12 \text{ ms} \quad \text{und} \\ \tau_1(1 \text{ mK}) &\approx 40 \text{ ms}, \end{aligned}$$

Spinecho-Methoden lieferten die Spin-Spin-Relaxationszeit

$$\tau_2(6 \text{ mK}) = 4540 \mu\text{s} \pm 140 \mu\text{s}$$

und schufen weiteres Vertrauen in die experimentelle Vorgehensweise. Die Größe von τ_2 liegt im Bereich von Literaturwerten im offenen Volumen, die schnelle longitudinale Relaxation im Sinter ist dagegen überraschend. Bei allen Messungen mit dem SQUID-Magnetometer trug dieser jedoch selbst mit 90 % zum Signal bei. Ein Einfluss auf die vorteilhaften Eigenschaften des Sinters für die Kühlung des ^3He -Kristalls und auf die Relaxationszeiten liegt nahe.

Um den Einfluss auf τ_1 näher zu untersuchen, wurde alternativ ein Sinter aus Kupfer hergestellt und mit entsprechenden Messungen begonnen. In ersten Experimenten konnte bislang aber kein NMR-Signal gefunden werden. Ob es sich dabei um ein prinzipielles Problem in Verbindung mit diesem Sinter oder mit Modifikationen an der Zelle handelt, war bislang jedoch nicht festzustellen. Angesichts der Zeit von weit über einem Jahr bis hin zur Umsetzung von Messungen im Ag-Sinter scheint die kurzfristige Lösbarkeit dieses Problems auch fraglich.

7.5 Kernspinordnung

Mit Hilfe der adiabatischen Entmagnetisierung der Kernstufe konnte das feste ^3He zuverlässig in die kernspingeordnete Phase gekühlt werden. Die Messungen mit dem SQUID-Magnetometer lieferten eine temperaturunabhängige Magnetisierung von 42 % bezogen auf den maximalen Wert in der paramagnetischen Phase (Abschnitt 6.2.1). Durch die veränderte Dynamik der Kernspins ließ sich dieses Ergebnis erwartungsgemäß nicht anhand der Larmor-Linie nachvollziehen.

In Experimenten mit gepulster NMR konnte durch die Beobachtung einer Linienaufspaltung die erfolgreiche Züchtung eines Kristalls mit einigen wenigen größeren Kristalliten bestätigt werden. Die dabei gewonnenen NMR-Spektren decken sich vollständig mit theoretischen Überlegungen von *Cross* und *Fisher* sowie Daten von *Osheroff et al.* im offenen Volumen (Abschnitt 6.2.3). Die Resonanzfrequenzen ω_+ und ω_- ermöglichten sowohl den direkten Nachweis der verschiedenen Kristallite, als auch die schlüssige Deutung weiterer Details im Bereich der Larmor-Linie – in Übereinstimmung mit der theoretischen Feldabhängigkeit. Durch eine konsequente Minimierung des Wärmelecks konnten ω_+ und ω_- darüber hinaus über einen weiten Temperaturbereich und nahezu im thermischen Gleichgewicht verfolgt werden.

Wie sich im Verlauf der Messungen herausgestellt hat, können auch Temperprozesse im Bereich von T_N einen wesentlichen Einfluss ausüben. Nach dem Übergang in die kernspingeordnete Phase ließen sich die beobachteten Strukturen bevorzugt nach einer gezielten Magnetisierung in den entsprechenden Temperaturbereich reproduzieren und blieben im Folgenden erhalten.

7.6 Neutronenstreuung

Im Hinblick auf die Machbarkeit von Experimenten mit Neutronen sind die hier präsentierten Resultate durchweg ermutigend. Nach der Herstellung eines geeigneten Sinters ließen sich die dabei und im Zusammenhang mit der Kristallzucht gewonnenen Erfahrungen nahtlos zwischen den beiden gänzlich verschiedenen Messzellen übertragen.

Mit der umfangreichen Bestätigung der Vergleichbarkeit zum offenen Volumen scheinen solche Versuche zwar weiterhin technisch ausgesprochen anspruchsvoll, aber durchaus möglich. Erste Messungen in der Gruppe von *Konrad Siemensmeyer et al.* (Abschnitt 6.3) bestätigen bereits den experimentellen Ansatz, die Ergebnisse dieser Arbeit deuten auf den richtigen Weg.

Verzeichnisse

Literaturverzeichnis

- [1] SCHUBERTH, E. A.: *Festes ^3He : Kernspinmagnetische Eigenschaften*. Vorlesungsskript an der Technischen Universität München, 2000.
- [2] HUIKU, M. T., T. A. JYRKKIÖ, J. M. KYYNÄRÄINEN, M. T. LOPONEN, O. V. LOUNASMAA und A. S. OJA: *Investigations of nuclear antiferromagnetic ordering in copper at nanokelvin temperatures*. Journal of Low Temperature Physics, 62 (5-6), 1986.
- [3] HUIKU, M. T. und M. T. LOPONEN: *Observation of a Magnetic Phase Transition in the Nuclear Spin System of Metallic Copper at Nanokelvin Temperatures*. Physical Review Letters, 49 (17), 1982.
- [4] GREYWALL, D. S. und P. A. BUSH: *Nuclear specific heat of bcc ^3He near the magnetic ordering transitions*. Physical Review B, 36 (13), 1987.
- [5] PANCZYK, M. F. und E. D. ADAMS: *Exchange Energy of Solid ^3He Obtained from Pressure Measurements*. Physical Review A, 1 (5), 1970.
- [6] HATA, M., S. YAMASAKI, KODAMA und T. SHIGI: *Magnetic Properties of Solid ^3He down to 0.3 mK*. Journal of Low Temperature Physics, 71 (3/4), 1983.
- [7] KATH, MATTHIAS: *Magnetisierungsmessungen an festem ^3He bei ultratiefen Temperaturen*. Diplomarbeit, Walther-Meissner-Institut für Tieftemperaturforschung in Garching, 2004.
- [8] D. D. OSHEROFF, M. C. CROSS und D. S. FISHER: *Nuclear Antiferromagnetic Resonance in Solid ^3He* . Physical Review Letters, 44 (12), 1980.
- [9] DELFT, D. VAN: *Little cup of helium, big science*. Physics Today, 61 (3), 2008.
- [10] JANSSEN, P. J. C. *C. R. Acad. Sci.*, 67, 1868.
- [11] LOCKYER, J. N. *C. R. Acad. Sci.*, 67, 1868.
- [12] RAMSAY, W.: *Terrestrial Helium (?)*. Nature, 51, 1895.
- [13] ONNES, H. KAMERLING. *Proc. Roy. Acad. Sci. Amsterdam*, 11, 1908.
- [14] ONNES, H. KAMERLING. *Leiden Commun.*, 124c, 1911.
- [15] DANA, L. I. und H. KAMERLING ONNES. *Leiden Commun.*, 190b, 1926.

