

FZKA 5610

**Untersuchung des
Glasübergangs von
einkristallinem C₆₀ mit
Hilfe der differentiellen
Kalorimetrie**

K. D. Herrmann
Institut für Technische Physik

August 1995

Forschungszentrum Karlsruhe

Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 5610

**Untersuchung des Glasübergangs von einkristallinem C₆₀ mit Hilfe
der differentiellen Kalorimetrie***

Klaus Dieter Herrmann

Institut für Technische Physik

***Von der Fakultät für Physik der Universität Karlsruhe (TH) genehmigte
Dissertation**

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

1995

Als Manuskript gedruckt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe

ISSN 0947-8620

Zusammenfassung. Zur Bestimmung der Wärmekapazität sehr kleiner Proben wurde ein differentielles Kalorimeter aufgebaut. Mit Hilfe eines Thermoelements und eines SQUID-Vorverstärkers konnte eine Temperaturlösung von $10 \mu\text{K}$ zwischen Probe und Referenzprobe erreicht werden, so daß die Wärmekapazität einer Kupferprobe der Masse 1 mg mit einem Fehler von weniger als einem Prozent gemessen werden kann.

Mit diesem hochauflösenden Kalorimeter wurde die Wärmekapazität von einkristallinem C_{60} im Temperaturbereich von 12 K bis 280 K gemessen. Besonderes Augenmerk galt dem Glasübergang, der im Bereich zwischen 85 K und 90 K liegt.

Zur Modellierung der Wärmekapazität beim Glasübergang wurde das phänomenologische Modell von Tool-Narayanaswamy verwendet. Es lieferte die Aussage, daß der Glasübergang von C_{60} nichtexponentiellen und nichtlinearen Charakter hat.

Zusätzlich wurde ein mikroskopisches Modell entwickelt, um die physikalischen Prozesse beim Glasübergang besser zu erfassen. In diesem Modell stellt jedes C_{60} -Molekül ein Zweizustandssystem dar. Die beiden Zustände dieses Systems sind durch eine Energiebarriere der Höhe 265 meV getrennt. Der Niveauabstand der Zustände beträgt bei 100 K etwa 12 meV und wird mit steigender Temperatur kleiner, in sehr guter Übereinstimmung mit Literaturangaben. Das Modell beschreibt den Temperaturverlauf der Wärmekapazität und den der thermischen Ausdehnung im Bereich des Glasübergangs hervorragend.

Investigation of the Glass Transition of Single Crystalline C_{60} Using Differential Calorimetry

Abstract. A differential calorimeter was constructed for the measurements of the heat capacity of small samples. The use of a thermocouple in combination with a SQUID-preamplifier allows to measure the temperature difference between sample and reference sample with a resolution of $10 \mu\text{K}$. Thus, heat capacity of a copper sample with a mass of 1 mg can be measured with an error less than one percent.

Using this high resolution differential calorimeter the heat capacity of a single crystalline C_{60} sample was investigated in the temperature range from 12 K to 280 K . Special attention was paid to the glass transition occurring in the range between 85 K and 90 K .

The phenomenological model of Tool-Narayanaswamy for the description of the heat capacity in the region of the glass transition was used. From this model it was concluded, that the glass transition in C_{60} is both nonlinear and nonexponential.

In addition, a microscopic model was developed to increase the physical understanding of the mechanisms underlying the glass transition. In this model, each C_{60} molecule corresponds to a two level system. The two energy levels are separated by an energy barrier of 265 meV height. The energy difference of the levels is about 12 meV at 100 K and decreases with increasing temperature, in excellent agreement with the literature. The model describes the variation of the heat capacity with temperature and that of the thermal expansion in the range of the glass transition exactly.

Inhalt

1	Einleitung	3
2	Experimentelles	5
2.1	Meßprinzip	5
2.2	Aufbau der Meßapparatur	8
2.2.1	Meßeinsatz und Kryostat	8
2.2.2	Meßzelle	10
2.2.3	Messung der Proben Temperaturen	11
2.2.4	Probenheizung	14
2.3	Meßtechnik	16
2.3.1	Temperaturmessung mit einem rf-SQUID	16
2.3.2	Hochfrequenzentkopplung der Apparatur	18
2.3.3	Optimierung des Flußtransformators	20
2.3.4	Dimensionierung des Detektionskreises	22
2.4	Eichung der Komponenten	24
2.4.1	Thermometereichung	25
2.4.2	Widerstandsbestimmung	26
2.4.3	Empfindlichkeit des SQUID-Voltmeters	29
2.4.4	Bestimmung der Wärmeleitvermögen	30
2.5	Meßablauf	32
2.5.1	Beschreibung der Meßelektronik	32
2.5.2	Temperatursteuerung	32
2.5.3	Auswertung	34
3	Messungen	37
3.1	Leermessung	37
3.2	Kupfer-Eichmessung	39
3.3	Messungen an einkristallinem C ₆₀	41
4	Gitterbeitrag zur Wärmekapazität	45
4.1	Vorbemerkungen	45
4.2	Intermolekularer Beitrag	48
4.3	Intramolekularer Beitrag	50

4.4	Zusätzliche Beiträge	52
5	Orientierungsbeitrag und Glasübergang	55
5.1	Phänomenologisches Modell	55
5.1.1	Beschreibung des Modells	55
5.1.2	Bestimmung der Aktivierungsenergie	57
5.1.3	Anwendung des Modells auf C_{60}	58
5.1.4	Schlußbemerkung zur phänomenologischen Beschreibung .	65
5.2	Mikroskopisches Modell	66
5.2.1	Problemstellung bei C_{60}	66
5.2.2	Schottkymodell mit besetzungszahlabhängiger Energieaufspaltung	67
5.2.3	Computersimulation der Messungen	69
5.2.4	Schlußbemerkung zur mikroskopischen Beschreibung . . .	74
6	Thermische Ausdehnung	77
6.1	Modellrechnung zur thermischen Ausdehnung	77
6.2	Ergebnisse der Modellrechnungen	79
7	Zusammenfassung	81
A	Herstellung der Heizerschichten	83
B	Integration von $\Delta T(t)$ und $d[\Delta T]/dt$	85
	Literaturverzeichnis	87

Kapitel 1

Einleitung

In der Festkörperphysik hat sich die Kalorimetrie zu einem Standardverfahren der Probencharakterisierung entwickelt. Zu Beginn dieser Entwicklung konnten nur Proben mit großer Wärmekapazität untersucht werden, da die meß- und regeltechnischen Methoden noch nicht ausgereift waren. Mit der Verfeinerung dieser Methoden setzte der Trend ein, kleinere Proben zu untersuchen, was zur Entwicklung neuer Verfahren der Wärmekapazitätsmessung führte.

Der Wunsch, möglichst kleine Proben zu untersuchen, trat mit der Verfügbarkeit neuer Materialien verstärkt auf. Sollten diese genauer charakterisiert werden, was für eine weitere Entwicklung unerlässlich war, mußten Messungen an einkristallinen Proben vorgenommen werden.

Einkristalle haben meistens sehr kleine Massen, was Wärmekapazitätsmessungen an ihnen erschwert. Schwierig ist vor allem das Einhalten der Adiabasie. Durch Temperaturdifferenzen zwischen Probe und Umgebung kommt es zu Wärmeströmen, die das Meßergebnis verfälschen können. Mit einer vergleichenden Messung, der differentiellen Kalorimetrie, kann dieses Problem größtenteils beseitigt werden. Im Unterschied zu konventionellen Messungen der Wärmekapazität wird bei der differentiellen Kalorimetrie die Differenz der Wärmekapazitäten zweier Proben gemessen. Fehler treten hier meistens bei beiden Proben mit gleichem Vorzeichen auf und werden deshalb bei der Differenzmessung unterdrückt.

Die Vorzüge eines differentiellen Kalorimeters seien an zwei Beispielen erläutert. Soll etwa die Wärmekapazität einer Probe bestimmt werden, so kann diese gegen eine bekannte Referenzprobe, zum Beispiel Kupfer, gemessen werden. Die Größe der Referenzprobe kann so gewählt werden, daß die Wärmekapazitätsdifferenz zur Probe klein ist, was den statistischen und den systematischen Fehler der Messung verkleinert.

Verglichen mit konventionellen Meßmethoden kann die differentielle Kalorimetrie auf dem Gebiet der Supraleitung besonders vorteilhaft eingesetzt werden. Hier interessiert man sich vor allem für den supraleitenden Beitrag des Elektrodensystems zur Wärmekapazität. Mit der differentiellen Kalorimetrie kann dieser direkt gemessen werden, wenn Probe und Referenzprobe aus dem gleichen Mate-

rial sind und die Supraleitung der Referenzprobe unterdrückt werden kann. Bei Hochtemperatursupraleitern ist dies zum Beispiel durch Sauerstoffreduktion oder Dotieren des Supraleiters mit Fremdatomen möglich.

Im ersten Kapitel der vorliegenden Arbeit wird der Aufbau eines differentiellen Kalorimeters beschrieben. Dieser Teil ist im Stil einer Bedienungsanleitung verfaßt und richtet sich in erster Linie an den Betreiber des Kalorimeters. Zum Verstehen der Meßmethode reicht es aus, den Abschnitt 2.1 zu lesen. In den weiteren Abschnitten des Kapitels 2 werden die Anlagenkomponenten des Kalorimeters detailliert beschrieben.

Mit diesem Kalorimeter wurden Messungen an Kupfer und einkristallinem C_{60} durchgeführt, die in Kapitel 3 zusammengefaßt sind. In den restlichen Kapiteln werden die C_{60} -Messungen ausgewertet und die Ergebnisse diskutiert. Der Schwerpunkt liegt hier auf dem Verständnis des kalorimetrisch bestimmten Glasübergangs, den C_{60} im Bereich zwischen 85K und 90K durchläuft. Es wird ein phänomenologisches Modell diskutiert und ein mikroskopisches Modell entwickelt, mit dem physikalische Abläufe beim Glasübergang verstanden werden können.

Kapitel 2

Experimentelles

2.1 Meßprinzip

Im folgenden soll das dem Kalorimeter zugrundeliegende Meßprinzip erläutert werden. Anhand der herzuleitenden Auswertgleichung wird erkennbar sein, welche Meßgrößen die Genauigkeit besonders stark beeinflussen.

Bild 2.1 zeigt den Aufbau der Meßzelle. Zwei Probenträger mit aufgelegten Proben sind von einem thermischen Schild, der Temperatur T_B , umschlossen. Jedes Teilsystem, bestehend aus Probenträger und Probe, ist im thermischen Gleichgewicht. Es hat die Temperatur T_i und wird mit der Heizleistung P_i beheizt ($i = 1, 2$). Die beiden Teilsysteme sind zum inneren Schild und untereinander über die Wärmeleitvermögen λ_1, λ_2 und λ_3 thermisch gekoppelt.

Der Meßablauf gestaltet sich wie folgt: die Temperatur des inneren Schildes wird linear mit der Zeit erhöht; typische Heizraten sind 2 mK/s bis 15 mK/s. Die Temperaturen der Probenträger werden der Temperatur des inneren Schildes nachgeführt. Die Temperaturdifferenzen zwischen diesen Systemen müssen möglichst klein sein.

Für die in Bild 2.1 dargestellten Teilsysteme können Energiebilanzen aufgestellt werden, aus denen man ein Paar gekoppelter Differentialgleichungen erhält.

$$\begin{aligned} C_1 \frac{dT_1}{dt} &= P_1 + \lambda_1 (T_B - T_1) + \lambda_3 (T_2 - T_1) \\ C_2 \frac{dT_2}{dt} &= P_2 + \lambda_2 (T_B - T_2) - \lambda_3 (T_2 - T_1) \end{aligned} \quad (2.1)$$

Subtraktion dieser Gleichungen liefert die Auswertgleichung.

$$\Delta C = \frac{1}{dT_1/dt} \left(\Delta P - C_2 \frac{d(\Delta T)}{dt} + \Delta T_B \Delta \lambda - \Delta T \lambda \right) \quad (2.2)$$

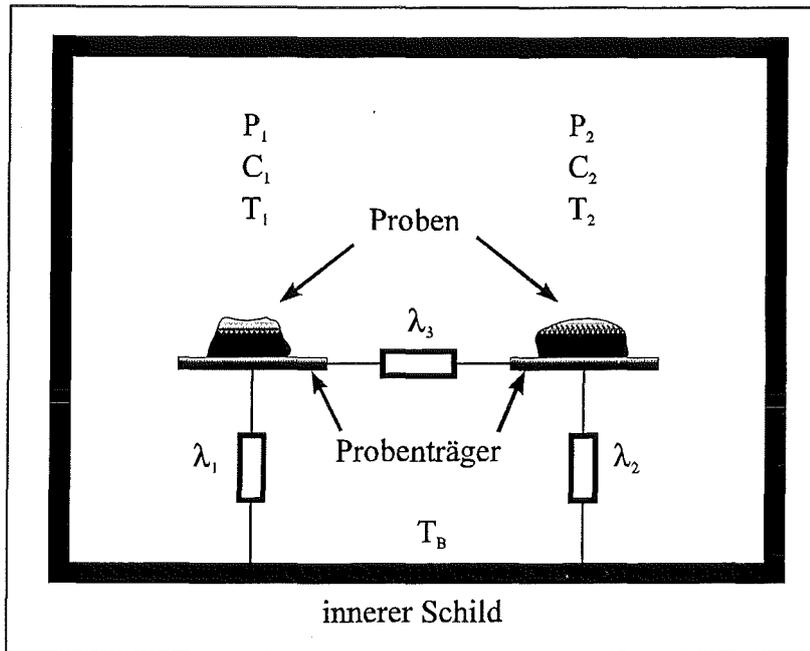


Bild 2.1: Schematischer Aufbau der Meßzelle. Jedes Teilsystem i , der Wärmekapazität C_i und der Temperatur T_i , wird mit der Heizleistung P_i beheizt. Durch die Wärmeleitvermögen λ_j werden nichtadiabatische Meßbedingungen berücksichtigt.

Es wurden die folgenden Abkürzungen verwendet:

$$\begin{aligned}
 \Delta P &= P_2 - P_1 \\
 \Delta T &= T_2 - T_1 \\
 \Delta \lambda &= \lambda_2 - \lambda_1 \\
 \Delta T_B &= T_B - T_1 \\
 \lambda &= \lambda_2 + 2\lambda_3
 \end{aligned}
 \tag{2.3}$$

Um die Differenz der Wärmekapazitäten zu berechnen, müssen deshalb folgende Größen bekannt sein:

- die Heizleistungsdifferenz ΔP
- die Wärmekapazität C_2
- die Temperatur T_1 und deren zeitliche Ableitung
- die Temperaturdifferenz ΔT und deren zeitliche Ableitung
- die Temperatur T_B der Meßzelle
- die Wärmeleitvermögen $\Delta \lambda$ und λ .

Die unter den ersten fünf Punkten aufgezählten Größen werden immer gemessen, die unter dem letzten Punkt aufgezählten Wärmeleitvermögen können in einer einmaligen Eichmessung bestimmt werden.

Nach Gleichung 2.2 setzt sich die Wärmekapazitätsdifferenz additiv aus vier Leistungstermen zusammen, die mit der reziproken Temperaturanstiegsrate gewichtet werden. Könnte adiabatisch gemessen werden, verschwänden alle Terme, die ΔT oder ΔT_B enthalten. In der Klammer würde dann nur die Heizleistungsdifferenz übrigbleiben. ΔP liefert bei den meisten Messungen den größten Beitrag und muß deshalb sehr genau gemessen werden.

Die Korrekturterme sind mit größeren Fehlern behaftet als ΔP und sollten deshalb klein sein. Deswegen müssen die Temperaturdifferenzen ΔT und ΔT_B immer nahe 0 K sein. Dies gilt vor allem für ΔT und $d(\Delta T)/dt$. Wegen $\lambda \gg \Delta\lambda$ muß $\Delta T \ll \Delta T_B$ sein. Die Ableitung $d(\Delta T)/dt$ muß klein sein, da C_2 mit einem systematischen Fehler von etwa 0.2% behaftet ist (siehe Abschnitt 2.5.3).

2.2 Aufbau der Meßapparatur

2.2.1 Meßeinsatz und Kryostat

Bild 2.2 zeigt den Aufbau des Meßeinsatzes. Die Meßzelle, bestehend aus dem inneren Schild und den Probenträgern, ist an einem Edelstahlrohr im Inneren eines Kupferzylinders (äußerer Schild) aufgehängt. Innerer und äußerer Schild können unabhängig voneinander beheizt werden, wodurch der Wärmeaustausch der Probenträger mit dem inneren Schild und der des inneren Schildes mit dem äußeren reguliert wird. Der äußere Schild hängt an drei Gewindestangen in der Vakuumkammer. Abmessungen und Material der Gewindestangen wurden so gewählt, daß der Wärmefluß vom äußeren Schild zur Vakuumkammer klein ist. Die Vakuumkammer ist über ein dünnwandiges Pumprohr mit dem Deckelflansch verbunden. Am Pumprohr angelötete Strahlungsschilde verhindern direkte thermische Zustrahlung ins Heliumbad. Ein weiterer Strahlungsschild in der Mitte der Vakuumkammer schützt deren obere Hälfte vor Zustrahlung vom äußeren Schild. Eine an den Gewindestangen befestigte Führungsscheibe aus glasfaserverstärktem Kunststoff zentriert den äußeren Schild in der Vakuumkammer.

Im Inneren des Pumprohrs befinden sich die elektrischen Zuleitungen zur Vakuumkammer. Zur thermischen Entkopplung sind sie an einer Kupferplatte (thermischer Anker) im oberen Teil der Vakuumkammer befestigt. Der thermische Anker und der Deckel der Vakuumkammer stehen über drei Kupferklötze in thermischen Kontakt. Durch den Deckel der Vakuumkammer sind zwei NbTi-Drähte zu einem SQUID-Sensor geführt.

Der gesamte Meßeinsatz kann, in einem ^4He -Badkryostaten eingebaut, mit einer Turbomolekularpumpe auf ca. $5 \cdot 10^{-6}$ mbar evakuiert werden. Messungen können zwischen 10 K und 320 K durchgeführt werden. Die Temperaturen von innerem und äußerem Schild werden mit Platin-Schichtwiderständen gemessen. Zur Temperatureichung der Schichtwiderstände sind in Bohrungen im Deckel des inneren Schildes zwei geeichte Widerstände untergebracht.¹

Messungen sollen auch in hohen Magnetfeldern möglich sein. Es wurde deshalb darauf geachtet, daß im Bereich der Vakuumkammer keine magnetisierbaren Materialien verwendet werden. Ein besonders wichtiger Punkt war die Auswahl des Edelstahls. Edelstahl hat oft die ungünstige Eigenschaft, bei mechanischer Bearbeitung Martensit zu bilden, das magnetisierbar ist. Die Wahl fiel deshalb auf einen hochlegierten Stahl (Werkstoff 1.3964), der diesen Effekt nicht zeigt. Zugexperimente an ihm ergaben², daß selbst nach Kaltverformung bis zum Bruch, kein Martensit vorhanden ist. Bis auf die verwendeten Schrauben, Gewindestangen und Muttern wurden alle Stahlteile im Bereich der Vakuumkammer aus diesem Material hergestellt.

¹ein Platin-Drahtwiderstand für den Temperaturbereich oberhalb von 20 K und ein Glas-Kohle-Widerstand für den Bereich kleiner 20 K

²private Mitteilung Dr. B. Obst

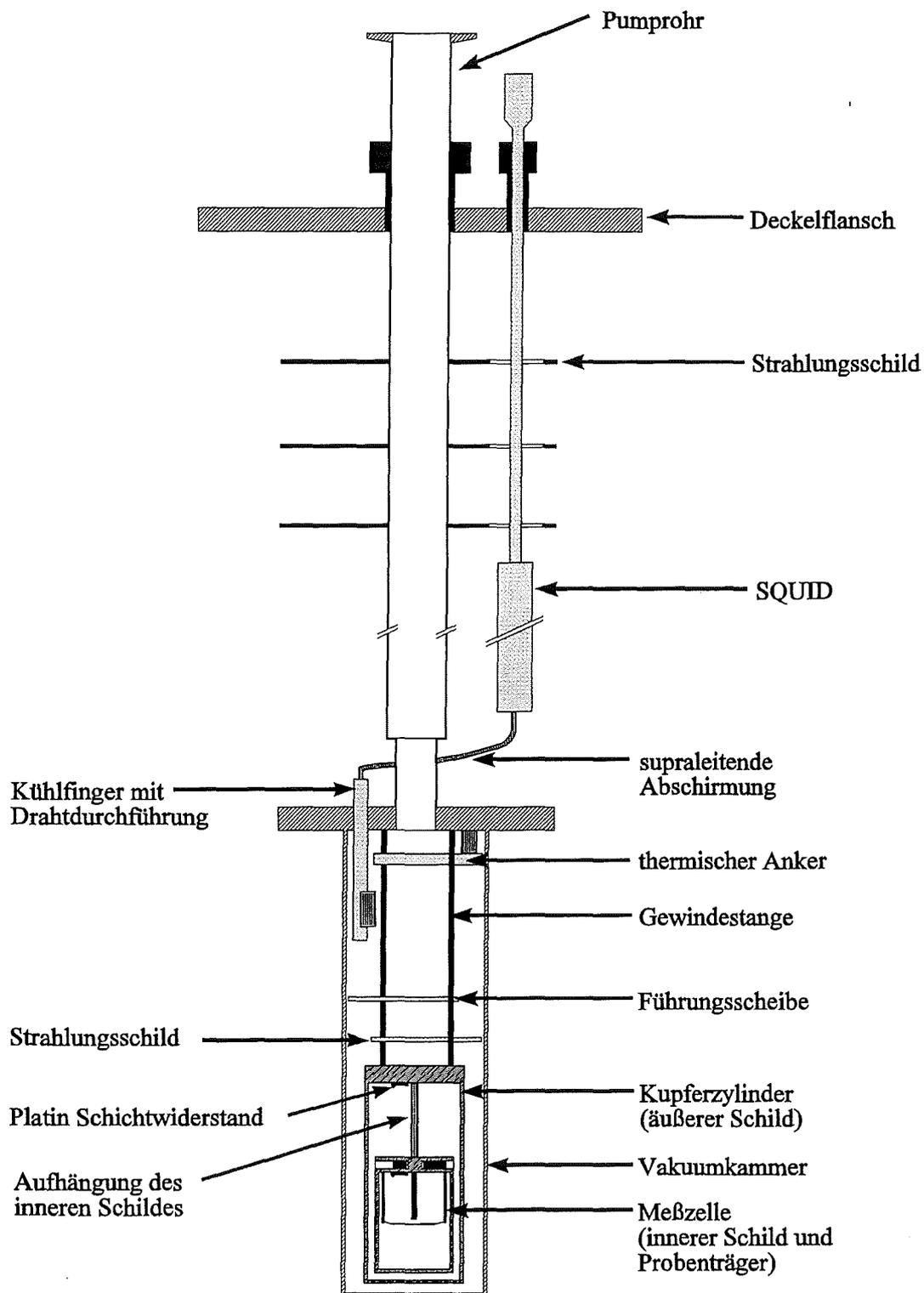


Bild 2.2: Aufbau des Meßeinsatzes (nicht maßstäblich). Die Höhe des Einsatzes beträgt etwa 1550 mm, die Länge des Vakuumbekchers beträgt etwa 200 mm. Zur Messung wird der Einsatz in einen ^4He -Badkryostaten eingebaut.

