Die approbierte Originalversion dieser Diplom-/Masterarbeit ist in der Hauptbibliothek der Technischen Universität Wien aufgestellt und zugänglich.

http://www.ub.tuwien.ac.at

The approved original version of this diploma or master thesis is available at the main library of the Vienna University of Technology.

http://www.ub.tuwien.ac.at/eng

TECHNISCHE UNIVERSITÄT WIEN
Vienna University of Technology

DIPLOMARBEIT

Messung thermodynamischer Eigenschaften magnetokalorischer Materialien

ausgeführt am

Institut für Festkörperphysik
der Technischen Universität Wien

unter der Anleitung von
Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Roland Grössinger

durch

Michael Haas
Klein Wetzles 38
3920 Groß Gerungs

Datum

Unterschrift

Abstract

In this work, the possible ecological and economical relevance of magnetocaloric materials in technical applications is described. The mathematical relations among the thermodynamical quantities which are essential for the magnetocaloric effect are given. For two of these quantities, the adiabatic temperature change and the specific heat, the used measuring techniques are explained. The setting of an adiabatic working measuring system, which can measure both quantities, is displayed and the results are presented. A comparison with results gained from other sources forms the conclusion.

Kurzdarstellung

In dieser Arbeit wird die mögliche ökologische und wirtschaftliche Bedeutung magnetokalorischer Materialien bei einem technischen Einsatz beschrieben. Die mathematischen Zusammenhänge zwischen den für den magnetokalorischen Effekt wesentlichen thermodynamischen Größen werden angegeben. Für zwei dieser Größen, die adiabatische Temperaturänderung und die spezifische Wärmekapazität, werden die verwendeten Messmethoden erklärt. Der Aufbau eines adiabatisch arbeitenden Messsystems, das beide Größen messen kann, wird dargestellt und die Messergebnisse werden präsentiert. Ein Vergleich mit aus anderen Quellen erhaltenen Ergebnissen bildet den Abschluss.

Inhaltsverzeichnis

1 Der magnetokalorische Effekt **3**
1.1 Einführung . . . 3
1.2 Der magnetokalorische Effekt . . . 4
1.3 Messmethoden des magnetokalorischen Effektes . . . 7
1.3.1 Messung der adiabatischen Temperaturänderung . . . 7
1.3.2 Messung der Wärmekapazität . . . 8

2 Das Messsystem **9**
2.1 Überblick . . . 9
2.2 Die Messzelle . . . 11
2.2.1 Wärmeschilder . . . 11
2.2.2 Probenhalter . . . 14
2.3 Sensoren und Dehnmessstreifen . . . 15
2.4 Drahtheizung und Gesamtdarstellung der Messzelle . . . 19
2.5 Die Messkarte NI USB-6229 . . . 21
2.6 Das Interface zwischen dem USB-Modul und der Umgebung . . . 24
2.7 Der felderzeugende Magnet . . . 27
2.8 Das Steuerungs- und Messprogramm . . . 29
2.8.1 Das Frontpanel . . . 29
2.8.2 Blockdiagramm des Messprogramms . . . 37
2.8.3 Messung der spezifischen Wärmekapazität . . . 41
2.8.4 Kalibrierung . . . 44
2.8.5 Messung der adiabatischen Temperaturänderung . . . 47
2.8.6 Wärmewiderstandsmessung mit dem adiabatischen Kalorimeter . . . 49
2.9 Abhängigkeit des Messsystems vom äußeren magnetischen Feld . . . 50

3 Die Flash-Methode **50**

4 Messergebnisse **53**
4.1 Messungen der Wärmeleitfähigkeit mit der Flash-Methode . . . 53
4.2 Messungen der adiabatischen Temperaturänderung . . . 55
4.2.1 Gadolinium 99,95 % . . . 55
4.2.2 Gadolinium 99,5 % . . . 57
4.2.3 La-Fe-Co-Si MPS-1041 Grade: 320/38 Tc: 46,8 °C . . . 58
4.2.4 La-Fe-Co-Si MPS-1041 Grade: 304/43 Tc: 30,5 °C . . . 59
4.2.5 Vergleich der adiabatischen Temperaturerhöhungen von MPS-1041 und Gadolinium bei unterschiedlichen magnetischen Feldern . . . 60
4.3 Messungen der spezifischen Wärmekapazität . . . 61
4.3.1 Gadolinium 99,95 % . . . 61
4.3.2 Gadolinium 99,5 % . . . 63
4.3.3 Wärmebehandeltes Gadolinium 99,95 % . . . 64

4.3.4 Nanokristallines Gadolinium 99,95 % 65
4.3.5 La-Fe-Co-Si MPS-1041 Grade: 320/38 Tc: 46,8 °C 66
4.3.6 La-Fe-Co-Si MPS-1041 Grade: 304/43 Tc: 30,5 °C 67
4.3.7 La-Fe-Si VZ0921-3A Grade: 350/77 Tc: 77 °C 68
4.3.8 La-Fe-Co-Si MPS-109X 70
4.3.9 Kobalt II, III Oxid 71
4.4 Vergleich der Messungen der spezifischen Wärmekapazität mit der Flash-Methode und dem adiabatischen Kalorimeter 72
4.4.1 Gadolinium 99,95 % 72
4.4.2 La-Fe-Co-Si MPS-1095, MPS-1096, MPS-1097 73

5 Bestimmung der Änderung der magnetischen Entropie 74
5.0.3 Gadolinium 99,95 % 74
5.0.4 La-Fe-Co-Si MPS-1041 Grade: 320/38 und Grade: 304/43 76

6 Bewertung des Messsystems 77

7 CAD Konstruktionszeichnungen 78
7.1 Konstruktionszeichnungen der Messzelle 79
7.2 Wärmeschild für den Elektromagneten 88

Literatur 96

1 Der magnetokalorische Effekt

1.1 Einführung

Energieeinsparung und die Rückgewinnung von Energie werfen seit Jahrzehnten Probleme auf, die nicht nur unter dem Gesichtspunkt des Klimawandels immer dringender erscheinen. Um die Effizienz von wärmetechnischen Prozessen zu erhöhen, wurde und wird großer Aufwand betrieben. Im Bereich der Kühlanwendungen ist die vorherrschende Technik ein Kreisprozess, bei dem ein Gas komprimiert und wieder entspannt wird. Diese Kompressionskältemaschinen haben keinen hohen Wirkungsgrad, verursachen Lärm, haben eine limitierte Lebensdauer und verwenden teilweise umweltschädigende Gase. Weiters kommt es bei großtechnischen Anwendungen wie elektrischen Kraftwerken zu enormen, nicht verwertbaren Abwärmemengen niedriger Temperatur, die einerseits den Gesamtwirkungsgrad herabsetzen und andererseits durch Einleiten in Gewässer Umweltprobleme hervorrufen.
Eine mögliche Verbesserung verspricht der technische Einsatz magnetokalorischer Materialien, die teilweise Kühlanwendungen übernehmen und Abwärme niedriger Temperatur in elektrische Energie umwandeln können. Solche Materialien produzieren oder absorbieren thermische Energie in Zusammenhang mit magnetischen Feldern. Im magnetischen Kühlkreislauf wie in Abb. 1 schematisch dargestellt, werden ursprünglich isotrop orientierte magnetische Momente eines magnetisierbaren Materials durch ein äußeres magnetisches Feld ausgerichtet, was die Temperatur dieses Materials erhöht. Diese zusätzliche Wärme wird als Abwärme an die Umgebung abgegeben und das Material kühlt sich auf Umgebungstemperatur ab. Wird nun das äußere magnetische Feld entfernt, verteilen sich die magnetischen Momente wieder isotrop, was zu einer Verringerung der Temperatur des Materials unter die Umgebungstemperatur führt. Nun kann Wärme vom zu kühlenden System mit Hilfe eines Kühlmediums auf das Material übertragen werden.

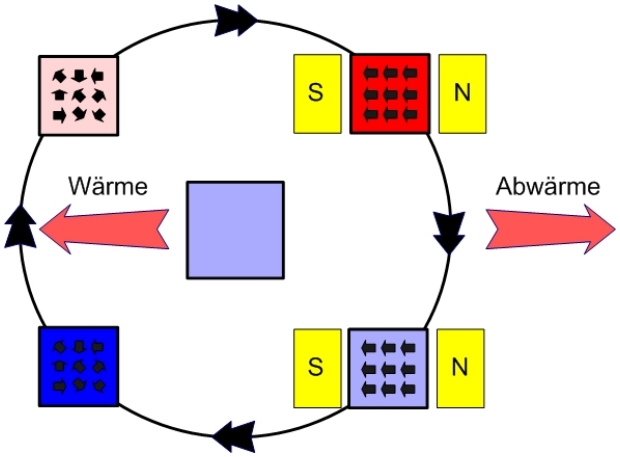


Abbildung 1: Schematische Darstellung eines magnetischen Kühlkreislaufes, der Wärme von einer Wärmequelle oder einem Wärmereservoir an die Umgebung abgibt.

Abhängig von der Betriebstemperatur kann das Kühlmedium Wasser, Luft oder für sehr niedrige Temperaturen Helium sein, es sind keine giftigen oder umweltschädigenden Kühlmedien nötig. Ein weiterer wesentlicher Unterschied zwischen dem Kompressions- und Entspannungskühlkreislauf und einem magnetischen Kühlkreislauf sind die auftretenden Energieverluste. Der Wirkungsgrad eines mit Gadolinium arbeitenden magnetischen Kühlkreislaufes erreicht 60 %[1]der theoretischen Grenze, während mit den effizientesten Kompressionsgeräten nur 40 % erreicht werden. Dieser höhere Wirkungsgrad kann auch einen geringeren CO_2 Ausstoß verursachen.
Die derzeitige Forschung konzentriert sich auf die Entwicklung neuer Materialien mit größerem magnetokalorischen Effekt, der bei dem am intensivsten untersuchten Material Gadolinium bei etwa 2,8 K/T liegt.[2] Zusätzlich ist es für eine Kaskadierung eines magnetokalorischen Wärme-Kreislaufes notwendig, Materialien mit unterschiedlichen thermischen Arbeitspunkten mit einer hohen Wärmeleitfähigkeit zu finden. Mit den derzeit verfügbaren Permanentmagneten können dann kleine magnetokalorische Kühlaggregate entwickelt werden, ohne Hilfe von teuren und aufwändigen supraleitenden Magneten. Ein weiterer wichtiger Vorteil eines magnetokalorischen Kühlkreislaufes ist, dass die Kühlleistungen durch unterschiedliche Baugrößen im Bereich von Milliwatt bis Kilowatt variiert werden können.[3]

1.2 Der magnetokalorische Effekt

Setzt man einen thermisch isolierten, magnetisierbaren Festkörper einem konstanten Magnetfeld aus, dann kann eine Temperaturänderung beobachtet werden. Diese adiabatische Temperaturänderung durch ein veränderliches externes magnetisches Feld wird als magnetokalorischer Effekt bezeichnet. Dieser magnetokalorische Effekt wurde erstmals von Warburg (1881) bei reinem Eisen entdeckt und von Debye (1926) und Giauque (1927) erstmals physikalisch erklärt. Die Temperaturänderung ist das Ergebnis einer Entropieänderung die dadurch verursacht wird, dass der magnetische Spin der Elektronen des Festkörpers mit dem angelegten äußeren magnetischen Feld koppelt. Die gesamte Entropie S_{Ges} eines magnetisierbaren Festkörpers ist die Summe aus der Entropie des Gitters S_L, des elektronischen Anteils S_E und des magnetischen Anteils S_M.

$$S_{Ges} = S_L + S_E + S_M \tag{1}$$

Wird nun ein äußeres magnetisches Feld angelegt, dann richten sich die magnetischen Spins nach dem magnetischen Feld aus. Bei dieser Kopplung von magnetischem Spin und äußerem magnetischen Feld wird der magnetische Entropieanteil verkleinert, während der Gitteranteil und der elektronische Anteil in den meisten Fällen konstant bleiben. Findet dieser Vorgang adiabatisch statt, dann muss die Gesamtentropie S_{Ges} konstant bleiben und es muss daher

$$\Delta\left(S_L + S_E\right) = -\Delta S_M \tag{2}$$

gelten. Die Änderung des magnetischen Anteils der Entropie verursacht daher eine entgegengesetzte Änderung der Entropie der Phononen bzw. des elektronischen Anteils

und damit eine Änderung der Temperatur. Diese Temperaturänderung ist die adiabatische Temperaturänderung

$$\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H}. \tag{3}$$

Durch die Verbindung von isothermer magnetischer Entropieänderung ΔS_M und adiabatischer Temperaturänderung $\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H}$ kann der magnetokalorische Effekt durch beide Größen angegeben werden. Mit Hilfe der klassischen Thermodynamik und der thermodynamischen Maxwell Gleichung

$$\left(\frac{\delta S}{\delta H}\right)_T = \left(\frac{\delta M}{\delta T}\right)_H \tag{4}$$

kann die infinitesimale Änderung der Entropie durch

$$dS = \left(\frac{\delta S}{\delta T}\right)_H dT + \mu_0 \left(\frac{\delta M}{\delta T}\right)_H dH \tag{5}$$

berechnet werden (Morrish, 1965), wobei dT die Temperaturänderung, M die Magnetisierung und dH die Änderung des magnetischen Feldes ist. Für einen isobaren Prozess bei konstantem magnetischen Feld H ergibt der zweite Hauptsatz der Thermodynamik

$$\left(\frac{\delta S}{\delta T}\right)_H = \frac{C_{p,H}}{T}, \tag{6}$$

wobei $C_{p,H}$ die Wärmekapazität bei konstantem Druck p und konstantem Feld H ist. Bei einem reversiblen adiabatischen Prozess ($dS = 0$) und Verwendung der beiden vorhergehenden Gleichungen ergibt sich

$$dT = -\mu_0 \frac{T}{C_{p,H}} \left(\frac{\delta M}{\delta T}\right)_H dH. \tag{7}$$

Die adiabatische Temperaturänderung kann mit der vorherigen Gleichung durch Integration über das magnetische Feld H vom Anfangsfeld H_A bis zum Endfeld H_E berechnet werden.

$$\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H} = -\mu_0 \int_{H_A}^{H_E} \frac{T}{C_{p,H}} \left(\frac{\delta M}{\delta T}\right)_H dH \tag{8}$$

Die adiabatische Temperaturänderung ist daher proportional zu der absoluten Temperatur und zu der Ableitung der Magnetisierung nach der Temperatur bei konstantem magnetischen Feld, während sie invers proportional zu der Wärmekapazität bei konstantem Druck und konstantem Feld ist. Für paramagnetische und ferromagnetische

Materialien sinkt die Magnetisierung mit der Temperatur und daher ist $\left(\frac{\delta M}{\delta T}\right)_H$ negativ. Die absolute Temperatur und die Wärmekapazität sind immer positiv und daher folgt, dass eine positive Änderung des magnetischen Feldes wie erwartet eine positive adiabatische Temperaturänderung hervorruft. Für eine isotherme Magnetisierung kann die Änderung der magnetischen Entropie ΔS_M mit der Gleichung (5) durch Integration über das magnetische Feld berechnet werden.

$$\Delta S_M(T)_{\Delta H} = -\mu_0 \int_{H_A}^{H_E} \left(\frac{\delta M}{\delta T}\right)_H dH \tag{9}$$

Da die Ableitung der Magnetisierung nach der Temperatur $\left(\frac{\delta M}{\delta T}\right)_H$ negativ ist, ist bei einer positiven magnetischen Feldänderung die Änderung der magnetischen Entropie $\Delta S_M(T)_{\Delta H}$ wie erwartet negativ.
Die Beziehung zwischen der adiabatischen Temperaturänderung und der isothermen magnetischen Temperaturänderung ist nicht trivial. Gleichung (6) kann als

$$dS(T)_{\Delta H} = \frac{C_{p,H}}{T} dT \tag{10}$$

geschrieben werden und daher gilt:

$$-\Delta S_M(T)_{\Delta H} = \int_T^{T+\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H}} \frac{C(T)_{p,H_F}}{T} dT. \tag{11}$$

Es kann gezeigt werden (Pecharsky et al., 2001), dass die folgende Gleichung eine Lösung der vorhergehenden ist.

$$-\Delta S_M(T)_{\Delta H} = \frac{C(T_1)_{p,H_F}}{T_1} \Delta T_{ad}(T)_{\Delta H} \tag{12}$$

Wobei T_1 eine unbekannte Temperatur in dem Intervall $[T; T + \Delta T_{ad}(T)_{\Delta H}]$ ist. Für kleine adiabatische Temperaturänderungen kann T_1 durch T angenähert werden, was

$$-\Delta S_M(T)_{\Delta H} \cong \frac{C(T)_{p,H_F}}{T} \Delta T_{ad}(T)_{\Delta H} \tag{13}$$

ergibt.
Zusammenfassend sind die Gleichungen für die adiabatische Temperaturänderung und die isotherme Änderung der magnetischen Entropie durch Änderung des äußeren magnetischen Feldes durch die Gleichungen (8) und (9) gegeben, während der Zusammenhang zwischen den Größen durch (13) beschrieben werden kann. Aus diesen Gleichungen folgt, dass der magnetokalorische Effekt umso größer ist, je größer die Änderungsrate der Magnetisierung über der Temperatur ist. Der größte magnetokalorische Effekt kann daher bei der magnetischen Übergangstemperatur, also im Bereich der Curie Temperatur (Abb. 2) erwartet werden. [4]

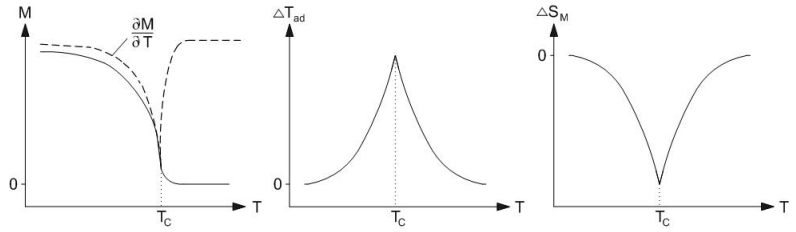


Abbildung 2: Schematische Abbildung der Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung und des zugehörigen magnetokalorischen Effekts. Die Magnetisierung ändert sich im Bereich der Curie Temperatur T_C sehr stark, was zu einem Maximum bei der adiabatischen Temperaturänderung führt, sowie zu einem Minimum bei der isothermen magnetischen Entropieänderung.

1.3 Messmethoden des magnetokalorischen Effektes

Die adiabatische Temperaturänderung $\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H}$ kann direkt gemessen werden, daher wird eine solche Messung als direkte Messung des magnetokalorischen Effektes bezeichnet. Da die Entropie einer direkten Messung nicht zugänglich ist, kann auch die magnetische Entropieänderung $\Delta S_M(T)_{\Delta H}$ nicht direkt gemessen, aber aus Magnetisierungsmessungen nach Gleichung (9) abgeleitet werden. Die zweite indirekte Möglichkeit ist es, die Wärmekapazität bei konstantem Druck als Funktion der Temperatur und des magnetischen Feldes zu messen. Aus der Wärmekapazität $C_P(H,T)$ können $\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H}$ und $\Delta S_M(T)_{\Delta H}$ berechnet werden.
Im Laufe dieser Arbeit wurde die Wärmekapazität bei konstantem Druck unter verschiedenen magnetischen Feldern gemessen, sowie die adiabatische Temperaturänderung bei einer Änderung des äußeren magnetischen Feldes. Magnetisierungsmessungen wurden nicht durchgeführt, vorhandene Messergebnisse der Magnetisierung die mit einem Standard PPMS der Firma Quantum Design gewonnen wurden, werden aber in Kapitel 5 zur Berechnung von $\Delta S_M(T)_{\Delta H}$ herangezogen. Im folgenden wird daher auf eine Beschreibung von Magnetisierungsmessungen verzichtet.

1.3.1 Messung der adiabatischen Temperaturänderung

Die direkte Messung des magnetokalorischen Effekts durch Messung der adiabatischen Temperaturänderung beinhaltet die Messung der Probentemperatur unter adiabatischen Bedingungen ohne äußeres magnetisches Feld und anschließend mit äußerem magnetischen Feld. Die adiabatische Temperaturänderung ist die Differenz zwischen diesen beiden Temperaturen. Um die Temperaturabhängigkeit von $\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H}$ zu bestimmen, müssen diese Messungen bei unterschiedlichen Ausgangstemperaturen wiederholt werden. Die konkrete Ausführung dieser Messungen wird in Kapitel 2 beschrieben.

1.3.2 Messung der Wärmekapazität

Die Wärmekapazität eines Körpers entspricht der Wärmemenge die nötig ist, um seine Temperatur um 1 K zu erhöhen. Die Wärmekapazität eines Festkörpers setzt sich aus den Beiträgen der Gitterschwingungen, der Leitungselektronen, einem magnetischen Anteil und Kernbeiträgen zusammen, wobei ab einer Temperatur von etwa 100 K die Gitterbeiträge dominieren.

$$C = C_{Ph} + C_{el} + C_m + C_N \tag{14}$$

Die Wärmekapazität eines Festkörpers lässt sich auf unterschiedliche Arten messen. Diese Messmethoden lassen sich in adiabatische und nicht adiabatische Methoden unterteilen. Bei adiabatischen Methoden soll es mit der Umgebung keinen Wärmeaustausch geben. Bei der Untersuchung des magnetokalorischen Effektes wurde eine adiabatische Methode gewählt, weil sich mit dem selben Messaufbau wie für die Messung der Wärmekapazität bei konstantem Druck $C_P(H,T)$ auch die adiabatische Temperaturänderung $\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H}$ bestimmen lässt. Die Wärmekapazität kann man adiabatisch mit der Pulsheizmethode (Nernstsche Methode), die auf der Erhaltung der Energie basiert, oder kontinuierlich messen. Die Pulsheizmethode besteht darin, dass der Probe eine bestimmte Energiemenge oder über einen bestimmten Zeitraum eine bestimmte Leistung zugeführt wird. Findet der Prozess sonst adiabatisch statt, dann kann durch die Messung der Temperatur vor und nach der Energiezufuhr mit Gleichung (15) die Wärmekapazität bestimmt werden.[5]

$$C_P(T) = \frac{IU\Delta t}{T_E - T_A} = \frac{Q}{\Delta T} \tag{15}$$

Bei der kontinuierlichen Methode erfolgt die Energiezufuhr kontinuierlich mit einer konstanten Leistung. Mit

$$C_P(T) = \frac{IU}{\frac{dT}{dtdT}} = \frac{P}{\frac{dT}{dt}} \tag{16}$$

lässt sich dann die Wärmekapazität berechnen. Bedingt durch das konstante Zuführen von Energie bildet sich zwangsläufig in der Probe ein Temperaturgradient aus, der berücksichtigt werden muss.
Die Pulsheizmethode ist der kontinuierlichen Methode bei der Messgenauigkeit überlegen, weil die Energiemenge und die Temperatur genau bestimmt werden können. Sie benötigt aber mehr Zeit, weil anders als bei der kontinuierlichen Methode für jeden Messpunkt thermisches Gleichgewicht abgewartet werden muss. Abb. 3 zeigt einen schematischen Vergleich zwischen beiden Methoden. Bei der Messung der Wärmekapazität wurde wegen der höheren Genauigkeit die Pulsheizmethode verwendet.

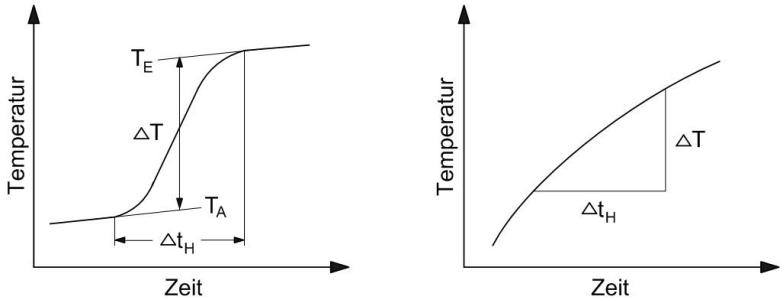


Abbildung 3: Vergleich zwischen der Nernstschen Pulsheizmethode (links) und der kontinuierlichen Methode (rechts).

2 Das Messsystem

2.1 Überblick

Um den magnetokalorischen Effekt direkt durch Messung der adiabatischen Temperaturänderung $\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H}$ oder indirekt durch Bestimmung der Wärmekapazität $C_P(H,T)$ bei verschiedenen Feldern bestimmen zu können, wurde ein Messsystem aufgebaut, bei dem sich ein thermisch isolierter Probenhalter umgeben von Wärmeschildern innerhalb eines magnetischen Feldes befindet. Bei einer adiabatischen Messung versucht man alle drei Übertragungswege von Wärme, nämlich Wärmeleitung, Wärmestrahlung und Konvektion zu minimieren. Um die Wärmeübertragung durch Konvektion zu verhindern, wird in Vakuum gemessen. Die Wärmeleitung kann durch minimierten Kontakt zur Umgebung mit Materialien mit niedriger Wärmeleitfähigkeit gering gehalten werden. Durch eine Umgebung, die auf gleicher Temperatur wie die Probe gehalten wird, und durch Oberflächen mit niedrigem Emissionsgrad, kann der Wärmeaustausch durch die Wärmestrahlung minimiert werden.
Die Messzelle selbst bestand aus zwei evakuierten konzentrischen Wärmeschildern, in deren Mitte sich der Probenhalter befindet. Der Probenhalter, der eine maximale Probengröße von 9 x 9 x 3 mm aufnehmen konnte, wurde aus dünnem Kupferblech gefertigt und mit Glasfasern in einem hohlen, vergoldeten Kupferzylinder befestigt. Dieser Zylinder wurde flächendeckend bifilar mit Kupferdraht umwickelt, der das innere Wärmeschild bildete und die Aufgabe hatte, der Temperatur des Probenhalters zu folgen. Koaxial umschlossen wurde das Messsystem von einem weiteren hohlen Kupferzylinder, der von gekühltem Glykol auf konstant niedriger Temperatur gehalten wurde. Der Hohlraum innerhalb des inneren Wärmeschildes wie auch zwischen innerem und äußeren Wärmeschild konnte evakuiert werden. Die Umgebungstemperaturen wurden mit Pt100 Platinsensoren gemessen, während die Temperatur des Probenträgers und der Probe selbst mit Nickel-Folien Sensoren gemessen wurde. Zur Heizung der Probe und der Anschlussdrähte des Probenhalters wurden Dehnmesstreifen verwendet. Das magnetische Feld wurde mit einem Hall Sensor auf dem Deckel des äußeren Wärmeschildes gemessen.
Der normale Messtemperaturbereich wurde auf -20 °C bis 100 °C festgelegt, es wurden

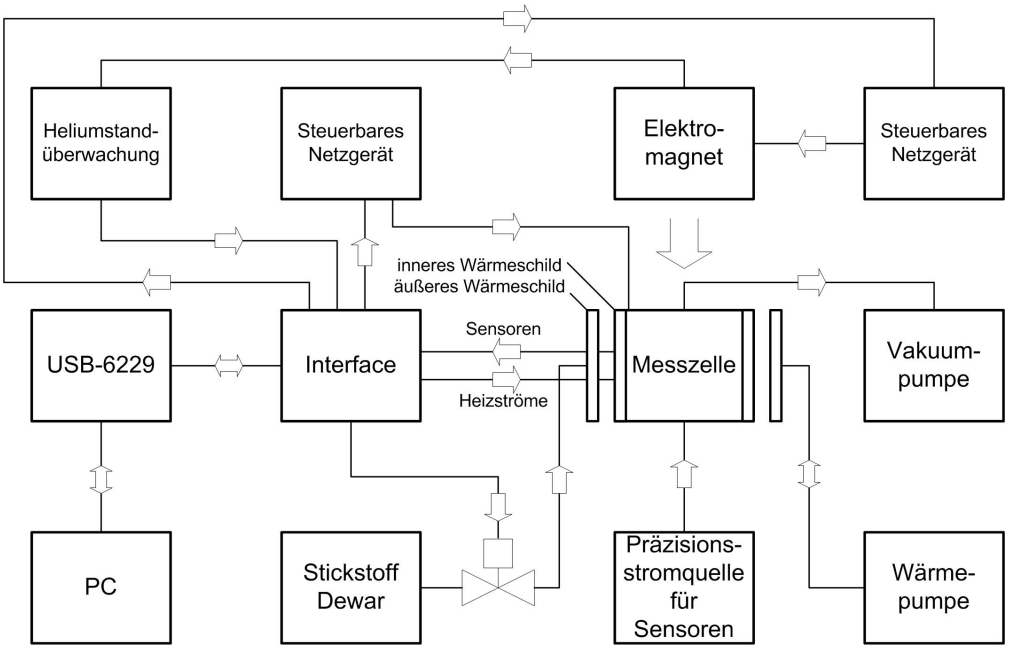


Abbildung 4: Schematische Darstellung des Messaufbaues.

aber auch einzelne Messungen im Bereich von 150 K bis 400 K durchgeführt, was aber nach kurzer Zeit zur Ablösung des Wärmeleitklebers führte. Das äußere Feld wurde durch einen supraleitenden Magnet mit einer Bohrung bei Raumtemperatur erzeugt, der ein maximales Feld von 5 Tesla generieren kann. Die verwendete supraleitende Spule hat zwar den Nachteil eines langsamen Feldaufbaues, dieser fällt bei vergleichsweise langsamen Temperaturmessungen aber nicht ins Gewicht. Zusätzlich stand ein Elektromagnet mit einem maximalen Feld von etwa 1,55 Tesla zur Verfügung. Die Steuerung, Messung und Regelung des Messsystems wurde mit einem LabVIEW Programm realisiert. Die Schnittstelle zwischen dem Rechner und der Messapparatur war eine USB-I/O-Messkarte 6229 der Firma National Instruments. Wesentlich bei der Messung der Wärmekapazität war die Verwendung eines Heizimpulses in Form einer Gauß-Kurve, die dem Wärmeschild durch bessere Regelbedingungen gestattete annähernd adiabatische Bedingungen zu schaffen. Die zeitliche Auflösung war 70 ms und etwa 2 bis 3 Minuten nach einem Messpunkt wurde, abhängig von der Probe, wieder thermisches Gleichgewicht erreicht und es konnte ein neuer Messpunkt aufgenommen werden. Die Bestimmung der adiabatischen Temperaturerhöhung $\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H}$ erfolgte durch die Messung der Ausgangstemperaturen von Probe und Probenhalter mit anschließender Messung der Endtemperaturen nach anlegen des magnetischen Feldes und Kompensation der Wärmekapazität des Probenhalters. Abb. 4 zeigt schematisch den Messaufbau, während Abb. 5 ein Bild des tatsächlichen Messaufbaues zeigt.

Abbildung 5: Der Messaufbau während des Nachfüllens von Stickstoff und Helium in den Kryostaten des supraleitenden Magneten. Im Vordergrund befinden sich die Vakuumpumpe und das Kühlaggregat für das Kühlmedium für das äußere Wärmeschild. Auf dem fahrbaren Tisch befindet sich die Messkarte und darunter eine Konstantstromquelle für die Pt100 Sensoren.