- [16] OLIPHANT, M. L. E., B. B. KINSEY und E. RUTHERFORD. *Proc. Roy. Soc. London*, A 141 , 1933.
- [17] KAPITZA, P.: *Viscosity of Liquid Helium below the λ -Point*. *Nature*, 74 , 1938.
- [18] J. F. ALLEN, A. D. MISENER: *Flow of Liquid Helium II*. *Nature*, 75 , 1938.
- [19] ALVAREZ, L. W. und R. CORNOG: *Helium and Hydrogen of Mass 3*. *Phys. Rev.*, 56 , 1939.
- [20] SYDORIAK, S. G., E. R. GRILLY und E. F. HAMMEL: *Condensation of Pure ^3He and Its Vapor Pressures between 1.2 K and Its Critical Point*. *Physical Review*, 75 , 1949.
- [21] OSBORNE, D. W., B. M. ABRAHAM und B. WEINSTOCK: *Solidification of ^3He* . *Physical Review*, 82 (2), 1951.
- [22] WEINSTOCK, B., B. M. ABRAHAM und D. W. OSBORNE: *Nuclear Alignment and the Entropy of Liquid ^3He* . *Physical Review*, 89 (4), 1953.
- [23] ENSS, C. und S. HUNKLINGER: *Tiefemperaturphysik*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2000.
- [24] POBELL, FRANK: *Matter and Methods at Low Temperatures*. Springer Verlag, 1992.
- [25] LOUNASMAA, O. V.: *Experimental Principles and Methods Below 1 K*. Academic Press, 1974.
- [26] DOBBS, E. R.: *Helium Three*. Oxford University Press, 2000.
- [27] LIDE, D. R. und H. P. R. FREDERIKSE: *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, 1996.
- [28] GREYWALL, D. S.: *^3He specific heat and thermometry at millikelvin temperatures*. *Physical Review B*, 31 (5), 1986.
- [29] GRILLY, E. R.: *Pressure-Volume-Temperature Relations in Liquid and Solid ^3He* . *Journal of Low Temperature Physics*, 4 (6), 1971.
- [30] TAKANO, YASU: *Pressure, Magnetization, and Heat Capacity of Magnetically Ordered Solid ^3He – How they Depend on Molar Volume*. In: *European Research and Training Network, Project “Neutron Scattering from Solid ^3He ”, First Summer School*, 2001.
- [31] RUSBY, R. L., M. DURIEUX, A. L. REESINK, R. P. HUDSON, G. SCHUSTER, M. KÜHNE, W. E. FOGLE, R. J. SOULEN und E. D. ADAMS: *The Provisional Low Temperature Scale from 0.9 mK to 1 K, PLTS-2000*. *Journal of Low Temperature Physics*, 126 (1/2), 2002.
- [32] POMERANCHUK, I. I. *Zh. Eksp. Theor. Fiz.*, 20 , 1950.
- [33] BERNARDES, N. und H. PRIMAOKOV: *Theory of Solid ^3He* . *Physical Review Letters*, 2 , 1959.
- [34] BERNARDES, N. und H. PRIMAOKOV: *Theory of Solid ^3He* . *Physical Review Letters*, 3 , 1959.
- [35] BERNARDES, N. und H. PRIMAOKOV: *Theory of Solid ^3He* . *Physical Review*, 119 , 1960.

- [36] CASTLES, S. H. und E. D. ADAMS: *Low-Temperature Specific-Heat Anomaly of bcc ^3He* . Physical Review Letters, 30 (22), 1973.
- [37] KIRK, W. P. und E. D. ADAMS: *Nuclear-Spin-Ordering Effects in Magnetized Solid ^3He* . Physical Review Letters, 27, 1971.
- [38] KUMMER, R. B., R. M. MUELLER und E. D. ADAMS: *Nuclear spin ordering of solid ^3He in applied magnetic fields*. Journal of Low Temperature Physics, 27, 1974.
- [39] PREWITT, T. C. und J. M. GOODKIND: *Solid ^3He Magnetic Phase Diagram from Static Magnetization Measurements*. Physical Review Letters, 44, 1980.
- [40] ZANE, L. I.: *Magnetic Pressure of Solid ^3He* . Physical Review Letters, 28, 1972.
- [41] HALPERIN, W. P., C. N. ARCHIE, F. B. RASMUSSEN, R. A. BUHRMANN und R. C. RICHARDSON: *Observation of Nuclear Magnetic Order in Solid ^3He* . Physical Review Letters, 32, 1974.
- [42] ROGER, M., J. H. HETHERINGTON und J. M. DELRIEU: *Magnetism in solid ^3He* . Reviews of Modern Physics, 55 (1), 1983.
- [43] FUKUYAMA, H., T. OKAMOTO, T. FUKUDA, H. AKIMOTO, H. ISHIMOTO und S. OGAWA: *Volume Dependence of the Lower Critical Field in Nuclear-Spin Ordered bcc ^3He* . Physical Review Letters, 67 (10), 1991.
- [44] SCHUBERTH, E. A., M. KATH, L. TASSINI und C. MILLÁN-CHACARTEGUI: *Magnetization studies of the nuclear spin ordered phases of solid ^3He in silver sinters*. European Physical Journal B, 46, 2005.
- [45] SIEMENSMEYER, KONRAD: *Neutron Diffraction from Solid ^3He* . In: *European Research and Training Network, Project "Neutron Scattering from Solid ^3He ", First Summer School*, 2001.
- [46] TOKURIKI HONTEN CO., LTD., JAPAN: *Tokuriki H-1 Technical Data*. Verfügbar im Internet unter <http://www.tokuriki-kanda.co.jp/>, besucht im Januar 2009.
- [47] SLICHTER, C. P.: *Principles of Magnetic Resonance, Second Revised and Expanded Edition*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1978.
- [48] G. A. BAKER, JR., H. E. GILBERT, J. EVE und G. S. RUSHBROOKE: *High-Temperature Expansions for the Spin-1/2 Heisenberg Model*. Physical Review, 164 (2), 1967.
- [49] PANCZYK, M. F. und E. D. ADAMS: *Exchange Energy in bcc ^3He* . Physical Review A, 187 (1), 1969.
- [50] KIRK, W. P., E. B. OSGOOD und M. GARBER: *Sign and magnitude of the exchange interaction in solid ^3He from magnetic susceptibility measurements*. Physical Review Letters, 23 (15), 1969.

- [51] GODFRIN, H. und D. D. OSHEROFF: *Multiple-spin-exchange calculation of the $T=0$ properties of solid ^3He* . Physical Review B, 38 (7), 1988.
- [52] DIRAC, P. A. M.: *The principles of Quantum Mechanics*. Oxford University Press, 1958.
- [53] CEPERLEY, D. M. und G. JACUCCI: *Calculation of Exchange Frequencies in bcc ^3He with the Path-Integral Monte Carlo Method*. Physical Review Letters, 58 (16), 1987.
- [54] STIPDONK, H. L. und J. H. HETHERINGTON: *New fit of the ^3He solid exchange parameters*. Physical Review B, 31 (7), 1985.
- [55] FOLLE, H. R., M. KUBOTA, CH. BUCHAL, R. M. MUELLER und F. POBELL: *Nuclear Magnetic Ordering in PrNi_5 at 0.4 mK*. Physical Review Letters, 45 (22), 1980.
- [56] BAGO, SIMONE: *Magnetische und superfluide Eigenschaften von ^3He bei ultratiefen Temperaturen*. Diplomarbeit, Walther-Meissner-Institut für Tieftemperaturforschung in Garching, 2006.
- [57] DEPPE, FRANK: *Kernspinresonanzmessungen an festem ^3He bei ultratiefen Temperaturen*. Diplomarbeit, Walther-Meissner-Institut für Tieftemperaturforschung in Garching, 2002.
- [58] MILLÁN-CHACARTEGUI, CARMEN: *Pulsed NMR on Solid ^3He at Microkelvin Temperatures*. Diplomarbeit, Walther-Meissner-Institut für Tieftemperaturforschung in Garching, 2004.
- [59] ATMEL: *8-bit AVR Microcontroller with 16 K Bytes In-System Programmable Flash, ATmega16/ATmega16L Datasheet*, April 2005.
- [60] SCHUH, MICHAEL: *Aufbau eines ^3He -Schmelzdruck-Thermometers zur Verwendung in magnetischen Feldern*. Diplomarbeit, Walther-Meissner-Institut für Tieftemperaturforschung in Garching, 1994.
- [61] BUCKEL, W. und R. KLEINER: *Supraleitung*. Wiley-VCH, 2008.
- [62] RICHARDS, M. G., J. HATTON und R. P. GIFFARD: *Nuclear Magnetic Resonance Measurements in Solid ^3He* . Physical Review, 139 (1A), 1965.
- [63] KIRK, W. P.: *Sign and magnitude of the exchange interaction in solid ^3He from magnetic susceptibility measurements*. Physical Review Letters, 15, 1969.
- [64] GREYWALL, D. S.: *Specific heat of bcc ^3He* . Physical Review B, 15 (5), 1977.
- [65] CROSS, M. C. und S. FISHER: *Magnetism in solid ^3He : Confrontation between theory and experiment*. Rev. Mod. Phys., 57 (4), 1985.
- [66] SIEMENSMEYER, KONRAD. In: *European Research and Training Network, Project "Neutron Scattering from Solid ^3He ", interner Status-Bericht*, 2003.

