

Versuch 29: Molwärme von Silicium

Es soll die Molwärme von Silicium in Abhängigkeit von der Temperatur zwischen 80 K und 400 K bestimmt werden. Aus dem Ergebnis soll die Einstein-Temperatur für Silicium berechnet werden.

Vorkenntnisse

Hauptsätze der Thermodynamik – Wärme – Temperatur – Wärmekapazität – Gitterschwingungen – Elektronenbeitrag – Temperaturabhängigkeit – Molwärme – Regel von Dulong-Petit – Verteilungsfunktionen: Bose-Einstein-, Fermi-Dirac- und Boltzmann-Verteilung – Einstein-Funktion – Einstein-Temperatur – Debye-Temperatur

Physikalische Grundlagen

Spezifische Wärmekapazität

Im Folgenden kann nur ein kurzer Überblick über die Theorie gegeben werden. Für ein vertieftes Studium wird auf die Literatur verwiesen, so z. B. :

Ch. Kittel, Einführung in die Festkörperphysik, München 1968

M. Blackmann, The Specific Heat of Solids, Handbuch der Physik, Bd. VIIa.

Die Wärmekapazität eines Körpers ist in 1. Näherung gegeben durch

$$c = \frac{\Delta Q}{\Delta T} \quad (1)$$

mit der Wärmemenge Q und der Temperatur T .

Da die Wärmekapazität im Allgemeinen selbst eine Funktion der Temperatur und weiterer Parameter wie Druck p und Volumen V ist, darf ΔT nicht zu groß werden.

Die Konsequenzen sind:

- Die Wärmekapazität bedarf der Angabe der Bezugstemperatur T
- Der Differenzenquotient ist durch den partiellen Differentialquotienten zu ersetzen.

Man muss ferner bei der Erwärmung oder Abkühlung die Nebenbedingungen

$$p = \text{const.} \quad \text{oder} \quad V = \text{const.} \quad (2)$$

unterscheiden. Dementsprechend ist die Wärmekapazität definiert:

$$c_p(T) = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_{T,p} \quad \text{bzw.} \quad c_V(T) = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_{T,V} . \quad (3)$$

Homogene Stoffe werden durch die Wärmekapazität pro Masse charakterisiert. Diese stoffspezifische Größe C_p bzw. C_V nennt man *spezifische Wärme* oder *spezifische Wärmekapazität* bei konstantem Druck bzw. bei konstantem Volumen.

Hat ein homogener Stoff die Masse M , so gilt:

$$c_p(T) = M \cdot C_p(T) \quad \text{bzw.} \quad c_V(T) = M \cdot C_V(T). \quad (4)$$

Beim Bezug auf ein Mol der homogenen Substanz gelangt man zur Molwärme $C_{mol,p}$ bzw. $C_{mol,V}$ mit dem Zusammenhang (M_{mol} : Molmasse):

$$c_p(T) = \frac{M}{M_{mol}} C_{mol,p}(T) \quad \text{bzw.} \quad c_V(T) = \frac{M}{M_{mol}} C_{mol,V}(T). \quad (5)$$

c_p unterscheidet sich von c_V um die bei der Temperaturerhöhung gegen den Druck geleistete Arbeit infolge der Volumenänderung dV :

$$c_p - c_V = \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (6)$$

Für ideale Gase vereinfacht sich die Gleichung zu:

$$c_p - c_V = \frac{p dV}{dT}. \quad (7)$$

Diese Differenz ist in der Regel positiv, aber keinesfalls immer. Zwischen c_p und c_V besteht weiterhin der Zusammenhang:

$$c_p(T) - c_V(T) = \frac{\beta^2 V T}{\chi} \quad (8)$$

mit dem thermischen Expansionskoeffizienten β und der isothermischen Kompressibilität χ .

Bei Festkörpern ist diese Differenz wegen der geringen thermischen Ausdehnung jedoch zu vernachlässigen, so dass im Folgenden ausschließlich von der Idealisierung $V = \text{const.}$ ausgegangen wird.

