

## MASTER

**Ontwerp en bouw van een opstelling voor het meten van susceptibiliteiten in een groot temperatuurgebied : metingen aan  $\text{CuSo}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$**

Arts, H.

*Award date:*  
1972

[Link to publication](#)

### **Disclaimer**

This document contains a student thesis (bachelor's or master's), as authored by a student at Eindhoven University of Technology. Student theses are made available in the TU/e repository upon obtaining the required degree. The grade received is not published on the document as presented in the repository. The required complexity or quality of research of student theses may vary by program, and the required minimum study period may vary in duration.

### **General rights**

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain

Ontwerp en bouw van een opstelling voor het meten  
van susceptibiliteiten in een groot temperatuurgebied.

Metingen aan  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

mei 1972

Verslag van het afstudeerwerk van  
H.Arts verricht in de onderwerpgroep  
Fysische Onderzoeksmethodieken van de  
voorlopige vakgroep Vaste Stof, voor-  
heen sectie Fysische Analysemethoden.

Afstudeerhoogleraar:

Prof.dr.P.van der Leeden.

Woorden van dank zou ik willen richten tot:

Dhr. van der Steen voor hulp op alle gebieden en de prettige samenwerking.

M. Wijnakker en J. van Bree voor het nuttige stagewerk.

De afdelingswerkplaats van de Afdeling Technische Natuurkunde en de glasblazer voor de hulp bij de constructie van de opstelling.

Mej. Gruyters voor de hulp bij het tekenwerk.

Mej. Hendrix voor het typewerk.

Inhoud:	blz.
Inleiding.	1
Meetmethode.	2
Analyse van het magnetisch veld ter plaatse van de meetkoppen.	4
De spoel voor metingen bij lage temperaturen.	5
Dimensionering van de spoel.	7
Bouw van de opstelling.	11
Metingen bij lage temperaturen.	12
Uitbreiding naar temperaturen hoger dan kamertem- peratuur.	14
Metingen en resultaten.	16
Conclusies.	19
Literatuur.	
Symbolen.	
Appendix.	

## I Inleiding

Sedert enige tijd wordt er in de onderwerpgroep Fysische Meetmethoden onderzoek verricht naar een meetmethode voor het meten van magnetische susceptibiliteiten. Dhr. Weyts heeft een meetmethode ontwikkeld die berust op het meten van zeer kleine magnetische velden.

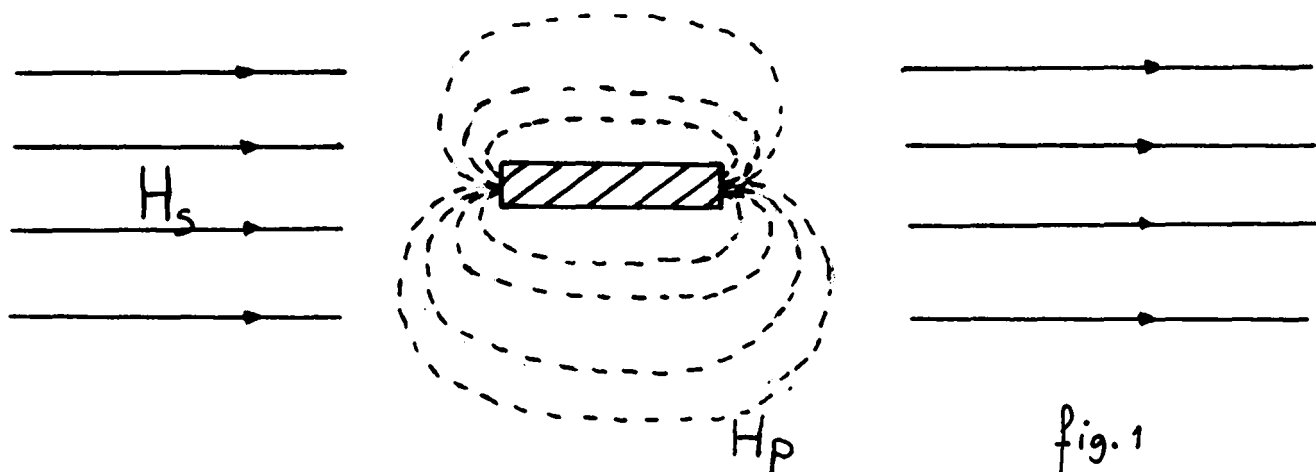


fig. 1

Een preparaat van de stof waarvan we de susceptibiliteit willen meten wordt in een spoel gebracht. Door deze spoel wordt een gelijkstroom gestuurd die een in de tijd konstant magnetisch veld in de spoel ten gevolge heeft. Ten gevolge van dit veld wordt het preparaat zelf gemagnetiseerd en veroorzaakt daardoor een magnetisch veld. De amplitude van dit veld is een maat voor de magnetische susceptibiliteit van het preparaat. De amplitude van dit veld nu, wordt buiten de spoel gemeten.

Door gebruik te maken van een in de tijd konstant veld, had men echter vrij veel last van uitwendige storingen, die een ongunstige invloed uitoefenden op de nauwkeurigheid van de metingen.

Dhr. v.d. Steen bracht het idee naar voren om de spoel te voeden met een wisselstroom zodat fasegevoelige detectie van het wisselveld  $H_p$  mogelijk zou worden. Dhr. Hardy heeft dit idee uitgewerkt en het resultaat is een opstelling, die bij kamertemperatuur metingen mogelijk maakt met een nauwkeurigheid van ongeveer 1% van de susceptibiliteit van diamagnetische stoffen.

Voorals op het gebied van het paramagnetisme bestaat er behoefte aan metingen als functie van de temperatuur. In het volgende wordt een opstelling besproken die dergelijke metingen mogelijk maakt.

## II De meetmethode.

Onderstaand schema geeft de onderdelen weer van de opstelling die gebruikt wordt voor het verrichten van metingen bij kamertemperatuur.

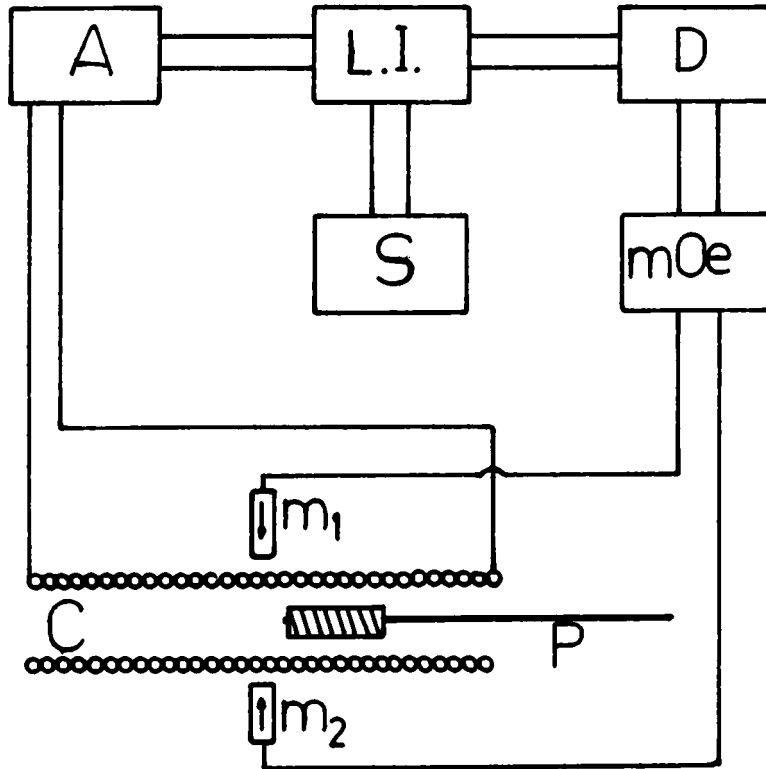


fig. 2

Verklaring van de gebruikte symbolen:

- L.I. = lock-in amplifier.
- A = vermogensversterker.
- P = preparaat.
- $m_1, m_2$  = meetkoppen.
- mOe = millioerstedmeter.
- D = A.M. detector.
- S = Recorder.
- C = spoel.

Men laaefrequent spanningssignaal uit de toongenerator van de lock-in amplifier (L.I.) wordt via de versterker (A) omgezet in een wisselstroom door de spoel (C) en draagt zodoende zorg voor een wisselend magnetisch veld in die spoel.

Het preparaat P, waarvan we de magnetische susceptibiliteit willen meten, bevindt zich in de spoel en wordt ten gevolge van het veld  $H_s$  van de spoel gemagnetiseerd.