- [67] DEVILLE, G., M. BERNIER und J. M. DELRIEUX: *NMR multiple echoes observed in solid ^3He* . Physical Review B, 19 (11), 1979.
- [68] KELLER, W. E.: *Helium-3 and Helium-4*. Plenum Press, 1969.
- [69] CEPERLEY, D. M. und G. JACUCCI: *Calculation of Exchange Frequencies in bcc ^3He with the Path-Integral Monte Carlo Method (Erratum)*. Physical Review Letters, 59 (3), 1987.
- [70] SASAKI, S., A. NAKAYAMA, Y. SASAKI und T. MIZUSAKI: *Sound Velocity Measurements in the Low and the High Field Phases of the Nuclear-Ordered bcc Solid ^3He in Magnetic Fields*. Journal of Low Temperature Physics, 151 (5/6), 2008.

Abbildungsverzeichnis

1 Magnetische Ordnung von Atomkernen

1.1	Magnetfeld-Entropie-Phasendiagramm von Kupfer	13
1.2	Spezifische Wärmekapazität von festem ^3He	15

2 Einführung

2.1	Einfluss der Nullpunktsenergie in ^4He	19
2.2	p - T -Phasendiagramm von ^3He	21
2.3	Abhängigkeit der Néel-Temperatur vom molaren Volumen	25
2.4	Magnetisches Phasendiagramm von ^3He	26
2.5	Schematische Darstellung der U2D2-Struktur	26
2.6	Schematische Darstellung der CNAF-Struktur	26
2.8	Erwartete Reflexe bei Neutronenstreuung	28
2.9	Elektronenmikroskopische Aufnahme des Silberpulvers	29

3 Theoretischer Hintergrund

3.1	Mehrteilchenaustausch nach dem „Metro-Modell“	35
3.2	Freier Induktionszerfall für $\tau_1 > \tau_2$	41
3.3	Freier Induktionszerfall für $\tau_1 > \tau_2$ ($M_x(t)$)	41
3.4	Freier Induktionszerfall für $\tau_1 < \tau_2$	42
3.5	Freier Induktionszerfall für $\tau_1 < \tau_2$ ($M_x(t)$)	42
3.6	Verlauf eines NMR-Pulses bei $\tau_1 = \tau_2 = \infty$	44
3.7	Verlauf eines NMR-Pulses bei $\tau_1 = \tau_2 = \infty$ ($M_x(t)$)	44
3.8	Verlauf eines NMR-Pulses bei $\tau_1 = 5T$ und $\tau_2 = T$	45
3.9	Verlauf eines NMR-Pulses bei $\tau_1 = 5T$ und $\tau_2 = T$ ($M_x(t)$)	45
3.10	Verlauf eines Spinechos	46
3.11	Schematisches Entropiediagramm zur adiabatischen Entmagnetisierung	47
3.12	Spezifische Wärmekapazität von PrNi_5	50
3.13	Entropie von PrNi_5	50

4 Experimenteller Aufbau

4.1	Schematische Darstellung des Kühlsystems	52
4.2	Foto der „Bayerischen Millimühle 2“	53

4.3	Die Kernstufe des Kryostaten	55
4.4	SQUID-Messplatz und Druckzelle	57
4.5	Mischkammer und SQUID-Messplatz	57
4.6	Schematische Darstellung der NMR-Druckzelle	59
4.7	^3He -NMR-Spule	60
4.8	^3He -NMR-Spule mit Bronze-Kragen (Ansicht von unten)	60
4.9	^3He -NMR-Spule mit Bronze-Kragen (Ansicht von oben)	60
4.10	^3He -NMR-Spule (alternatives Design)	61
4.11	^3He -NMR-Spule mit Ag-Körper (alternatives Design, Ansicht von unten)	61
4.12	^3He -NMR-Spule mit Ag-Körper (alternatives Design, Ansicht von oben)	61
4.13	Silberstift zur thermischen Ankopplung des Ag-Sinters (ungetempert)	62
4.14	Silberstift zur thermischen Ankopplung des Ag-Sinters (getempert)	62
4.15	Silberstift mit gepresstem Ag-Sinter	62
4.16	Kupferstift zur thermischen Ankopplung des Cu-Sinters	63
4.17	Messingform zum Tempern des Cu-Sinters	63
4.18	Kupferstift mit gepresstem Cu-Sinter	63
4.19	Feldspulen	64
4.20	Silberkörper der NMR-Druckzelle (ungetempert)	65
4.21	Silberkörper der NMR-Druckzelle (getempert)	65
4.22	NMR-Druckzelle mit Ag-Sinter	66
4.23	NMR-Druckzelle mit NMR-Spule	66
4.24	NMR-Druckzelle mit NMR-Spule und Feldspulen	67
4.25	NMR-Druckzelle mit NMR-Spule und Drucksensor	67
4.26	NMR-Druckzelle mit NMR-Spule (alternatives Design) und Drucksensor	68
4.27	Cu-NMR-Spule	68
4.28	Schematische Darstellung der NMR-Elektronik	69
4.29	Foto der Triggerbox	70
4.30	Typischer NMR-Puls	71
4.31	Typischer Triggerpuls	71
4.32	Schematische Darstellung der SQUID-Druckzelle	72
4.33	Foto der SQUID-Druckzelle	73
4.34	Offene Darstellung der SQUID-Druckzelle	73

5 Durchführung der Messungen

5.1	Kalibrierung des kapazitiven Drucksensors	76
5.2	Kristallzucht im p - T -Phasendiagramm	78
5.3	Druckverlauf während der Kristallzucht	79
5.4	Temperaturregelung während der Kristallzucht	79
5.5	Schematischer Ablauf einer Messung mit gepulster NMR	80