2.2 Die Messzelle

2.2.1 Wärmeschilder

Für die eigentliche Messzelle stand bedingt durch die Bohrung im Kryostaten des supraleitenden Magneten ein Durchmesser von 60 mm zur Verfügung. Die Grundidee war, eine von -20 °C bis 100 °C wählbare Umgebungstemperatur zu schaffen und die Probe mit einem schnell heizbaren Wärmeschild zu umgeben, um eine von der Probentemperatur unabhängige adiabatische Umgebung herzustellen. Die Umgebungstemperatur sollte mit Peltierelementen als Heiz- und Kühlelementen eingestellt werden, während das äußerste Wärmeschild mit Laborkühlwasser auf etwa 16 °C konstant gehalten werden sollte. Peltierelemente sind bei hoher Last lokal sehr anfällig für Überhitzungen, und daher muss für eine gleichmäßige Wärmeabfuhr an der Oberfläche gesorgt werden. Bedingt durch die hexagonale Geometrie des Aufbaues und unterschiedliche Durchflussraten des Kühlwassers im äußeren Wärmeschild, kam es immer wieder zu einem Ausfall einzelner Elemente. Eine dauerhafter Betrieb wäre nur bei einer Temperaturüberwachung und gleichzeitiger elektrischer Regelung jedes einzelnen Elementes möglich gewesen. In weiterer Folge wurde daher auf ein einstellbares äußeres Wärmeschild verzichtet und die vorgesehenen Peltier Elemente wurden durch gleich große Kupferquader ersetzt, was den komplexen Aufbau des äußeren Wärmeschildes erklärt.
Die Alternative war nun das äußere Wärmeschild auf einer konstant niedrigen Temperatur von -30 °C zu halten und das schnell heizbare Wärmeschild für die Einstellung der Umgebungstemperatur als auch zum Folgen der Probentemperatur einzusetzen, was sich als ausreichend herausstellte. Als Medium zur Kühlung des äußeren Wärmeschildes wurde

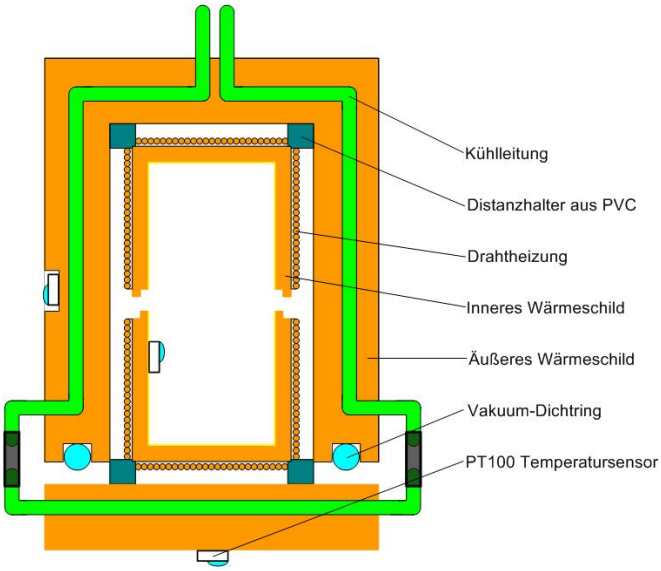


Abbildung 6: Schematische Darstellung des äußeren und inneren Wärmeschildes.

Glykol verwendet, das mit einer Wärmepumpe auf etwa -30 °C abgekühlt wurde. Für Messungen im Elektromagneten wurde ein zweites äußeres Wärmeschild hergestellt, das ähnlich aufgebaut war. Da der Elektromagnet eine große Verlustwärme erzeugt, musste dieses Wärmeschild nach außen hin isoliert werden. Dazu wurde das Wärmeschild in ein quaderförmiges Gehäuse aus PVC mit 50 mm Breite eingebettet, das mit kleinen hohlen Glaskugeln gefüllt war. Diese Glaskugeln werden als Micro-Balloons bezeichnet und sind als leichter Füllstoff im Modellbauhandel erhältlich. Das innere Wärmeschild bestand aus einem hohlen, in der Mitte geteilten Kupferzylinder, der bifilar über die ganze Oberfläche mit einem Kupferdraht mit einem Durchmesser von 0,2 mm beklebt war. Die bifilare Wicklung war notwendig, um im Betrieb kein zusätzliches Magnetfeld zu erzeugen, da die Drahtbewicklung als elektrische Heizung verwendet wurde. Als Klebstoff wurde "Arctic Silver" Wärmeleitkleber verwendet, der nach Angaben der Produktionsfirma als Epoxydharzkleber mit einem Silberanteil von 65 % eine sehr gute Wärmeleitfähigkeit von 7,5 W/mK aufweist und mit einem Temperaturbereich von -40 °C bis 150 °C im geplanten Temperaturbereich ausreicht. Das innere Wärmeschild war mit dem äußeren Wärmeschild über 8 kleine Distanzhalter aus PVC mit einer jeweiligen Abmessung von etwa 1,8 x 1,5 mm in Kontakt. Das innere Wärmeschild wurde galvanisch vergoldet um den Emissionsgrad ϵ dauerhaft niedrig zu halten. So besitzt elektrolytisch poliertes Kupfer zwar einen geringen Emissionsgrad von nur 0,02, welcher aber bei Oxidation auf über 0,6 ansteigen kann. Da ein Nachpolieren bei eingebautem Probenhalter nicht möglich ist, wurde das innere Wärmeschild galvanisch mit Gold beschichtet, was einen konstant niedrigen Emissionsgrad von etwa 0,02 sicherstellte. Am äußeren Wärmeschild wurde in einer Bohrung ein Pt100 Temperatursensor angebracht, um die Temperatur des Wärmeschildes messen zu können. Eine schematische Zeichnung zeigt Abb. 6.

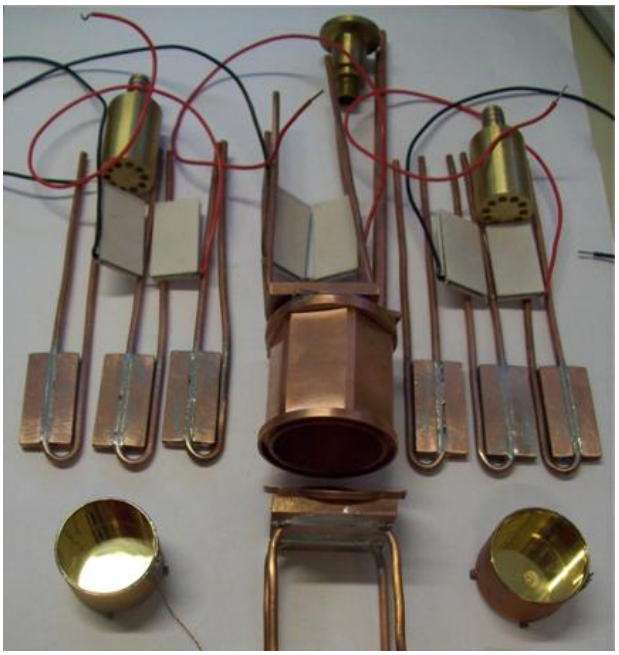


Abbildung 7: Die Einzelteile des äußeren und inneren Wärmeschildes mit Peltierelementen und Kühlleitungen.

Abbildung 8: Das äußere Wärmeschild ohne Deckel in der Öffnung des supraleitenden Magneten mit sichtbarem Anschlussstecker für den Pt100 Temperatursensor im Wärmeschild.

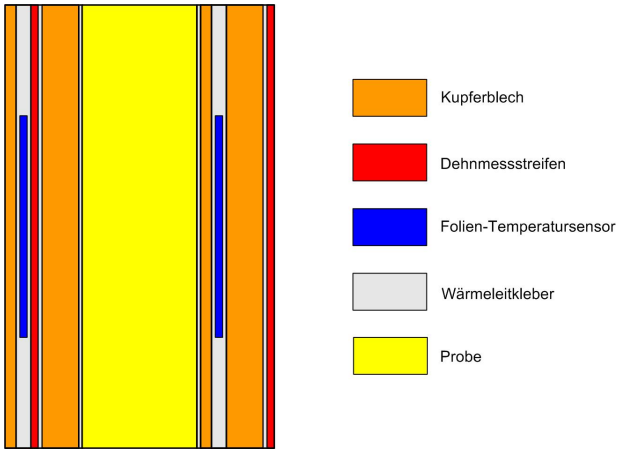


Abbildung 9: Schematische Darstellung des Probenhalters mit farblicher Kennzeichnung der verwendeten Bauteile.

2.2.2 Probenhalter

Der Probenhalter hatte die Aufgabe die Probe adiabatisch örtlich zu fixieren und die Probe zu heizen. Auf dem Probenhalter befanden sich zwei Temperatursensoren, die die Temperatur des Probenhalters und die der Probe maßen. Die Aufhängung des Probenhalters innerhalb des inneren Wärmeschildes erfolgte mit handelsüblichen Glasfasern, welche einen guten Kompromiss zwischen hoher Zugfestigkeit und geringer Wärmeleitfähigkeit darstellen. Der Probenhalter bestand aus zwei 0,2 mm dicken quadratischen Kupferplättchen mit einer Seitenlänge von 9 mm, zwischen denen die Probe parallel zur Achse des Wärmeschildes fixiert wurde. Um den Wärmeübergang möglichst gering zu halten, wurde auf beiden Seiten der Probe eine dünne Schicht "Arctic Silver" Wärmeleitpaste aufgetragen. Um eine elektrische Heizung zu realisieren wurde auf den Kupferplättchen jeweils ein Dehnmessstreifen mit einem elektrischen Widerstand von 350 Ω mit Wärmeleitkleber aufgeklebt. Auf einem Dehnmessstreifen und auf der Innenseite des anderen Kupferplättchens wurde ein Nickel-Folientemperatursensor TT-3/100 mit Wärmeleitkleber aufgeklebt. Die asymmetrische Aufbringung der Temperatursensoren hatte den Hintergrund, ein thermisches Gleichgewicht von Probe und Probenhalter feststellen zu können. Die schematische Anordnung wird in Abb. 9 gezeigt. Ein Plättchen wurde an die Glasfasern angeklebt, während das zweite Plättchen beweglich war und mit einer kleinen Stahlfeder gegen die Probe gezogen werden konnte, um sie mechanisch zu fixieren. Die Anschlussdrähte waren Kupferdrähte mit 0,05 mm Durchmesser und etwa 2 cm Länge, die mit 4-Draht-Methode beschaltet waren. Die Anschlussdrähte waren zwischen Wärmeschild und Probenhalter thermisch auf ein weiteres Kupferplättchen mit Dehnmessstreifen und einem Pt100 Temperatursensor gekoppelt, um sie auf der Temperatur des Probenhalters zu halten. Eine solche Drahtheizung wird aus historischen Gründen Energieverlustabsorber, EVA, genannt.

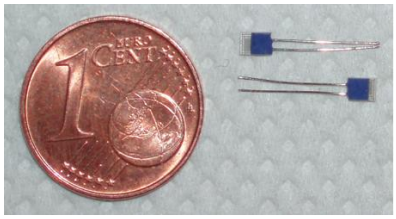


Abbildung 10: Pt100 Temperatursensoren PTFC 101B im Größenvergleich.

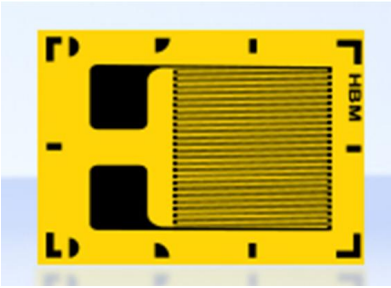


Abbildung 11: Folien-Temperatursensor TT-3/100.

2.3 Sensoren und Dehnmessstreifen

Zur Messung der Temperatur wurden Pt100 Temperatursensoren in Dünnschichttechnik und Folien-Temperatursensoren mit einer Widerstandsbahn aus Nickel verwendet. Pt100 Temperatursensoren sind in vielen unterschiedlichen Bauformen erhältlich, sie sind weitverbreitet und ihre Kennlinie ist genormt. Die verwendeten Sensoren PTFC 101B bestehen aus einem Al_2O_3 Keramikträger mit den Abmessungen 2 x 2,3 x 1,4 mm, auf denen mäanderförmig eine Widerstandsbahn aus Platin aufgebracht ist. Diese Widerstandsbahn ändert ihren Widerstand mit der Temperatur, bei einem Nennwert von 100 Ω bei 0 °C mit einem definierten Temperaturbereich von -50 °C bis +600 °C. Die Temperatur wird aus dem Widerstand nach der genormten Kennlinie $R(T) = R_0(1 + AT + BT^2)$ in einem Temperaturbereich von 0 °C bis 850 °C berechnet, wobei A = 3,9083.10^{-3} °C^{-1} und B = -5,775.10^{-7} °C^{-2} ist. Die Grenzabweichung ist in der verwendeten Genauigkeitsklasse B: 0,3 °C + 0,005 x T(°C). Abb. 10 zeigt die verwendeten Pt100 Sensoren im Größenvergleich mit einem 1 Cent Geldstück.
Der zweite verwendete Temperatursensor war ein Folien-Temperatursensor der Firma Hottinger Baldwin Messtechnik GmbH. Dieser Sensor ist ein Dehnmessstreifen mit einem Polyimid Träger und einem Messgitter aus Nickel. Der Nennwiderstand bei 0 °C beträgt wie beim Pt100 100 Ω. Der Vorteil des TT-3/100 gegenüber einem Pt100 Sensor liegt in seiner Folien-Bauweise, so ist der Sensor nur 70 μm dick, bei einer Fläche von 6,6 x 4,7 mm. Die Kennlinie zur Temperaturbestimmung (Abb. 12) ist nicht genormt, sondern wurde von der Firma bereitgestellt. Der Nachteil dieses Sensors ist seine große Widerstandstoleranz von ±1%, er sollte daher kalibriert werden, was bei thermischem Gleichgewicht in der Messzelle einfach möglich war.
Das magnetische Feld wurde mit einem HHP-NP Hall-Sensor (Abb. 13) der Firma

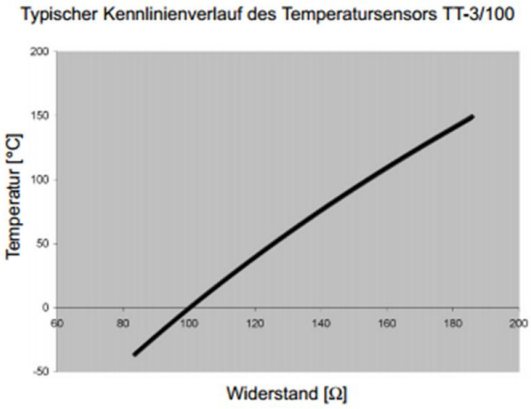


Abbildung 12: Kennlinie eines TT-3/100 Temperatursensors.

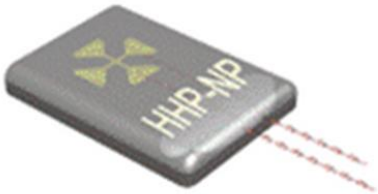


Abbildung 13: Hall-Sensor HHP-NP der Firma AREPOC.

AREPOC gemessen. Der Hall-Effekt beruht auf der Lorentzkraft, die auf bewegte Leiter in einem Magnetfeld wirkt. Wird der Sensor in einem magnetischen Feld von Strom durchflossen, dann bewirkt die Lorentzkraft ein Ablenken der Elektronen senkrecht zur Bewegungsrichtung, wodurch ein elektrisches Feld entsteht. Mit der Gleichung $U_H = A_H \frac{IB}{d}$ lässt sich dann das magnetische Feld berechnen, wobei U_H die Hall-Spannung, A_H eine Materialkonstante und d die Dicke des Sensors ist. Der verwendete Sensor HHP-NP ist ein hochlinearer Sensor für Temperaturen von 1,5 K bis 350 K. Er wird mit einem Nennstrom von 20 mA betrieben und hat bis zu einem magnetischen Feld von 1 Tesla einen Linearitätsfehler von kleiner 0,2 %. Die Abmessungen sind 5 x 7 x 1 mm, wobei die Sensorfläche nur 0,5 x 1,25 mm misst, die mit einem Kreuz gekennzeichnet ist. Die Bestimmung des magnetischen Feldes erfolgt durch Division der gemessenen Hall-Spannung durch einen bestimmten Wert, der für jeden Sensor individuell bestimmt wird. Bei dem HHP-NP Sensor mit der Kennnummer 394 liegt der Wert bei 173 mV/T bei einem Strom von 20 mA.

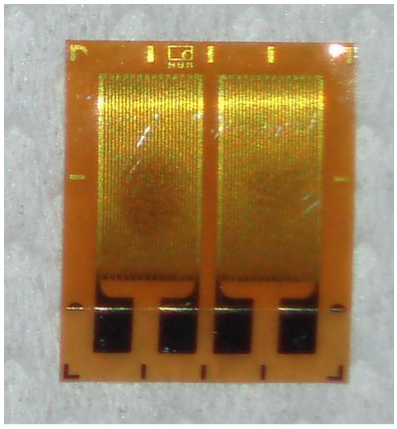


Abbildung 14: Dehnungsmessstreifen 1-DY41-6/350 von Hottinger Baldwin Messtechnik.

Zur Probenheizung und zum Heizen des Drahtes wurden Dehnungsmessstreifen verwendet. Ein Dehnmessstreifen ist ein Messgitter auf einer Trägerfolie, der, aufgeklebt auf einem Prüfling, üblicherweise dazu verwendet wird, Längenänderungen festzustellen. Diese Dehnmesstreifen gibt es in unterschiedlichen Bauformen mit unterschiedlichen elektrischen Widerständen des Messgitters. Wird an einen Dehnmessstreifen eine elektrische Spannung angelegt, dann erwärmt sich die Drahtwicklung, daher kann man ihn auch als kleine elektrische Heizung verwenden. Für die Probenheizung wurden zwei 1-DY41-6/350 (Abb. 14) der Firma Hottinger Baldwin Messtechnik verwendet. Bei diesem Dehnungsmesstreifen besteht das Trägermaterial aus Phenolharz und das Messgitter aus Konstantan. Die Abmessungen sind 9 x 10,7 mm bei einer Gesamtdicke von nur 65 μm. Der elektrische Widerstand jedes der zwei Messgitter beträgt 350 Ω.

Zur Realisierung einer konstanten Temperaturdifferenz zwischen dem inneren Wärmeschild und der Umgebung war ursprünglich ein drittes Wärmeschild mit Peltierelementen vorgesehen. Der Vorteil einer solchen Konfiguration wäre gleiches Abkühlverhalten des inneren Wärmeschildes unabhängig von dessen Temperatur. Da Peltierelemente durch Umkehren der Stromrichtung sowohl als Kühl- als auch als Heizelemente betrieben werden können, wäre eine Temperaturregelung dieses mittleren Wärmeschildes über den gesamten interessanten Temperaturbereich möglich gewesen. Wie im Überblick diese Kapitels beschrieben, konnten die Probleme der Wärmeabfuhr mit vertretbarem Aufwand nicht gelöst werden und daher beschränkt sich die Beschreibung auf die technischen Daten der in den Versuchen verwendeten Peltierelemente (Tab. 1). Die verwendeten Peltierelemente (Abb. 15) mit der Bezeichung TEC1-12706 stammen von der HB Corporation, haben eine Abmessung von 40 x 40 x 3,8 mm und dürfen eine Temperatur von 138 °C nicht überschreiten.

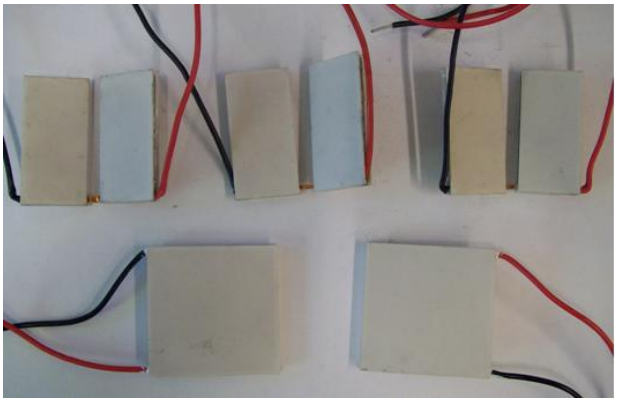


Abbildung 15: Bearbeitete Peltierelemente TEC1-12706 der HB Corporation.

Heiße Seite des Peltierelements	**25 °C**	**50 °C**
Maximaler Wärmetransport (Watt)	50	57
Maximale Temperaturdifferenz (°C)	66	75
Maximale Stromaufnahme (A)	6,4	6,4
Maximale Spannung (V)	14,4	16,4
Elektrischer Widerstand (Ω)	1,98	2,3

Tabelle 1: Die wichtigsten technischen Daten der Peltierelemente TEC1-12706 der HB Corporation.

2.4 Drahtheizung und Gesamtdarstellung der Messzelle

Um die Spannungen der Temperatursensoren messen und die Dehnmessstreifen im Probenhalter heizen zu können, führen insgesamt 9 Kupferdrähte mit einem Durchmesser von 0,05 mm vom inneren Wärmeschild zum Probenhalter. Diese Drähte enden außen am inneren Wärmeschild an Lötstützpunkten. Der Abstand dieser Lötstützpunkte zum äußeren Wärmeschild beträgt nur etwas über einen Millimeter, was bei hohen Messtemperaturen und damit einer hohen Temperatur des inneren Wärmeschildes zu einem sehr großen Temperaturgradienten an dieser Stelle führt. Um die Temperatur der Drähte definieren zu können, befindet sich zwischen innerem Wärmeschild und Probenhalter ein Kupferplättchen von 0,2 mm Dicke, auf der ein Dehnmesstreifen und ein Pt100 Temperatursensor mit Wärmeleitkleber aufgeklebt sind. Die Drähte wurden dort fixiert und mit Wärmeleitpaste ein thermischer Kontakt hergestellt. Abb. 16 zeigt eine schematische Abbildung der Drahtheizung.

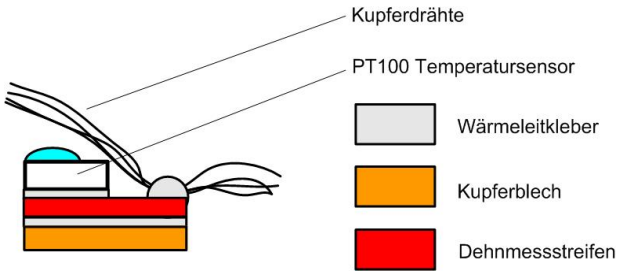


Abbildung 16: Schematische Darstellung der Drahtheizung.

Die gesamte Messzelle besteht aus einem äußeren Wärmeschild, das auf einer konstanten niedrigen Temperatur gehalten wird, einem inneren Wärmeschild, das mit einer bifilar gewickelten Drahtheizung der Temperatur des Probenhalters folgen soll, einem Probenhalter, der die Probe heizen kann und an zwei unterschiedlichen Stellen die Temperatur misst und einer Drahtheizung. Die Kühlung des äußeren Wärmeschildes erfolgte mit gekühltem Glykol, oder mit kaltem gasförmigen Stickstoff. Der Probenhalter hängt an Glasfasern in der Mitte des inneren Wärmeschilds, wobei eine Hälfte des Probenhalters beweglich ist und die andere mit einer Feder gegen die erste gezogen werden kann, um die Probe zu fixieren. An mehreren Stellen wird die Temperatur mit Pt100 Temperatursensoren gemessen, während der Probenhalter Folien-Temperatursensoren verwendet. Das magnetische Feld wird mit einem Hall-Sensor gemessen, der sich koaxial zum inneren Wärmeschild auf dem Deckel des äußeren Wärmeschildes befindet. Eine komplette schematische Darstellung der leicht geöffneten Messzelle zeigt Abb. 17 während Abb. 18 die untere Hälfte des inneren Wärmeschildes zeigt.

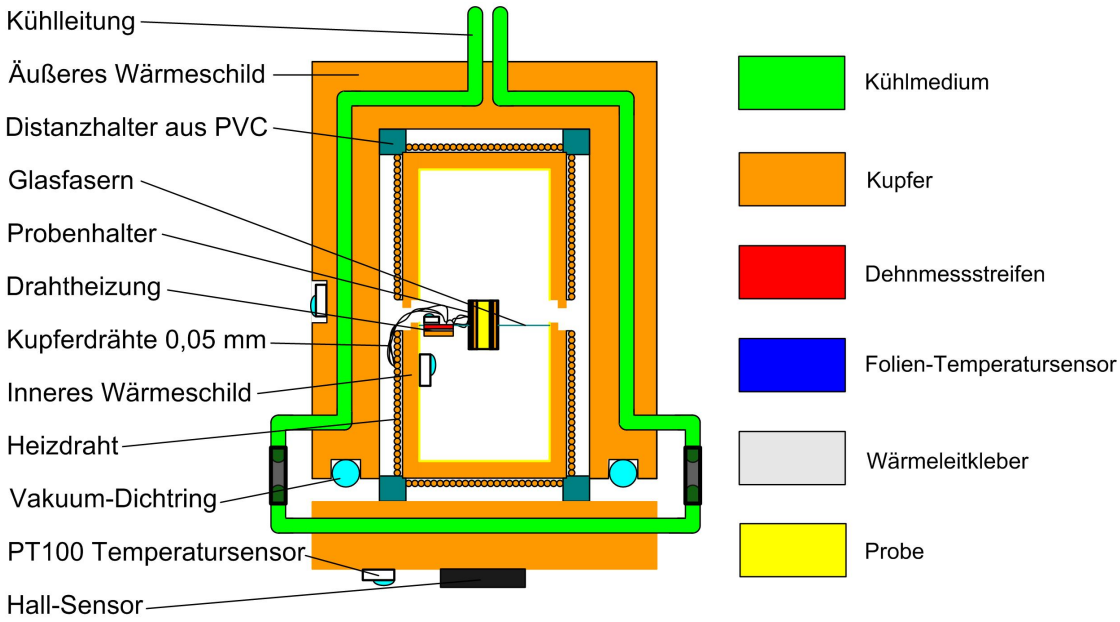


Abbildung 17: Schematische Darstellung der kompletten Messzelle.

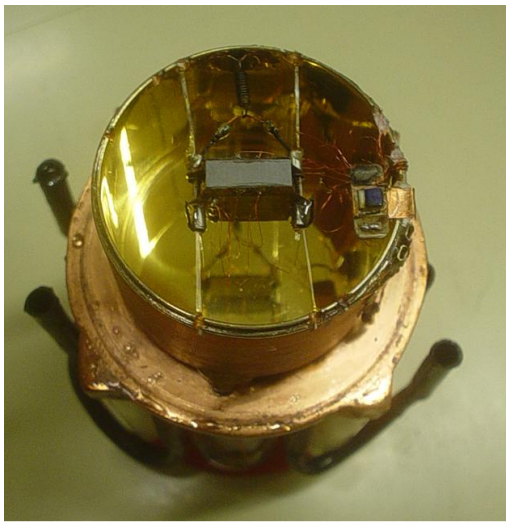


Abbildung 18: Bild des unteren Teiles des inneren Wärmeschildes. Gut zu erkennen sind die Drahtheizung und der Probenhalter in dem eine Probe fixiert ist.

2.5 Die Messkarte NI USB-6229

Zur Messwertaufnahme, Regelung des Wärmeschildes und Steuerung des magnetischen Feldes, sowie für eine weitere Anzahl von Aufgaben wie die Ansteuerung von einem elektropneumatischen Ventil für die Kühlung mit gasförmigem Stickstoff, wurde ein USB-6229 Modul der Firma National Instruments verwendet. Mit den kompakten äußeren Abmessungen und dem USB-Anschluss ist diese multifunktionelle Messkarte für den portablen Einsatz geeignet. Das multifunction data aquisition (DAQ) USB-Modul der M-Serie ist optimiert für hohe Genauigkeit bei hohen Sampling Raten. Ein spezieller integrierter Verstärker, der für schnelle Settling-Zeiten bei hohen Scanraten konstruiert wurde, sichert die volle 16-bit Genauigkeit, auch wenn gleichzeitig mit allen Kanälen bei voller Geschwindigkeit gemessen wird. Die Messkarte USB-6229 besitzt 32 Single-Ended analoge Eingänge mit 16 Bit Auflösung, 4 analoge Ausgänge mit 16 Bit Auflösung und 48 digitale Input/Output Ports. Sämtliche Ein- und Ausgänge sind als Schraubanschluss vorhanden. Die wichtigsten technischen Daten sind in Tabelle 2 dargestellt, während Abb. 20 die Pinbelegung des Moduls zeigt. Im Betrieb wurde differentiell gemessen, was die Anzahl der analogen Eingänge um die Hälfte reduzierte. Nicht verwendete analoge Eingänge wurden gegen Masse kurzgeschlossen, um kapazitive Störungen zu vermeiden.

Abbildung 19: Abbildung der geöffneten DAQ Karte USB-6229 mit Schraubanschlüssen.

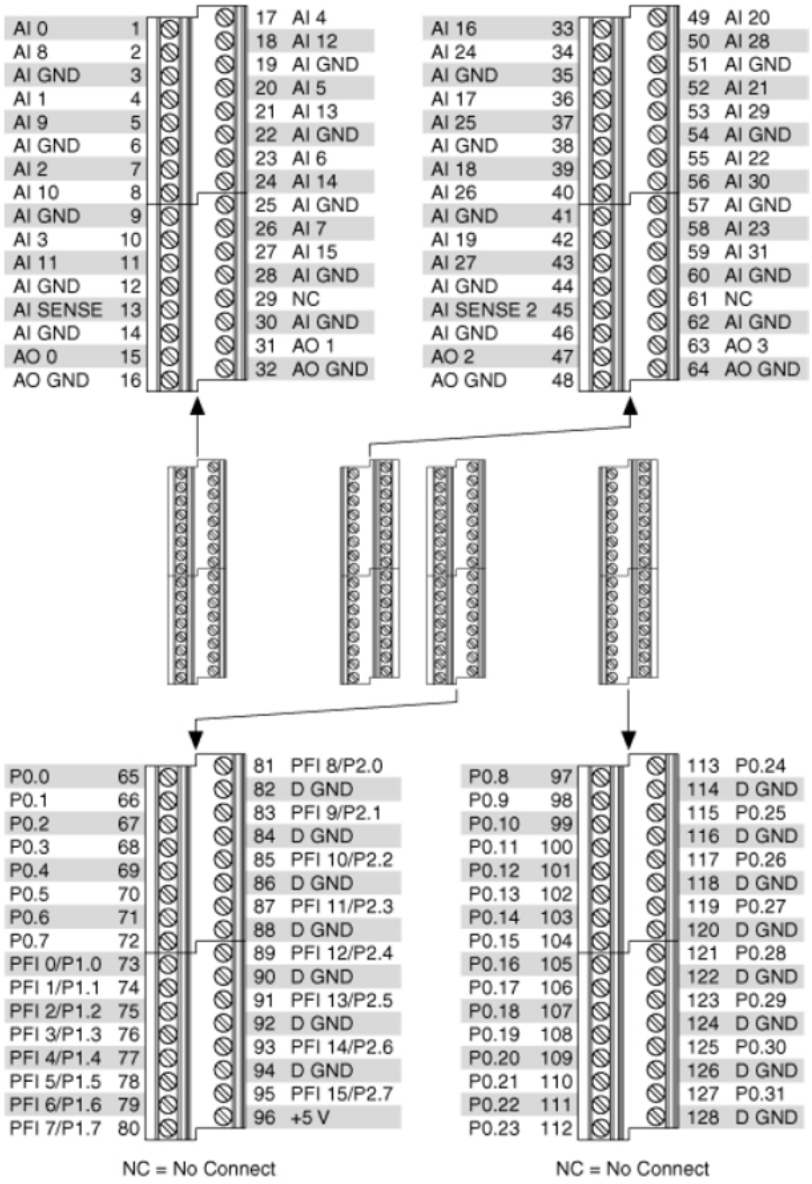


Abbildung 20: Pinbelegung der DAQ Karte USB-6229.

Analog Input	
Anzahl der Kanäle	16 differentielle oder 32 single ended
ADC Auflösung	16 bits
Sampling Rate single channel	250 kS/s
Sampling Rate multi channel	250 kS/s (aggregate)
Zeitliche Auflösung	50 ns
Input Range	±10 V, ±5 V, ±1 V, ±0,2 V
Eingangsimpedanz AI+ to AI GND	10 GΩ mit 100 pF
Analog Output	
Anzahl der Kanäle	4
DAC Auflösung	16 bits
Maximale Update Rate 1 Kanal	833 kS/s
Maximale Update Rate 2 Kanäle	740 kS/s pro Kanal
Maximale Update Rate 3 Kanäle	666 kS/s pro Kanal
Maximale Update Rate 4 Kanäle	625 kS/s pro Kanal
Zeitliche Auflösung	50 ns
Output Range	±10 V
Output Impedanz	0,2 Ω
Maximaler Ausgangsstrom	±5 mA
Digital Input/Output	
Anzahl der Kanäle	48 total
Definition als Eingang oder Ausgang	Individuell programmierbar
Pull-down Widerstand	50 kΩ typisch, 20 kΩ minimum
Maximale Eingangsspannung	±20 V bis zu zwei Pins
Empfohlene Eingangsspannung	Min: 2,2 V Max: 5,25 V
Maximaler Ausgangsstrom	24 mA
Ausgangsspannung bei Output High	5 V

Tabelle 2: Tabelle der wichtigsten technischen Daten der DAQ USB-6229 von National Instruments.