Vertiefungsfrage

Wie groß ist die Differenz $C_{mol,p} - C_{mol,V}$ für ideale Gase? Leiten Sie das Ergebnis mit Hilfe der allgemeinen Zustandsgleichung idealer Gase ab.

Regel von Dulong-Petit

Nach der klassischen Theorie wird die innere Energie eines festen Körpers im thermodynamischen Gleichgewicht als Summe der Schwingungsenergie harmonischer Oszillatoren dargestellt.

Aus der Boltzmann-Statistik folgt im Mittel ein Energiebeitrag der Größe kT pro Schwingungskomponente für jeden Oszillator.

Bei Bewegungsmöglichkeiten in den drei voneinander unabhängigen Koordinatenrichtungen und N_A Atomen (N_A : Avogadrozahl) wird die Gesamtenergie pro Mol durch die mittlere Schwingungsenergie von $3N_A$ harmonischen Oszillatoren dargestellt.

Durch Differenzieren nach der Temperatur erhält man für die Molwärme bei konstantem Volumen:

$$C_{mol,V} = \frac{\partial}{\partial T} (3 N_A k T) = 3 N_A k \approx 25 \frac{J}{mol K} \quad (9)$$

Diese Beziehung gilt nur für Elemente.

Bei Verbindungen ist die Zahl der Atome pro Molekül zu berücksichtigen.

Nach der klassischen Theorie ist also die Molwärme unabhängig vom Material und konstant. Dieses Ergebnis wird experimentell für Festkörper bei hohen Temperaturen ($T > 300\text{ K}$ bei Metallen) recht gut bestätigt (Regel von Dulong und Petit). Abweichungen sind insbesondere bei tiefen Temperaturen zu beobachten, die nur durch Anwendung der statistischen Quantentheorie zu erklären sind. Dieser Schritt wurde zuerst von Einstein mit sehr einfachen Annahmen durchgeführt.

Spezifische Wärme nach Einstein und ein Abriss der modernen Theorien

Ein linearer harmonischer Oszillator kann nach der Quantentheorie nur diskrete Energiezustände

$$E = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu \quad (10)$$

mit dem Planckschen Wirkungsquantum h und der Oszillatorfrequenz ν einnehmen. Die Quanteneinheit einer Gitterschwingung wird auch Phonon bezeichnet und kann anschaulich als ein Quasiteilchen mit Impuls und Energie betrachtet werden.

Im Grundzustand ist $n = 0$, also $E = h\nu/2$. Dies ist die sogenannte Nullpunktsenergie des Oszillators, die als eine Konstante temperaturunabhängig ist. Die Anregung des Oszillators ist nur durch Zufuhr von Energiequanten der Größe $h\nu$ möglich. Für den Festkörper müssen nun $3N$ Oszillatoren (N : Teilchenzahl), auch Phononen genannt, betrachtet werden, d. h. die Gesamtenergie des Systems ist:

$$E_{ges.} = \sum_i^{3N} \left(n_i + \frac{1}{2}\right) h\nu_i. \quad (11)$$

Im thermodynamischen Gleichgewicht wird die mittlere Energie des Oszillators durch die mittlere Besetzungszahl \tilde{n}_i und der jeweiligen Zustandsdichte beschrieben:

$$\bar{E} = \sum_i^{3N} D(\nu_i) \tilde{n}_i h\nu_i = \int D(\nu) \tilde{n}(\nu) h\nu d\nu. \quad (12)$$

Für die Besetzungsdichte gilt nach der Bose-Einstein-Statistik (Phononen sind Bosonen) die Beziehung:

$$\tilde{n} = \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}. \quad (13)$$

Unter der natürlich vereinfachenden Annahme von nur einer Oszillatorfrequenz ν_E für alle $3N$ Oszillatoren eines Mols folgt für die Zustandsdichte $D(\nu) = N\delta(\nu - \nu_E)$ und damit für die mittlere Energie:

$$\bar{E} = 3N \left(\frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} + \frac{1}{2} \right) h\nu, \quad \nu = \nu_E. \quad (14)$$

