

F14 Debye-Temperatur

Messung der spezifischen Wärme
und der Wärmeleitfähigkeit von Silizium

Achtung! Dieser Versuch findet nicht in den Praktikumsräumen INF 501 statt, sondern im Kirchhoff-Institut für Physik, INF 227.

1. Einleitung

Lange Zeit glaubte man, dass die spezifische Wärme aller Festkörper unabhängig von ihrer chemischen Zusammensetzung und von der Temperatur den gleichen Wert besitzt. Eine Erklärung für dieses Verhalten fanden *Dulong* und *Petit*. Sie betrachteten die festen Stoffe als klassisches lineares Schwingungssystem, das bei einer Stoffmenge von einem Grammatom durch $3 N_L$ Normalkoordinaten für die Teilchenauslenkungen und $3 N_L$ Impulse vollständig bestimmt ist, wobei N_L die Loschmidt-Zahl ist. Jede dieser $6 N_L$ Variablen geht quadratisch in die Gesamtenergie des Systems ein und trägt somit nach dem Äquipartitionsgesetz die mittlere Energie $k_B T/2$ bei. Die innere Energie eines Grammatoms ist damit $U = 3 N_L k_B T$, und die spezifische Wärme hat einen konstanten Wert: $C_V = (\partial U / \partial T)_V = 3 N_L k_B = 3R$.

Abweichungen von diesem Verhalten wurden erstmals von *Heinrich Friedrich Weber* um 1875 bei Messungen an Diamant, Graphit, Bor und Silizium unterhalb des Gefrierpunktes gefunden. Die spezifische Wärme lag bei diesen Temperaturen signifikant unter dem erwarteten Wert. Scheinbar „froren“ die inneren Freiheitsgrade dieser Festkörper mit abnehmender Temperatur mehr und mehr aus. Klassisch war dieses Verhalten völlig unverständlich.

Die erste plausible Erklärung für diesen Temperaturverlauf der spezifischen Wärme lieferte *Einstein* 1907. Er nahm an, dass ein Festkörper mit N Atomen bezüglich seiner inneren Energie äquivalent zu $3 N$ unabhängigen quantenmechanischen harmonischen Oszillatoren ist. Zur Vereinfachung ging er ferner davon aus, dass alle Oszillatoren dieselbe Frequenz ω besitzen. Obwohl das prinzipielle Verhalten der spezifischen Wärme in diesem groben Modell recht gut wiedergegeben wird, zeigte es sich, dass der Grenzfall sehr tiefer Temperaturen nicht richtig beschrieben wird. Dies liegt nicht nur an der Annahme einer konstanten Frequenz, sondern auch an der Vernachlässigung jeglicher Kopplung zwischen den Oszillatoren. Wir wollen hier das Einstein-Modell nicht weiter verfolgen, da es in dieser einfachen Form heute nicht mehr gebräuchlich ist.

Wenige Jahre später (1911) konnte *Peter Debye* mit einem völlig anderen Modell gerade die Grenzfälle hoher Temperatur (Dulong-Petit)

und sehr tiefer Temperatur exakt beschreiben. Hierbei betrachtete er den Festkörper als homogenes isotropes elastisches Kontinuum mit konstanter Schallgeschwindigkeit. Er fasste die thermischen Anregungen als ebene elastische Wellen (Phononen) mit longitudinaler oder transversaler Polarisation auf.

Bei tiefen Temperaturen sollte nach Debye aufgrund der Zustandsdichte dieser Anregungen ein Verlauf $C \propto T^3$ gefunden werden. Da dieses Verhalten nur bei sehr tiefen Temperaturen beobachtet werden kann, wird der Praktikumsversuch im Temperaturbereich zwischen 4,2 K und 300 K durchgeführt. Es wird hierbei zum Einen eine Impulsmethode eingesetzt, um die spezifische Wärme der Probe zu bestimmen, zum Anderen eine Messung mit konstanter Heizleistung um die Wärmeleitfähigkeit zu messen. Wesentlicher Inhalt soll neben dem bereits angesprochenen Themenkreis auch ein Einblick in die Grundlagen der Experimentiertechnik bei tiefen Temperaturen sein.

2. Theoretischer Hintergrund

2.1 Definition der spezifischen Wärme

Die spezifische Wärme ist definiert als die zu- oder abgeführte Wärmemenge ΔQ pro Temperaturintervall ΔT . Die mathematische Formulierung lautet:

$$C \equiv \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T} \right) \quad (1)$$

C hängt im allgemeinen davon ab, wie die Erwärmung vorgenommen wird. Wir wollen hier der Einfachheit halber voraussetzen, dass es sich dabei ausschließlich um reversible Prozesse handelt. Außerdem gehen wir von einem geschlossenen System im thermischen Gleichgewicht aus. Es gilt dann

$$C = \frac{dQ}{dT} = T \frac{dS}{dT} \quad . \quad (2)$$

Da die Entropie S die Ordnung eines Systems widerspiegelt, kann man die spezifische Wärme als ein Maß für die Änderung der Ordnung ansehen.

Im folgenden soll der Zusammenhang von C mit thermodynamischen Zustandsgrößen (p , V , T , ...) abgeleitet werden. Dabei sind vor allem die Beziehungen für konstantes Volumen C_V und konstanten Druck C_p von großer praktischer Bedeutung, da sich Berechnungen mit Hilfe der statistischen Mechanik gewöhnlich leichter bei konstantem Volumen, Experimente jedoch einfacher bei konstantem Druck durchführen lassen. Die Wärmemenge dQ , die bei einem infinitesimalen, quasistatischen Prozess aufgenommen wird, ist

$$dQ = dU + dW = dU + p dV + \dots \quad (3)$$

Hierbei ist U die innere Energie und W die am System geleistete Arbeit. Als unabhängige Variablen sollen zunächst p und T gewählt werden.

$$dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p dT + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T dp + p \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp \quad (4)$$

Für die spezifische Wärme bei konstantem Druck folgt daraus

$$C_p = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] \quad . \quad (5)$$

Mit der Enthalpie $H = U + pV$ lässt sich schreiben:

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (6)$$

Wählt man V und T als unabhängige Variablen, so gilt

$$dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \underbrace{p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_V}_{=0} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + p dV \quad . \quad (7)$$

Hieraus erhält man die spezifische Wärme bei konstantem Volumen

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad . \quad (8)$$

Um zu sehen, wodurch sich diese beiden Größen unterscheiden, bilden wir die Differenz

$$C_p - C_V = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p^2 \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = \frac{TV\beta^2}{\kappa_T} \quad , \quad (9)$$

wobei $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$ die sogenannte isotherme Kompressibilität und $\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ der Ausdehnungskoeffizient ist.

Für Festkörper kann, zumindest bei tiefen Temperaturen, $C_p \simeq C_V$ gesetzt werden, wie man durch Einsetzen der relevanten Größen (z.B. für Kupfer $\beta \simeq 5 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, $\kappa_T \simeq 8 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$ und $V \simeq 7 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$) leicht sieht.