5.6 Freier Induktionszerfall in festem ^3He 81

5.7 NMR-Spektrum in festem ^3He 81

5.8 Schematischer Ablauf einer Spinechomessung 82

5.9 Spinecho in festem ^3He 82

5.10 Spinecho-Spektrum in festem ^3He 83

5.11 Optimierung der Linienbreite durch die Feldspulen 83

5.12 Freier Induktionszerfall in der Kupferprobe 84

5.13 NMR-Spektrum der Kupferprobe 84

5.14 Temperaturverlauf der Kernstufe 85

5.15 Spezifische Wärmekapazität von PrNi_5 86

5.16 Spezifische Wärmekapazität von PrNi_5 (logarithmisch) 86

6 Ergebnisse und Diskussion

6.1 Larmor-Linie in der paramagnetischen Phase von ^3He 88

6.2 Temperaturverlauf der NMR-Spektren in der paramagnetischen Phase 89

6.3 Inverse Magnetisierung von festem ^3He (NMR Daten) 90

6.4 Magnetisierung von festem ^3He (NMR Daten) 90

6.5 Ordnungsparameter in festem ^3He 91

6.6 Bestimmung der longitudinalen Relaxationszeit τ_1 93

6.7 Spinechomessung in der paramagnetischen Phase von ^3He 94

6.8 Spinechomessungen zur Bestimmung von τ_2 96

6.9 τ_2 in der paramagnetischen Phase von ^3He (lineare Darstellung) 97

6.10 τ_2 in der paramagnetischen Phase von ^3He (logarithmisch) 97

6.11 Amplitude der Larmor-Linie („f(N)“) 98

6.12 Magnetisierung von festem ^3He (SQUID Daten) 99

6.13 Inverse Magnetisierung von festem ^3He (SQUID Daten) 100

6.14 Gepulste NMR in der kernspingeordneten Phase 102

6.15 NMR-Amplitude in der kernspingeordneten Phase 102

6.16 Linienaufspaltung nach *Cross* und *Fisher* 103

6.17 Linienaufspaltung bei 62 mT 105

6.18 Temperaturabhängigkeit von ω_{\pm} bei 62 mT 106

6.19 Linienaufspaltung bei 7,4 mT 107

6.20 Temperaturabhängigkeit von ω_{\pm} bei 7,4 mT 107

6.21 Feldabhängigkeit von ω_+ und ω_- bei T_N 108

6.22 Feldabhängigkeit von ω_+ und ω_- bei T_N (Ausschnitt um 240 kHz) 109

6.23 Feldabhängigkeit von ω_+ und ω_- bei T_N (Ausschnitt um 1980 kHz) 109

6.24 Feldabhängigkeit von ω_+ und ω_- für $T \rightarrow 0$ 110

6.25 Neutronenstreuung in der paramagnetischen Phase 111

6.26 Der Kryostat an der Neutronenquelle in Berlin 112

Anhänge

Anhang A

Modellrechnungen mit TSim

Bereits im Rahmen der Diplomarbeit [7] wurde in C++ das Programm TSim entwickelt. Nach der Vorgabe eines passenden Modells ermöglicht es die numerische Berechnung der zeitlichen Entwicklung thermodynamischer Systeme. Dazu gehören sowohl Komponenten wie Festkörper und thermische Kontakte als auch Einflüsse durch Wärmequellen und magnetische Felder. Die Voraussetzung für eine realistische Modellrechnung ist dabei die Angabe von verlässlichen Daten zu spezifischen Wärmekapazitäten oder thermischen Leitfähigkeiten.

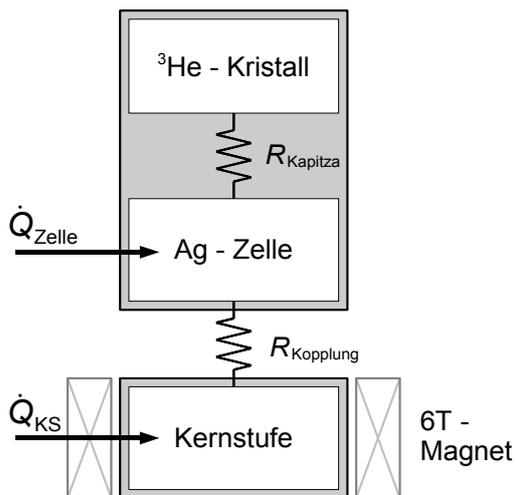


Abb. A.1: Modellsystem für TSim.

Das Programm berechnet die zeitliche Entwicklung der thermischen Verhältnisse numerisch aus dem Wärmeübertrag zwischen den einzelnen Komponenten und dem Einfluss von Wärmelecks oder Kühlleistungen. Grundlage für die Numerik sind folgende einfache Relationen zwischen den untereinander gekoppelten Komponenten des Systems:

$$\Delta T_{ij} = T_i - T_j \quad (\text{A.1})$$

$$\dot{Q}_i = -\Delta T_{ij} / R_{ij} ([T_i + T_j] / 2) + \dot{Q}_{\text{ext}} \quad (\text{A.2})$$

$$\dot{T}_i = \dot{Q}_i / C_i(T_i) \quad (\text{A.3})$$

Abbildung A.1 zeigt ein Modellsystem, wie es bei vielen Berechnungen verwendet wurde. Detailliertere Modelle wie in [25] (S. 278) sind zwar prinzipiell möglich, waren aber bei der vorhandenen Messgenauigkeit in den meisten Fällen nicht notwendig.

Das System beinhaltet die vom Mischkühler getrennte Kernstufe ohne eine Unterscheidung zwischen der Temperatur von Kernspins und Elektronen. Die Ausgangstemperatur nach der Entmagnetisierung wurde meist vorgegeben, kann aber mit TSim aus den entsprechenden Relationen (vgl. Abschnitt 3.3) gegebenenfalls auch nachvollzogen werden.

Bei den meisten Messungen wurde TSim verwendet, um indirekt Zugriff auf Informationen wie die genaue Temperatur des festen ^3He in der Messzelle oder allgemein auf unbekannte Größen wie etwa das Wärmeleck auf die Kernstufe zu erhalten. Unter Orientierung an Datenpunkten aus NMR-Messungen ließen sich ein kontinuierlicher Temperaturverlauf gewinnen, und schließlich Thermometrie- und Magnetisierungsdaten zusammenführen. Ferner bietet sich die Möglichkeit, den Verlauf langwieriger Messungen im Voraus abzuschätzen – was bei Messzeiten im Bereich von mehreren Wochen eine erhebliche Hilfe sein kann. Die folgenden Zeilen veranschaulichen die Funktionsweise anhand eines einfachen TSim-Skripts mit typischen Zahlenwerten, Abbildung A.2 zeigt die entsprechenden Resultate. Tabelle A.1 enthält eine Zusammenstellung der bei den Modellrechnungen verwendeten Datensätze.

```
# 3He-Kristall
# =====
# (3 mmol 3He)

TSolid      Helium
Temperature = 0.9e-3
Moles       = 3e-3
SpecificHeat = TSimData/IIIHe-900.dat

# PrNiV-Kernstufe
# =====
# (0.9 mol PrNiV)

TSolid      Kernstufe
Temperature = 0.8e-3
Moles       = 0.9
SpecificHeat = TSimData/PrNi5-036.7.dat

# Silberkontakt
# =====
# Kontakt zwischen Kristall und Kernstufe.

TContact    Kopplung
Conductivity = 1e-5
Target1     = Helium
Target2     = Kernstufe

# Wärmeleck
# =====

THeater     Wärmeleck
Target      = Kernstufe
Power       = 10e-9

# Modellrechnung
# =====

Step        = 1
TSim       = 86400
```

Lst. A.1: Beispiel für ein einfaches TSim-Skript mit typischen Zahlenwerten. Abbildung A.2 zeigt die entsprechenden Resultate.