Die partielle Differentiation nach der Temperatur und Normierung auf die Stoffmenge liefert die gesuchte molare Wärmekapazität bei konstantem Volumen:

$$C_{mol,V} = \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} = 3N_A k \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 \frac{e^{\frac{h\nu}{kT}}}{\left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1 \right)^2}. \quad (15)$$

Dies ist die *Einstein-Funktion*; die Größe $\Theta_E = h\nu_E/k$, die die Dimension einer Temperatur hat, wird als Einstein-Temperatur bezeichnet.

Die Messwerte werden durch die Wahl dieser Temperatur der theoretischen Kurve angepasst. Trotz einfacher Annahmen wird eine gute Übereinstimmung erzielt.

Für hohe Temperaturen, also $\Theta_E/T \ll 1$ ist der Übergang von der quantenmechanischen zur klassischen Betrachtung möglich, denn in diesem Fall liefert eine Reihenentwicklung für die mittlere Quantenzahl:

$$\tilde{n} = \frac{1}{e^{\frac{\Theta_E}{T}} - 1} = \frac{1}{1 + \Theta_E/T + \dots - 1} \approx \frac{T}{\Theta_E} \quad (16)$$

und damit für die Molwärme den Wert der Dulong-Petitschen Regel. Bereits für Temperaturen $T > 2\Theta_E$ sind die Abweichungen so gering, dass mit konstanter Molwärme bei nicht zu großen Temperaturdifferenzen gerechnet werden kann.

Eine Verbesserung des Modells ist durch genauere Aussagen über die Frequenz der Oszillatoren möglich, wie sie z. B. in der Theorie von Debye gemacht werden.

Insbesondere bei tiefen Temperaturen fällt die Wärmekapazität nach Gl. (15) mit $\exp(-h\nu/(kT))$ ab; dagegen ist bekannt, dass der experimentell bestimmte Phononenbeitrag proportional zu T^3 ist. Die Zustandsdichte im Debye-Modell ist proportional zu ν^2 (Modell stehende Wellen im Kasten); da die Gesamtzahl an Oszillatoren begrenzt ist, muss eine Grenzfrequenz (sog. Debye-frequenz ν_D) eingeführt werden ($3N = \int_0^{\nu_D} D(\nu)d\nu$).

Einsetzen der Gleichung für die Zustandsdichte in die Grundgleichung (12) führt auf ein nicht mehr geschlossen lösbares Integral:

$$\bar{E} = \frac{3Vk^4T^4}{2\pi^2c^3\hbar^3} \int_0^{x_D} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \quad \text{mit} \quad x = h\nu/kT \quad (17)$$

V, c sind Molvolumen und Schallgeschwindigkeit des Festkörpers. Diese Gleichung kann nur noch numerisch gelöst werden. Unter Einführung der Debye-Temperatur $\Theta_D = h\nu_D/k$ kann Gl. (17) umgeschrieben werden zu:

$$\bar{E} = 9NkT \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{x_D} \frac{x^3}{e^x - 1} dx. \quad (18)$$

