Fortgeschrittenenpraktikum der Physik Universität Ulm

# Tieftemperaturkalorimetrie

Dominik Fritz dominik.fritz@wirtschaftsphysik.de

Stefan Fischer stefan.fischer@wirtschaftsphsik.de

Gruppennummer: 529

Durchgeführt am 21./28. November sowie am 3. Dezember 2002

Betreuer: Marcus Öttinger

Aktuelle Version vom 11. Dezember 2002

## INHALTSVERZEICHNIS

## Inhaltsverzeichnis

1	The	eoretische Grundlagen
	1.1	Definitionen und Begriffe
		1.1.1 Zustandsgleichungen und Zustandsgröße
		1.1.2 System
		1.1.3 Wärme und Temperatur
		1.1.4 Phasen und Phasenübergänge
		1.1.5 Freiheitsgrade und Gleichverteilungssatz
	1.2	Die Hauptsätze der Thermodynamik
	1.3	Die spezifische Wärmekapazität
	1.4	Die spezifische Wärme eines normalleitenden Metalls
		1.4.1 Gitterschwingungsenergie
		1.4.2 Beitrag der Leitungselektronen
		1.4.3 Zusammenfassung
	1.5	Supraleitung
<b>2</b>	Tec	hnische Grundlagen 14
	2.1	Erreichen tiefer Temperaturen
		2.1.1 Verdampfungskühlung
		2.1.2 Adiabatische Expansion
		2.1.3 Joule-Thomson-Effekt
	2.2	Messung tiefer Temperaturen
	2.3	Vakuumtechnik
		2.3.1 Drehschieberpumpe
		2.3.2 Turbomolekularpumpe
	2.4	Druckmessung
		2.4.1 Wärmeleitungsvakuummeter
		2.4.2 Ionisationsvakuummeter
3	Ver	suchsaufbau 19
4	Aus	swertung 22
	4.1	Versuchsreihe mit der Vanadiumprobe
	4.2	Versuchsreihe mit der Kupferprobe

## 1 Theoretische Grundlagen

## 1.1 Definitionen und Begriffe

### 1.1.1 Zustandsgleichungen und Zustandsgröße

- Unter einer Zustandsgröße versteht man eine physikalische Größe, die eine makroskopische Eigenschaft kennzeichnet. Man unterscheidet zwischen extensiven Größen, die proportional zur Stoffmenge sind (z.B. Volumen, Gesamtenergie) und intensiven Größen, die von nicht von dieser abhängen (z.B. Druck, Temperatur).
- Eine Zustandsgleichung ist eine funktionale Gleichung, die verschiedene Zustandsgrößen verknüpft und damit ein System beschreibt. Für ideale Gase (Moleküle werden als punktförmige Massen ohne Wechselwirkung untereinander betrachtet) gilt die allgemeine Gasgleichung

$$pV = nRT$$

mit dem Volumen V, der Stoffmenge n und der allgemeinen Gaskonstante R.

### 1.1.2 System

Ein *System* ist eine beliebige Ansammlung von Materie, deren Eigenschaften durch die Angabe von Zustandsgrößen eindeutig und vollständig beschrieben werden können.

Unter einem *abgeschlossenen System* versteht man ein System, das keine Wechselwirkung mit der Umgebung besitzt. Ein *offenes System* kann sowohl Energie als auch Materie mit seiner Umwelt austauschen.

Ein homogenes System ist ein System, dessen Eigenschaften in allen Teilbereichen gleich sind. Bei einem heterogenen System ändern sich die Eigenschaften sprunghaft an Grenzflächen.

### 1.1.3 Wärme und Temperatur

Als *Wärme* bezeichnet man die gesamte Energie der ungeordneten Molekülbewegung eines Systems. *Temperatur* ist eine intensive Eigenschaft von Systemen, die sich miteinander im Gleichgewicht befinden. Die Temperatur steht im Zusammenhang mit der mittleren Bewegungsenergie, die den einzelnen Teilchen zur Verfügung steht.

$$T = \frac{m}{3k} \langle v^2 \rangle = \frac{2}{3k} \langle E_{kin} \rangle$$

Wobei k die Boltzmannkonstante, v die Geschwindigkeit und m die Masse der Teilchen ist. Es existieren verschiedene Temperaturskalen zur Messung der Temperatur. Die absolute Temperatur benutzt hierfür den Tripelpunkt von Wasser (feste, flüssige und gasförmige Phasen liegen koexistent im Gleichgewicht vor) als Fixpunkt. Die Temperatur beträgt hier T = 273, 16K und der Druck p = 610, 6Pa. Die Gradeinteilung lehnt sich an die historisch frühere Celsius-Skala an, die Einheit wird mit Kelvin bezeichnet.

### 1.1.4 Phasen und Phasenübergänge

Als *Phase* bezeichnet man den homogenen Teil eines Systems, z.B. die verschiedenen Aggregatszustände fest, flüssig und gasförmig. Die unterschiedlichen Phasen werden durch Phasengrenzflächen von einander getrennt.

Gehen Phasen ineinander über, unterscheidet man zwischen Phasenübergängen erster und zweiter Art. Bei Phasenübergängen erster Art (z.B. Schmelzen, Verdampfen, Sublimieren) ändern sich Temperatur, innere Energie und Dichte sprungartig, was daran liegt, dass man um einen Phasenübergang zu bewirken, Arbeit gegen die molekularen Wechselwirkungskräfte leisten muss und die zugeführte Energie damit nicht in kinetische, sondern in potentielle Energie übergeht. Die Temperatur steigt also trotz Wärmezufuhr nicht. Die zugeführte Wärmenenge, die für einen Phasenübergang erster Art benötigt wird bezeichnet man deshalb als *latente Wärme*. Bei Phasenübergängen zweiter Art (z.B. Übergang eines Ferromagneten in den paramagnetischen Zustand, Übergang eines Normalleiters in den supraleitenden Zustand) treten keine sprunghaften Änderung der Temperatur auf. Die latenten Wärmen sind damit gleich Null. Hier wird der Phasenübergang durch eine sprunghafte Änderung der spezifischen Wärme und des Ausdehnungs-/Kompressionskoeffizienten angezeigt.

### 1.1.5 Freiheitsgrade und Gleichverteilungssatz

Als *Freiheitsgrad* eines Teilchens bezeichnet man die Möglichkeit Energie aufzunehmen und in eine Form von Bewegung umzusetzen. Hierbei kann es sich um eine Translations-, Rotationsoder Schwingungsbewegung handeln. Es gibt entsprechend den drei Raumrichtungen je drei Freiheitsgrade für die Translations- und für die Rotationsbewegung. Schwingungsfreiheitsgrade werden auf Grund der zwei Energieformen (potentielle und kinetische Energie), die in einer Schwingung stecken, doppelt gezählt.