2.2.2 Meßzelle

Bild 2.3 zeigt den Aufbau der Meßzelle. Zwei Saphirscheibchen (\varnothing 6 mm, $d = 0.1$ mm) sind mit Nylonfäden in einem Kupfer-Vierbein verspannt. Auf jedem Saphirscheibchen ist jeweils ein Schenkel eines Thermoelementes (Chromel-Alumel, \varnothing 50 μm) aufgeklebt. Der andere Schenkel ist zum Deckel des inneren Schildes geführt und dort direkt neben einem Platin-Schichtwiderstand angeklebt, mit dem die Temperatur des inneren Schildes gemessen wird. Mit einem dieser Thermoelemente wird die Temperaturdifferenz zum inneren Schild bestimmt. Geometrie und Material der Thermoelemente wurden so gewählt, daß die thermische Ankopplung zum inneren Schild möglichst klein ist. Mit einem weiteren Thermoelement (Chromel-Konstantan, \varnothing 125 μm) wird die Temperaturdifferenz zwischen den Probenträgern gemessen. Um den direkten Wärmefluß zwischen den Probenträgern so klein wie möglich zu machen³, ist dieses Thermoelement nicht direkt zwischen den Probenträgern verspannt, sondern durch ankleben auf einem Kup-

³ λ_3 muß möglichst klein sein; siehe Abschnitt 2.5.3

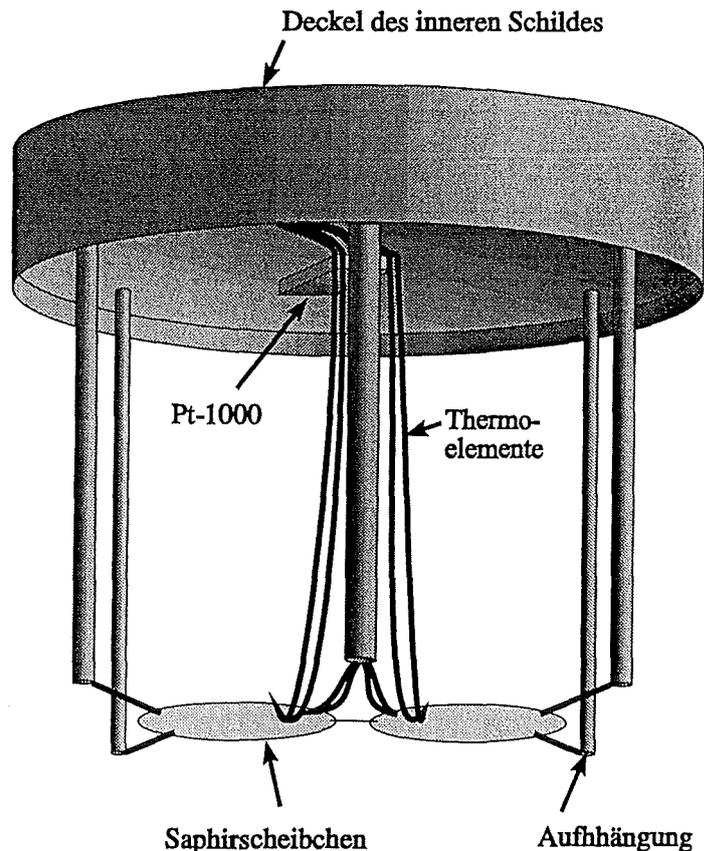


Bild 2.3: Schematischer Aufbau der Meßzelle. Der Becher des inneren Schildes ist abgenommen.

ferstab thermisch abgefangen. Zum Beheizen der Probenträger ist auf der Unterseite jedes Saphirscheibchens ein mäanderförmiger Metallfilm⁴ aufgedampft. Auf jeden Metallfilm sind zwei Platindrähte⁵ mit Leitsilberepoxid aufgeklebt, an deren Enden Stromzuführungen und Spannungsabgriffe⁶ angelötet sind. Weitere Details zur Herstellung der Heizerschichten sind in Anhang A aufgeführt.

2.2.3 Messung der Probertemperaturen

Die Temperatur einer der Proben wird aus der Temperaturdifferenz zum inneren Schild und dessen Temperatur berechnet. Obwohl nur eine Probertemperatur gemessen werden muß, sind beide Probenträger mit einem Thermoelement versehen, um die Symmetrie des Aufbaus zu wahren.

Die Empfindlichkeit der verwendeten Thermoelemente ist in Bild 2.4 (Kurve A) dargestellt. Wegen der Notwendigkeit, die Temperaturdifferenz mit einer absoluten Genauigkeit von etwa 1 mK zu messen und der geringen Sensitivität der Thermoelemente müssen die Detektionskreise besonders sorgfältig aufgebaut

⁴Chrom-Gold-Chrom Schicht

⁵Durchmesser 75 μm , Länge 5 mm

⁶lackisolierter Maganindraht \varnothing 30 μm

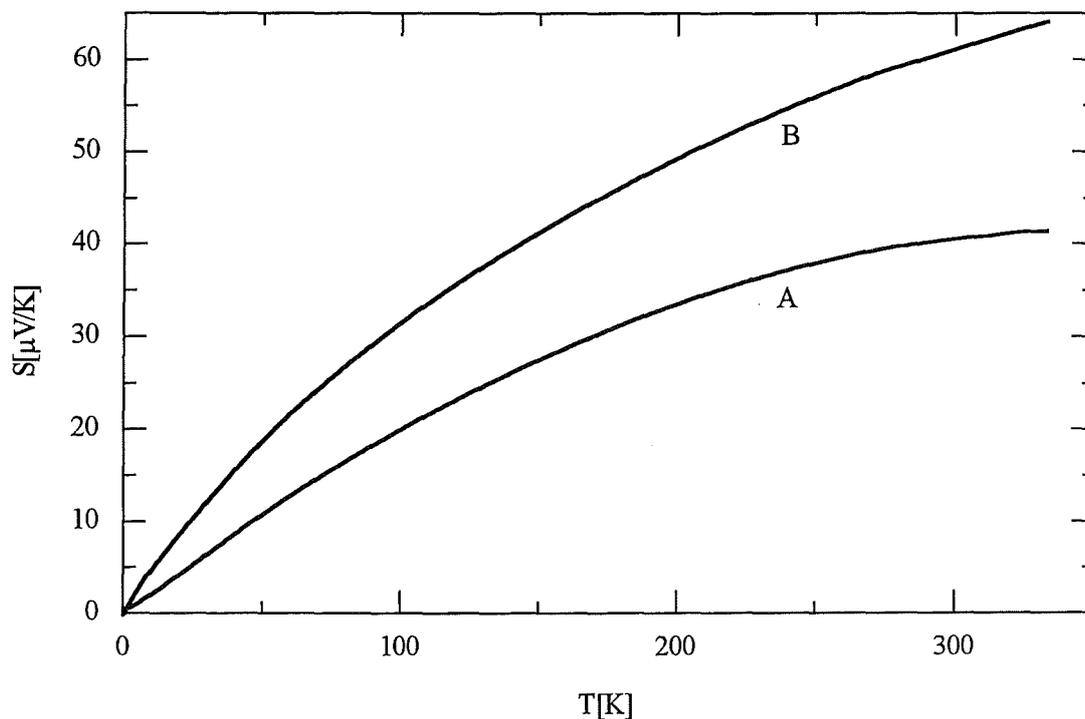


Bild 2.4: Thermokraft der Thermoelemente Chromel-Alumel (Kurve A) und Chromel-Konstantan (Kurve B).

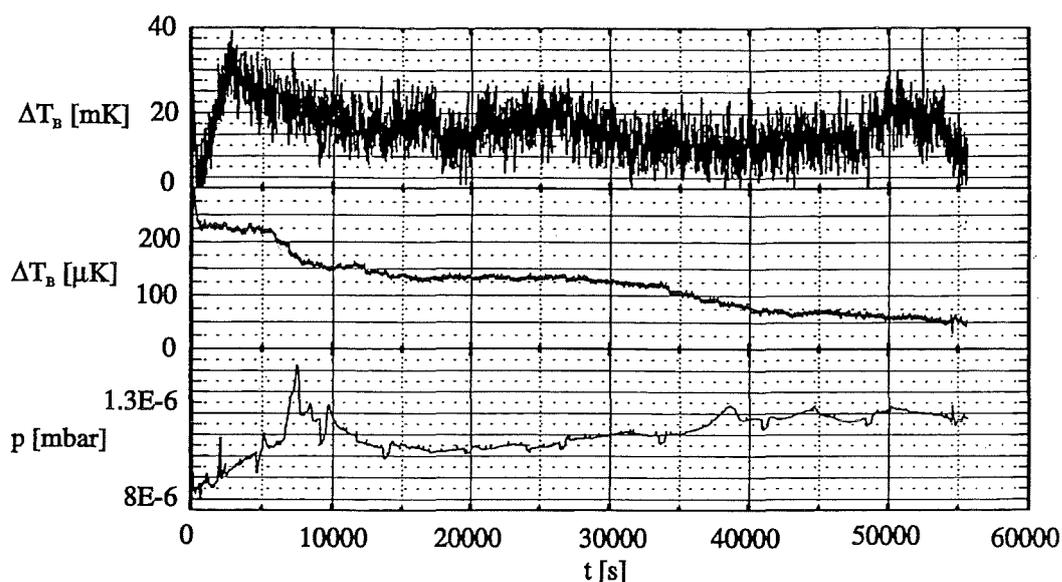


Bild 2.5: Zeitliche Drift und thermisches Rauschen der Thermoelementsignale. Oben: Temperaturdifferenz zwischen Probenträger und innerem Schild. Mitte: Temperaturdifferenz zwischen den Probenträgern. Unten: Druck in der Meßzelle.

werden.

Eine häufige Fehlerquelle bei Temperaturmessungen mit Thermoelementen sind zusätzliche Thermospannungen, die meist an den Nebenlötstellen auftreten. Die Anzahl der Nebenlötstellen sollte deshalb so gering wie möglich sein. Der Temperaturgradient an den Nebenlötstellen und der Kontaktabstand sollten so klein wie möglich sein.

In den Thermoelementkreisen zur Temperaturmessung gibt es zwei Nebenlötstellen. Eine innerhalb des inneren Schildes (Chromel auf Kupfer), die zweite außerhalb des Kryostaten (Kupfer auf Kupfer). Hier wurde der elektrische Kontakt durch Quetschverbindungen hergestellt. Zur thermischen und elektrischen Abschirmung sind diese Kontakte von einem dickwandigen Aluminium-Hohlquader umgeben. Innerhalb des Kryostaten wurden die Chromel-Kupfer-Verbindungen durch Laserschweißen hergestellt. Diese Kontaktstellen sind durch Aufkleben auf den inneren Schild thermisch verankert.

Die zeitliche Drift und das Rauschen der Proben temperatur wurde in einer Langzeitmessung getestet. Dazu wurde der Meßeinsatz auf ca. 10 K abgekühlt und evakuiert.

Bild 2.5 (oberes Teilbild) zeigt den zeitlichen Verlauf des Thermoelementsignals. Es ist nur eine kleine Signaldrift vorhanden. Weiterhin wurde geprüft, ob beim Aufwärmen ein temperaturabhängiges Offsetsignal auftritt. Der Test ergab, daß dieses zwar vorhanden ist, der daraus resultierende Fehler jedoch über den gesamten Temperaturbereich (10K bis 300K) kleiner als 5mK ist.

An die Temporauflösung des zweiten Thermoelementkreises, mit dem die

Temperaturdifferenz der beiden Proben detektiert wird, sind noch höhere Anforderungen gestellt. Die Temperaturdifferenz muß mit einem Rauschen von weniger als $10 \mu\text{K}$ aufgelöst werden. Dabei darf die Bandbreite des Detektors nicht kleiner als 1 Hz sein. Das verwendete Thermoelement ist vom Typ Chromel-Konstantan; die Empfindlichkeit ist in Bild 2.4 (Kurve B) dargestellt. Um die geforderte Temporauflösung zu erreichen, muß die Spannungsauflösung des Verstärkers extrem hoch sein; bei 50 K berechnet man zum Beispiel $75 \text{ pV}/\sqrt{\text{Hz}}$. Solche kleinen Spannungen können nur dann gemessen werden, wenn der Meßkreis hinreichend gut gegen elektromagnetische Einstrahlung abgeschirmt ist. Die Verbindungsleitungen zwischen Thermoelement und Detektor sind deshalb fast überall in Metallröhrchen verlegt. Ein weiterer zu beachtender Punkt sind mechanische Störungen. Zum Beispiel führen Vibrationen der Drähte in einem Magnetfeld zu Induktionsspannungen. Um das zu verhindern, sind die Verbindungsdrähte in den Metallröhrchen in Fett eingebettet. Außerhalb der Röhrchen sind die Drähte durch Klebungen fixiert.

Eine weitere Störquelle ist die Verwendung von zu weichem Klebstoff beim Fixieren der Drähte. Werden die Drähte innerhalb der Vakuumkammer auf eine gekrümmte Fläche aufgeklebt, steigt das Spannungsrauschen im Meßkreis stark an, wenn die Vakuumkammer evakuiert wird. Ursache des Rauschens sind wahrscheinlich kleine Bewegungen der Drähte in der Klebematrix. Über triboelektrische, piezoelektrische oder kapazitive Effekte kann es dann zu kleinen Störspannungen kommen [1].

Als Beispiel derartiger Störungen sind in Bild 2.6 drei Meßkurven dargestellt. Es wurde jeweils ein $160 \mu\text{m}$ dicker lackisolierter Kupferdraht (Länge etwa 1 m) verdreht, auf einen 2 mm dicken Kupferstab aufgewickelt und mit Klebstoff befestigt. Das Stromrauschen im Draht wurde mit einem rf-SQUID gemessen. Der härteste Klebstoff (epo-tek 920FL; untere Kurve in Bild 2.6) zeigt beim Evakuieren keinen Effekt. Der weichste Klebstoff (GE7031; obere Kurve in Bild 2.6) zeigt den größten Effekt. Bevor die Meßzelle evakuiert wurde, war das Stromrauschen unabhängig vom verwendeten Klebstoff bei allen Messungen gleich groß.

Wie in den Thermoelementkreisen zur Detektion der Probertemperaturen gibt es auch im Differenzthermoelement-Kreis zwei Nebenlötstellen. Die erste befindet sich innerhalb des inneren Schildes; die Verbindung von Chromel mit Kupfer wurde durch Laserschweißen hergestellt. Die zweite Nebenlötstelle befindet sich am Ende des Kühlfingers (siehe Bild 2.2). Die Kupferdrähte sind mit Niob-Titan-Drähten durch supraleitende Schraubkontakte verbunden. Durch das Innere des Kühlfingers werden die Niob-Titan Drähte in das Heliumbad geführt, wo sie mit dem Detektionskreis des SQUID-Sensors verbunden sind. Zum Schutz vor magnetischen Störungen sind die Drähte in ein Niobrohr eingezogen. Die Schraubkontakte am Ende des Kühlfingers sind ebenfalls von einer Abschirmung aus Niob umschlossen. Die Durchführung der Drähte vom Vakuumbereich in das

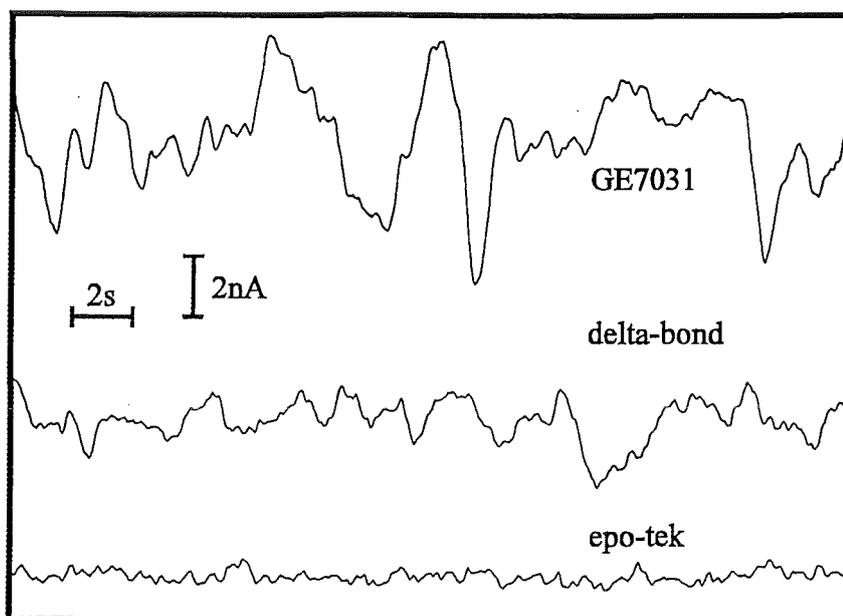


Bild 2.6: Stromrauschen in Abhängigkeit des zum Befestigen der Meßdrähte verwendeten Klebstoffes. Der weichste Klebstoff, GE7031, zeigt den größten Effekt, der härteste Klebstoff, epo-tek, zeigt den kleinsten Effekt. Die Härte von delta-bond liegt zwischen der von GE7031 und epo-tek.

Heliumbad ist mit Stycast⁷ verschlossen.

Die zeitliche Drift und das Rauschen der Proben-Differenztemperatur wurden, wie oben schon einmal beschrieben, getestet. Es wurde ein ähnlich positives Ergebnis erzielt (Bild 2.5 mittleres Teilbild). Das auffälligste Detail dieser Kurve ist eine Stufe, die im Bereich zwischen 5000 und 10000 Sekunden auftritt. Im gleichen Zeitbereich zeigt auch der Druck in der Meßzelle eine Anomalie (Bild 2.5 unteres Teilbild).

2.2.4 Probenheizung

Zum Beheizen der Proben sind zwei Methoden vorgesehen, die alternativ angewendet werden können. Die beiden Schaltkreise sind in Bild 2.7 dargestellt.

Das obere Teilbild zeigt den Aufbau, der eine genauere Regelung des Verhältnisses von linker zu rechter Heizleistung erlaubt. Die beiden Heizerwiderstände R_{HL} und R_{HR} sind parallel an eine Stromquelle angeschlossen. Um die Auflösung⁸ der Stromquelle über den ganzen Temperaturbereich ausnützen zu können, ist an ihrem Ausgang zusätzlich ein Parallelwiderstand R_P angeschlossen, der so dimensioniert ist, daß der Ausgangsstrom auch bei kleinen Proben und tiefen Temperaturen nie kleiner als $100 \mu\text{A}$ wird. Der in die Parallelschaltung fließende

⁷spezieller Klebstoff dessen thermische Ausdehnung an die von Kupfer angepaßt ist

⁸kleinster Ausgangsstrom 10 nA ; Auflösung 4.5 Stellen

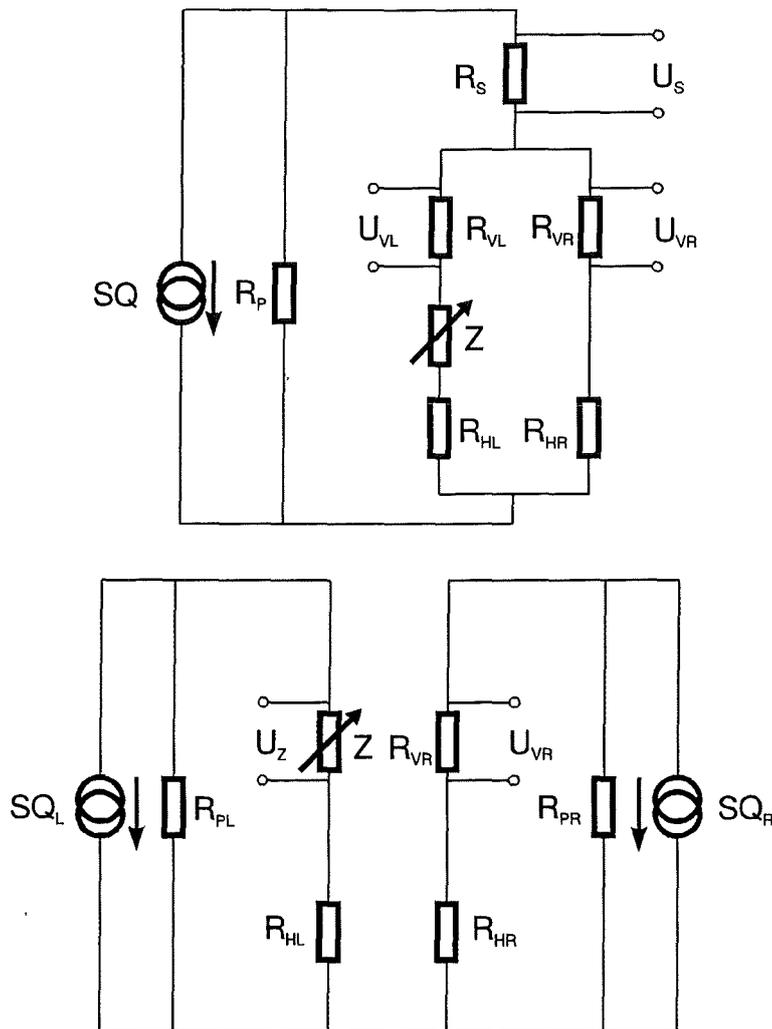


Bild 2.7: Schaltungsaufbau zum Beheizen der Proben. Das obere Teilbild zeigt den Aufbau S1, das untere zeigt den Aufbau S2.

Strom wird über den Spannungsabfall am Shuntwiderstand R_S gemessen. Diese Vorsichtsmaßnahme beseitigt Fehler, die durch Nichtlinearitäten der Stromquelle verursacht werden. Mit der Widerstandsdekade Z wird die Stromaufteilung zwischen den beiden Teilkreisen geregelt. Die Vorwiderstände R_{VL} und R_{VR} sind so dimensioniert, daß die Heizleistungsdifferenz ΔP symmetrisch zu $\Delta P = 0$ variiert werden kann. Die Stromquelle und die Widerstandsdekade sind computergesteuert und ermöglichen so eine schnelle und präzise Regelung der Probentemperatur.