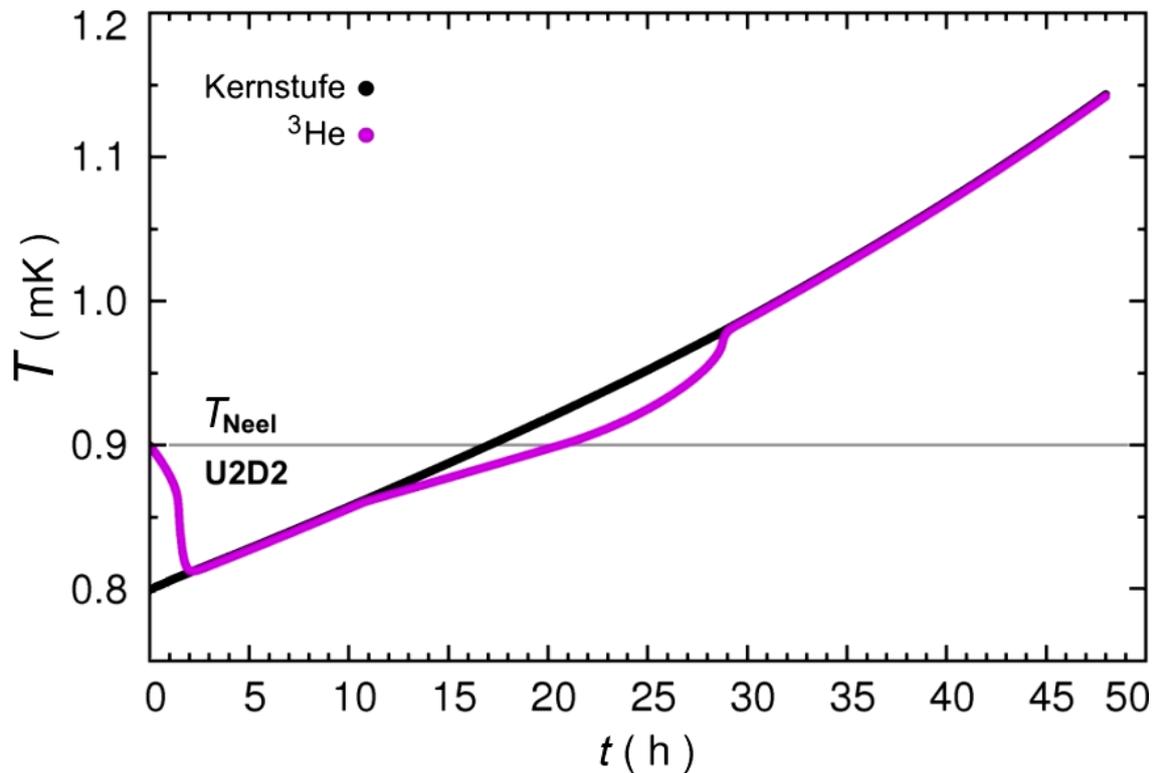


Abb. A.2: Ausgabe von Listing A.1. Die Temperatur eines mäßig angekoppelten ^3He -Kristalls folgt durch die latente Wärme am Phasenübergang bei T_N nur stark verzögert. Dieser Effekt machte sich bei den Messungen der Magnetisierung in Abschnitt 6.2.1 deutlich bemerkbar. Die Gewinnung der präsentierten Daten wäre ohne die Hinzunahme der spezifischen Wärme von ^3He so nicht möglich gewesen.

Datensatz	Bereich	Quelle
A) festes ^3He mit $23,90\text{ cm}^3/\text{mol}$	0,5 - 10 mK	<i>Greywall et al.</i> [4]
B) festes ^3He mit $24,13\text{ cm}^3/\text{mol}$	0,5 - 10 mK	<i>Greywall et al.</i> [4]
C) PrNi_5 bei 0 mT	0,3 - 200 mK	<i>Kubota et al.</i> [55]
D) PrNi_5 bei 6 mT	0,3 - 2,6 mK	<i>Kubota et al.</i> [55]
E) PrNi_5 bei 36,7 mT	0,5 - 200 mK	<i>Kubota et al.</i> [55]
F) PrNi_5 bei 200 mT	0,5 - 200 mK	<i>Kubota et al.</i> [55]

Tab. A.1: Einige Datensätze zur spezifischen Wärmekapazität von PrNi_5 und festem ^3He für die durchgeführten Modellrechnungen mit TSim. Die Daten von *Kubota et al.* bilden die Grundlage für die lückenlose Thermometrie der Kernstufe und die Abbildungen 5.15 und 5.16, Abbildung 1.2 enthält Datensatz A.

A.1 TSiM Objekte

TSolid

Einen wesentlichen Bestandteil jedes Modellsystems bildet eine Reihe von Festkörpern, die durch TSolid-Objekte dargestellt werden. Bei der Konstruktion des Systems müssen Stoffmenge und Ausgangstemperatur angegeben werden. NAME ist ein frei wählbarer Bezeichner. Bei konstanter spezifischer Wärme hat das jeweilige Skript-Fragment die Form:

```
TSolid           [NAME]
Temperature     = [T in K]
Moles           = [N in mol]
SpecificHeat    = [C in J/K]
```

Lst. A.2: TSolid (Festkörper mit konstanter spezifischer Wärme).

Anstelle einer konstanten spezifischen Wärme ist auch die Angabe eines Datensatzes möglich:

```
TSolid           [NAME]
Temperature     = [T in K]
Moles           = [N in mol]
SpecificHeat    = [DATEINAME]
```

Lst. A.3: TSolid (Festkörper mit spezifischer Wärme aus einem Datensatz).

TStatic

Unter den Objekten des Modellsystems nimmt TStatic insofern eine Sonderrolle ein, als die Temperatur als konstant angenommen wird. Auf diese Weise lassen sich Wärmebäder, aber auch Kühlleistungen durch einen Mischkühler darstellen.

```
TSolid           [NAME]
Temperature     = [T in K]
SetStatic       = true
SetLog          = false
```

Lst. A.4: TStatic (Festkörper mit konstanter Temperatur).

Die Parameter SetStatic und SetLog lassen sich jederzeit im Simulationsverlauf neu setzen. Das gleiche gilt für alle anderen Parameter im System.

TContact

TContact stellt einen thermischen Kontakt zwischen zwei TSolid-Objekten her. Auch hier kann anstelle eines konstanten Wärmeleitwertes ein Datensatz angegeben werden. Die Temperatur des Kontaktes ergibt sich als Mittelwert aus der Temperatur der verbundenen Objekte.

```

TContact      [NAME]
Conductivity  = [k in W/m/K]
Target1       = [NAME]
Target2       = [NAME]

```

Lst. A.5: TContact (Thermischer Kontakt mit konstantem Wärmeleitwert).

Theater

Theater repräsentiert ein Wärmeleck oder eine feste Kühlleistung an einem Objekt.

```

Theater      [NAME]
Target       = [NAME]
Power        = [p in W]

```

Lst. A.6: Theater (Wärmeleck oder Kühlleistung).

TMagnet

Die Auswirkungen magnetischer Felder nach Gleichung 3.32 lassen sich mit entsprechenden TMagnet-Objekten nachvollziehen. Über die Parameter FinalField und SweepSpeed lässt sich jederzeit die Steuerung der Magnete simulieren.

```

TMagnet      [NAME]
Field        = [B in T]
Target       = [NAME]

TMagnet      [NAME]
FinalField   = [B in T]
SweepSpeed   = [B/dt in T/s]

```

Lst. A.7: TMagnet (Magnetisches Feld).

A.2 TSim Befehle

TSim

Der Aufruf von TSim startet die numerische Berechnung für einen vorgegebenen Zeitraum. Die Berechnung kann in beliebige Schritte unterteilt werden, um das System an veränderte Einflüsse wie etwa Heizleistungen oder Magnetsweeps anzupassen.

```

...
TSim      [Zeit in Sekunden]
...
TSim      [Zeit in Sekunden]
...

```

Lst. A.8: TSim (Start der Berechnung).