2.2 Spezifische Wärme von kristallinen Festkörpern – Debye-Modell

In der Debyeschen Theorie werden Kristalle trotz ihrer diskreten atomaren Struktur als homogenes isotropes elastisches Kontinuum betrachtet. Die thermischen Anregungen können dann als Überlagerung von ebenen elastischen Wellen, d.h. Schallwellen dargestellt werden. Diese Näherung ist nur gültig, solange die Wellenlänge dieser Schallwellen hinreichend groß gegen den Gitterabstand des Kristalls ist. Trotz dieser relativ starken Vereinfachung hat sich das Modell von Debye als sehr fruchtbar erwiesen. Man unterscheidet zwischen longitudinalen und transversalen

Schallwellen. Ist die Teilchenauslenkung $\mathbf{U}$ parallel zur Ausbreitungsrichtung $\mathbf{q}$, spricht man von einer longitudinalen Welle. Ist dagegen $\mathbf{U} \perp \mathbf{q}$, so handelt es sich um eine transversale Welle.

Bei der Beschreibung des Schwingungsspektrums muss berücksichtigt werden, dass reale Kristalle aufgrund ihrer endlichen Ausdehnung keine volle Translationssymmetrie besitzen und damit die Eigenschwingungen gewissen Randbedingungen unterliegen. Besonders einfach und elegant lassen sich die Zustände abzählen, wenn man „periodische Randbedingungen“ benutzt. Hierbei denkt man sich einen endlichen Festkörper mit der Kantenlänge L in allen Eigenschaften in alle Raumrichtungen periodisch fortgesetzt. Jeder dieser Grundkörper befindet sich dann im selben Schwingungszustand.

Ist $\mathbf{U}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{U}_0 e^{-i(\omega t - \mathbf{q} \cdot \mathbf{r})}$ die Auslenkung einer solchen Eigenschwingung, so erzwingen die periodischen Randbedingungen folgende Einschränkung:

$$u(x, y, z, t) = u(x + L, y, z, t) = u(x, y + L, z, t) = u(x, y, z + L, t) \quad (10)$$

Daraus ergeben sich für die einzelnen Komponenten von $\mathbf{q}$ folgende Bedingungen:

$$q_x = \frac{2\pi}{L} n_x \quad q_y = \frac{2\pi}{L} n_y \quad q_z = \frac{2\pi}{L} n_z \quad ,$$

wobei n_x , n_y und n_z ganze Zahlen sind. Zu jedem Zahlentripel gehört eine Welle, deren Wellenvektor den Betrag

$$q = \frac{2\pi}{L} \sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2} \quad (11)$$

hat. Diese Gleichungen gelten unabhängig von der Polarisierung der Welle, d.h. sowohl für den longitudinalen als auch für die transversalen Phononenzweige. Im Debye-Modell wird angenommen, dass die Schallwellen keine Dispersion aufweisen, also die Schallgeschwindigkeit v konstant ist. Somit ergibt sich

$$\omega = vq = \frac{2\pi}{L} v \sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2} \quad . \quad (12)$$

Da für makroskopische Kristalle die maximale Zahl n sehr groß ist, kann man zur kontinuierlichen Darstellung übergehen. Die Zahl der Eigenschwingungen mit Frequenzen zwischen 0 und ω ist gleich der Zahl der

Punkte im n -Raum innerhalb einer Kugel, deren Radius nach der obigen Gleichung durch $n = \omega L / (2\pi v)$ gegeben ist. Man erhält also

$$Z_\omega = \frac{4\pi}{3} n^3 = \frac{4\pi}{3} \left(\frac{\omega L}{2\pi v} \right)^3 = \frac{V}{6\pi^2} \frac{\omega^3}{v^3} \quad . \quad (13)$$

Berücksichtigt man, dass es einen longitudinalen und zwei (entartete) transversale Zweige gibt, so lautet das Ergebnis

$$Z_\omega = \frac{V\omega^3}{6\pi^2} \left(\frac{1}{v_\ell^3} + \frac{2}{v_t^3} \right) = \frac{V}{2\pi^2} \frac{\omega^3}{v_D^3} \quad . \quad (14)$$

Hierbei wurde als Abkürzung die sogenannte Debye-Geschwindigkeit v_D benutzt. Sie ist gegeben durch

$$\frac{3}{v_D^3} = \frac{1}{v_\ell^3} + \frac{2}{v_t^3} \quad . \quad (15)$$

Für die Zahl der Eigenschwingungen mit Frequenzen zwischen ω und $\omega + d\omega$ findet man schließlich

$$dZ_\omega = \frac{\partial Z_\omega}{\partial \omega} d\omega = \frac{3V}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{v_D^3} d\omega = D(\omega) d\omega \quad . \quad (16)$$

Damit haben wir die Debyesche Zustandsdichte der Schwingungszustände in einem isotropen elastischen Kontinuum abgeleitet:

$$D(\omega) = \frac{3}{2\pi^2} \frac{V}{v_D^3} \omega^2 \quad (17)$$

Die Normierung der Zustandsdichte erfolgt über die Zahl der Atome bzw. Freiheitsgrade:

$$3N = \int_0^{\omega_D} D(\omega) d\omega \quad \rightarrow \quad \omega_D = v_D \left(\frac{6\pi^2 N}{V} \right)^{1/3} = \frac{v_D}{a} (6\pi^2)^{1/3} \quad (18)$$

a ist hier die Gitterkonstante des Festkörpers.

Die innere Energie der Festkörperschwingungen ist in allgemeiner Form gegeben durch

$$U(T) = \int E D(E) f(E, T) dE \quad . \quad (19)$$

Hierbei ist f die Wahrscheinlichkeit, dass ein bestimmter Schwingungszustand des Gitters angeregt ist. Eine quantenmechanische Herleitung

des Schwingungsspektrums ergibt, dass ein Zweig mit Wellenvektor $\mathbf{q}$ in Analogie zum quantenmechanischen harmonischen Oszillator nicht mit beliebiger Amplitude angeregt sein kann, sondern Zustände mit diskreten Energiewerten annimmt. Der Abstand $\hbar\omega$ zweier benachbarter Energiewerte wird als Energie eines Quasiteilchens (Phonons) betrachtet. Den Gleichgewichtswert für die Zahl der Phononen (d.h. für die Anregung) eines Zweiges gibt die Verteilungsfunktion f an. Für Phononen ist dies die Bose-Einstein-Verteilung. Im Debye-Modell erhält man damit

$$U(T) = \int_0^{\omega_D} \hbar\omega D(\omega) f(\hbar\omega, T) d\omega \quad . \quad (20)$$

Mit den Abkürzungen $x = \hbar\omega/k_B T$ und $x_D = \hbar\omega_D/k_B T$ ergibt sich für die spezifische Wärme

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = 9Nk_B \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 \int_0^{x_D} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad . \quad (21)$$

Hierbei ist Θ die sogenannte Debye-Temperatur. Sie ist definiert über $k_B\Theta = \hbar\omega_D$ und hat den Wert $\Theta = (\hbar v/k_B a) \sqrt[3]{6\pi^2}$.

