P3 Festkörperphysik

29. November 2009

spezifische Wärme

Gruppe 58 - Saskia Meißner, Arnold Seiler

Inhaltsverzeichnis

1	Ziel des Versuchs				
2	theo	pretische Grundlagen	3		
	2.1	Thermodynamik	3		
		2.1.1 spezifische Wärme eines Festkörpers	3		
		2.1.2 Debye-Modell	3		
		2.1.3 Phasenübergänge	4		
	2.2	Dysprosium	4		
		2.2.1 Entropie und Spinentropie bei T_C	5		
3	expe	erimenteller Aufbau	5		
	3.1	Kryostat	5		
	3.2	Temperaturmessung	6		
	3.3	Aufbau des Messprogramms	7		
4	Dur	chführung des Versuchs	7		
	4.1	Abkühlung des Kryostaten	7		
	4.2	Messung der latenten Wärme von Dysprosium bei T_C	8		
	4.3	Messung der spezifischen Wärme von Dy nahe T_C	8		
	4.4	Messung der spezifischen Wärme von Dy bis nahe Raumtemperatur	9		
5	Aus	wertung / interpretation	9		
	5.1	latent heat of phaseshift first order	9		
		5.1.1 Temperature in course of time with constant heating power	9		
		5.1.2 latent heat by specific heat in course of temperatur	10		
		5.1.3 entropie and spinentropie	10		
		5.1.4 critical exponent α and Temperature T_N	11		
		5.1.5 Discussion of C_V - course	12		

6	appe	endix	13
	6.1	Fehlerrechnung	13
	6.2	Abbildungen	13
	6.3	Tabellen	13

1 Ziel des Versuchs

Ziel ist die Messung der spezifischen Wärme von Dysprosium mit der adiabatischen (V=konst.) Heizpulsmethode durchzuführen. Aus der Messung kann man die Phasenübergänge von Dy bestimmen.

2 theoretische Grundlagen

2.1 Thermodynamik

Temperatur T, Druck p und Volumen V bestimmen einen thermodynamischen Zustand vollständig.

2.1.1 spezifische Wärme eines Festkörpers

Der erste Hauptsatz der Thermodynamik lautet: $dU = \delta Q + \delta W$ oder $dU = TdS - pPdV = \frac{\partial U}{\partial S}|_V dS + \frac{\partial U}{\partial V}|_S dV$

- Innere Energie U
- dem System zugeführete Wärme Q
- am System geleistete Arbeit W
- Entropie S

Die Wärmekapazität ist: $C_x = \frac{\partial Q}{\partial T}|_x$ mit x = V oder p

- Aus $\delta Q = T dS$ folgt bei konstantem Volumen dV = 0: $C_x = \frac{\partial U}{\partial T}|_x$
- für ideale Gase (pV = nRT) gilt: $C_V C_p = R$
- beim Festkörper gilt: $C_p C_V = T\alpha^2 K$ mit dem Ausdehnungskoeffitienten $\alpha = \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T}|_p$ und dem Kompressionsmodul $K = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial p}{\partial T}|_V$
- für Festkörper ist der Unterschied von C_V und C_p vernachlässigbar klein (bei Cu z.B. 3%)

2.1.2 Debye-Modell

Zur Bestimmung der spezifischen Wärme von Festkörpern geht man im Debye Modell von N_A unabhängigen harmonischen Oszillatoren im Kristallgitter bei der Temperatur T aus. Die Energie der Phononen im Kristall lautet: $U = \sum_{i=1}^{3N_A} \frac{\hbar\omega_i}{e^{\frac{\hbar\omega_i}{k_BT}} - 1}$ für makroskopische Abmessungen ist

$$U = \int_{\omega} \frac{\hbar\omega_i}{e^{\frac{\hbar\omega_i}{k_B T}} - 1} z(\omega) d\omega$$

• spektrale Verteilungsfunktion oder Zustandsdichte $z(\omega) = \frac{9N_A}{\omega_D^3}\omega^2$ für sehr dicht beieinander liegende ω_i

Debye nimmt eine lineare Dispersionsrelation $\omega = c \cdot k$ für akustische Phononen an, das heißt er verwendet die gleiche Verteilungsfunktion für tiefe und hohe Frequenzen. Hierbei ist $\omega_D = \nu^3 \sqrt{\frac{6\pi N_A}{V}}$ die maximal vorkommende Eigenfrequenz im Spektrum mit der Schallgeschwindigkeit ν .