Enable und Disable

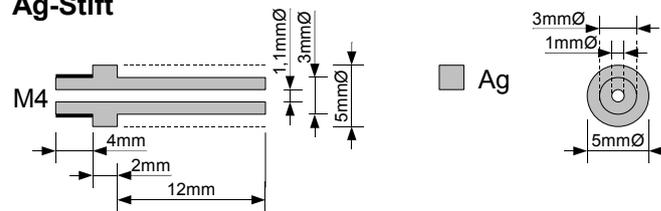
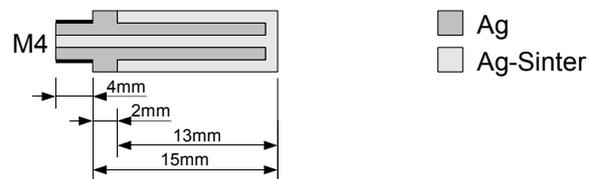
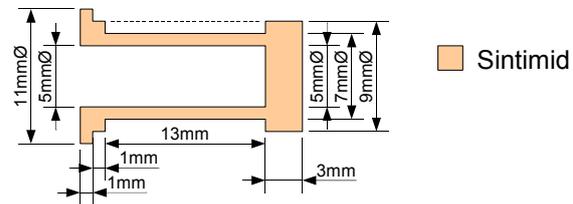
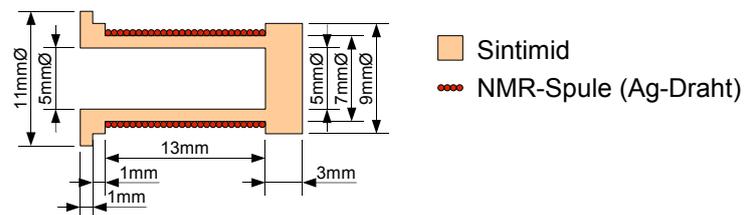
Jede Komponente lässt sich mit dem Befehl `Disable` wieder deaktivieren. Anwendungsbeispiele sind Heizer oder Wärmeschalter. Das betreffende Objekt wird dabei nicht gelöscht, sondern kann mit `Enable` wieder in die Berechnung einbezogen werden.

```
Disable    [NAME]  
...  
Enable    [NAME]
```

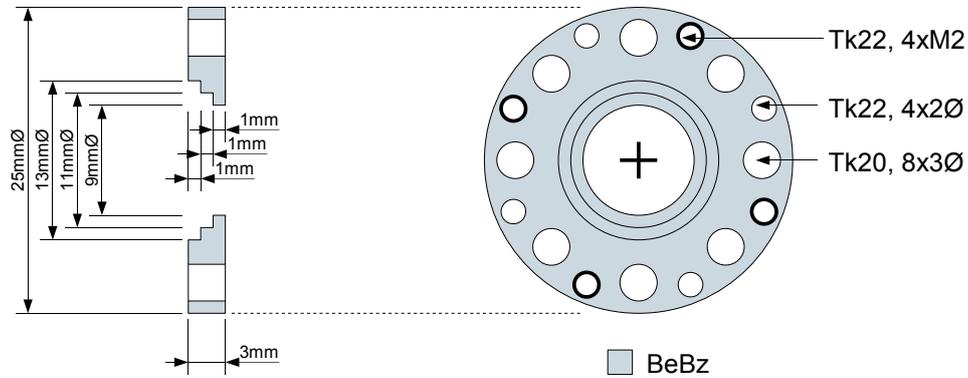
Lst. A.9: Enable und Disable.

Anhang B

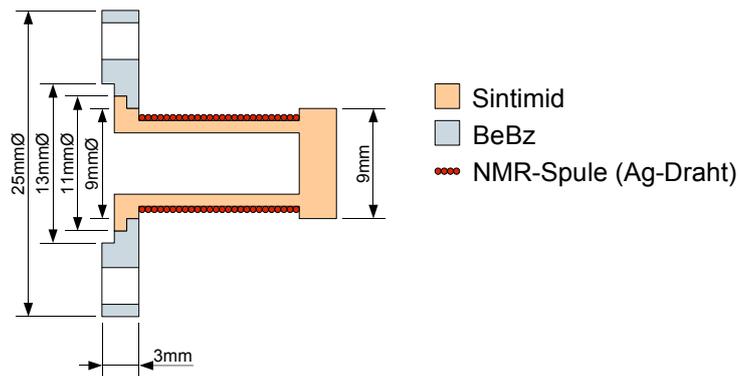
Konstruktionszeichnungen

Ag-Stift**Ag-Stift mit Sinter****Sintimid-Spulenträger****Sintimid-Spulenträger mit NMR-Spule**