Betrachtung von Grenzfällen:

1. Für $T \rightarrow \infty$ folgt $x \rightarrow 0$ und

$$\int_0^{x_D} x^4 \cdot \frac{1}{x^2} dx = \frac{x_D^3}{3} = \frac{1}{3} \left(\frac{\Theta}{T}\right)^3 \quad . \quad (22)$$

Man erhält in Übereinstimmung mit dem Dulong-Petit-Gesetz

$$C_V = 3Nk_B \quad . \quad (23)$$

2. Für $T \rightarrow 0$ ergibt sich $x_D \rightarrow \infty$ und

$$C_V = 9Nk_B \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 \underbrace{\int_0^{\infty} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx}_{4\pi^4/15} \quad (24)$$

$$C_V = \frac{12\pi^4}{5} Nk_B \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 \quad (25)$$

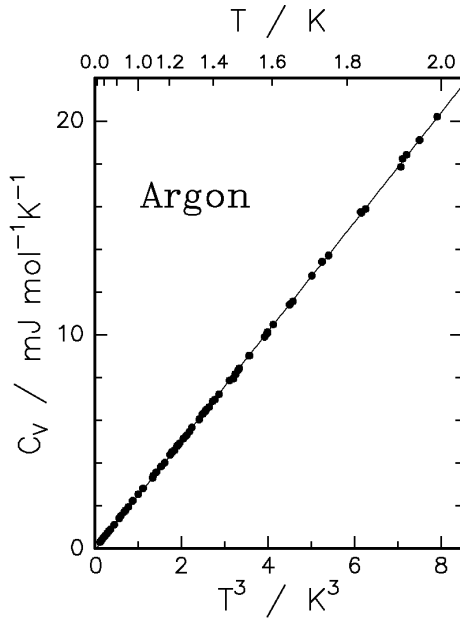


Bild 2.1 Spezifische Wärme von kristallinem Argon bei tiefen Temperaturen als Funktion von T^3 aufgetragen. In diesem Temperaturbereich stimmen die experimentellen Ergebnisse ausgezeichnet mit dem Debye-Modell überein. Die durchgezogene Linie entspricht einer Rechnung mit $\Theta = 92$ K.

Die im Debye-Modell gemachte Näherung eines isotropen und homogenen elastischen Kontinuums ist eigentlich sehr grob. Aber der elegante Ansatz und die wichtige Tatsache, dass nur ein Anpassungsparameter Θ verwendet wird, sowie die richtige Beschreibung der Grenzfälle machen die große Bedeutung des Debye-Modells aus.

2.3 Wärmeleitfähigkeit isolierender Kristalle

Der Koeffizient λ der Wärmeleitfähigkeit ist im stationären Fall definiert durch die Beziehung $\mathbf{j} = -\lambda \nabla T$. Hierbei ist $\mathbf{j}$ die Wärmestromdichte. Die Wärme transportierenden „Teilchen“ können nicht frei durch das Medium laufen, sondern werden in Abhängigkeit von der Temperatur mehr oder weniger gestreut. In der Regel benutzt man näherungsweise folgende, in der kinetischen Gastheorie abgeleitete Formel:

$$\lambda = \frac{1}{3} C' v \ell \quad (22)$$

Hierbei gehen die spezifische Wärme pro Volumen C' , die „Teilchengeschwindigkeit“ v und die freie Weglänge ℓ ein. Im Allgemeinen hängen diese Größen von der Energie ab. Außerdem muss im konkreten Fall über alle verschiedenen Wärmeträger summiert werden:

$$\lambda = \frac{1}{3} \sum_i \int c'_i(E) v_i(E) \ell_i(E) dE \quad (23)$$

Hierbei repräsentiert $c'(E) = \partial C' / \partial E$ die „spektrale spezifische Wärme“. Erfolgt der Wärmetransport durch Phononen, so benutzt man oft die sogenannte *Näherung dominanter Phononen*, bei der sowohl Integration als auch Summation vermieden werden. Man betrachtet nur das Verhalten der Phononen, die am meisten zum Wärmetransport beitragen. Näherungsweise sind dies Phononen mit der Energie $\hbar\omega \simeq 2-3 k_B T$. In nichtleitenden Kristallen erfolgt der Wärmetransport praktisch ausschließlich durch Phononen. Der Verlauf der Wärmeleitung als Funktion der Temperatur hängt von den jeweils dominierenden Streumechanismen ab. Zunächst wollen wir nur die Streuung der Phononen untereinander betrachten. Dieser Mechanismus dominiert die Wärmeleitfähigkeit bei hohen Temperaturen. Man unterscheidet im wesentlichen zwei Prozesse. Beim sogenannten Normal(N)-Prozess handelt es sich um 3-Phononen-Streuung mit Erhaltung des Quasiimpulses. Diese Stöße tragen nicht zum Wärmewiderstand bei, da der Impulsfluss und, damit direkt verknüpft, der Energietransport nicht beeinträchtigt wird.

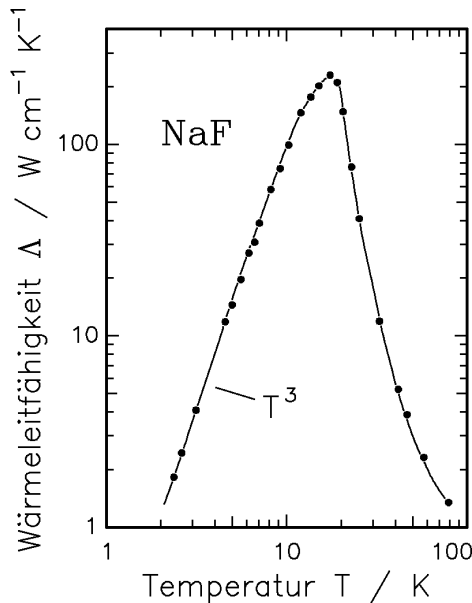


Bild 2.2 Typischer Gesamtverlauf der Wärmeleitfähigkeit eines isolierenden Kristalls. Zunächst nimmt λ mit abnehmender Temperatur zu, durchläuft ein Maximum und fällt dann proportional zu T^3 ab. Die Temperatur des Maximums wird durch die Dimensionen der Probe bestimmt. Hier sind die Daten eines hochreinen Natriumfluorid-Kristalls dargestellt.

Auch beim sogenannten Umklapp(U)-Prozess wechselwirken 3 Phononen, aber es wird zur Impulserhaltung ein reziproker Gittervektor benötigt. Dieser Prozess trägt zum Wärmewiderstand bei und bestimmt den Temperaturverlauf der Wärmeleitfähigkeit λ bei hohen Temperaturen maßgeblich, da hier Phononen mit der Debye-Frequenz dominieren. Praktisch jeder Stoß führt zu einem Endzustand außerhalb der 1. Brillouinzone und ist somit ein Umklapp-Prozess. Mit abnehmender Temperatur nimmt die Zahl der Phononen mit hinreichend großem Wellenvektor exponen-

tiell ab. Entsprechend steigt die freie Weglänge und damit die Wärmeleitfähigkeit an:

$$\ell(T) \propto \exp \frac{\Theta}{2T} \quad (24)$$

Erreicht die freie Weglänge der Phononen die Länge d der Probe, kann die Wärmeleitfähigkeit nicht weiter anwachsen und fällt gemäß $\lambda = 1/3 C'_V v d \propto T^3$. Man nennt diesen Bereich Casimir-Bereich (siehe Bild 2.2).

