
Technische Bemerkungen zur Messung von Wärmekapazitäten

(im Praktikum wird mit dem PPMS gemessen, bei dem die sog. Relaxationsmethode angewendet wird siehe c)

1. Allgemeine Bemerkungen

Die Messung von Wärmekapazitäten hat in der Festkörperphysik schon immer eine grosse Bedeutung gehabt. Die spezifische Wärmekapazität c_p einer Substanz als Funktion der Temperatur T liefert Informationen über elektronische oder strukturelle Phasenübergänge, Temperaturabhängigkeiten wichtiger Grössen, oder im einfachsten Fall auch nur Informationen über das Phononenspektrum eines Festkörpers.

In praktisch allen Fällen ist eine genaue Kontrolle über die der Probe zufließenden Wärmemengen notwendig, obwohl deren genaue Kenntnis nicht immer erforderlich ist. Um kontrollierte thermische Bedingungen zu schaffen, darf die Probe nur über wohldefinierte Kanäle Wärme mit der Umgebung austauschen. Das bedeutet, dass eine Messung der spezifischen Wärmekapazität (ausser in speziellen Fällen) *nur im Vakuum* durchgeführt werden kann, damit kein unkontrollierbarer Wärmefluss stattfindet. Im allgemeinen sollte der Gasdruck in einer Experimentierkammer 10^{-6} mbar nicht überschreiten. Solche Drucke können z.B. durch stickstoffgekühlte Diffusionspumpen, Turbomolekularpumpen, oder durch Kryopumpen (bei einer Kammer mit tiefkalten Wandungen) erreicht werden. Um eine Probe rasch abzukühlen sollte jedoch stets die Möglichkeit bestehen, sie zeitweise in thermischen Kontakt mit einem Wärmebad zu bringen. Dies kann durch die Verwendung eines Austauschgases (ca. 0.1 mbar He, nur oberhalb ca. 25 K), oder mit mechanischen Wärmeschaltern erfolgen.

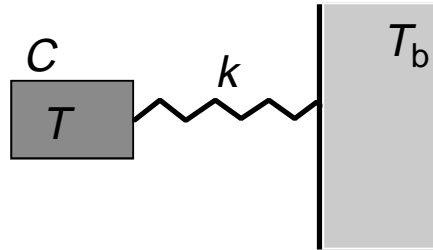
Einige Grundbegriffe, welche zum Verständnis aller hier diskutierten Methoden wichtig sind, sollen hier kurz erläutert werden:

Wärmekapazität C = Zugeführte Wärmemenge dQ /Temperaturerhöhung ΔT (J/K).

Spezifische Wärmekapazität c = Wärmekapazität pro Gramm, Mol oder m^3 .

c_p : Spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck

c_v : Spezifische Wärmekapazität bei konstantem Volumen



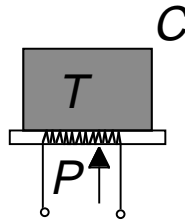
Steht eine Probe mit einem Wärmebad in Verbindung (z.B. über Drähte), besteht ein **Wärmelink** k . Bei einer Temperaturdifferenz ΔT wird durch dieses Wärmelink die Wärmeleistung

$$\frac{dQ}{dt} = k\Delta T$$

übertragen. Für einen Draht mit Wärmeleitfähigkeit λ_w , Querschnittsfläche A und Länge l ist z.B. $k = \lambda_w A/l$. Ist eine Probe der Wärmekapazität C und Temperatur T über ein solches Wärmelink k mit einem Wärmebad der Temperatur T_b verbunden, so folgt $T(t)$ der Differentialgleichung

$$C \frac{dT}{dt} = k(T_b - T),$$

d.h., die Probentemperatur nähert sich exponentiell mit der **Zeitkonstanten** $\tau = C/k$ der Temperatur des Wärmebades an.