Het daardoor ontstane magnetische moment van het preparaat veroorzaakt daardoor ook buiten de spoel een wisselend magnetisch veld, dat door de meetkoppens  $m_1$  en  $m_2$  wordt gedetecteerd. Deze meetkoppens zijn verbonden met een millioerstedmeter, die aan de uitgang een elektrisch spanningssignaal van konstante frequentie (20 kHz) geeft, waarvan de amplitude recht evenredig is met de amplitude van het magnetische veld ter plaatse van de meetkoppens. Daar het veld ter plaatse van de meetkoppens bestaat uit de som van:

- 1) Een in de tijd konstant veld: het aardmagnetische veld, dat in feite gekompenseerd wordt door het gebruik van twee meetkoppens die tegen elkaar in geschakeld staan. Deze kompensatie is echter niet volledig.
- 2) Een laagfrequent wisselveld bestaande uit het veld veroorzaakt door het preparaat en eventuele restvelden veroorzaakt door de spoel.

zal er aan de uitgang van de millioerstedmeter een amplitude gemoduleerd signaal ontstaan. De informatie die voor de meting van belang is zit geheel in de laagfrequente modulatie. Dit signaal kan, na demodulatie met een fasegevoelige detektor geanalyseerd worden.

De door de lock-in amplifier gemeten spanning is nu recht evenredig met de amplitude van het laagfrequente magnetische veld ter plaatse van de meetkoppens en zodoende een maat voor het veld veroorzaakt door het preparaat. Dit veld is weer een maat voor de volumesusceptibiliteit van het preparaat. Dit principe is verwezenlijkt in een opstelling die metingen bij kamertemperatuur mogelijk maakt, in het volgende "bestaande opstelling" te noemen.

Voor een uitgebreide beschrijving van de meetmethode en de verschillende oordelen van de opstelling wordt verwezen naar reeds bestaande geschriften. 1) 2)

### III Analyse van het magnetische veld ter plaatse van de meetkoppen.

Het magnetische veld ter plaatse van de meetkoppen, is opgebouwd uit verschillende bijdragen :

- 1) De bijdrage van het veld veroorzaakt door het preparaat in de spoel.
- 2) De bijdrage van het aardveld.
- 3) De bijdrage veroorzaakt door de uiteinden van de spoel die nooit oneindig lang is.
- 4) De bijdrage die ontstaat door niet ideaal liggende windingen van de spoel.

ad 1) : Dit is het veld, waarin onze informatie zich bevindt en dat we willen meten.

ad 2) : De storende invloed van dit veld is door de toepassing van een fasegevoelige detektie methode sterk verminderd. Nu hebben alleen die velden , die dezelfde frequentie en fase hebben als het onder 1) genoemde veld invloed op de metingen

ad 3) en 4) : Deze bijdragen hebben in ieder geval dezelfde frequentie als het veld waarin we gefutresseerd zijn. De grootte van deze velden hangt in belangrijke mate af van de constructie van de spoel. Door bij de constructie van de spoel hoge eisen te stellen, kan de grootte van deze velden geminimaliseerd worden.

Om de in de inleiding genoemde nauwkeurigheid te bereiken dienden er dan ook bij de constructie van de spoel in de bestaande opstelling speciale eisen gesteld te worden wat betreft de verschillende maten (o.a. draaddiameter, spoeldiameter enz.) en hun nauwkeurigheid.

De invloed veroorzaakt door de uiteinden van de spoel kunnen in sterke mate verminderd worden door te kiezen voor een lange spoel.

Deze beschouwingen zijn nodig om de eisen voor de te construeren spoel te kunnen vastleggen.



### III De spoel voor metingen bij lage temperaturen.

Voorzietingen die getroffen dienen te worden om een nuttig gebruik van vloeibaar helium te kunnen maken worden bekend verondersteld. Daar in onze meetmethode een spoel gebruikt wordt voor het verkrijgen van een magnetisch veld, zal er een ontwerp gemaakt moeten worden waarbij rekening gehouden dient te worden met de eisen die we stellen zowel aan de spoel als aan de kryostaten. De door Hardy beschreven spoel is niet geschikt voor inbouw van twee kryostaten, daar de daarvoor beschikbare ruimte te klein is. Plaatsing van het geheel in een kryostaat is niet mogelijk, het geheel heeft daarvoor een te grote diameter. Als conclusie kunnen we stellen dat er een andere spoel dient te worden ontworpen. Hierbij rijzen de volgende vragen:

- 1) Hoe wordt de spoel in de opstelling geplaatst ?
  - 2) Wat is bij helium temperatuur de invloed van de zilverlagen in de kryostaat op het magnetisch veld ?
  - 3) Wat is de invloed van kookbellen in de eventueel met zuurstof verontreinigde stikstof ?  
(vloeibare zuurstof is zeer sterk diamagnetisch)
  - 4) Wat zijn de eisen die aan de spoel gesteld dienen te worden in vergelijking met de spoel in de bestaande opstelling ?
- ad 1) Er zijn verschillende mogelijkheden voor plaatsing van de spoel:
- a) De spoel in de heliumkryostaat.
  - b) Beide kryostaten binnen de spoel.
  - c) De spoel buiten de heliumkryostaat en binnen de stikstofkryostaat.

Wanneer we deze drie mogelijkheden achtereenvolgens bekijken dan kunnen we stellen dat de onder a) genoemde opstelling zonder meer verwerpelijk is. Door plaatsing van de spoel in vloeibare helium wordt het toegevoerde vermogen als warmte gedissipeerd in de helium. Het gevolg is een hoge verdamping, zodat op de eerste plaats de toch kostbare helium te snel uit de kryostaat verdwenen is, op de tweede plaats wordt de druk moeilijk te regelen. We wensen

metingen te verrichten als functie van de temperatuur, en willen daarom, indien mogelijk, de temperatuur konstant houden.

Resteren de onder b) en c) genoemde ontwerpen. Het onder c) beschreven geheel heeft twee duidelijke voordelen ten opzichte van het onder b) genoemde concept.

A) Door plaatsing van de spoel in vloeibare stikstof is een directe afvoer van in de spoel gedissipeerde warmte gegarandeerd, de temperatuur van de spoel blijft dan beter konstant.

B) Daar de weerstand van de voor de spoel te gebruiken koperdraad met de temperatuur afneemt, zal door plaatsing van de spoel in vloeibare stikstof een beter rendement verkregen worden. (Rendement = magnetisch veld per eenheid van vermogen).

ad 2) Om de invloed van zilverlagen bij vloeibare helium te onderzoeken, dienen we een berekening te maken van de wervelstroomverliezen bij die temperatuur. Van belang daarbij zijn de dikte van de lagen en de frequentie van het magnetisch veld. De dikte van de zilverlagen is geschat op enkele microns. De gebruikte frequentie bedraagt ongeveer 30 Hz. Uitvoering van deze berekening levert ons bij heliumtemperatuur een verzwakking van het veld in de orde van 1 promille. Daar ook de weerstand van zilver met de temperatuur afneemt is het niet zinvol ook nog een berekening te maken voor de zilverlagen die zich op de temperatuur van vloeibare stikstof en op kamertemperatuur bevinden. Vermeld dient verder te worden dat voor het gemak gerekend is met cilindrische zilverlagen. In werkelijkheid hebben we te maken met zilverlagen die onderbroken worden voor een kijkspleet, zodat de verliezen uiteindelijk nog een orde lager komen te liggen.

ad 3) Met de in 1) gedane keuze is tevens het probleem van de eventueel met zuurstof verontreinigde kookbellen opgelost. De vloeibare stikstof bevindt zich in het te kiezen ontwerp buiten de spoel en dus buiten het magnetisch veld. Magnetische storingen zijn hiervan dan ook niet te verwachten.

ad 4) Aan de spoel in de bestaande opstelling zijn hoge eisen gesteld wat betreft de nauwkeurigheid van de verschillende diameters. Dit houdt verband met de gevoeligheid die men wilde bereiken voor het meten aan diamagnetische stoffen. Bij de constructie van deze spoel is gebruik gemaakt van een aluminium binnenpijp die door een uitgebreide bewerking geschikt is gemaakt als binnenmantel voor de spoel. Door dat in onze te bouwen opstelling de spoel om een kryostaat gewikkeld dient te worden kunnen we niet dergelijke hoge eisen stellen aan de nauwkeurigheid van de diameter. Daar de nieuw te bouwen opstelling voornamelijk gebruikt zal worden voor het meten van paramagnetische susceptibiliteiten bij lage temperaturen zal de gevoeligheid van het geheel minimaal met een factor 10 mogen verminderen om toch dezelfde nauwkeurigheid in de metingen te kunnen houden.

Verder is het wenselijk, de spoel zo kort mogelijk te houden. Wat het effect is van deze kleinere nauwkeurigheid van de spoel op de meetresultaten, zal in eerste instantie niet concreet bepaald kunnen worden. Metingen moeten dit uitwijzen.

#### V Dimensionering van de spoel.

De spoel dient zo gewikkeld te worden dat het rendement zo hoog mogelijk wordt. Hierbij spelen verschillende factoren een rol:

- 1) De ruimte waarin de spoel gewikkeld dient te worden.
- 2) De grenzen voor de weerstand, in verband met aanpassing aan de beschikbare versterker. Het meest ideale is een spoel waarvan de weerstand zowel bij kamertemperatuur als bij de temperatuur van vloeibare stikstof garant staat voor een optimaal gebruik van de versterker.