Im Bereich der klassischen Physik gilt der *Gleichverteilungssatz*, der besagt, dass sich die Wärmeenergie im Gleichgewicht statistisch gleichwertig auf alle Freiheitsgrade verteilt und somit jeder Freiheitsgrad im Mittel die selbe Energie besitzt. Diese Energie beträgt  $\frac{1}{2}kT$  pro Teilchen, bzw.  $\frac{1}{2}RT$  pro Mol.

## 1.2 Die Hauptsätze der Thermodynamik

Die thermodynamischen Hauptsätze sind fundamentale Aussagen, die erfahrungsgemäß für alle bekannten Systeme gelten.

**Nullter Hauptsatz** Stehen zwei Teilsysteme im Gleichgewicht mit einem dritten, so stehen sie auch untereinander im Gleichgewicht.

**Erster Hauptsatz** Der erste Hauptsatz ist ein Energieerhaltungssatz, der besagt, dass die totale Änderung der inneren Energie dU eines Systems sich zusammensetzt aus der zugeführten Wärmemenge  $\delta Q$  und der verrichteten Arbeit  $\delta W$ .

$$dU = \delta Q + \delta W$$

**Zweiter Hauptsatz** Es gibt keinen natürlichen Prozess, bei dem die Entropie abnimmt. Im Gleichgewicht nimmt die Entropie ein Maximum an. Für reversible Prozesse gilt dS = 0 für irreversible Prozesse dS > 0.

**Dritter Hauptsatz** Jeder Körper besitzt am absoluten Nullpunkt die Entropie Null und die spezifische Wärmekapazität aller Stoffe verschwindet. Der dritte Hauptsatz besagt allerdings auch, dass der absolute Nullpunkt experimentell nie erreichbar ist.

### 1.3 Die spezifische Wärmekapazität

Führt man einem Körper die Wärmemenge  $\delta Q$  zu, so steigt seine Temperatur T um dT an, vorausgesetzt er behält seinen Aggregatzustand bei. Den Quotienten

$$C(T) = \frac{\delta Q}{dT} \tag{1}$$

nennt man *die Wärmekapazität des Körpers*. Bezieht man diese auf die Masse, so erhält man die stoffabhängige spezifische Wärmekapazität

$$c_{spez} = \frac{C}{m} = \frac{C}{nM}$$

Damit erhält man für die Materiemasse von 1 mol  $c_{mol} = \frac{C}{n}$ . Die Wärmekapazität ist davon abhängig, auf welche Art die Erwärmung vorgenommen wurde. Wir unterscheiden die beiden Grenzfälle des Erwärmens bei konstantem Druck und bei konstantem Volumen und erhalten somit  $c_p$  und  $c_V$ . Der erste Hauptsatz liefert

$$\delta Q = dU + pdV$$

Erfolgt die Wärmezufuhr isochor (dV = 0), so ergibt sich daraus

$$\delta Q = dU$$

Das totale Differential dU ergibt sich mit V und T als unabhängigen Variablen zu

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT$$
$$dV = 0 \Rightarrow dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT$$
$$\Rightarrow c_V^{mol} = \frac{1}{n} \frac{\delta Q}{dT} = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

#### 1 THEORETISCHE GRUNDLAGEN

Im Falle konstanten Drucks (isobar, dp = 0) ergibt sich

$$\begin{split} \delta Q &= dU + pdV = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + pdV \\ c_p^{mol} &= \frac{1}{n} \frac{\delta Q}{dT} = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \frac{1}{n} \left[ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p \right] \frac{dV}{dT} \\ &= c_V^{mol} + \frac{1}{n} \left[ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p \right] \left(\frac{dV}{dT}\right) \\ &\text{wegen } U = \frac{3}{2}k_BT \text{ wird } \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \\ c_p^{mol} &= c_V^{mol} + \frac{1}{n}p\frac{dV}{dT} \\ &\text{mit } \frac{pV}{T} = nR \text{ und somit } p\frac{dV}{dT} = nR \text{ folgt:} \\ c_p^{mol} &= c_V^{mol} + R \end{split}$$

Der Unterschied zwischen  $c_p^{mol}$  und  $c_V^{mol}$  macht sich nur in Gasen bemerkbar, da hier Volumenarbeit geleistet werden kann. In Festkörpern hingegen geht  $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right) \rightarrow 0$ . Daher ist die Unterscheidung zwischen  $c_p^{mol}$  und  $c_V^{mol}$  nicht mehr notwendig und man betrachtet einfach

$$c_{mol}(T) = \frac{1}{n} \frac{\partial U}{\partial T} \tag{2}$$

### 1.4 Die spezifische Wärme eines normalleitenden Metalls

Die innere Energie U eines Metalls setzt sich aus der Nullpunktsenergie, den Gitterschwingungsenergie (Phononen) und dem Elektronenbeitrag zusammen. Die Nullpunktsenergie ist theoretisch selbst bei T = 0K noch vorhanden, jedoch temperaturunabhängig und liefert deshalb keinen Beitrag zur Wärmekapazität.

#### 1.4.1 Gitterschwingungsenergie

Klassisch beschreibt man die Gitterschwingungen mit dem Modell des dreidimensionalen harmonischen Oszillators. Für ein Mol Materie mit  $3 \cdot 2 \cdot N_A$  Freiheitsgraden ergibt sich nach dem Gleichverteilungssatz eine innere Energie  $U_{klassisch} = 3 \cdot 2 \cdot N_A \cdot \frac{1}{2}k_BT = 3RT$  und damit eine spezifische Wärmekapazität von

$$c_{klassisch} = 3R \approx 25 \frac{J}{mol \cdot K} \tag{3}$$

Dieses Gesetz kennt man unter dem Namen Dulong-Petit-Regel. Allerdings steht diese Gleichung im Widerspruch zum 3. Hauptsatz, wonach c am absoluten Nullpunkt verschwinden muss. Nur für relativ hohe Temperaturen nähern sich die experimentell bestimmten Werte 3R an. Somit muss eine vollständigere Theorie zu unseren Berechnungen herangezogen werden, da die Versuchsreihe bei sehr tiefen Temperaturen stattfindet. Das prinzipielle Modell des dreidimensionalen Oszillators wird beibehalten, allerdings geht der klassische kontinuierliche

Energiebereich mit Einführung der Quantenmechanik in ein diskretes Spektrum über. Auch der Gleichverteilungssatz verliert hier seine Gültigkeit.

Die Atome können verschiedene Eigen- bzw. Normalschwingungen<sup>1</sup> mit den Eigenfrequenzen  $\omega_{\rho}$  ausführen. Die Energie  $E_{\rho}^{n}$  einer solchen Eigenschwingung beträgt

$$E_{\rho}^{n} = \hbar\omega_{\rho} \left( n + \frac{1}{2} \right) \tag{4}$$

wobei  $\rho$  die Normalschwingung abzählt und *n* die Zahl der Phononen angibt. Der " $\frac{1}{2}$ "-Term der Gleichung gibt die vorher genannte Nullpunktsenergie wieder.