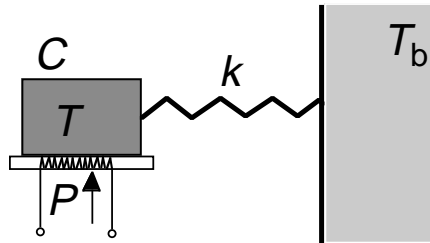


Wird hingegen eine *thermisch isolierte* Probe ($k = 0$) durch eine Heizung mit der Heizleistung P versorgt, entwickelt sich die Probentemperatur gemäss

$$\frac{dT}{dt} = \frac{P}{C}.$$

Die Heizung kann aus einem stromdurchflossenen, möglichst wenig temperaturabhängigen Widerstand oder aus einer externen Lichtquelle (Laser) bestehen.

Mit einer Kombination der beiden Methoden kann der Wert von k leicht experimentell bestimmt werden. Die Probe wird dabei mit einer konstanten Heizleistung P versorgt, bis sich die Probentemperatur nicht mehr ändert.



Dann ist

$$\frac{dT}{dt} = \frac{P}{C} + \frac{k}{C}(T_b - T) = 0,$$

und

$$k = P/(T - T_b), \text{ unabhängig von } C.$$

Praktisch alle Methoden zur Messung von C benutzen eine oder beide Methoden zur Beeinflussung der Probentemperatur (d.h., via Wärmelink oder Heizung). Unvermeidlicherweise variiert dabei die Probentemperatur als Funktion der Zeit. Deshalb stellt sich die Frage nach der Temperaturverteilung innerhalb der Probe selber. Für eine Probe der Wärmekapazität C , Wärmeleitfähigkeit λ , Querschnittsfläche S (einseitig in Kontakt mit einer Heizung oder einem Wärmelink), und der Dicke a beträgt die Temperaturinhomogenität etwa

$$\delta T \approx \frac{dT}{dt} \frac{Ca}{\lambda S}.$$

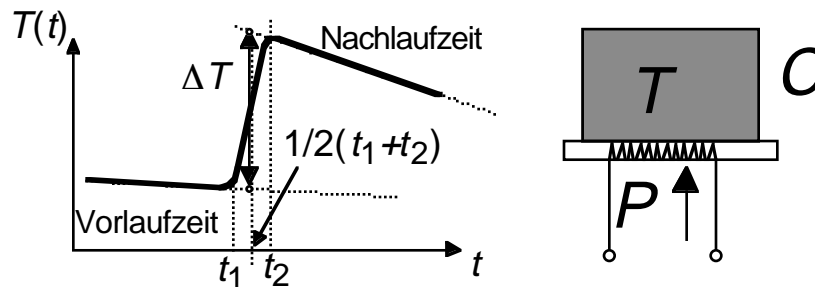
In den meisten Fällen befindet sich die zu messende Probe zudem auf einem Träger, welcher Thermometer, Heizungen etc. beherbergen kann. In diesem Fall muss die Probe in sehr gutem Wärmekontakt zu diesem Träger stehen. Dies erreicht man meist damit, dass sowohl Träger als auch Probe grosse, ebene Kontaktflächen aufweisen. Die Probe wird dann mit einer Art Silikonfett (Apiezon N) oder Lack (GE7031) angeheftet. Der Temperaturgradient in dieser möglichst dünnen Schicht kann ebenfalls mit obiger Formel abgeschätzt werden (siehe Tabellen für C und λ bei der Diskussion von Kryostaten weiter oben).

Bei allen Methoden müssen zur genauen Bestimmung von C entsprechende Leermessungen ohne Probe durchgeführt werden, um den Beitrag der nicht zur Probe gehörenden Wärmekapazitäten zu bestimmen.

2. Wichtige Messmethoden

a) Heat-Pulse Methode

Die Heat-Pulse Methode zur Messung von C lehnt in direkter Weise an die Definition der Wärmekapazität an. Die Wärmemenge wird einer *thermisch isolierten Probe* während der Zeit $\Delta t = t_2 - t_1$ zugeführt.