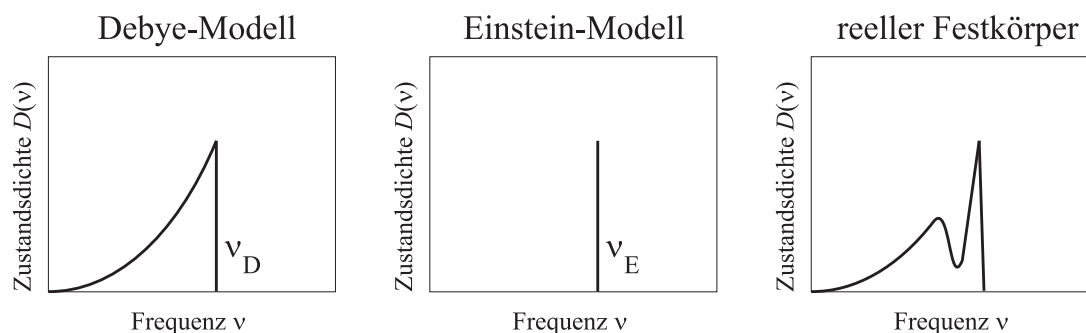


Abb. 1: Zustandsdichte als Funktion der Frequenz des Debye und Einstein-Modells im Vergleich mit der eines realen Festkörpers. Das Spektrum beginnt mit ν^2 für kleine ν , entwickelt jedoch auch Unstetigkeiten an singulären Punkten.

Moderne Beschreibungen berücksichtigen, dass die Zustandsdichte eines Festkörpers nur näherungsweise durch ein phänomenologisches Modell beschrieben werden kann. Abbildung (1) zeigt schematisch die Zustandsdichte des Debye und Einstein-Modells im Vergleich mit der eines realen Festkörpers.

Anschaulich verdeutlicht der Vergleich, dass für tiefe Temperaturen (d.h. niedrige Energien bzw.

Frequenzen) die Zustandsdichte nach Debye dominiert. Bestimmt wird die Wärmekapazität allerdings hauptsächlich durch die Bose-Einstein-Verteilungssstatistik, diese steht im krassen Gegensatz zum Gleichverteilungssatz der klassischen Thermodynamik. Somit ist der Verlauf und die Erklärung der Wärmekapazität bei tiefen Temperaturen ein Meilenstein der modernen Physik.

Vertiefungsfrage

Leiten Sie das Debyesche T^3 -Gesetz für die Wärmekapazität her. Dazu überlege man, wie die Integrationsgrenzen in Gl. (18) für kleine T genähert werden können. Das resultierende Integral darf nachgeschlagen werden.

Experiment

Versuchsdurchführung

Für den Versuch wurde eine Siliciumprobe mit einer Heizung versehen und in einem ebenfalls heizbaren Abschirmzylinder thermisch isoliert aufgehängt. Da Probenaufhängung, Heizwiderstand und Zuführungen eine zusätzliche Wärmekapazität darstellen, sollte mit einer 'effektiven' (empirisch ermittelten) Masse von $m \simeq 103\text{ g}$ gerechnet werden.

Probe und Abschirmung werden in einem Dewar untergebracht, der zur Verringerung der Wärmeverluste durch Konvektion (und zur Verhinderung der Kondensation von Wasser bei tiefen Temperaturen) zu evakuieren ist.

Zu Versuchsbeginn wird der Dewar etwa zur Hälfte mit flüssigem Stickstoff gefüllt und darin Probe und Abschirmung vorsichtig abgekühlt. Nach Erreichen der Endtemperatur von ca. 77 K wird der Stickstoff entfernt und der Dewar evakuiert.

Mit dem Heizelement an der Probe sollen verschiedene Temperaturen eingestellt werden, für die die zugehörige Wärmekapazität zu bestimmen ist. Dabei beginnt man zweckmäßigerweise bei der tiefsten Temperatur und geht schrittweise zu jeweils höheren Werten.

Die Wärmekapazität soll durch Zufuhr einer bestimmten Wärmemenge und Bestimmung der sich einstellenden Temperaturerhöhung ermittelt werden. Die Wärmemenge ist klein zu halten, da sonst ein Fehler in der Bestimmung der temperaturabhängigen Wärmekapazität zu erwarten ist (*Warum?*). Hierzu wird ein an der Probe angebrachtes Heizelement eine einzustellende Zeit mit einer gewissen konstanten elektrischen Leistung betrieben, wobei die Heizleistung mit einem elektrischen Wattmeter ermittelt wird.

Die Heizdauer ist mit einer Stoppuhr zu kontrollieren und aus ihr und der Heizleistung die zugeführte Wärmemenge zu berechnen.