Belangrijk zijn verder voor de berekeningen:

H = veldsterkte

R = weerstand van de spoel

$P = I^2 R = \text{vermogen}$

Laten we voor het gemak aannemen dat de spoel als volgt gewikkeld wordt:

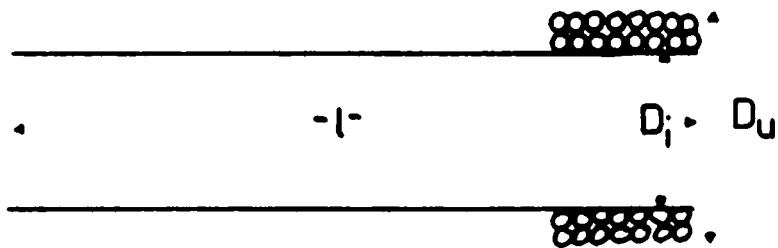


fig 3.

Als de straal van de gebruikte koperdraad gelijk is aan  $r$ , dan is het aantal windingen per laag:  $1/2r$

De totale lengte van de draad in de  $n^{\text{de}}$  laag is dan:  $\pi \cdot D_n \cdot 1/2r$

waarin  $D_n$  de diameter van de  $n^{\text{de}}$  laag is.

Dan:  $D_n = D_i + (4n - 2)r$

Het totaal aantal lagen  $N = (D_u - D_i)/4r$

Met behulp van deze gegevens leiden we uitdrukkingen voor  $H$ ,  $R$  en  $P$  af.

$$H = \sum_{N \text{ lagen}} \frac{n \cdot I}{l} = \sum \frac{\frac{l}{2r} \cdot I}{l} = \frac{D_u - D_i}{8r^2} \cdot I \quad (1)$$

$$R = \sum_{N \text{ lagen}} \frac{\frac{\rho \pi D_n l}{2r}}{\pi r^2} = \sum_{n=1} \frac{\frac{D_u - D_i}{4r} \rho l \{ D_i + (4n-2)r \}}{2r^3}$$

$$= \sum_{n=1} \frac{\frac{D_u - D_i}{4r} \rho l (D_i - 2r)}{2r^3} + \sum_{n=1} \frac{\frac{D_u - D_i}{4r} 2\rho l n}{r^2}$$

$$= \frac{(D_u - D_i)(D_u + D_i)}{16r^4} \cdot \rho l \quad (2)$$

$$H = \frac{D_u - D_i}{8r^2} \cdot I \quad (1)$$

$$P = I^2 R = \frac{(D_u - D_i)(D_u + D_i)}{16r^4} \rho l I^2 \quad (3)$$

Lit (1) en (3):

$$\frac{H^2}{P} = \frac{D_u - D_i}{D_u + D_i} \cdot \frac{1}{4\rho l} \quad (4)$$

Onderwerpen we (4) aan een nadere beschouwing dan zien we, met het gegeven dat  $D_i$  en  $l$  door andere, reeds besproken, eisen bepaald worden, dat  $H^2/P$  een functie is van  $D_u$ .

$H^2/P$  is maximaal  $1/(4\rho l)$  voor  $D_u = \infty$

De straal van de draad blijkt geen invloed te hebben op het rendement. Dit betekent dat de keuze van de draaddiameter geheel bepaald dient te worden door de eisen die we willen stellen aan de weerstand van de gehele spoel in verband met aanpassing aan de vermogensversterker. Er is nu een zodanige keuze gedaan dat de spoel zowel bij de temperatuur van vloeibare stikstof als bij kamertemperatuur bruikbaar is. Gekozen is:  $r = 0,15$  mm en 4200 windingen in 2 lagen.

Dus  $D_u - D_i = 1,2$  mm  $D_i = 50$  mm

dan:  $\frac{D_u - D_i}{D_u + D_i} = 0,01$  . Als  $\frac{D_u - D_i}{D_u + D_i} = 1$  ,

dan is het rendement maximaal. Dit houdt in dat  $H$  een factor 10 kleiner is dan in het ideale geval, bij konstant vermogen. We kunnen nu berekenen wat er moet gebeuren om de term  $H^2/P$  een factor 10, dus  $H$  een factor 3, te vergroten.

Onze conclusie is dat  $D_u - D_i$  dan 10 maal zo groot moet worden.

Dus  $D_u - D_i$  wordt 12 mm. In verband met de aanpassing dient  $R$  konstant te blijven, hetgeen we bereiken door de straal van de draad ( $r$ ) met een factor 2 te vergroten.  $r$  wordt dan 0,3 mm en het aantal lagen 10.

Dit grote aantal levert moeilijkheden op bij het wikkelen. Verder is de kans groot dat een dergelijk groot aantal lagen de warmteafgifte van de meer naar binnen gelegen lagen bemoeilijkt.

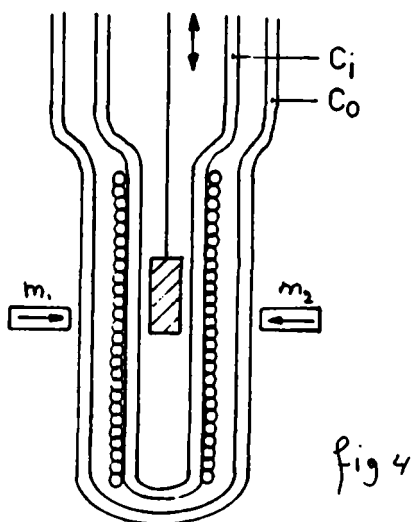
## VI Bouw van de opstelling.

Voordat met de bouw van de in het voorgaande besproken opstelling is begonnen, is een meetprogramma afgewerkt met behulp van spoelen die vele malen slechter zijn dan de spoel in de bestaande opstelling. Deze spoelen zijn ook gebruikt in vloeibare stikstof. De meetresultaten waren van dien aard, dat de constructie van een kryostaat met spoel gerechtvaardigd bleek. Nadat in de glastech-nische werkplaats van de afdeling Natuurkunde een kryostaat was vervaardigd die, wat betreft nauwkeurigheid van de diameter, veel beter was dan de gebruikelijke kryostaten, kon er een spoel om gewikkeld worden. De richtlijnen voor de spoel zijn verder in het vorige hoofdstuk uitgewerkt. Het resultaat: een spoel met 4200 windingen en een lengte van ongeveer 75 cm. De draaddiameter is 0,3mm . Hiermee was het meest vitale gedeelte van de opstelling klaar en kon begonnen worden met de constructie van de rest van de opstelling, te weten het bewegingsmechanisme en de pompleidingen voor helium en stikstof. Verder werden er in de afdelingswerkplaats nieuwe hou-ders voor de meetkoppen geconstrueerd die geheel uit non-ferro materiaal bestonden en daardoor geen invloed meer uit zouden kunnen oefenen op het veld ter plaatse van de meetkoppen.

Hiermee was een opstelling tot stand gekomen die in elk geval in de lage temperaturen regio tot de gewenste re-sultaten zou moeten leiden. Hiernaast is een schema gegeven van de spoel en de kryostaat in de opstelling.

$C_i$  = de binnenste kryostaat.

$C_o$  = de stikstof-kryostaat.



## VII Metingen bij lage temperaturen.

Teneinde de tot stand gekomen opstelling te toetsen op zijn bruikbaarheid, zijn er in eerste instantie verschillende meetprogramma's afgewerkt. Er is voornamelijk gemeten aan het paramagnetische zout  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  in poedervorm, daarhiervan de resultaten bij kamertemperatuur, gemeten met de bestaande opstelling, voorhanden waren en hieraan tevens in de literatuur voldoende aandacht besteed is.

De resultaten van twee verschillende meetseries zijn weergegeven in fig.7. Uitgezet is  $\chi$  T tegen T. Tevens zijn in deze grafiek de resultaten van Geballe<sup>5)</sup> weergegeven. Er zijn twee verschillende meetseries weergegeven om de reproduceerbaarheid van de metingen te tonen. De meting van de temperatuur is geschied door meting van de dampdruk met een gewone kwikmanometer met lineaire schaal in het gebied van 0 - 760 mm Hg. Indien we de druk aflezen op 1 mm nauwkeurig in het gebied van 2 - 4 K en in het gebied van 1 - 2 K op ongeveer 0,2 mm Hg, dan is de onnauwkeurigheid in de temperatuur in het gebied van 1 - 2 K in de orde van 1/2 %.

De spreiding in de punten van de grafiek is in de orde grootte van 1/2 % in  $\chi$  T. In het gebied van 3 - 4 K wordt deze onnauwkeurigheid veroorzaakt door de spreiding in  $\chi$  en de spreiding in T. In het gebied beneden 2 K wordt de onnauwkeurigheid voornamelijk veroorzaakt door de temperatuur meting.