Normalerweise wird dabei wie bei der Vierpunktmethode zur Messung von Widerständen Heizstrom I und Heizspannung V über 4 Leitungen separat gemessen, und $P = VI$. In Wirklichkeit ist die Probentemperatur vor und nach der Heizperiode nie exakt konstant, und weist eine gewisse Drift auf. Die "wahre" Temperaturerhöhung ΔT kann mit der in der Figur gezeichneten Konstruktion ermittelt werden, welche für streng lineare Driften exakte Resultate liefert. Diese Temperaturdrift kommt durch Wärmestrahlung und Wärmeleitung durch Zuleitungen zustande. Um diese Einflüsse zu minimieren, muss die Umgebung der Probe samt elektrischen Zuleitungen ungefähr auf Probentemperatur gehalten und eventuell entsprechend nachgeführt werden. Dies wird bei Temperaturen oberhalb etwa 20 K unumgänglich.

Vorteile: Einfach im Aufbau, leicht verständlich, gute absolute Genauigkeit, auch für Proben mit extrem schlechter thermischer Leitfähigkeit geeignet, Probe bei langen Nachlaufzeiten praktisch immer im thermischen Gleichgewicht

Nachteile: Zeitraubend, geringe Datenpunktdichte, beschränkte Auflösung, erfordert grössere Probenmengen (Gramm)

b) Continuous-Heating Technik

Bei der Continuous-Heating Technik ist die Probe wie bei der Heat-Pulse Methode thermisch isoliert. Anstelle einzelner Heizpulse wird jedoch eine kontinuierliche konstante Heizleistung P zugeführt, und die Probentemperatur entwickelt sich gemäss

$$\frac{dT}{dt} = \frac{P}{C}, \quad \text{also} \quad C = \frac{P}{dT/dt}.$$

Dabei wird $T(t)$ und die Zeit t ständig gemessen und später daraus numerisch die zeitliche Ableitung berechnet. Bei dieser Technik befindet sich die Probe streng genommen nie im thermischen Gleichgewicht. Deshalb muss vor einer Messung immer zuerst die erlaubte

Heizleistung bestimmt werden, indem man die zu erwartenden Temperaturinhomogenitäten abschätzt (siehe oben).

Vorteile: Gute Auflösung und absolute Genauigkeit, Probenmengen > 200 mg messbar, hohe Datenpunktdichte

Nachteile: ungeeignet für Proben mit schlechter thermischer Leitfähigkeit, anspruchsvolle Regelelektronik zur kontinuierlichen Nachführung der Umgebung

c) *Relaxationsmethode*

Bei der Relaxationsmethode wird die Probe, wie weiter oben gezeichnet, durch ein kontrolliertes Wärmelink mit einem Wärmebad in Kontakt gebracht. Die Probe wird kurzzeitig mit einer Heizung erwärmt, und die Analyse des exponentiellen Zerfalls der Temperaturdifferenz ΔT liefert $C = \tau k$. Dazu muss der Wert von k als Funktion der Temperatur vorher bestimmt werden. Diese Methode erfordert, dass der probeninterne Temperatureausgleich viel schneller stattfindet als durch die Zeitkonstante τ vorgegeben ist.

Vorteile: Einfach im Aufbau, gute Auflösung, kleine Probenmassen (100 mg)

Nachteile: Zeitraubend, geringe Datenpunktdichte, beschränkte absolute Genauigkeit, für Proben mit extrem schlechter thermischer Leitfähigkeit ungeeignet, für hohe Temperaturen aufgrund von Wärmestrahlungsproblemen problematisch

d) *AC-Methoden*

Es gibt mehrere Methoden, welche einer Probe eine *zeitlich periodische Heizleistung* $P(t)$ zufügen. Damit sich die Probe nicht kontinuierlich erwärmt, ist sie durch ein Wärmelink k mit einem Wärmebad verbunden. Die Grundgleichung in der einfachsten, oben gezeichneten Situation lautet