Die Wahrscheinlichkeit  $P(E_n^{\rho}, T)$ , die die Eigenschwingung  $\rho$  bei der Temperatur T die Energie  $E_n^{\rho}$  besitzt, ist durch die auf 1 normierte<sup>2</sup> Boltzmannverteilung gegeben

$$P(E_{\rho}^{n},T) = \frac{\exp\left(-\frac{E_{\rho}^{n}}{k_{B}T}\right)}{\sum_{n=0}^{\infty}\exp\left(-\frac{E_{n}}{k_{B}T}\right)}$$

Die mittlere thermische Oszillatorenergie  $\langle E_{\rho} \rangle^T$  (Mittelung über sämtlich Besetzungswahrscheinlichkeiten) ergibt sich nach einigen Umformungen zu

$$\langle E_{\rho} \rangle^{T} = \sum_{n=0}^{\infty} E_{\rho}^{n} \cdot P(E_{\rho}^{n}, T)$$

$$= \hbar \omega_{\rho} \left( \underbrace{\frac{1}{\sum_{\substack{n=0 \\ exp\left(\frac{\hbar \omega_{\rho}}{k_{B}T}\right) - 1}}}_{\exp\left(\frac{\hbar \omega_{\rho}}{k_{B}T}\right) - 1} + \frac{1}{2} \right)$$

Um die innere Energie des Festkörpers zu erhalten, summiert man noch über alle N Schwingungen. Diese direkte Aufsummierung wird durch die Annahme gerechtfertigt, dass die Oszillatoren voneinander unabhängige Eigenschwingungen vollführen. Es ergibt sich also

$$U(T) = \sum_{\rho=1}^{N} \langle E_{\rho} \rangle^{T} = \sum_{\rho=1}^{N} \hbar \omega_{\rho} \left( \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar \omega_{\rho}}{k_{B}T}\right) - 1} + \frac{1}{2} \right)$$
(5)

Die spezifische Wärme ergibt wegen (2) und n = 1 mol

$$c(T) = k_B \sum_{\rho=1}^{N_A} \left(\frac{\hbar\omega_{\rho}}{k_B T}\right)^2 \frac{\exp\left(\frac{\hbar\omega_{\rho}}{k_B T}\right)}{\left(\exp\left(\frac{\hbar\omega_{\rho}}{k_B T}\right) - 1\right)^2} \tag{6}$$

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Ein System mit n Freiheitsgraden wird durch n gekoppelte Differentialgleichungen beschrieben. Die Transformation auf *Normalkoordinaten* führt zu einer völligen Entkopplung des Gleichungssystems. Eine *Eigenschwingung* liegt dann vor, wenn eine Normalkoordinate mit ihrer Eigenfrequenz oszilliert.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>Grund: Beim Oszillator *muss* irgendein Energieniveau vorliegen!

Da man mit einer Integration meistens einfacher umgehen kann als mit einer diskreten Summation, führen wir noch die sogenannte Zustandsdichte  $\mathcal{D}(\omega)$  der Eigenschwingungen ein. Sie gibt die Anzahl der Schwingungen dN in einem Frequenzintervall  $\omega \dots \omega + d\omega$  an und ist definiert über  $dN \equiv \mathcal{D}(\omega)d\omega$ . Gerechtfertigt wird der Übergang von der Summation zur Integration wegen der großen Anzahl an möglichen Eigenschwingungen und deren eng benachbarten Frequenzen. Mit der eingeführten Hilfsgröße lässt sich (6) umschreiben zu

$$c(T) = \int_{\omega=0}^{\infty} k_B \mathcal{D}(\omega) \left(\frac{\hbar\omega_{\rho}}{k_B T}\right)^2 \frac{\exp\left(\frac{\hbar\omega_{\rho}}{k_B T}\right)}{\left(\exp\left(\frac{\hbar\omega_{\rho}}{k_B T}\right) - 1\right)^2} d\omega$$
(7)

Die meisten Größen in der Formel lassen sich im Rahmen der Messungenauigkeit recht gut bestimmen. Lediglich für  $\mathcal{D}(\omega)$  muss man noch einen geeigneten Ausdruck finden. Für dieses Problem gibt es vor allem zwei unterschiedliche Ansätze, die von verschiedenen Modellen ausgehen.

I. Einstein-Modell: Bei diesem Modell werden alle Oszillatoren als identisch angesehen, dh. sie schwingen alle mit der gleichen Frequenz  $\omega_E$ . Die Zustandsdichte lässt sich mit der  $\delta$ -Funktion wie folgt darstellen:

$$\mathcal{D}_{Einstein}(\omega) = 3N\delta(\omega - \omega_E) \tag{8}$$

wobei der Faktor 3 von den drei Raumrichtungen stammt. Setzt man diese Gleichung in (7) ein, so ergibt sich

$$c(T) = 3Nk_B \left(\frac{\hbar\omega_{\rho}}{k_B T}\right)^2 \frac{\exp\left(\frac{\hbar\omega_{\rho}}{k_B T}\right)}{\left(\exp\left(\frac{\hbar\omega_{\rho}}{k_B T}\right) - 1\right)^2} = 3R \left(\frac{\Theta_E}{T}\right)^2 \frac{\exp\left(\frac{\Theta_E}{T}\right)}{\left(\exp\left(\frac{\Theta_E}{T}\right) - 1\right)^2} \tag{9}$$

Hierbei ist  $\Theta_E \equiv \frac{\hbar \omega_E}{k_B}$  die Einstein-Temperatur. In Abbildung (1) sieht man den den Verlauf der spezifischen Wärme. Für hohe Temperaturen  $T \gg \Theta_E$  geht die Funktion gegen den klassischen Wert von Dulong-Petit. Für kleine Temperaturen erhält man eine exponentielle Abnahme, die bei T = 0K den Wert Null erreicht. Somit stimmt dieser Ansatz zumindest mit dem 3. Hauptsatz überein. Leider stellt man bei der experimentellen Bestimmung der Wärmekapazität eines Festkörpers keine exponentielle, sondern eine  $T^3$ -Abnahme fest, womit dieser Ansatz für diesen Versuch wohl weniger geeignet ist. Es sollte allerdings auch erwähnt werden, dass das Einstein-Modell bei zweiatomigen Gasen exakt gültig ist!