In fig.8 zijn twee meetseries weergegeven van het zout  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in poedervorm. Tevens zijn de waarden van Haseda gegeven.

Uitgezet is  $\chi$  tegen T. De susceptibiliteit per volume eenheid van  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  is bij 4,2 K ongeveer een factor  $2\frac{1}{2}$  groter dan die van  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Daarbij komt nog dat het preparaat voor metingen aan  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  groter was dan van  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Het resultaat is een geringere spreiding in de waarde van  $\chi$  en wordt voornamelijk veroorzaakt door de afleesonauwkeurigheid op het papier van de recorder.

In fig.8 concluderen we uit het verloop van de susceptibiliteit dat onze metingen reproduceerbaar zijn. Tevens zien we dat de door Haseda<sup>9)</sup> gemeten kromme niet overeenkomt met de door ons gemeten curve. Uit de reproduceerbaarheid van onze metingen concluderen we dat de discrepantie met de literatuur, niet afkomstig kan zijn



van onze apparatuur. Gedacht wordt in eerste instantie aan verontreinigingen in het  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  of een vermenging met  $\text{CoCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  met  $x \neq 6$ . We hebben met deze metingen nu aangetoond dat de opstelling voor metingen in het temperatuurgebied van vloeibare helium bijzonder geschikt is. Verder dient vermeld te worden dat de meettijd erg kort is. Daar de spreiding in de afzonderlijke metingen zo klein is, hoeven er slechts enkele metingen gedaan te worden om toch een grote nauwkeurigheid te bereiken. Het resultaat hiervan is, dat een serie metingen zoals getoond in serie 1 van fig. 8 samen met het bedrijfsklaar maken van de opstelling slechts enkele uren in beslag neemt. Hiermee is een gedeelte van de opdracht vervuld. Een uitgebreide meting wordt beschreven in een van de volgende hoofdstukken.

### VIII Uitbreiding naar temperaturen hoger dan kamertemperatuur.

Wat betreft de metingen bij hogere temperaturen gingen de gedachten in eerste instantie uit naar een uitbreiding van de bestaande opstelling, daar deze gevoeliger is dan de opstelling voor lage temperaturen. Het plan was om de preparaten te brengen in een dewar, (die met het preparaat meebeweegt) waarin de temperatuur verhoogd wordt door middel van een stroom door een stookwikkeling. Voor onze metingen is het niet noodzakelijk dat de temperatuur konstant is, we willen echter wel het temperatuurverloop op de voet kunnen volgen. Het uiteindelijke resultaat was een dewar zoals in onderstaande figuur is weergegeven.

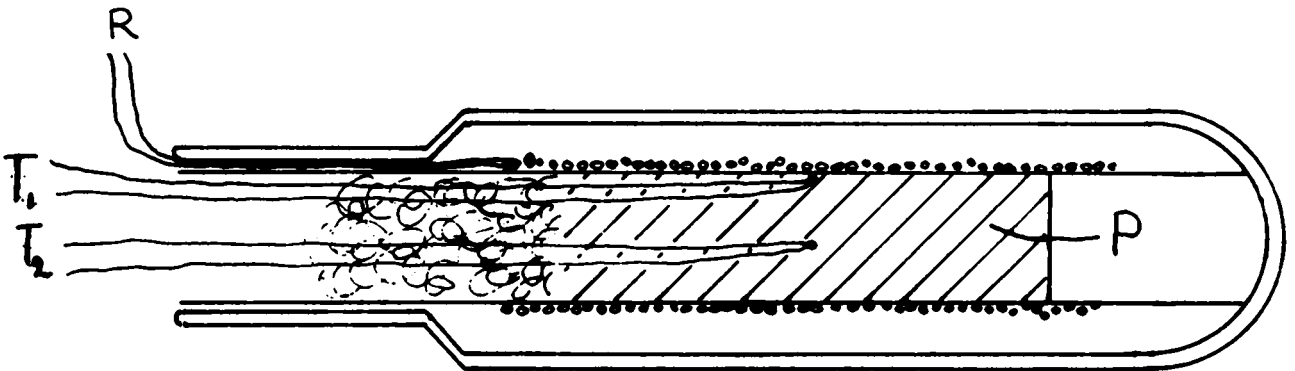


Fig. 5

Voor de meting van de temperatuur werd gebruik gemaakt van thermokoppels die zich op twee verschillende plaatsen in het preparaat bevonden ( $T_1$  en  $T_2$ ). De susceptibiliteit die gemeten wordt is de susceptibiliteit behorende bij de gemiddelde temperatuur van het preparaat. Metingen zijn uitgevoerd aan  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , waarvoor in dit gebied geldt:  $\chi = \frac{C}{T}$ . Telkens opnieuw bleek het weer onmogelijk een voldoende homogene temperatuur te krijgen. Als we de susceptibiliteit op een procent nauwkeurig willen meten, betekent dit dat we bij een paramagnetische stof, de temperatuur van het gehele preparaat in de buurt van kamertemperatuur op enkele graden nauwkeurig dienen te weten. De inhomogeniteit van de temperatuur bleek uit het verschil van  $10^\circ$ , gemeten door de termokoppels bij ongeveer  $70^\circ \text{C}$ . Deze methode was dus ongeschikt.

Gedacht werd vervolgens aan een vloeistof, verhit tot een bepaalde

temperatuur, in een niet meebewegende buis, waarin het preparaat gebracht wordt. Om dit, zonder te veel complicaties, in de praktijk te verwezenlijken, dienen we gebruik te maken van een opstelling waarin de spoel in verticale stand gebruikt wordt: de opstelling voor metingen bij lage temperaturen. Het voordeel hiervan is, dat er in één opstelling gemeten kan worden in een groot temperatuurgebied, namelijk van 1,1 - 400 K en wellicht nog hoger.

In onderstaande figuur wordt een schematisch overzicht van de opstelling gegeven. Als vloeistof, om het preparaat in te verwarmen, is siliconeolie gekozen. De susceptibiliteit van deze olie is met de bestaande opstelling gemeten en bedraagt:  $\chi_v = 0,61 \cdot 10^{-6}$  (c.g.s.) In principe zou de olie ook gebruikt kunnen worden voor het ijken van de opstelling. Door bij één temperatuur tweemaal een meting te doen, eenmaal met het preparaat in olie en eenmaal in lucht, kan de grootte van de susceptibiliteit van het preparaat berekend worden. Daar alle elementen in het electricisch gedeelte van de opstelling lineair zijn, zou één dergelijke ijking voldoende zijn om de meest uiteenlopende susceptibiliteiten te kunnen bepalen.

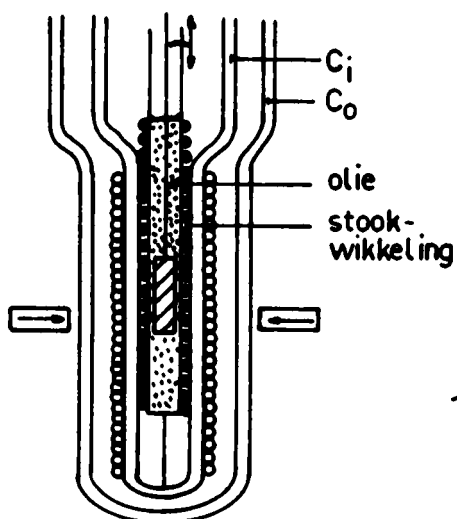


fig. 6

## IX Metingen en resultaten.

Zoals in het voorgaande is beschreven, is een opstelling tot stand gekomen die susceptibiliteitsmetingen in een groot temperatuurgebied mogelijk maakt. In dit hoofdstuk wordt een onderzoek beschreven naar het magnetisch gedrag van polykristallijn  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  teneinde de toepasbaarheid van de opstelling te toetsen. Een glazen cuvet wordt gevuld met  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , vervolgens vacuüm gepompt en daarna gevuld met helium als contactgas. Volgens Reekie<sup>8)</sup> heeft de druk van het heliumgas geen invloed op de metingen. Correcties voor het diamagnetisme van helium zijn verwaarloosbaar.

Gemeten is in drie temperatuurgebieden:

- 1) Bij kamertemperatuur en hoger.
- 2) Bij de temperatuur van vloeibare stikstof.
- 3) In het gebied van vloeibare helium.

De bovengrens van de onder 1) genoemde metingen ligt bij 340 K en wordt bepaald door de aard van de stof  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ : boven 340 K wordt kristalwater afgescheiden. Bij de verwerking van de metingen in dit gebied dienen twee correcties te worden uitgevoerd:

- 1) Correctie voor de diamagnetische bijdrage van de cuvet.
- 2) Correctie voor het diamagnetisme van de olie waarin het preparaat verwarmd wordt.