2.6 Das Interface zwischen dem USB-Modul und der Umgebung

Das Interface ist die Schnittstelle zwischen dem DAQ USB-Modul 6229 und dem Messaufbau. Es hat die Aufgabe, die Signale der Temperatursensoren aufzubereiten und die digitalen Ein- und Ausgänge anzupassen. Weiters beinhaltet es zwei Leistungsoperationsverstärker für die Proben- und Drahtheizung, einen Messwiderstand um den Probenheizstrom in eine Spannung umzuwandeln und ein elektrisches Relais, das zur Ansteuerung eines elektropneumatischen Ventils oder zur Einzelansteuerung der Dehnmessstreifen des Probenhalters verwendet wurde. Abb. 21 zeigt das direkt an dem USB-Modul angebrachte Interface mit einer leuchtenden roten LED als Indikator der angeschlossenen Versorgungsspannung von +15 V. Abb. 22 zeigt den kompletten elektrischen Schaltplan des Messaufbaues, wobei in der mittleren Sektion das Interface zu finden ist.

Abbildung 21: Das Interface mit dem USB-Modul 6229 von National Instruments.

Um asymmetrische Störspannungen bei der Messwertaufnahme zu vermeiden, wurden alle Messeingänge differentiell verwendet, womit statt der 32 analogen Eingänge des DAQ-Moduls im single-ended Betrieb nur mehr 16 analoge Eingänge im differentiellen Modus zur Verfügung standen. Um an den Messeingängen der Temperaturen ein definiertes elektrisches Potential zu realisieren, wurde an jedem verwendeten Eingang ein 100 kΩ Widerstand gegen Masse angeschlossen. Zur hochfrequenten Rauschunterdrückung wurde zwischen beiden Eingängen eines jeden Differenzeinganges der Temperaturmessungen ein 100 nF Folienkondensator parallel geschaltet, was mit der Formel für die Grenzfrequenz eines elektrischen Filters $\omega_g = \frac{1}{RC}$ und einem Nennwiderstand der Temperatursensoren von 100 Ω bei 0 °C eine obere Grenzfrequenz f_g von etwa 16 kHz ergibt. Die Messleitungen von der Messzelle zum Interface und weiter zum DAQ-Modul wurden verdrillt um induktive Einstreuungen von außen zu minimieren und waren elektrisch geschirmt. Als Messstrom der Temperatursensoren wurde 1 mA verwendet, der extern von einer Präzisionsstromquelle geliefert wurde und seriell durch die Sensoren geleitet wurde. Die Messspannungen der Temperaturen wurden mit der 4-Draht-Methode gemessen.

Da die analogen Ausgänge des DAQ-Moduls einen maximalen Ausgangsstrom von nur 5 mA leisten können, wurden für die DMS-Heizungen Impedanzwandler mit L272 Operationsverstärker zwischengeschaltet. Der L272 Operationsverstärker hat einen maximalen Ausgangsstrom von 1 A und wurde mit einer asymmetrischen Versorgungsspannung von 15 V betrieben. Um die Ausgangsspannung des Impedanzwandlers bis auf die Masse des DAQ-Moduls regeln zu können, wurde eine Diode in Sperrrichtung zwischen negative Versorgungsspannung des Operationsverstärkers und die Masse des DAQ-Moduls geschaltet, was einen Potentialunterschied von etwa 0,7 V bewirkt, der ausreicht um 0 V Ausgangsspannung am Operationsverstärker zu erreichen. Der Heizstrom der Probenheizung wurde mit einem 2 Ω Präzisionswiderstand gemessen, dessen Spannungsabfall mit der 4-Draht-Methode gemessen wurde. Der Ausgangskreis des Probenheizers wurde auf zwei Leitungen aufgeteilt, von denen einer direkt zum Dehnmessstreifen auf dem beweglichen Teil des Probenhalters führte, während der andere für den fixierten Teil des Probenhalters über ein Relais weggeschaltet werden konnte. Dieses Relais konnte direkt von einem logischen Ausgang des DAQ-Moduls angesteuert werden und war mit einer Freilaufdiode beschaltet. Bei Versuchen mit der Kühlung mit kaltem, gasförmigen Stickstoff wurde dieses Relais zur Ansteuerung eines elektropneumatischen Ventils verwendet. Im Schaltplan ist diese Konfiguration hellgrau strichliert eingezeichnet. Die Messspannungen der beiden Dehnmessstreifen am Probenhalter wurden wieder mit der 4-Draht-Methode gemessen.
Um die Gefahr eines Quenches bei Versuchen mit dem supraleitenden Magneten zu minimieren, wurden die Signale des zugehörigen "Helium Level Indictor" mit Optokopplern angezapft und an vier digitale Eingänge des DAQ-Moduls weitergeleitet. Diese Eingänge wurden mit einem 8,2 kΩ Pull-Down Widerstand betrieben, während die Spannung für "logisch High" von +5 V direkt von dem DAQ-Modul stammte. Das Messprogramm unterbricht die Stromzufuhr zum Magneten automatisch, sobald Helium-Level 0 detektiert wird.
Das innere Wärmeschild wurde mit dem Strom eines steuerbaren Einbaunetzgeräts geheizt, das seine Ansteuerspannung direkt von einem analogen Ausgang des DAQ-Moduls bekommt.
Der Hall-Sensor wurde mit einer weiteren Präzisionsstromquelle mit 20 mA betrieben und die Hall-Spannung wurde direkt mit einem differentiellen Eingang gemessen.
Der Elektromagnet wurde direkt von einem analogen Ausgang angesteuert, während beim supraleitenden Magneten ein Abschwächer eingesetzt wurde. Die Ansteuerspannung des Netzgerätes des supraleitenden Magneten beträgt maximal 223,6 mV für 87,5 A, was ein maximales Feld von 5 Tesla ergibt. Da der D/A-Wandler des DAQ-Moduls eine 16 Bit Auflösung bei 10 V maximaler Ausgangsspannung bietet, entspricht ein Spannungsschritt $\Delta V_{min} = \frac{10}{2^{16}} = 152,6\ \mu$V. Es sind also bis zur maximalen Ansteuerspannung $\frac{223,6}{0,152588} = 1465$ Einzelschritte möglich, was eine Auflösung des magnetischen Feldes von $\frac{5}{1465} = 3,41$ mT bedeutet. Da der D/A-Wandler um den Wert des Bits mit dem kleinsten Stellenwert schwankt, wurde die Ausgangsspannung um den Faktor 10 erhöht und in der Ansteuerleitung ein 10:1 Abschwächer eingebaut, um dieses "Feldrauschen", verursacht durch Quantisierungsfehler des D/A-Wandlers, zu reduzieren.

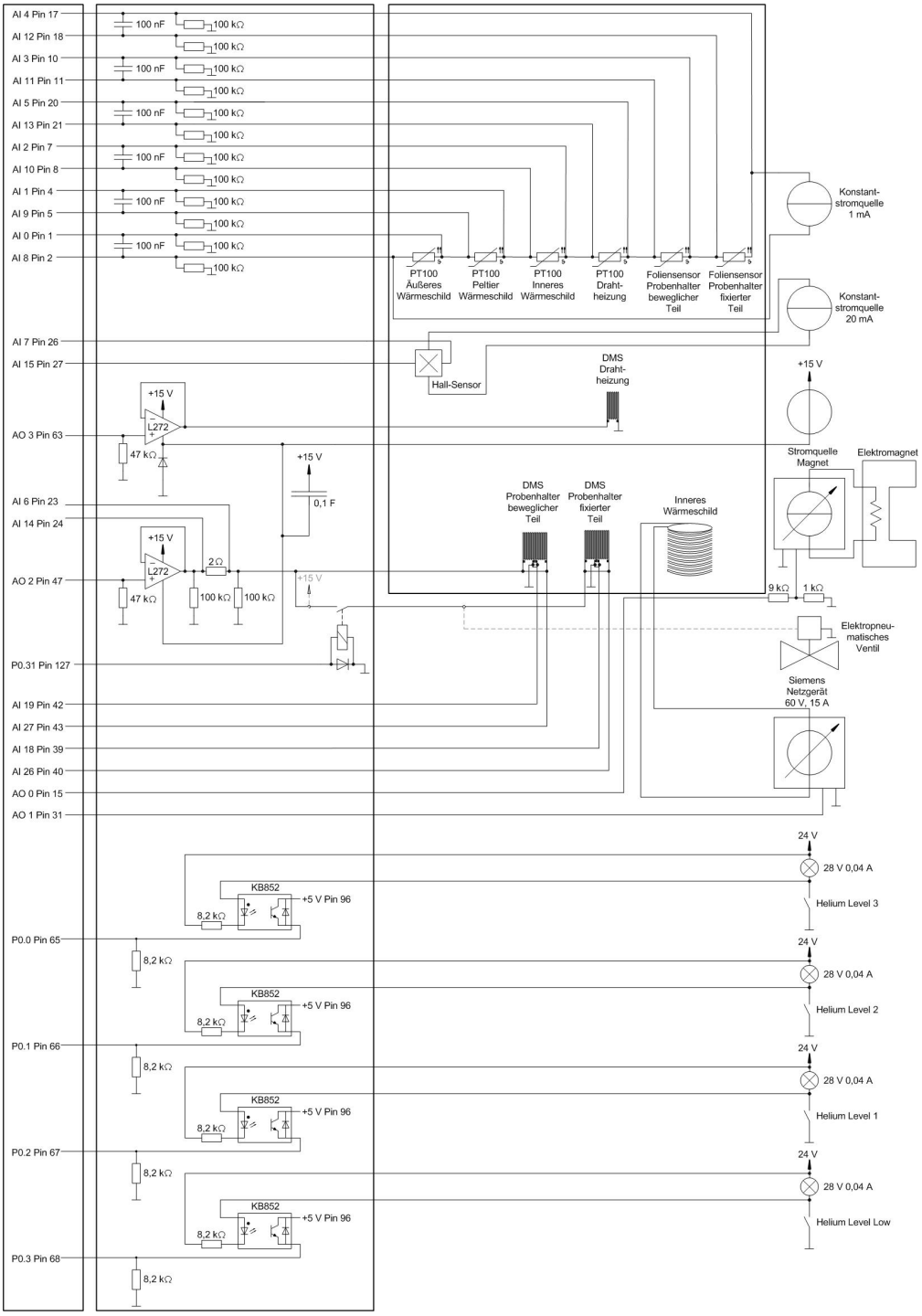


Abbildung 22: Der komplette elektrische Schaltplan des Messaufbaues. Die linke Sektion zeigt die Anschlussbelegung des DAQ-Moduls, die mittlere Sektion das Interface und die rechte Sektion die Messzelle.

2.7 Der felderzeugende Magnet

Zur Erzeugung des äußeren Magnetfeldes wurde ein supraleitender Magnet verwendet. Der Kryostat, in dem sich die supraleitende Spule befindet, besteht aus einem Vakuummantel, einem Stickstoffmantel und einem Behälter, mit flüssigem Helium. Der Vakuummantel wird zur thermischen Isolierung auf etwa 10^{-6} mbar evakuiert und der Stickstoffmantel wird mit flüssigem Stickstoff auf eine Temperatur von 77 K abgekühlt. Der innerste Bereich besteht aus einem mit flüssigem Helium auf 4,3 K gekühlten Behälter in dem sich die elektrische Spule befindet. Durch diese Spule führt ein thermisch isoliertes Rohr von 60 mm Durchmesser bei einer Länge von 430 mm. Das maximal erreichbare Feld liegt bei 5 Tesla bei einem Strom von 87,5 A. Die Ladezeit des Stroms bis zur Erreichung des maximalen Feldes beträgt etwa eine Minute bei einer Spannung von 7,5 V. Da die verwendeten Proben maximal etwa 9 x 9 x 3 mm groß waren, ist die Homogenitaet des erzeugten Feldes mehr als ausreichend, siehe Abb. 23. Das erzeugte magnetische Feld ist eine lineare Funktion des Stromes mit kleinem Offset und weicht nach LAMMER[6] um weniger als 0,5 % von der Funktion: B(T) = 0,0030201 + 0,058362.I(A) ab.

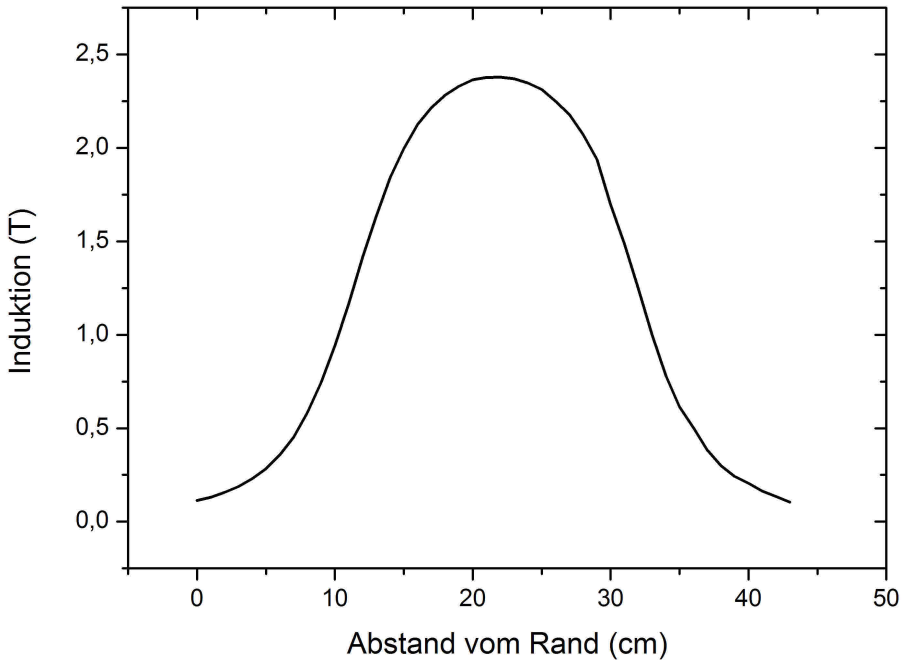


Abbildung 23: Feldverlauf in der Spulenachse des supraleitenden Magneten.

Zusätzlich stand ein Elektromagnet mit einem maximalen Feld von etwa 1,55 Tesla zur Verfügung. Der Abstand zwischen den Polen beträgt bei diesem maximalen Feld 50 mm,

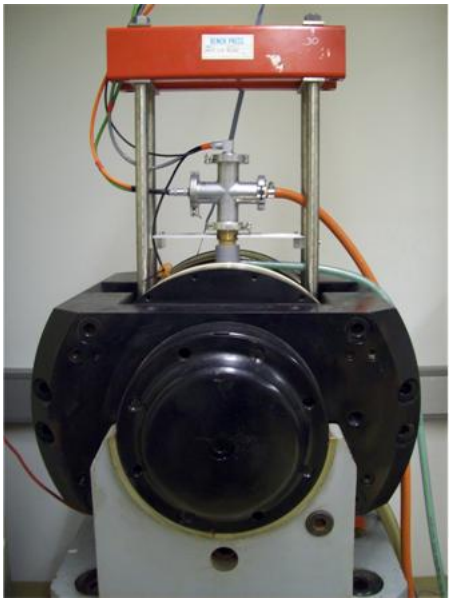


Abbildung 24: Abbildung des Elektromagneten mit einem Vorläufer der verwendeten Messzelle.

daher wurde ein zweites, an diesen Magneten angepasstes, äußeres Wärmeschild angefertigt, dessen Konstruktionszeichungen im Anhang zu finden sind. Die unterschiedlichen Kennlinien der Netzgeräte der Magneten lassen sich im Messprogramm auswählen.

2.8 Das Steuerungs- und Messprogramm

2.8.1 Das Frontpanel

Die Steuerung und Regelung des Messsystems, sowie die Messwertaufnahme wurden von einem in LabVIEW der Version 8.2 geschriebenen Computerprogramm übernommen. LabVIEW ist ein Akronym von "LABoratory Virtual Instrumentation Engineering Workbench" und ist ein grafisches Programmiersystem der Firma National Instruments, was es besonders geeignet in Verbindung mit dem DAQ-Modul 6229 macht. Als Benutzerschnittstelle dient das Frontpanel (Abb. 25), während der grafische Programmcode im Blockdiagramm (ab Seite 38) dargestellt wird.

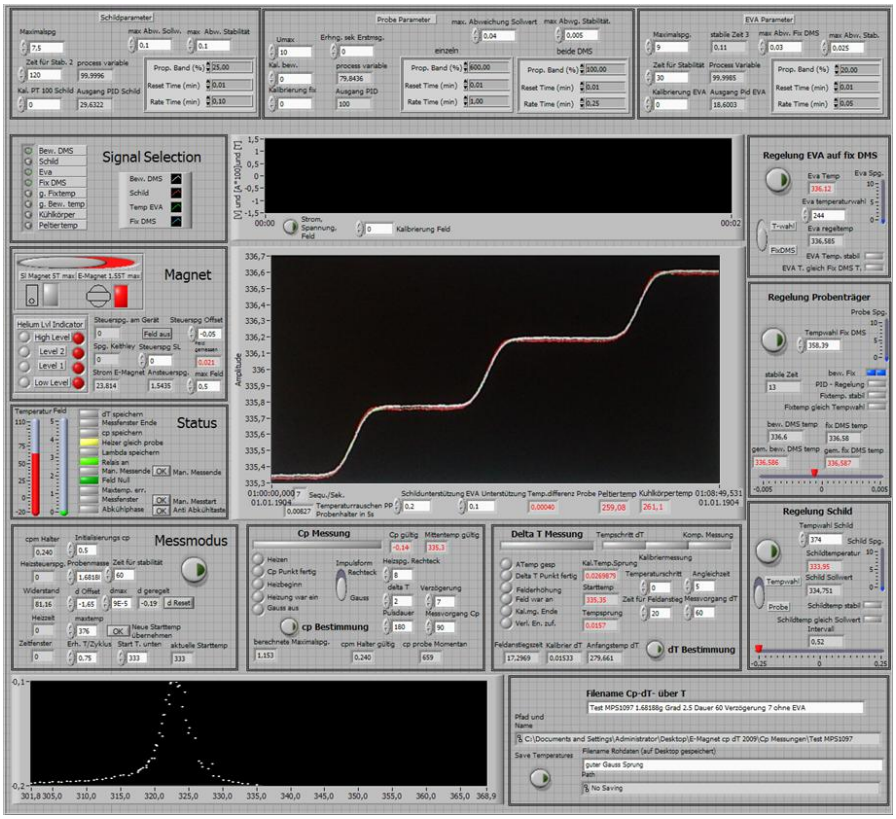


Abbildung 25: Das komplette Frontpanel des Steuerungs- und Messprogramms.

Wird das Programm gestartet und ist die Stromversorgung der Temperatursensoren angeschlossen, so zeigt das zentrale Fenster die nach Abb. 26 ausgewählten Temperaturverläufe. Die Messwertaufnahme erfolgt mit einer Frequenz von 25 kHz, bei der pro Kanal und Programmdurchlauf 500 Samples aufgenommen werden, was etwa 20 ms Zeit in Anspruch nimmt, woraufhin aus den Samples das arithmetische Mittel gebildet wird. Im Schaltfeld "Signal Selection" sind unter anderem die Verläufe von "g. Fixtemp" und "g. Bew. temp" auswählbar, was die entsprechenden, über mehrere Programmdurchläufe

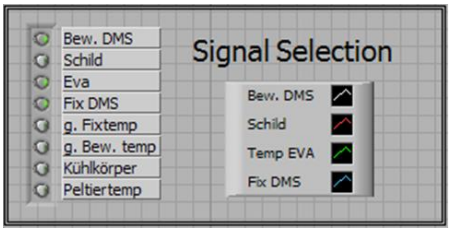


Abbildung 26: Auswahlfeld für die anzuzeigenden Temperaturverläufe im Frontpanel.

gemittelten Temperaturen bedeutet. Im Fall von 45 Programmdurchläufen ergibt sich so das arithmetische Mittel aus den letzten 22500 Messwerten, was eine Regelung der Temperatur auf eine Temperaturschwankung von 5 mK in einem Zeitraum von 60 s ermöglicht. Insgesamt dauert ein Programmdurchlauf etwa 70 ms, was eine Frequenz der Programmaktualisierung von ca. 14 Hz bedeutet, welche aber mit zunehmender Messdauer und der Anzahl der im Frontpanel angezeigten Kurvenpunkte sinkt. Eine aktuelle Aktualisierungsrate gibt das Feld "Sequ./sek." an, das sich links unten im zentralen Fenster befindet. Das Feld "Status" gibt einen Überblick über den Zustand, in dem sich das Messsystem momentan befindet. Das Thermometer ganz links im Feld (Abb. 27) zeigt die aktuelle Probentemperatur auf einer Skala von -20 °C bis 100 °C an, während rechts daneben das magnetische Feld von 0 - 5 Tesla dargestellt wird.

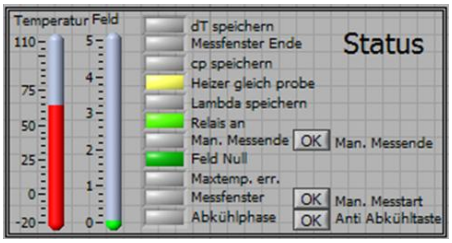


Abbildung 27: Anzeige des Zustandes, in dem sich das Messystem befindet.

Die Schaltfläche "Man. Messtart" startet eine Messung unabhängig von der Temperaturstabilität, und die "Anti Abkühltaste" schaltet die "Abkühlphase" ab, damit die Temperatur des Wärmeschildes wieder geregelt wird. Die Bedeutung der Indikatoren im Feld "Status" wird in Tabelle 3 erläutert.
Links oben im Feld "Magnet" lässt sich der supraleitende bzw. der Elektromagnet auswählen, was im Programm die unterschiedlichen Kurven der Steuerspannungen auswählt. Bis auf das maximal erreichbare Feld sind die Magnete untereinander austauschbar. Unter der Auswahl des Magneten befindet sich die Anzeige des "Helium Level Indicators", das den Heliumstand beim supraleitenden Magneten anzeigt und bei einem Stand von unter "Low Level" die Stromzufuhr zum supraleitenden Magneten automatisch unterbricht. Mit dem Schalter "Feld aus" lässt sich die Ansteuerspannung der Magneten

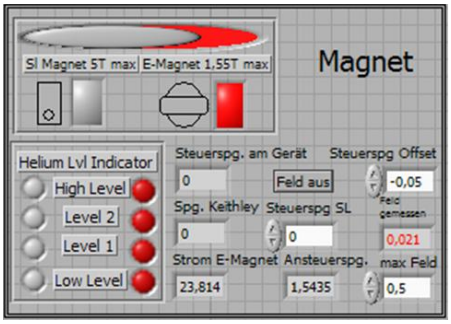


Abbildung 28: Das Auswahlfeld für den Magneten und die Anzeige des Helium Level Indikators.

direkt ausschalten. Tab. 4 erklärt die Bedeutung der Anzeigen im Feld "Magnet".
Unten im Frontpanel liegen die beiden Felder der Speicherverwaltung (Abb. 29). Auf der linken Seite zeigt das Feld auf der X-Achse die Temperatur und auf der Y-Achse den Wert der gespeicherten Messpunkte. Dieses Feld dient also zur direkten optischen Überprüfung der gemessenen Werte. Auf der rechten Seite kann man unter dem Label "Filename Cp-dT- über T" den gewünschten Namen der Speicherdatei eingeben. Das Label "Pfad und Name" gibt den Pfad und den Namen der gespeicherten Datei an. Mit der Auswahl des Buttons "Save Temperatures" lassen sich alle gemessenen Temperaturen innerhalb des inneren Wärmeschildes, sowie die Heizleistung des Probenhalters speichern. Diese Datei wird auf dem Desktop abgelegt.

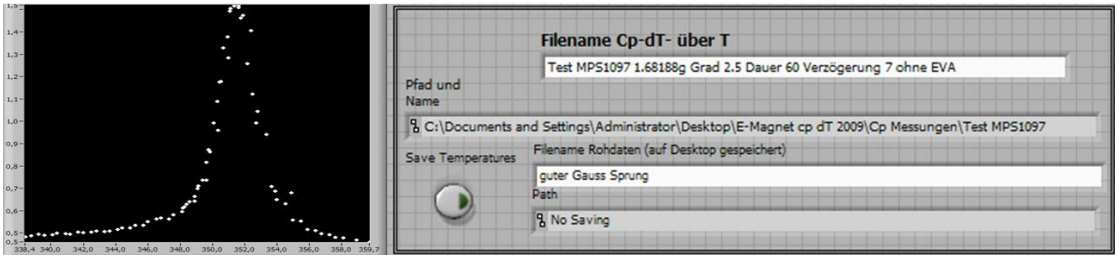


Abbildung 29: Anzeige der gespeicherten Werte eines Messdurchlaufes und das Feld der Speicherverwaltung.

Das Feld "Messmodus" (Abb. 30) aktiviert durch Drücken des Buttons je nach Auswahl von "Cp Messung" oder "Delta T Messung" einen Messzyklus der Messung der spezifischen Wärmekapazität der Probe oder der adiabatischen Temperaturerhöhung bei einstellbaren Änderungen des magnetischen Feldes. Ein Messdurchlauf über den gesamten eingestellten Temperaturbereich beginnt, wenn die aktuelle Probentemperatur unter die "aktuelle Starttemp" Temperatur gesunken ist. Diese Starttemperatur lässt sich mit "Start T. unten" auswählen und wird nach jedem Temperaturdurchlauf um den Wert "Erh. T/Zyklus"

Label	**Bedeutung**
dT speichern	Ein Messpunkt der adiabatischen Temperaturerhöhung wird gerade gespeichert.
Messfenster Ende	Das zeitliche Fenster, in dem eine Messung stattfindet, ist zu Ende.
cp speichern	Ein Messpunkt der Wärmekapazität wird gerade gespeichert.
Heizer gleich Probe	Die Temperatur des DMS auf dem beweglichen Teil ist gleich der auf dem fixierten Teil.
(Lambda speichern)	(Ein Messpunkt der Wärmeleitfähigkeit wird gerade gespeichert)
Relais an	Das Relais im Interface ist eingeschaltet.
(Man. Messende)	(Manueller Abbruch einer Wärmeleitfähigkeitsmessung)
Feld Null	Das magnetische Feld ist kleiner als 50 mT.
Maxtemp err.	Die gewählte Maximaltemperatur des Messsystems ist erreicht, die Abkühlphase beginnt.
Messfenster	Das zeitliche Fenster, in dem eine Messung stattfindet, läuft.
Abkühlphase	Die Messzelle wird nicht mehr auf konstanter Temperatur gehalten.

Tabelle 3: Tabelle der Indikatoren des ”Status” Feldes.

Label	**Bedeutung**
Steuerspg. am Gerät	Die momentane Ansteuerspannung des Magneten.
Spg. Keithley	Maximale Ansteuerspannung am Netzgerät des supraleitenden Magneten für das eingestellte Feld.
Strom E-Magnet	Maximaler Strombedarf für das eingestellte Feld beim Elektromagneten.
Steuerspannung SL	Direkt wählbare Ansteuerspannung des supraleitenden Magneten.
Ansteuerspg.	Die vom Programm vorgeschlagene momentane Ansteuerspannung.
Steuerspg Offset	Festlegung des Nullpunktes der Ansteuerspannung.
Feld gemessen	Das aktuelle von der Hall-Sonde gemessene Feld.
max. Feld	Auswahl für das magnetische Feld bzw. dessen Änderung.

Tabelle 4: Tabelle der Indikatoren des "Magnet" Feldes

erhöht, um bei mehreren Temperaturdurchläufen die Temperaturdistanz zwischen zwei Messpunkten zu senken.
Sobald die Temperatur, die unter "maxtemp" eingestellt werden kann erreicht ist, werden keine weiteren Messungen mehr durchgeführt, die "Abkühlphase" (vgl. Feld "Status") beginnt und nach Erreichen der aktuellen Starttemperatur beginnt ein neuer Temperaturdurchlauf. Unter dem Label "Probenmasse" wird die Masse der Probe eingegeben, und unter "Zeit für Stabilität" wird die Zeit eingegeben, innerhalb derer sich die Probentemperatur in den unter "max Abwg. Stabilität" (Abb. 31) definierten Grenzen nicht ändern darf, um als Temperaturstabil zu gelten. Typische Werte sind hier, dass sich die Probentemperatur innerhalb von 60 s um nicht mehr als 5 mK ändern darf. Unter "d Offset" kann eine Temperaturdifferenz zwischen dem inneren Wärmeschild und der Probentemperatur eingegeben werden, um den Regelvorgang der Temperatur des inneren Wärmeschildes für eine stabile Probentemperatur zu beschleunigen. Die Temperatur des Probenhalters ist immer etwas höher als die der Umgebung, da durch die Verlustleistung der Temperatursensoren permanent Wärmeenergie an den Probenhalter abgegeben wird. Diese Verlustleistung beträgt zwar nur etwa $P = RI^2 = 2.100.0,001.0,001 = 0,2\,\mathrm{mW}$, was aber bei stabilen Temperaturen für eine Temperaturdifferenz von innerem Wärmeschild zu Probenhalter von etwa 1,5 K ausreicht. Unter dem Label "d geregelt" wird der automatisch geregelte Temperaturabstand angezeigt, während der einzelne Regelschritt unter "dmax" eingestellt werden kann. Die weiteren angezeigten Werte werden in Tab. 5 erläutert.
Ist der Messmodus aktiviert und die Temperatur der Probe befindet sich unter der

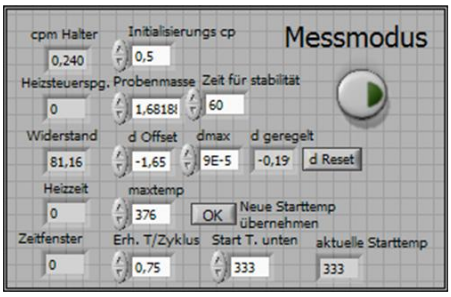


Abbildung 30: Das Feld "Messmodus" mit Festlegung der Temperaturgrenzen der Messkurve und der Probenmasse, sowie der Anzeige von grundlegenden Parametern des Messsystems.

Label	**Bedeutung**
cpm Halter	Die berechnete momentane Wärmekapazität des Probenhalters.
Heizsteuerspannung	Die momentane Spannung an den DMS des Probenhalters.
Widerstand	Der berechnete Widerstand der DMS im Probenhalter.
Heizzeit	Dauer des Heizimpulses.
Zeitfenster	Zeit bis zum Ende des Heizimpulses.
Initialisierungs cp	Schätzwert der Wärmekapazität um Temperaturregelung des ersten Messpunktes zu verbessern.

Tabelle 5: Die weiteren Anzeigen des Feldes "Messmodus".

aktuelle Starttemperatur oder es wird manuell gestartet, dann wird die Temperatur des inneren Wärmeschildes und der Drahtheizung auf die Temperatur der Probe geregelt. Die Parameter zu den einzelnen Temperaturregelungen können im Frontpanel ganz oben eingestellt werden (Abb. 31).

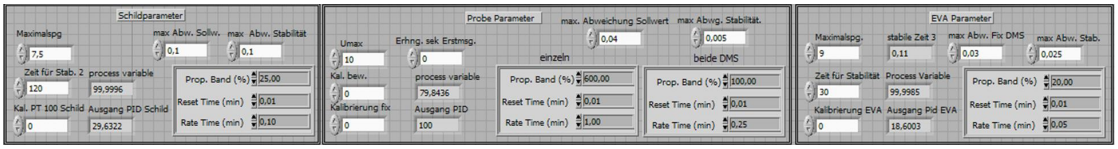


Abbildung 31: Felder mit den PID Parametern und Einstellungen zur Definition von "Temperaturstabilität".