II. Debye-Modell: Auf einer für diese Versuchsreihen besseren Näherung beruht das Debye-Modell. Hierbei werden wieder N Oszillatoren betrachtet, die 3N Eigenschwingungen ausführen. Da bei tiefen Temperaturen die Phononenenergien niedrig und die entsprechenden Wellenlängen von der Größenordnung der Gitterabstände sind, spielt der konkrete Aufbau der Materie keine entscheidende Rolle mehr. Deshalb kann die Materie als isotropes Kontinuum betrachtet



Abbildung 1: Verlauf der C-T-Kurve von Diamant nach Einstein. Gestrichelte Linie  $\equiv$  Theoriekurve; Kreise  $\equiv$  tatsächlich gemessene Werte. [3]

werden. Für die Zustandsdichte ergibt sich nach dem Debye-Modell

$$\mathcal{D}_{Debye}(\omega) = \frac{\omega^2 V}{2\pi \overline{c}^3}$$

dabei ist  $\frac{1}{\bar{c}^3} = \left(\frac{1}{c_{long}^3} + \frac{2}{c_{trans}^3}\right)$  die Schallgeschwindigkeit in einer bestimmten Schwingungsmode<sup>3</sup>. Wegen der endlichen Anzahl N an Oszillatoren und der damit verbundenen endlichen Anzahl an Frequenzen ist es sinnvoll eine obere Grenzfrequenz  $\omega_D \ge \omega$  zu definieren. Für die Gesamtanzahl möglicher Oszillationen ergeben sich die Beziehungen

$$3N \equiv \int_{\omega=0}^{\omega_D} \mathcal{D}_{Debye}(\omega) d\omega = \frac{\omega_D^3 V}{6\pi^2 \bar{c}^3}$$
$$\Rightarrow V = \frac{18\pi^2 \bar{c}^3 N}{\omega_D^3}$$
$$\Rightarrow \mathcal{D}_{Debye}(\omega) = \begin{cases} \omega^2 \cdot \frac{9N}{\omega_D^3} & \text{für } \omega \le \omega_D\\ 0 & \text{ sonst} \end{cases}$$
(10)

Dieser Ausdruck für die Zustandsdichte wird nun in die allgemeine Formel (7) eingesetzt:

$$\Rightarrow c_{Debye}(T) = \int_{\omega=0}^{\omega_D} \frac{9N_A k_B \omega^2}{\omega_D^3} \left(\frac{\hbar\omega_\rho}{k_B T}\right)^2 \frac{\exp\left(\frac{\hbar\omega_\rho}{k_B T}\right)}{\left(\exp\left(\frac{\hbar\omega_\rho}{k_B T}\right) - 1\right)^2} d\omega$$
$$= \dots$$
$$= 9R \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \int_{x=0}^{\Theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \tag{11}$$

 $<sup>^{3}\</sup>mbox{In diesem Medium existieren drei Schwingungsmoden: 1 Longitudinale (Dilatationswelle) und 2 Transversale (Schubwellen)$ 

mit der Substitution  $x \equiv \frac{\hbar\omega}{k_BT}$  und der Debye-Temperatur  $\Theta_D \equiv \frac{\hbar\omega_D}{k_B}$ . Für hohe Temperaturen wird wie bei Einsteins Ansatz der Wert 3R erreicht. Bei tiefen Temperaturen erhält man mit dem Debye-Ansatz auch die experimentell beobachtete  $T^3$ -Abnahme der spezifischen Wärme-kapazität.



Abbildung 2: Molwärme eines Festkörpers nach der Debyeschen Näherung. Auf der waagrechten Skala ist die Temperatur, auf die Debye-Temperatur normiert, aufgetragen. Das Gebiet des  $T^3$ -Gesetzes liegt unterhalb 0,  $1\Theta_D$ . [3]

### 1.4.2 Beitrag der Leitungselektronen

Will man die Wärmekapazität metallischer Festkörper untersuchen, so liefert das Debye-Modell allein keine präzisen Voraussagen, da dabei nur die Gitterschwingungen berücksichtigt wurden. Bei Leitern spielen jedoch auch die Leitungselektronen eine wichtige Rolle, vor allem bei niedrigen Temperaturen. Klassische Modell-Annahmen führen bei Elektronen ebenfalls zu falschen Ergebnissen, so dass an dieser Stelle auf Sommerfelds quantenmechanische Abhandlung eingegangen werden muss.

Sommerfelds Ansatz basiert auf Drudes Elektronengas-Modell und ersetzt lediglich die klassische Boltzmann-Verteilung durch die Fermi-Dirac-Verteilung

$$\tilde{f}(\varepsilon, T) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{k_B T}\right) + 1}$$

 $\tilde{f}$  ist die Besetzungswahrscheinlichkeit eines Quantenzustandes der Energie  $\varepsilon$  bei der Temperatur T im thermodynamischen Gleichgewicht.

Als Fermionen unterliegen die Elektronen dem Pauli-Prinzip, dh. jeder Zustand kann nur mit einem Elektron besetzt werden<sup>4</sup>. Diese Regel gilt selbst bei T = 0K, so dass in diesem Zustand minimaler Gesamtenergie die möglichen Zustände nacheinander besetzt werden. Das Elektron

 $<sup>^{4}</sup>$ Mit anderen Worten: Es existieren keine zwei Elektronen, die in allen Quantenzahlen übereinstimmen.

im höchsten besetzten Niveau hat die Energie  $\varepsilon_F$  (Fermi-Energie). Typische Werte für  $\varepsilon_F$  liegen bei einigen eV, was nach  $\varepsilon_F = k_B T$  Temperaturen in der Größenordnung von ~  $10^4 K$ entsprechen würde. Aus diesem Grund sind thermische Anregungen nur bei Elektronen nahe der Fermi-Kante (Niveaus in der Nähe von  $\varepsilon_F$ ) möglich. Für alle anderen Elektronen sind die in diesem energetischen Abstand liegenden Nachbarzustände alle schon besetzt. Folglich ist auch der Beitrag der Elektronen zur spezifischen Wärme eher gering.

Es gibt zwei Arten der thermischen Anregungen bei Temperaturen > 0K:

- Ein Elektron nahe der Fermi-Kante wird in einen noch vorhandenen freien Zustand bei  $\varepsilon_F$  gehoben. Dadurch entsteht ein Loch mit der Anregungsenergie ( $\varepsilon_F \varepsilon_{Loch}$ ).
- Ein Elektron bei  $\varepsilon_F$  wird in einen unbesetzten Zustand noch höherer Energie gehoben. Die Anregungsenergie beträgt in diesem Fall  $(\varepsilon_{(e^-)} - \varepsilon_F)$ .

Wegen der hohen Anzahl an "freien" Elektronen und den deshalb energetisch nahe beieinander liegenden Zuständen, kann man keine Energielücken zwischen Valenz-und Leitungsband mehr erkennen, dh. bei der Zuführung geringster Energien ist eine Anregung möglich.