Um die Heizleistungen in den Teilkreisen zu berechnen, müssen die Teilströme und die Heizwiderstände im linken und rechten Heizkreis bekannt sein. Die Teilströme werden aus dem bekannten Gesamtstrom (Spannungsabfall über R_S) und dem Verhältnis der Spannungsabfälle über R_{VL} und R_{VR} berechnet. Das Spannungsverhältnis wird mit einem 8,5-stelligen Multimeter gemessen. Der Fehler

dieser Messung ist kleiner als 10^{-5} . Größe und Temperaturabhängigkeit der Heizwiderstände wurden in einer separaten Eichmessung ermittelt.⁹

Der untere Teil von Bild 2.7 zeigt den Aufbau, der eine schnellere, aber gröbere Regelung erlaubt. Die Leistungssteuerung erfolgt über zwei Stromquellen. Die Widerstandsdekade wird zur Regelung nicht benötigt. An ihr wird ein fester Wert eingestellt. Die Teilströme werden aus dem Spannungsabfall an der Dekade und dem am rechten Vorwiderstand bestimmt. Auch bei diesem Schaltungsaufbau wird jede Stromquelle zusätzlich mit einem Parallelwiderstand belastet, um den Ausgangsstrom zu erhöhen.

Vor- und Nachteile beider Schaltungen sollen kurz gegenübergestellt werden. Zur Abkürzung wird der obere Teil von Bild 2.7 S1 und der untere Teil S2 genannt.

Wegen der höheren Auflösung der Widerstandsdekade gegenüber den Stromquellen ist die Leistungssteuerung mit S1 präziser. S2 bietet gegenüber S1 allerdings zwei Vorteile. Erstens eine schnellere Steuerung der Teilströme: die Widerstandsdekade benötigt zum Einstellen eines Wertes ca. 0.2 bis 0.5 Sekunden, die Stromquellen erreichen den Sollwert nach weniger als 10^{-2} Sekunden. Zweitens einen größeren dynamischen Bereich: S1 ermöglicht lediglich eine kleine Verstimmung der Leistungsdifferenz ($\Delta P/P \approx 2.5$), wogegen sich die Heizleistungen bei S2 um mehrere Größenordnungen unterscheiden können.

Oft ist der letztgenannte Punkt ausschlaggebend bei der Wahl der Heizmethode. Bei großen Wärmekapazitätsanomalien oder bei einer großen Differenz der Debye-Temperaturen von rechter und linker Probe reicht der dynamische Bereich von S1 nicht aus, um die Proben im thermischen Gleichgewicht zu halten und Aufbau S2 muß verwendet werden.

2.3 Meßtechnik

2.3.1 Temperaturmessung mit einem rf-SQUID

Zur Messung der Temperaturdifferenz der Probenträger wird ein rf-SQUID der Firma Quantum Design verwendet. Es wird bei einer Frequenz von ca. 180MHz betrieben. Im folgenden werden zwei Verfahren beschrieben, mit denen Thermospannungen mit einem SQUID gemessen werden können. Die Verfahren verwenden die statische Thermokraft bzw. die isoelektrische Thermokraft [2]. Auf den Aufbau und das Funktionsprinzip eines rf-SQUID wird nicht eingegangen. Umfangreiche Informationen dazu findet man zum Beispiel in [3].

Beim ersten Verfahren wird das SQUID so beschaltet, daß es wie ein Voltmeter arbeitet (Bild 2.8).

Ein Thermolement, dargestellt durch das Spannungssymbol U_T und den Innenwiderstand R_I , treibt einen Strom durch die SQUID-Primärspule L_{SP} und

⁹siehe Kapitel 2.4.2

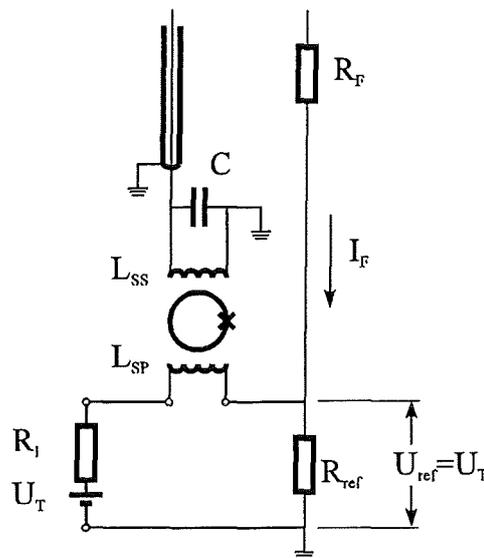


Bild 2.8: Schaltungsaufbau zur Spannungsmessung mit einem rf-SQUID (ohne SQUID-Steuerlektronik). Durch die negative Rückkopplung über den Spannungsteiler (R_F und R_{ref}) fällt an R_{ref} die Spannung U_T ab. Durch L_{SP} fließt deshalb kein Strom und die Spannungsquelle (Quellspannung U_T , Innenwiderstand R_I) wird nicht belastet.

den Referenzwiderstand R_{ref} .¹⁰ Der Strom durch L_{SP} wird durch das SQUID und dessen Steuerelektronik detektiert. Zum Voltmeter wird der ganze Aufbau erst dann, wenn der Stromfluß durch L_{SP} so stark unterdrückt wird, daß die Spannungsquelle nicht mehr belastet wird. Dies wird durch eine negative Rückkopplung über die Widerstände R_F und R_{ref} erreicht. Die Steuerelektronik erhöht den Rückkoppelstrom I_F so lange, bis durch L_{SP} kein Strom mehr fließt. Die Spannungsquelle wird nicht belastet und es gilt $U_T = U_{R_{ref}} = I_F R_{ref}$. I_F wird über den Spannungsabfall an R_F gemessen.

Das zweite Verfahren, dargestellt in Bild 2.9, verwendet zur Temperaturmessung die isoelektrische Thermokraft. Die Thermospannung treibt einen Strom durch den Innenwiderstand der Spannungsquelle R_I , durch die SQUID-Primärspule L_{SP} und durch den Widerstand des Meßkreises R_M . Dieser Strom verursacht eine Flußänderung im SQUID-Sensor, die von der Steuerelektronik nachgewiesen wird. Aus der Flußempfindlichkeit des SQUID-Sensors und der Kenntnis von R_M und R_I , kann U_T berechnet werden.

Das zweite Verfahren hat gegenüber dem ersten den Nachteil, daß keine echte Spannungsmessung durchgeführt wird. Die Spannungsquelle wird stark belastet (typischerweise $R_M + R_I \approx 1 \Omega$). Zusätzlich müssen bei diesem Verfahren der Innenwiderstand und der Meßkreiswiderstand bekannt sein. Trotzdem wird das Verfahren zur Messung verwendet. Ausschlaggebend für diese Entscheidung ist

¹⁰der Strom durch R_F kann vernachlässigt werden ($R_F \gg R_{ref}$)

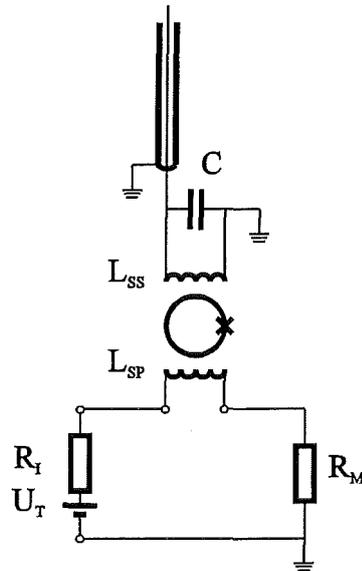


Bild 2.9: Schaltungsaufbau zur indirekten Spannungsmessung mit einem rf-SQUID (ohne SQUID-Steuerlektronik). Meßgröße ist der durch L_{SP} fließende Strom, aus dem U_T berechnet wird.

die höhere Stabilität und das geringere Eigenrauschen, bedingt durch den einfachen Schaltungsaufbau. Testmessungen mit dem ersten Verfahren zeigten, daß die zusätzlich benötigten Rückkoppelwiderstände R_F und R_{ref} das gesamte System sehr störanfällig machen und zu einer erhöhten Signaldrift führen.

2.3.2 Hochfrequenzentkopplung der Apparatur

Ein rf-SQUID kann nur in einer hochfrequenzfreien Umgebung betrieben werden. Liegen hochfrequente Störungen vor, kommt es zum zeitweisen Versagen der Steuerelektronik und demzufolge zu Flußsprüngen. Wenn die Störungen zeitlich sehr schnell aufeinander folgen, kann es sogar zum Totalausfall der Steuerelektronik kommen. Das System ist dann nicht mehr betreibbar.

Um dieses Szenario zu verhindern, muß das SQUID gegen Hochfrequenz abgeschirmt werden. Jedes Leitungspaar ins Innere des Meßeinsatzes wird deshalb über einen π -Filter geführt.¹¹ Alle π -Filter sind in einem hochfrequenzdichten Kupfergehäuse untergebracht, von dem abgeschirmte Meßdrähte zum Meßeinsatz führen.

Diese Maßnahme allein reichte noch nicht aus, das SQUID störungsfrei zu betreiben. Oberhalb von 30 K traten Flußsprünge auf, deren Anzahl mit steigender Temperatur stark zunahm. Zwischen 50 K und 100 K kam es schließlich zum Totalausfall der SQUID-Steuerlektronik. Abhilfe schaffte erst ein neu entwickeltes Filter das den Skin-Effekt ausnutzt. Das Filter ist im SQUID-Detektionskreis

¹¹mit Ausnahme der Zuleitungen zu den Chromel-Alumel Thermoelementen

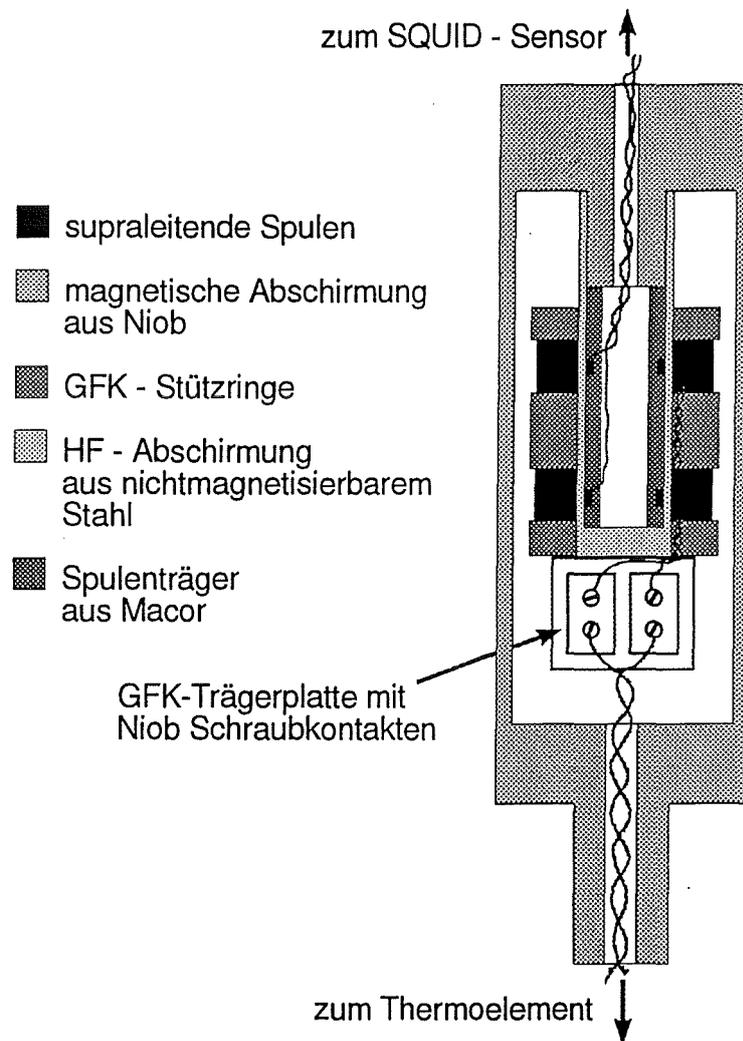


Bild 2.10: Flußtransformator mit integriertem Hochfrequenzfilter. Der im Thermoelement fließende Strom baut ein Magnetfeld auf, dessen Größe mit dem SQUID-Sensor gemessen wird. Hochfrequente Signale werden stark gedämpft.

integriert.

Der Skin-Effekt beschreibt die Beobachtung, daß elektromagnetische Wellen beim Durchgang durch Materie exponentiell gedämpft werden. Für die Amplitude gilt [4]

$$A = A_0 \exp(-x/l) . \quad (2.4)$$

x ist der Abstand von der Oberfläche und l die Skintiefe. Es gilt

$$l = \sqrt{\frac{\rho}{\pi \nu \mu_0 \mu_r}} . \quad (2.5)$$

Mit wachsendem Abstand von der Oberfläche nimmt die Amplitude der Welle ab. Die Stärke der Dämpfung wird durch die Skintiefe beschrieben. Diese hängt

vom elektrischen spezifischen Widerstand der Materie ρ und der Frequenz der elektromagnetischen Welle ν ab. Wächst ρ , wächst auch die Skintiefe und die Welle dringt tiefer in die Materie ein. Wächst ν , sinkt die Skintiefe. Für den Grenzfall $\nu \rightarrow 0$ durchdringt die Welle die Materie ungedämpft. Durch geeignete Wahl der Wandstärke eines Zylinders kann somit ein Tiefpaß aufgebaut werden.

Der Aufbau des Filters ist in Bild 2.10 dargestellt. Ein dünnwandiger Edelstahlbecher (Wandstärke = 0.2 mm) ist auf einem supraleitenden Träger aus Niob aufgeschraubt. Innerhalb des Edelstahlbeckers befindet sich ein supraleitendes Spulenpaar (Detektionsspulen), das an den SQUID-Sensor angeschlossen ist. Auf die Außenseite des Edelstahlbeckers ist ein zweites supraleitendes Spulenpaar (Signalspulen) aufgewickelt. Jedes Spulenpaar ist in Gradiometerschaltung angeordnet. Zur Abschirmung magnetischer Felder ist das Gesamtsystem von einem supraleitenden Gehäuse aus Niob umgeben.

Fließt durch die Signalspulen ein Strom, wird ein Magnetfeld aufgebaut, das die Detektionsspulen durchdringt. Die Flußänderung wird mit dem SQUID-Sensor gemessen. Hochfrequente Anteile des Signalstromes werden durch den Skin-Effekt abgeschirmt. Mit einer Wandstärke von 0.2 mm und dem spezifischen Widerstand von Edelstahl bei 4.2 K folgt aus Gleichung 2.4 $\nu \approx 3$ MHz. Eine weitere Verringerung dieser Frequenz durch eine größere Wandstärke oder einen kleineren spezifischen Widerstand ist nicht mehr sinnvoll, da der daraus resultierende kleinere elektrische Widerstand des Edelstahlbeckers zu einem stärkeren Nyquist-Rauschen führt.¹²

2.3.3 Optimierung des Flußtransformators

Bild 2.11 zeigt den Aufbau von Signal- und Detektionskreis. Die Kreise sind über einen Flußtransformator gekoppelt, der aus den Induktivitäten L_S und L_D besteht. Die Gegeninduktivität zwischen L_S und L_D ist M .

Es sollen die Bedingungen hergeleitet werden, die die magnetische Flußänderung im SQUID-Sensor $\Delta\Phi_S$ bei gegebener Stromänderung im Signalkreis ΔI_S maximal machen. Ausgangspunkt der Herleitung ist der Detektionskreis. Bei der Arbeitstemperatur von 4.2 K ist er supraleitend, weshalb der Fluß durch die von ihm umschlossene Fläche konstant ist. Bei einer Stromänderung ΔI_S im Signalkreis wird sich deshalb auch der Strom im Detektionskreis ΔI_D ändern. Es gilt:

$$\Delta I_S M = \Delta I_D (L_D + L_V + L_{SP}) . \quad (2.6)$$

Eine Stromänderung ΔI_D im Detektionskreis, induziert eine Flußänderung durch den SQUID-Sensor. Ist m die Gegeninduktivität zwischen SQUID-Primärspule und SQUID-Sensor, so gilt:

$$\Delta\Phi_S = m\Delta I_D . \quad (2.7)$$

¹²das Stromrauschen ist proportional zu $1/\sqrt{R}$

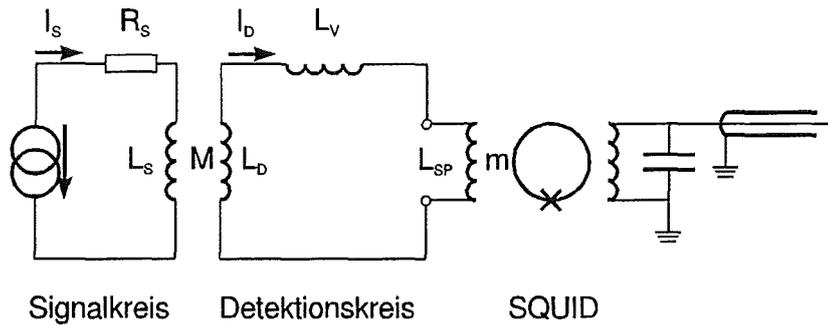


Bild 2.11: Aufbau von Signal- und Detektionskreis. Magnetische Flußänderungen durch L_S werden über die Gegeninduktivität M in den Detektionskreis eingekoppelt und mit dem SQUID-Sensor gemessen.

Aus beiden Gleichungen folgt die Empfindlichkeit $\Delta\Phi_S/\Delta I_S$.

$$\frac{\Delta\Phi_S}{\Delta I_S} = \frac{mM}{L_D + L_V + L_{SP}} \quad (2.8)$$

Des weiteren gilt:

$$M = G\sqrt{L_S L_D} . \quad (2.9)$$

Über den Geometriefaktor G ($0 \leq G \leq 1$) wird berücksichtigt, daß die beiden Induktivitäten im allgemeinen nicht ideal gekoppelt sind. Einer idealen Kopplung entspräche $G = 1$. Man erhält schließlich

$$\frac{\Delta\Phi_S}{\Delta I_S} = m G \frac{\sqrt{L_S L_D}}{L_D + L_V + L_{SP}} . \quad (2.10)$$

$\Delta\Phi_S/\Delta I_S$ wird maximal für

$$\begin{aligned} L_{SP} &= L_V + L_D \\ L_S &\rightarrow \infty . \end{aligned} \quad (2.11)$$

Dies sind die gesuchten Bedingungen.

Beim Aufbau des Flußtransformators müssen Nebenbedingungen eingehalten werden. $L_S \rightarrow \infty$ bedeutet, daß L_S so groß wie möglich gewählt werden soll. Die Größe wird durch zwei Faktoren beschränkt. Es müssen geometrische Randbedingungen eingehalten werden, und es muß darauf geachtet werden, daß die charakteristische Antwortzeit τ des Systems nicht zu groß wird. Ist R_S der elektrische Widerstand des Signalkreises, so gilt

$$\tau = \frac{L_S}{R_S} . \quad (2.12)$$

Im vorliegenden Fall gilt: $L_S \ll 1$ mH, $R_S \approx 1$ Ω . Daraus folgt $\tau \ll 1$ ms. Demnach können mit dieser Dimensionierung der Komponenten des Signalkreises problemlos Signale mit Frequenzen im Kilohertz-Bereich gemessen werden.

In Hinblick auf die zu erwartenden Signalfrequenzen von wenigen Hertz ist das ausreichend.

2.3.4 Dimensionierung des Detektionskreises

Der Detektionskreis besteht aus der SQUID-Primärspule und dem Detektionsspulenpaar. Die Spulen sind in Serie geschaltet. Der Aufbau des Detektionsspulenpaares ist in Bild 2.12 gezeigt. Ein lackisolierter Niob-Titan Draht ($\emptyset 125 \mu\text{m}$) ist auf einen Spulenträger aus Macor¹³ aufgewickelt. Durch Einbetten der Wicklungen in Epoxidharzkleber wird die ganze Anordnung mechanisch stabilisiert, so daß sich die Wicklungen beim Abkühlen auf 4.2 K nicht gegeneinander verschieben können. Die beiden Detektionsspulen D1 und D2 sind symmetrisch zueinander aufgebaut und gegensinnig gewickelt.¹⁴ Deshalb werden homogene Hintergrundfelder nicht detektiert. Der gesamte Detektionskreis ist bei der Arbeitstemperatur des SQUID supraleitend. Demzufolge ist der magnetische Fluß durch die von ihm umschlossene Fläche konstant. Eine Flußänderung durch das Detektionsspulensystem verursacht deshalb eine Flußänderung durch die SQUID-Signalspule.

Um den Flußübertrag vom Detektionsspulensystem zur Signalspule zu opti-

¹³mechanisch gut zu bearbeitende Keramik

¹⁴Gradiometeranordnung

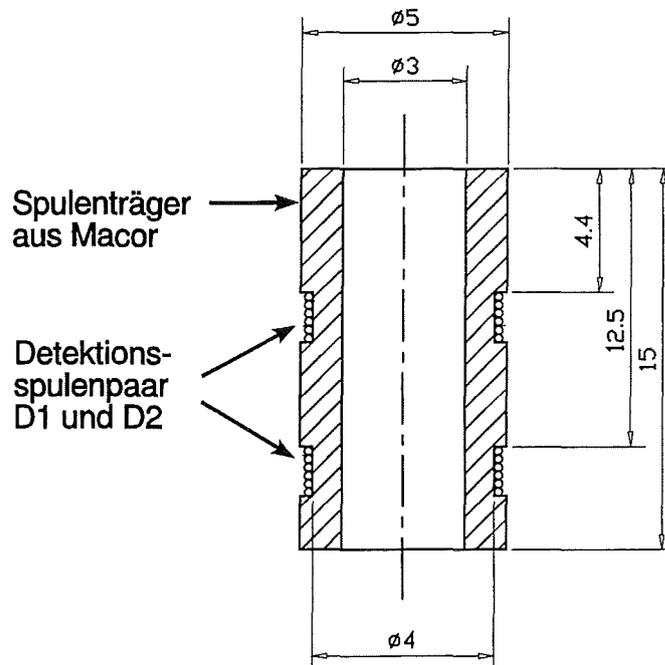


Bild 2.12: Aufbau des Detektionsspulenpaares (nicht maßstäblich; alle Angaben in mm). Die Detektionsspulen D1 und D2 sind gegensinnig gewickelt und in Serie geschaltet.

mieren muß gelten (Abschnitt 2.3.3)

$$L_{SP} = L_V + L_D . \quad (2.13)$$

L_{SP} , L_V und L_D sind die Induktivitäten der SQUID-Primärspule, der Verbindungsleitungen und des Detektionsspulenpaares.