Die spezifische Wärme lautet: $C_V = 9N_A k_B (\frac{T}{\Theta_D})^3 \int_0^T \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx$ mit der Debyetemperatur

- $\Theta_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B}$ und $x = \frac{\hbar\omega}{k_B T}$
 - Für große $T \gg \Theta_D$: $C_{DP} = 3N_A k_B \approx 25 \frac{J}{mol \cdot K}$ Dulong-Petit-Wert
 - Für $T < \frac{\Theta_D}{10}$ also $x \gg 1$: $C_V = 9N_A k_B \frac{4\pi^4}{15} (\frac{T}{\Theta_D})^3 \propto T^3$

2.1.3 Phasenübergänge

In der Thermodynamik werden Phasenübergänge nach ihrer Ordnung charakterisiert. Ein Übergang n-ter Ordnung bedeutet, dass $\frac{d^{n-1}G}{dT^{n-1}}$ der freien Energie G stetig ist und $\frac{d^nG}{dT^n}$ unstetig ist.

- 1. Ordnung: latente Wärme am Phasenüberg
ang, $\frac{dG}{dT}$ ist unstetig bzw. C_V besitzt eine Divergenz.
- 2.Ordnung: Sprung in $C_V = -T(\frac{d^2G}{dT^2}) = \frac{dU}{dT}$

Mit Hilfe der Landau-Theorie kann man Phasenübergänge 2. Ordnung beschreiben. Am kritischen Punkt T_C weicht die Theorie vom Experiment ab und man verwendet die Skalengesetze: $C = (\frac{A^{\pm}}{\alpha})|t|^{-\alpha} + E \cdot t + B$ mit der reduzierten Temperatur $t = \frac{T-T_N}{T_N}$ und dem kritische Exponent α sowie das nicht kritische Verhalten $E \cdot t + B$.

2.2 Dysprosium

Dysprosium ist ein silbergraues Schwermetall aus der Gruppe der Lanthanoide (seltene Erden). Es besitzt eine hexagonale Kritallstrucktur (hcp) mit der Elektronenkonfiguration $[Xe]4f^{10}6s^2$. In die 4f-Schale können somit die beiden 6s Elektronen wechseln. Wird die Schale aufgefüllt resultieren große lokale magnetische Momente. Duch die RKKY-Kopplung (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida-Wechselwirkung), Spinpolarisation der Leitungselektronen in den (s,p)-Orbitalen gibt es mehrer Möglichkeiten für magnetische Phasenübergänge. Im Versuch verwenden wir eine polykristalline Probe mit m = 0,0560 mol.

Für Dysprosium findet bei der Neel Temperatur $T_N \approx 180K$ ein Phasenübergang 2.Ordnung statt (Paramagnet zu helikalem Antiferromagnet). Bei |t| < 0, 2 ist $E = 2, 6 \frac{J}{mol \cdot K}$ und $B = 8,716 \frac{J}{mol \cdot K}$ in den Skalengesetzen.

Ein Phasenübergang 1. Ordnung unterhalb der Curietemperatur
 $T_C\approx 90K$ entspricht dem Übergang zum Ferromagnet.



Abbildung 1: magnetische Momente von Dy

2.2.1 Entropie und Spinentropie bei T_C

Die Entropie $dS = \frac{\delta Q}{T}$ kann man aus den Messwerten $\delta Q = Q_{latent}$ latente Wärme beim Phasenübergang und T_C bestimmen. Die Spinentropie $S = R \cdot \ln(2J + 1)$ liefert einen theoretischen Vergleich dazu. Aus der Elektronenkonfiguration kann man mit Hilfe der Hundschen Regelnden den Gesamtdrehimpuls J = L + S = 2 + 6 = 8 mit $L = \Sigma m_l$ und $S = \Sigma m_s$ bestimmen. Die Gaskonstannt lautet: $R = (8,314472 \pm 0,00015) \frac{J}{mol \cdot K}$

Die Spinentropie ist ein Maß für die Unordnung beim Übergang eines geordneten Systems in ein ungeordnetes System. Die Entropieänderung beim Phasenübergang 1.Ordnung von Dysprosium muss somit kleiner sein. Es findet ein Übergang von einem partiell geordneten System (ferromagnetisch) zu einem partiell ungeordneten System (helikal antiferromagnetisch) statt.