Die innere Energie des Elektronensystems setzt sich aus den oben genannten Loch- und Elektronenanregungen beiT>0Kzusammen. Folglich erhält man

$$U_{(e^{-})}(T) = 2 \int_{\varepsilon_{F}}^{\infty} (\varepsilon - \varepsilon_{F}) \tilde{f} \mathcal{D}(\varepsilon) d\varepsilon + 2 \int_{0}^{\varepsilon_{F}} (\varepsilon_{F} - \varepsilon) (1 - \tilde{f}) \mathcal{D}(\varepsilon) d\varepsilon$$
  
Elektronenanregung Lochanregung

wobei der Faktor 2 die Elektronenspins berücksichtigt und  $\mathcal{D}(\varepsilon)$  ein Zustandsdichte ist. Die spezifische Wärmekapazität erhält man wieder durch Differentiation

$$c_{(e^{-})}(T) = 2 \int_{0}^{\infty} (\varepsilon - \varepsilon_{F}) \underbrace{\left(\frac{\partial}{\partial T}\tilde{f}\right)}_{\equiv \kappa} \mathcal{D}(\varepsilon) d\varepsilon$$

Da  $\varepsilon_F \gg k_B T$  liefert  $\kappa$  nur einen Beitrag in der Nähe von  $\varepsilon_F$ . Deshalb lässt sich  $\mathcal{D}(\varepsilon)$  durch die Konstante  $\mathcal{D}(\varepsilon_F)$  ersetzen.

$$\Rightarrow c_{(e^{-})}(T) = 2\mathcal{D}(\varepsilon_F) \int_{0}^{\infty} \frac{(\varepsilon - \varepsilon_F)^2}{k_B T^2} \frac{\exp\left(\frac{(\varepsilon - \varepsilon_F)}{k_B T}\right)}{\left(\exp\left(\frac{(\varepsilon - \varepsilon_F)}{k_B T}\right) + 1\right)^2} d\varepsilon$$
$$= \dots$$
$$= \frac{2}{3} \pi^2 k_B^2 \mathcal{D}(\varepsilon_F) T$$
$$\equiv \gamma T$$
(12)

 $\gamma$ ist dabei die sogenannte Sommerfeldkonstante. Wie man sieht, ist der Elektronenbeitrag direkt proportional zur Temperatur.

#### 1 THEORETISCHE GRUNDLAGEN

#### 1.4.3 Zusammenfassung

Die gesamte spezifische Wärme eines Metalls setzt sich also aus dem Phononen- und dem Elektronenbeitrag zusammen

$$c(T) = AT^3 + \gamma T \tag{13}$$

wobei aus dem Debye-Modell folgt:

$$A = \frac{12\pi^4 R}{5\Theta_D^3} \tag{14}$$

$$\Rightarrow \Theta_D = \sqrt[3]{\frac{12\pi^4 R}{5A}} \tag{15}$$

Die Addition der Beiträge in (13) ist auf die geringe Wechselwirkung zwischen Elektronen und Gitterschwingungen bei tiefen Temperaturen zurückzuführen. Die folgende Abbildung 3 veranschaulicht nochmals grafisch diesen Sachverhalt:



Abbildung 3: Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität der Metalle für  $T \rightarrow 0$  sowie deren Gitter- und Elektronenanteil. [1]

Der Elektronenbeitrag kann in Experimenten wegen der linearen c-T-Abhängigkeit nur bei sehr tiefen Temperaturen nachvollzogen werden. Bei Zimmertemperatur (oder höher) ist er ohne weiteres vernachlässigbar.

## 1.5 Supraleitung

Der elektrische Widerstand vieler Metalle und Legierungen verschwindet schlagartig, wenn die Probe auf eine ausreichend tiefe Temperatur abgekühlt wird. Bei dieser kritischen Temperatur  $T_c$  (auch Sprungtemperatur genannt) erfolgt in der Probe ein Phasenübergang<sup>5</sup> von einem Zustand normaler elektrischer Leitfähigkeit zu einem supraleitenden Zustand, dh. der Gleichstromwiderstand ist Null, oder er liegt so nahe bei Null, dass in supraleitenden Ringen Dauerströme beobachtet werden konnten, die bis zum Abbruch des Experiments nach über einem Jahr ohne Abschwächung flossen. Es können also Ströme ohne erkennbare Wärmeverluste fließen. Der supraleitende Zustand ist ein geordneter Zustand der Leitungselektronen des Metalls. Die Ordnung besteht in der Bildung von lose gebundenen Elektronenpaaren, den Cooper-Paaren.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup>siehe auch Abschnitt 1.1.4



Abbildung 4: Widerstand einer Quecksilberprobe in Abhängigkeit von der absoluten Temperatur. Dieses Diagramm von K. Onnes kennzeichnet die Entdeckung der Supraleitung. [3]

Jetzt könnte man denken, dass ein so guter elektrischer Leiter auch ein hervorragender Wärmeleiter ist. Dem ist jedoch nicht so! Supraleiter sind eher schlechte Wärmeleiter und zeigen darüber hinaus keinen *Peltier-Effekt*, so dass ein elektrischer Strom in einem Supraleiter bei homogener Temperaturverteilung von keinem Wärmestrom begleitet wird, wie es in einem normalen Metall der Fall wäre. Das Nichtvorhandensein eines Peltier-Effekts deutet darauf hin, dass die Elektronen, die den Dauerstrom bilden, keine Entropie tragen!

Die magnetischen Eigenschaften von Supraleitern sind ebenso bemerkenswert wie die elektrischen Eigenschaften. Sie lassen sich nicht durch die Annahme erklären, dass der supraleitende Zustand lediglich durch den verschwindenden elektrischen Widerstand charakterisiert sei. Es ist experimentell nachgewiesen, dass ein kompakter Supraleiter in einem schwachen Magnetfeld sich wie ein idealer Diamagnet verhält. Die magnetische Induktion in seinem Innern ist also Null. Bringt man eine Probe in ein Magnetfeld und kühlt sie dann bis unter  $T_c$ , so wird der ursprünglich vorhandene magnetische Fluss aus ihr herausgedrängt. Das ist der sogenannte Meißner-Ochsenfeld-Effekt. Wird das angelegte Magnetfeld jedoch zu gross, so wird der Zustand zerstört und die Probe wird wieder zum Normalleiter, bzw. Isolator.

Eine weitere wichtige Eigenschaft ist noch das besondere Verhalten<sup>6</sup> der Wärmekapazität bei Temperaturen  $< T_c$ . Be niedrigen Temperaturen ist der Temperaturverlauf der Wärmekapazität eines normalen Metalls von der Form (13). Geht das Metall jedoch in einen Supraleiter über, so springt die Wärmekapazität auf einen höheren Wert, um danach langsam auf Werte abzu-

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup>Dieses Verhalten wird nochmals ausführlich in der Vanadium-Messreihe diskutiert.

nehmen, die deutlich unter der Wärmekapazität liegen, die man für normale Metalle erwarten würde. Abbildung 5 veranschaulicht diesen Sachverhalt nochmals grafisch.