Damit lassen sich die Temperaturen der Probe, der Zuleitungsdrähte und des inneren Wärmeschildes regeln. Verwendet wurde hier als PID-Regler ein fertiges Unterprogramm. PID steht für Proportional-, Integral- und Differentialregler, der die Stellgröße proportional zur Regelabweichung, mit dem zeitlichen Integral der Regelabweichung und der Änderungsrate der zu regelnden Größe einstellt. Die einstellbaren Parameter des PID Reglers lassen sich empirisch finden. In diesen Feldern lassen sich Kriterien für die Temperaturstabilität, also die Temperaturänderung in einem gewissen Zeitraum, definieren. Weiters lassen sich die maximalen Ausgangsspannungen der Messkarte und Temperaturabstände zur Probentemperatur definieren, die aber für den Messbetrieb nicht benötigt werden. Unter "Erhng. sek Erstmsg." lässt sich das Zeitintervall, bei dem das Programm die Probentemperatur als stabil wertet, bei dem ersten Messpunkt eines Messdurchlaufes erhöhen. Das hat den Hintergrund, den Offset der Schildtemperatur am Anfang eines Temperaturdurchlaufes möglichst genau zu bestimmen, um später schneller thermisches Gleichgewicht zu erreichen.

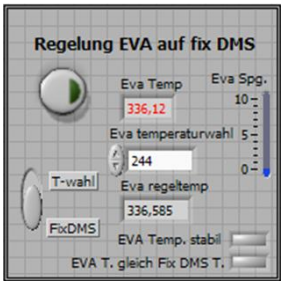


Abbildung 32: Interaktionsfeld für die Drahtheizung.

Auf der rechten Seite des Frontpanels finden sich die einzelnen Felder zur Regelung der Temperaturen. Ist der Messmodus aktiv und hat die Probentemperatur die Starttemperatur unterschritten, dann wird die Regelung der Drahtheizung automatisch aktiv und die Temperatur der Drahtheizung wird auf die Temperatur der Probe geregelt.

Durch einen Schiebebutton lässt sich die Temperatur aber auch auf eine frei wählbare Temperatur regeln. Die Skala rechts gibt die momentane Heizspannung des DMS an und die Indikatoren rechts unten zeigen eine nach den defnierten Kriterien stabile Temperatur an und dass der Sollwert in den oben beschriebenen Grenzen erreicht worden ist.
Direkt darunter befindet sich das äquivalente Feld für den Probenträger, wobei die Temperatur des Probenträgers bei keiner Messung automatisch geregelt wird. Es besteht aber die Möglichkeit, die Temperatur des Probenträgers auf die Temperatur aus "Tempwahl FIX DMS" zu regeln. Die beiden Indikatoren "bew. Fix" zeigen an, ob beide Dehnmessstreifen geheizt werden. Unter dem Label "stabile Zeit" wird die Zeit angegeben, in der sich die Temperatur des Probenhalters in den in dem Feld "Probe Parameter" angegebenen Grenzen befindet, während die Skala unten die Temperaturabweichung des Mittelwertes angibt. Es sind die gemessenen Temperaturen der beiden Temperatursensoren des Probenhalters sichtbar, sowie unter "gem. bew. DMS temp" und "gem. fix DMS temp" die über mehrere Programmdurchläufe gemittelten Temperaturen. Wie am Anfang des Kapitels beschrieben, wird mit den von 45 Programmdurchläufen gespeicherten Temperaturwerten das arithmetische Mittel gebildet. Das entspricht den jeweils letzten 22500 Messwerten mit einer Torzeit von etwa 3 bis 4 Sekunden, was eine Temperaturauflösung von 1 mK erlaubt. Diese gemittelten Werte werden nur zur Bestimmung der Temperaturstabilität verwendet, da die absolute Genauigkeit etwa um den Faktor 500 niedriger liegt.

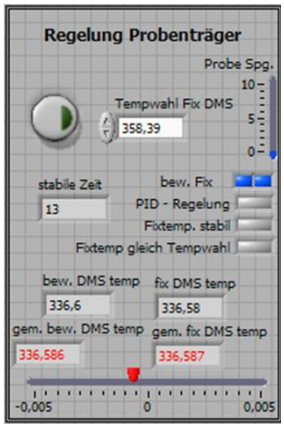


Abbildung 33: Interaktionsfeld für den Probenhalter.

Die Temperaturregelung des inneren Wärmeschildes ist fast identisch mit dem der Drahtheizung. Zusätzlich besitzt das Feld eine Skala, die die Abweichung von der Solltemperatur für die Temperaturregelung der Wärmeschildes auf die Temperatur des Probenhalters anzeigt. Das Label "Intervall" zeigt wieder die Zeitdauer, in der sich die Temperatur des Wärmeschildes innerhalb der festgelegten Temperaturgrenzen befindet.

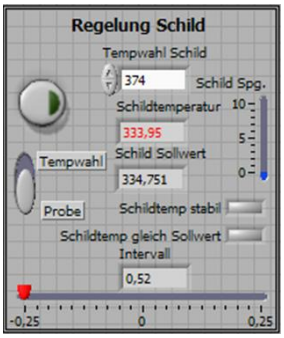


Abbildung 34: Interaktionsfeld für das innere Wärmeschild.

2.8.2 Blockdiagramm des Messprogramms

Auf den Seiten 38, 39 und 40 befindet sich das komplette Blockdiagramm des Mess-, Steuer- und Regelprogramms, aufgeteilt in einen linken, mittleren und rechten Teil.

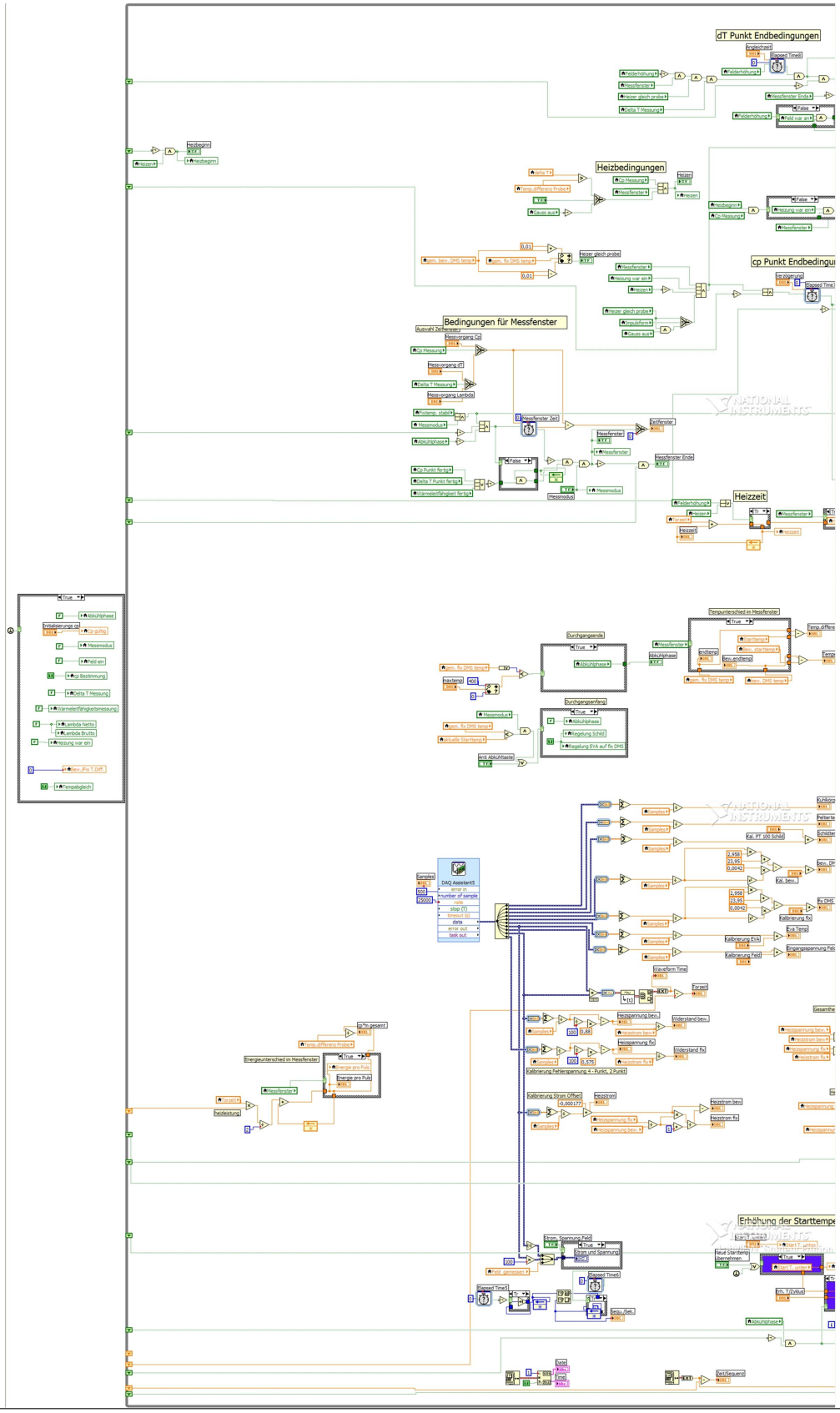


Abbildung 35: Linker Teil des Blockdiagramms des Mess-, Steuer- und Regelprogramms.

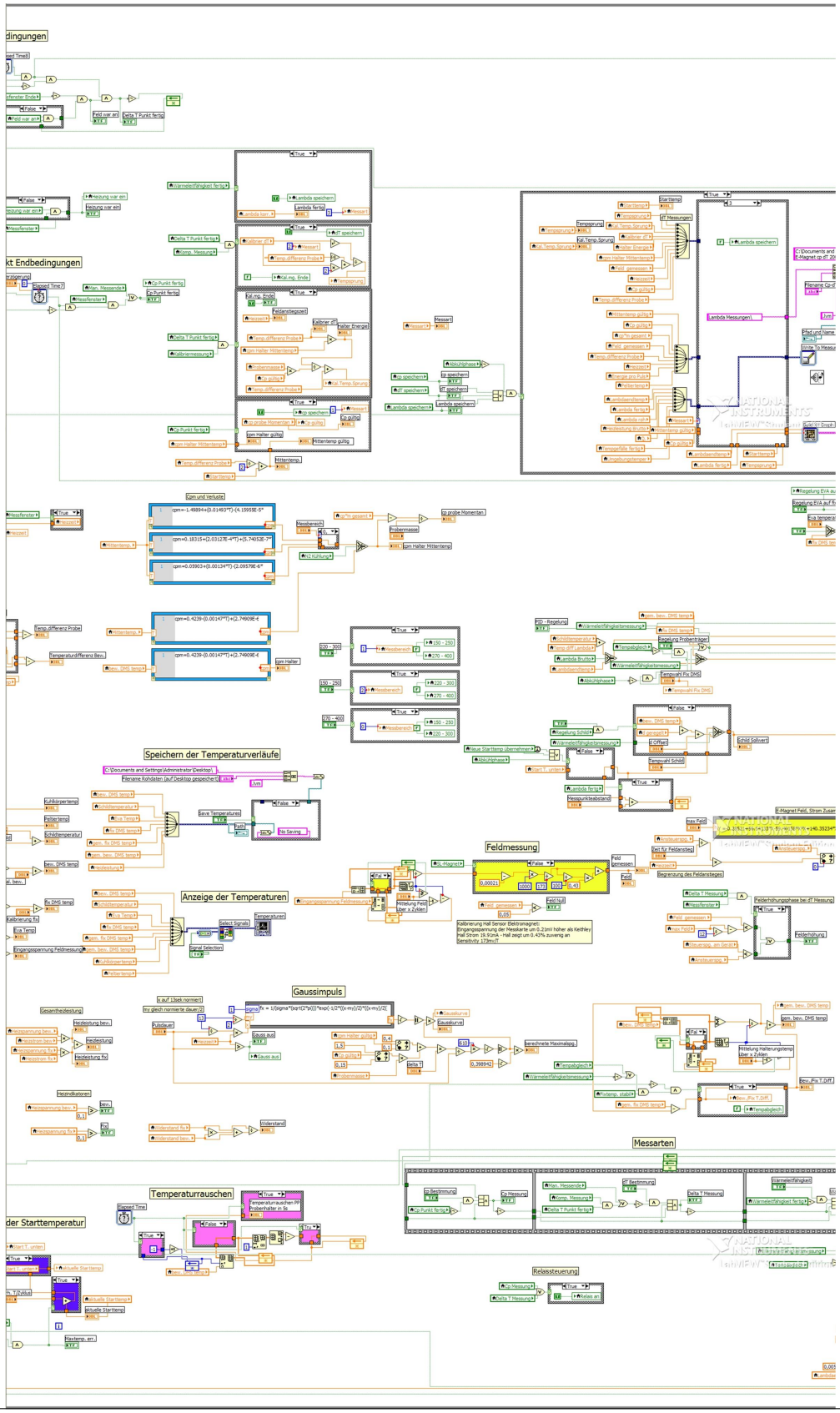


Abbildung 36: Mittlerer Teil des Blockdiagramms des Mess-, Steuer- und Regelprogramms.

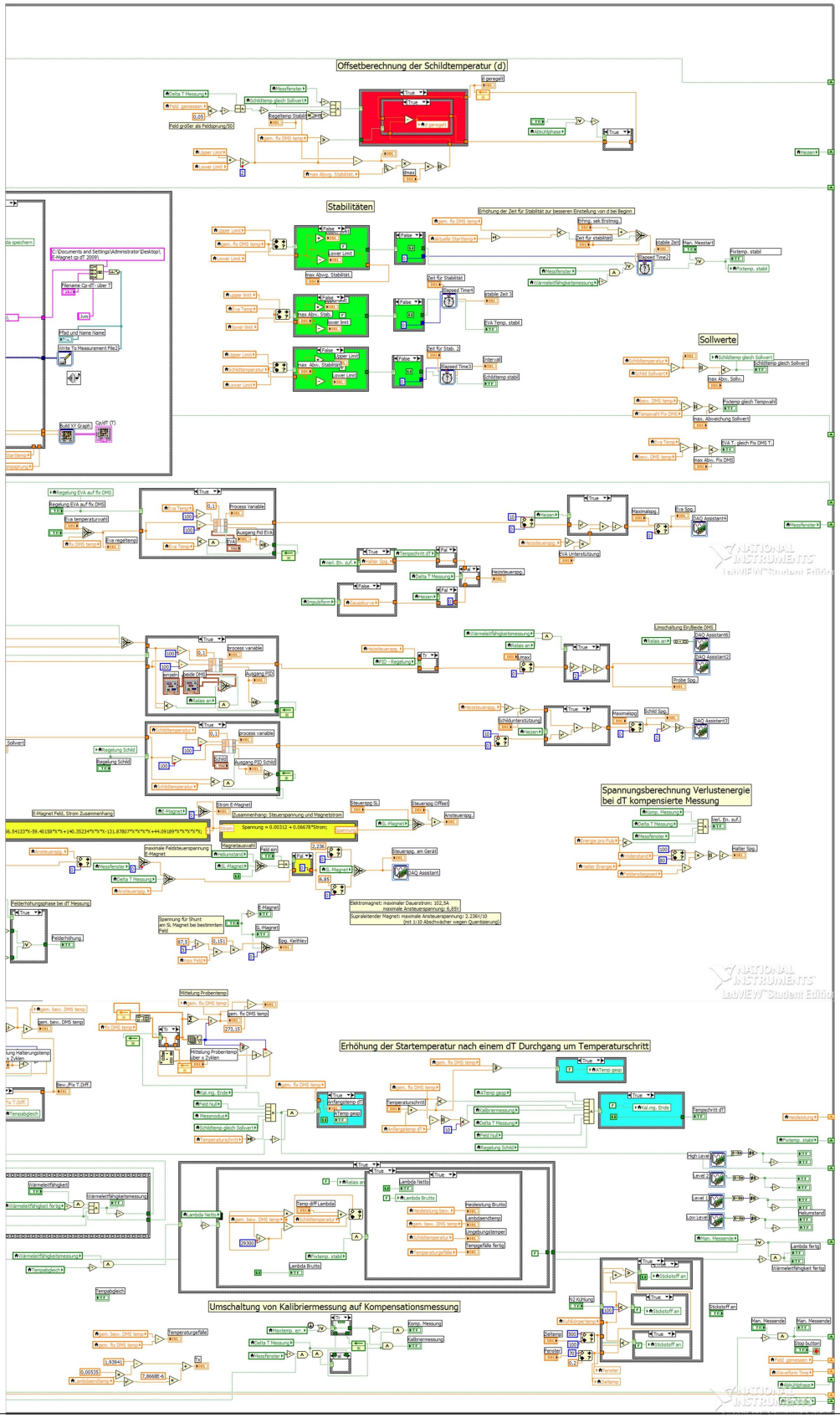


Abbildung 37: Rechter Teil des Blockdiagramms des Mess-, Steuer- und Regelprogramms.

2.8.3 Messung der spezifischen Wärmekapazität

Bei der Pulsheizmethode wird, der technischen Einfachheit wegen, die thermische Energie im Allgemeinen als Rechteckimpuls zugeführt. Das ermöglicht die Verwendung eines einfachen elektrischen Schalters, der eine konstante Strom- oder Spannungsquelle an ein elektrisches Heizelement anschließt. Der zweite und vielleicht wichtigere Grund ist die Bestimmung der zugeführten Energiemenge. Bei einem elektrischen Rechteckimpuls kann die Energiemenge durch einfaches Multiplizieren der elektrischen Leistung mit der Zeitdauer des Impulses bestimmt werden. Diese Methode hat aber den Nachteil, dass durch die theoretisch unendlich kurze Anstiegsszeit der Spannung bzw. des elektrischen Stromes an den Flanken des Impulses keine simultane Temperaturregelung eines Wärmeschildes stattfinden kann. In Abb. 38 erkennt man den Temperaturunterschied zwischen Probenheizer und Drahtheizung bei Heizbeginn und den unregelmäßigen Temperaturabstand zwischen Probenheizung und Wärmeschild während des Heizimpulses. Nach dem Ende des Impulses können weder Wärmeschild noch Drahtheizung dem schnellen Temperaturabfall folgen.

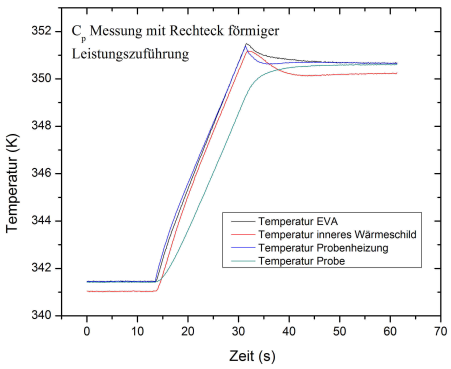


Abbildung 38: Temperaturen über der Zeit bei einem elektrischen Leistungsimpuls in Form eines Rechteck Impulses.

Um diese Nachteile zu vermeiden, wurde bei der Messung der Wärmekapazität ein elektrischer Impuls in Form einer Gauß-Kurve verwendet. Diese Impulsform ermöglicht es der Temperaturregelung des Wärmeschildes und der Drahtheizung eine nahezu perfekt adiabatische Umgebung zu schaffen (Abb. 39). Hier ist der einzige Fehler am Ende der Heizperiode zu erkennen, da das Wärmeschild dem Temperaturabfall des Probenhalters nicht schnell genug folgen kann. Dieses Problem lässt sich durch einen längeren Heizimpuls bzw. durch eine niedrigere Temperatur des äußeren Wärmeschildes beheben. Durch Verwendung einer digitalen Messkarte und eines Mess-, Steuer- und Regelungsprogramms stellt die Bereitstellung eines entsprechenden Impulses und die zeitliche Integration der elektrischen Leistung kein Problem mehr dar.
Um die spezifische Wärmekapazität einer Probe zu messen, muss der "Messmodus" und

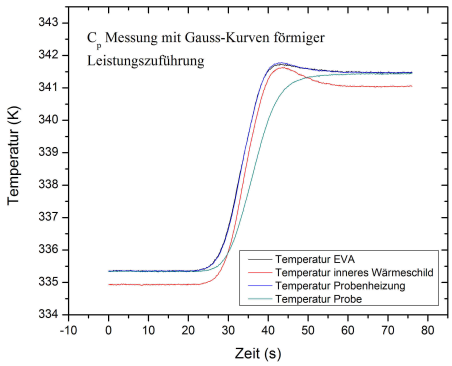


Abbildung 39: Temperaturen über der Zeit bei einem elektrischen Leistungsimpuls in Form einer Gauß-Kurve.

im Feld "Cp Messung" der Button "cp Bestimmung" aktiv sein. Als Impulsform stehen ein rechteckförmiger und ein Impuls in Form einer Gauß-Kurve zur Verfügung. Die gewünschte Impulsdauer in Sekunden wird unter "Pulsdauer" eingestellt, wobei typische Werte 30 s bis 120 s sind. Die optimale Impulsdauer hängt von der Wärmekapazität und der Wärmeleitfähigkeit der Probe ab sowie von dem gewünschten Temperaturunterschied. Je kürzer die Impulsdauer bei gegebenem Temperaturunterschied ist, desto steiler ist der Temperaturanstieg und desto schlechter ist das thermische Gleichgewicht von Probe und Probenhalter, was die adiabatischen Bedingungen verschlechtert. Wird umgekehrt zu langsam gemessen, kann durch Auseinanderdriften der Temperaturen der Probe und des Wärmeschildes die Temperaturdifferenz nach der Messung nicht mehr nur der zugeführten elektrischen Energie zugeschrieben werden. Unter dem Label "delta T" kann die gewünschte Temperaturänderung eingestellt werden, woraus das Programm einen Leistungsverlauf abschätzt, der diese Temperaturerhöhung bewirken soll. "Messvorgang Cp" ist das maximale Zeitfenster, in dem ein Messpunkt aufgenommen werden muss, daher sollte dieser Wert etwa doppelt so groß wie die Impulsdauer sein.
Gilt die Probentemperatur nach den eingestellten Kriterien als stabil, beginnt das Zeitfenster für die Messung zu laufen und ein elektrischer Impuls in Form einer Gauß-Kurve wird an die Dehnmessstreifen des Probenhalters angelegt. Die Gauß-Kurve wurde mit $f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}}$ berechnet, wobei die Standardabweichung σ auf 1 gesetzt wurde und der Erwartungswert μ konstant bei der Hälfte einer normierten Zeit lag. Diese normierte Zeit wurde durch die gesamte Impulsdauer dividiert und mit der laufenden Zeit des Messfensters multipliziert, was als x-Wert für die Gauß-Kurve verwendet wurde. Die komplette Wärmekapazität des Probenhalters mit der Probe wurde mit der erwünschten Temperaturänderung multipliziert, um die gesamte notwendige Energie zu erhalten. Diese mit einem konstanten Faktor multiplizierte Energie wurde durch die gewünschte Pulsdauer dividiert und die Wurzel der entstehenden Leistung mit der Wurzel

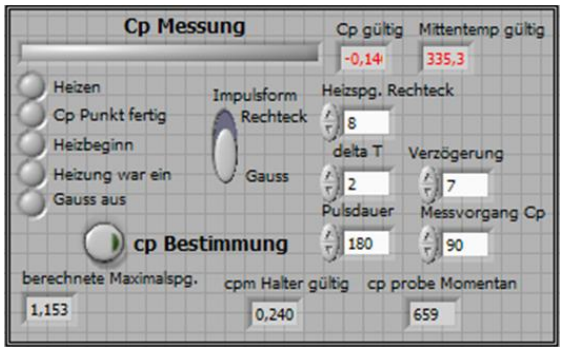


Abbildung 40: Das Interaktionsfeld für die Messung der Wärmekapazität.

der Gauß-Kurve multipliziert, um die entstehende Leistungskurve als Spannungsskurve verwenden zu können. Diese Kurve lieferte ähnliche Temperatursteigerungen bei unterschiedlichen Proben, ohne Versuchsmessungen durchführen zu müssen. Während der Temperatursteigerung werden die Temperatur der Drahtheizung und die Temperatur des inneren Wärmeschildes auf die Temperatur des Probenhalters geregelt. Zu dieser Regelung wurde quadratisch die Heizspannung der Probe addiert, was weit bessere Regelergebnisse brachte, da die Differenz zwischen Soll- und Istwert geringer war. Nach dem Ende der Heizphase wurde thermisches Gleichgewicht zwischen Probe und Probenhalter abgewartet, was bei einem Temperaturunterschied von 0,01 K als gegeben angenommen wurde. Da die Temperatursensoren immer eine gewisse Drift aufweisen, wurde automatisch bei jedem Messbeginn, also bei stabilem thermischen Gleichgewicht, ein Temperaturabgleich zwischen beiden Temperatursensoren vorgenommen. Nach einer unter "Verzögerung" einstellbaren Zeitspanne nach dem Erreichen des thermischen Gleichgewichtes wurde die Wärmekapazität berechnet und gespeichert. Aus

$$Q = C_p \Delta T$$

gilt bei dieser Messung

$$\int_{t_A}^{t^E} IU dt = (c_{pProbe} m_{Probe} + C_{pProbenhalter}) \Delta T$$

daraus folgt

$$c_{pProbe}(T) = \frac{\frac{\int_{t_A}^{t^E} UIdt}{\Delta T} - C_{pProbenhalter}(T)}{m_{Probe}}$$

Es ist daher notwendig, die zusätzliche Wärmekapazität des Probenhalters zu berücksichtigen. Die Bestimmung des $C_{pProbenhalter}(T)$ wird im Kapitel "Kalibrierung" beschrieben. Nachdem der Messpunkt gespeichert wurde, werden die Schildtemperatur und die Temperatur

des Drahtheizers wieder auf die Probentemperatur geregelt. Nachdem ein stabiles thermisches Gleichgewicht erreicht ist, wird ein neuer Messpunkt aufgenommen und zwar so lange, bis die eingestellte maximale Temperatur erreicht ist. Danach werden alle Regelungen abgeschaltet (Abkühlphase), und die Messzelle kühlt sich wieder auf die Temperatur des äußeren Wärmeschildes ab, bis die Probentemperatur die neue Starttemperatur erreicht hat und eine neue Messkurve gestartet wird.

2.8.4 Kalibrierung

Bei den Messungen der Wärmekapazität wird vom Messsystem die gesamte Wärmekapazität des Probenhalters inklusive der Wärmekapazität der Probe gemessen. Zusätzlich beinhaltet dieser gesamte Wert auch systematische Fehler, die durch das Auftragen von Wärmeleitpaste, konstante Fehler bei der Messung von Strom und Spannung und Ähnliches hervorgerufen werden. Diese zusätzliche Wärmekapazität wurde nach jeder Messung automatisch vom Messprogramm abgezogen um die Wärmekapazität der Probe zu erhalten. Um die zusätzliche Wärmekapazität bei unterschiedlichen Temperaturen $C_p(T)$ des Probenhalters bestimmen zu können, wurde die Wärmekapazität einer Vergleichsprobe aus Kupfer gemessen. Diese Referenzprobe war ein Kupferquader mit einer Kantenlänge von etwas weniger als 9 x 9 x 2 mm und einer Masse von 1,3216 g. Diese Masse wurde mit den Werten der spezifischen Wärmekapazität von Kupfer in Abhängigkeit der Temperatur $c_p(T)$ aus der Literatur[7] multipliziert, um eine Wärmekapazität der Probe zu erhalten. Tabelle 6 zeigt die verwendeten Werte und Abb. 41 die entsprechende Kurve in reduziertem Temperaturbereich. Die so erhaltene Wärmekapazität wurde von der gemessenen, gesamten Wärmekapazität abgezogen wodurch man eine Kurve der zusätzlichen Wärmekapazität in Abhängigkeit der Temperatur erhält. Diese Kurve (Abb. 42) wurde durch ein Polynom beschrieben und in das LabVIEW Programm implementiert, wo sie für Wärmekapazitätsmessungen wie auch für die Messung der adiabatischen Temperaturänderung verwendet wird. Dieser Vorgang wurde in regelmäßigen Zeitabständen wiederholt, um Änderungen durch Korrosion der Oberflächen oder Veränderungen in der thermischen Kopplung der Einzelteile des Probenhalters zu kompensieren. Die Masse an Wärmeleitpaste, die verwendet wurde, um die Probe thermisch an den Probenhalter zu koppeln, wurde bei der ersten Kalibrierung mit etwa 4,4 mg bestimmt. Verwendet wurde eine Wärmeleitpaste der Firma Arctic Silver, die für ihre Wärmeleitpaste einen sehr hohen Anteil an Silber angibt. Silber hat eine Wärmekapazität von 225 J/kgK bei 25 °C. Daher kann davon ausgegegangen werden, dass sich die spezifische Wärmekapazität der Wärmeleitpaste nicht wesentlich von der spezifischen Wärmekapazität des Probenhalters unterscheidet. Da die durchschnittliche Probenmasse über 1 g beträgt, liegt der relative Beitrag zur gesamten Wärmekapazität bei etwa 0,25 %. Die zwangsläufig bei jedem Probenwechsel verwendete unterschiedliche Menge an Wärmeleitpaste wird daher einen absoluten Fehler von dieser Größenordnung verursachen. Die Abweichung der gemessenen Wärmekapazität zwischen den einzelnen Messdurchläufen ist geringer als zufällige Fehler, wie Abb. 43 am Beispiel von 15 Messdurchläufen bei Kupfer zeigt.

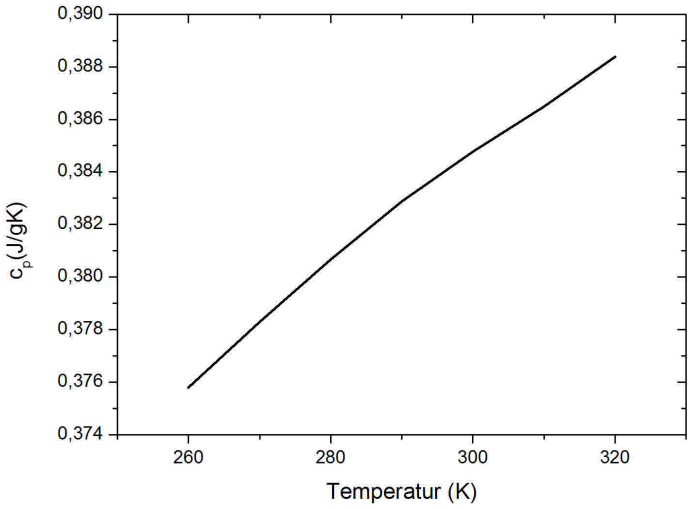


Abbildung 41: Die spezifische Wärmekapazität von Kupfer in Abhängigkeit der Temperatur nach Martin.

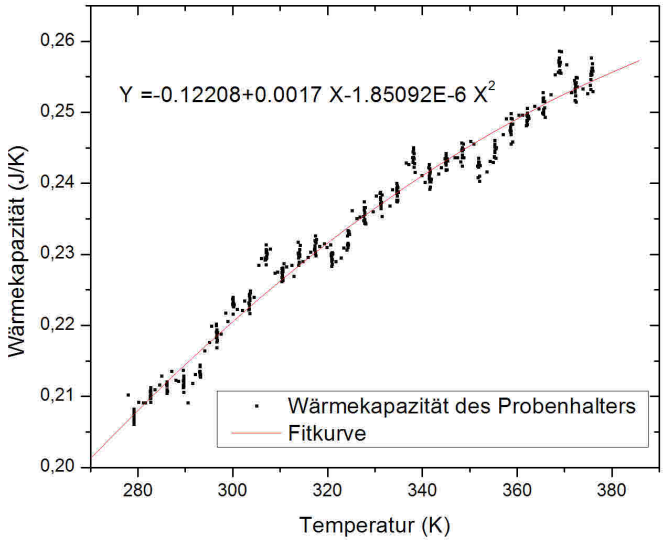


Abbildung 42: Die berechnete Wärmekapazität des Probenhalters mit einer Fitkurve.