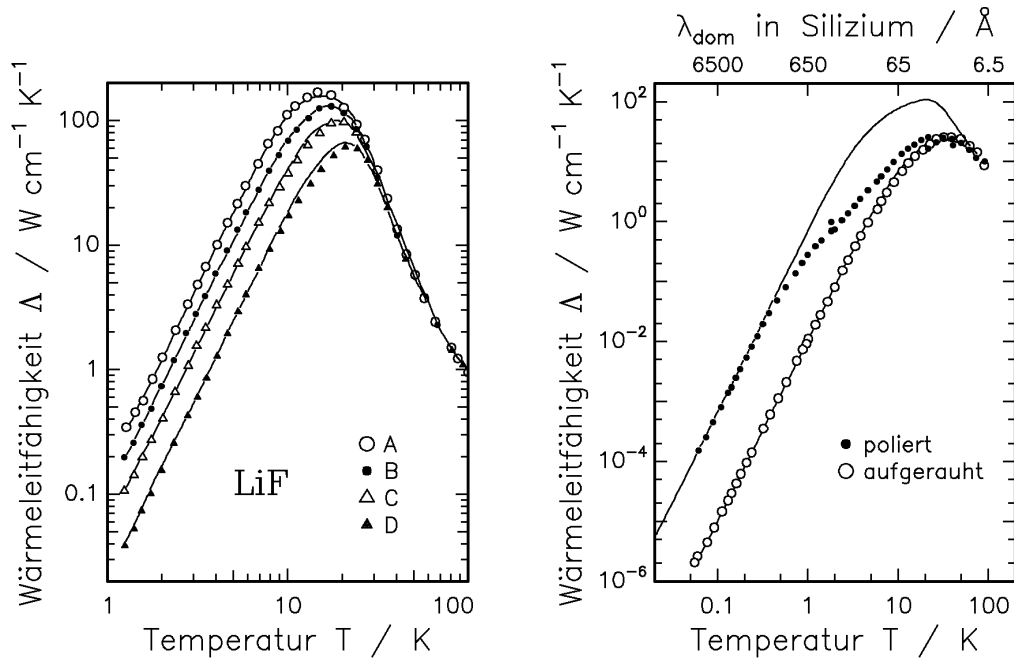


Bild 2.3 Links: Wärmeleitfähigkeit von LiF-Kristallen mit unterschiedlichen Probenquerschnitten als Funktion der Temperatur. Bei tiefen Temperaturen tritt eine starke Abhängigkeit von der Probengeometrie auf. Die mittlere Probenbreite war (A) 7,25 mm, (B) 4,00 mm, (C) 2,14 mm und (D) 1,06 mm. Rechts: Der Einfluss der Rauigkeit auf die Wärmeleitfähigkeit eines Siliziumkristalls mit sehr gut polierter (●) bzw. aufgerauter (○) Oberfläche ist zwischen 1 und 20 K gut erkennbar. Unterhalb von 1 K ist ℓ bei der polierten Probe durch die Probenlänge limitiert, so dass man dann wieder ein T^3 -Verhalten findet. λ_{dom} ist die Wellenlänge der dominanten Phononen.

Im realen Experiment hängt die maximale freie Weglänge auch von der Behandlung der Probe (Rauigkeit) ab. Bei gut polierten Oberflächen tritt spiegelnde Reflexion auf, und das effektive d ist etwas größer als die Probendicke (siehe Bild 2.3).

Neben der Probenoberfläche sind auch Streuzentren innerhalb des Materials für die Begrenzung der freien Weglänge bei tiefen Temperaturen von Bedeutung. In Kristallen können dies Fehlstellen im Gitter, Verunreinigungen durch Fremdatome und Isotopenmischungen sein. Der Einfluss

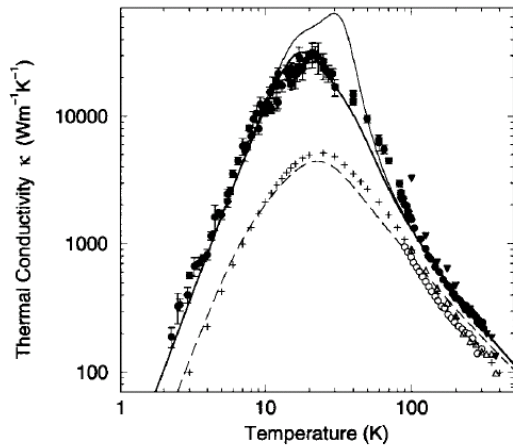


Bild 2.4 Wärmeleitfähigkeit von natürlichem (+) Si und isotopenreinem ^{28}Si (·) bei einem Probendurchmesser von $d \approx 2,4$ mm. Siehe [7].

der Isotopenzusammensetzung auf die Wärmeleitfähigkeit von Silizium ist in Bild 2.4 zu sehen.

3. Experimentelle Methode

Zur Messung der spezifischen Wärme eines Siliziumkristalls wird bei diesem Versuch ein Wärmepulsverfahren eingesetzt. Die Grundidee ist folgende. Eine würfelförmige Probe wird auf einer festen Temperatur T_0 gehalten, an einer Seite wird mittels eines elektrischen Heizers ein kurzer Wärmepuls an die Probe abgegeben. Die zeitliche Änderung der Temperatur wird dann mit einem Speicheroszilloskop aufgezeichnet. Zunächst steigt die Temperatur überall in der Probe an, durchläuft ein Maximum und fällt dann wieder langsam auf die Ausgangstemperatur T_0 ab. Aus der absoluten Temperaturerhöhung der Probe kann dann die spezifische Wärme bestimmt werden.

Die Messung der spezifischen Wärmeleitfähigkeit erfolgt mittels einer länglichen Probe, die an einer Stirnseite auf einer festen Temperatur T_0 gehalten wird. Mittels eines Heizers wird die andere Stirnseite der Probe mit einer konstanten Heizleistung $\dot{Q}$ erwärmt. Dabei baut sich entlang der Probe ein Temperaturgradient ∇T auf, mit dessen Hilfe sich die Wärmeleitfähigkeit der Probe bestimmen lässt.

Im Folgenden soll auf die einzelnen apparativen Komponenten des Versuches näher eingegangen werden.

3.1 Versuchsaufbau

3.1.1 Kryostat – Gassteuerung

Das Herzstück der Apparatur ist ein Helium-Badkryostat, wie er in Bild [3.1](#) dargestellt ist. Seine äußere Schale besteht im Wesentlichen aus zwei ineinandergesteckten Glasgefäßen, die durch ein Isoliervakuum getrennt sind. Solche Gefäße werden im allgemeinen als Dewar bezeichnet. Der äußere Dewar wird mit flüssigem Stickstoff gefüllt und dient sowohl zur Vorkühlung als auch als Strahlungsschild für den inneren Dewar. Die Verspiegelung der Außenwand dient ebenfalls zur Verminderung der Wärmezufuhr durch Strahlung. Ein dünner Sichtstreifen erlaubt es, den Füllstand im Dewar abzulesen. Der innere Dewar wird mit flüssigem Helium gefüllt. Die Proben, und damit das eigentliche Experiment, befinden sich in einem Vakuumtopf im Inneren des Heliumdewars. Mit derartigen Kryostaten ist es möglich, im Temperaturbereich von 4,2 bis 300 K zu experimentieren. Zum Betrieb dieses Kryostaten ist ein Gassteuerungs-

system (Bild 3.2) notwendig. Die wesentlichen Funktionen dieser Anlage sind folgende:

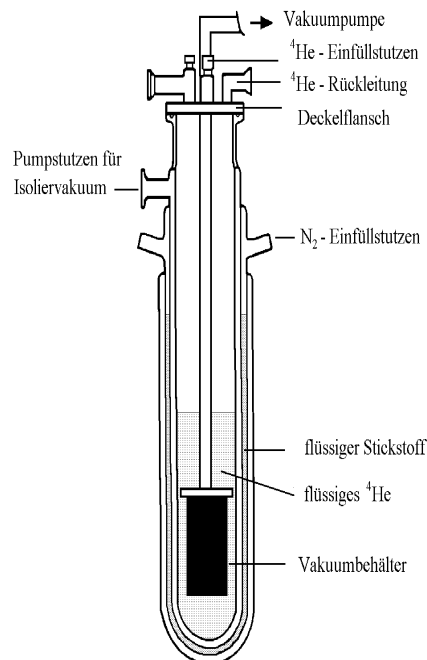


Bild 3.1 Schematische Darstellung eines Helium-Badkryostaten

Das Vakuum im Vakuumtopf und den einzelnen Komponenten der Apparatur wird durch eine zweistufige Drehschieberpumpe erzeugt. Je nachdem, ob hierbei das Ventil A, B oder C geöffnet wird, kann das Isoliervakuum, der Heliumdewar oder der Vakuumtopf ausgepumpt werden. Der Druck in diesen Behältern wird an den Manometern M1, V und M2/M3 angezeigt.

Die ständige Diffusion von Helium ins Isolationsvakuum (etwa 10^{10} Atome pro cm^2 und bar bei Zimmertemperatur) macht es notwendig, diesen Bereich vor jedem Abkühlvorgang abzupumpen. Da es im allgemeinen nicht ausreichend ist, das Isoliervakuum zwischen Stickstoff- und Heliumdewar nur einmal auszupumpen, um das Helium zu entfernen, besteht die Möglichkeit, diesen Bereich über das Ventil D zu belüften und den Vorgang mehrmals durchzuführen.

Das Ventil H1 dient zur Steuerung des Gasstroms durch den Durchflussmesser zur Rückleitung. Da Helium sehr teuer und eine nicht-regenerative Ressource ist, wird dringend gebeten, insbesondere mit den Ventilen, die direkte Verbindung zur Rückleitung haben, vorsichtig umzugehen, um versehentliches Abpumpen von Helium aus der Rückleitung zu vermeiden.

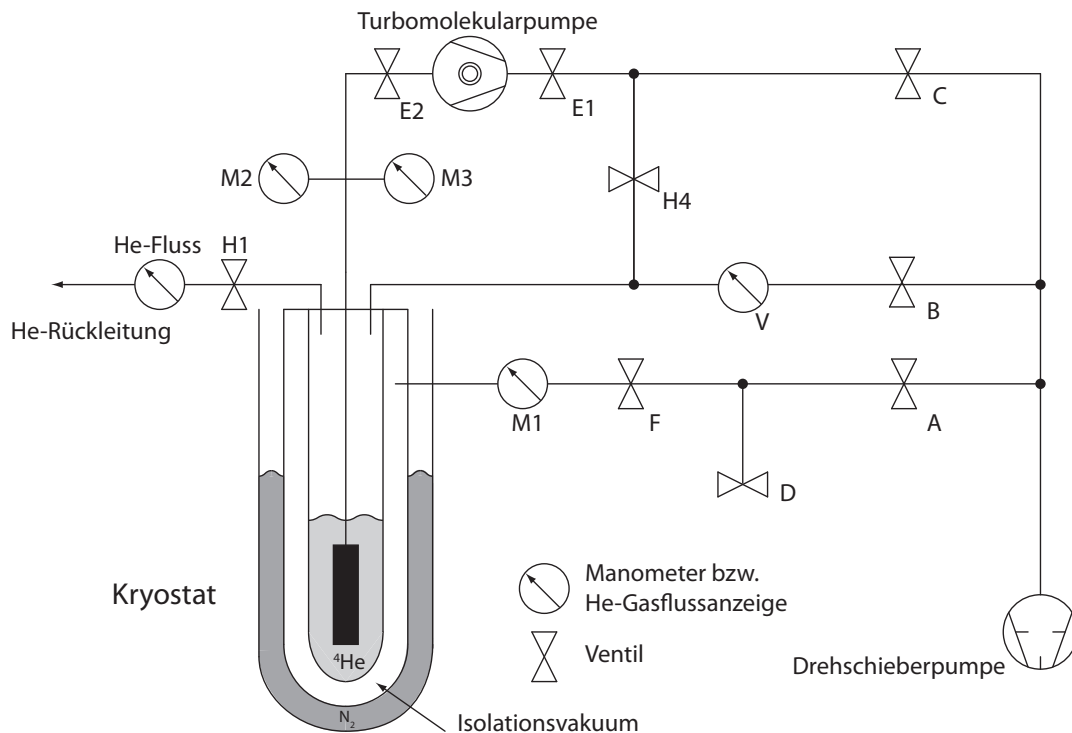


Bild 3.2 Funktionsschema des Gas- und Pumpensystems. Die Bezeichnungen der einzelnen Bauteile entsprechen der Kennzeichnung am Versuch selbst.

3.1.2 Probe und Probenhalter

Bei den Proben handelt es sich um einkristallines Silizium mit natürlicher Isotopenzusammensetzung. Die Si-Probe zur Messung der spezifischen Wärmekapazität ist ein Würfel mit etwa 10 mm Kantenlänge und wiegt etwa 2–3 g.¹ Auf einer der Stirnseiten ist ein Metallfilmwiderstand ($1,0\text{ k}\Omega$) und das eine Ende eines Thermopaars mit Stycast-Epoxidkleber aufgeklebt. Das zweite Thermopaarende ist am Kupferhalter befestigt, der sich auf Badtemperatur befindet. Die Probe ist auf einer 0,3 mm dicken PVC-Platte eingespannt. Damit ist eine schwache thermische Kopplung an das Wärmebad gegeben.

Zur Messung der Wärmeleitfähigkeit wird ein Siliziumstreifen ($b = 5\text{ mm}$, $l = 32,5\text{ mm}$, $d = 0,33\text{ mm}$) benutzt. Ein Ende des Streifens ist in einem Kupferhalter eingeklebt, der wiederum am Wärmebad angekoppelt ist. Am freien Ende des Streifens ist ein Metallfilmwiderstand ($1,0\text{ k}\Omega$) aufgeklebt. Dazwischen ist das Thermoelementpaar im Abstand von etwa

¹Für die genauen Werte den zuständigen Versuchsbetreuer fragen.

$a_{Si} \approx 10\text{--}12\text{ mm}$, aufgeklebt.

Zur Bestimmung der Badtemperatur wird die Widerstandsänderung einer Si-Diode ausgenutzt. Diese Diode ist auf den Probenhalter aus Kupfer geschraubt, um einen guten thermischen Kontakt herzustellen. In deren Nähe ist zur Regelung der Experimentiertemperatur ein Heizwiderstand (ca. $30\ \Omega$) aus Manganindraht angebracht.

Die gesamte Experimentierplattform befindet sich in einer Kupferkapsel, die zur Abschirmung der äußeren Strahlung dient. Diese Kapsel ist mit 5 cm langen Kunststoffstäben thermisch isoliert am Deckel des Vakuumtopfes befestigt. Ein Kupferstreifen verbindet den 4K-Flansch mit der Experimentierplattform thermisch in geeigneter Weise. Was würde passieren, wenn diese Ankopplung nicht vorhanden wäre? Was, wenn sie zu stark wäre?