3 experimenteller Aufbau



Abbildung 2: schematischer Meßaufbau & Kryostat

Mit diesem geschlosenen Regelkreis wird der Zustannd von der Probe und dem Abschirmbecher gesteuert.

3.1 Kryostat

Nach dem evakuieren des Abschirmbechers füllt man ihn mit einem Austauschgas (Argon) zum abkühlen, sodass ein Wärmekontakt zum flüssigen Stickstoff außerhalb des Abschirmbechers besteht. Ein weiterer Kontakt zum Stickstoff besteht durch den Kupferboden des Bechers. Wie man an der idealen Gasgleichung $p \cdot V = N \cdot R \cdot T$ sieht, führt die Temperatursenkung auch zu einer weiteren Absenkung des Drucks.



Abbildung 3: Abschirmbecher und Probe

Die Probe ist an dünnen Nylonfäden befestigt für möglichst wenig Wärmeaustausch. Auch die Zuleitungen der Probenheitzung sind möglichst dünn und lang. Der Temperaturunterschied zwischen Probe und Becher wird im gesamten Versuch möglichst konstant gehalten auf $\Delta T \approx 0$.

3.2 Temperaturmessung



Abbildung 4: Vierpunktmessung

Die Temperatur wird nicht direkt über die Zuleitungen gemessen sondern über R_x mit einem hochohmigen Spannungsmessgerät.

3.3 Aufbau des Messprogramms



Abbildung 5: Flussdiagramm Messprogramm

4 Durchführung des Versuchs

4.1 Abkühlung des Kryostaten

Die Vorgehensweise zum Abkühlen des Kryostaten lautet wie folgt:

- Vorvakuum im Kryostaten bis $p\approx 10^{-1}mbar$ mit der Drehschieberpumpe bis unter $p<10^{-4}mbar$ mit der Öldiffusionspumpe
- Hauptventil der Vakuumpumpen schließen
- Austauschgas ca. 25mbar einfüllen
- äußeres Dewar mit flüssigem Stickstoff füllen
- warten bis Probe und Becher auf 77K abgekühlt sind
- Austauschgas entfernen duch evakuieren auf $p < 10^{-4} mbar$

Während dem Abkühlen kann man den Verlauf von der Probentemperatur und der Bechertemperatur mit der Programmoberfläche LABVIEW (cool.vi) beobachten. Der Vorgang dauert etwa eine Stunde. Wir haben den Becher nach dem Abkühlen nicht vom Edelstahlboden abgehoben. Der Kontakt würde trotzdem noch bestehen, wegen der Federn am Becher.

4.2 Messung der latenten Wärme von Dysprosium bei T_C

Zur Messung der latenten Wärme von Dy verwenden wir das Programm (latent.vi). Um ΔT von Probe und Becher konstan zu halten regeln wir nur die Becherheizung bis $T \approx 85K$.

Bei konstanter Heizleistung kann man das Zeitintervall Δt betimmen, in dem die Probentemperatur nahezu konstant bleibt trotz aufheizen. Die spezifische Wärme ist dann $Q_{latent} = \int P_{Probe} dt = P_{Probe} \cdot \Delta t$ für p = konstant und $\delta Q = 0$. Die Heizleistung ab $T = (85 \pm 0, 1)K$ beträgt $P_{Probe} = (6, 78 \pm 0, 01)mW$ und $P_{Becher} = (3, 20 \pm 0, 01)10^{-1}W$.