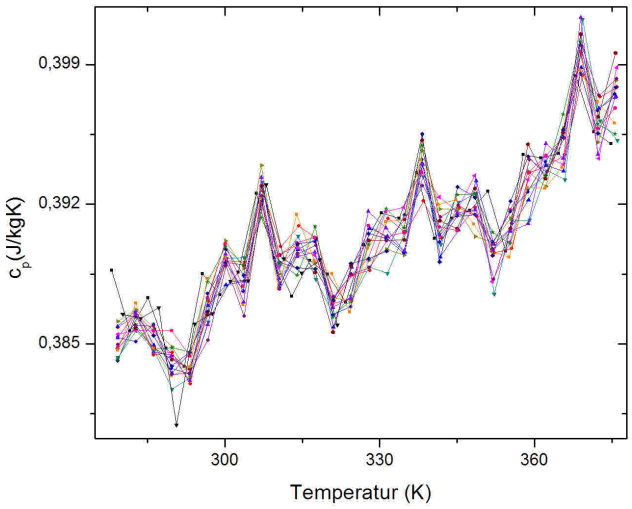


Abbildung 43: Messung der Wärmekapazität von Kupfer in 15 Messdurchläufen.

Temperatur (K)	**spez. Wärmekap. (J/K g atom)**
150	20,46
160	21,01
170	21,48
180	21,89
190	22,24
200	22,56
210	22,84
220	23,10
230	23,33
240	23,53
250	23,71
260	23,88
270	24,04
280	24,19
290	24,33
300	24,45
310	24,56
320	24,68

Tabelle 6: Die spezifische Wärmekapazität nach Martin von Kupfer in Abhängigkeit der Temperatur in (J/K g atom) bei einem Atomgewicht von Kupfer von 63.546 u.

2.8.5 Messung der adiabatischen Temperaturänderung

Die Herausforderung der Messung der adiabatischen Temperaturänderung $\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H}$ im adiabatischen Kalorimeter liegt in der Kompensation der zusätzlichen Wärmekapazitäten. Da der Probenhalter mit Sensoren und Heizelementen eine gewisse Wärmekapazität besitzt, wird eine niedrigere Temperaturänderung gemessen, als es der magnetokalorische Effekt der Probe alleine verursacht. Zur Messung der adiabatischen Temperaturänderung bei Änderungen des magnetischen Feldes muss im Feld "dT Bestimmung" (Abb. 44) der Button "dT Bestimmung" aktiv sein.

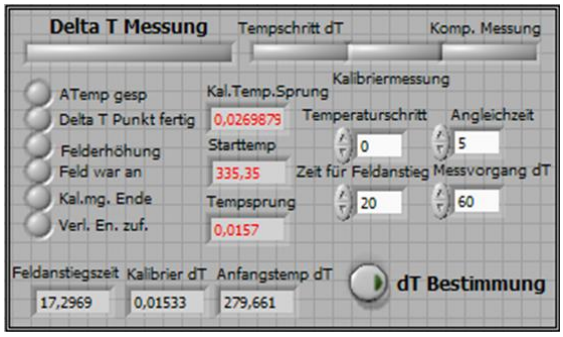


Abbildung 44: Das Interaktionsfeld für die Messung der adiabatischen Temperaturänderung.

Bei sonst gleichen Bedingungen wie bei dem Start der Messung der spezifischen Wärmekapazität wird vom Programm die "Kalibriermessung" begonnen und die Ausgangstemperatur T_A gespeichert, was der Indikator "A Temp gesp" anzeigt. Dann wird das externe magnetische Feld innerhalb des bei "Zeit für Feldanstieg" eingestellten Zeitraumes von Null bis zum im Feld "Magnet" (Abb. 28 auf Seite 31) eingestellten Wert erhöht, was mit dem Indikator "Felderhöhung" angezeigt wird. Während der Felderhöhung werden die Temperaturen von innerem Wärmeschild und Drahtheizung auf die Temperatur des Probenhalters geregelt. Nach Erreichen des maximalen Feldes und thermischen Gleichgewichtes wird nach einer Verzögerung von einer in "Angleichzeit" eingestellten Zeit die Endtemperatur gemessen. Die daraus gebildete Temperaturdifferenz ist ΔT_1 und die durch den magnetokalorischen Effekt erzeugte Wärme Q_1 teilt sich auf die Probe und den Probenhalter auf.

$$Q_1 = (C_{pProbenhalter} + c_{pProbe}m)\Delta T_1$$

Da die Wärmekapazitat des Probenhalters aus der Kalibriermessung mit Kupfer bekannt ist, kann die Energiemenge, die der Probenhalter aufgenommen hat berechnet werden.

$$Q_H = C_{pProbenhalter}\Delta T_1$$

Das magnetische Feld wird wieder auf Null reduziert und thermisches Gleichgewicht bei der Ausgangstemperatur abgewartet. Der Indikator "Kalibriermessung" wird inaktiv, und "Komp. Messung" wird gestartet. Bei dieser Messung, die sonst gleich wie die

Kalibriermessung abläuft, wird die Energiemenge Q_H zusätzlich elektrisch zugeführt, parallel zur Erhöhung des magnetischen Feldes, was der Indikator "Verl. En. zuf." anzeigt. Insgesamt wird der Probe und dem Probenhalter durch die Erhöhung des magnetischen Feldes und die zusätzliche elektrische Leistung eine Wärmeenergie von $Q_2 = Q_1 + Q_H$ zugeführt. Nach Erreichen des thermischen Gleichgewichts wird die neue Endtemperatur gemessen und die Temperaturdifferenz ΔT_2 zur Ausgangstemperatur berechnet. Es gilt:

$$Q_2 = (c_{pProbe}m + C_{pProbenhalter})\Delta T_2 = Q_1 + Q_2.$$

Da $Q_1 = c_{pProbe}m\Delta T_{ad}$ gilt, kann man

$$Q_2 = c_{pProbe}m\Delta T_{ad} + C_{pProbenhalter}\Delta T_1$$

schreiben. Setzt man diese Gleichungen gleich, erhält man

$$c_{pProbe}m\Delta T_{ad} + C_{pProbenhalter}\Delta T_1 = c_{pProbe}m\Delta T_2 + C_{pProbenhalter}\Delta T_2$$

woraus durch Umformen

$$c_{pProbe}m(\Delta T_{ad} - \Delta T_2) = C_{pProbenhalter}(\Delta T_2 - \Delta T_1)$$

entsteht. Allgemein gilt:

$$c_{pProbe}m(\Delta T_{ad} - \Delta T_1) = C_{pProbenhalter}\Delta T_1$$

womit man durch Quotientenbildung der letzten beiden Gleichungen

$$\frac{\Delta T_{ad} - \Delta T_2}{\Delta T_{ad} - \Delta T_1} = \frac{\Delta T_2 - \Delta T_1}{\Delta T_1}$$

erhält. Auflösen nach ΔT_{ad} ergibt:

$$\Delta T_{ad} = \frac{\Delta T_1^2}{2\Delta T_1 - \Delta T_2}$$

wobei der Unterschied in der Wärmekapazität der Probe $c_{pProbe}(T)m$ im Bereich von T_A bis $T_A + \Delta T_1, \Delta T_2, \Delta T_{ad}$ bzw. der Wärmekapazität des Probenhalters $\mathrm{C}_{pProbenhalter}(T)$ von T_A bis zu $T_A + \Delta T_1, \Delta T_1$ vernachlässigt worden ist. Nach dem Speichern der mit der vorhergehenden Beziehung berechneten, adiabatischen Temperaturerhöhung wird das magnetische Feld wieder auf Null reduziert und die Temperatur der Messzelle wird um die in "Temperaturschritt" angegebene Temperatur erhöht. Nach Erreichen dieser Temperatur wird die Temperatur des inneren Wärmeschildes wieder auf die momentane Probentemperatur geregelt, und bei Temperaturstabilität wird der nächste Messpunkt aufgenommen, bis die maximale Temperatur erreicht ist und der Messdurchlauf von Neuem beginnt.

2.8.6 Wärmewiderstandsmessung mit dem adiabatischen Kalorimeter

Als dritte Messfunktion wurde versucht, den Wärmewiderstand der Probe zu messen, indem man die Grundidee der Flash-Methode, nämlich die Aufbringung eines kurzzeitigen Energiestoßes, auf das adiabatische Kalorimeter überträgt. Das Hauptproblem war hierbei, mit Dehnmessstreifen einen elektrischen "Wärmestoß" zu erzeugen, was nur sehr unzureichend realisiert werden konnte. Obwohl die Messung des Wärmewiderstandes mit dem Kalorimeter möglich war zeigte sich, dass alleine der relative Fehler sehr viel höher liegt als bei der Flash-Methode. Weitere Versuche in diese Richtung wurden daher nicht mehr gemacht und der betreffende Programmteil wird hier nicht beschrieben. Als Vergleich wurde der Wärmewiderstand der Probe VZ0919-6B1 mit der Flash-Methode und mit dem adiabatischen Kalorimeter gemessen.

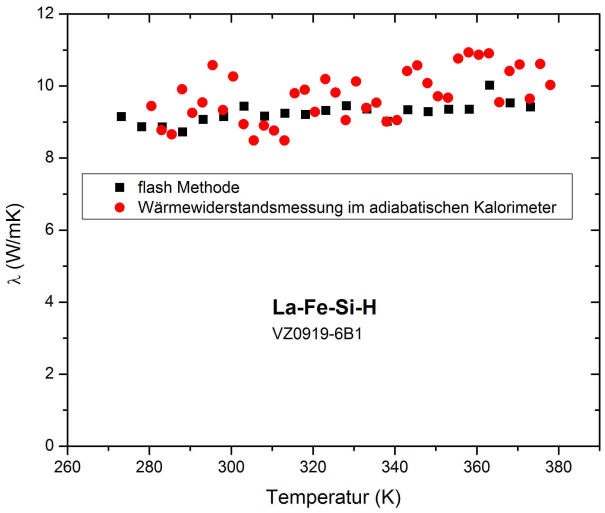


Abbildung 45: Vergleich des mit der Flash-Methode gemessenen Wärmewiderstandes der La-Fe-Si-H Verbindung VZ0919-6B1 mit der Messung im adiabatischen Kalorimeter.

2.9 Abhängigkeit des Messsystems vom äußeren magnetischen Feld

Um den Einfluss des magnetischen Feldes auf das Messsystem zu verifizieren, wurde die gemessene Wärmekapazität einer Kupferprobe ohne magnetisches Feld mit der gemessenen Wärmekapazität bei einem magnetischen Feld von 5 Tesla verglichen. Es ergab sich keine Beeinflussung des Messsystems durch das angelegte magnetische Feld wie Abb. 46 zeigt.

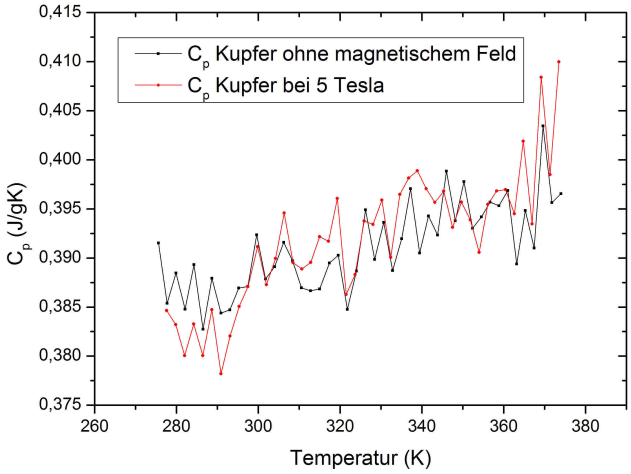


Abbildung 46: Vergleich der gemessenen Wärmekapazität von Kupfer mit und ohne angelegtes magnetisches Feld.

3 Die Flash-Methode

Um den magnetokalorischen Effekt eines Materials in einer wärmetechnischen Maschine zu nutzen ist nicht nur der magnetokalorische Effekt, sondern auch eine Anzahl anderer Materialeigenschaften von großer Bedeutung. Eine der wichtigsten Eigenschaften ist die Wärmeleitfähigkeit des Materials, die bestimmt, mit welcher minimalen Periodendauer eine zyklisch arbeitende Maschine betrieben werden kann. Je größer die Wärmeleitfähigkeit ist, desto höher ist die theoretische Frequenz eines thermischen Umwandlungsprozesses, da thermische Relaxationsprozesse schneller ablaufen können. Eine möglichst hohe Wärmeleitfähigkeit eines magnetokalorischen Materials in Verbindung mit einem möglichst großen magnetokalorischen Effekt ist daher erwünscht. Die Wärmeleitfähigkeit wurde mit einem kommerziellen Messgerät mit der Flash-Methode gemessen. Bei der Flash-Methode wird eine dünne, zylinderförmige Probe die sich im thermischen Gleichgewicht mit der Umgebung befindet, auf einer Seite einem Lichtblitz ausgesetzt und die Temperatur wird auf der anderen Seite in Abhängigkeit der Zeit gemessen (Abb. 47).
Die Zeit, die die Wärmewelle benötigt, um sich von einer Seite der Probe auf die andere

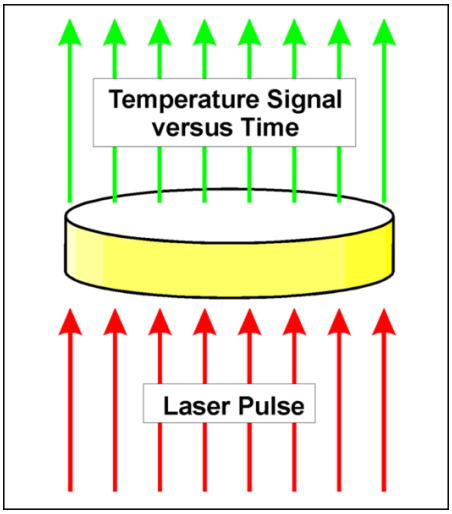


Abbildung 47: Schematische Darstellung der Flash-Methode.

Seite zu bewegen, kann benutzt werden, um die thermische Diffusivität zu messen und daraus mit der Wärmekapazität und der Massendichte die thermische Leitfähigkeit λ zu berechnen. Bei der Berechnung der thermischen Diffusivität mit der Flash-Methode wird die Annahme verwendet, dass die Probe in zwei Dimensionen unendlich weit ausgedehnt ist und eine endliche Dicke hat. Diese Idealisierung führt dazu, dass nach einem Lichtblitz im Modell die Wärme parallel durch die Probe wandert, während orthogonal dazu eine räumlich konstante Temperatur herrscht. Die Randbedingungen bestehen aus Wärmeverlusten, die sich aus Wärmestrahlung und Wärmeleitung an die Umgebung zusammensetzen. Der Temperaturverlauf in Abhängigkeit der Zeit auf der Rückseite der Probe kann mit der Gleichung von Koski[8] (17) berechnet werden. Die Dauer des Blitzes wird hier als unendlich kurz angenommen.

$$T(a,t) = 2T_f \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\gamma_n^2(\gamma_n^2 + L^2)\cos\gamma_n}{\gamma_n^2 + L^2 + 2L} \mathrm{e}^{(-\frac{\gamma_n^2 D t}{a^2})} \tag{17}$$

Wobei T_f die Endtemperatur der Probe, D die thermische Diffusivität, t die Zeit, a die Dicke der Probe und L ein Faktor für Wärmeverluste ist. Die einzelnen γ_n können durch Lösen der transzendenten Gleichung

$$\tan\gamma_n = \frac{2\gamma_n L}{\gamma_n^2 - L^2} \tag{18}$$

berechnet werden. Eine wesentliche Vereinfachung ergibt sich wenn die Wärmeverluste vernachlässigt werden, was zur Parker Gleichung (19) führt.

$$\alpha = -\frac{\ln(\frac{1}{4})}{\pi^2} \cdot \frac{a^2}{t_{50}} \approx 0,1388 \cdot \frac{a^2}{t_{50}} \tag{19}$$

Wobei t_{50} die Zeit ist, die die Temperatur benötigt, um auf die Hälfte des Maximalwertes zu steigen. Da die Dicke der Probe quadratisch in die Gleichung eingeht, ist es für die Qualität der Messung unerlässlich, dass die Probe planparallele Flächen hat. Bei einer Probendicke von 1 mm könnte eine Abweichung um 0,1 mm einen Fehler von etwa 20 % verursachen. Mit der Probe wird gleichzeitig eine Referenzprobe mit bekannter Masse und spezifischer Wärmekapazität dem Blitz ausgesetzt und die Endtemperatur gemessen. Unter der Annahme, dass beide Proben eine gleich große Energiemenge aufnehmen (gleiche Oberflächenbeschaffenheit) gilt:

$$Q = absorbierte\ Energie = (mC_p\Delta T)_{Referenz} = (mC_p\Delta T)_{Probe} \tag{20}$$

und daher

$$C_{p\ Probe} = \frac{(mC_p\Delta T)_{Referenz}}{(m\Delta T)_{Probe}} \tag{21}$$

Die thermische Leitfähigkeit lässt sich dann mit der Gleichung

$$\lambda = C_p\rho D \tag{22}$$

berechnen.

4 Messergebnisse

4.1 Messungen der Wärmeleitfähigkeit mit der Flash-Methode

Die Messungen der Wärmeleitfähigkeit mit der Flash-Methode wurden mit dem kommerziellen System "Thermal Diffusivity System Flashline^{TM} 3000-S2" der Anter Corporation durchgeführt. Bei diesem System wird ein Xenon Blitz verwendet, während die Temperaturen mit einem Thermoelement gemessen werden. Während des Messvorgangs befindet sich die Probe in einem Gehäuse, das mit gasförmigem Stickstoff gefüllt ist. Die Proben waren Scheiben von 6 mm Durchmesser und einer Dicke von etwa 1,5 mm. Um die Aufnahme der Strahlungsenergie zu standardisieren, wurden die Proben mit einer dünnen Schicht Graphit beschichtet. Die Messpunkte wurden bei einer Temperatur von 0 °C bis 100 °C in 5 °C Schritten mit jeweils drei Durchgängen aufgenommen. Die Referenzprobe war Graphit. Abb. 48 zeigt die Wärmeleitfähigkeit von Gadolinium mit einem Reinheitsgrad von 99,95 %.

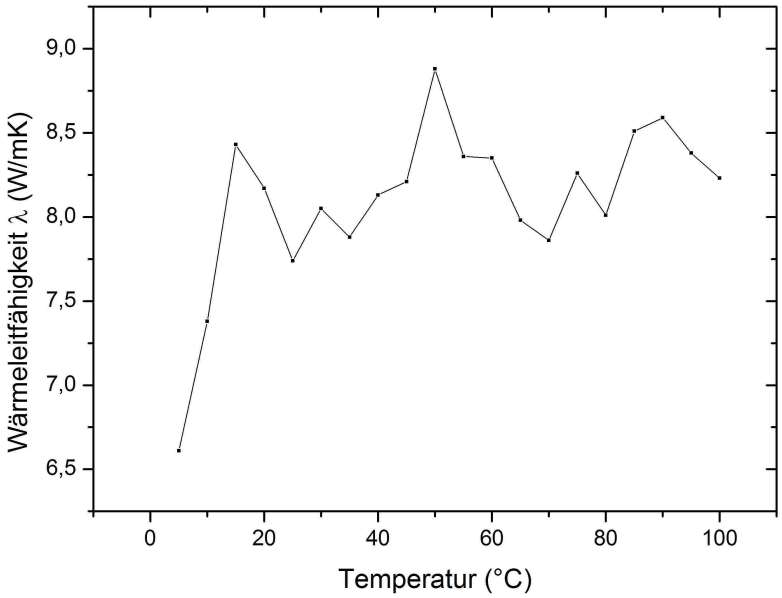


Abbildung 48: Wärmeleitfähigkeit von Gadolinium mit einem Reinheitsgrad von 99,95 %.

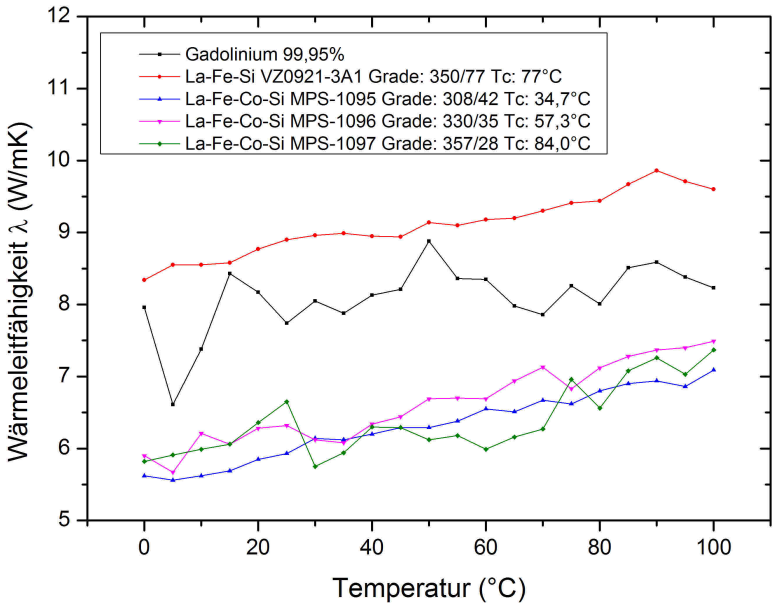


Abbildung 49: Wärmeleitfähigkeit von Gadolinium mit einem Reinheitsgrad von 99,95 % im Vergleich mit verschiedenen La-Fe-Si Verbindungen.

Abb. 49 zeigt die Wärmeleitfähigkeit von Gadolinium mit einem Reinheitsgrad von 99,95 % im Vergleich mit den La-Fe-Co-Si Verbindungen MPS-1095, 1096, 1097 und der La-Fe-Si Verbindung VZ0921-3A1.

4.2 Messungen der adiabatischen Temperaturänderung

4.2.1 Gadolinium 99,95 %

Die adiabatische Temperaturänderung von Gadolinium mit einem hohem Reinheitsgrad von 99,95 % wurde bei magnetischen Feldänderungen von 0 bis 1 Tesla und 0 bis 2 Tesla mit dem adiabatischen Kalorimeter gemessen (Abb. 50). Die Werte aus der Literatur von $\frac{\Delta T}{\mu_0 \Delta H}$ = 2,8 K/T bei einem $\mu_0 \Delta H$ = 1 T [9] bis $\frac{\Delta T}{\mu_0 \Delta H}$ = 3,2 K/T bei einem $\mu_0 \Delta H$ = 1 T [10] sind mit dem gemessenen Wert von $\frac{\Delta T}{\mu_0 \Delta H}$ = 3,3 K/T bei einem $\mu_0 \Delta H$ = 1 T vereinbar. Allgemein wird $\frac{\Delta T}{\mu_0 \Delta H}$ = 2,6-2,9 K/T [11] angegeben, was gut zu dem gemessenen $\frac{\Delta T}{\mu_0 \Delta H}$ = 5,5 K/T bei einem $\mu_0 \Delta H$ = 2 T passt. Abb. 51 zeigt die adiabatische Temperatureränderung bei einer Feldänderung von 0 bis 2 Tesla, zum Vergleich zusammen mit der Kurve der spezifischen Wärmekapazität ohne magnetisches Feld, die mit einem Faktor 12 multipliziert wurde.

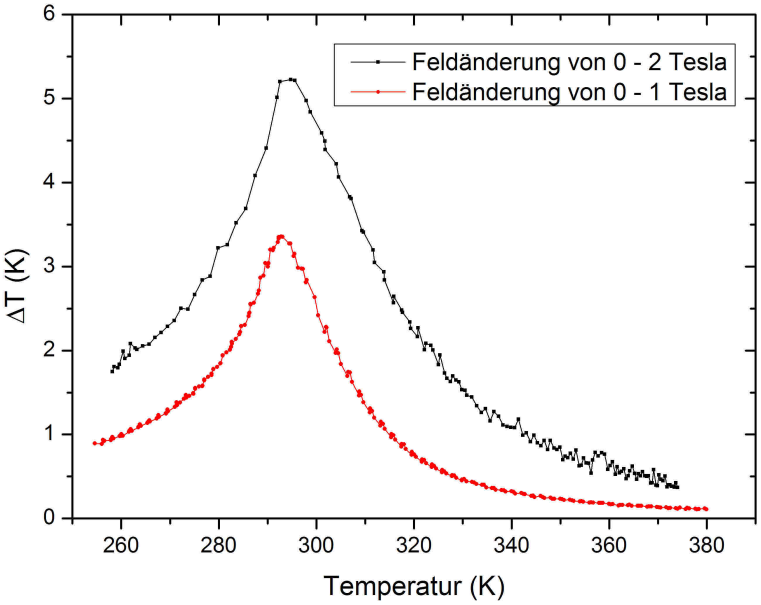


Abbildung 50: Die adiabatische Temperaturänderung von Gadolinium 99,95 % bei Feldänderungen von 0 bis 1 Tesla und 0 bis 2 Tesla.

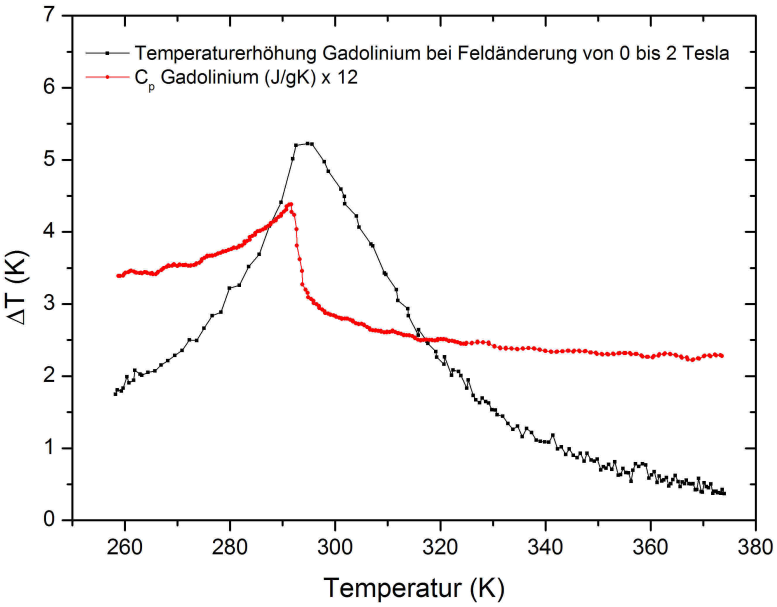


Abbildung 51: Die adiabatische Temperaturänderung von Gadolinium 99,95 % bei einer Feldänderung von 0 bis 2 Tesla, zum Vergleich zusammen mit der 12-fachen spezifischen Wärmekapazität von Gadolinium ohne magnetisches Feld.

4.2.2 Gadolinium 99,5 %

Die adiabatische Temperaturänderung von technisch verfügbarem Gadolinium mit einem Reinheitsgrad von 99,5 % wurde bei einer Feldänderung von 0 bis 2 Tesla gemessen. Der Vergleich mit Gadolinium 99,95 % zeigt keine relevante Abweichung (Abb. 53).

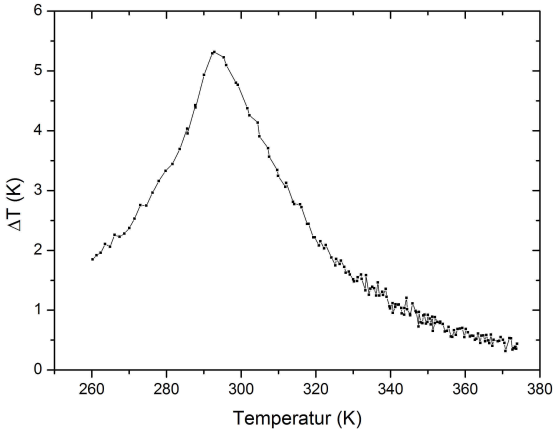


Abbildung 52: Adiabatische Temperaturänderung von Gadolinium 99,5 % bei einer Feldänderung von 0 bis 2 Tesla.

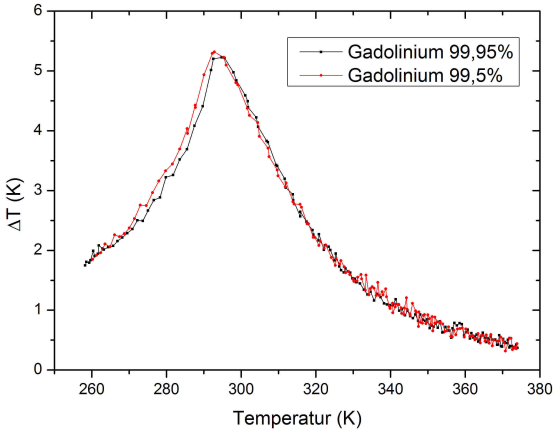


Abbildung 53: Vergleich der adiabatischen Temperaturänderung von Gadolinium 99,5 % mit Gadolinium 99,95 % bei einer Feldänderung von 0 bis 2 Tesla.

4.2.3 La-Fe-Co-Si MPS-1041 Grade: 320/38 Tc: 46,8 °C

Die adiabatische Temperaturänderung einer La-Fe-Co-Si Verbindung mit der Bezeichnung MPS-1041 Grade: 320/38 und einer Curietemperatur von 46,8 °C wurde bei einer Feldänderung von 0 bis 1 Tesla und 0 bis 2 Tesla gemessen.

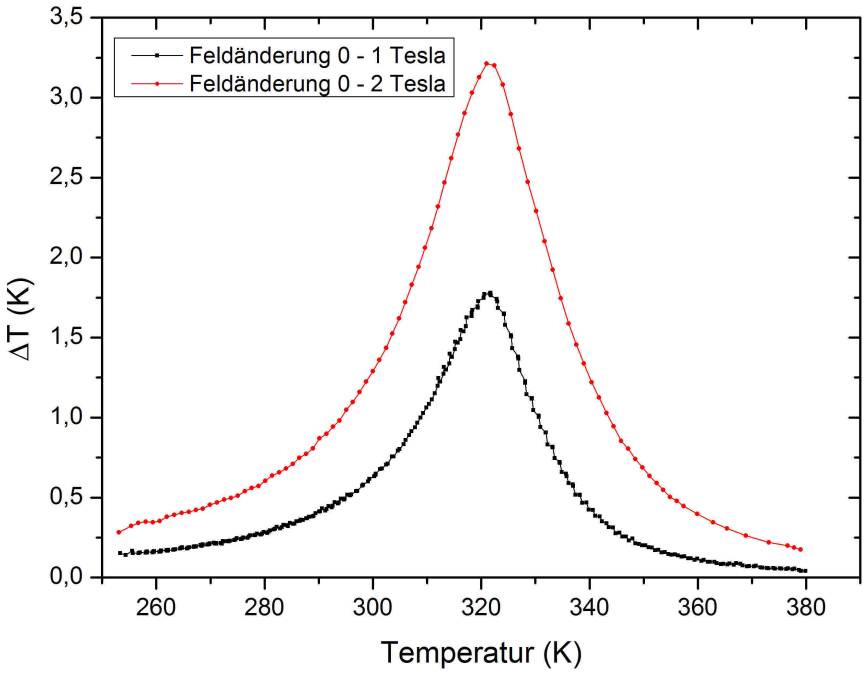


Abbildung 54: Adiabatische Temperaturänderungen von MPS-1041 Grade: 320/38 bei Feldänderungen von 0 bis 1 Tesla und 0 bis 2 Tesla.

4.2.4 La-Fe-Co-Si MPS-1041 Grade: 304/43 Tc: 30,5 °C

Die adiabatische Temperaturänderung von einer La-Fe-Co-Si Verbindung mit der Bezeichnung MPS-1041 Grade: 304/43 und einer Curietemperatur von 30,5 °C wurde bei eine Feldänderung von 0 bis 1 Tesla und 0 bis 2 Tesla gemessen.