Zoals reeds in het voorgaande hoofdstuk besproken is, zou de olie in principe als referentie gebruikt kunnen worden. Daar de grootte van de susceptibiliteit van de gebruikte olie erg klein is, zal daardoor een grote onnauwkeurigheid geïntroduceerd worden. Om dit te vermijden is gebruik gemaakt van de grootte van de molaire susceptibiliteit van  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  bij 293 K zoals die in de literatuur opgegeven wordt:  $\chi = 1460 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 / \text{mol}$ .<sup>3) 4)</sup>

De gemeten susceptibiliteit  $\chi$  voldoet aan de Curie-Weiss relatie:

$$\chi_{\text{para}} = \frac{C}{T - \Theta}$$

$$\chi_{\text{total}} = \chi_{\text{para}} + \chi_{\text{dia}} = \frac{C}{T - \Theta} + \chi_{\text{dia}}$$

Volgens Reekie<sup>8)</sup> =  $\chi_{\text{dia}} = -99 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 / \text{mol}$ .

Alle susceptibiliteiten worden in het volgende opgegeven per mol.

Uit deze gegevens en het gegeven dat  $\Theta = -0,7 \text{ K}$  <sup>6) 7) 8)</sup> kan C berekend worden:  $C = 0,458 \text{ cm}^3 \text{ K} / \text{mol}$ . Met behulp van deze gegevens wordt ons punt bij 296 K geïjkt op de waarde van  $1444 \cdot 10^{-6}$  die bij deze temperatuur aan de vergelijking a) voldoet. Met behulp van deze ijking worden alle metingen aangepast. In fig. 9 zijn de resultaten van de metingen weergegeven. Uitgezet is  $\chi_{\text{totaal}} \cdot T$  tegen  $\log T$  om een goed overzicht van het gehele temperatuurgebied te krijgen. Tevens zijn in deze figuur de resultaten van Reekie <sup>8)</sup> en Geballe <sup>5)</sup> weergegeven. Opvallend is de overeenkomst tussen de metingen van Reekie en onze metingen. De getrokken curve geeft de functie weer:

$$\chi \cdot T = \frac{0,458 T}{T + 0,7} + \chi_{\text{dia}} \cdot T \quad (a)$$

De spreiding van de punten om deze theoretische curve ligt in de orde van 1%. Deze onnauwkeurigheid wordt bepaald zowel door de onnauwkeurigheid in de meting van  $\chi$  als de onnauwkeurigheid in de meting van de temperatuur. In het temperatuurgebied van vloeibare helium, wordt de temperatuur bepaald door meting van de dampspanning, die als functie van de temperatuur in tabelvorm gegeven is. De druk is in dit gebied gemeten met behulp van een McLeod manometer. Uit de figuur blijkt tevens dat de susceptibiliteit van  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  beneden ongeveer 2 K niet meer voldoet aan de Curie-Weiss relatie met bovengenoemde waarden voor C en  $\Theta$ . Om dit nader te illustreren is in fig. 10  $\chi_{\text{para}}(T+0,7)$  uitgezet tegen  $\log T$ . In deze figuur komt het hierboven gestelde nogmaals duidelijk naar voren. Ook zijn hier wederom de resultaten van Reekie weergegeven.

In fig. 11 zijn de resultaten van de meting bij heliumtemperatuur weergegeven. Uitgezet is  $1/\chi$  tegen T. Uit deze grafiek kan door extrapolatie van de lijn door de meetpunten tot  $1/\chi = 0$  de grootte van bepaald worden. Toepassing van de methode der kleinste kwadraten op de punten van 2 - 4,2 K levert ons:  $\Theta = (0,69 \pm 0,03) \text{ K}$ . Dit komt overeen met de in de literatuur gegeven waarde van  $0,7 \text{ K}$  <sup>6) 7) 8)</sup>. De metingen bij de temperatuur van vloeibare helium zijn uitgevoerd bij een veld van ongeveer 0,5 Oe.

Figuur 12 bevat een meer gedetailleerd overzicht van de resultaten in het gebied van kamertemperatuur en hoger. De getrokken lijn is de theoretische lijn (volgens formule a) door het punt waarvoor geldt  $T = 296 \text{ K}$ .

De afwijking van de punten van de getrokken lijn ligt in de orde van 1% en is het resultaat van een middeling over 20 à 30 metingen. De grootte van het magnetisch veld bedraagt bij deze meting ongeveer 6 Oe.

Met de beschreven opstelling kunnen zonder complicaties metingen als functie van het magnetisch veld uitgevoerd worden. In fig. 13 zijn dergelijke metingen weergegeven. Deze resultaten zijn afkomstig van metingen aan  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  bij een temperatuur van 1 à 2 K. Deze metingen geven tevens een indruk van de gevoeligheid van de opstelling.

### Conclusies.

Als uitgangspunt van de beschreven experimenten was gesteld te onderzoeken of de reeds bestaande opstelling voor metingen bij kamertemperatuur, uitgebreid kon worden tot een opstelling voor metingen in een groot temperatuurgebied. De in het voorafgaande getoonde resultaten tussen 1 en 340 K bevestigen de mogelijkheid van deze uitbreiding. De genoemde resultaten blijken in bevredigende overeenstemming te zijn met de literatuur en tonen tevens het toepassingsgebied van de opstelling:

Het gebied van het paramagnetisme bij hoge en lage temperatuur. De uitbreiding naar een groot temperatuurgebied heeft echter veel technische complicaties met zich meegebracht en de vraag blijft of dit consequenties heeft voor de gevoeligheid. Helaas moeten we concluderen dat deze wijzigingen een achteruitgang in de gevoeligheid met zich mee hebben gebracht. Ruwweg kan dit aangetoond worden door de resultaten van Hardy te vergelijken met onze resultaten. Hardy bereikte een nauwkeurigheid van 1% voor diamagnetische stoffen. Onze resultaten tonen een nauwkeurigheid van 1% voor metingen aan  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  bij kamertemperatuur. De susceptibiliteit van  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  is een factor 10 groter dan de door Hardy gemeten susceptibiliteiten. Hieruit concluderen we dat de gevoeligheid van onze opstelling een factor 10 kleiner is dan de gevoeligheid van de opstelling voor metingen bij kamertemperatuur. Dit betekent dat metingen aan diamagnetische preparaten als functie van de temperatuur nog niet zonder meer mogelijk zijn. Het onderzoek wordt dan ook in die richting voortgezet. Voor dit onderzoek is het nuttig te weten waar de achteruitgang van een factor 10 aan te wijten is. In de eerste plaats is de afstand van de meetkoppen tot het preparaat een factor 1,7 groter geworden zodat het veld van het preparaat ter plaatse van de meetkoppen een factor 3 kleiner is geworden (gerekend is met monopoolvelden van de uiteinden van een zeer lang preparaat). Hieraan zal weinig te veranderen zijn: een kryostaat vraagt nu eenmaal extra ruimte.

De resterende factor 3 kan worden toegeschreven aan het feit dat de

gebruikte spoel minder ideaal is dan de spoel in de opstelling voor metingen bij kamertemperatuur. ( de spoel is korter, de nauwkeurigheid van de verschillende diameters is kleiner.). Hier lijkt in de toekomst een verbetering mogelijk.

Verder wordt momenteel in samenwerking met de groep Materiaalkunde van de afdeling Elektrotechniek onderzoek verricht naar de magnetische ruis ( Barkhausen ruis) van de meetkoppen. Mogelijk leveren de onderzoeken aanwijzingen ter verbetering van de signaal-ruis verhouding.

En extra conclusie betreft het magnetisch gedrag van  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Uit fig.9 blijkt dat onze metingen beter in overeenstemming zijn met de resultaten van Reekie<sup>8)</sup> dan met die van Geballe en Giaouque<sup>5)</sup>. Deze conclusie verdient enige aandacht daar het juist de resultaten van Geballe en Giaouque zijn die in het naslagwerk Landolt-Börnstein<sup>4)</sup> als karakteristiek voor het magnetisch gedrag van  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  zijn opgenomen.



## Literatuur.

- 1) Weyts A.G.L.M. , Massen C.H. , Poulis J.A.  
Appl. Sc. Res. 24 1971 203
- 2) Hardy H.J.J. Massen C.H. v/d Steen C. Poulis J.A.  
Appl. Sc. Res. 1972  
Afstudeerverslag H.J.J. Hardy T.H.E.
- 3) Chemical Rubber Company 1969 - 1970  
Handbook of Chemistry and Physics
- 4) Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik.  
Landolt - Börnstein.
- 5) Geballe T.H. and Giaouque W.F.  
J. Am. Chem. Soc. 74 1962 3513
- 6) Benzie R.J. and Cooke A.H.  
Proc. Phys. Soc. Am. 64 1951 124
- 7) Krishnan K.S. and Mookherji A.  
Phys. Rev. Part 1 50 1936 860  
Part 2 54 1938 533  
Part 3 54 1938 841
- 8) Reekie J.  
Proc. Roy. Soc. Am. 173 1939 367
- 9) Haseda T.  
J. Phys. Soc. Jap. 15 no 3 1960 483

Symbolen.

$H = H_g$  = magnetisch veld van de spoel.

$H_p$  = magnetisch veld van het preparaat.