L_V reduziert die Empfindlichkeit des Systems und sollte deshalb möglichst klein sein. Für ein paralleles Drahtpaar mit Durchmesser d und Achsenabstand s gilt pro Längeneinheit näherungsweise [5]

$$L_V^* = 4\mu_r \ln \left[\frac{s}{d} \left(1 + \sqrt{1 - \frac{d^2}{s^2}} \right) \right] \quad \left[\frac{nH}{cm} \right] . \quad (2.14)$$

Mit $d = 125 \mu\text{m}$ und der Annahme $s = 500 \mu\text{m}$ findet man $L_V^* = 8.25 \text{ nH/cm}$. Der Abstand der Detektionsspulen zur SQUID-Signalspule beträgt 6.5 cm. Somit gilt

$$L_V = 6.5 \text{ cm} \cdot L_V^* \approx 54 \text{ nH} .$$

Die Induktivität des Detektionsspulenpaares L_D soll berechnet werden. Ist n die Anzahl der Windungen einer Detektionsspule, L^* die Induktivität einer Windung und M^* die Gegeninduktivität zweier Windungen folgt

$$L_D = 2n^2 (L^* - M^*) . \quad (2.15)$$

Pro Windung gelten folgende Beziehungen (alle Längen in cm, alle Induktivitäten in nH) [5]:

$$\begin{aligned} L &= 2\pi (D - d/2) [K(k_1) - 2E(k_1)] && \text{für } d \ll D \\ M &= 2\pi (D/k_2) [(2 - k_2^2) K(k_2) - 2E(k_2)] \\ k_1 &= \left(\sqrt{1 - d/D} \right) / (1 - d/(2D)) \\ k_2 &= D / \sqrt{D^2 + a^2} \end{aligned} \quad (2.16)$$

Es wurden die folgenden Abkürzungen verwendet:

- $K(k_i)$: vollständiges elliptisches Integral erster Gattung mit "Modul" k_i
- $E(k_i)$: vollständiges elliptisches Integral zweiter Gattung mit "Modul" k_i

D ist der mittlere Durchmesser einer Detektionsspule und a der mittlere Abstand der Detektionsspulen. Mit $D = 4.15 \text{ mm}$, $d = 125 \mu\text{m}$ und $a = 8.1 \text{ mm}$ (siehe Bild 2.12) findet man

$$\begin{aligned} L^* &= 9.081 \text{ nH} \\ M^* &= 0.058 \text{ nH} . \end{aligned}$$

Setzt man diese Werte zusammen mit $L_V = 54$ nH und $L_{SP} = 800$ nH (Angabe Quantum Design) in die Gleichungen 2.13 und 2.15 ein, erhält man $n = 6.4$. Um die Dynamik des SQUID nicht zu verschlechtern, darf die Summe $L_V + L_D$ nicht größer als L_{SP} sein. Beim Aufbau der Detektionsspule wurde deshalb die Windungszahl $n = 6$ verwendet. Damit berechnet man die Induktivität des Detektionsspulenpaares zu

$$L_D = 650 \text{ nH} .$$

Zur Berechnung der Empfindlichkeit des Systems muß die Gegeninduktivität M zwischen L_S und L_D bekannt sein. Durch Summation von Gleichung 2.16 über alle Leiterpaare von L_S und L_D erhält man $M \approx 6.2 \mu\text{H}$. Zusammen mit $m = \Phi_0/0.13 \mu\text{A}$ ¹⁵ folgt aus Gleichung 2.8

$$\frac{\Delta\Phi_S}{\Delta I_S} \approx 34 \frac{\Phi_0}{\mu\text{A}} . \quad (2.17)$$

Dies ist die maximal zu erwartende Empfindlichkeit des Detektionssystems.

2.4 Eichung der Komponenten

Die bei Inbetriebnahme des Kalorimeters durchgeführten Eichmessungen können in vier Gruppen unterteilt werden.

- Thermometereichungen:
 1. Platin-Schichtwiderstand des äußeren Schildes
 2. Platin-Schichtwiderstand des inneren Schildes
- Widerstandsbestimmung:
 1. linker und rechter Probenheizer
 2. Stromzuleitungen zu den Probenheizern
 3. Thermoelementkreis zur Detektion der Differenztemperatur zwischen den Probenträgern
- Empfindlichkeit des SQUID-Voltmeters:
 1. Strom-Spannungs-Charakteristik des Systems SQUID-Sensor plus Detektionskreis plus Signalkreis
- Wärmeleitvermögen:
 1. thermische Kopplung zwischen den Probenträgern
 2. thermische Kopplung der Probenträger zur Meßzelle

¹⁵Herstellerangabe; Φ_0 ist das elementare Flußquant

2.4.1 Thermometereichung

Vorbereitung

Vor der Temperatureichung der Platin-Schichtwiderstände wurden diese thermisch gealtert. Die Widerstände wurden im Vakuum über einen Zeitraum von zwölf Stunden auf einer Temperatur von 400 K gehalten. Diese Temperatur liegt 80 K über der maximalen Meßtemperatur, weshalb thermisch aktivierte Prozesse bei späteren Messungen nicht mehr auftreten sollten.

In einem zweiten Schritt wurden die Platin-Schichtwiderstände von Zimmertemperatur, durch schnelles Eintauchen in ein Heliumbad, auf 4.2 K abgeschreckt. Dieser Vorgang wurde zehn mal durchgeführt, wobei sich nach ca. fünf bis sechs Zyklen der Restwiderstand nicht mehr änderte. Spätere Irreversibilitäten der Sensoren sind deshalb nicht mehr zu erwarten.

Eichung

Der elektrische Widerstand der Schichtwiderstände wurde beim kontinuierlichen Aufwärmen gemessen. Die Aufwärmrate betrug 2.5 mK/s. Die Widerstände der zu eichenden Schichtwiderstände und der geeichten Referenzwiderstände¹⁶ wurden alle zehn Sekunden gemessen. Die Meßströme betragen 1 mA beim Platinwiderstand und 5 μ A beim Glas-Kohle-Widerstand. Die Referenzwiderstände sind in Bohrungen im Deckel der Meßzelle untergebracht und mit Wärmeleitfett¹⁷ an diesen angekoppelt, die zu eichenden Widerstände wurden auf die Innenseite der Meßzelle aufgeklebt.¹⁸ Im Temperaturbereich von 9 K bis 24 K wurde mit dem Glas-Kohle-Widerstand geeicht, von 24 K bis 320 K wurde mit dem Platinwiderstand geeicht.

Auswertung

In Temperaturintervallen von ca. ± 0.5 K um die Eichpunkte der Eichwiderstände wurden der Widerstand des zu eichenden Schichtwiderstandes über dem Widerstand des geeichten Temperatursensors aufgetragen. Bei der Auftragung Schichtwiderstand über Platinwiderstand erhält man eine Gerade, bei der Auftragung Schichtwiderstand über Glas-Kohle-Widerstand eine Kurve, die durch ein Polynom dritten Grades sehr gut beschrieben werden kann. Durch Anpassen einer Gerade, bzw. eines Polynoms erhält man $R_{Pt-1000}(R_{Eichw.}(T_{Eichpkt.}))$. Durch diese Punkte wurde ein kubischer interpolierender Spline gelegt. Ein Verfahren zur Berechnung solcher Splinesfunktionen findet man zum Beispiel in [6].

¹⁶die geeichten Widerstände wurden von LakeShore bezogen (Pt-103 Seriennummer P6858 und CGR Seriennummer C12249)

¹⁷Apiezon N

¹⁸der Schichtwiderstand für den äußeren Schild mit Apiezon N, der Schichtwiderstand für den inneren Schild mit Delta Bond 152; diese Klebung wurde nicht mehr gelöst

Der Ausgleich von Meßpunkten mit kubischen Splines hat gegenüber dem Anpassen von Polynomen den Vorteil, daß die berechnete Kurve im gesamten Temperaturbereich zweimal stetig differenzierbar ist. Ohne die zweimal stetige Differenzierbarkeit würde es zu Fehlern bei der Wärmekapazitätsberechnung kommen.

2.4.2 Widerstandsbestimmung

Die Eichung der Platin-Schichtwiderstände und die im folgenden Abschnitt beschriebenen Eichmessungen wurden mit demselben Meßprogramm durchgeführt.

Heizerwiderstände und Leitungswiderstände

Die Messungen wurden mit einer Aufwärmrate von 2.0 mK/s durchgeführt. Der Meßstrom betrug $10 \mu\text{A}$. In einem ersten Meßlauf wurden die Widerstände der beiden Schichtheizer als Funktion der Temperatur gemessen. Es wurde darauf geachtet, daß Kontaktwiderstände, die zur Probenheizung beitragen, mitgemessen werden. An die so gewonnenen Wertepaare wurde im Abstand von einem Kelvin Polynome dritten Grades angepaßt. Mit jedem Polynom wurde ein Widerstand-Temperatur-Wertepaar berechnet. Durch diese Wertepaare wurde ein kubischer interpolierender Spline gelegt. Die beiden oberen Kurven in Bild 2.13 zeigen die Originaldaten.

Beim zweiten Meßlauf wurden die Widerstände der Zuleitungen zu den Heizerwiderständen gemessen. Zu diesem Zweck wurden die Heizerwiderstände mit einem Manganindraht überbrückt. Die Widerstände wurden beim kontinuierlichen Aufwärmen gemessen. Die Heizrate betrug 2.0 mK/s. Im Bereich von 12 K bis 300 K wurde an die Punkte ein Polynom neunten Grades angepaßt. Die Meßpunkte sind in den beiden unteren Kurven in Bild 2.13 dargestellt.

Widerstand des Differenzthermoelement-Kreises

Um den Widerstand des Differenzthermoelement-Kreises als Funktion der Temperatur zu bestimmen, wurden die Signalspulen aus dem Signalkreis entfernt und an deren Stelle Stromzuführungen und Spannungsabgriffe an den supraleitenden Schraubkontakten befestigt.

Es wurden zwei Widerstandsmessungen bei unterschiedlichen Randbedingungen durchgeführt. Bei der ersten Messung betrug die Heizrate 5.5 mK/s. Die Temperaturdifferenz zwischen innerem und äußerem Schild betrug über den gesamten Meßbereich 1 K (Kurve A in Bild 2.14). Die zweite Messung wurde mit einer Heizrate von 15 mK/s durchgeführt. Unterhalb von 150 K betrug die Temperaturdifferenz zwischen innerem und äußerem Schild, wie bei der ersten Messung, 1 K. Ab 150 K wurde versucht, die Temperatur des äußeren Schildes auf 150 K

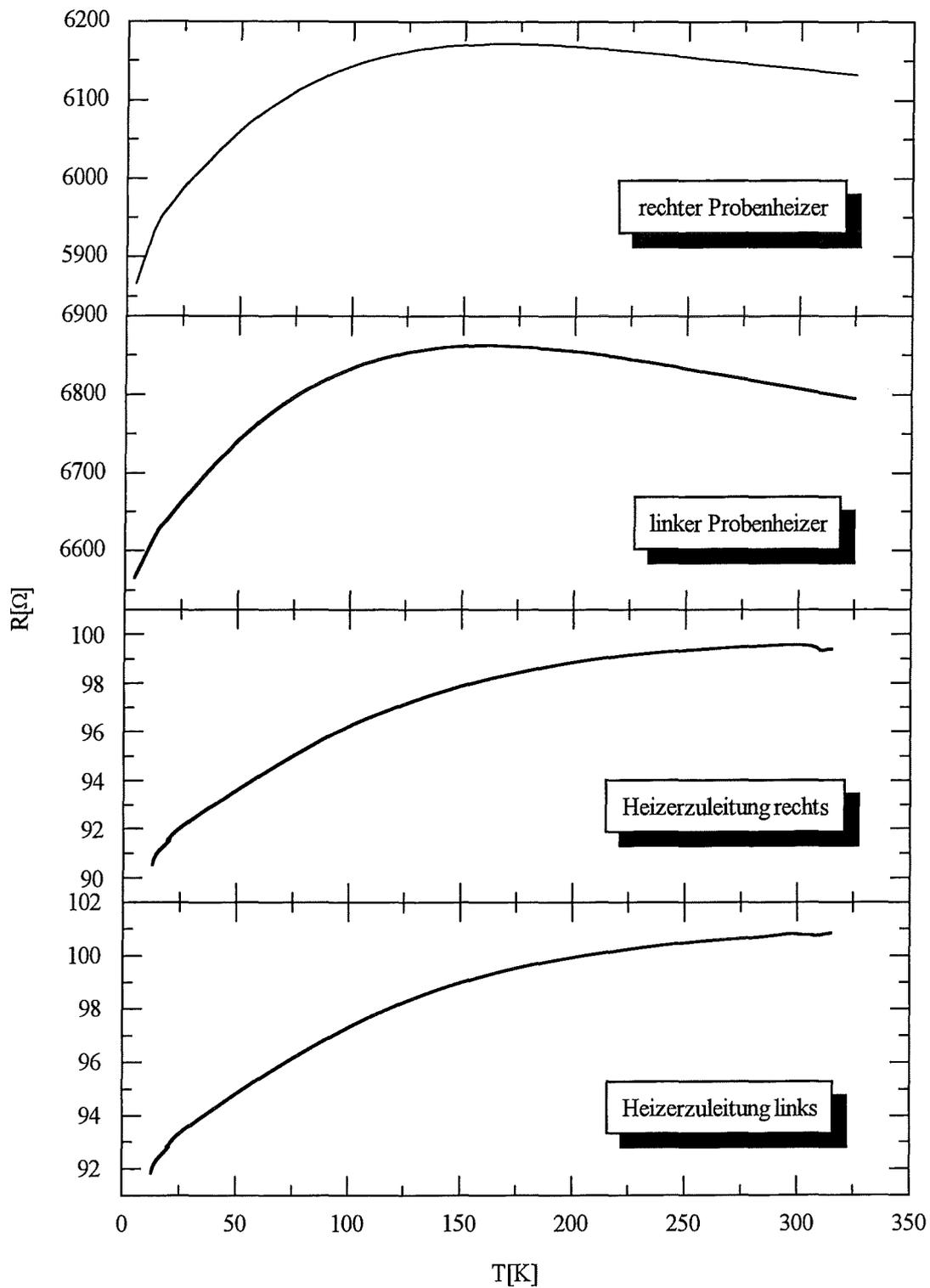


Bild 2.13: Elektrischer Widerstand von rechtem und linkem Probenheizer und von den Stromzuführungen zu den Heizern.

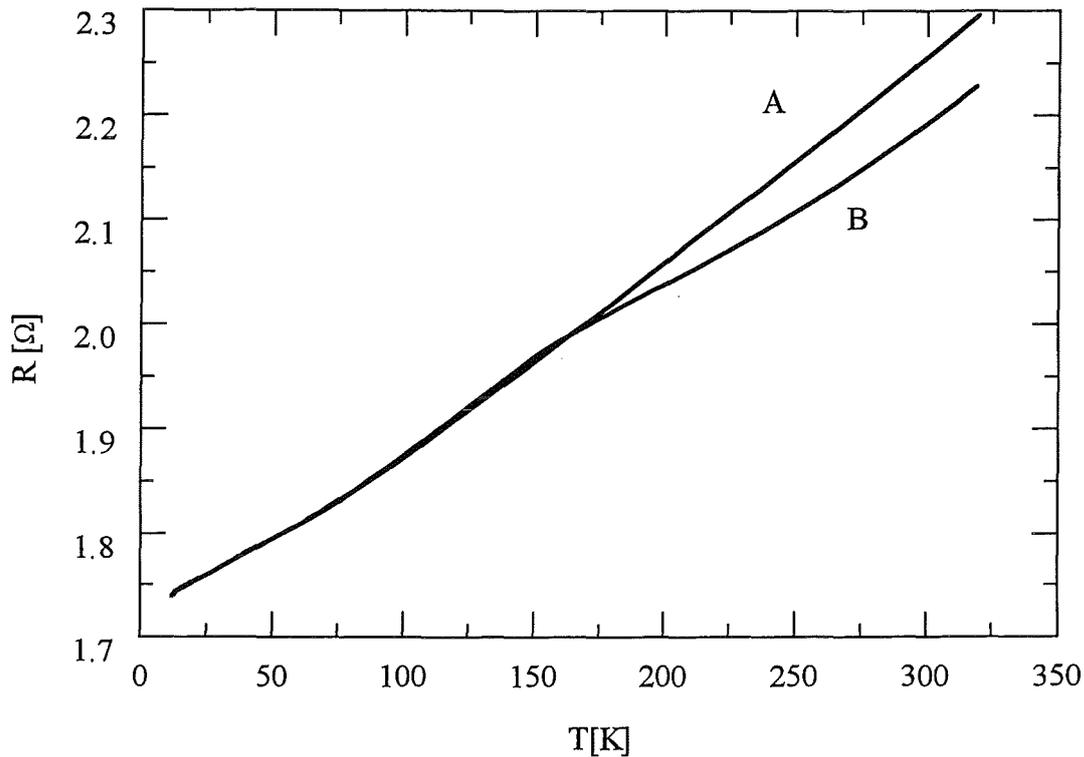


Bild 2.14: Elektrischer Widerstand des Differenzthermoelement-Kreises, gemessen bei zwei Heizraten (Kurve A: 5.5 mK/s, Kurve B: 10 mK/s). Bei Kurve A betrug die Temperaturdifferenz zwischen innerem und äußerem Schild 1 K. Bei Kurve B wurde die Temperatur des äußeren Schildes oberhalb von 150 K konstant gehalten.

zu halten.¹⁹ Kurve B in Bild 2.14 zeigt das Ergebnis.

Mit diesen Messungen sollte die Heizratenabhängigkeit des Meßkreiswiderstandes und der Einfluß von Regelschwankungen untersucht werden. Zur Abschätzung des aus der Heizratenabhängigkeit resultierenden Fehlers, wird die Aufspaltung $\delta R = 5 \text{ m}\Omega$ der Widerstandskurven bei 150 K verwendet.²⁰ Es folgt

$$\frac{\delta R}{R} \Big|_{150 \text{ K}} \approx 2.5 \cdot 10^{-3} .$$

Dieser Fehler und derjenige der Differenztemperatur $\delta(\Delta T)$ sind gleich groß. In Gleichung 2.2 trägt der Term $\Delta T \lambda$ etwa 10% zu ΔC bei, weshalb der Fehler der Wärmekapazitätsdifferenz etwa $2.5 \cdot 10^{-4}$ ist und vernachlässigt werden kann.

Bei Regelschwankungen der Temperaturdifferenz zwischen innerem und äußerem Schild, tritt ein zusätzlicher Fehler auf, der abgeschätzt werden soll. Während der Messung soll die Temperaturdifferenz zwischen den Schilden 1 K sein. Diese Differenz kann mit einem Fehler von weniger als 0.1 K eingehalten werden.

¹⁹bei Temperaturen oberhalb von 200 K gelingt dies nicht mehr

²⁰die Abweichung oberhalb von 150 K wird wesentlich von der anwachsenden Temperaturdifferenz zwischen innerem und äußerem Schild verursacht

Durch Extrapolation von $\delta R/R \approx 2\%$ (Aufspaltung der Kurven in Bild 2.14 bei 200 K) auf die maximale Regelschwankung 0.1 K findet man $\delta(\Delta C) \approx 4 \cdot 10^{-6}$, was ebenfalls vernachlässigbar ist.

Diese Messungen zeigen, daß die Heizratenabhängigkeit des Meßkreiswiderstandes nicht berücksichtigt werden muß und Abweichungen, aufgrund von Regelschwankungen zwischen den Schilden, vernachlässigt werden können.

2.4.3 Empfindlichkeit des SQUID-Voltmeters

Wie schon in Abschnitt 2.3.1 erwähnt, wird die Temperaturdifferenz zwischen den Probenträgern über die isoelektrische Thermokraft bestimmt. Deshalb muß die Empfindlichkeit des SQUID, die Strom-Spannungs-Charakteristik, bestimmt und deren Linearität getestet werden.

Bild 2.15 zeigt den verwendeten Schaltungsaufbau. Eine regelbare Spannungsquelle speist einen Gleichstrom in die Signalspule des Flußtransformators ein. Damit beim Ändern der Spannung die maximale Anstiegsrate der SQUID-Elektronik nicht überschritten wird, was zum Aufbrechen der flux-locked-loop²¹ und deshalb zu irreversiblen Änderungen des Ausgangssignals führen würde, läuft der Strom über den ersten Tiefpaß. Danach werden die Stromzuführungen zur Hochfrequenzkopplung über ein Hochfrequenzfilter geführt. Eine dritte Filterstufe, bestehend aus den beiden hochohmigen Widerständen R und dem niederohmigen Widerstand R_K , ist im Kryostat untergebracht. Diese Stufe erfüllt zwei Zwecke: durch den symmetrischen Aufbau und das kleine Widerstandsverhältnis R_K/R werden hochfrequente Störungen vor Erreichen der Signalspule stark gedämpft. Zusätzlich dazu schließt R_K den hochohmigen Kreis der Stromzuführungen kurz. Die Signalspule "sieht" deshalb nur R_K , was das Nyquist-Rauschen des Eingangssignals reduziert. Ohne R_K wäre die Eichung nicht durchführbar.

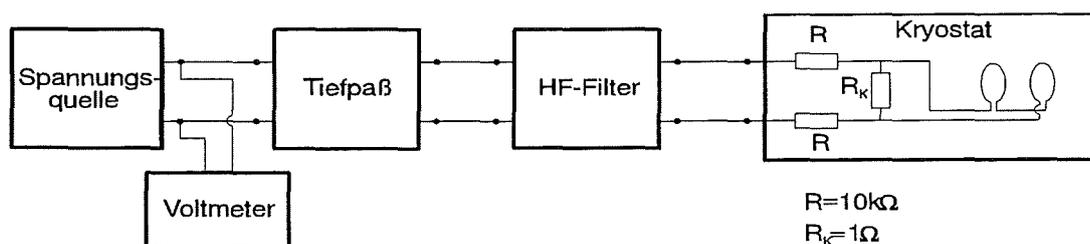


Bild 2.15: Schaltungsaufbau zum Bestimmen der Empfindlichkeit des SQUID-Voltmeters.

Der in die Signalspule eingespeiste Strom wird aus dem Gleichstromwiderstand des Signalkreises R_{AB} , gemessen zwischen den Punkten A und B , und der an diesen Punkten anliegenden Spannung berechnet. R_{AB} wurde mit einem

²¹siehe zum Beispiel [3]

range	gain	E [V/ μ A]
1	1	38.9
2	1	3.92
3	1	0.390
4	1	0.0391

Tabelle 2.1: Empfindlichkeit E des SQUID-Detektionssystems

hochpräzisen Multimeter gemessen. Es ergab sich $R_{AB} = (155.997 \pm 0.007) \text{ k}\Omega$. Der maximale Fehler von 7Ω wurde nach Angaben des Herstellers berechnet. Die Ausgangsspannung der Spannungsquelle war mit einem absoluten Fehler von weniger als 0.1% bekannt.

Zur Eichung wurde an der Spannungsquelle null Volt eingestellt und die Leckspannung mit einem Voltmeter gemessen. Danach wurde im Abstand von 30 Sekunden die Spannung in drei Schritten erhöht, so daß die Ausgangsspannung der SQUID-Steuerlektronik auf ihren Maximalwert anstieg. In drei weiteren Schritten wurde wieder auf null Volt heruntergeregt. Diese Prozedur wurde bei verschiedenen Einstellungen der SQUID-Steuerlektronik durchgeführt und mit umgepolter Spannungsquelle wiederholt.

Zur Auswertung wurden die gemessenen Ausgangsspannungen der Steuerlektronik über den in die Signalspule eingespeisten Strömen aufgetragen. Aus der Steigung der Regressionsgerade wurde die Empfindlichkeit des SQUID-Detektionssystems berechnet. Das Ergebnis ist in Tabelle 2.1 notiert.