Abbildung 6: latente Wärme von Dy

4.3 Messung der spezifischen Wärme von Dy nahe T_C

Für diese Messung verwenden wir das Programm (spew.vi). Diesmal muss die Heizleistung nicht von Hand geregelt werden. Wir messen die spezifische Wärme von Dysprosium oberhalb von T = 77K bei konstanntem Druck. Dazu kühlen wir die Probe und den Becher wieder bis auf 77K ab. Unter der Annahme, dass für Festkörper $C_V \approx C_p$ ist, wird C_p gemessen. $C_V = \frac{1}{n} \cdot \frac{\Delta U}{\Delta T}$

- Wärmepuls bzw. bekannte Energie ΔU an Probe
- Temperaturanstieg ΔT resultient aus Wärmepuls
- bekannte Stoffmenge $n = 0,0560 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}$ der Probe



Abbildung 7: latente und spezifische Wärme

Die latente Wärme kann hier auch bestimmt werden, sie entspricht der Fläche unter dem Peak bei $T \approx 90 K$.

4.4 Messung der spezifischen Wärme von Dy bis nahe Raumtemperatur

Die Messreihe der spezifischen Wärme wird einfach fortgesetzt bis $T \approx 250 K$ um den Prozess des Abkühlens nicht dreimal durchzuführen. Dieser Vorgang dauert einige Stunden, wobei das Programm die Messung bei T = 250K beendet.

5 Auswertung / interpretation

5.1 latent heat of phaseshift first order

5.1.1 Temperature in course of time with constant heating power



Abbildung 8: latent heat from temperature curve

first fit: $T_1(t) = m_1 \cdot t + c_1 = (3,616 \pm 0,003) \cdot 10^{-3} \frac{K}{s} \cdot t + (78,416 \pm 0,007) K$

second fit: $T_2(t) = m_2 \cdot t + c_2 = (3,515 \pm 0,004) \cdot 10^{-3} \frac{K}{s} \cdot t + (78,19 \pm 0,01)K$ This results in a latent heat $Q_{latent} = \frac{P_{sample} \cdot \Delta t}{m} = (17,2 \pm 0,8) \frac{J}{mol}$. In contrast to the second assurement this is a value is the second method. measurement this is a value is too small. Its possible that the sample received additional energy from the cup, because the cup is heated without respect to the temperature of the sample.

• heating power $P_{sample} = (6, 78 \pm 0, 01)mW$

- heating power of the cup $P_{cup} = (0, 320 \pm 0, 001)W$

- $m = (0,0560 \pm 0,0001) mol$ of Dy
- $\Delta t = \frac{T_C c_2}{m_2} \frac{T_C c_1}{m_1} = (142 \pm 7)s$
- Curie temperature $T_C = (88, 5 \pm 0, 03 \pm 0, 4)K$. With the second measurement it can be specified by the result of gauß fit, which gives $\sigma_{statistic} = 0,03K$. The systematic deviation of $\sigma_{sys} = 0, 4K$ can be estimated because the sample temperature was lower than the cup temperature before the measurement.

5.1.2 latent heat by specific heat in course of temperatur



Abbildung 9: latent heat from specific heat curve

Latent heat is $Q_{latent} = \int_{T_1}^{T_2} (C_V(T) - C_1(T)) dT = I$ with $T_1 = 81K$ and $T_2 = 98K$. Gauß fit in this area: $C_V(T) = C_1(T) + I \cdot \frac{1}{\sqrt{2\pi} \cdot \sigma} \cdot e^{-\frac{1}{2} \frac{(T-T_C)^2}{s^2}}$ with $C_1(T) = m \cdot T + c$ in $T\epsilon[100, 120]K$ or Breit-Wigner-distribution $C_V(T) = C_1(T) + I \cdot \frac{1}{2 \cdot \pi} \frac{\Gamma}{(T-T_C)^2 + \frac{\Gamma^2}{4}}$

- $m = (0, 118 \pm 0, 004) \frac{J}{mol \cdot K^2}$ and $c = (20, 6 \pm 0, 4) \frac{J}{mol \cdot K}$ with $\frac{\chi^2}{ndf} = 0, 04$
- Gauß: $I = (27, 3 \pm 0, 7) \frac{J}{mol}, T_C = (88, 5 \pm 0, 02 \pm 0, 4) K$ and $\sigma = (0, 79 \pm 0, 02) K$ with $\frac{\chi^2}{ndf} = 0, 6$
- Breit Wigner: $I = (35, 6 \pm 0, 4) \frac{J}{mol}$, $T_C = (88, 494 \pm 0, 009) K$ and $\Gamma = (1, 47 \pm 0, 02) K$ with $\frac{\chi^2}{ndt} = 0, 09$

Because the Breit-Wigner function fits much better to the measured data than the Gauß function we use these values.