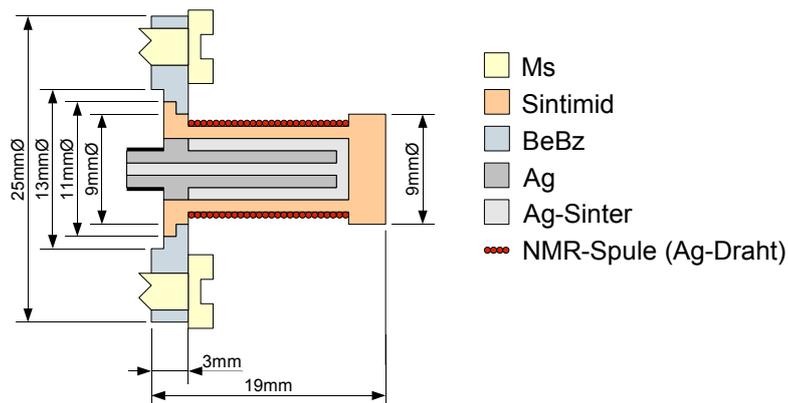
BeZ-Kragen



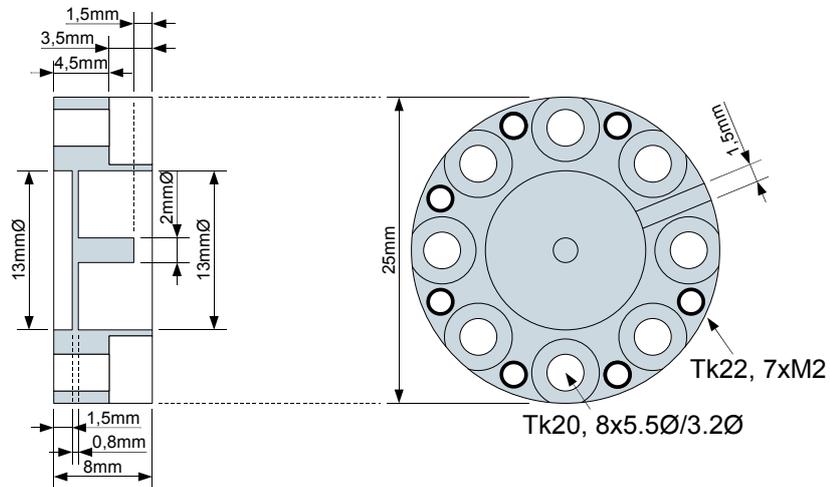
NMR-Baugruppe



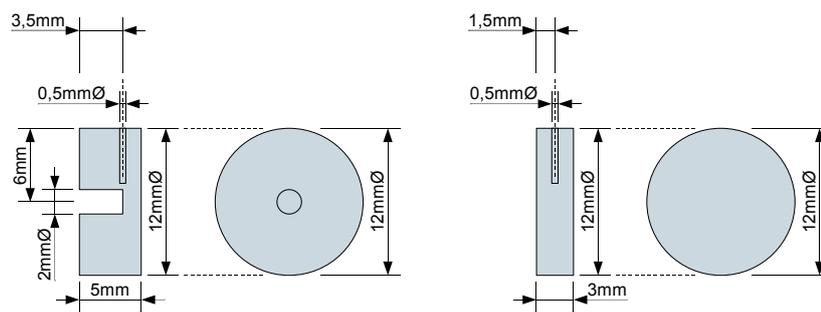
NMR-Baugruppe mit Ag-Stift und Sinter



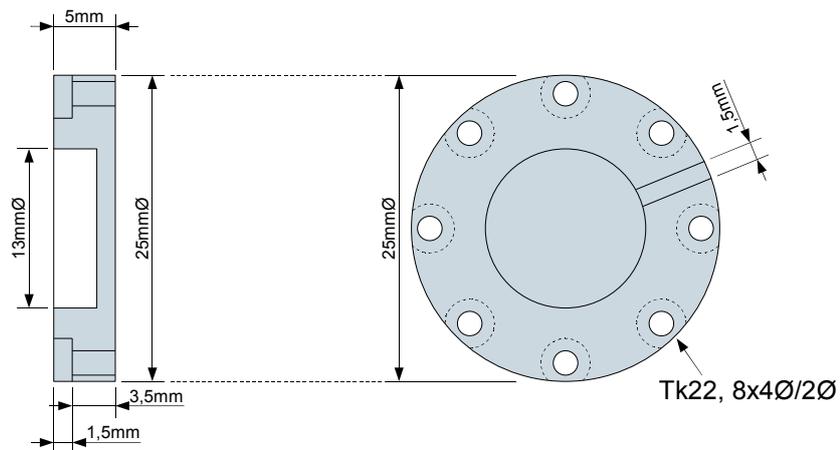
Drucksensor



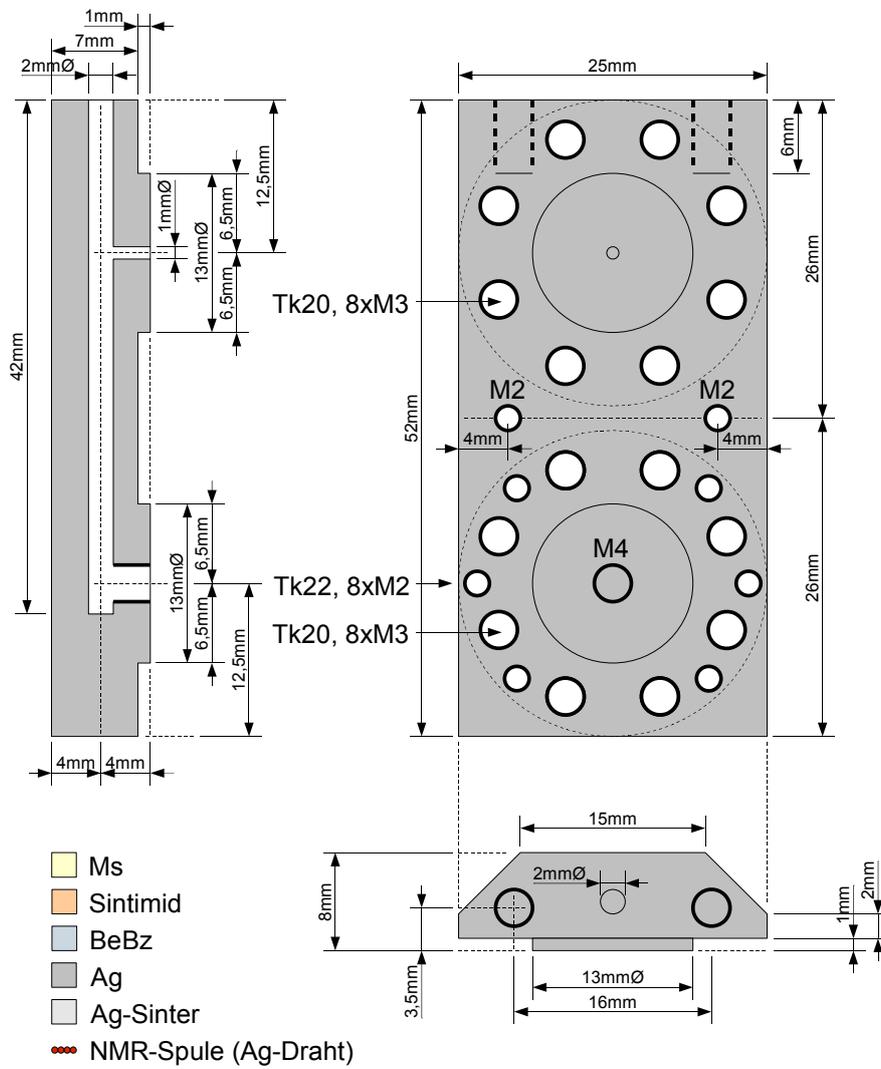
Kondensatorplatten



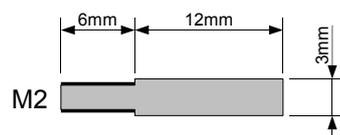
Deckel



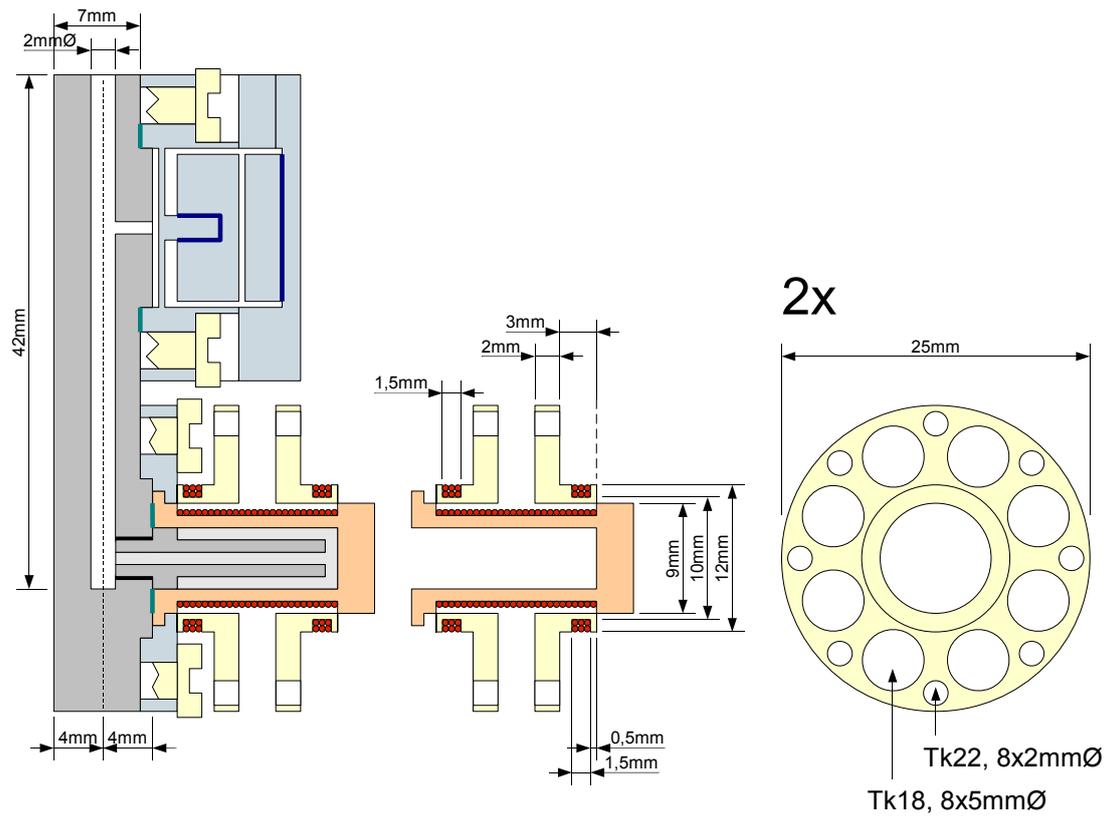