Die Temperaturmessung erfolgt mit Platin-Widerständen. Der Widerstand der Temperaturfühler wird über ein Digitalmultimeter (DMM) zur Anzeige gebracht. Der am DMM angezeigte Messwert wird außerdem mit einem PC über die serielle Schnittstelle ausgelesen und dort in die absolute Temperatur umgerechnet. Eine Kurzbeschreibung der für die Messung verwendeten Software liegt am Versuchsplatz aus. Das Messprogramm realisiert im Prinzip einen t-y-Schreiber.

Eine zeitaufgelöste Aufzeichnung der Temperatur ist notwendig, weil die Wärme nicht sprunghaft zugeführt werden kann.

Während einer Messung wird daher immer Wärme mit der Umgebung ausgetauscht, deren Menge in erster Näherung der Temperaturdifferenz proportional ist. Wenn keine weitere Energie zugeführt wird, vollzieht sich der Temperatenausgleich zwischen Probe und Abschirmung daher in Form einer Exponentialfunktion.

Bei nicht zu großen Zeitabschnitten und geringem Wärmetransport (große Zeitkonstante) kann diese Exponentialfunktion durch eine Gerade gut angenähert werden.

Wird daher bei einer Messung der Temperatur-Zeit-Verlauf auch vor und nach der Wärmezufuhr

registriert, so kann eine Temperaturdifferenz ohne Wärmeverluste aus dieser Aufzeichnung extrapoliert werden. Mit einem Platin-Widerstand wird die Temperatur der Probe, mit dem anderen Widerstand diejenige der Abschirmung gemessen. Die Anzeige der entsprechenden Messwerte erfolgt (je nach angeschlossenem Widerstand) über das DMM. Abbildung (2) zeigt eine typische Messkurve. Der stark gekrümmte Verlauf nach Abschalten der Heizung beruht auf dem Temperaturengleich innerhalb der Probe, ist also für die Extrapolation nicht zu berücksichtigen.

Vor dem eigentlichen Versuchsbeginn mache man sich mit der Handhabung des als Aufzeichnungsgerät verwendeten PC vertraut.

In Zweifelsfällen hilft der betreuende Assistent.

Bei einer Messung wird zunächst der Temperaturverlauf der Probe ohne Heizung etwa eine Minute lang aufgezeichnet.

Dann wird die Heizung eingeschaltet, wobei die Heizleistung mit einem Wattmeter, die Heizzeit mit einer Stoppuhr gemessen wird.

Nach Erreichen einer Temperaturerhöhung von etwa 5 K wird die Heizung abgeschaltet, der Verlauf des Temperatursignals wird aber so lange weiter erfasst, bis eine Extrapolation möglich ist.