3.1.3 Messelektronik

Die Bestimmung der Badtemperatur erfolgt wie bereits erwähnt über die Messung des Widerstandes einer Si-Diode durch Vergleich mit einer Eichungs-Kennlinie. In Bild 3.3 ist die typische Kennlinie einer Si-Diode, wie sie in diesem Versuch verwendet wird, dargestellt.

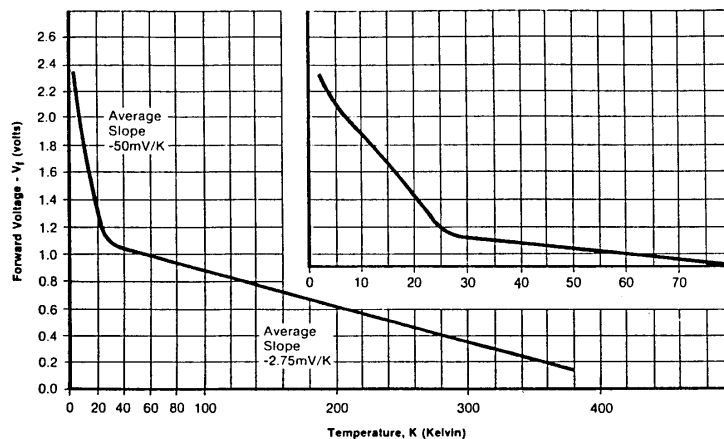


Bild 3.3 Spannungsabfall an einer mit $10\ \mu\text{A}$ durchflossenen Si-Diode als Funktion der Temperatur.

Gemessen wird dieser Widerstand mit der sogenannten Vier-Draht-Methode, bei der die Zuleitungswiderstände nicht mitgemessen werden. Das Prinzip einer solchen Messung ist in Bild 3.4 dargestellt. Im Versuch wird der Spannungsabfall an der Diode in einem komfortablen Messgerät direkt in eine in Kelvin angezeigte Temperatur umgewandelt. Dieses Gerät steuert auch die Heizung am Probenhalter. Die maximale Heizleistung beträgt 25 Watt.

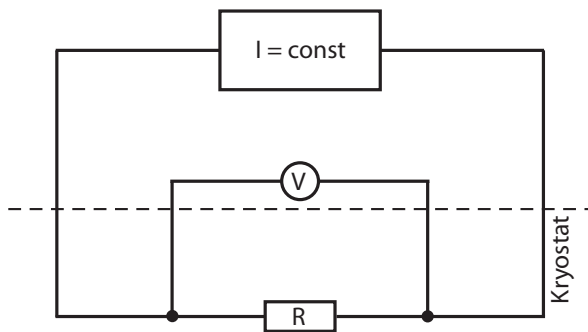


Bild 3.4 Schaltbild einer Vier-Draht-Messung. Mit einer Konstantstromquelle wird ein Spannungsabfall an dem zu untersuchenden Widerstand erzeugt, der dann quasi stromlos mit separaten Zuleitungen gemessen werden kann. Da im Detektionskreis so gut wie kein Strom fließt, gibt es auch keinen Spannungsabfall an den Zuleitungen, der das Ergebnis verfälschen könnte.

Der zweite Teil der Messelektronik dient zur Erzeugung definierter Wärmepulse an der Probe sowie zur Aufzeichnung des zeitlichen Temperaturverlaufs im Quarzkristall. Zur Messung der Temperaturdifferenz zwischen Probe und Kupferboden (Wärmekapazität) bzw. verschiedenen Probenbereichen (Wärmeleitung) werden zwei in Serie geschaltete Thermoelemente benutzt. Für derartige Differenzmessungen sind Thermoelemente besonders geeignet, da sie eine geringe thermische Masse besitzen und ihre Ansprechzeiten ausreichend kurz sind. Es gibt allerdings wenige Thermoelemente, die bei Temperaturen um 4 K noch ausreichend empfindlich sind. Für die Messungen bei diesem Versuch ist ein Au(0,07% Fe)/Chromel Thermoelement günstig, da es im gesamten Temperaturbereich von 4 bis 300 K etwa die gleiche Empfindlichkeit aufweist. Die differentielle Thermokraft als Funktion der Temperatur ist in Bild 3.5 dargestellt².

Da die Temperaturerhöhung in der Probe nur 0,1 bis 1 K beträgt, ist die zu erwartende Thermospannung im Bereich von einigen μV . Derartige Spannungen können von dem verwendeten Speicheroszilloskop nicht direkt angezeigt werden. Es wird daher ein DC-Vorverstärker (Faktor 10 000) eingesetzt. Da die längsten Messungen im Zeitbereich von 10 bis 30 Sekunden liegen, darf dieser Verstärker nur eine sehr geringe Drift aufweisen. Außerdem muss bei solch kleinen Spannungen mit besonders gut abgeschirmten Kabeln gearbeitet werden, da sonst äußere Einflüsse den Messprozess behindern würden. Der zeitliche Verlauf der nachverstärkten Spannung des Thermoelements kann mit Hilfe eines Zwei-Kanal-Speicheroszilloskops aufgezeichnet werden.

Der Wärmepuls wird mit einem Pulsgenerator erzeugt. Am Pulsgene-

²Das passende Datenblatt findet man auf der Internetseite des Herstellers unter [http : //www.lakeshore.com/Documents/LSTC_appendixG1.pdf](http://www.lakeshore.com/Documents/LSTC_appendixG1.pdf)

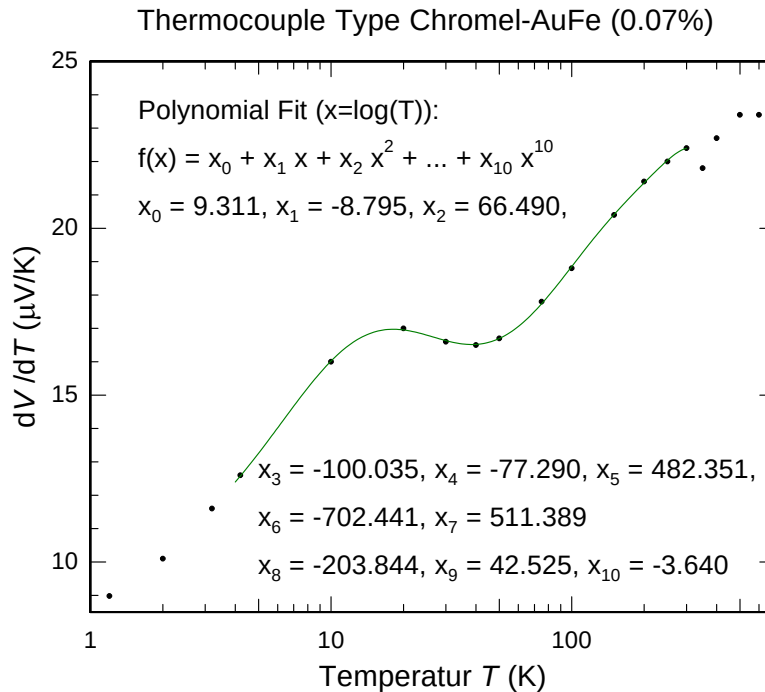


Bild 3.5 Eichkurve des im Versuch eingesetzten Chromel-AuFe (0,07 %) Thermoelements.

rator kann sowohl die Pulsbreite als auch die Spannung in weiten Bereichen variiert werden, so dass trotz der stark unterschiedlichen spezifischen Wärme zwischen 4 und 300 K angemessene Pulsleistungen zur Verfügung stehen. Der tatsächlich am Heizer abfallende Spannungspuls kann bei jedem Messpunkt, muss aber zumindest zu Beginn des Messens auf korrekte Werte hin kontrolliert werden. Dazu wird der Puls mit geeigneter Zeitaufösung auf dem zweiten Kanal des Oszilloskops aufgezeichnet und vermessen.