Abbildung 5: Spezifische Wärmekapazität von normalleitendem und supraleitendem Aluminium. Bei Temperaturen unterhalb  $T_c$  erreicht man den Übergang in den normalleitenden Zustand durch Anwendung eines schwachen Magnetfeldes, welches die supraleitende Ordnung zerstört, aber von vernachlässigbar geringem Einfluss auf die Wärmekapazität ist. Man beachte auch den Sprung der Wärmekapazität im supraleitenden Zustand  $(c_s)!$  [2]

Legt man ein Magnetfeld an, um das Metall in den normalleitenden Zustand zu zwingen, so kann man die Wärmekapazitäten im supraleitenden und im normalleitenden Zustand bei Temperaturen unterhalb der kritischen Temperatur miteinander vergleichen. Eine solche Untersuchung zeigt, dass der lineare, elektronische Beitrag zu c im supraleitenden Zustand zu ersetzen ist durch einen Term, der bei sehr niedrigen Temperaturen mit einem dominanten Verhalten von exponentieller Form sehr viel rascher verschwindet.

## 2 TECHNISCHE GRUNDLAGEN

## 2 Technische Grundlagen

## 2.1 Erreichen tiefer Temperaturen

Um Supraleiter oder den Elektronenbeitrag zur Wärmekapazität untersuchen zu können, muss die Probe auf sehr tiefe Temperaturen (in unserem Fall etwa 3 - 10K) gekühlt werden. Um diese Kühlung bewerkstelligen zu können, bedient man sich im besonderen dreier Verfahren: der Verdampfungskühlung, der adiabatischen Expansion und des Joule-Thomson-Effekts.

### 2.1.1 Verdampfungskühlung

Das betrachtete System sei thermisch isoliert. Durch Abpumpen erniedrigt man den Dampfdruck über der einer Flüssigkeit und kühlt sie somit. Im Teilchenbild kann man sich das folgendermaßen veranschaulichen: Es lassen sich immer Teilchen in einer Flüssigkeit finden, die eine solch große kinetische Energie haben, dass es ihnen möglich ist, die Flüssigkeit zu verlassen. Diese schnellen Teilchen bilden einen Dampf über der Flüssigkeitsoberfläche, der von einer Pumpe abgesaugt wird. Man entzieht demnach der Flüssigkeit die energiereichsten Teilchen, so dass nur die energieärmeren übrigbleiben. Makroskopisch betrachtet, äußert sich dies dann als Abkühlung.

### 2.1.2 Adiabatische Expansion

Mit diesem Verfahren kann ein Ein-Phasen-System abgekühlt werden. Dazu wird die Substanz erst isotherm komprimiert und danach adiabatisch expandiert (also so schnell expandiert, dass nahezu kein Energieaustausch mit der Umgebung stattfinden kann).

Dieser Abkühlungseffekt kann auch beim Öffnen einer Sprudelflasche beobachtet werden. Durch das plötzliche Öffnen wird das Volumen so schnell vergrößert und damit das Gas zwischen Flüssigkeit und Deckel so stark abgekühlt, dass sich feiner Nebel (Wassertröpfchen) bildet.

### 2.1.3 Joule-Thomson-Effekt

Ein isoliertes Rohr wird durch eine poröse Zwischenwand oder eine Drossel in zwei gleiche Hälften geteilt. Mittels eines Stempels wird ein Gas unter dem konstanten Druck  $p_1$  in einem stationären Gasstrom durch eine Zwischenwand oder ein Drosselventil gepresst. Es tritt wegen der Reibung ein Druckverlust ein, so dass sich rechts von der Trennwand der Druck auf  $p_2 < p_1$  erniedrigt und das Volumen auf  $V_2$  erhöht. Damit dieser Druckverlust auch auftritt, muss sich der Stempel ständig gleichmäßig bewegen, so dass sich während des ganzen Prozesses kein Druckgleichgewicht einstellen kann.

Während beim idealen Gas der Joule-Thomson-Prozess zu keinem globalen Wärme-Effekt führt, ist das Gegenteil bei realen Gasen der Fall. Tatsächlich kann man beim Ausströmen eines komprimierten Gases aus einem Behälter durch eine Düse bei der Mehrzahl der Gase eine deutlich Abkühlung feststellen. Diese Abkühlung wird vor allem zur Verflüssigung von Gasen und somit zur Erzeugung tiefer Temperaturen benutzt.

### 2 TECHNISCHE GRUNDLAGEN



Abbildung 6: Zum Joule-Thomson Effekt: (a) isenthalpische Expansion mit Arbeitsleistung  $\Delta W = p_a \Delta V$ ; (b) isenthalpische Expansion durch Drosselventil ohne äußere Arbeitsleistung. [5]

Doch wie kommt es bei realen Gasen zu der beobachteten Abkühlung? Zunächst darf man den Joule-Thomson-Prozess nicht mit der adiabatischen Expansion verwechseln. Letztere führt auch im Fall idealer Gase zu einer Abkühlung, da bei diesem Prozess äußere Arbeit am System geleistet wird und somit die innere Energie abnimmt. Bei Joule-Thomson (isenthalpische Expansion) wird hingegen innere Arbeit gegen die intermolekularen Anziehungs-und Abstoßungskräfte geleistet. Durch die Vergrößerung des Abstandes zwischen den Gasmolekülen steigt die potentielle Energie des Systems auf Kosten der kinetischen Energie der Gasmoleküle. Deshalb sinkt die Temperatur.

### 2.2 Messung tiefer Temperaturen

Bei tiefen Temperaturen eigenen sich herkömmliche Flüssigkeitsthermometer nicht. Alternativen zu diesen sind zum Beispiel Gas- oder Widerstandsthermometer. Gasthermometer sind allerdings sehr aufwendig, weshalb man in der Anwendung eher auf Widerstandsthermometer zurückgreift. Diese bestehen im Wesentlichen aus einem kleinen Widerstand, der von einem konstanten Strom durchflossen wird. Dadurch entsteht ein Spannungsabfall, der von der Temperatur des Widerstands abhängt. Im Versuch wird für den Bereich 20K bis 273K ein Platinwiderstand (*Pt100*) verwendet, dessen Widerstand bei 273K 100 $\Omega$  beträgt. Der Widerstandsverlauf in diesem Bereich ist annähernd linear. Für 2K bis 30K benutzt man einen Kohle-Massenwiderstand, dessen Widerstandsverlauf deutlich nicht linear ist und mit steigender Temperatur abnimmt. Der Grund dafür liegt darin, dass mit steigender Temperatur immer mehr Elektronen ins Leitungsband gehoben werden und damit zur Leitfähigkeit beitragen. Der steile Anstieg des Widerstands gewährleistet ein sehr empfindliches Thermometer.