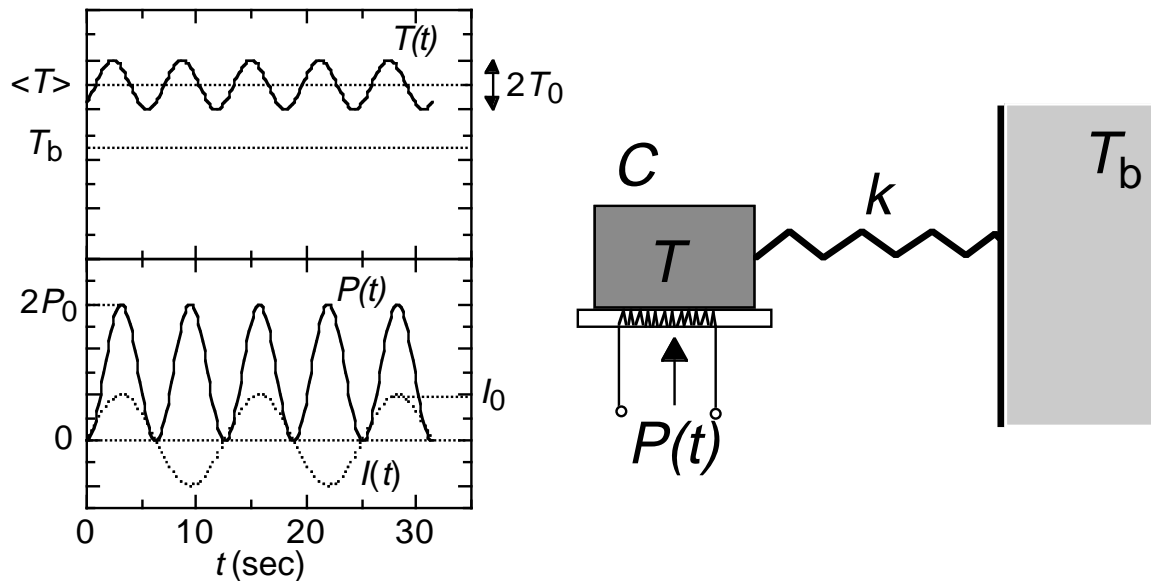
$$\frac{dT(t)}{dt} = \frac{P(t)}{C} + \frac{k}{C}[T_b - T(t)],$$

wobei wir $P(t) = P_0 - P_0 \cos(\omega t)$ annehmen. Dies entspricht der Heizleistung aufgrund einer sinusförmigen Stromoszillation mit der Amplitude I_0 durch einen Heizwiderstand R gemäss $P(t) = 2RI_0^2 \sin^2(1/2\omega t)$. Die Amplitude der resultierenden Temperaturoszillation der Probe, $\Delta T(t) = T_0 \sin(\omega t + \delta)$ um den Mittelwert $\langle T \rangle = P_0/k + T_b$ wird

$$T_0 = \frac{P_0}{\sqrt{k^2 + C^2 \omega^2}}, \quad \text{also} \quad C = \frac{1}{\omega} \sqrt{\left(\frac{P_0}{T_0}\right)^2 - k^2},$$