The latent heat of first measurement $Q_{latent} = (17, 2 \pm 0, 8) \frac{J}{mol}$ is very small in contrast to $Q_{latent} = (35, 6 \pm 0, 4) \frac{J}{mol}$ with $T_C = (88, 5 \pm 0, 009 \pm 0, 4)K$. The result of K.D. Jayasuriya et al's measurement for latent heat by specific heat curve (polycristalin probe) is $Q_{latent} = (35 \pm 5) \frac{J}{mol}$ and $T_C = (91, 33 \pm 0, 08)K$. Our first measurement is not so good to destine latent heat, cause the temperature was not really constant in range of T_C . The second method is more respectable but the deviation seems too small.

5.1.3 entropie and spinentropie

The result of the second measurement is $dS = \frac{Q_{latent}}{T_C} = (0, 402 \pm 0, 005) \frac{J}{mol \cdot K}$. We compare our measurement with the theoretically spinentropic $S = R \cdot \ln(2J+1) = 23, 5 \frac{J}{mol \cdot K}$ which is

larger as we expected because in the theoretical model the system changes from a totaly ordered to a completely orderless state. K.D. Jayasuriya et al values conclude from Q_{latent} and T_C : $dS = (0, 38 \pm 0, 05) \frac{J}{mol \cdot K}$

5.1.4 critical exponent α and Temperature T_N

direct fit in C_V **curve** The equatation $C_V(T) = (\frac{A_{\pm}}{\alpha}) \cdot |t|^{-\alpha} + E \cdot t + B$ has effect in range of 144K < T < 216K cause of the definition for E and B with |t| < 0, 2. There are two curves 144 $K < T < T_N$ and $T_N < T < 190K$. With constant $E = 2, 6 \frac{J}{mol \cdot K}$ and $B = 8, 716 \frac{J}{mol \cdot K}$:

- $A_{+} = (2.73 \pm 0, 04) \frac{J}{mol \cdot K}$, $\alpha_{+} = (0, 107 \pm 0, 002)$ and $T_{N} = (179, 9 \pm 0, 08 \pm 0, 4) K$ with $\frac{\chi^{2}}{ndf} = 0, 28$
- $A_{-} = (1, 469 \pm 0, 005) \frac{J}{mol \cdot K}, \alpha_{-} = (0, 150 \pm 0, 001) \text{ and } T_{N} = (180, 0 \pm 0, 004 \pm 0, 4) K$ with $\frac{\chi^{2}}{ndt} = 0,07$

•
$$\frac{A_+}{A} = (1,858 \pm 0,016)$$

The critical exponents α and the Neeltemperatures T_N of the two intervals are close to each other. Our first interval has a very large χ^2 cause of the fluctuations by warming up the sample too fast.



Abbildung 10: latent heat over logarithmic reduced temperature

logarithmic skale We use this equatation with $T_N = 179,7$ (middle of the borders from the two fits): $\ln(C_V - (E \cdot t + B)) = \alpha \ln(|t|) - \ln(A_{\pm}) - \ln(\alpha)$

- $A_{+} = (2,75 \pm 0,02) \frac{J}{mol \cdot K}, \ \alpha_{+} = (0,1113 \pm 0,0013) \text{ with } \chi^{2} = 0,4$
- $A_{-} = (1, 66 \pm 0, 001) \frac{J}{mol \cdot K}, \ \alpha_{-} = (0, 205 \pm 0, 006) \text{ with } \chi^{2} = 0, 6$

• $\frac{A_+}{A_-} = (1,657\pm 0,012)$

The direct fit of C_V is better than this fit cause of χ^2 minimisation.