### 2 TECHNISCHE GRUNDLAGEN

## 2.3 Vakuumtechnik

Man bezeichnet verschiedene Druckbereiche folgendermaßen:

- Grobvakuum :  $10^3 10^0 mbar$
- Feinvakuum :  $10^0 10^{-3}mbar$
- Hochvakuum :  $10^{-3} 10^{-7}mbar$
- Ultrahochvakuum :  $\leq 10^{-7}mbar$

Zur Versuchsdurchführung wird ein Hochvakuum benötigt, da die Isolationswirkung des Vakuums erst bei Drücken unterhalb von  $10^{-4}mbar$  ausreichend realisiert wird. Zur Herstellung eines solchen Vakuums werden verschiedene Pumpen eingesetzt.

### 2.3.1 Drehschieberpumpe



Abbildung 7: Prinzip einer Drehschieberpumpe. [5]

Das Prinzip der Drehschieberpumpe ist in Abbildung 7 schematisch dargestellt. In einer zylindrischen Bohrung rotiert ein exzentrisch gelagerter Rotor  $R_1$  mit einem Schlitz, in dem zwei durch eine Feder auseinandergedrückte Schieber gleiten können und dadurch immer die Innenwand der zylindrischen Bohrung berühren. Wenn der Rotor  $R_1$  in Pfeilrichtung rotiert, gleiten die Schieber an der Gehäusewand entlang und schieben die durch die Saugöffnung  $S_1$  in den Spalt zwischen Gehäuse und Rotor eingedrungene Luft vor sich her. Dabei wird die Luft komprimiert und in den Auslasskanal  $A_1$  gedrückt. Auf Grund des Druckgefälles zwischen  $A_1$  und  $S_1$  kann immer etwas Luft durch den nicht völlig dicht schließenden oberen Teil des Spalts zurück nach  $S_1$  gelangen. Dadurch wird das erreichbare Endvakuum begrenzt.

### 2.3.2 Turbomolekularpumpe

Die Turbomolekularpumpe beruht auf dem bereits 1913 erkannten Prinzip, dass Moleküle bei Zusammenstößen mit schnell bewegten Flächen eines Rotors einen Zusatzimpuls in Richtung der Bewegungsrichtung erhalten. Die Pumpe besitzt einen Rotor, der aus vielen Turbinenschaufeln

## 2 TECHNISCHE GRUNDLAGEN

angeordnet in mehreren Ebenen besteht. Die Moleküle bleiben kurzzeitig an der Rotoroberfläche haften und werden durch die Drehbewegung in Richtung Ausgang befördert. Mit Turbomolkularpumpen ist es möglich, ein Ultrahochvakuum zu erzeugen. Alle Turbomolekularpumpen benötigen zum Betrieb eine Vorpumpe, da bei großer Teilchenzahl deren Wechselwirkung durch Stöße untereinander berücksichtigt werden muss.

## 2.4 Druckmessung

## 2.4.1 Wärmeleitungsvakuummeter



Abbildung 8: Mechanischer Aufbau eines Wärmeleitungsvakuummeters. [5]

Die Wärmeleitung von Gasen ist innerhalb des Bereiches, indem die freie Weglänge  $\Lambda$  größer als die Gefäßdimensionen ist, proportional zum Druck p. Dies wird im Wärmeleitungsvakuummeter zur Druckmessung ausgenutzt. Hier wird ein dünner Heizdraht der Länge L, der zwischen zwei Bügeln in der Achse eines kleinen zylindrischen Gefäßes gespannt ist, durch einen elektrischen Strom I geheizt. Seine Temperatur wird bestimmt durch die zugeführte Heizleistung  $I^2 \cdot R$ . Da der elektrische Widerstand mit der Temperatur ansteigt, kann die Widerstandsänderung in einer Brückenschaltung gemessen werden. Weil die Wärmeleitung im Grobvakuumbereich ( $\Lambda \ll d$ ) praktisch unabhängig vom Druck ist, können diese Vakuummeter nur ab dem Feinvakuumbereich eingesetzt werden.

## 2.4.2 Ionisationsvakuummeter

Ionisationsvakuummeter bestehen aus einer geheizten Glühkathode K, aus der Elektronen austreten, die auf eine Anode A hinbeschleunigt werden. Auf ihrem Weg können sie mit den Restgasmolekülen zusammenstoßen und diese ionisieren. Wenn die freie Weglänge der Elektronen groß ist gegen die Strecke  $\overline{AD}$ , dann ist die Zahl der gebildeten Ionen proportional zur Dichte n der im Vakuummeter vorhandenen Restmoleküle und damit zum Gasdruck. Der kleinste noch nachweisbare Druck ist durch mehrere Faktoren begrenzt. Zum einen wird der Ionenstrom mit

### 2 TECHNISCHE GRUNDLAGEN



Abbildung 9: Schematisches Prinzip eines Ionisationsvakuummeters. [5]

sinkendem Druck immer kleiner, so dass gute Stromverstärker notwendig werden. Zum anderen erzeugen die auf die Anode treffenden Elektronen dort Röntgenstrahlung, welche aus dem Ionenkollektor D Elektronen freimachen kann, deren Zahl unabhängig vom Druck ist. Diese Elektronen stellen einen Untergrundstrom dar, der sich mit dem Messstrom überlagert. Um diesen Untergrundstrom zu minimieren, sind spezielle Konstruktionen notwendig.

## 3 VERSUCHSAUFBAU

## 3 Versuchsaufbau



Abbildung 10: Schematisch dargestellter Versuchsaufbau des Tieftemperatur-Versuchs. [1]

Der Versuchsaufbau besteht aus einem Helium-Glaskryostat, der im Wesentlichen durch zwei ineinander gestellten Dewar-Gefäßen realisiert ist. Im Inneren befindet sich eine Messingdose, die die Probe enthält (Kupfer bzw. Vanadium), ein Wärmefühler, sowie flüssiges Helium. Im äußeren Dewar befindet sich flüssiger Stickstoff, der dazu dient, die Wärmestrahlung von außerhalb ab zu schirmen. Desweiteren sind die entsprechenden Pumpen (Drehschieberpumpe, Turbomolekularpumpe) zur Evakuierung des Messbechers und ein Behälter mit Helium

### 3 VERSUCHSAUFBAU

angeschlossen. Der Messbecher wird abgepumpt und die Probe abgekühlt. Hat man die entsprechende Temperatur erreicht, wird in kurzen Intervallen geheizt, wobei die Heizleistung, die sich aus Heizstrom und Heizspannung über  $P = U \cdot I$  ermitteln lässt, die Heizdauer und die Start- bzw. Endtemperatur von Bedeutung sind.