L.I. = lock-in amplifier.

A = vermogensversterker.

P = preparaat.

$m_1, m_2$  = meetkoppen.

mOe = millioersted, millioerstedmeter.

D = A.M detektor.

S = recorder.

C = spoel.

R = ohmse weerstand van de spoel.

P. = vermogen.

I = stroom door spoel.

$\rho$  = soortelijke weerstand.

$D_i$  = binnendiameter van de spoel.

$D_u$  = uitwendige diameter van de spoel.

$D_n$  = diameter van de  $n^{\text{de}}$  laag.

l = lengte van de spoel.

r = straal van koperdraad.

$C_i$  = binnenste kryostaat.

$C_o$  = stikstof-kryostaat.

$\chi$  = magnetische susceptibiliteit.

T = absolute temperatuur.

$T_1, T_2$  = thermokoppels.

$\chi_{\text{totaal}}$  = gemeten susceptibiliteit.

$\chi_{\text{para}}$  = temperatuur afhankelijke gedeelte van de susceptibiliteit.

$\chi_{\text{dia}}$  = diamagnetische bijdrage in  $\chi_{\text{totaal}}$ .

C = konstante in Curie-wet

$\theta$  = Curie-temperatuur.

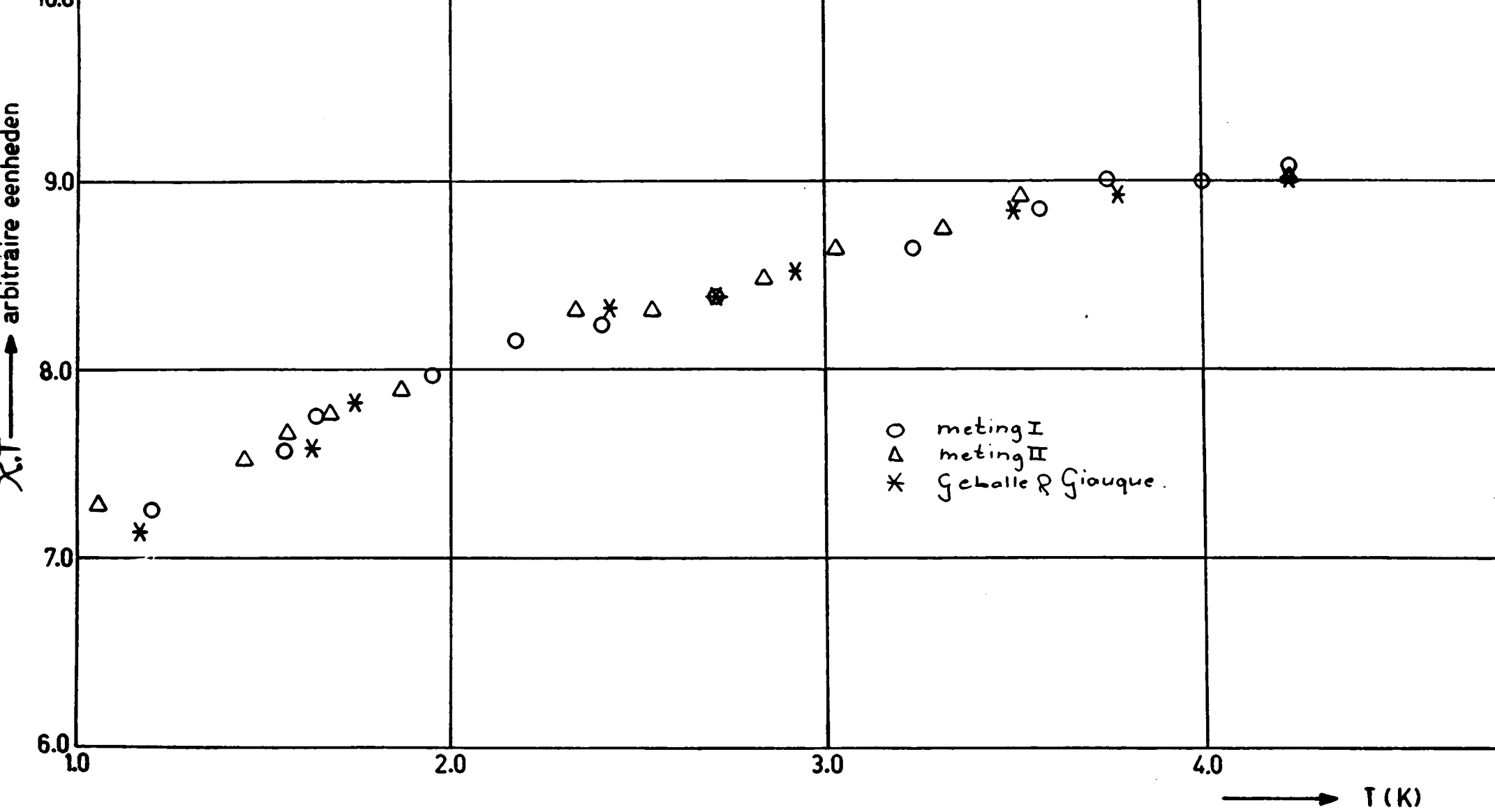
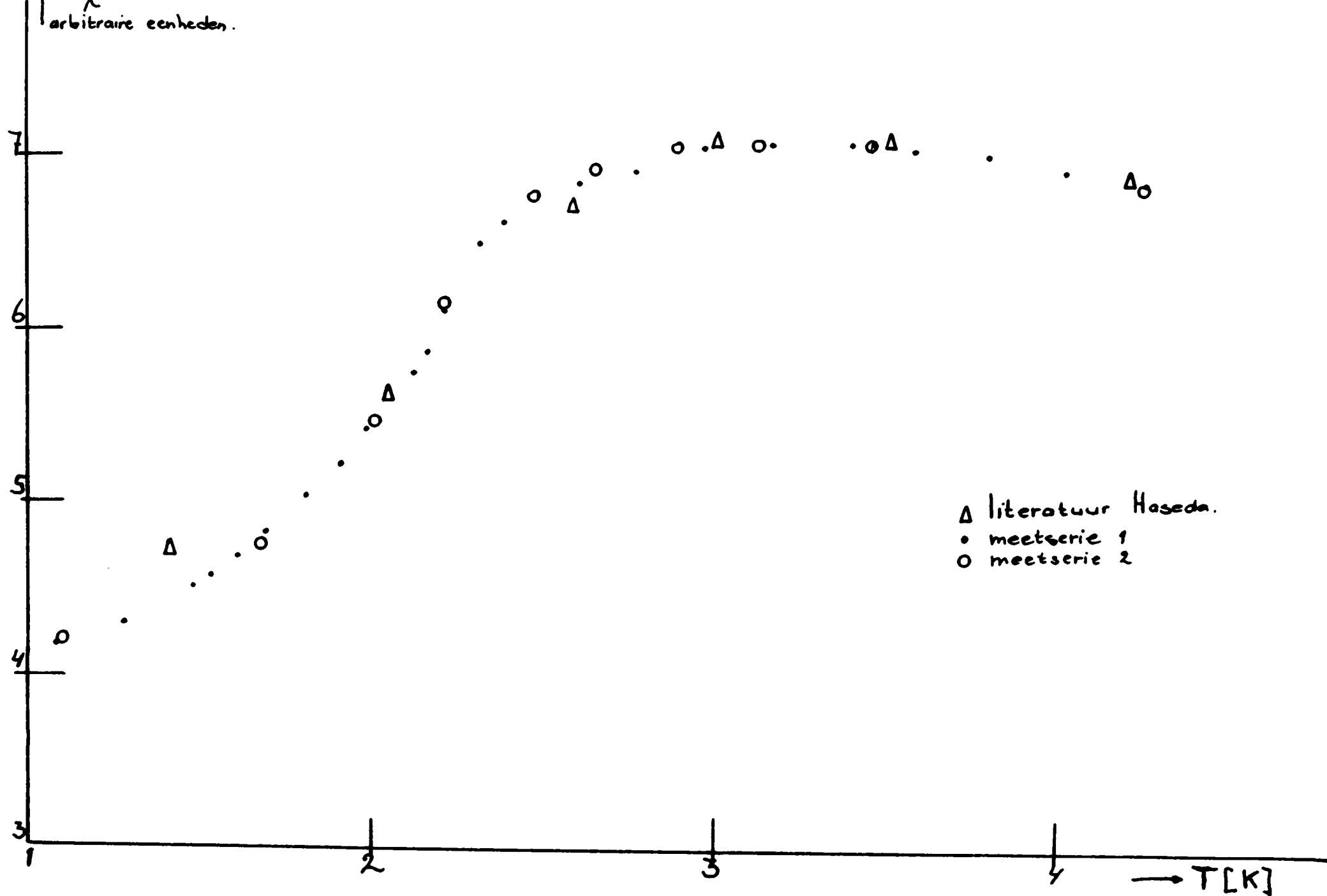


fig. 7



→ T [K]