Die konstante Wärmeleistung wird über eine Spannungsquelle erzeugt. Auch hier wird der zeitliche Verlauf der Spannung am Thermoelement-Paar am Speicheroszilloskop aufgezeichnet.

3.2 Theoretische Behandlung des vorliegenden Wärmeleitungsproblems

Der zeitliche und örtliche Temperaturverlauf $T(x, t)$ in der Probe wird aus der Differentialgleichung der Wärmeleitung bestimmt.

$$\frac{\partial^2 T(x, t)}{\partial x^2} = \frac{1}{k^2} \frac{\partial T(x, t)}{\partial t} \quad (25)$$

Hierbei bezeichnet k den Koeffizienten der Temperaturleitfähigkeit. Er enthält die beiden interessierenden Messgrößen λ und C' . Es gilt $k^2 =$

$\lambda/(C'\varrho)$. Die Lösung dieser Differentialgleichung muss die im Experiment vorgegebenen Rand- und Anfangsbedingungen erfüllen. Nach Einbringen einer konstanten (allerdings einstellbaren) Heizleistung $\dot{Q}$ stellt sich nach einer gewissen Thermalisierungszeit ein konstanter Temperaturgradient ΔT längs der Probe ein. Damit entfällt der zeitabhängige Teil der Wärmeleitungsgleichung. Man erhält unter Berücksichtigung der Probengeometrie das einfache Ergebnis

$$\dot{Q} = \lambda \cdot \frac{A}{a} \cdot \Delta T \quad , \quad (26)$$

wobei A die Querschnittsfläche, a der Thermometerabstand, ΔT die Temperaturdifferenz zwischen den Thermometern und λ die spezifische Wärmeleitfähigkeit ist.

3.3 Wärmekapazität

Die zu messende Probe ist thermisch über eine PVC-Platte schwach an das Wärmebad angekoppelt. Damit kann die Probe nach einem Heizpuls in sich thermalisieren und „sieht“ auf kurzen Zeitskalen das Wärmebad nicht (thermische Insel). Dies ermöglicht eine zeitunkritische Messung der Temperatur. Die Realisierung in Form einer schwach ans Bad angekoppelten Insel bringt allerdings den Nachteil von relativ langen Thermalisierungszeiten (Probe-Bad) mit sich. Eine geschickte Experimentierplanung von Ihnen zusammen mit dem Assistenten ist hier hilfreich³. Die spezifische Wärmekapazität bestimmen Sie aus eingetragener elektrischer Energie, der daraus resultierenden Temperaturerhöhung und der Masse der Probe.

³Z.B. Heizen von Probe und Bad simultan.

4. Versuchsdurchführung

Am ersten Versuchstag werden die Praktikanten mit der Apparatur vertraut gemacht. Außerdem wird **unter Anleitung des Assistenten** der Kryostat zusammengesetzt und für den Abkühlvorgang vorbereitet. Bevor der Kryostat eingebaut wird, muss überprüft werden, ob alle Teile der Messelektronik einwandfrei funktionieren oder ob eventuell ein Zuleitungsdraht abgerissen ist. Derartige Fehler können zu diesem Zeitpunkt noch beseitigt werden. Bemerkt man sie erst nach dem Abkühlen, kann der Versuch nicht durchgeführt werden!

1. Am Flansch des Vakuumtopfs wird eine Indiumdichtung (Vorsicht Schwermetall!) gelegt und dieser dann fest verschraubt.
2. Der Kryostat wird in den Glasdewar eingesetzt und der Deckel verschraubt.
3. Es wird geprüft, ob alle Ventile geschlossen sind, speziell das Ventil H1, das zur Heliumrückleitung führt.
4. Der Motor der Drehschieberpumpe wird eingeschaltet und der Vakuumtopf bis auf einen Druck $p < 3 \times 10^{-2}$ mbar ausgepumpt. Dazu werden die Ventile C, E2 und E1 geöffnet. Der Druck kann am Manometer M2 abgelesen werden. Wenn das Einlegen der Indiumdichtung erfolgreich war, kann jetzt die erste Messung durchgeführt werden (siehe unten). Danach werden die Ventile E2, E1 und C wieder geschlossen.
5. Das Isolationsvakuum zwischen dem Stickstoffdewar und dem Heliumdewar muss hergestellt werden. Dazu wird das Ventil F am Glasstutzen des Dewars geöffnet und das Isolationsvakuum über Ventil D belüftet. Dann wird Ventil D wieder geschlossen und das Ventil A geöffnet. Diese Prozedur ist zum Ausspülen von Helium dreimal zu wiederholen. Der Druck des Isolationsvakuums kann am Manometer M1 abgelesen werden. Bei 1 mbar werden nach dem letzten Spülen die Ventile F und A wieder geschlossen. Diese Restluftmenge ist erforderlich, um das innere Dewargefäß mit Stickstoff vorkühlen zu können. Sobald flüssiges Helium eingefüllt wird, friert die Luft (Stickstoff) aus, und der Heliumdewar ist thermisch isoliert.

6. Der Heliumdewar wird leergepumpt und anschließend mit Helium aus der Rückleitung geflutet. Dazu wird das Ventil B geöffnet. Der Druck im Heliumdewar kann am Manometern V abgelesen werden. Unterhalb von 1 mbar wird das Ventil B wieder geschlossen. Es wird nun Ventil H1 geöffnet und Heliumgas aus der Rückleitung in den Heliumdewar geleitet. Dieses Gas dient als Kontaktgas beim Vorkühlen auf Stickstofftemperatur. Das Ventil H1 bleibt bis zum Ende des Versuchs geöffnet.
7. Der von Manometer M2 angezeigte Druck ist nochmals zu prüfen. Danach wird über Ventil H4 Helium als Kontaktgas in den Vakuumtopf gelassen. Ventil H4 wird wieder geschlossen. Der Druck im Vakuumtopf sollte etwa 1–2 mbar betragen. Anschließend wird Ventil E wieder geschlossen.
8. Die Vorpumpe kann nun ausgeschaltet werden. Bis auf Ventil H1 müssen nun alle Ventile geschlossen sein.
9. Flüssiger Stickstoff wird über einen Stutzen in den Stickstoffdewar eingefüllt. Der Füllstand kann durch den Sichtstreifen am Dewar kontrolliert werden. Da der Stickstoff schnell verdampft muss im Laufe der Versuchsdurchführung mehrmals nachgefüllt werden. Der Umgang mit flüssigem Stickstoff muss sorgfältig und vorsichtig geschehen, da man sich sonst „Verbrennungen“ zuziehen kann.