In Abschnitt 2.3.4 wurde die aus einer Stromänderung im Signalkreis resultierende Flußänderung im SQUID berechnet. Es ergab sich $\Delta\Phi_S/\Delta I_S = 34 \Phi_0/\mu\text{A}$. Mit der Einstellung $\text{range}=\text{gain}=1$ hat die SQUID-Steuerlektronik eine Fluß-Spannungs-Charakteristik von $1.3 \text{ V}/\Phi_0$. Man erhält damit eine berechnete Strom-Spannungs-Empfindlichkeit von

$$E_{ber} = 44 \text{ V}/\mu\text{A} , \quad (2.18)$$

die um +12% vom gemessenen Wert ($\approx 39 \text{ V}/\mu\text{A}$) abweicht. Ursache dafür ist vor allem die nicht optimal gewickelte Signalspule. Die Wicklungen sind nicht ideal dicht und es kommt zu einer schwächeren Gegeninduktivität zur Detektionsspule.

2.4.4 Bestimmung der Wärmeleitvermögen

In Abschnitt 2.1 wurde die Auswertgleichung zur Berechnung der Wärmekapazitätsdifferenz hergeleitet. In etwas geänderter Form lautet sie

$$\begin{aligned} \Delta C \frac{dT_1}{dt} &= \Delta P - C_2 \frac{d(\Delta T)}{dt} + F \\ F &= \Delta T_B \Delta \lambda - \Delta T \lambda \end{aligned} \quad (2.19)$$

Diese Gleichung bildet die Basis zur Bestimmung der Wärmeleitvermögen. Im thermischen Gleichgewicht verschwinden alle Ableitungen nach der Zeit. Deshalb

gilt

$$0 = \Delta P + F . \quad (2.20)$$

Um die Wärmeleitvermögen bei fester Temperatur zu bestimmen, kann deshalb wie folgt vorgegangen werden: am inneren Schild wird eine konstante Temperatur eingeregelt. Es wird so lange gewartet, bis die Probenträger und der innere Schild im thermischen Gleichgewicht sind. Nun werden die Probenträger mit unterschiedlichen, konstanten Heizleistungen beheizt. Ist der stationäre Zustand erreicht, gilt

$$\Delta P = \Delta T_B \Delta \lambda - \Delta T \lambda . \quad (2.21)$$

Dieser Vorgang wird mit einer anderen Heizleistungsdifferenz wiederholt, wodurch man eine zweite Gleichung erhält. Aus diesem Gleichungssystem können die Wärmeleitvermögen λ und $\Delta \lambda$ berechnet werden.

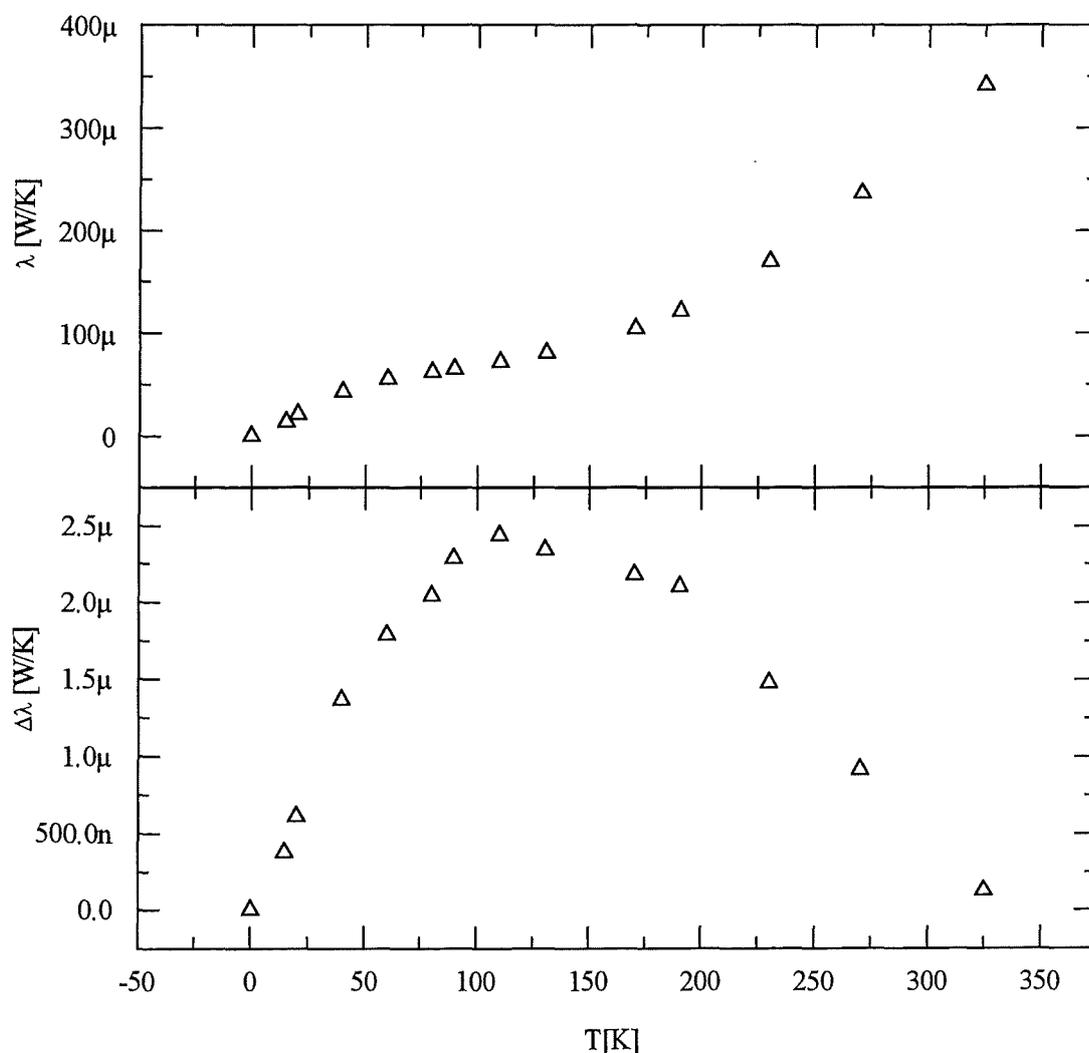


Bild 2.16: Wärmeleitvermögen λ (oberes Bild) und $\Delta\lambda$ (unteres Bild).

Dieses Verfahren wurde bei mehreren Temperaturen zwischen 0 K und 320 K durchgeführt. Bild 2.16 zeigt das Ergebnis.

2.5 Meßablauf

2.5.1 Beschreibung der Meßelektronik

Bild 2.17 zeigt den Aufbau der Steuer- und Meßelektronik. Mit Ausnahme des SQUIDs und der Stromquelle SQ1 erfolgt der Datenfluß zwischen dem Computer und den Meß- und Steuergeräten über eine IEEE-Schnittstelle. Die SQUID-Steuereinheit kann vom Computer über eine Relaiskarte angesprochen werden, die Steuerung von Stromquelle SQ1 erfolgt über eine Digital-Analog Karte.

Die Temperaturen der Anlagenkomponenten werden mit den Stromquellen SQ1 bis SQ4, den Multimetern MM3 und MM4 und der Widerstandsdekade geregelt. Die Stromquellen SQ1 und SQ2 beheizen den äußeren und den inneren Schild. Mit den beiden anderen Stromquellen, der Widerstandsdekade und den Multimetern MM3 und MM4 werden die Heizleistungen der beiden Probenträger geregelt.

Mit dem SQUID, dem Nanovoltmeter und den Multimetern MM1 und MM2 werden Temperatursensoren ausgelesen. Multimeter MM2 hat einen eingebauten Meßstellenumschalter und liest den Schichtwiderstand des inneren Schildes und den des äußeren Schildes aus. Mit einem Thermoelement und dem Nanovoltmeter NVM wird die Temperaturdifferenz zwischen dem inneren Schild und dem linken Probenträger gemessen. Multimeter MM1 mißt die Ausgangsspannung der SQUID-Steuerelektronik.

2.5.2 Temperatursteuerung

Das Kalorimeter kann im Temperaturbereich von 12 K bis 320 K betrieben werden. Bei Temperaturen oberhalb von 280 K sind die Messungen schwierig, da der Heliumstand im Kryostaten schnell absinkt.

Nach Erreichen der Starttemperatur (≈ 12 K) übernimmt der Computer die Steuerung des Meßablaufs. Die Messungen werden mit konstanter Temperaturanstiegsrate (2 mK/s bis 15 mK/s) durchgeführt. Die Temperaturen des äußeren und des inneren Schildes werden mit PID-Reglern geregelt. Die Temperatur des äußeren Schildes liegt immer ein Kelvin unter der des inneren, wodurch einem möglichen Überheizen des inneren Schildes entgegengewirkt wird.

Die Temperatursteuerung der beiden Probenträger wird von zwei "gekoppelten" Reglern übernommen. Der erste Regler (PID) versucht die Temperaturdifferenz zwischen dem linken Probenträger und dem inneren Schild zu minimieren. Er berechnet die dafür notwendige Heizleistung und übergibt diese an den zwei-

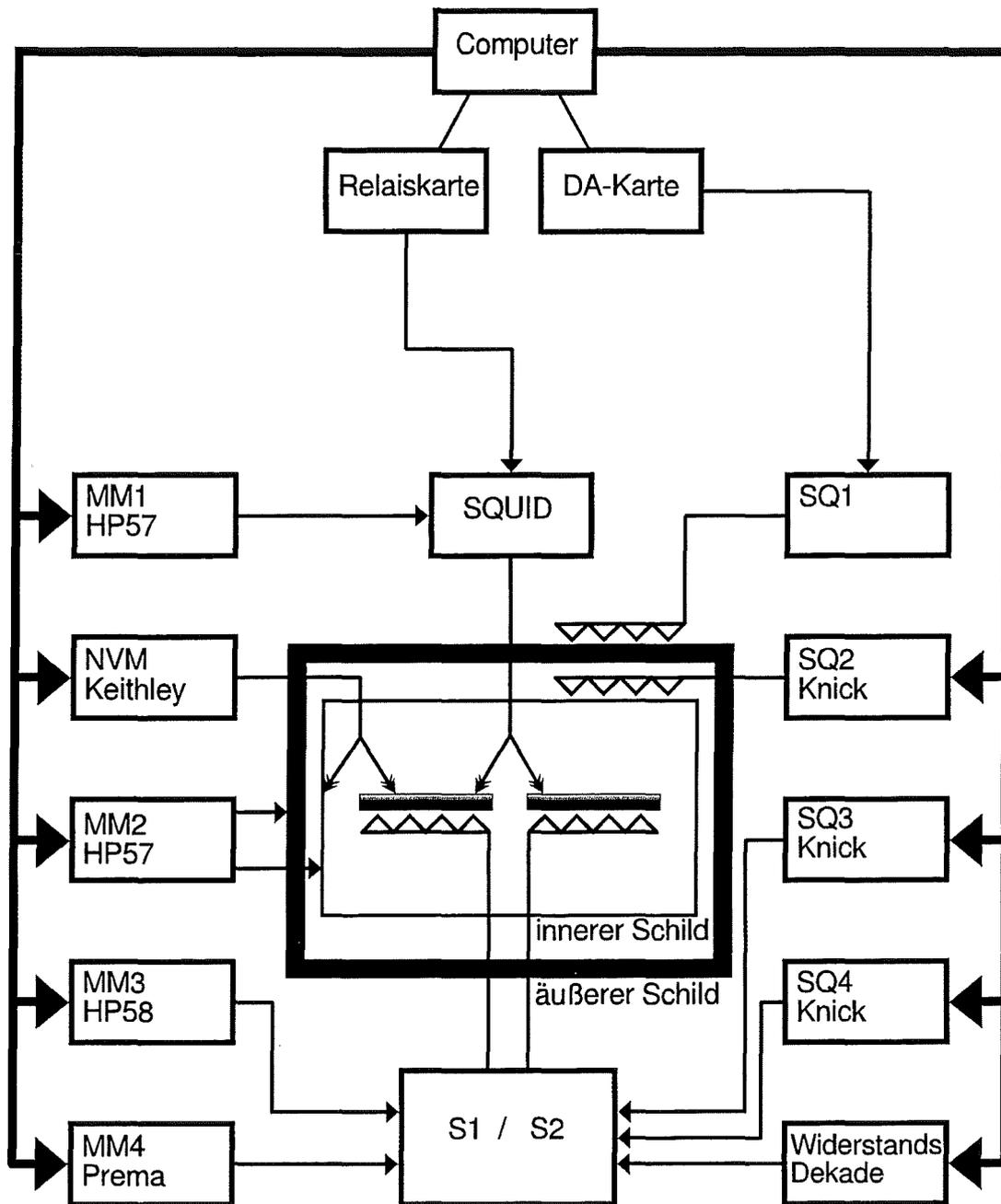


Bild 2.17: Aufbau der Steuer- und Meßelektronik. Es werden die folgenden Abkürzungen verwendet: MM $\hat{=}$ Multimeter, NVM $\hat{=}$ Nanovoltmeter, SQ $\hat{=}$ Stromquelle.

ten Regler (modifizierter PID-Regler²²). Dieser versucht die Temperaturdifferenz zwischen den Probenträgern zu minimieren. Ausgehend von der mit dem ersten Regler berechneten Heizleistung und der Temperaturdifferenz der Probenträger berechnet er die notwendige Heizleistungsdifferenz.

Durch diese Reglerkombination können die Temperaturdifferenzen sehr klein gehalten werden. Typische Werte sind: Temperaturanstiegsrate 5.5 mK/s, Temperaturdifferenz zum inneren Schild ≈ 1 mK (erster Regler), Temperaturdifferenz der beiden Probenträger ≈ 100 μ K (zweiter Regler).

Das Prinzip des modifizierten PID-Reglers soll kurz erläutert werden. Die Basis bildet ein gewöhnlicher PID-Regler, dessen Regelparameter so eingestellt sind, daß er nur sehr langsam auf Regelabweichungen reagiert. Bei großen Abweichungen wird ein Zusatzterm wirksam, dessen Einfluß proportional zur Temperaturdifferenz der Probenträger steigt. Hierbei wird die Auswertgleichung 2.2 berücksichtigt.

$$\Delta C = \frac{1}{dT_1/dt} \left(\Delta P - C_2 \frac{d\Delta T}{dt} + \Delta T_B \Delta \lambda - \Delta T \lambda \right) \quad (2.22)$$

Ist $\Delta T \neq 0$ war die zuletzt eingestellte Heizleistungsdifferenz falsch. Ausgehend von Gleichung 2.22 kann ein Korrekturterm berechnet werden, der $\Delta T = 0$ K erzeugt hätte.

$$\Delta C = \frac{1}{dT_1/dt} \left(\Delta P + \Delta P_{Kor} - C_2 \frac{d\Delta T}{dt} + \Delta T_B \Delta \lambda \right) \quad (2.23)$$

Aus der Differenz der Gleichungen 2.22 und 2.23 folgt

$$0 = \Delta P_{Kor} + \Delta T \lambda . \quad (2.24)$$

Beim nächsten Regelschritt wird ΔP_{Kor} mit einem Gewichtungsfaktor zwischen null und eins versehen (ein günstiger Wert ist 0.6) und zur Ausgabe des PID-Reglers addiert.

Alle PID-Regler werden mit dem Computer simuliert. Geregelt wird in Zeitabständen von zehn Sekunden. Die Regelparameter wurden mit der Methode von Ziegler und Nichols bei einer festen Temperatur T_0 bestimmt [7]. Die Temperaturabhängigkeit der Regelparameter $P(T)$ wird näherungsweise berücksichtigt, indem auf die spezifische Wärme von Kupfer normiert wird.

$$P(T) = P(T_0) C_p^{Cu}(T) / C_p^{Cu}(T_0)$$

2.5.3 Auswertung

Die Auswertung der Daten erfolgt während der Messung alle zehn Sekunden. Zuerst werden ΔP , ΔT_B , $\Delta \lambda$, λ und dT_1/dt berechnet. Es wird angenommen,

²²Erklärung weiter unten in diesem Abschnitt

daß diese Größen im Auswertintervall (Zeitintervall zehn Sekunden) konstant sind. Die Temperaturdifferenz der Probenträger ΔT ist zeitabhängig. An ihren Verlauf wird ein Polynom dritten Grades angepaßt [8], aus dem $\Delta T(t_0)$ und $d[\Delta T(t_0)]/dt$ berechnet werden. t_0 liegt in der Mitte des Auswertintervalls, wo meist auch das Minimum von ΔT und das von $d[\Delta T]/dt$ liegt. Dadurch wird der Einfluß von C_2 und λ auf die Berechnung von ΔC minimiert. Die letzte zur Berechnung von ΔC benötigte Größe ist C_2 . Es gilt (Gleichung 2.2)

$$C_2 \frac{dT_2}{dt} = P_2 + \lambda_2 (T_B - T_2) - \lambda_3 (T_2 - T_1) . \quad (2.25)$$

Da λ_2 und λ_3 nicht getrennt bekannt sind, sondern nur $\lambda = \lambda_2 + 2\lambda_3$ wird C_2 näherungsweise berechnet. Um die dabei auftretenden Fehler abschätzen zu können, werden folgende Annahmen gemacht.

- Kupferprobe: Volumen = 0.5 mm³; das sind ca. 4.5 mg
- Auswertetemperatur: $T_0 = 100$ K
- Temperaturanstiegsrate: 5.5 mK/s
- $\Delta T \leq 500$ μ K
- $\Delta T_B \leq 5$ mK
- $\lambda_3 \leq \frac{1}{20}\lambda_2$ (Nylonfaden im Vergleich zu einem Chromdraht²³)

Es gilt:

$$\begin{aligned} C_2(T_0) &= C_{Kupfer}(T_0) + C_{Addenda}(T_0) \\ &\approx (1.2 + 1.5) \text{ mJ/K} = 2.7 \text{ mJ/K} . \end{aligned}$$

Damit berechnet man die benötigte Heizleistung

$$P_2 \approx C_2 \frac{dT_2}{dt} \approx 15 \text{ } \mu\text{W} .$$

Aus Gleichung 2.25 folgt

$$C_2 = \frac{1}{(d/dt)(T_1 + \Delta T)} \{P_2 + \lambda(\Delta T_B - \Delta T) - 2\lambda_3 \Delta T_B + \lambda_3 \Delta T\} .$$

Für die beiden letzten Terme gilt:

$$\begin{aligned} \lambda_3 \Delta T &\leq \frac{1}{20} \lambda (100 \text{ K}) 500 \text{ } \mu\text{K} \approx 2 \text{ nW} \implies \frac{\lambda_3 \Delta T}{P_2} \leq 1.3 \cdot 10^{-4} \\ 2\lambda_3 \Delta T_B &\leq \frac{1}{10} \lambda (100 \text{ K}) 5 \text{ mK} \approx 40 \text{ nW} \implies \frac{2\lambda_3 \Delta T_B}{P_2} \leq 2.6 \cdot 10^{-3} . \end{aligned}$$

²³Nylonfaden: \emptyset 80 μ m, Länge ca. 2 mm; Chromdraht: \emptyset 125 μ m, Länge ca. 8 mm

Sie können deshalb vernachlässigt werden. Es folgt

$$C_2 \approx \frac{1}{(d/dt)(T_1 + \Delta T)} \{P_2 + \lambda(\Delta T_B - \Delta T)\} . \quad (2.26)$$

Der Fehler ist dabei kleiner als 0.3%. Mit der Näherung für C_2 sind alle Terme zur Berechnung von ΔC bekannt.

Das eben beschriebene Auswerteverfahren ist im allgemeinen gut genug, um $\Delta C(T)$ zu berechnen. Es versagt erst dann, wenn $\Delta T(t)$ nicht mehr durch ein Polynom angenähert werden kann und deshalb $\Delta T(t_0)$ und $d[\Delta T(t_0)]/dt$ mit großen Fehlern behaftet sind, oder wenn $d[\Delta C]/dT$ zu groß wird. In solchen Fällen kann ein alternatives Auswerteverfahren nach Abschluß der Messung angewendet werden.

Im Gegensatz zur ersten Methode, bei der lokal ausgewertet wird, wird bei diesem Verfahren integral ausgewertet. $\Delta T(t)$ wird nicht mehr durch ein Polynom approximiert, wodurch eine mögliche Fehlerquelle ausgeschlossen ist. Zur Auswertung wird Gleichung 2.2 über das Meßintervall (t_1, t_2) integriert.

$$\int_{t_1}^{t_2} \Delta C dt = \int_{t_1}^{t_2} \frac{1}{dT_1/dt} \left(\Delta P - C_2 \frac{d\Delta T}{dt} + \Delta T_B \Delta \lambda - \Delta T \lambda \right) dt . \quad (2.27)$$

Mit der Annahme, daß nur ΔT von der Zeit abhängt folgt

$$\Delta C = \frac{(\Delta P + \Delta T_B \Delta \lambda)}{dT_1/dt} - \frac{\left(C_2 \int_{t_1}^{t_2} \frac{d\Delta T}{dt} dt + \lambda \int_{t_1}^{t_2} \Delta T dt \right)}{T_1(t_2) - T_1(t_1)} \quad (2.28)$$

Die Integrale werden numerisch gelöst (Anhang B).

Kapitel 3

Messungen

3.1 Leermessung

Bevor erste Messungen an Proben durchgeführt werden können, muß die Addenda¹ bestimmt werden. Solange am Probenträger keine Veränderungen vorgenommen werden, reicht es aus, die Addenda einmal zu messen.

Bild 3.1 zeigt das Ergebnis der Leermessung. Sie wurde bei einer Aufwärmrate von 5.5 mK/s durchgeführt. Der obere Teil des Bildes zeigt die Wärmekapazitätsdifferenz zwischen linkem und rechtem Probenträger, der untere Teil zeigt die Wärmekapazität des linken Probenträgers. Bei 100 K entspricht die Wärmekapazitätsdifferenz etwa 1% der Wärmekapazität des linken Probenträgers, was in Anbetracht der Abmessungen der Probenträger zufriedenstellend ist.

In Bild 3.2 ist die Leermessung aus Bild 3.1 zusammen mit drei weiteren Leermessungen abgebildet. Die Kurven weichen im Temperaturbereich von 30 K bis 100 K stark voneinander ab. Die Ursache hierfür soll wegen der Relevanz bei späteren Messungen kurz diskutiert werden.

Zur Vorbereitung einer Messung muß der Meßeinsatz auf 12 K abgekühlt werden. Vor Einfüllen von flüssigem Helium wird deshalb die Vakuumkammer des Meßeinsatzes mit Heliumgas gefüllt² und so die thermische Kopplung zwischen dem Vakuumbecher und dem Probenraum hergestellt. Sobald die thermischen Schilde und die Probenträger auf 12 K abgekühlt sind, wird das Heliumgas abgepumpt.