und

$$\tan(\delta) = \frac{C\omega}{k}.$$



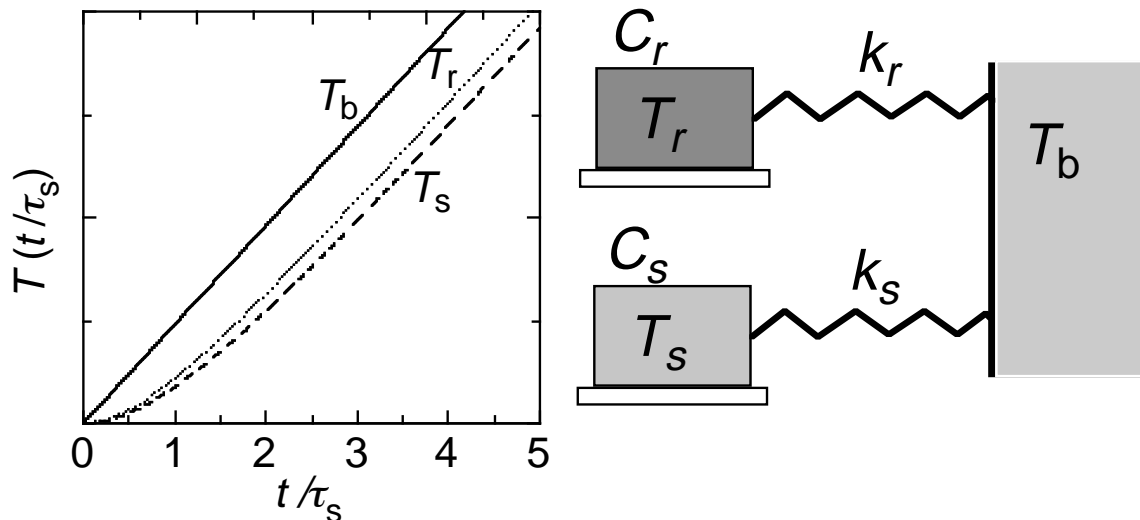
Die Werte von δ und T_0 werden am besten mit einer Lock-In-Technik gemessen. Da im Prinzip über beliebig lange Zeiten gemessen werden kann, werden die Messwerte sehr genau. Bei gegebener (beschränkter) Messzeit pro Datenpunkt beträgt die optimale Messfrequenz $\omega = 1/\tau$. Typische Messfrequenzen sind von der Größenordnung 0.1 Hz. Um die Lock-In Technik überhaupt noch benutzen zu können, müssen die entsprechenden Zeitkonstanten τ klein gehalten werden. Damit der probeninterne Temperatureausgleich dennoch genügend schnell stattfinden kann, müssen die verwendeten Proben eine kleine Wärmekapazität C aufweisen, also entsprechend klein sein.

Vorteile: Sehr gute Auflösung, speziell für Proben im Mikrogrammbereich geeignet

Nachteile: Anspruchsvoller Aufbau, schlechte absolute Genauigkeit aufgrund der kleinen Probenmengen im Vergleich zum Probenhalter, ungeeignet für Proben mit schlechter thermischer Leitfähigkeit

e) Differential-Thermoanalyse

Die Differential-Thermoanalyse ist eine sehr alte Technik, und wird üblicherweise in den Materialwissenschaften zum Studium chemischer Reaktionen und von Phasenübergängen oberhalb Zimmertemperatur eingesetzt.



Anstelle einer Probenheizung wird ein thermisches Bad, mit welchem die Probe (S) via k_s in Verbindung steht, kontinuierlich in seiner Temperatur T_b variiert. Eine Referenzprobe *ähnlicher, bekannter Wärmekapazität* (R) steht ebenfalls mit dem thermischen Bad in Verbindung. Die Lösung der Differentialgleichungen

$$\frac{dT_{s,r}(t)}{dt} = \frac{k_{s,r}}{C_{s,r}} [T_b(t) - T_{s,r}(t)]$$

für eine lineare Temperaturrampe $T_b(t)$ ist oben gezeichnet. Im stationären Grenzfall (d.h., $t \gg \tau_{s,r}$) beträgt die Abweichung von T_s (resp. von T_r) bezüglich T_b

$$T_b(t) - T_{s,r}(t) = \frac{C_{s,r}}{k_{s,r}} \frac{dT_b(t)}{dt} = \tau_{s,r} \frac{dT_b(t)}{dt}.$$

Die interessante Information steckt in der Differenz

$$T_s - T_r = \left(\frac{C_s}{k_s} - \frac{C_r}{k_r} \right) \frac{dT_b}{dt}.$$

Bei identischen Heat-Links ($k_s = k_r$) ist nämlich

$$C_s - C_r = \frac{k_r(T_s - T_r)}{\frac{dT_b}{dt}} = \frac{C_r(T_s - T_r)}{\tau_r \frac{dT_b}{dt}} = C_r \frac{(T_s - T_r)}{(T_b - T_r)}.$$