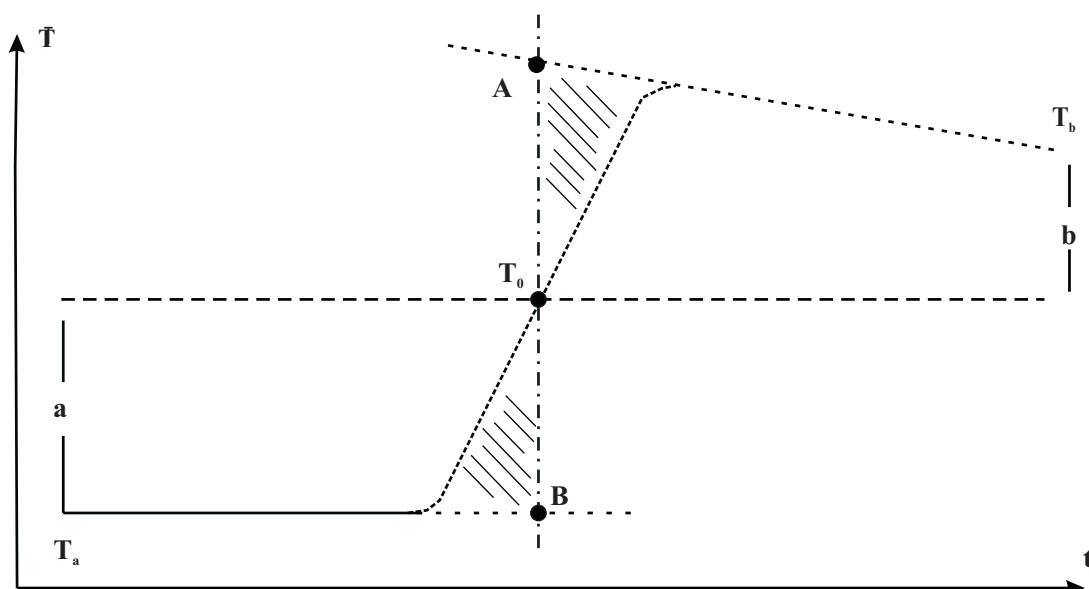


Abb. 2: Schematischer Verlauf einer Messkurve

Das Prinzip der Auswertung kann Abbildung (2) entnommen werden. Die als Geraden erscheinenden Temperaturengleichskurven werden extrapoliert. Dabei wird der nach Abschalten der Heizung zu beobachtende stark gekrümmte Verlauf nicht berücksichtigt, da er auf Temperaturengleichsvorgängen innerhalb der Probe beruht.

In das Diagramm wird eine senkrechte Gerade so eingezeichnet, dass die beiden schraffierten Flächen etwa gleich groß sind. Der Flächeninhalt entspricht der beim Temperatureaustausch mit der Umgebung aufgenommenen bzw. abgegebenen Wärmemenge. Die Temperaturdifferenz ergibt sich aus dem Abstand der Punkte A und B. Die mittlere Proben temperatur folgt aus der Anfangstemperatur T_a und der Strecke a .

Eine Kontrolle ist über T_b und b möglich.

Zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Molwärme sollen etwa sieben bis acht Messungen im Temperaturbereich von 80 K bis 400 K durchgeführt werden. Die Heizleistung ist der Wärmekapazität so anzupassen, dass für das Erreichen einer Temperaturerhöhung von 5 K eine Heizzeit von etwa ein bis zwei Minuten ausreicht. Die dafür nötige Heizleistung lässt sich am

besten beim Aufheizen der Probe zum Einstellen einer neuen Anfangstemperatur ermitteln. Dabei ist zu beachten, dass die Wärmekapazität der Probe bei höheren Temperaturen zunimmt, so dass dann bei nicht zu großer Heizleistung nur eine geringere Temperaturdifferenz erreicht wird. Probe und Abschirmung sollten etwa auf gleiche Temperatur eingestellt werden, um den Wärmeaustausch möglichst gering zu halten.

Bei höheren Temperaturen (ab ca. 300 K) kann es dabei notwendig sein, die Abschirmung während der gesamten Messung zu heizen, damit ihre Temperatur wegen der großen Temperaturdifferenz zum Dewar nicht absinkt.

Die notwendige Stromstärke ist selbst zu ermitteln.

Versuchsaufgaben

Die Molwärme von Silicium ist für sieben bis acht Temperaturen zwischen 80 K und 400 K zu bestimmen.

Mit Hilfe einer Tabelle für die Einstein-Funktion kann zu jedem Messwert die Einstein-Temperatur ermittelt werden. Der Mittelwert dieser Messergebnisse ist zu bilden.

Die Einstein-Funktion (Gl. 15) ist für den Bereich $0 < T/\Theta_E < 1$ graphisch darzustellen (schon bei der Versuchsvorbereitung möglich).

In dieses Diagramm sind die experimentellen Werte einzuzeichnen. Die Anpassung erfolgt mit dem Mittelwert für die Einstein-Temperatur. *Die Messergebnisse sind mit dem Graphen der Einstein-Funktion zu vergleichen und zu diskutieren! Was ergibt sich für Temperaturen oberhalb 300 K ?*

Zum Schluss soll noch die Einsteinfrequenz ν_E berechnet werden. *Welche physikalische Bedeutung hat sie nach der klassischen und modernen Vorstellung?*