Von allen Elementen besitzt Helium die tiefste Siedetemperatur. Dadurch ist gewährleistet, daß das bei Raumtemperatur eingefüllte Gas bei 12 K noch nicht kondensiert und gut abgepumpt werden kann. Handelt es sich nicht um reines Heliumgas, sondern sind Spuren anderer Elemente vorhanden, frieren diese druckabhängig bei bestimmten Temperaturen aus. Das Kondensat schlägt sich vor allem auf der Wand des Vakuumbechers nieder. Während der Messung kommt

¹die Addenda ist die Wärmekapazität des Probenträgers

²die Füllung wird bei Raumtemperatur vorgenommen; Fülldruck 1 bar

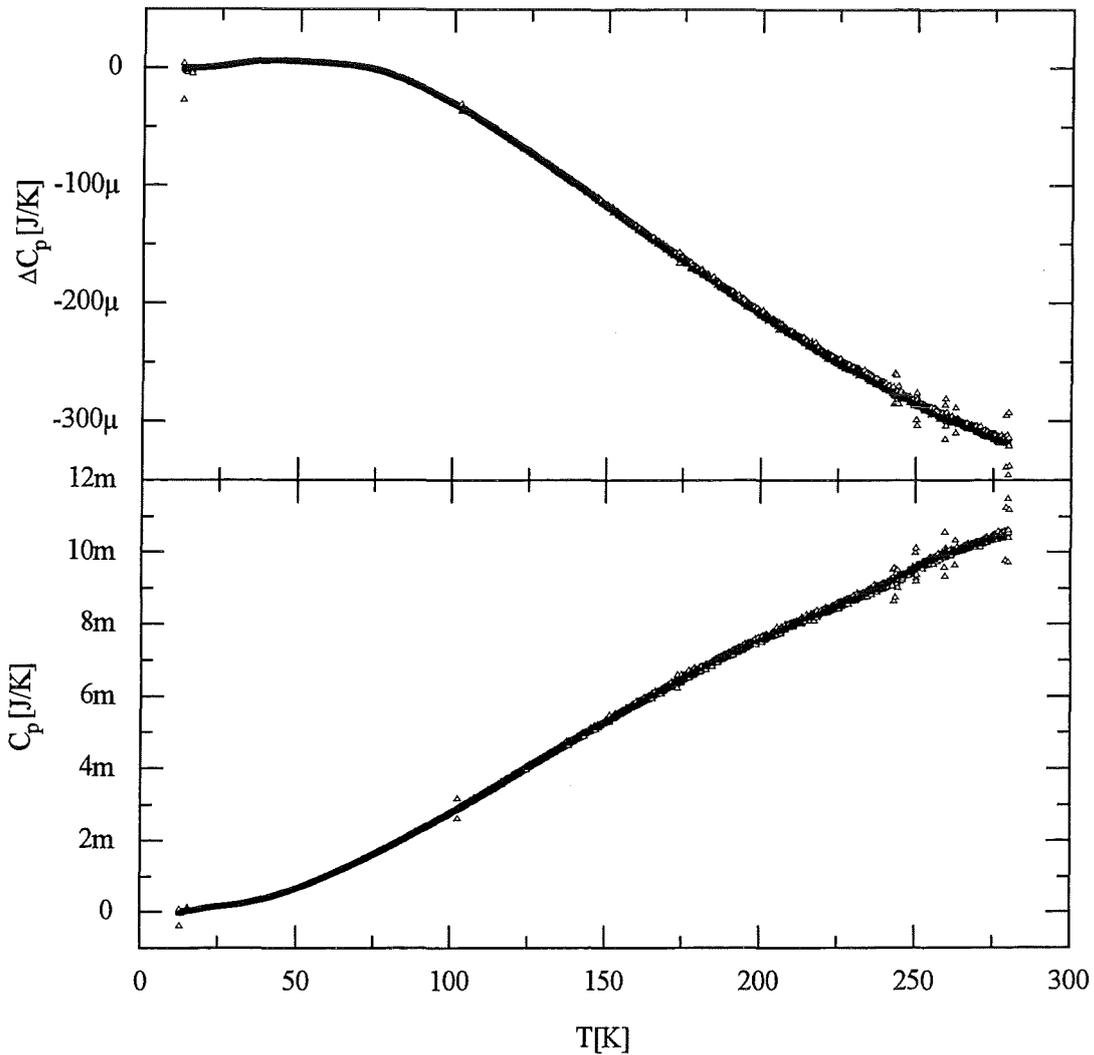


Bild 3.1: Messungen der Addenda. Das obere Teilbild zeigt die Differenz der Wärmekapazitäten von rechtem und linkem Probenträger, das untere Teilbild zeigt die Wärmekapazität des linken Probenträgers.

es dann beim Überschreiten bestimmter Temperaturen zum teilweisen Verdampfen des Kondensats. Der veränderte Druck in der Vakuumkammer führt zu einer veränderten thermischen Kopplung der Proben an die Umgebung und so zu Fehlern bei der Wärmekapazitätsmessung.

Dieser Effekt ist bei den beiden oberen Kurven in Bild 3.2 deutlich sichtbar. Zusätzlich ist bei diesen Messungen auch das Rauschen größer.

Bei sorgfältiger Handhabung des Austauschgases, dem entsprechen die beiden unteren Kurven in Bild 3.2, kann eine erste Abschätzung für erreichbare Genauigkeiten vorgenommen werden. Bei 100 K beträgt die Differenz der beiden unteren Kurven etwa $3 \mu\text{J/K}$. Umgerechnet auf die Wärmekapazität von Kupfer bei die-

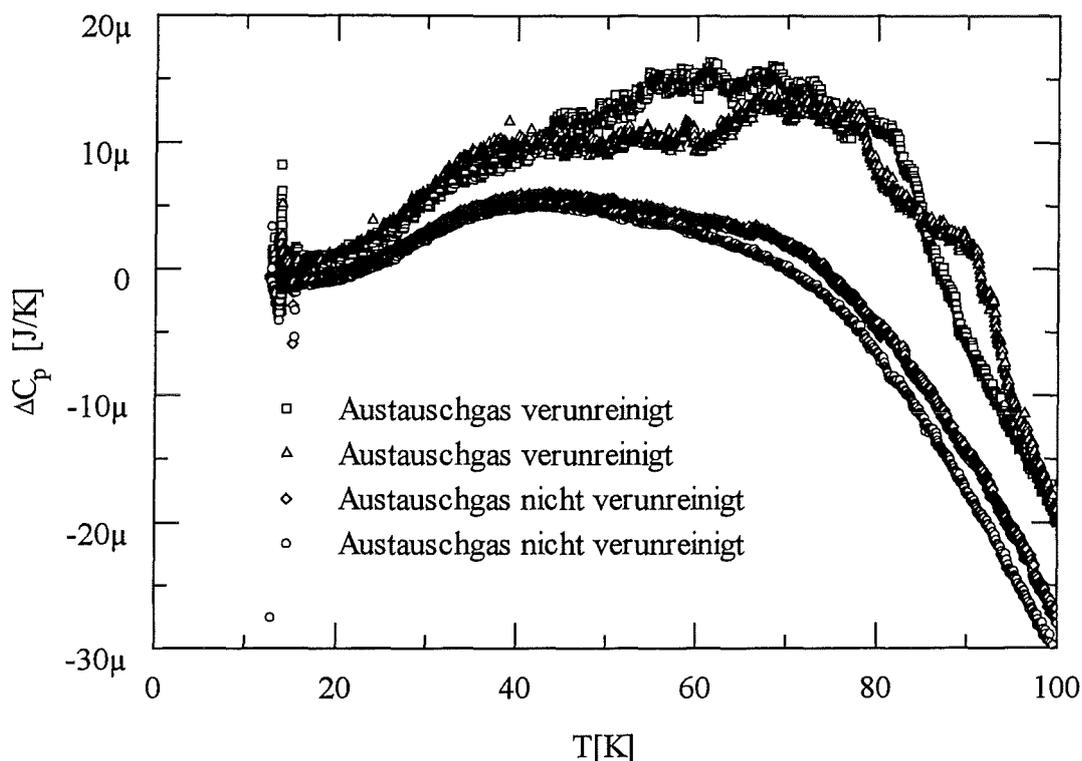


Bild 3.2: Vier Leermessungen zu unterschiedlicher Handhabung des Helium-Austauschgas. Bei den beiden oberen Kurven war des Austauschgas verunreinigt.

ser Temperatur entspricht das einer $12 \mu\text{g}$ schweren Probe. Demzufolge kann die Wärmekapazität einer 1 mm^3 großen Kupferprobe mit einem systematischen Fehler von etwa 0.1% gemessen werden. Für die mittlere quadratische Abweichung (statistischer Fehler) findet man bei 100 K $\Delta C_p^{RMS} \approx 0.15 \mu\text{J/K}$.

3.2 Kupfer-Eichmessung

Die absolute Genauigkeit der Meßapparatur wurde anhand einer Kupfer-Eichmessung getestet. Aus einem hochreinem Kupferstab³ wurden zwei Zylinder mit den Abmessungen $0.9 \times 1 \text{ mm}^2$ und $0.9 \times 1.5 \text{ mm}^2$ (Höhe \times Durchmesser der Grundfläche) hergestellt. Um Rückstände von der Kupfer-Oberfläche zu entfernen, wurden die Zylinder in verdünnter Salzsäure gereinigt. Nach der Reinigung wurden die Massen der beiden Zylinder mit einer Laborwaage bestimmt. Es ergab sich

$$\begin{aligned} \text{Probe A} &= (6.656 \pm 0.015) \text{ mg} \\ \text{Probe B} &= (8.742 \pm 0.004) \text{ mg} . \end{aligned}$$

³Reinheit besser als 99.999%

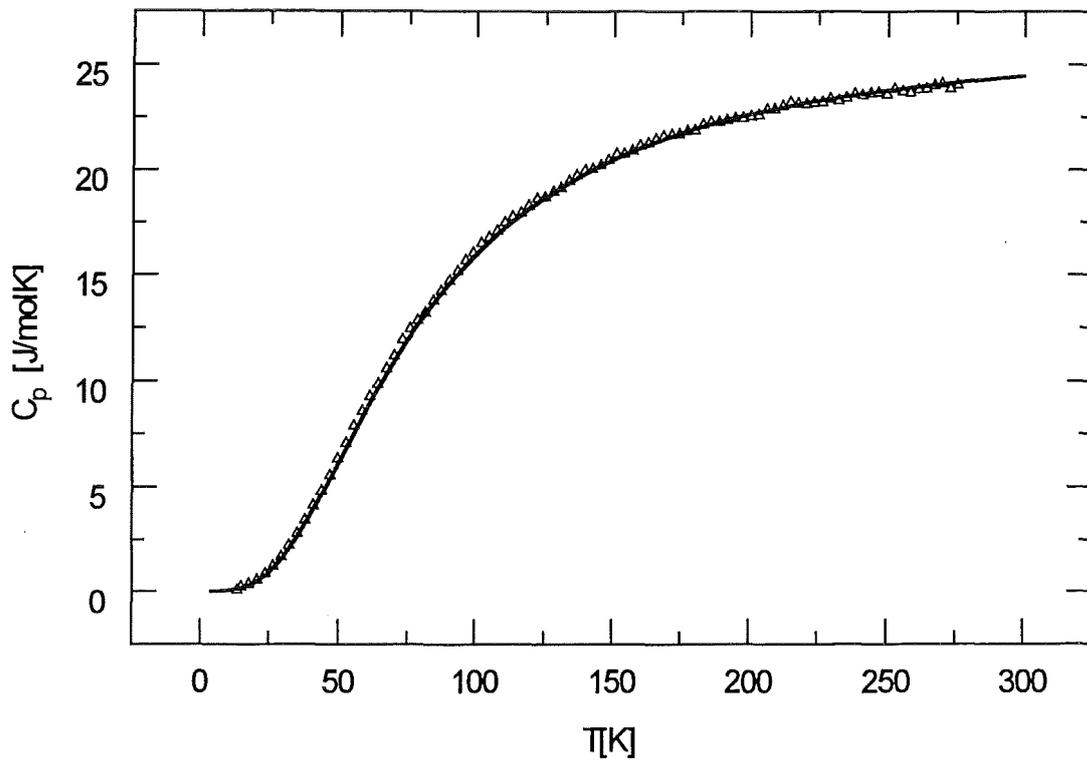


Bild 3.3: Gemessene Wärmekapazitätsdifferenz zweier Kupferproben der Massen 6.66 mg und 8.74 mg (Dreiecke). Ebenfalls eingezeichnet ist der von Martin angegebene Verlauf [9].

Zur thermischen Kontaktierung wurde auf die Grundfläche jedes Zylinders eine dünne Schicht Wärmeleitfett aufgetragen.⁴ Durch eine weitere Wägung wurden die Massen der Fettanteile bestimmt.

$$\begin{aligned} \text{Fettanteil A} &= (0.018 \pm 0.011) \text{ mg} \\ \text{Fettanteil B} &= (0.038 \pm 0.026) \text{ mg} . \end{aligned}$$

Da der jeweilige Fettanteil mit dem Kupferzylinder gemeinsam gewogen werden mußte, ist der relative Fehler der Fettwägung sehr groß. Deshalb sollte der Fettanteil immer möglichst gering sein.

Nach Abschluß der Vorbereitungen wurde die Meßzelle beladen. Die leichtere Probe wurde als Referenz auf den linken Probenträger gelegt. Die Eichmessung wurde im Temperaturbereich von 12 K bis 280 K, mit einer Heizrate von 5.5 mK/s durchgeführt.

Das Ergebnis ist in Bild 3.3 zusammen mit Werten aus der Literatur abgebildet [9]. Damit die Literaturwerte (durchgezogene Linie) besser sichtbar sind, ist nur jeder fünfzigste Meßpunkt eingezeichnet. Die in Bild 3.3 dargestellte Meßkurve stellt die Wärmekapazitätsdifferenz dar, die einer Masse von 2.086 mg Kupfer

⁴Apiezon N

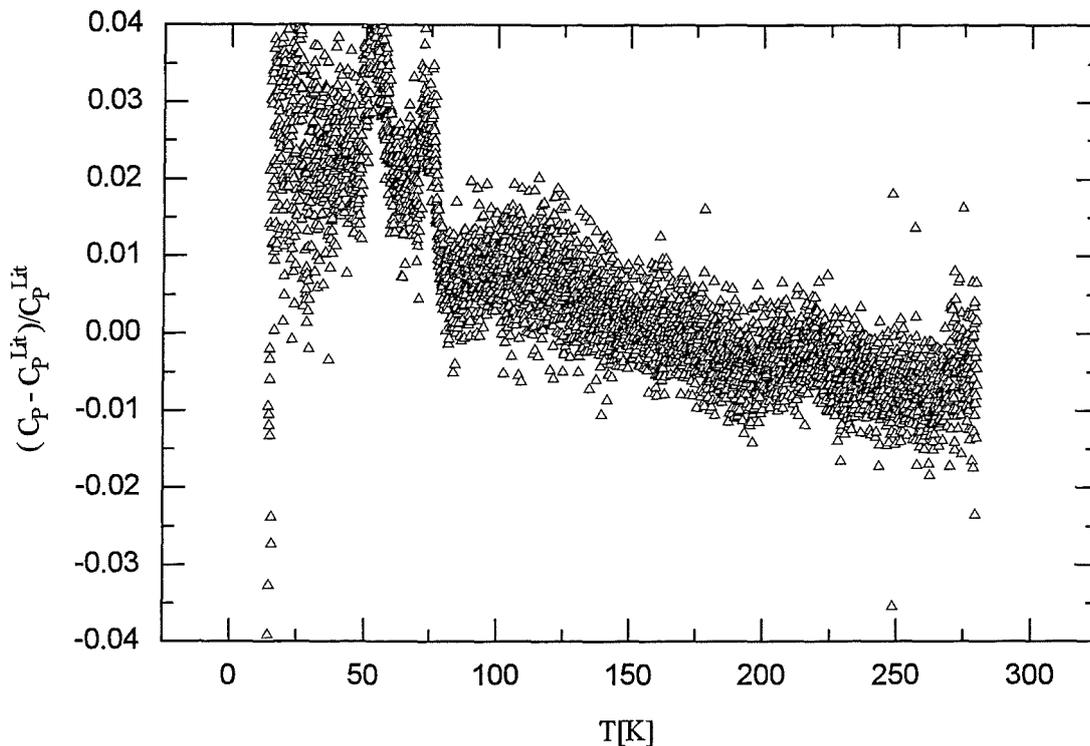


Bild 3.4: Kupfer-Eichmessung: aufgetragen ist die normierte Abweichung der gemessenen Differenz der Wärmekapazitäten von der aus Literaturangaben berechneten [9]. Die Differenz der Wärmekapazitäten entspricht einer Kupferprobe von ca. 2 mg Masse. (vgl. Bild 3.3)

entspricht. Fettanteil und Addenda wurden subtrahiert. Die Wärmekapazität des rechten Probenträgers plus Probe beträgt bei 100 K etwa 4.9 mJ/K, was etwa zehn mal größer ist, als die Wärmekapazitätsdifferenz.

Bild 3.4 zeigt die normierte Abweichung vom Literaturwert, die oberhalb von 30 K immer kleiner als 4% ist. Unterhalb von 20 K treten größere Abweichungen auf, die wahrscheinlich durch Einregelvorgänge verursacht werden.

Das Ergebnis der Kupfer-Eichmessung ist zufriedenstellend. Bei den folgenden Messungen an C_{60} -Einkristallen war vor allem der Temperaturbereich von 60 K bis 120 K von Interesse. In diesem Bereich ist der Fehler kleiner als 3%.

3.3 Messungen an einkristallinem C_{60}

An einem Einkristall der Masse 8.9 mg wurde die Wärmekapazität im Temperaturbereich von 12 K bis 300 K gemessen [10]. Die Referenzprobe aus hochreinem Kupfer⁵ hatte eine Masse von 5.35 mg. Es wurde darauf geachtet, daß die Wärme-

⁵Reinheit größer 99.999%

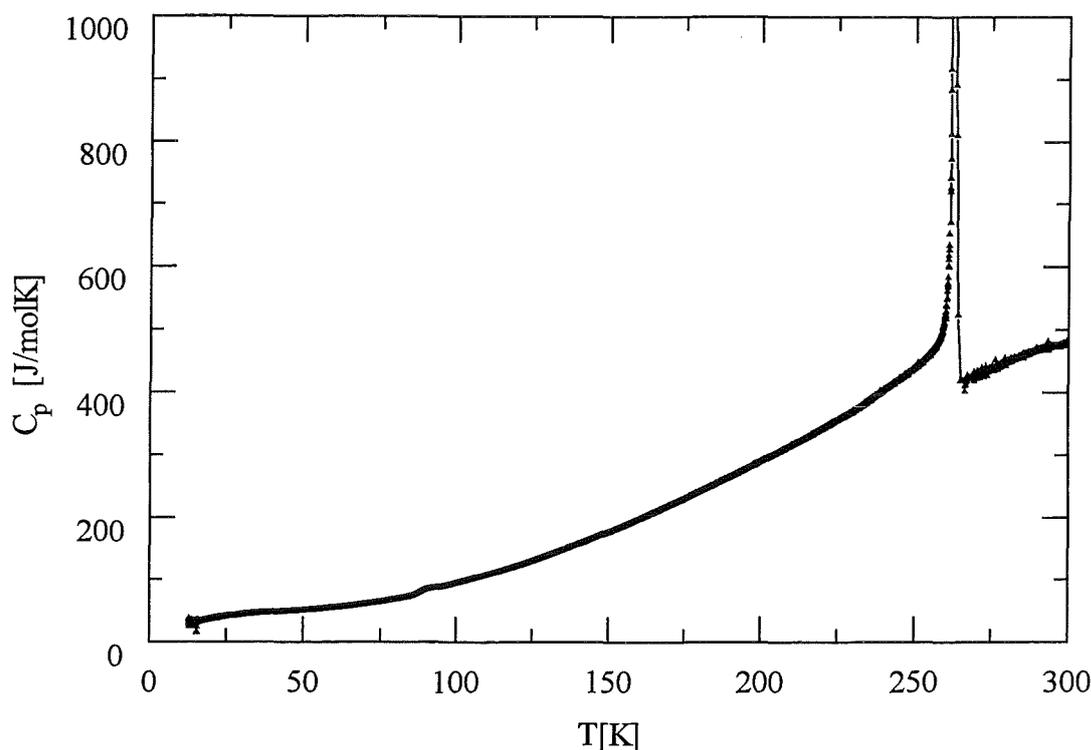


Bild 3.5: Molare Wärmekapazität von einkristallinem C_{60} . Bei 260 K findet ein Phasenübergang von der einfach kubischen Tieftemperaturphase in die kubisch flächenzentrierte Hochtemperaturphase statt. Bei etwa 90 K durchläuft die Probe einen Glasübergang, der durch Einfrieren von Orientierungsfreiheitsgraden entsteht.

kapazitäten von Probe und Referenz bei 90 K übereinstimmen.

Bild 3.5 zeigt die molare Wärmekapazität⁶ des C_{60} -Einkristalls. Die Messung wurde mit einer Heizrate von 5.5 mK/s durchgeführt. Die stark ausgeprägte Wärmekapazitätsanomalie bei 260 K wird von einem strukturellen Phasenübergang induziert. Die Stufe bei etwa 90 K entspricht einem Glasübergang der durch "Einfrieren von Orientierungsfreiheitsgraden" entsteht.

Der Glasübergang wurde in weiteren Messungen untersucht. Um Fehler bei der Fett- und Referenzprobenwägung auszuschließen, wurden mit aufgelegter Referenzprobe und aufgetragenem Wärmeleitfett zwei Leermessungen mit Heizraten von 5.5 mK/s und 10 mK/s durchgeführt. Die Wärmekapazität von Fett und Referenzprobe mußte somit nicht mehr aus deren Massen berechnet werden.

Dilatometrische Messungen von Grube haben gezeigt, daß C_{60} -Einkristalle, bezüglich Heliumgas, bei Raumtemperatur ein großes Absorptionsvermögen besitzen, das jedoch mit fallender Temperatur abnimmt [11]. Unterhalb von 150 K konnte bei einem Heliumdruck von 1.5 kbar und einer Wartezeit von 1.5 Stunden kein Eindringen von Heliumatomen in den Kristall beobachtet werden.