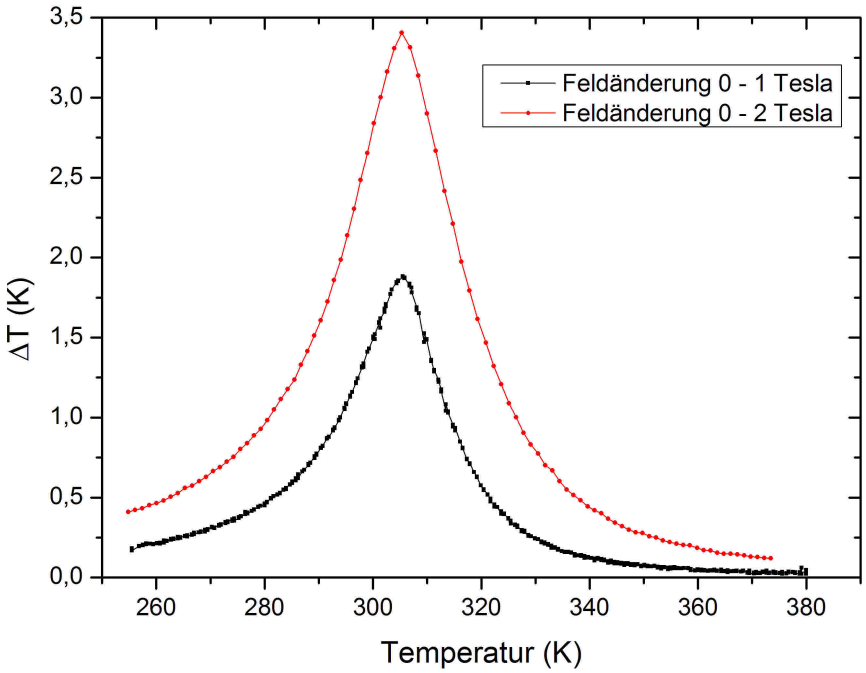


Abbildung 55: Adiabatische Temperaturänderungen von MPS-1041 Grade: 304/43 bei Feldänderungen von 0 bis 1 Tesla und 0 bis 2 Tesla.

4.2.5 Vergleich der adiabatischen Temperaturerhöhungen von MPS-1041 und Gadolinium bei unterschiedlichen magnetischen Feldern

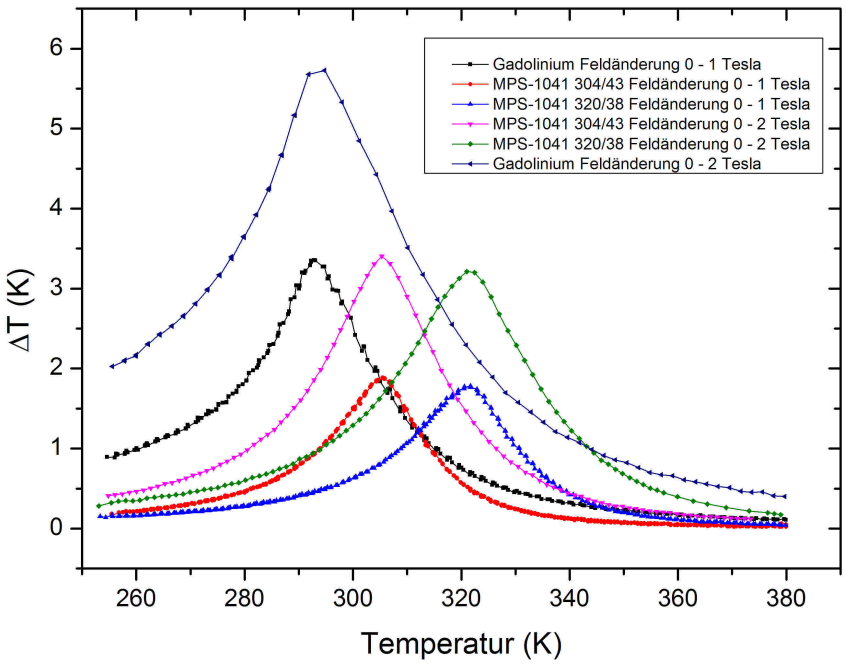


Abbildung 56: Adiabatische Temperaturänderungen von MPS-1041 Grade: 304/43, MPS-1041 Grade: 320/38 und Gadolinium bei Feldänderungen von 0 bis 1 Tesla und 0 bis 2 Tesla.

4.3 Messungen der spezifischen Wärmekapazität

4.3.1 Gadolinium 99,95 %

Es wurde die spezifische Wärmekapazität von Gadolinium mit einem Reinheitsgrad von 99,95 % bei unterschiedlichen magnetischen Feldern und unterschiedlichen Temperaturen gemessen. Abb. 57 zeigt die spezifische Wärmekapazität von reinem Gadolinium in Abhängigkeit der Temperatur im Vergleich mit den Literaturwerten[12].

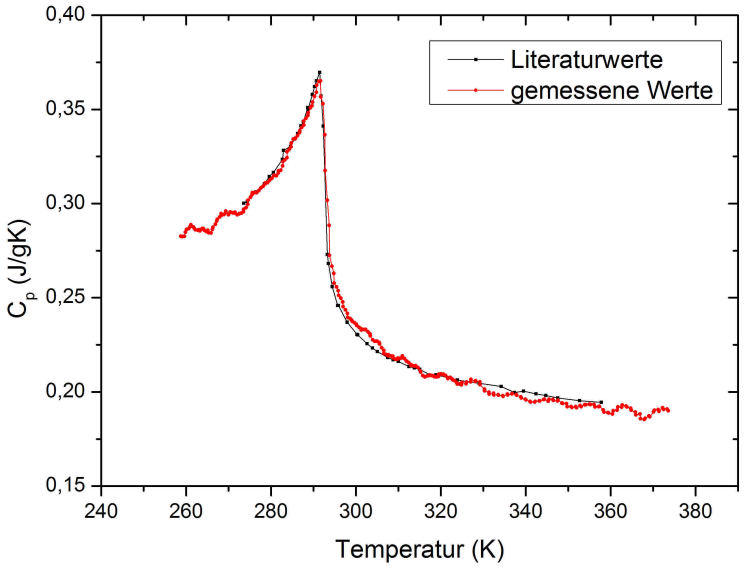


Abbildung 57: Vergleich der gemessenen spezifischen Wärmekapazität von Gadolinium 99,95 % im Vergleich mit Werten aus der Literatur.

Um den Temperaturbereich nach unten zu erweitern wurde das Messsystem mit kaltem gasförmigen Stickstoff abgekühlt. Die drei Kurven in Abb. 58 wurden jeweils bei unterschiedlichen Umgebungstemperaturen gemessen um die Temperaturdifferenz zwischen äußerem und innerem Wärmeschild nicht zu groß werden zu lassen, was neben einer großen Materialbelastung durch unterschiedliche Ausdehnungskoeffizienten auch zu Problemen bei der Regelung geführt hätte. Im unteren Temperaturbereich erkennt man einen Offset der Kurve, der durch die teilweise Ablösung eines Temperatursensors am Probenhalter verursacht wurde. Um weitere Probleme dieser Art zu vermeiden, wurden keine weiteren Messungen mit Stickstoff als Kühlmedium durchgeführt. Abb. 59 ist eine Darstellung der spezifischen Wärmekapazität von Gadolinium 99,95 % bei magnetischen Feldern von 0 bis 1 Tesla in 0,1 Tesla Schritten, 1 bis 2 Tesla in 0,2 Tesla Schritten und 2 bis 5 Tesla in 0,5 Tesla Schritten im Temperaturbereich von 0 °C bis 100 °C.

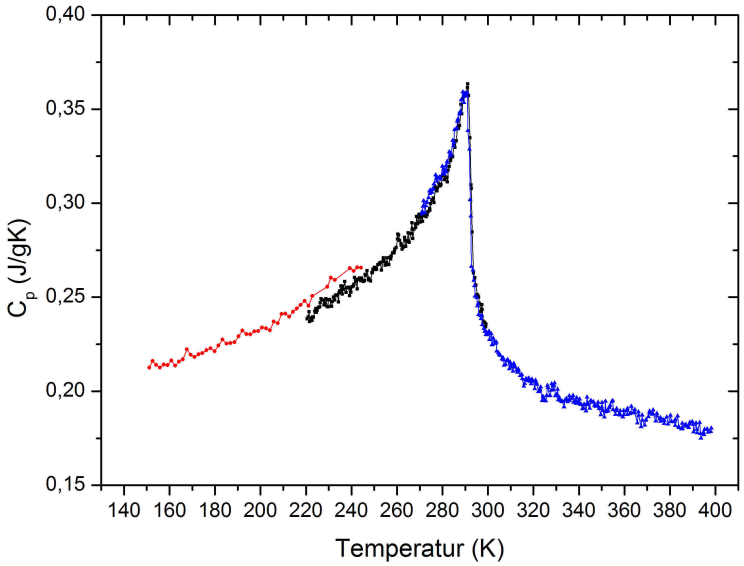


Abbildung 58: Spezifische Wärmekapazität von Gadolinium 99,95 % von 150 K bis 400 K.

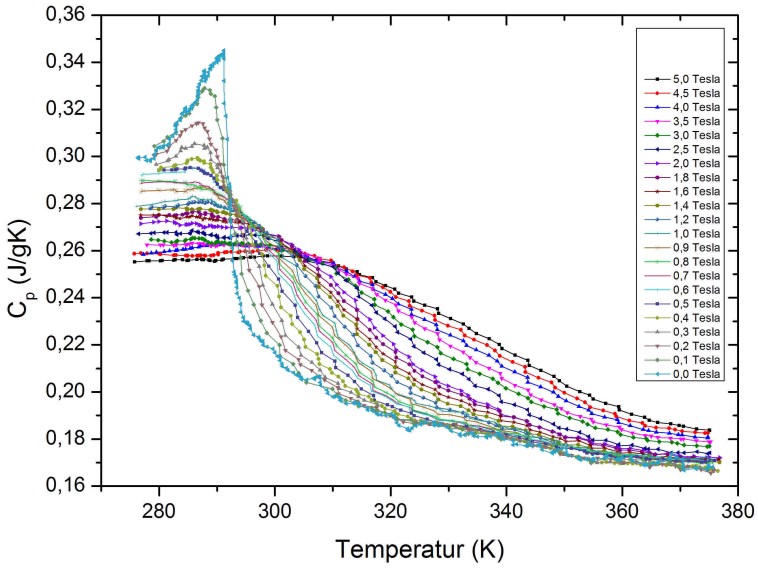


Abbildung 59: Spezifische Wärmekapazität von Gadolinium 99,95 % bei magnetischen Feldern von 0 bis 5 Tesla.

4.3.2 Gadolinium 99,5 %

Die Auswirkungen des Reinheitsgrades von Gadolinium sind in Abb. 60 zu sehen. Während die spezifische Wärmekapazität abseits von T_C von Gadolinium 99,5 % weitgehend vergleichbar mit der spezifischen Wärmekapazität von Gadolinium 99,95 % ist, ist bei der Curietemperatur eine deutliche Abrundung des Überganges erkennbar.

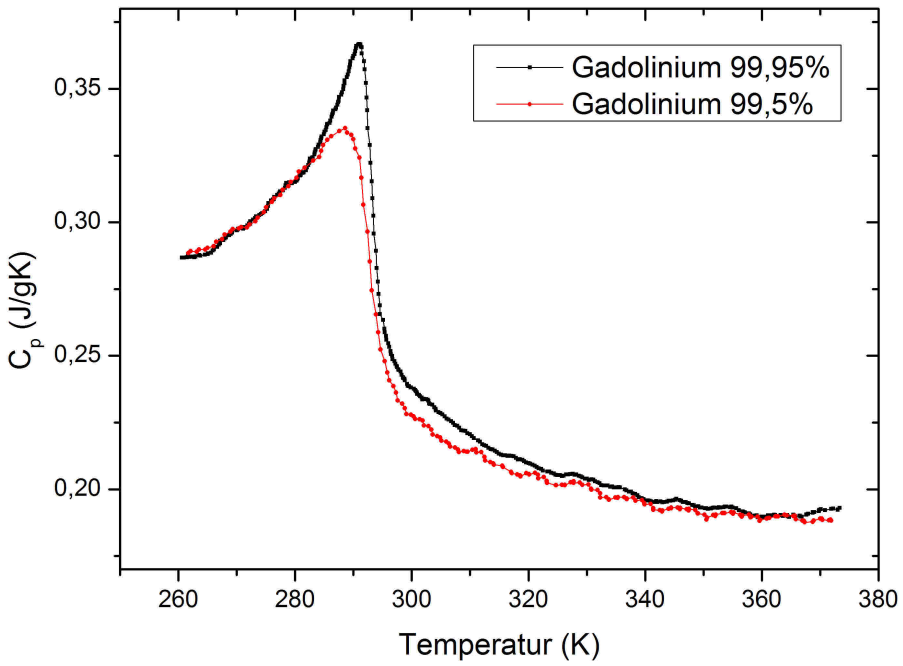


Abbildung 60: Vergleich der spezifischen Wärmekapazität von Gadolinium 99,95 % mit Gadolinium 99,5 % ohne magnetisches Feld.

4.3.3 Wärmebehandeltes Gadolinium 99,95 %

Um die Auswirkungen von möglichen inneren Materialspannungen auf die spezifische Wärmekapazität zu messen, wurde Gadolinium 99,95 % 5 Stunden auf einer Temperatur von 500 °C gehalten.

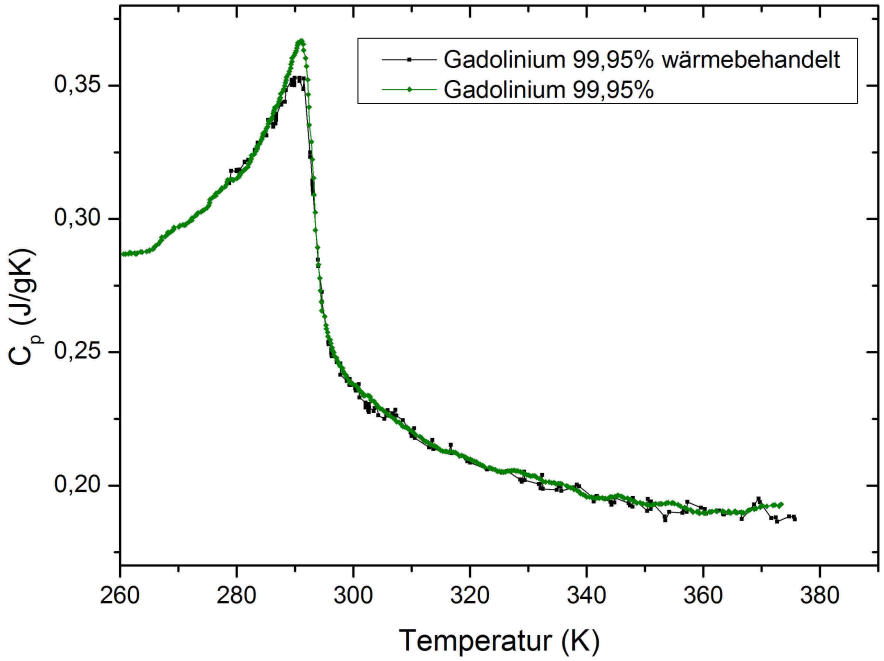


Abbildung 61: Vergleich der spezifischen Wärmekapazität von wärmebehandeltem (5 h bei 500 °C) Gadolinium 99,95 % mit Gadolinium 99,95 % ohne magnetisches Feld.

4.3.4 Nanokristallines Gadolinium 99,95 %

Um nanokristallines Gadolinium zu erzeugen, wurde Gadolinium 99,95 % bei einer Temperatur von 77 K und bei Raumtemperatur unter hohem Druck deformiert. Der Vergleich mit unbehandeltem Gadolinium 99,95 % zeigt eine deutliche Auswirkung auf die Wärmekapazität. Durch die Erwärmung beim Messvorgang wird die Nanostruktur zerstört, und die spezifische Wärmekapazität nähert sich der des unbehandelten Gadoliniums an.

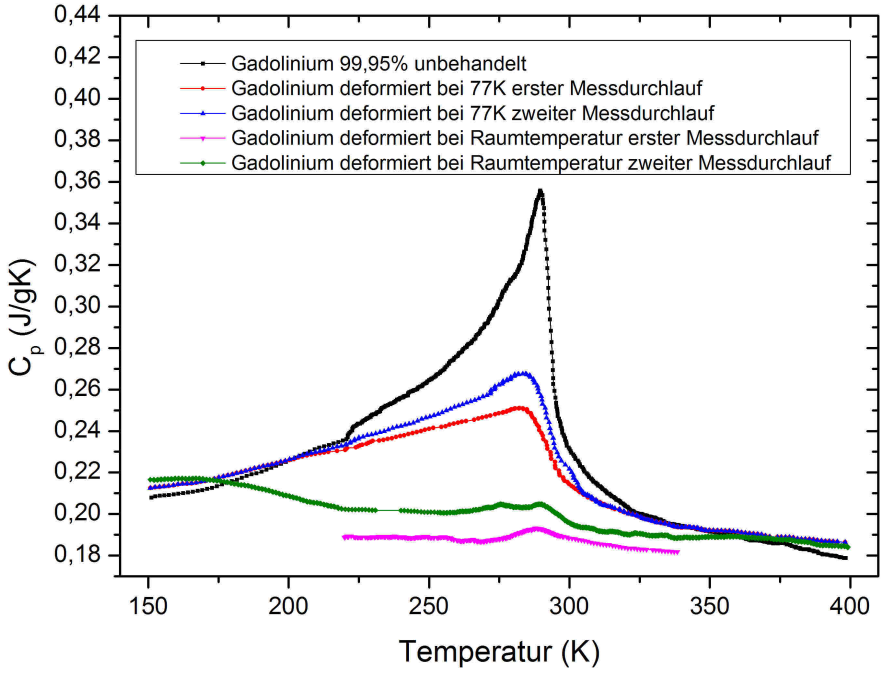


Abbildung 62: Spezifische Wärmekapazität von bei Raumtemperatur deformiertem Gadolinium 99,95 %, bei 77 K deformiertem Gadolinium 99,95 % und zum Vergleich die spezifische Wärmekapazität von undeformiertem Gadolinium 99,95 %.

4.3.5 La-Fe-Co-Si MPS-1041 Grade: 320/38 Tc: 46,8 °C

Die spezifische Wärmekapazität einer La-Fe-Co-Si Verbindung mit der Bezeichnung MPS-1041 Grade: 320/38 und einer Curietemperatur von 46,8 °C wurde ohne magnetischem Feld, bei 1 Tesla und bei 2 Tesla gemessen.

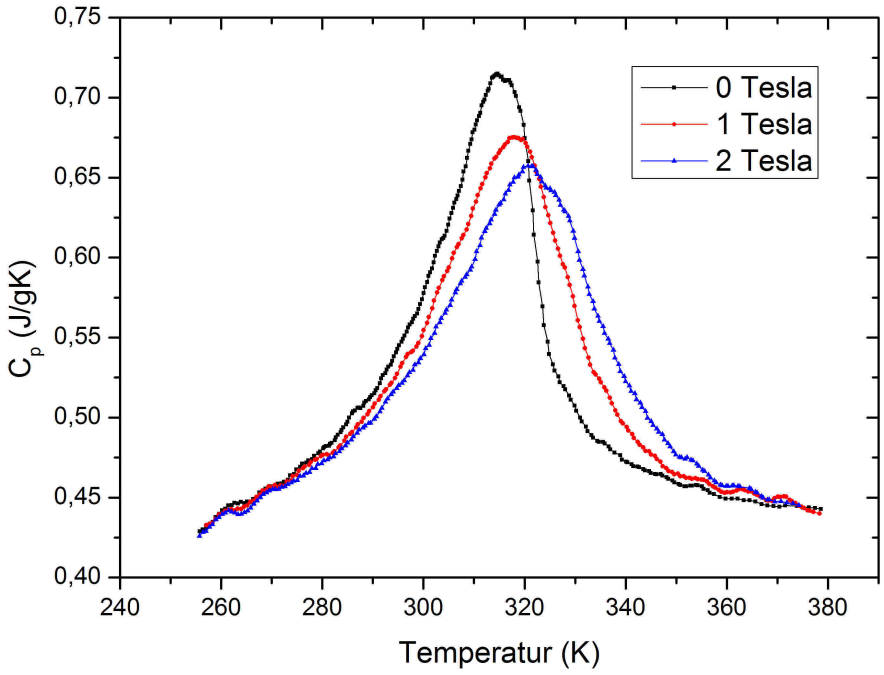


Abbildung 63: Spezifische Wärmekapazität von MPS1041 Grade: 320/38.

4.3.6 La-Fe-Co-Si MPS-1041 Grade: 304/43 Tc: 30,5 °C

Die spezifische Wärmekapazität einer La-Fe-Co-Si Verbindung mit der Bezeichnung MPS-1041 Grade: 304/43 und einer Curietemperatur von 30,5 °C wurde ohne magnetischem Feld, bei 1 Tesla und bei 2 Tesla gemessen.

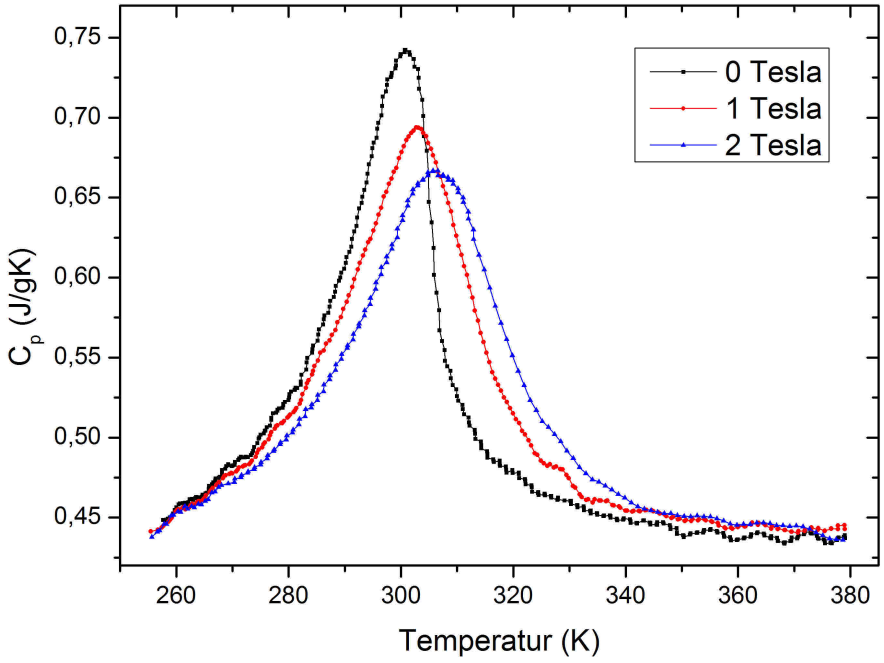


Abbildung 64: Spezifische Wärmekapazität von MPS1041 Grade: 304/43.

4.3.7 La-Fe-Si VZ0921-3A Grade: 350/77 Tc: 77 °C

Die spezifische Wärmekapazität einer La-Fe-Si Verbindung mit der Bezeichnung VZ0921-3A2 Grade: 350/77 und einer Curietemperatur von 77 °C wurde ohne magnetisches Feld gemessen. Diese Probe erwies sich als thermisch instabil, so wurde bei jedem Messdurchlauf eine höhere maximale spezifische Wärmekapazität bei sinkender Curietemperatur gemessen (Abb. 65). Dies deutet darauf hin, dass mit jedem Messvorgang Wasserstoff aus der Probe entweicht. Den ersten und letzten Messdurchlauf der gleichen Probe zeigt Abb. 66 mit erweitertem Temperaturbereich.

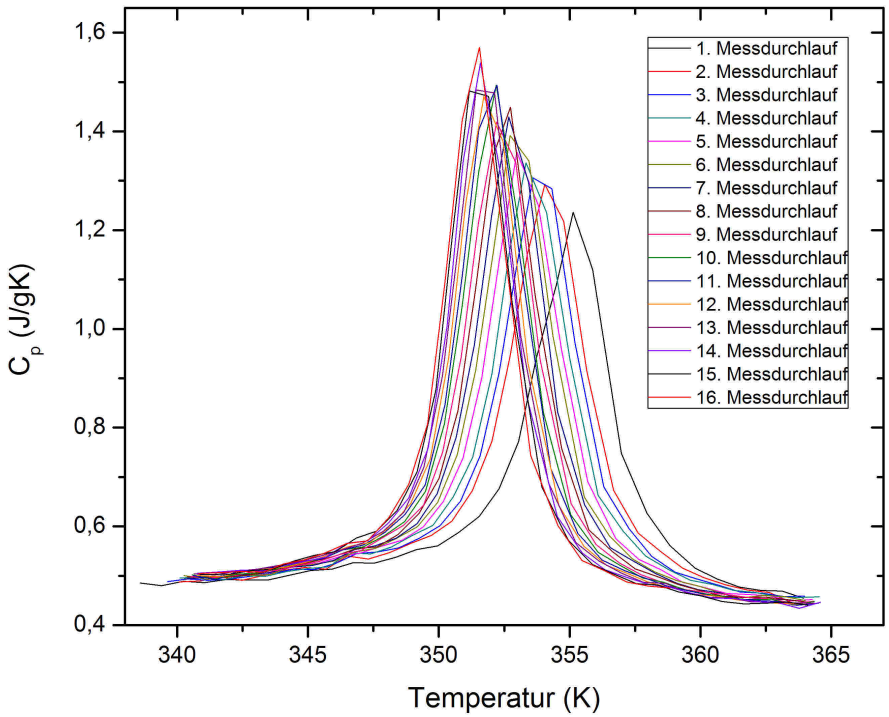


Abbildung 65: Spezifische Wärmekapazität von VZ0921-3A2 Grade: 350/77, gemessen mit 16 Messdurchläufen.

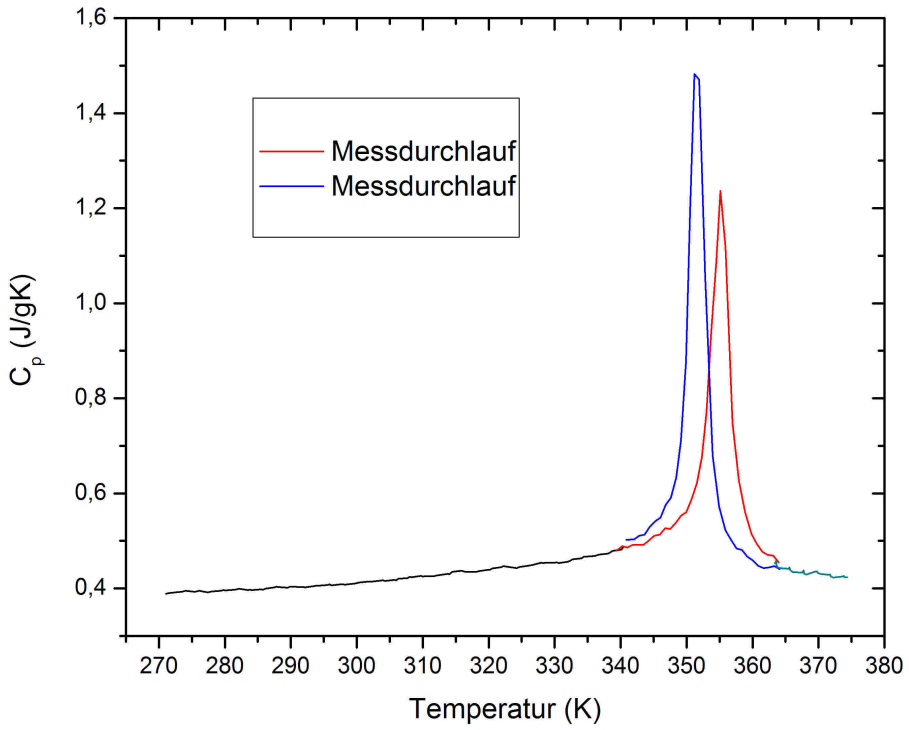


Abbildung 66: Spezifische Wärmekapazität von VZ0921-3A2 Grade: 350/77. Die rote Kurve ist der erste Messdurchlauf, während die blaue Kurve den sechzehnten Durchlauf zeigt .

4.3.8 La-Fe-Co-Si MPS-109X

Die spezifischen Wärmekapazitäten der drei La-Fe-Co-Si Verbindungen: MPS-1095 Grade: 308/42, MPS-1096 Grade: 330/35 und MPS-1097 Grade: 357/28 wurden ohne magnetisches Feld gemessen.

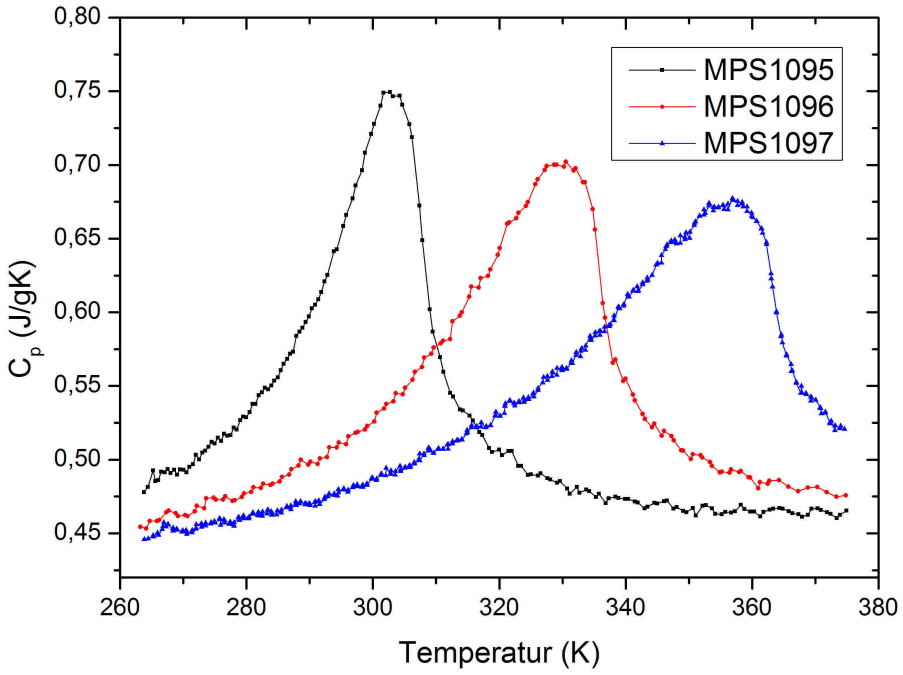


Abbildung 67: Spezifische Wärmekapazitäten ohne magnetisches Feld von MPS-1095 Grade: 308/42 Tc: 34,7 °C, MPS-1096 Grade: 330/35 Tc: 57,3 °C und MPS-1097 Grade: 357/28 Tc: 84,0 °C.

4.3.9 Kobalt II, III Oxid

Bei Kobalt II, III Oxid konnte bei der spezifischen Wärmekapazität bei unterschiedlichen Feldern kein Unterschied festgestellt werden. Die spezifische Wärmekapazität ohne magnetisches Feld unterscheidet sich innerhalb des zufälligen Fehlers nicht von der gemessenen spezifischen Wärmekapazität bei 5 Tesla. Diese Messung zeigt auch die Unabhängigkeit des leeren Messsystems vom magnetischen Feld.