fig. 8

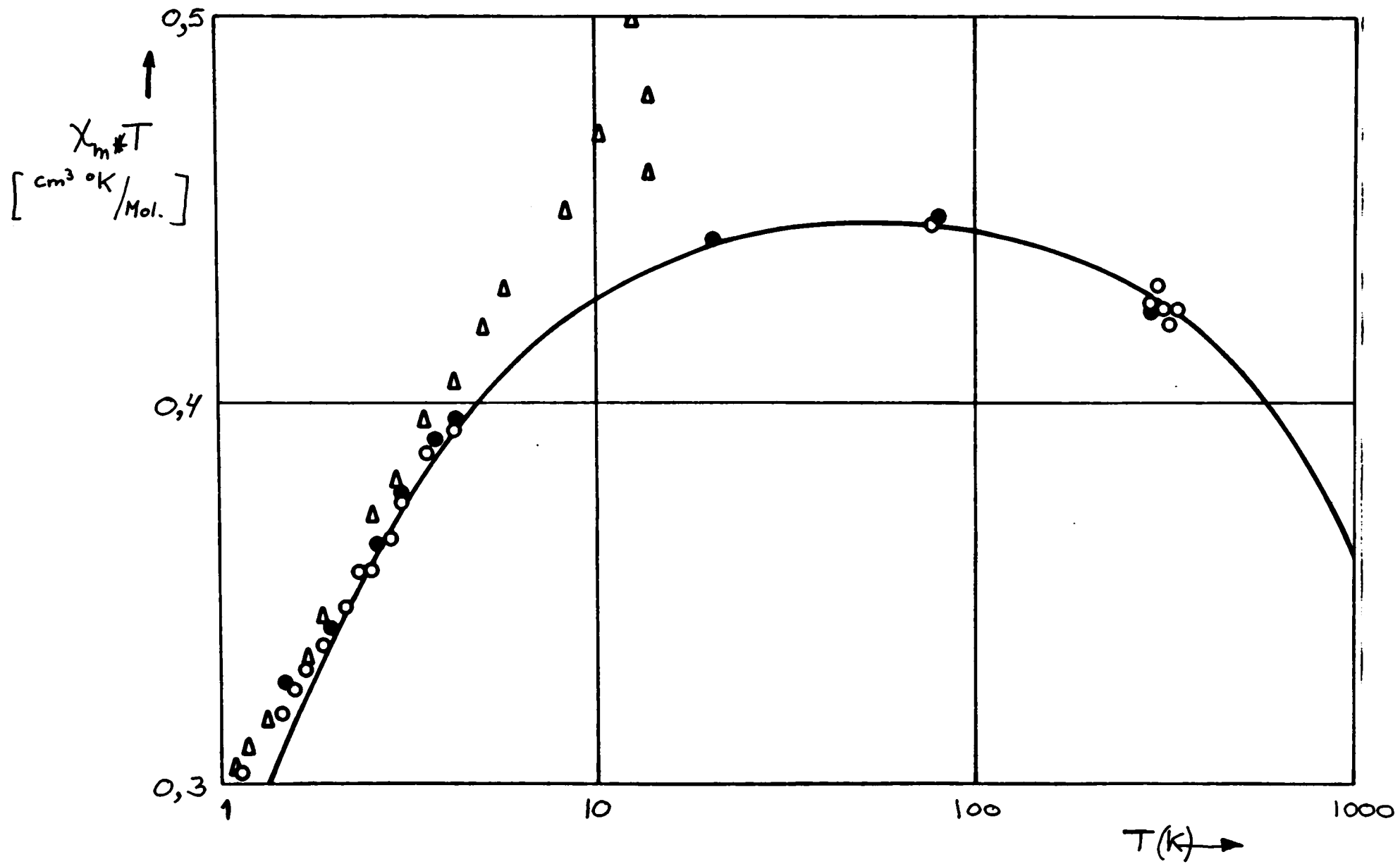


fig. 9

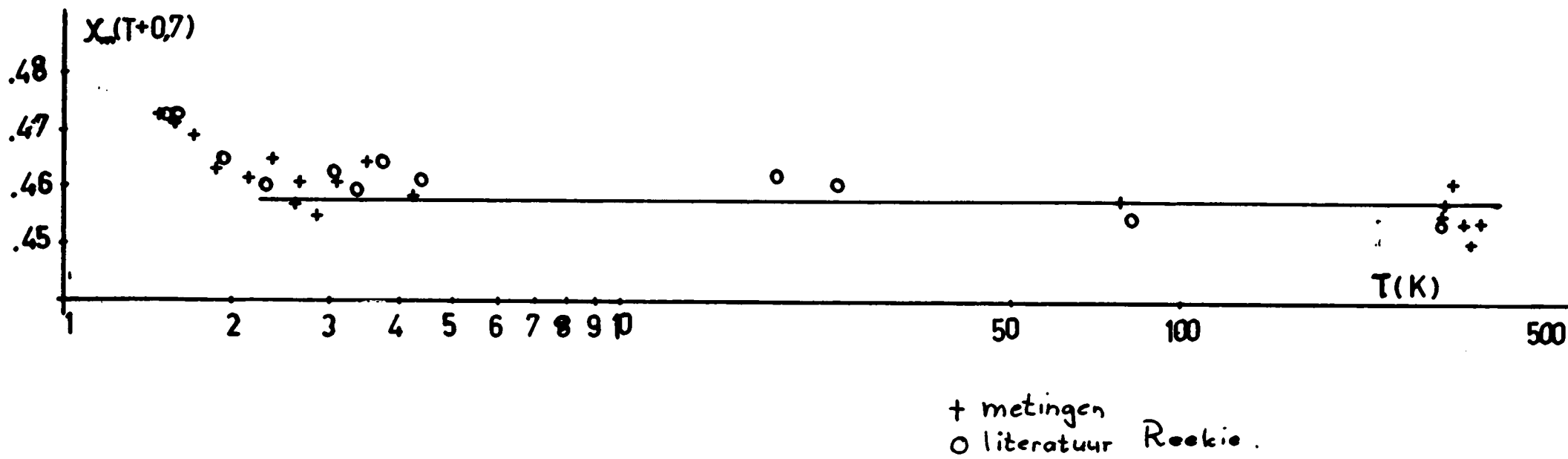


fig 10

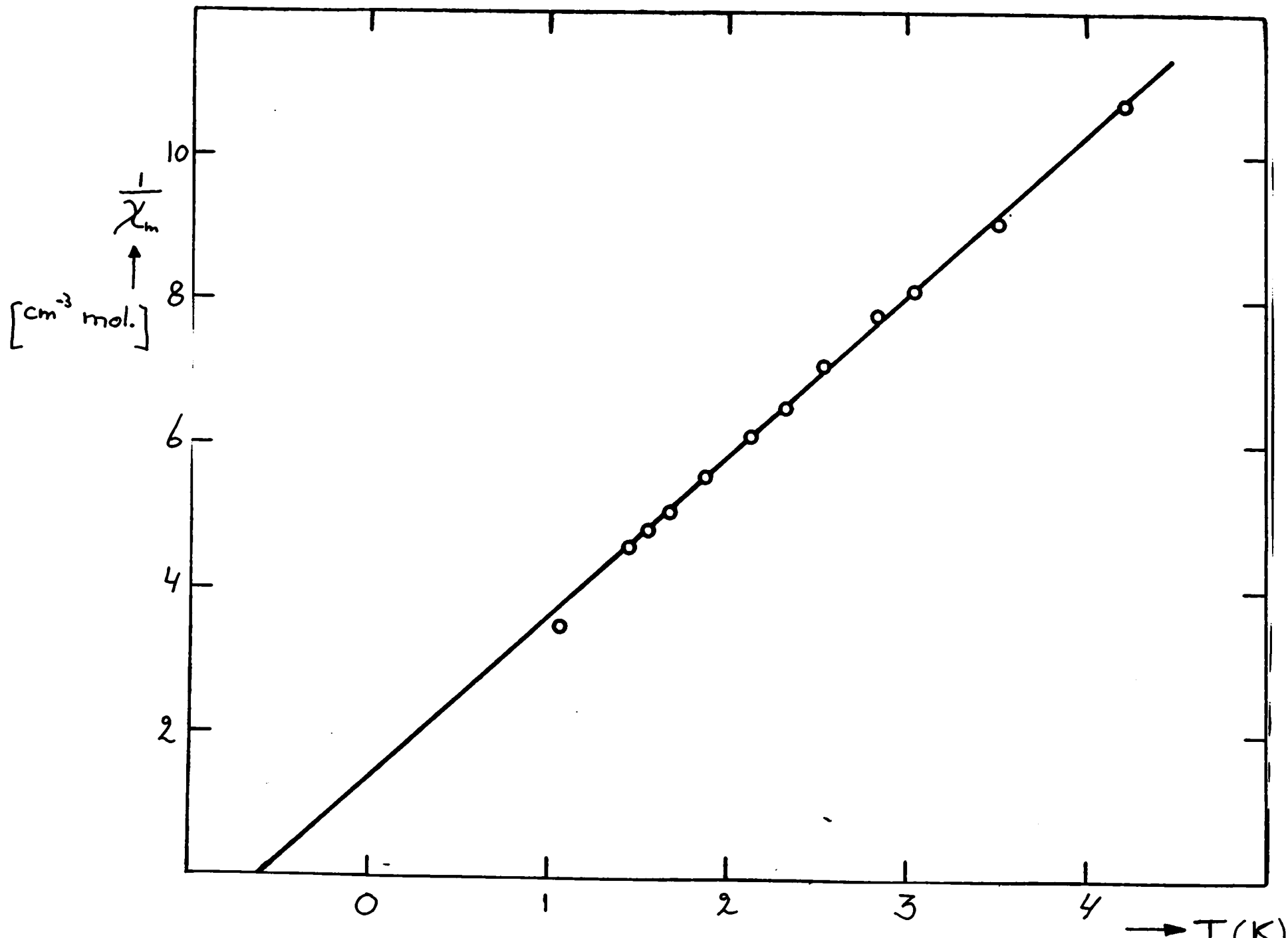