⁶ein Mol C_{60} entsprechen 60 Mol Kohlenstoff

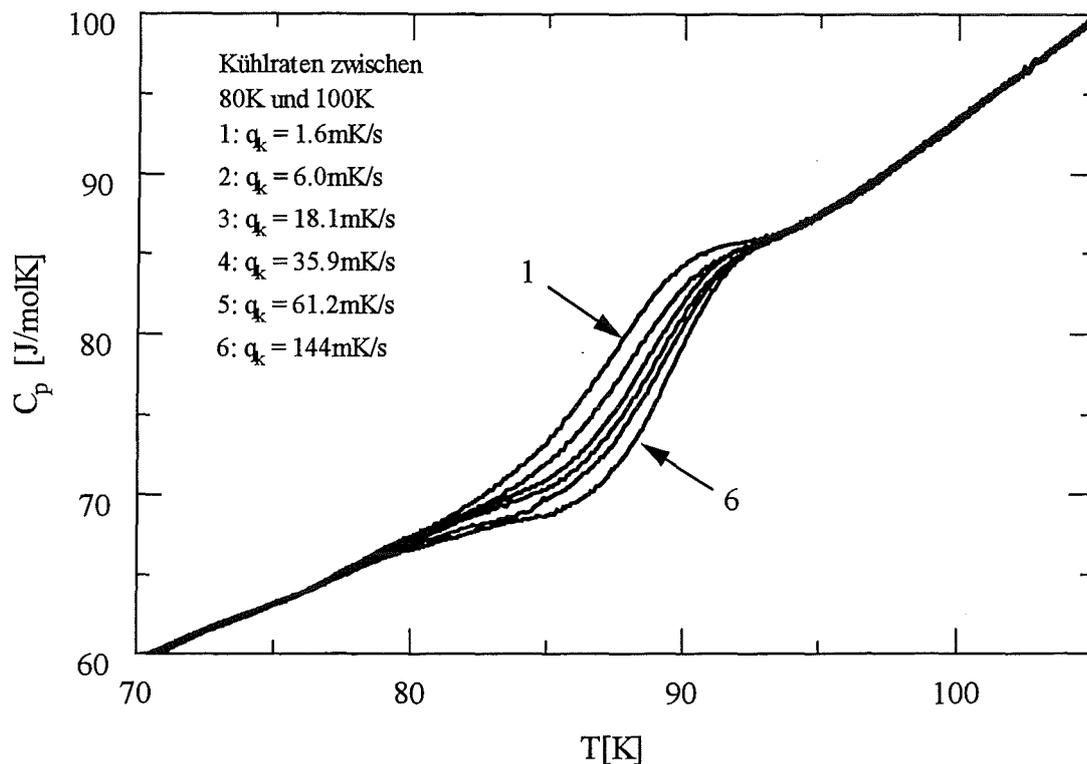
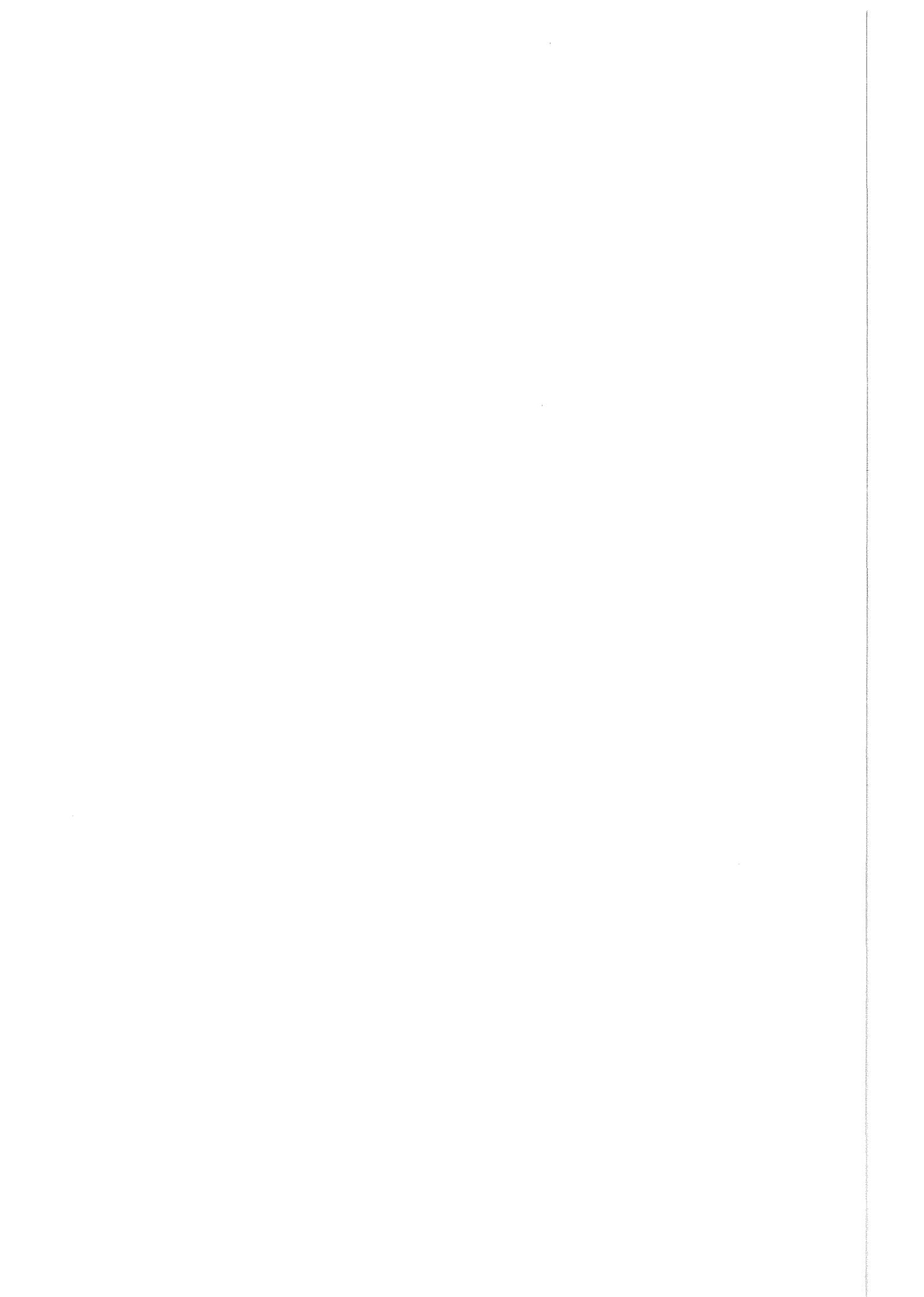


Bild 3.6: Wärmekapazität im Bereich des Glasübergangs für verschiedene Kühlraten. Die Messungen wurden mit einer Heizrate von 5.5 mK/s durchgeführt.

Wegen dieser Ergebnisse darf zum Abkühlen oberhalb von 150 K kein Helium-Austauschgas verwendet werden. Der C_{60} -Einkristall wurde deshalb im Vakuum (10^{-5} mbar) langsam von Raumtemperatur auf etwa 90 K abgekühlt. Erst bei dieser Temperatur wurde erstmals Heliumgas in den Meßeinsatz eingefüllt, um auf 12 K abzukühlen.

Alle weiteren Messungen wurden im Temperaturbereich zwischen 12 K und 150 K durchgeführt. Über den gesamten Zeitraum der Messungen wurde der C_{60} -Einkristall niemals über 150 K aufgewärmt. Die Abkühlphasen wurden bei 140 K , durch kontrolliertes Einfüllen von Heliumgas eingeleitet. Die Kühlraten lagen im Bereich zwischen 1.6 mK/s und 140 mK/s .

Bild 3.6 zeigt exemplarisch die Wärmekapazität im Bereich des Glasübergangs für mehrere Kühlraten. Die Messungen wurden bei einer Heizrate von 5.5 mK/s durchgeführt.



Kapitel 4

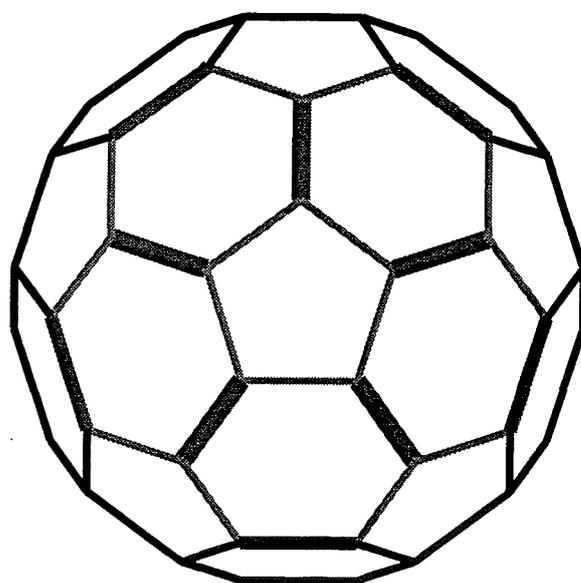
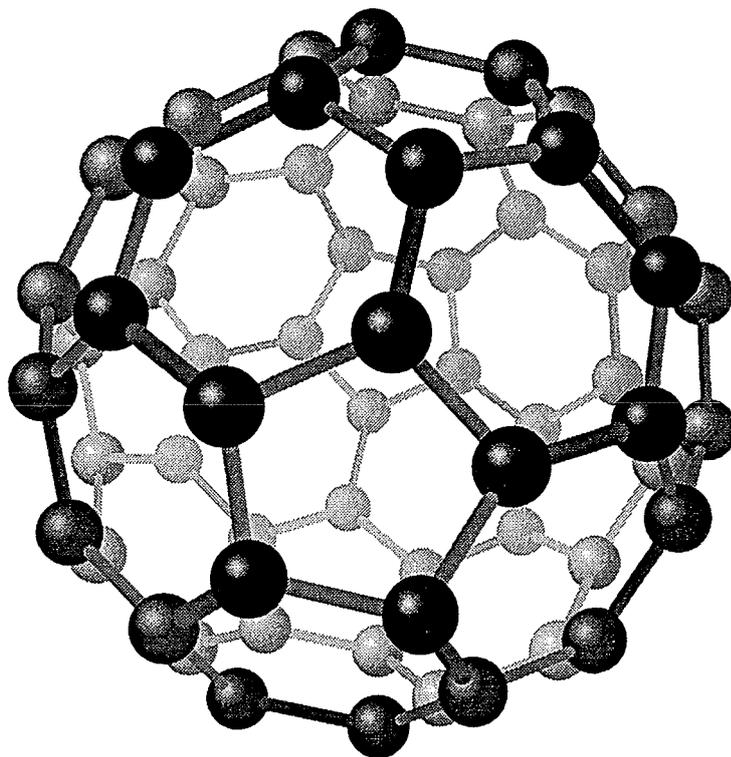
Gitterbeitrag zur Wärmekapazität

4.1 Vorbemerkungen

Das Molekül C_{60} gehört zur Gruppe der Fullerene. Der Sammelbegriff Fullerene bezeichnet Modifikationen des Kohlenstoffs mit käfigartiger Struktur. C_{60} besitzt annähernd die Gestalt eines perfekten Ikosaeders. Dieser besteht aus zwölf Fünfecken und 20 Sechsecken mit gleichen Kantenlängen. Im Gegensatz dazu gibt es bei C_{60} zwei unterschiedliche Bindungslängen. Ursache dafür ist die Diskrepanz zwischen der Valenz eines Kohlenstoffatoms (4) und der Anzahl seiner nächsten Nachbarn (3) im Netzwerk des C_{60} . Das Überschusselektron führt ähnlich wie bei Benzol zur Ausbildung einer "Doppelbindung". Im Unterschied zum Benzolring, bei dem die drei "Doppelbindungen" über den Ringumfang fluktuieren, weshalb alle sechs Bindungsabstände gleich lang sind, sind die "Doppelbindungen" bei C_{60} lokalisiert. Es bilden sich deshalb die schon oben erwähnten unterschiedlichen Bindungslängen aus. Erwähnenswert ist auch, daß die Bindungen bei C_{60} nicht reine Doppel- bzw. Einfachbindungen sind, sondern Mischformen. Es hat sich deshalb ein anderer Sprachgebrauch durchgesetzt. Man spricht von 6:6-Bindungen und 5:6-Bindungen (siehe Bild 4.1).

Jedes Sechseck ist aus drei 6:6-Bindungen (Bindungslänge $\approx 1.40 \text{ \AA}$) und drei 5:6-Bindungen (Bindungslänge $\approx 1.45 \text{ \AA}$) aufgebaut, jedes Fünfeck aus fünf 6:6-Bindungen. Wegen der unterschiedlichen Bindungslängen besitzt das C_{60} -Molekül nicht die Struktur eines perfekten Ikosaeders und wird deshalb oft als verstümmeltes Ikosaeder bezeichnet. Die "Verstümmelung" ist allerdings so regelmäßig, daß alle 60 Atompositionen im Molekül äquivalent sind. Dies konnte durch NMR-Messungen gezeigt werden [12, 13]. C_{60} besitzt deshalb die größtmögliche Punktgruppensymmetrie, die des perfekten Ikosaeders.

Kondensieren die C_{60} -Moleküle zu einem Festkörper, so besitzt dieser bei Raumtemperatur ein kubisch flächenzentriertes Gitter, mit einer Gitterkonstan-



— 6:5-Bindung ("Einfachbindung")

— 6:6-Bindung ("Doppelbindung")

Bild 4.1: Aufbau des Fullerenes C₆₀. Die Zeichnung wurde freundlicherweise von Herrn K. Grube zur Verfügung gestellt.

ten von 14.1 \AA [14]. Die intermolekularen Bindungen haben hauptsächlich Van der Waals Charakter, weshalb zur Beschreibung eines C_{60} -Festkörpers oft ein Lennard-Jones-Potential mit zusätzlichen Korrekturtermen verwendet wird [15–18].

Wegen der hohen Punktgruppensymmetrie des C_{60} -Moleküls ist dessen Orientierung auf einem Gitterplatz nicht eindeutig bestimmt. Jedes Molekül dreht sich im periodischen Potential seiner Nachbarn.¹ Diese Bewegung ist nicht kontinuierlich, sondern sprunghaft. Bei Raumtemperatur erfolgen die Sprünge sehr häufig. Die mittlere Hüpfzeit beträgt etwa 9 ps [20]. Eine freie Rotation der C_{60} -Moleküle entspräche einer Zeit von 3 ps [20]. Wegen dieser kleinen Differenz sagt man, daß jedes C_{60} -Molekül "annähernd" frei rotiert. Wird der C_{60} -Kristall abgekühlt, durchläuft er bei etwa 260 K einen strukturellen Phasenübergang, der zuerst von Heiney und Mitarbeitern durch Messungen der Wärmekapazität nachgewiesen wurde [19]. Die annähernd freie Rotation der Moleküle friert ein, und der Festkörper geht in eine geordnete Phase mit kubischer $Pa\bar{3}$ Symmetrie über [20]. In dieser Phase kann jedes C_{60} -Molekül energetisch unterschiedliche Orientierungen einnehmen. Bevorzugt befindet es sich im Grundzustand. In dieser Orientierung sind benachbarte Moleküle so angeordnet, daß sich eine 6:6-Bindung gegenüber einem Fünfeck befindet (Pentagonorientierung). Der erste angeregte Zustand liegt zwischen 10 meV und 20 meV über dem Grundzustand [20–22]. In dieser Orientierung befindet sich eine 6:6-Bindung gegenüber einem Sechseck (Hexagonorientierung). Obwohl es wegen der Symmetrie des Moleküls weitere Energieminima gibt, werden diese Orientierungen nicht eingenommen. Es wird deshalb der Schluß gezogen, daß sie energetisch weit über dem ersten angeregten Zustand liegen müssen.

Mit fallender Temperatur nimmt die Zahl der Hexagonorientierungen zugunsten der Zahl der Pentagonorientierungen ab. Mit der Annahme, daß die beiden Orientierungen ein nicht entartetes Zweizustandssystem bilden, kann die Temperaturabhängigkeit der Besetzung verstanden werden, wenn die Energiedifferenz der beiden Niveaus eine schwache Temperaturabhängigkeit aufweist [20].

Bei C_{60} -Kristallen werden Übergänge zwischen den Niveaus des Zweizustandssystems durch eine Energiebarriere behindert, weshalb sie thermisch aktiviert werden müssen. Die Höhe der Energiebarriere liegt je nach Meßmethode zwischen 180 meV und 310 meV [23–29].

Die Wahrscheinlichkeit, daß Übergänge zwischen den Energieniveaus stattfinden wird wesentlich von der Energiebarriere beeinflusst. Mit sinkender Temperatur, d.h. mit sinkender thermischer Energie, wird die Übergangswahrscheinlichkeit kleiner. Je tiefer die Temperatur, desto länger benötigt das System, um in den Grundzustand zu gelangen.

Wegen der hohen Energiebarriere ist zu erwarten, daß bei tiefen Temperaturen

¹die Periodizität hängt von der Drehachse ab; das Molekül besitzt zweizählige, dreizählige und fünfzählige Symmetrieachsen

keine Übergänge zwischen der Hexagon- und der Pentagonorientierung stattfinden und ein "glasartiger" Zustand vorhanden sein muß [15]. Der damit verbundene Glasübergang wurde zuerst von David und Mitarbeitern beobachtet [14, 20]. Erste quantitative Untersuchungen der Kühlraten- und Heizratenabhängigkeit dieses Übergangs wurden von Gugenberger und Mitarbeitern durchgeführt [22]. Sie bestimmten die thermische Ausdehnung eines C_{60} -Einkristalls mit Hilfe von dilatometrischen Messungen.

Die Wärmekapazität molekularer Festkörper kann im allgemeinen in die Wärmekapazitäten ihrer Teilsysteme aufgespalten werden. Das ist auch bei einem Festkörper aus C_{60} -Klustern möglich. Diese Beiträge werden in den folgenden Abschnitten beschrieben.

4.2 Intermolekularer Beitrag

Zur Beschreibung der Wärmekapazität eines molekularen Festkörpers behandelt man die Gitterbausteine, die Moleküle, als starre, nicht deformierbare Objekte. Die möglichen Anregungen eines solchen Festkörpers sind kollektive translatorische Schwingungen (Phononen), kollektive Drehschwingungen (Libronen) und freie Rotationen der Moleküle. Bei C_{60} treten alle drei Anregungsarten auf. Phononen sind bei allen Temperaturen vorhanden, Libronen und freie Rotationen treten in getrennten Temperaturbereichen auf. Oberhalb von 260 K, in der fcc Phase, können die C_{60} -Moleküle als freie Rotatoren betrachtet werden, die unabhängig voneinander um drei Raumachsen rotieren können. Unterhalb von 260 K, in der kubischen $Pa\bar{3}$ Phase, rotieren die C_{60} -Moleküle nicht mehr frei, sondern führen korrelierte Drehschwingungen aus.

Im folgenden soll nur der Temperaturbereich unter 260 K betrachtet werden. Die intermolekulare molare Wärmekapazität bei konstantem Volumen C_V kann aus der Zustandsdichte $g(\nu)$ berechnet werden

$$C_V^{inter} = N_{FG} R \int_0^\infty \left(\frac{h\nu}{k_B T} \right)^2 \exp\left(\frac{h\nu}{k_B T} \right) \left(\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T} \right) - 1 \right)^{-2} g(\nu) d\nu \quad (4.1)$$

Mit der Normierung

$$\int g(\nu) d\nu = 1 \quad (4.2)$$

ist N_{FG} die Anzahl der Freiheitsgrade eines Moleküls. Bei C_{60} sind dies drei translatorische und drei rotatorische Freiheitsgrade. Die Zustandsdichte besteht dementsprechend aus zwei Termen.

$$g(\nu) = g(\nu)^{Phonon} + g(\nu)^{Libron} \quad (4.3)$$

Die zur Berechnung des Gitteranteils der Wärmekapazität verwendete Zustandsdichte ist in Bild 4.2 abgebildet. Sie wurde mittels inelastischer Neutronenstreu-

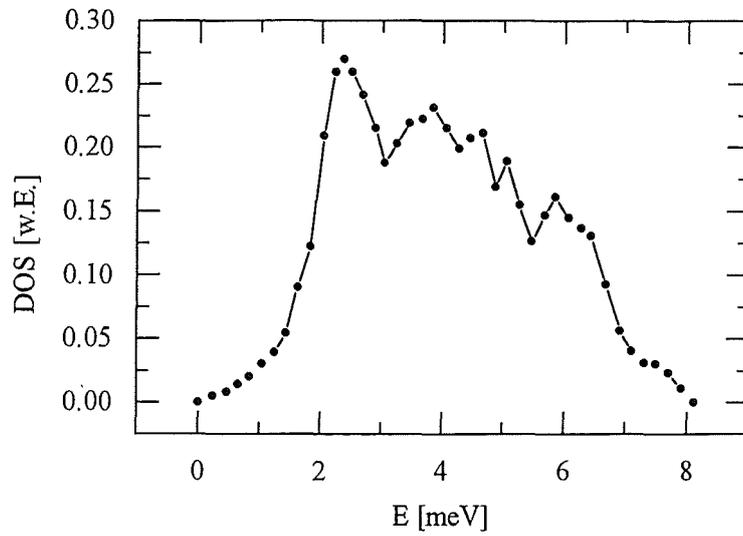


Bild 4.2: Summe der phononischen und libronischen Zustandsdichten nach [30, 31].

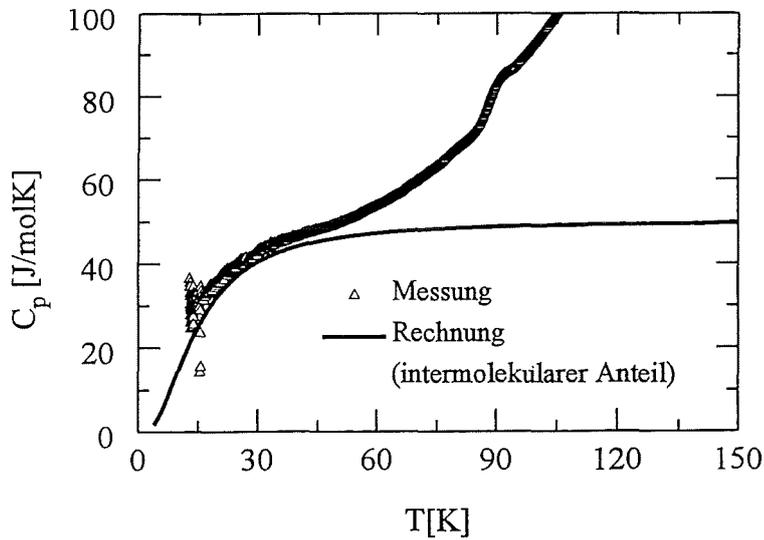


Bild 4.3: Gemessene molare Wärmekapazität und berechneter intermolekularer Beitrag zur Wärmekapazität. Die intermolekularen Moden sind sehr weich, weshalb die Wärmekapazität bei tiefen Temperaturen (<40K) schnell ansteigt.

ung gemessen [30, 31].

Bild 4.3 zeigt das Ergebnis der Berechnung, zusammen mit gemessenen C_P Werten. Man erkennt, daß der klassische Grenzwert ($C_V = 6 R$) schon bei relativ tiefen Temperaturen erreicht wird (≈ 50 K). Ursache dafür ist die schwere Masse der C_{60} -Moleküle in Verbindung mit den schwachen intermolekularen Kräften. Alle Phononen und Libronen sind deshalb schon bei tiefen Temperaturen anregbar, so daß oberhalb von 50 K nur noch Mehrfachbesetzung stattfindet.

Wegen der nicht berücksichtigten intramolekularen Anregungen weichen die gemessenen Daten ab etwa 50 K zunehmend von der berechneten Kurve ab. Auf diesen zusätzlichen Beitrag wird im nächsten Abschnitt eingegangen.