Ag-Zellkörper



Ag-Abfangung

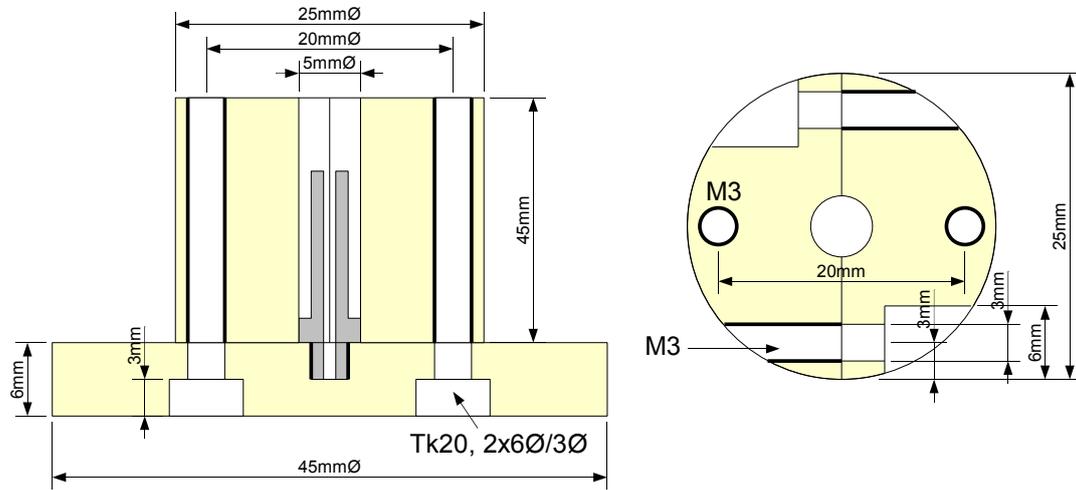


NMR.Zelle mit Feldspulen

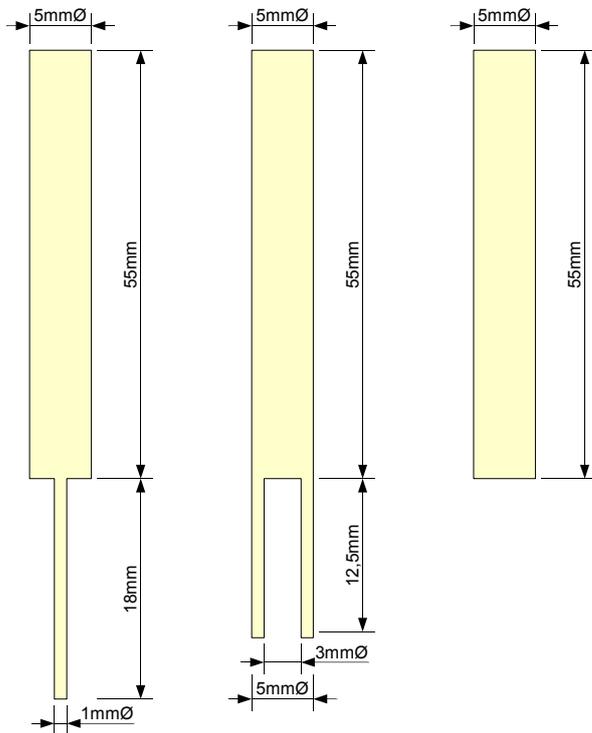


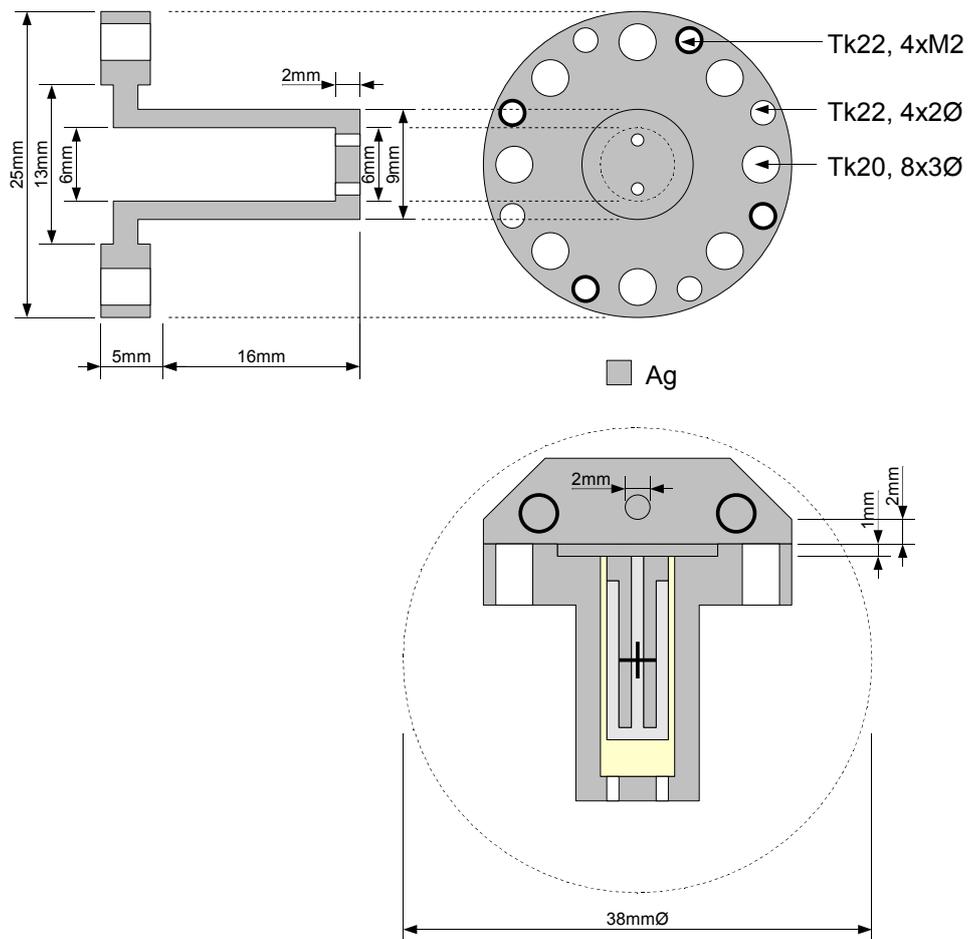
- Ms
- Sintimid
- BeBz
- Ag
- Ag-Sinter
- NMR-Spule (Ag-Draht)
- Stycast

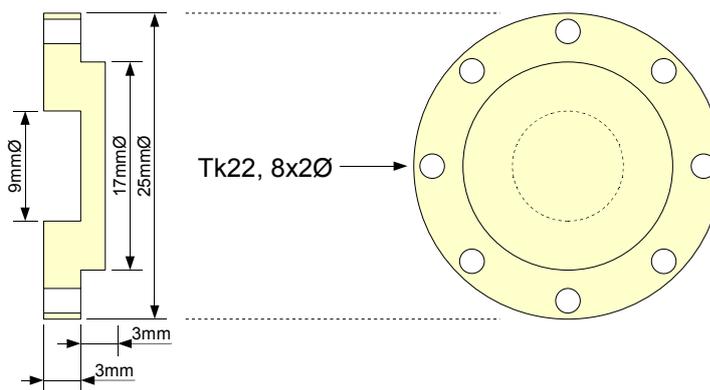
Stempelführung



Messing-Stempel



Alternative NMR-Baugruppe

Ms-Gegenplatte**NMR-Spulenträger mit Gegenplatte**