Bei bekannter Wärmekapazität C_r lässt sich alleine aufgrund der Messung von Temperaturdifferenzen die Differenz $C_s - C_r$ bestimmen. Die Messung von Heizleistungen entfällt, es ist auch keine Kenntnis der exakten k -Werte nötig, und die Temperatur $T_b(t)$ muss nicht einmal linear gefahren werden, womit auch einiges an Regelelektronik wegfällt. Insbesondere sind Messungen auch bei monoton fallender Temperatur möglich, was bei gewissen Glas-Übergängen eine Rolle spielen kann.

Man kann zeigen, dass bei nicht idealen Bedingungen (z.B. nicht-identische Heat-Links) und bei sprunghaften Variationen von C kleine Korrekturen nötig sind:

$$C_s - C_r = \frac{k_s \dot{T}_r}{k_r \dot{T}_s} C_r \left(\frac{T_s - T_r}{T_b - T_r} + 1 \right) - C_r.$$

Die eigentliche Mächtigkeit dieser Variante der Differential-Thermoanalyse besteht jedoch darin, dass instrumentelle Verschmierungen in der Temperaturskala *vollständig eliminiert* werden können, sobald man anstelle der Wärmekapazitäten *Entropieänderungen* $\Delta S(T)$ betrachtet. Bei jeder der bisher vorgestellten Messmethoden wird die Wärmekapazität nämlich über ein charakteristisches Temperaturintervall gemittelt: über die Pulshöhe bei der Heat-Pulse Technik, über die Intervallweite zur numerischen Ableitung von $T(t)$ bei der Continuous-Heating Technik, wiederum über die Pulshöhe bei der Relaxationsmethode, und über die Temperaturamplitude T_0 bei den AC-Methoden.

Die Entropieänderung bezüglich einer Anfangstemperatur T_0 beträgt (bei konstantem Magnetfeld)

$$\Delta S(T) = \int_{T_0}^T \frac{C_r}{\tau_r \dot{T}_b} \frac{T_r - T_s}{T_s} dT_b + C_r \frac{T_r - T_s}{T_s},$$

und bei einem zeitlich variablem Magnetfeld $H(t)$ bei konstanter Temperatur (bezüglich dem Startwert H_0)

$$\Delta S(H) = \int_{H_0}^H \frac{C_r}{\tau_r \dot{H}} \frac{T_b - T_s}{T_s} dH + C_r \frac{T_b - T_s}{T_s}.$$

Diese Beziehung erlaubt es übrigens auch, *bei konstanter Temperatur* via einer Maxwell-Relation experimentell die Bestimmung einer *magnetischen* Grösse vorzunehmen,

$$\Delta \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T = \Delta \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H = \frac{C_r}{\tau_r \dot{H}} \frac{T_b - T_s}{T_s}.$$

Die Integration der Daten zur Berechnung von $\Delta S(T)$ erfolgt zwar numerisch durch einfaches Aufsummieren, was aber keiner Mittelung über ein Temperatur- resp. Magnetfeldintervall entspricht. Erst durch die Berechnung von

$$\frac{\Delta C}{T} = \left(\frac{\partial \Delta S}{\partial T} \right)_H$$

wird über die Intervallweite zur numerischen Ableitung von $\Delta S(T)$ wieder eine Mittelung eingeführt.

Vorteile: Konzeptionell sehr einfach, es müssen nur Temperaturunterschiede gemessen werden, im Prinzip können Entropieänderungen ohne apparative Verschmierung bestimmt werden, die Messung kann entlang beliebiger Pfade in beliebigen Richtungen im H - T Diagramm erfolgen, Probenmassen im Milligramm-Bereich, sehr hohe Auflösung, geringer Einfluss der Probenhalterung auf die Auflösung, hohe Datenpunktdichte

Nachteile: beschränkte absolute Genauigkeit, ungeeignet für Proben mit schlechter thermischer Leitfähigkeit