Die Wärmekapazität berechnet sich demnach folgendermaßen:

$$P = UI \rightarrow Q = UIt$$

Mit  $c = \frac{\Delta Q}{\Delta T}$  folgt

$$c = \frac{UIt_{Heiz}}{\Delta T}$$

Ein angeschlossener x-y-Schreiber veranschaulicht den Temperaturverlauf.

## 4 AUSWERTUNG

## 4 Auswertung

## 4.1 Versuchsreihe mit der Vanadiumprobe

Bei der Vanadiumprobe war es uns nicht möglich, eine Messreihe durchzuführen. Die Probe war zwar genügend kalt - jedenfalls laut der Temperaturanzeige des Messwiderstands - der Heizvorgang führte aber zu keiner erkennbaren Erhöhung der Temperatur. Möglicherweise gab es irgendwo in der Zuleitung zur Heizung einen kleinen Kurzschluss, oder aber eines der Messgeräte arbeitete nicht richtig. Deshalb haben wir keine Daten, die eine Auswertung der Vanadiumprobe ermöglichen.

## 4.2 Versuchsreihe mit der Kupferprobe

Für die Kupferprobe haben wir nach lediglich drei Versuchstagen eine Messreihe erhalten (Datenblatt 1, 2). Zunächst haben wir die Wärmekapazität c über die Temperatur T aufgetragen (Diagramm 1). Aus Gleichung (13) erwartet man im tiefen Temperaturbereich einen dominierenden Elektronenbeitrag  $\gamma T$  zur Wärmekapazität. Bei höheren Temperaturen überwiegt dann der Phononenbeitrag  $AT^3$ . Eine erste grobe Betrachtung dieses Diagramms bestätigt die Beziehung.

Um die beiden Beiträge zu trennen haben wir dann die Debye-Temperatur  $\Theta_D$  sowie die Sommerfeldkonstante  $\gamma$  bestimmt werden. Aus (13) folgt direkt  $\frac{c}{T} = AT^2 + \gamma$ . Trägt man  $\frac{c}{T}$  über  $T^2$  auf, so sollte theoretisch eine Gerade mit Steigung A und Achsenabschnitt  $\gamma$  das Ergebnis sein. Aus A lässt sich dann gemäß Gleichung (15) die Debye-Temperatur bestimmen. In Diagramm 2 haben wir die Regressionsgerade im Bereich von 0 bis 10K bzw.  $100K^2$  erstellt, da unsere Messwerte in diesem Bereich weniger stark vom theoretischen  $T^3$ -Verlauf abweichen als im oberen Bereich. Die Regression liefert  $A = 6, 9 \cdot 10^{-5} \frac{J}{molK^4}$  und  $\gamma = 2, 76 \cdot 10^{-4} \frac{J}{molK^2}$ . Daraus folgt direkt  $\Theta_D = 304, 27K$ . Die Literaturwerte liegen laut [2] bei  $\Theta_D = 315K$  und  $\gamma = 6, 7 \cdot 10^{-4} \frac{J}{molK^2}$ .

Der Vergleich unserer Messwerte mit den Literaturwerten zeigt, dass die sowohl die Debye-Temperatur als auch  $\gamma$  zu niedrig ist. Die Ursache dafür liegt an den systematisch höheren Messwerten für die spezifische Wärmekapazität, besonders im höheren Temperaturbereich. Dazu ist zu beachten, dass die Drift am Anfang leicht positiv ist und dann negativ wird. Die leicht positive Drift am Anfang wird vermutlich durch den Probenhalter verursacht, dessen oberes Ende mit der Luft des Labors im direkten Kontakt steht. Dadurch strahlt er Wärme in Richtung der Kupfer-Probe ab. Dieser Effekt wirkt sich jedoch relativ gering aus und wird bei höheren Temperaturen von dem  $\sim T^4$ -Wärmestrahlungseffekt überdeckt, der einen Teil der Wärme *nach* jedem Heizvorgang von der Probe abfließen lässt. Das führt dann zu der insgesamt negativen Drift.

#### 4 AUSWERTUNG



Abbildung 11: Veranschaulichung des Driftfehlers (hier: negative Drift). Dabei ist  $\Delta T_{real} > \Delta T_{gemessen}$ , so dass c systematisch zu gross gemessen wird.

Abbildung 11 zeigt nochmals die Verfälschung der Messwerte, die durch den Driftfehler (hier: negative Drift) zustande kommt. Da die gemessene Temperaturdifferenz  $\Delta T_{gemessen}$  kleiner als die tatsächliche Temperaturdifferenz  $\Delta T_{real}$  ist, misst man wegen  $c = \frac{\Delta Q}{\Delta T}$  zu große Wärmekapazitäten.

Eine weitere wichtige Fehlerquelle, sowohl bei der Kupfer- als auch bei der Vanadium-Messreihe, ist der Relaxationsprozess. Er tritt auf, weil die von der Heizwendel erzeugte Wärme erst allmählich auf auf die gesamte Probe verteilt wird. Theoretisch dauert dieser Vorgang unendlich lange. Die Messwerte werden jedoch in endlicher Zeit aufgenommen. Folglich ist die gemessene Temperaturdifferenz immer etwas kleiner als die Temperaturdifferenz, die von der zugeführten Wärme erzeugt werden würde (siehe dazu Abbildung 12). Das führt wiederum zu systematisch höheren Messwerten für die spezifische Wärmekapazität. Dieser Fehler ist vor allem im hohen Temperaturbereich entscheidend. Um den Relaxationsprozess genauer untersuchen zu können, müsste man nicht nur in der Mitte der Probe, sondern auch an deren Rand, in der Nähe der Heizwendel, einen Temperaturfühler anbringen.



Abbildung 12: Schematische Veranschaulichung des Fehlers, der durch Relaxationsprozesse verursacht wird. Dabei wird der Messwert systematisch zu früh abgelesen.

### LITERATUR

## Literatur

- [1] Thomas Knöll (1994/1995): Tieftemperaturkalorimetrie (Hinweise für Praktikanten); Universität Ulm
- [2] Neil W. Ashcroft, N. David Mermin (2001): Festkörperphysik; Übersetzung von Dr. Jochen Greß; München / Wien: R. Oldenbourg Verlag
- [3] Ch. Kittel (1993): Einführung in die Festkörperphysik; 10. Auflage; München / Wien: R. Oldenbourg Verlag
- [4] Bergmann / Schaefer (1998): Lehrbuch der Experimentalphysik Bd.1: Mechanik, Akustik, Wärme; 11. Auflage; Berlin / New York: de Gruyter
- [5] Demtröder (1998): Experimentalphysik 1; 2. Auflage; Berlin / Heidelberg / New York: Springer-Verlag