By comparison to K.D. Jayasuriya et al, we can not compare all values. Our methods are both with constant E and B. The critical exponent of our measurement is in range of K.D. Jayasuriya's results.

TABLE III. Parameters obtained from the fits of Eq. (2) to							
the polycrystalline sample data in the critical data set. The data							
above $(-2.3 < \log_{10} t < -1.1)$ and below $(-2.0 < \log_{10} t)$							
<-1.5)T _N were fitted simultaneously. Column 1: with the							
constraints $\tilde{\alpha}^+ = \tilde{\alpha}^-$ and $T_N^+ = T_N^-$; column 2: T_N fixed at							
180.50 K and $\tilde{\alpha}^+ \neq \tilde{\alpha}^-$; column 3: T_N fixed at 180.20 K and							
$\tilde{\alpha}^+ = \tilde{\alpha}^-$. The units of A, B, and D are J mol ⁻¹ K ⁻¹ .							
	1	2	3				
ã+	0.09±0.04*	0.09±0.04	0.15±0.04*				
ã-	0.09±0.04ª	0.07 ± 0.05	0.15 ± 0.04^{a}				
A^+	1.65 ± 0.19	1.69 ± 0.20	1.47 ± 0.16				
A^+/A^-	0.34±0.06	0.32 ± 0.08	0.42±0.05				
B+	8.40±0.84	5.39 ± 0.95	15.37 ± 1.03				
B-	-15.26 ± 1.52	-40.99 ± 2.41	16.66 ± 1.42				
D	4.67 ^b	4.67 ^b	4.67 ^b				
T_N (K)	180.50 ± 0.32	180.50 ^b	180.20 ^b				
χ^2	0.0042	0.0042	0.0053				
Р	7.33		3.87				
^a With the constraint $\tilde{\alpha}^+ = \tilde{\alpha}^-$. ^b Fixed.							

Abbildung 11: equation K.D. Jayasuriya et al

5.1.5 Discussion of C_V - course

Our measurement shows that the specivic heat is increasing by higher temperature. There are two peaks in the curve at T_C and T_N cause of phaseshift first and second order. The fluctuations in the curve are a result of too fast heating-up. The difference between temperature of the sample and the cup is increasing more and more by higher temperature. LABVIEW's adjustment of this temperatur difference produces the fluctuations. Near to room temperature over T = 190K the specivic heat C_V is suddenly decreases unexpectedly. We think it is in effect of the measurment. The data of K.D. Jayasuriya et al shows a constant course above this temperature.



Abbildung 12: specific-heat-curve K.D. Jayasuriya et al

6 appendix

6.1 Fehlerrechnung

- Fehlerfortpflanzung einer Funktion: $\sigma_{f(x,y,...)} = \sqrt{\sigma_x^2 \cdot (\frac{\partial f}{\partial x})^2 + \sigma_y^2 \cdot (\frac{\partial f}{\partial y})^2 + ...}$
- statistischer Fehler (Poisson-Verteilung): $\sigma_x = \sqrt{x}$
- Standardabweichung vom Mittelwert (Abschätzung für systematischen Fehler):

$$\sigma_x = \sqrt{\frac{1}{(n-1)} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}$$
 und $\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$

- relativer Fehler von R: $\frac{\sigma_R}{R}$
- Notation:

 $(Wert \pm statistischer Fehler \pm systematischer Fehler)$ bzw. $(Wert \pm statistischer Fehler)$

6.2 Abbildungen

Abbildungsverzeichnis

1	magnetische Momente von Dy
2	schematischer Meßaufbau & Kryostat
3	Abschirmbecher und Probe
4	Vierpunktmessung
5	Flussdiagramm Messprogramm
6	latente Wärme von Dy
7	latente und spezifische Wärme
8	latent heat from temperature curve
9	latent heat from specific heat curve
10	latent heat over logarithmic reduced temperature
11	equation K.D. Jayasuriya et al 12
12	specific-heat-curve K.D. Jayasuriya et al

6.3 Tabellen

• latent (Page 1) - first measurement of latent heat