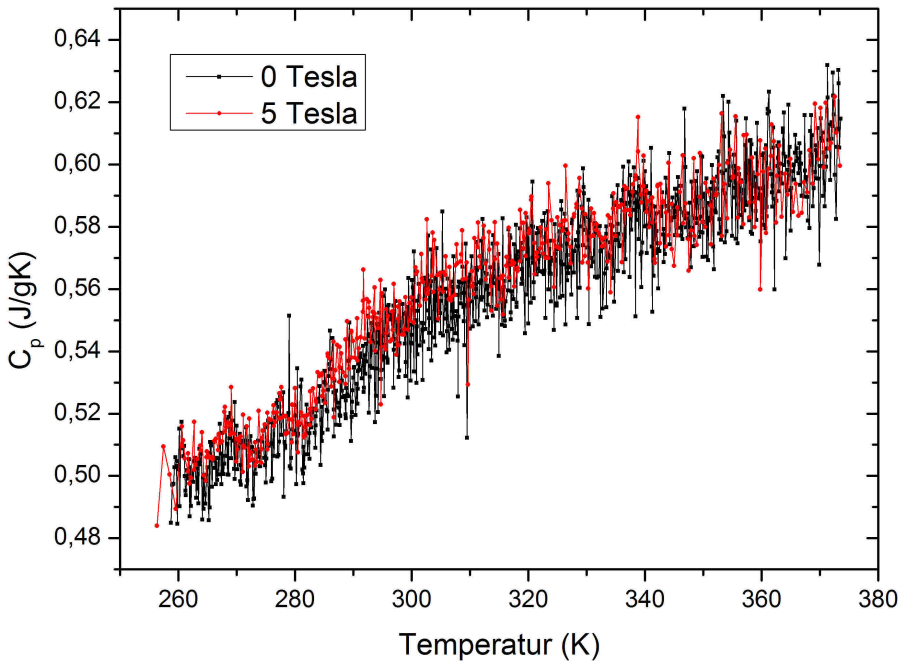


Abbildung 68: Wärmekapazitäten von Kobalt II, III Oxid bei einem magnetischen Feld von 0 und 5 Tesla.

4.4 Vergleich der Messungen der spezifischen Wärmekapazität mit der Flash-Methode und dem adiabatischen Kalorimeter

Die Messungen der spezifischen Wärmekapazität mit der Flash-Methode wurden mit dem System Flashline^{TM} 3000 durchgeführt. Die Proben waren Scheiben von 6 mm Durchmesser und einer Dicke von etwa 1,5 mm, während bei Messungen mit dem adiabatischen Kalorimeter die Proben quaderförmig und etwa 9 x 9 x 3 mm groß waren. Die Messpunkte wurden bei einer Temperatur von 0 °C bis 100 °C in 5 °C Schritten mit jeweils drei Durchgängen aufgenommen. Die Referenzprobe war Graphit. Bedingt durch den manuellen Vorgang des Graphitierens und das indirekte Messprinzips ist die Flash-Methode allgemein gesehen bei der Bestimmung der Wärmekapazität nicht sehr genau.

4.4.1 Gadolinium 99,95 %

Verglichen werden hier die Messungen der spezifischen Wärmekapazität ohne magnetisches Feld von Gadolinium 99,95 %, die die Flash Methode geliefert hat, mit Werten aus der Literatur[1]2 und den Werten aus Messungen des Kalorimeters.

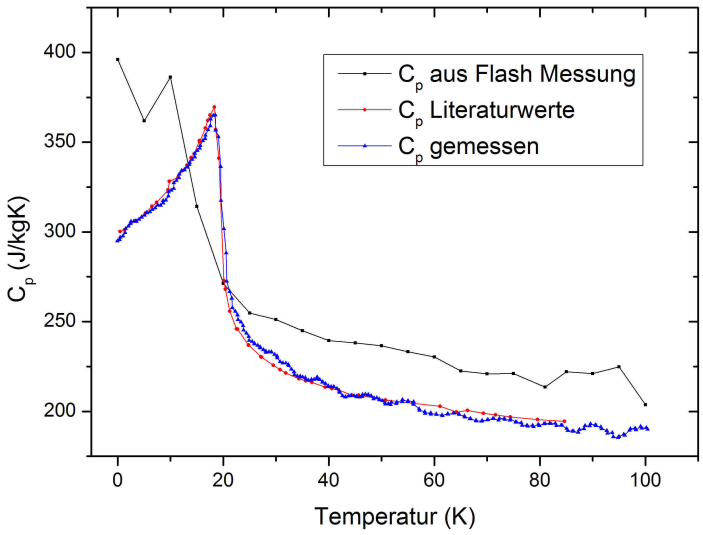


Abbildung 69: Gemessene spezifische Wärmekapazitäten von Gadolinium 99,95 %, mit der Flash-Methode und dem adiabatischem Kalorimeter mit einem Vergleich mit Werten aus der Literatur.

4.4.2 La-Fe-Co-Si MPS-1095, MPS-1096, MPS-1097

Verglichen werden die Messungen der spezifischen Wärmekapazität ohne magnetisches Feld von MPS-1095 Grade: 308/42, MPS-1096 Grade: 330/35 und MPS-1097 Grade: 357/28, die die Flash-Methode geliefert hat mit den gemessenen Werten des adiabatischen Kalorimeters.

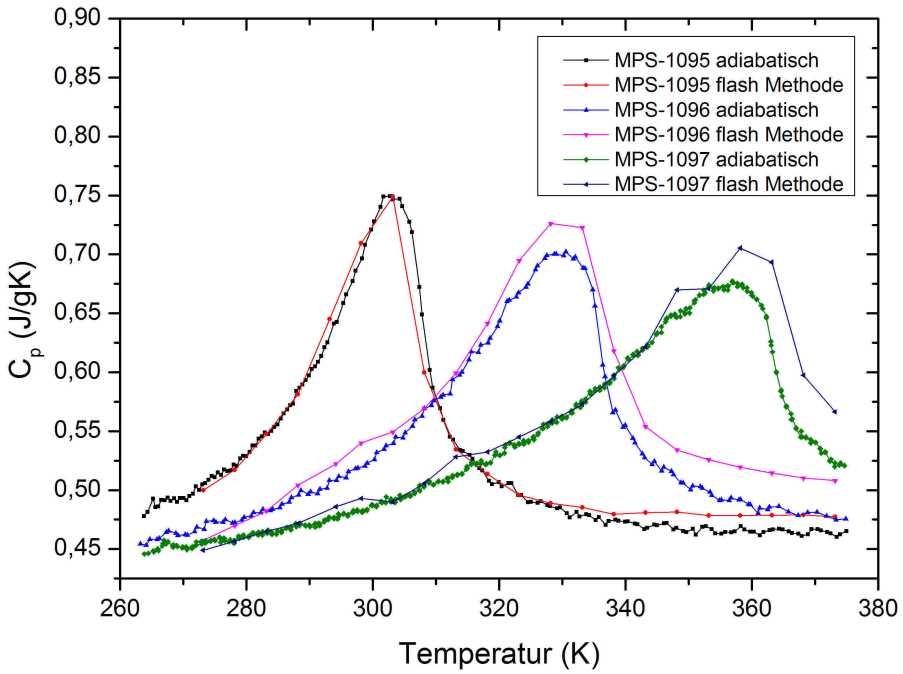


Abbildung 70: Gemessene Wärmekapazitäten von MPS-1095 Grade: 308/42, MPS-1096 Grade: 330/35 und MPS-1097 Grade: 357/28 mit der Flash-Methode und dem adiabatischen Kalorimeter.

5 Bestimmung der Änderung der magnetischen Entropie

5.0.3 Gadolinium 99,95 %

Die Änderung der magnetischen Entropie ΔS_m von Gadolinium 99,95 % wurde aus den bei unterschiedlichen magnetischen Feldern gemessenen Wärmekapazitäten mit dem Zusammenhang

$$-\Delta S_M(T)_{\Delta H} = \int_0^T \frac{C(T,H) - C(T,0)}{T} dT \tag{23}$$

berechnet.

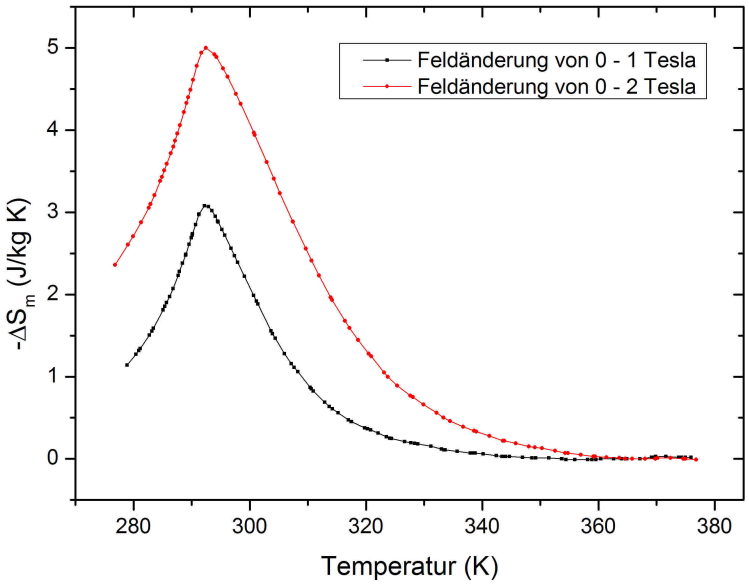


Abbildung 71: -ΔS_m von Gadolinium 99,95 % berechnet aus Wärmekapazitäten bei magnetischen Feldern von 1 Tesla und 2 Tesla.

Abb. 73 zeigt die Änderung der magnetischen Entropie ΔS_m von Gadolinium 99,95 %, die aus Messungen der Wärmekapazitäten berechnet wurde, und die ΔS_m Werte, die aus Magnetisierungsmessungen mit einem Standard PPMS der Firma Quantum Design stammen (Abb. 72). Mit dem Zuammenhang

$$\Delta S_M(T)_{\Delta H} = -\mu_0 \int_{H_A}^{H_E} (\frac{\delta M}{\delta T})_H dH \tag{24}$$

kann die Änderung der magnetischen Entropie ΔS_M berechnet werden.

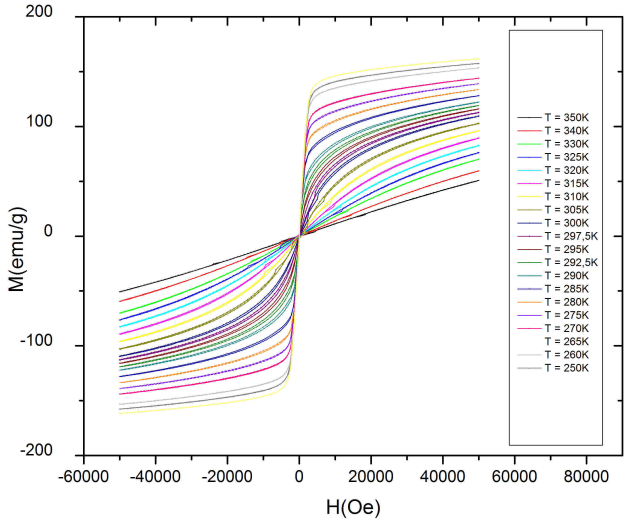


Abbildung 72: Die Magnetisierung von Gadolinium bei einem äußeren Feld von -50 kOe bis 50 kOe bei Temperaturen von 250 K bis 350 K in 10 K Schritten, wobei in der Umgebung von T_C in geringeren Abständen gemessen wurde.

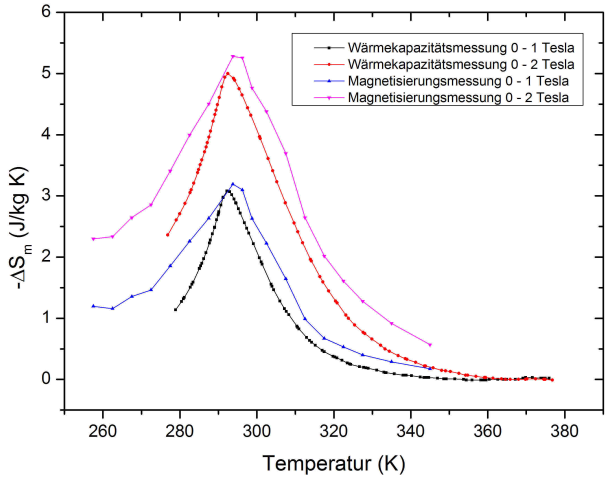


Abbildung 73: -ΔS_m von Gadolinium 99,95 %, berechnet aus Wärmekapazitäten bei magnetischen Feldern von 1 Tesla und 2 Tesla im Vergleich mit -ΔS_m, berechnet aus Magnetisierungsmessungen bei magnetischen Feldern von 1 Tesla und 2 Tesla.

5.0.4 La-Fe-Co-Si MPS-1041 Grade: 320/38 und Grade: 304/43

Abb. 74 zeigt die Änderung der magnetischen Entropie ΔS_m von den La-Fe-Co-Si Verbindungen MPS-1041 Grade: 320/38 und Grade: 304/43 berechnet aus Wärmekapazitäten bei einem magnetischen Feld von 1 Tesla im Vergleich mit -ΔS_m berechnet aus der Wärmekapazität von Gadolinium 99,95 % bei einem magnetischen Feld von 1 Tesla.

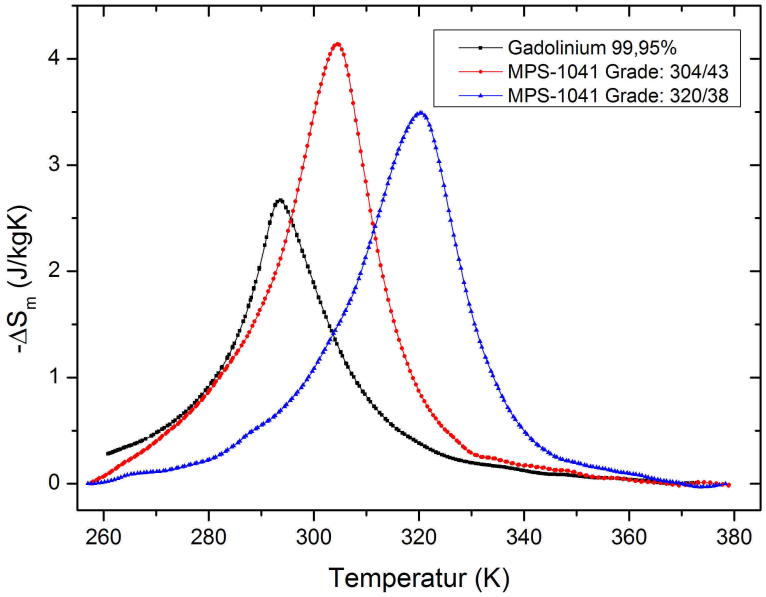


Abbildung 74: -ΔS_m von den La-Fe-Co-Si Verbindungen MPS-1041 Grade: 320/38 und Grade: 304/43, berechnet aus Wärmekapazitäten bei einem magnetischen Feld von 1 Tesla im Vergleich mit -ΔS_m, berechnet aus der Wärmekapazität von Gadolinium 99,95 % bei einem magnetischen Feld von 1 Tesla.

6 Bewertung des Messsystems

Das Messsystem wurde ursprünglich für die Messung der Wärmekapazität bei unterschiedlichen magnetischen Feldern konzipiert. Die Messung der adiabatischen Temperaturerhöhung war nur durch eine Kompensation der Energieaufnahme des Probenhalters möglich, es musste aber ein Teil der Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität der Proben vernachlässigt werden. Durch einen iterativen Messprozess wäre es möglich gewesen, die Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität voll zu berücksichtigen, gleichzeitig hätte sich aber auch ein unvermeidlicher Messfehler kumuliert. Die Lösung einer Messung in zwei Durchgängen ist somit als Kompromiss zu sehen. So entsteht ein systematischer Fehler, der kleinere Temperaturerhöhungen um etwa 10 % zu groß angibt. Bei größeren Temperaturänderungen sinkt dieser Wert. Allgemein stimmen die gemessenen Werte der adiabatischen Temperaturerhöhung bei Gadolinium mit den aus Werten der Literatur überein, wobei bei kleineren Feldänderungen der gemessene Wert tendenziell zu hoch erscheint.
Die Messgenauigkeit des Systems steigt prinzipiell mit der Wärmekapazität und der Wärmeleitfähigkeit der Probe. Die Reproduzierbarkeit der einzelnen Messkurven lag bei etwa 1 % mit einer absoluten Genauigkeit von etwa 2 - 3 %, bei der Messung der spezifischen Wärmekapazität von optimalen Proben. Da das ursprünglich geplante einstellbare Wärmeschild aus Peltierelementen nicht realisiert werden konnte, lagen für die Parameter der thermischen PID-Regelung des inneren Schildes temperaturabhängig stark unterschiedliche Rahmenbedingungen vor. So beträgt bei Beginn eines Messdurchlaufes der Temperaturunterschied zwischen innerem und äußerem Schild etwa 5 °C und am Ende etwa 125 °C. Daher sinkt die thermische Homogenität des inneren Wärmeschildes mit der Temperatur, was bedeutet, dass die absolute Genauigkeit mit der Temperatur sinkt. Eine Verbesserung wäre der Einbau eines mittleren Wärmeschildes gewesen, das, gleich aufgebaut wie das innere, die Umgebungstemperatur des inneren Wärmeschildes auf eine bestimmte Temperatur regeln kann.
Wie der Vergleich in Kapitel 4 zeigt, sind die gemessenen Werte der spezifischen Wärmekapazität viel besser als jene, die mit der Flash-Methode gemessen worden sind, was zu einem Teil an den hohen Anforderungen liegt, die das Flashline^{TM} 3000 an die Proben stellt.

7 CAD Konstruktionszeichnungen

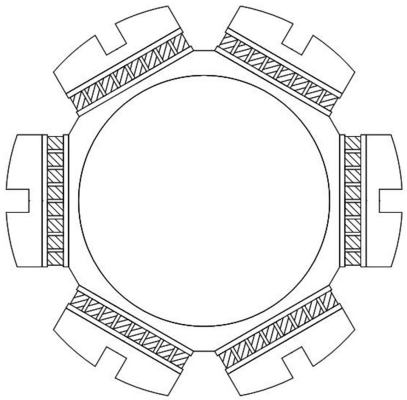


Abbildung 75: Axiale Ansicht des äußeren Wärmeschildes mit dem hexagonalen Innenteil und den darauf angebrachten Peltierelementen.

7.1 Konstruktionszeichnungen der Messzelle

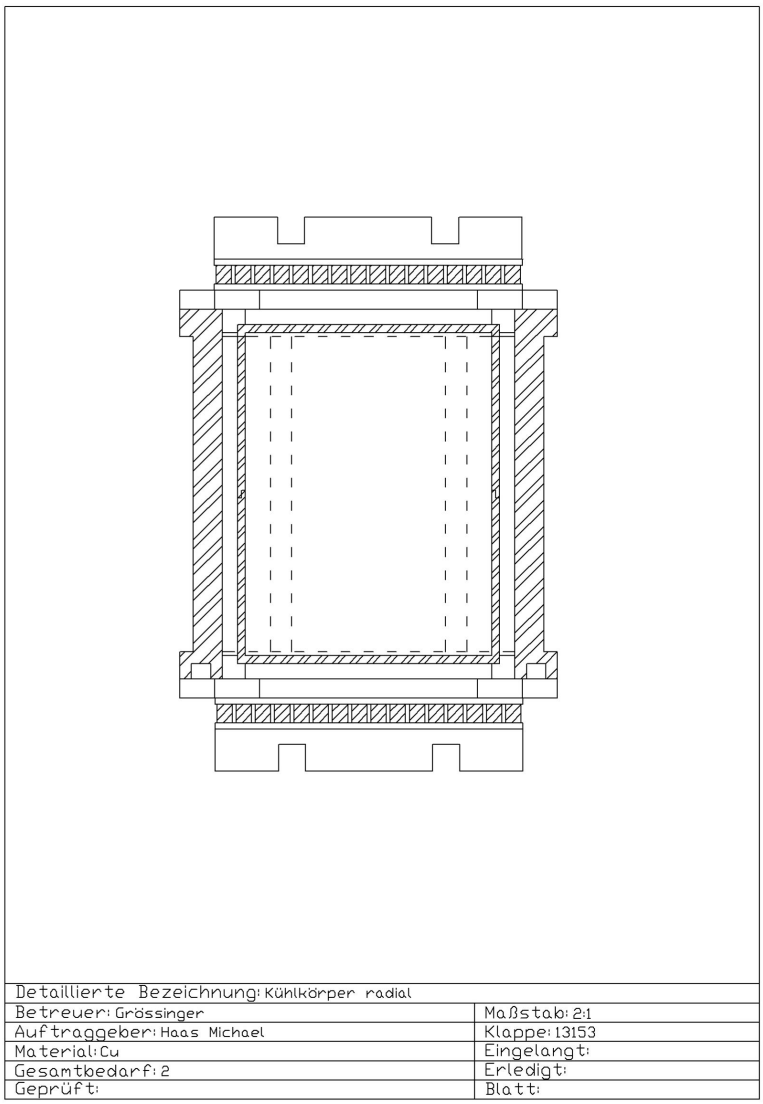
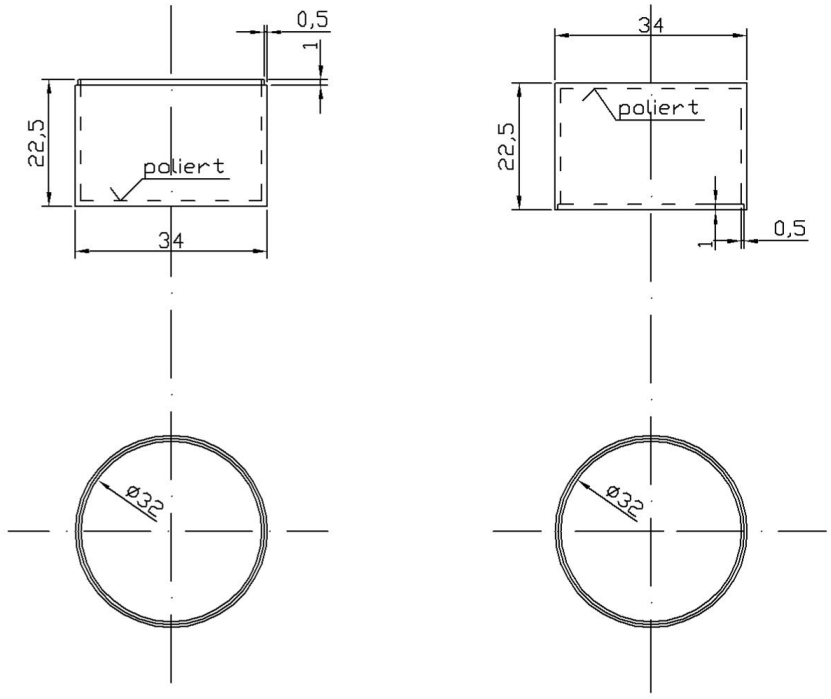
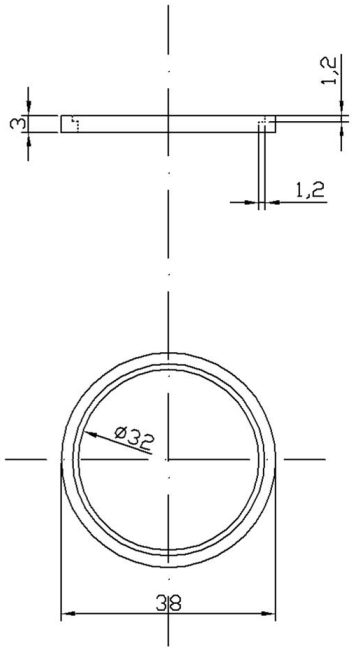


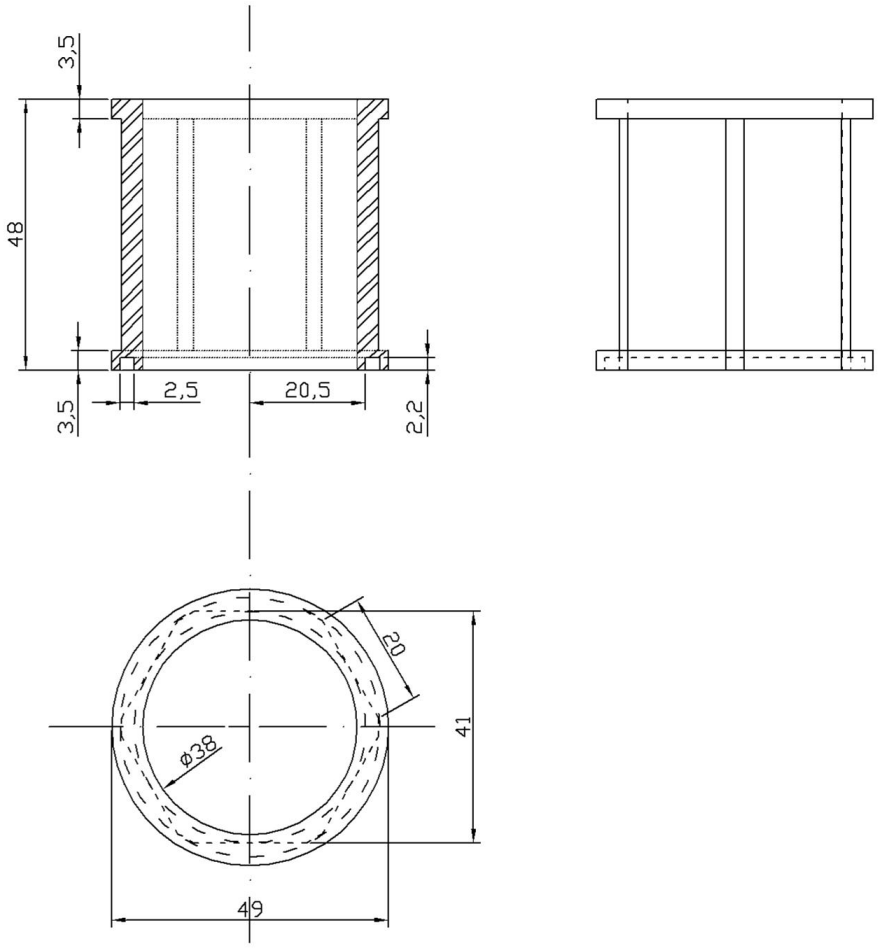
Abbildung 76: Seitenansicht des äußeren und des inneren Wärmeschildes.



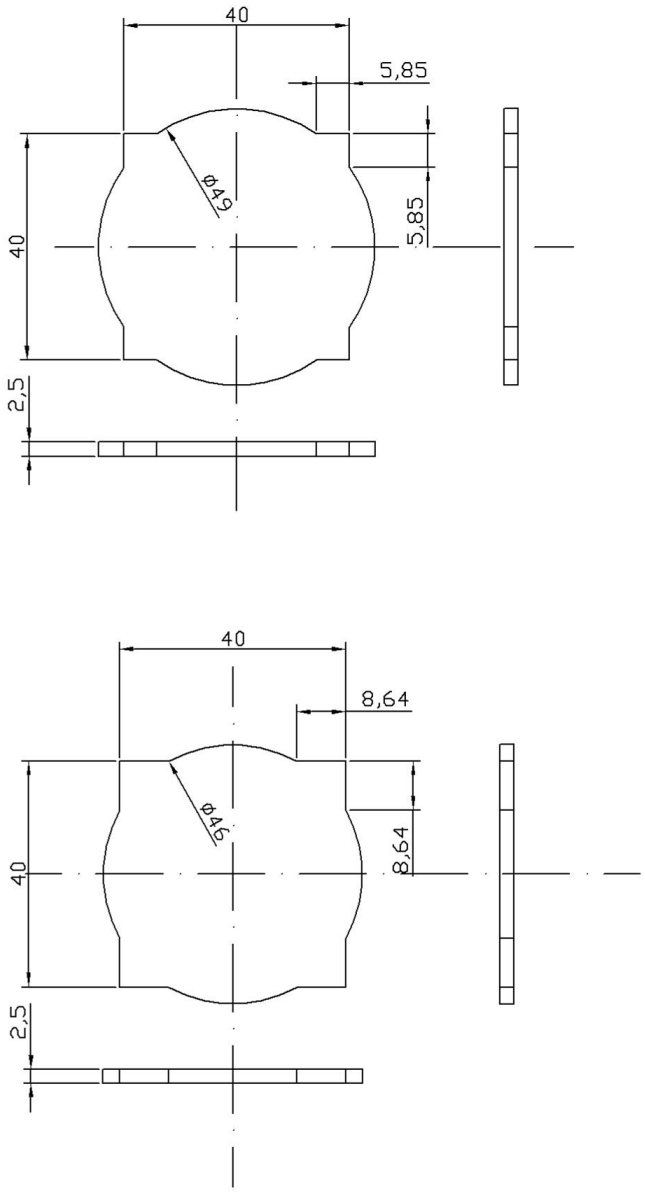
Detaillierte Bezeichnung: inneres Wärmeschild	
Betreuer: Grössinger	Maßstab: 1:1
Auftraggeber: Haas Michael	Klappe: 13153
Material: Cu	Eingelangt:
Gesamtbedarf: 1	Erledigt:
Geprüft:	Blatt:



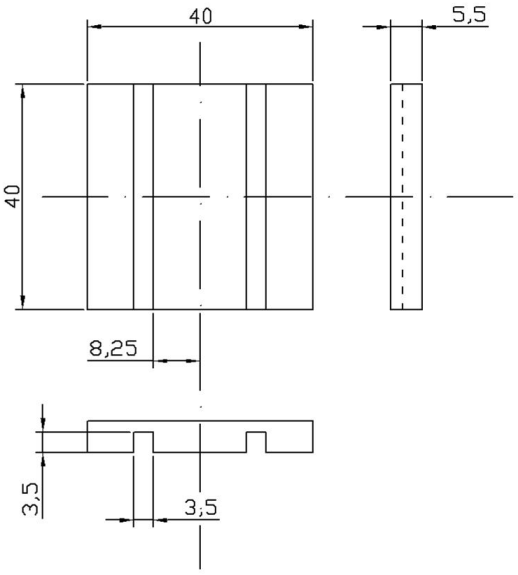
Detaillierte Bezeichnung: Distanzring	
Betreuer: Grössinger	Maßstab: 1:1
Auftraggeber: Haas Michael	Klappe: 13153
Material: PVC	Eingelangt:
Gesamtbedarf: 1	Erledigt:
Geprüft:	Blatt:



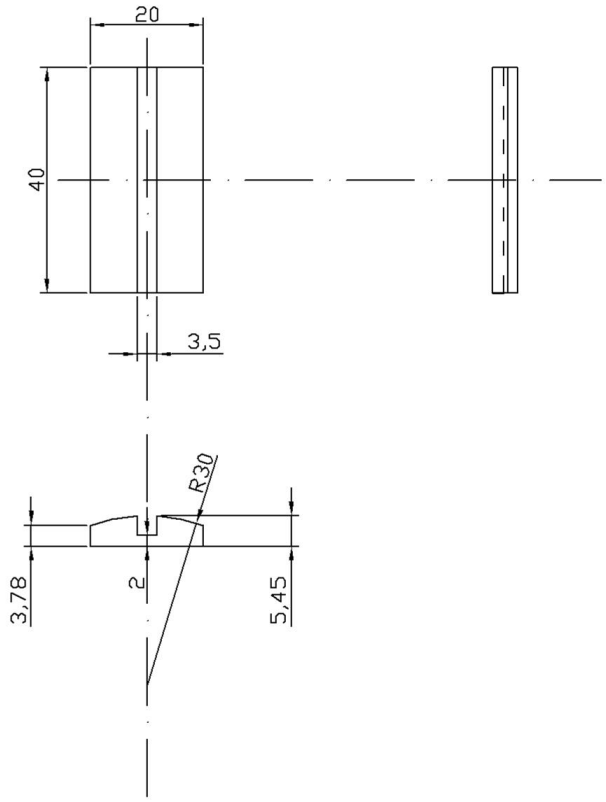
Detaillierte Bezeichnung: Äusseres Wärmeschild	
Betreuer: Grössinger	Maßstab: 1:1
Auftraggeber: Haas Michael	Klappe: 13153
Material: Cu	Eingelangt:
Gesamtbedarf: 1	Erledigt:
Geprüft:	Blatt:



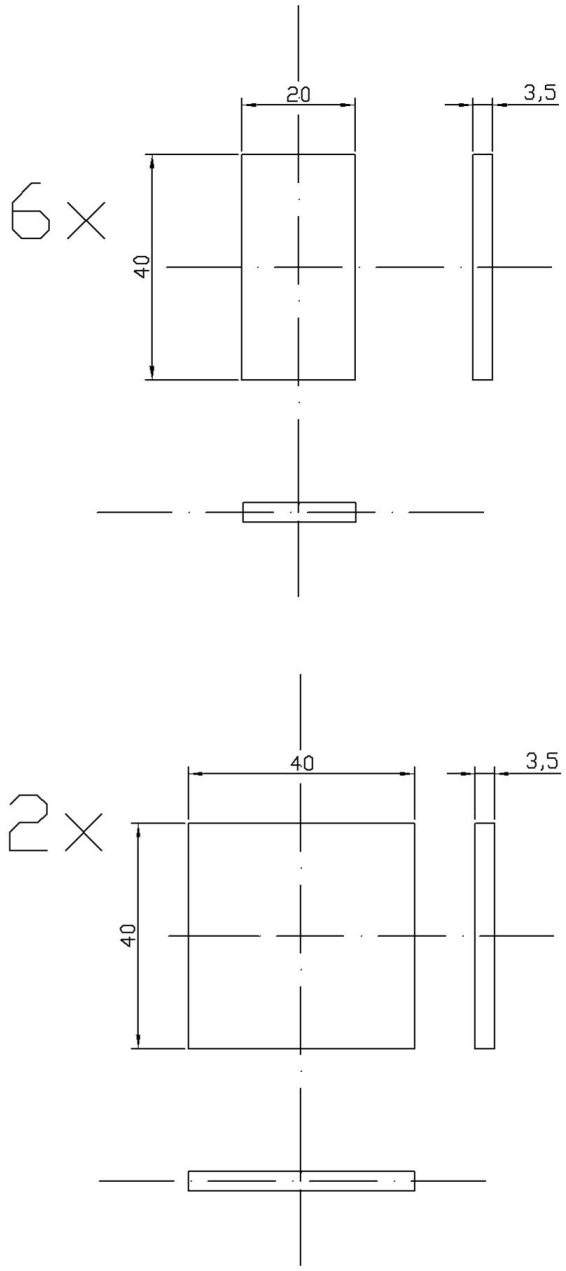
Detaillierte Bezeichnung: obere und untere Abdeckung	
Betreuer: Grössinger	Maßstab: 1:1
Auftraggeber: Haas Michael	Klappe: 13153
Material: Cu	Eingelangt:
Gesamtbedarf: 1	Erledigt:
Geprüft:	Blatt:



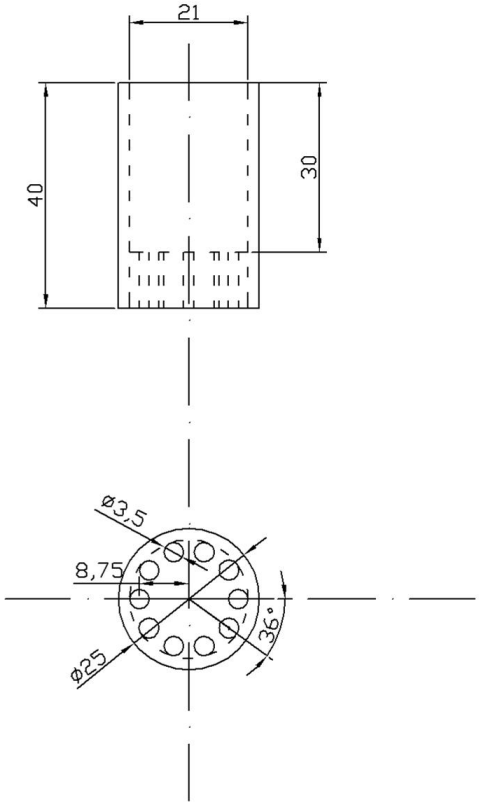
Detaillierte Bezeichnung: Kühlkörper radial	
Betreuer: Grössinger	Maßstab: 1:1
Auftraggeber: Haas Michael	Klappe: 13153
Material: Cu	Eingelangt:
Gesamtbedarf: 2	Erledigt:
Geprüft:	Blatt:



Detaillierte Bezeichnung: Kühlkörper axial	
Betreuer: Grössinger	Maßstab: 1:1
Auftraggeber: Haas Michael	Klappe: 13153
Material: Cu	Eingelangt:
Gesamtbedarf: 6	Erledigt:
Geprüft:	Blatt:



Detaillierte Bezeichnung: Distanzstücke	
Betreuer: Grössinger	Maßstab: 1:1
Auftraggeber: Haas Michael	Klappe: 13153
Material: Cu	Eingelangt:
Gesamtbedarf: 1	Erledigt:
Geprüft:	Blatt:



Detaillierte Bezeichnung: Zusammenführung Kühlleitungen	
Betreuer: Grössinger	Maßstab: 1:1
Auftraggeber: Haas Michael	Klappe: 13153
Material: Cu	Eingelangt:
Gesamtbedarf: 2	Erledigt:
Geprüft:	Blatt:

7.2 Wärmeschild für den Elektromagneten

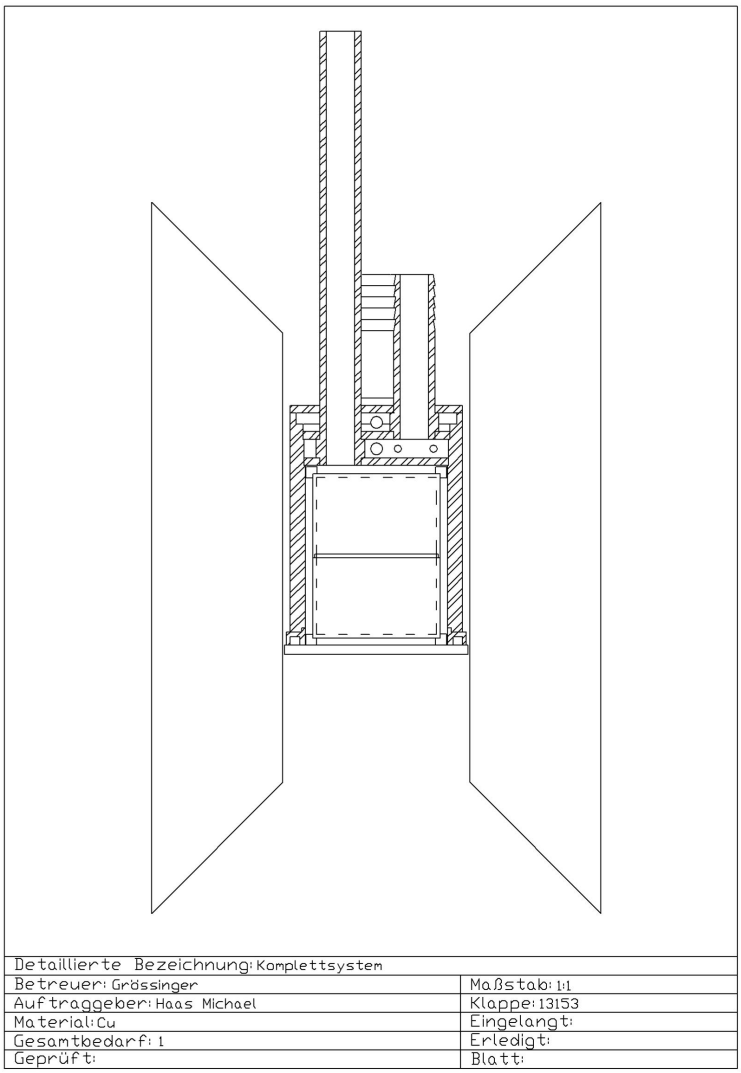
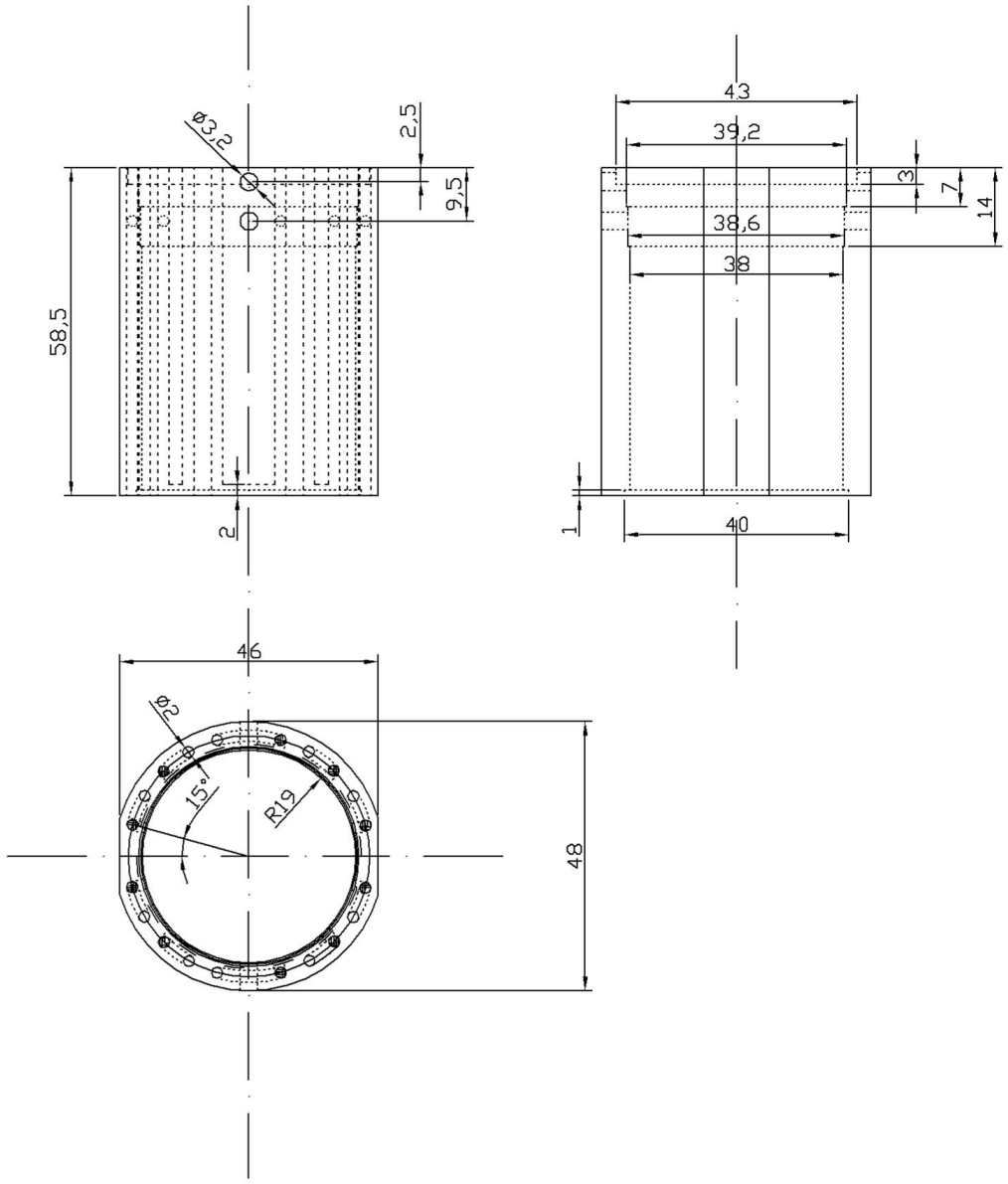
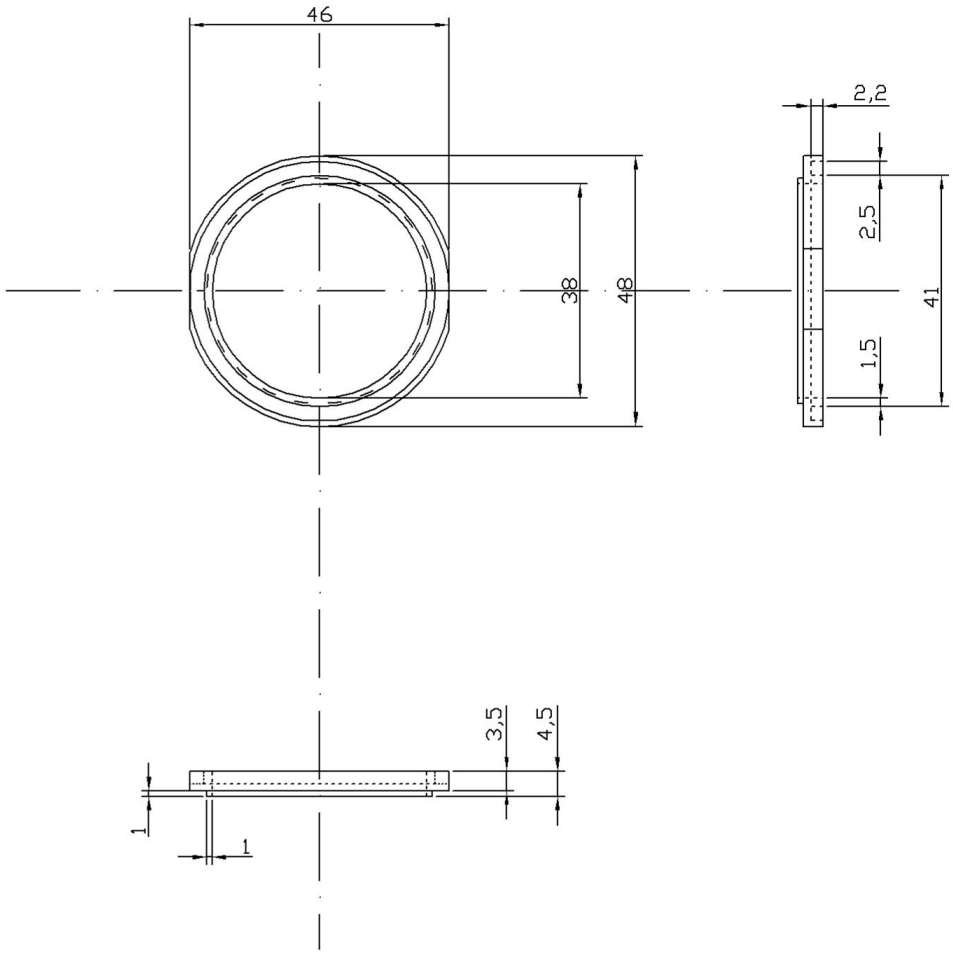


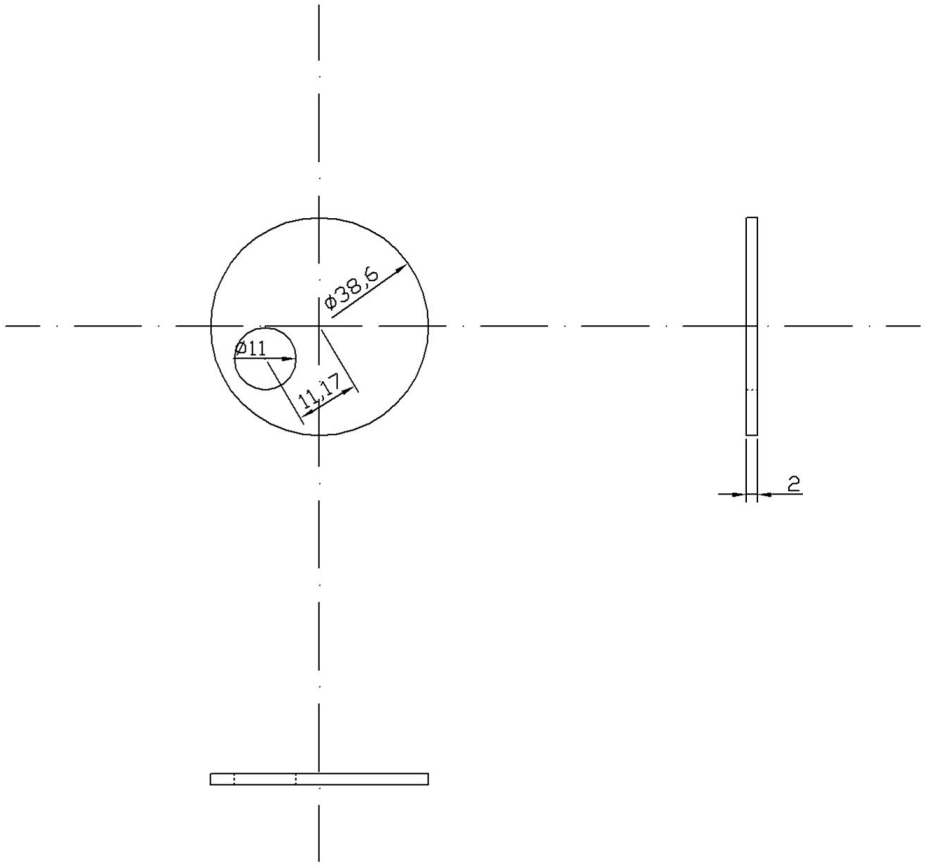
Abbildung 77: Seitenansicht des äußeren und des inneren Wärmeschildes eingeschlossen zwischen den Polen des Elektromagneten.



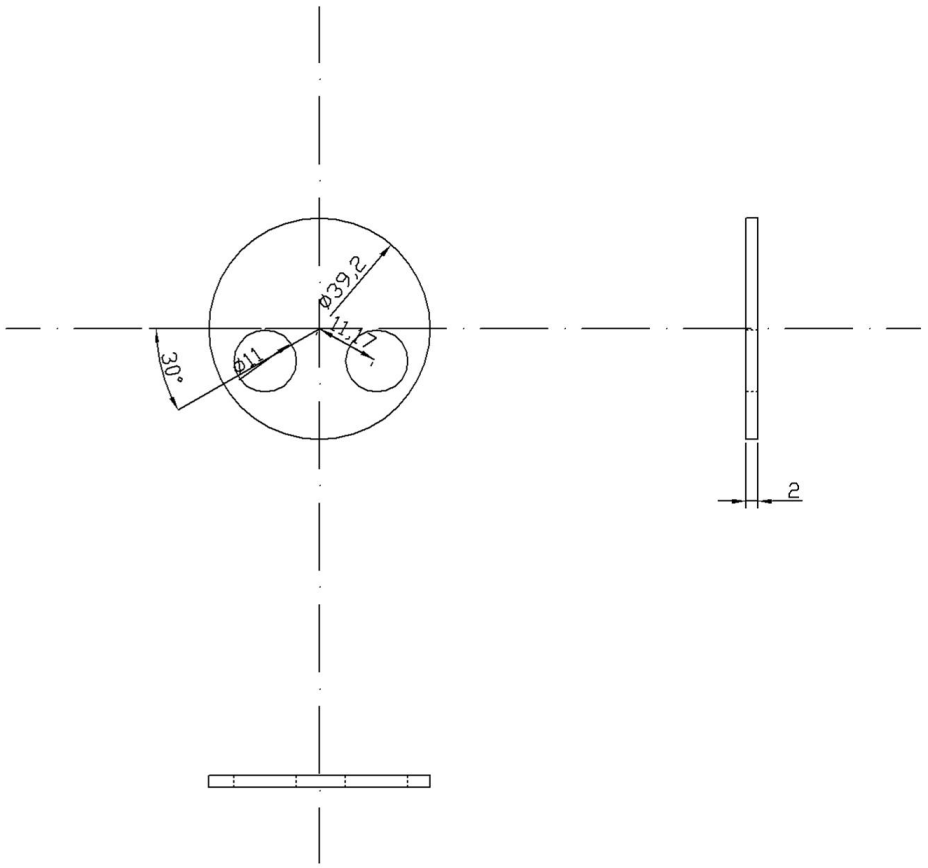
Detaillierte Bezeichnung: Wärmeschild	
Betreuer: Grössinger	Maßstab: 1:1
Auftraggeber: Haas Michael	Klappe: 13153
Material: Cu	Eingelangt:
Gesamtbedarf: 1	Erledigt:
Geprüft:	Blatt:



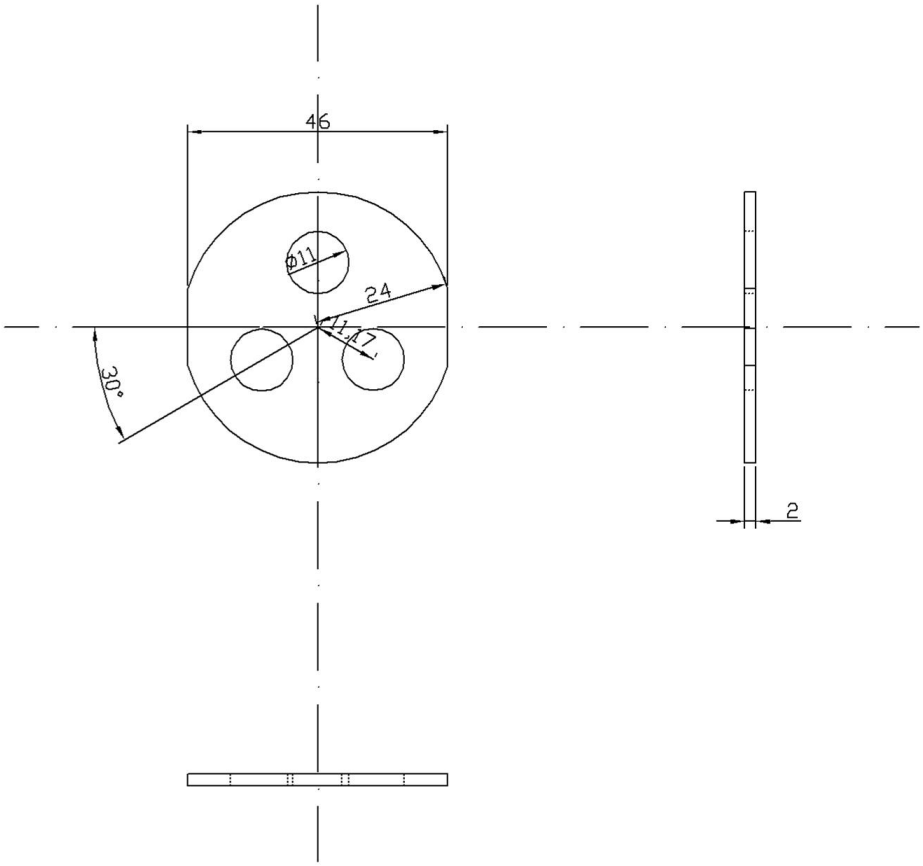
Detaillierte Bezeichnung: Abschlussring	
Betreuer: Grössinger	Maßstab: 1:1
Auftraggeber: Haas Michael	Klappe: 13153
Material: Cu	Eingelangt:
Gesamtbedarf: 1	Erledigt:
Geprüft:	Blatt:



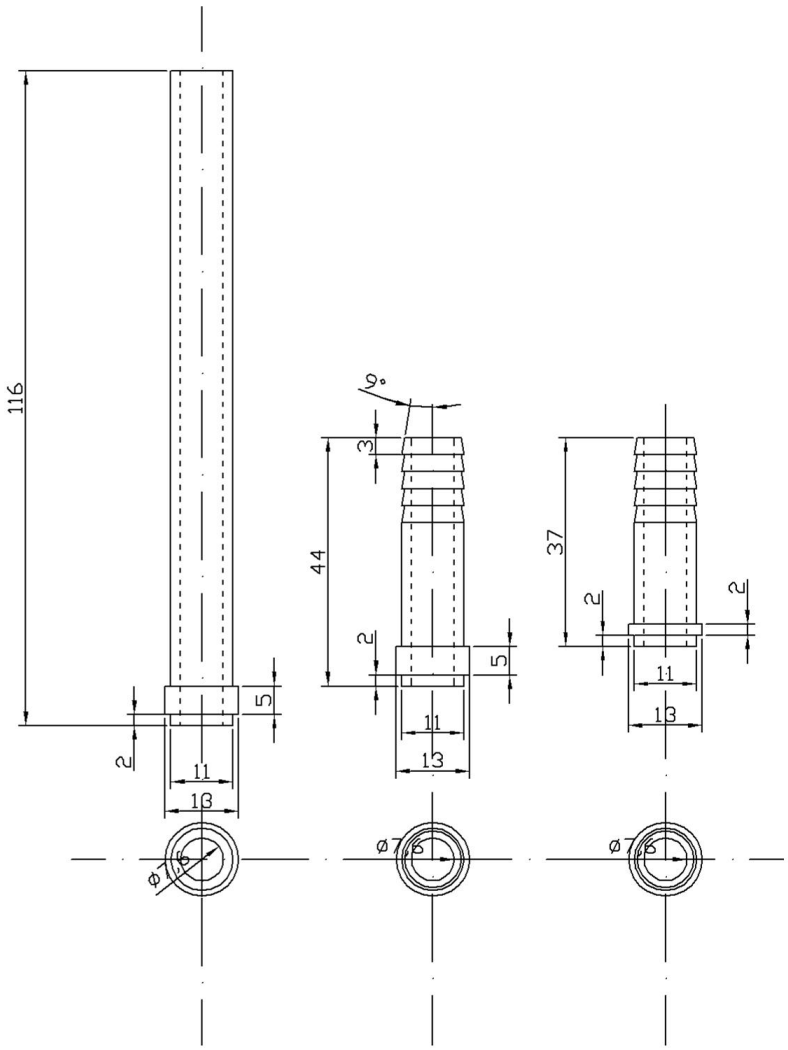
Detaillierte Bezeichnung: Innerer Deckel	
Betreuer: Grössinger	Maßstab: 1:1
Auftraggeber: Haas Michael	Klappe: 13153
Material: Cu	Eingelangt:
Gesamtbedarf: 1	Erledigt:
Geprüft:	Blatt:



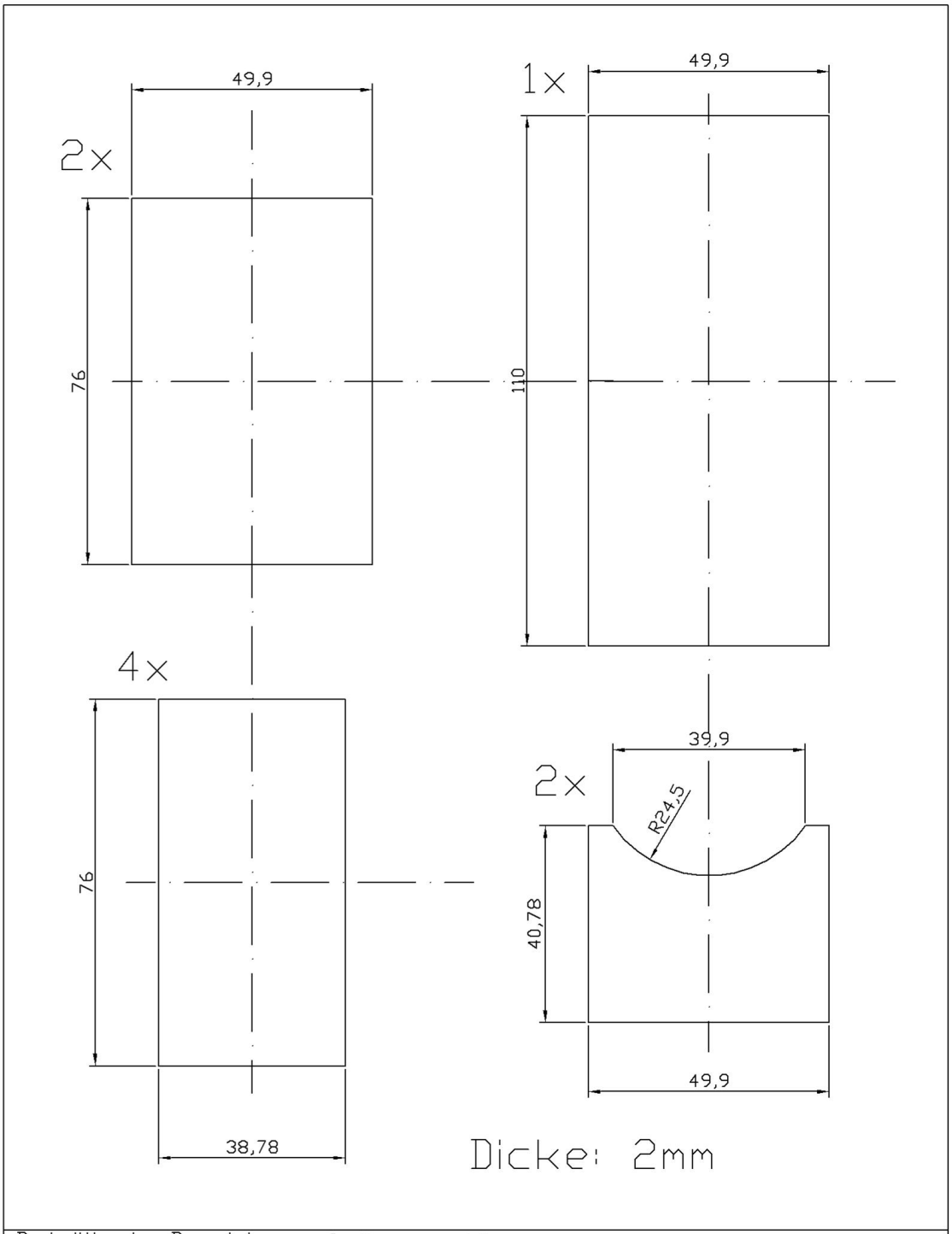
Detaillierte Bezeichnung: Mittlerer Deckel	
Betreuer: Grössinger	Maßstab: 1:1
Auftraggeber: Haas Michael	Klappe: 13153
Material: Cu	Eingelangt:
Gesamtbedarf: 1	Erledigt:
Geprüft:	Blatt:



Detaillierte Bezeichnung: Äußerer Deckel	
Betreuer: Grössinger	Maßstab: 1:1
Auftraggeber: Haas Michael	Klappe: 13153
Material: Cu	Eingelangt:
Gesamtbedarf: 1	Erledigt:
Geprüft:	Blatt:



Detaillierte Bezeichnung: Anschlüsse	
Betreuer: Grössinger	Maßstab: 1:1
Auftraggeber: Haas Michael	Klappe: 13153
Material: Cu	Eingelangt:
Gesamtbedarf: 1	Erledigt:
Geprüft:	Blatt:



Detaillierte Bezeichnung: Isolierungsgehäuse	
Betreuer: Grössinger	Maßstab: 1:1
Auftraggeber: Haas Michael	Klappe: 13153
Material: Aluminium od. PVC o.ä.	Eingelangt:
Gesamtbedarf: 1	Erledigt:
Geprüft:	Blatt:

Literatur

[1][Zimm C, Jastrab A, Sternberg A, Pecharsky V and Gescheidner K Jr 1998 $Adv.Cryog.Eng.$ 43 1759-66]

[2][V. I. Zverev, A.M. Tishin and M. D. Kuzmin, J. Appl. Phys. 107, 043907 (2010)]

[3][Ekkes Brück,"Developments in magnetocaloric refrigeration", J. Phys. D: Appl. Phys. 38 (2005).]

[4][A.R. Dinesen,"Magnetocaloric and magnetoresistive properties of $La_{0.67}Ca_{0.33-x}Sr_xMnO_3$", Riso National Laboratory, Roskilde Denmark (2004).]

[5][J.Fidler,"Skriptum Physikalische Messtechnik", TU Wien, Wien (2012).]

[6][F.Lammer,"Aufbau eines computergestützten Magnetometers zur Aufnahme der charakteristischen Kenngrößen hartmagnetischer Stoffe", Diplomarbeit, TU Wien, Institut für Experimentalphysik, Wien (1993).]

[7][Douglas L. Martin,""Tray" taype calorimeter for the 15-300 K temperature range: Copper as a specific heat standard in this range", in Rev. Sci. Instrum., Vol. 58, No. 4, (1987).]

[8][J.A. Koski,"Improved Data Reduction Methods for Laser Pulse Diffusivity Determination with the Use of Minicomputers", in Proc. Eighth Symp. Thermopysical Prop., Vol II, J.V. Sengers, Ed, Amer. Soc. Mech. Eng., New York (1981).]

[9][S.Y. Dankov, A.M. Tishin, V.K. Pecharsky, K.A. Gscheidner Jr., Phys. Rev. 57 (1998) 3478]

[10][Y.I. Spichkin, et al., J. Magn. Magn. Mater. (2007)]

[11][V. I. Zverev, A.M. Tishin and M. D. Kuzmin, J. Appl. Phys. 107, 043907 (2010)]

[12][Ared Cezairliyan,"Specific heat of solids", Hemisphere Publishing Corp.,Washington (1988).]