Am zweiten Versuchstag wird der auf Stickstofftemperatur vorgekühlte Kryostat mit flüssigem Helium gefüllt. In die Heliumkanne wird unter Aufsicht des Assistenten der Heliumheber eingebracht und dieser mit dem Heber im Kryostaten verbunden. An dieser Stelle sei nochmals darauf hingewiesen, dass Helium sehr teuer ist und somit die Verluste möglichst gering gehalten werden müssen.

Mit einem Nadelventil am Heber kann der Heliumfluss eingestellt werden. Der Druck am Manometer V sollte 1050 mbar nicht überschreiten, der Fluss am Durchflussmesser nicht über 30–40% steigen. Der Einfüllvorgang dauert etwa 30–60 Minuten. Die Temperatur im Kryostaten fällt hierbei langsam auf 4,2 K. Es ist ausreichend, bis einige Zentimeter über den oberen Rand des Vakuumtopfes Helium einzufüllen.

Bevor das restliche Kontaktgas aus dem Vakuumtopf gepumpt wird, sollte zunächst ein Messpunkt bei 4,2 K aufgenommen werden, da sich

der Kryostat ohne Kühlung durch das Kontaktgas relativ schnell auf knapp 10 K erwärmt. Der Grund hierfür ist vermutlich nicht vollständig abgeschirmte Wärmestrahlung. Nach der Aufnahme dieses Messpunktes wird die Messung bei abgepumptem Vakuumtopf wiederholt.

Die eigentlichen Messdaten werden folgendermaßen aufgenommen: Am Temperaturregelgerät wird die Badtemperatur eingestellt. Bei tiefen Temperaturen ist eine entsprechend kleine Heizleistung zu wählen (LOW entspricht einer maximalen Leistung von 0,25 W). Unbedingt darauf achten die Heizleistung nicht auf HIGH zu stellen, da ansonsten der Heizwiderstand durchbrennt!

Durch Umschalten am Thermometerausgang kann wahlweise das Spannungssignal vom Wärmeleitungsexperiment (λ) oder der Wärmekapazitätsmessung (C) auf den Verstärker gegeben werden. Welche Messung sollte bei gegebener Temperatur zuerst erfolgen? Warum?

Zur Messung der spezifischen Wärmekapazität geht man folgendermaßen vor: Am Pulsgenerator wird eine geeignete Pulsbreite und -höhe eingestellt. Mit der Taste am Pulsgenerator wird ein Puls ausgelöst. Bei langen Thermalisierungszeiten ist es sinnvoll, das Oszilloskop einfach mitlaufen zu lassen und die Spannung direkt mit der Cursor-Funktion zu messen („Schreibermodus“). Bei kurzen Thermalisierungszeiten kann nach dem Aufzeichnen der Messung das Oszilloskop gestoppt und das Signal mit Hilfe der Cursor-Funktion vermessen werden.

Zur Messung der Wärmeleitfähigkeit stellt man eine feste Heizspannung am Netzgerät ein. Das Signal kann mit Hilfe der Cursor-Funktion vermessen werden. Messen Sie am ersten Versuchstag bei Raumtemperatur und machen Sie sich mit den experimentellen Gegebenheiten vertraut.

Am zweiten Versuchstag sollten etwa 10 Messpunkte zwischen 4,2 K und 100 K gemessen und aufgezeichnet werden. Bedenken Sie, dass die Daten später logarithmisch über der Temperatur aufgetragen werden sollen.

Am dritten Versuchstag wird dann noch der Bereich zwischen 100 K und 200 K vermessen. Es sollten etwa 5 Messungen durchgeführt werden. Bei höheren Temperaturen dauert es einige Zeit, bis sich das thermische Gleichgewicht eingestellt hat. Wie kann man feststellen, ob dies geschehen ist?

Zur Charakterisierung des Aufbaus können bei Temperaturen mit langer Thermalisierungszeit mehrere Pulsformen und Heizspannungen durchgemessen werden. Was lässt sich hieraus über die Aufbauten lernen?

Am Ende dieses Versuchstages werden alle Ventile geschlossen (außer H1) und die Pumpen ausgeschaltet.

5. Auswertung

1. Aus den vom Speicheroszilloskop abgelesenen Werten ist die maximale Temperaturerhöhung zu bestimmen (Eichkurve der Thermoelemente berücksichtigen). Die in die Probe abgegebene Leistung muss für jeden Messpunkt berechnet werden. Daraus ermitteln Sie die spezifische Wärme und tragen die Ergebnisse doppeltlogarithmisch auf.
2. Berechnen Sie die Wärmeleitfähigkeit und tragen Sie das Ergebnis doppeltlogarithmisch auf.
3. Vergleichen Sie die erhaltenen Kurven mit den theoretischen Erwartungen (T^3 , Dulong-Petit ...) und diskutieren Sie mögliche Abweichungen und Fehler. Ermitteln Sie aus Ihren Ergebnissen die Debye-Temperatur von Silizium.

Literaturverzeichnis

- [1] Ibach, Lüth. *Festkörperphysik*. Springer, 7. Auflage 2009.
- [2] C. Kittel. *Einführung in die Festkörperphysik*. Oldenbourg, 15. Auflage 2013.
- [3] S. Hunklinger. *Festkörperphysik* Oldenbourg, 3. Auflage 2011.
- [4] C. Enss and S. Hunklinger. *Low-Temperature Physics*. Springer, 2005.
- [5] R. Gopal. *Specific Heat at Low Temperatures* Plenum Press 1966
- [6] R. Krüger, M. Meissner, J. Mimkes, A. Tausend Specific Heat Measurements of Trigonal and Vitreous Selenium between 3 and 300 K by a Heat Pulse Method phys. stat. sol. (a) **17**, 471 (1973)
- [7] T. Ruf, R.W. Henn, et. al. Thermal conductivity of isotopically enriched silicon Solid State Communications **115**, 243 (2000)

Fragenkatalog

- Was sagt das Dulong-Petit Gesetz aus?
- Was sind Phononen?
- Wie sehen Dispersionsrelationen von Phononen aus?
- Was sind die wesentlichen Punkte des Debye Modells? Wo liegen die Vereinfachungen?
- Wie sind spezifische Wärmekapazität und Wärmeleitfähigkeit allgemein definiert? Wie lassen sie sich für die gegebenen Aufbauten ausdrücken?
- Wie verhält sich die spezifische Wärme eines Silizium Kristalls in Abhängigkeit der Temperatur?
- Wie verhält sich die Wärmeleitfähigkeit eines Silizium Kristalls in Abhängigkeit der Temperatur? In welchem Temperaturbereich dominieren welche Prozesse?
- Was sind Umklapp- und Normalprozesse? Tragen sie beide zum Wärmewiderstand bei?
- Welche Arten von Streuprozessen erwartet man im Festkörper?
- Was macht den Casimir Bereich aus?
- Wie werden Temperaturen und Temperaturdifferenzen gemessen?
- Warum verwendet man eine Vierdrahtmethode für Widerstandsmessungen?
- Wie wird Druck gemessen? Wie geschieht dies in einer Pirani Röhre?
- Wie funktioniert eine Drehschieberpumpe?
- Wie groß ist die Verdampfungswärme von He?