fig. 11

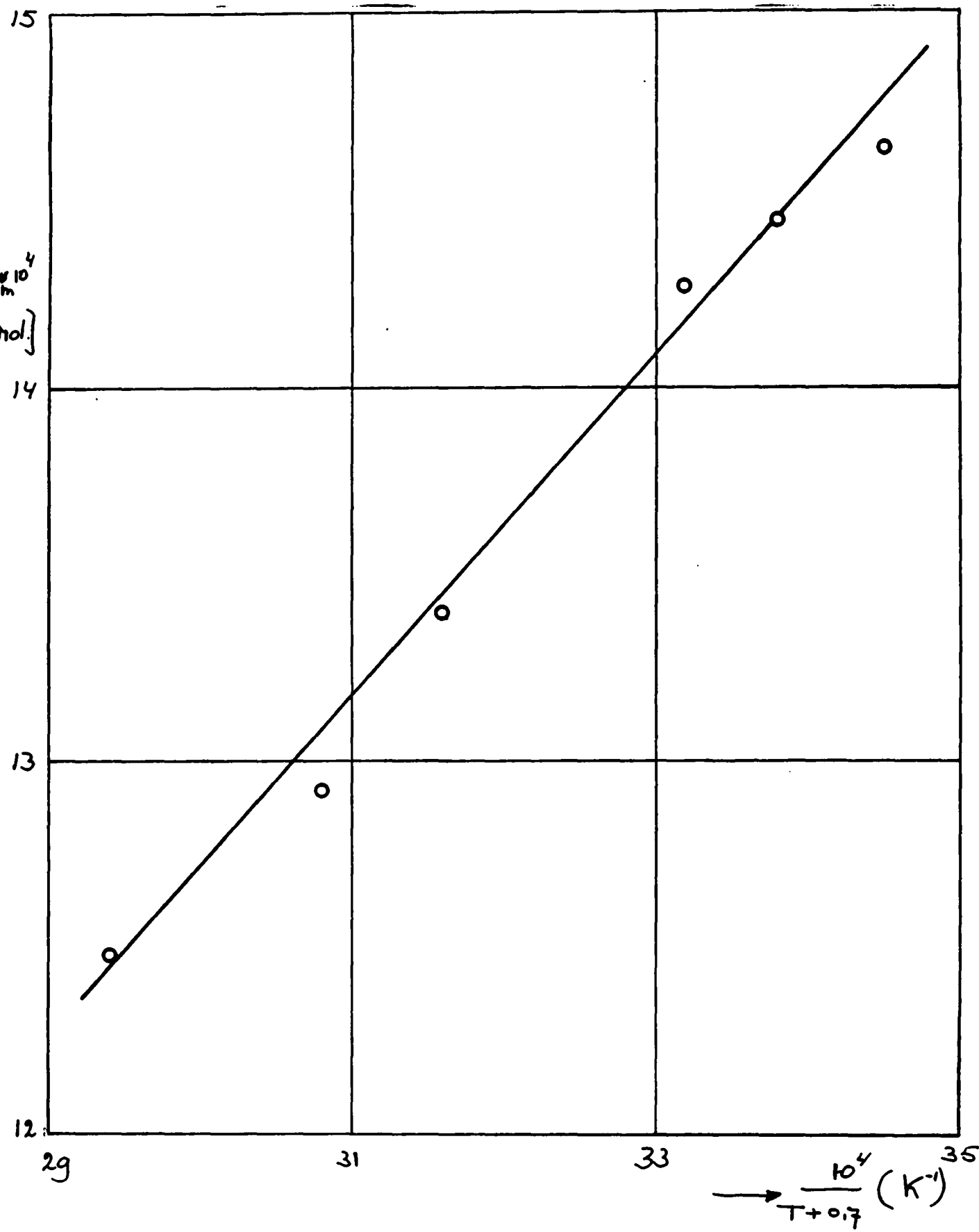


fig 12



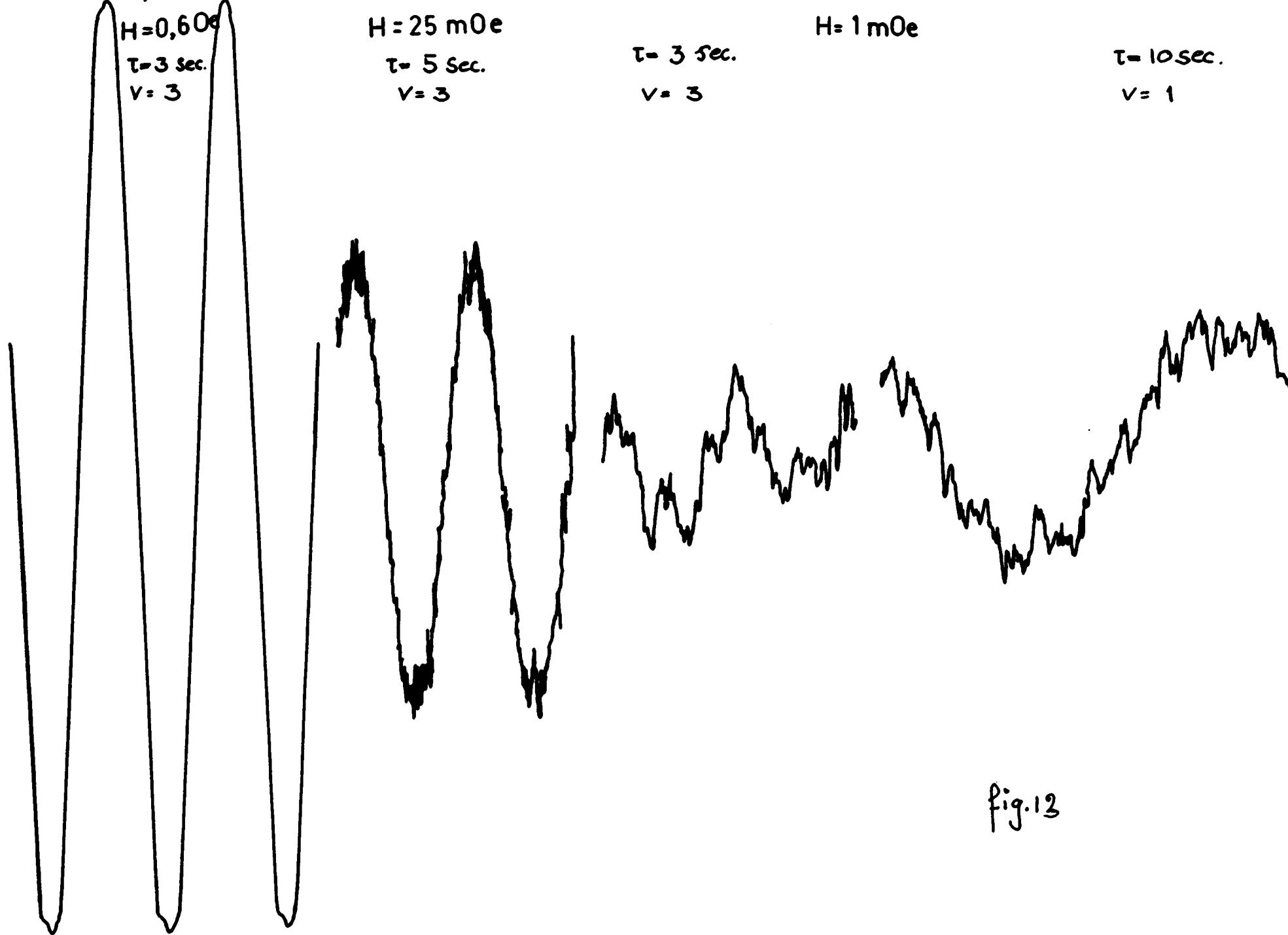


fig.13