4.3 Intramolekularer Beitrag

Neben dem Gitterbeitrag zur Wärmekapazität gibt es einen zusätzlichen molekularen Beitrag, der die Anregungen einzelner C_{60} -Moleküle beschreibt. Die Bausteine eines Moleküls schwingen dabei um ihre Ruhelage, ohne den Massenschwerpunkt des Moleküls zu verschieben. Da die C_{60} -Moleküle voneinander unabhängig angeregt werden, kann die Wärmekapazität dieses Beitrags, bezogen auf ein Mol, wie folgt berechnet werden:

$$C_V^{intra} = N_A C_V^{C60}. \quad (4.4)$$

C_V^{C60} ist die Wärmekapazität eines C_{60} -Moleküls, wobei kollektive translatorische und rotatorische Freiheitsgrade nicht mehr berücksichtigt werden. Die Anzahl der zu berücksichtigenden Freiheitsgrade berechnet sich deshalb zu $3 \cdot 60 - 6 = 174$.

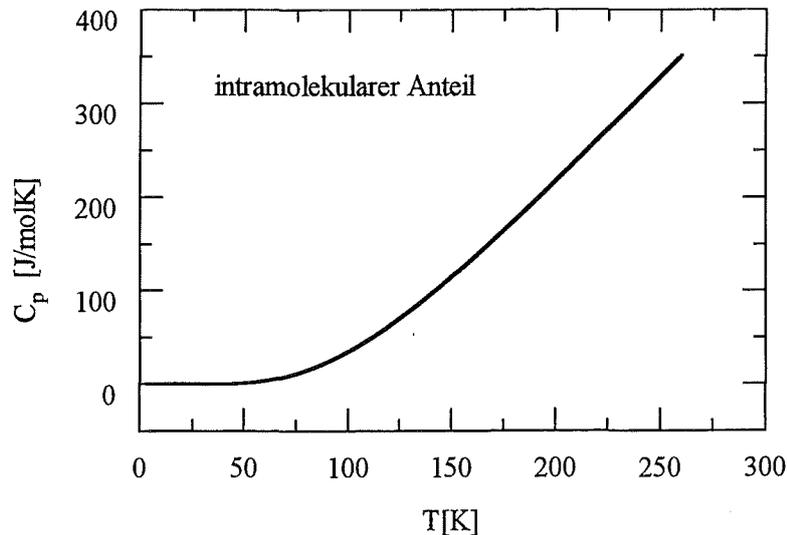


Bild 4.4: Berechneter Beitrag der intramolekularen Moden zur Wärmekapazität von C_{60} . Zur Berechnung wurden die von Jishi berechneten Schwingungsfrequenzen eines C_{60} -Moleküls verwendet [37].

Die den Freiheitsgraden eines C_{60} -Moleküls zuzuordnenden Normalschwingungen sind das Thema vieler theoretischer Veröffentlichungen [32–37]. Im Vergleich mit experimentell bestimmten Schwingungsfrequenzen [38–41] zeigen die Ergebnisse von Jishi und Mitarbeitern die geringsten Abweichungen, weshalb sie zur Berechnung verwendet werden [37].

Werden die angegebenen Entartungen n_ν berücksichtigt, folgt

$$C_V^{C_{60}} = \frac{\sum_\nu n_\nu C_V^{(\nu)}}{\sum_\nu n_\nu}. \quad (4.5)$$

$C_V^{(\nu)}$ ist die Wärmekapazität im Einsteinmodell für den ν ten Oszillator.

$$C_V^{(\nu)} = k_B \left(\frac{h\nu}{k_B T} \right)^2 \exp \left(\frac{h\nu}{k_B T} \right) \left(\exp \left(\frac{h\nu}{k_B T} \right) - 1 \right)^{-2} \quad (4.6)$$

Das Ergebnis der Rechnung ist in Bild 4.4 dargestellt. Bei Temperaturen unterhalb von 50 K sind die C_{60} -Moleküle kaum anregbar. Die starken kovalenten Bindungen innerhalb der C_{60} -Oberfläche machen die Moleküle so starr, daß relativ hohe Energien zur Anregung von Schwingungen notwendig sind. Oberhalb

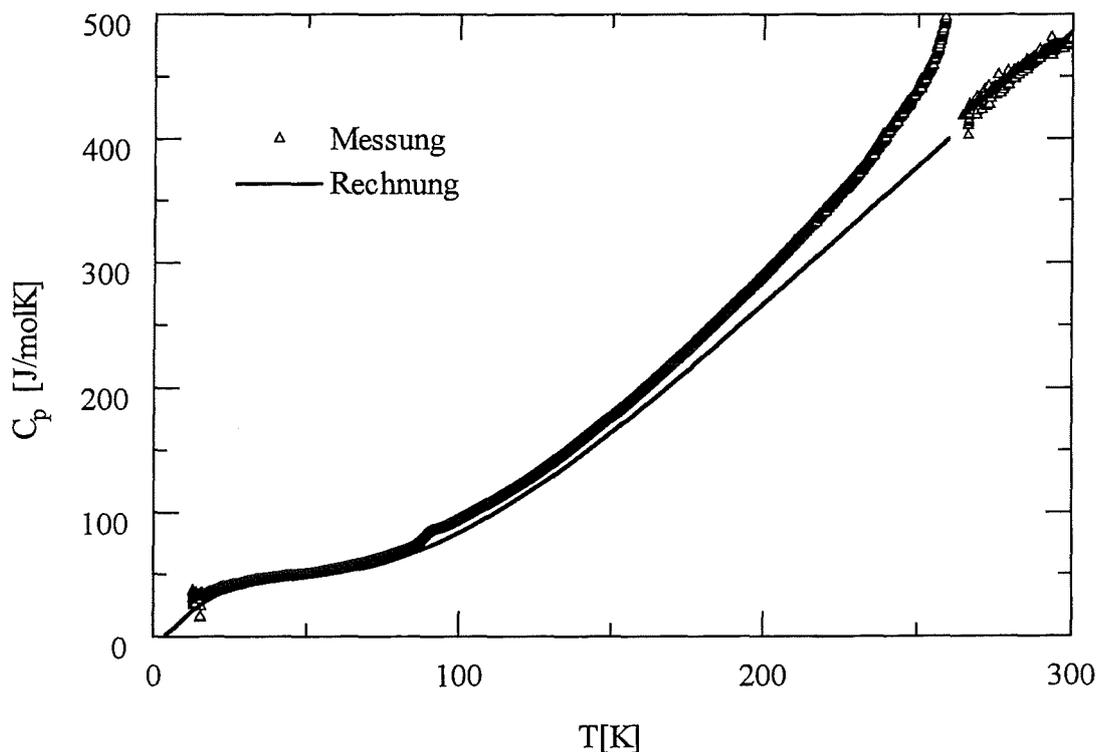


Bild 4.5: Berechnete molare Wärmekapazität (durchgezogene Linie) und gemessene Wärmekapazität (Dreiecke) von einkristallinem C_{60} . Bei der Rechnung wurden inter- und intramolekulare Beiträge berücksichtigt.

von 50 K wächst die Wahrscheinlichkeit einen Oszillator anzuregen stark an und deshalb auch die Wärmekapazität.

In Bild 4.5 ist die Summe $C_V^{inter} + C_V^{intra}$ zusammen mit $C_P^{gemessen}$ über der Temperatur aufgetragen. Mit Ausnahme der Anomalien bei 90 K und 260 K stimmen die berechneten und die gemessenen Werte gut überein. Wegen thermodynamischer Gründe darf C_P nicht kleiner als C_V sein, was in Bild 4.5 erfüllt ist.

4.4 Zusätzliche Beiträge

Die Wärmekapazität von kristallinem C_{60} wird von den in den Abschnitten 4.2 und 4.3 beschriebenen Gitterbeiträgen dominiert. Subtrahiert man diese von den gemessenen C_P Daten erkennt man zwei weitere Beiträge (siehe Bild 4.6):

- den schon zu Beginn erwähnten Orientierungsbeitrag
- einen zusätzlichen linearen Term

Der Orientierungsbeitrag friert beim Glasübergang, der hier bei etwa 87 K liegt, aus und liefert bei tiefen Temperaturen keinen Beitrag zur Wärmekapazität. Der lineare Term muß deshalb eine andere Ursache haben, was im folgenden diskutiert werden soll.

Bei der Berechnung der Kurve in Bild 4.6 wurden C_P und C_V Daten verwendet.

$$C_{Bild4.6} = C_P^{gemessen} - C_V^{intra} - C_V^{inter} \quad (4.7)$$

Für die Differenz von C_P und C_V gilt

$$C_P - C_V = TV_{mol} \frac{\alpha^2}{\kappa_T}. \quad (4.8)$$

V_{mol} ist das molare Volumen, α der thermische Ausdehnungskoeffizient und κ_T die isotherme Kompressibilität. Aus beiden Gleichungen erhält man

$$C_{Bild4.6} = C_V^{gemessen} - C_V^{intra} - C_V^{inter} + TV_{mol} \frac{\alpha^2}{\kappa_T} \quad (4.9)$$

Unterhalb des Glasübergangs, im Temperaturbereich zwischen 40 K und 70 K, hängen V_{mol} , α und κ_T nur unwesentlich von der Temperatur ab. Der letzte Term in Gleichung 4.9 liefert deshalb in diesem Temperaturbereich einen linearen Beitrag zur Wärmekapazität, dessen Größe abgeschätzt werden soll. Mit der Gitterkonstanten von C_{60} [20] berechnet man $V_{mol} = 4.16 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{mol}$. Der thermische Ausdehnungskoeffizient wird von Gugenberger [22] zu $\alpha = 4 \cdot 10^{-5} / \text{K}$ angegeben [22]. Mit Druckexperimenten wurde der Kompressionsmodul von C_{60} bestimmt [42]. Daraus folgt $\kappa_T = 6.8 \cdot 10^{-11} / \text{Pa}$. Mit diesen Werten kann die

Steigung des linearen Terms zu 9.8 mJ/molK^2 berechnet werden, was etwa 30% der gemessenen Steigung ist. Die thermodynamisch bedingte Differenz zwischen C_P und C_V kann somit den linearen Term nur zum Teil erklären.

Beyermann und Mitarbeiter haben die Wärmekapazität von C_{60} zwischen 1.4 K und 20 K untersucht und fanden ebenfalls einen linearen Beitrag [43]. Die von ihnen gemessene Steigung betrug 45 mJ/molK^2 , was recht gut mit der in der vorliegenden Arbeit gefundenen Steigung von 32 mJ/molK^2 übereinstimmt. Nach Beyermann kann ein linearer Term in der Wärmekapazität auftreten, wenn es eine Verteilung von Zweizustand-Tunnelsystemen gibt. Die von Beyermann angegebene Tunnelsystemdichte ist 1 pro C_{60} -Molekül. Wie in einem C_{60} -Kristall eine derart große Anzahl von Tunnelsystemen entstehen soll, ist derzeit noch unklar. Das Tunneln eines C_{60} -Moleküls durch die Energiebarriere von der Pentagonorientierung in die Hexagonorientierung ($> 200 \text{ meV}$) ist wegen der großen Masse der Moleküle sehr unwahrscheinlich und scheidet als Tunnelprozeß deshalb aus.

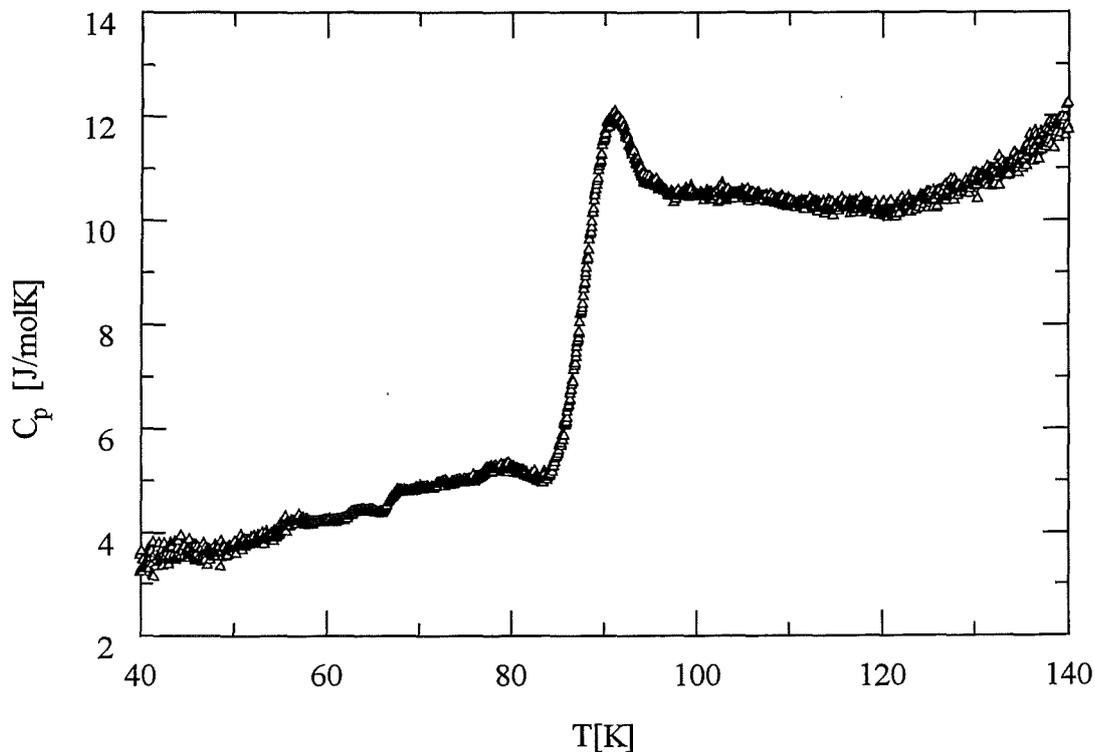
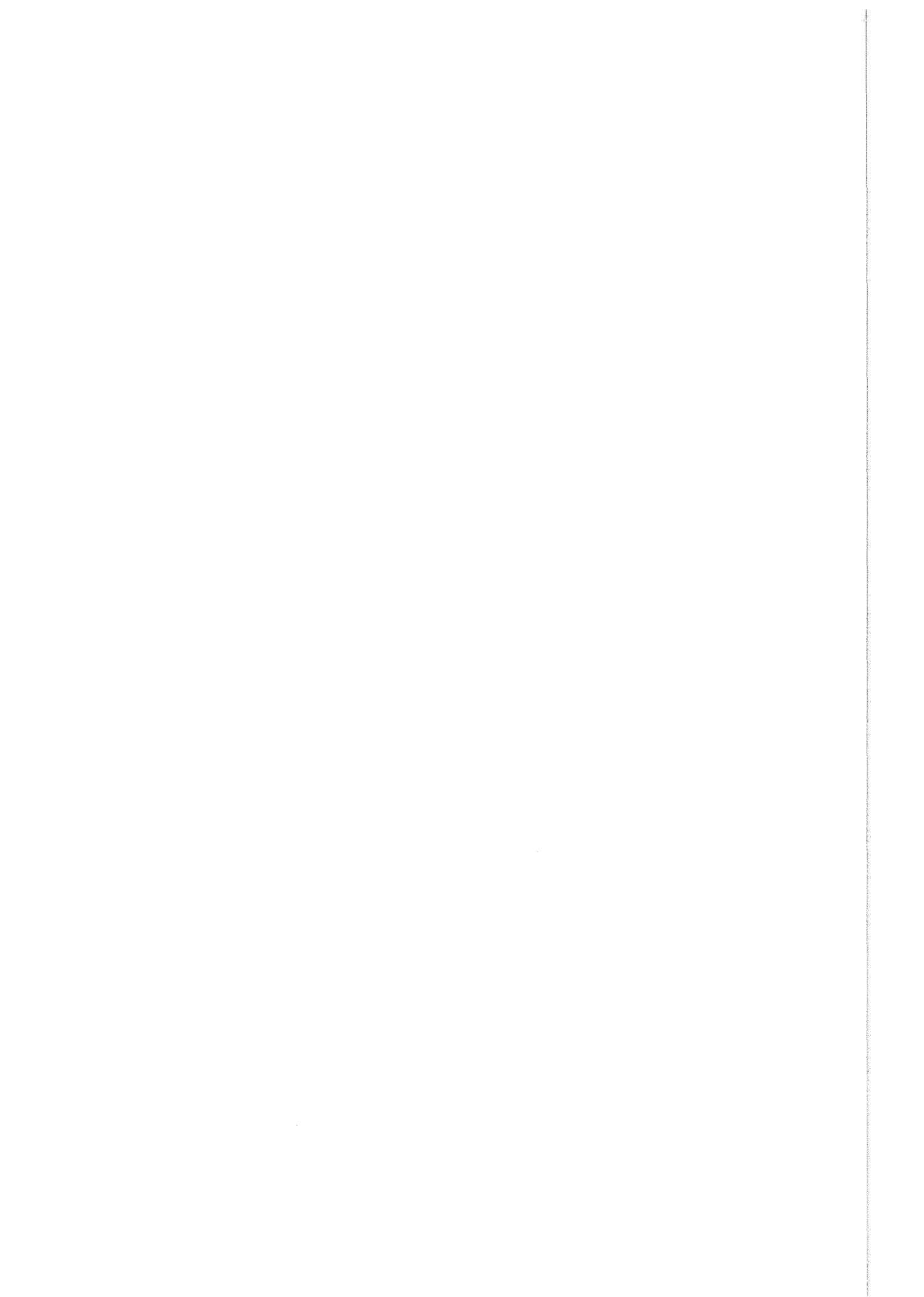


Bild 4.6: Molare Wärmekapazität von C_{60} im Bereich des Glasübergangs nach Abzug der intra- und intermolekularen Beiträge.



Kapitel 5

Orientierungsbeitrag und Glasübergang

5.1 Phänomenologisches Modell

In diesem Abschnitt wird der Glasübergang von C_{60} mit einem phänomenologischen Modell beschrieben. Aus einer Vielzahl bekannter Modelle wird das von Narayanaswamy gewählt [44], da Meingast damit die dilatometrisch bestimmte thermische Ausdehnung eines C_{60} -Einkristalls in überzeugender Weise beschreiben konnte [45]. Es basiert auf einem Modell von Tool, das im folgenden beschrieben wird.

5.1.1 Beschreibung des Modells

Nach Tool relaxiert eine Größe u (z.B. Enthalpie oder Volumen) gemäß [46]

$$\frac{du}{dt} = \frac{1}{\tau_u} (u_e(T) - u(T, t)) . \quad (5.1)$$

$u_e(T)$ ist der Gleichgewichtswert von u für $t \rightarrow \infty$ und τ_u die den Prozeß charakterisierende Relaxationszeit. Wird dem momentanen Wert von u eine fiktive Temperatur T_F zugeordnet¹ so folgt aus Gleichung 5.1

$$\frac{dT_F}{dt} = \frac{1}{\tau_u} (T - T_F) . \quad (5.2)$$

u und T_F relaxieren demnach in analoger Weise.

Ein Schwachpunkt der Tool'schen Theorie wurde von Narayanaswamy beseitigt, der eine Verteilung von Relaxationszeiten betrachtete. Damit erhielt er für die fiktive Temperatur [47]

$$T_F = T - \int_0^\zeta M_u(\zeta - \zeta') \frac{dT}{d\zeta'} d\zeta' . \quad (5.3)$$

¹zur Definition der fiktiven Temperatur siehe Bild 5.1

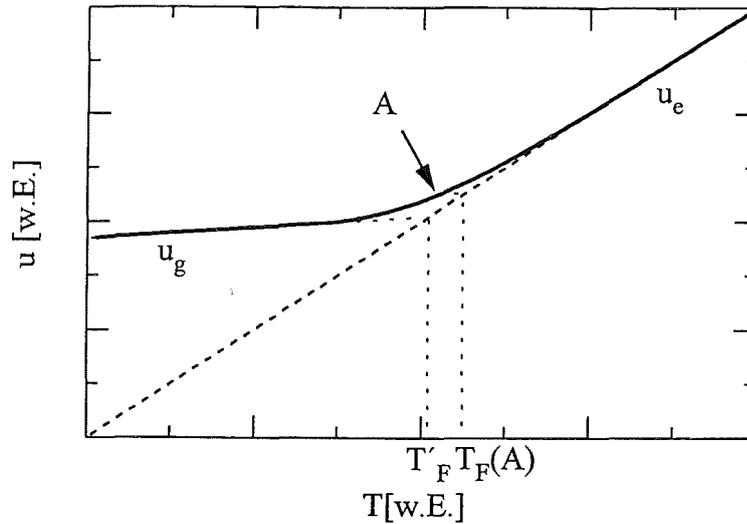


Bild 5.1: Definition der fiktiven Temperatur nach Tool [46]. Bei tiefen Temperaturen kann u das Gleichgewicht (u_e gestrichelte Linie) während der Meßdauer nicht mehr erreichen. T'_F ist die "begrenzende fiktive Temperatur".

ζ ist die reduzierte Zeit (τ_r ist ein Referenzwert von τ_u bei einer festen Temperatur)

$$\zeta = \frac{1}{\tau_r} \int_0^t \frac{dt'}{\tau_u} \quad (5.4)$$

und M_u die Relaxationsfunktion. Sie muß folgender Bedingung genügen.

$$M_u = \frac{u(t, T) - u(\infty, T)}{u(0, T) - u(\infty, T)} \quad (5.5)$$

Für die Relaxationszeit machte Narayanaswamy folgenden Ansatz:

$$\tau_u = \tau_o \exp \left(\frac{x E_A}{k_B T} + \frac{(1-x) E_A}{k_B T_F} \right) \quad (5.6)$$

Er griff dabei den Gedanken Tools auf, daß die Relaxationszeit von der Struktur abhängen kann [46]. Die Strukturabhängigkeit fließt in Gleichung 5.6 über die fiktive Temperatur und den Parameter x ($0 < x \leq 1$) ein. Dieser beschreibt die Nichtlinearität der Relaxation. Für $x = 1$ erhält man lineares Verhalten, die Relaxationszeit hängt nicht von der Struktur ab. Für $x \rightarrow 0$ erhält man extrem nichtlineares Verhalten, die Relaxationszeit hängt von der Struktur, nicht aber von der Temperatur ab. Die Aktivierungsenergie E_A beschreibt den Umstand, daß bei der Relaxation eine Energiebarriere dieser Höhe überwunden werden muß. Durch den Vorfaktor τ_o vor der Exponentialfunktion wird berücksichtigt, daß das System pro Zeiteinheit mit einer bestimmten Häufigkeit gegen die Energiebarriere anläuft.

Zur Beschreibung der Dynamik beim Glasübergang verwendeten DeBolt und Mitarbeiter [48] das Modell von Narayanaswamy zusammen mit der Kohlrausch-Williams-Watts Funktion (KWW). Diese lautet:

$$M(t) = \exp\left(-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta\right) \quad (5.7)$$

Sie genügt der Bedingung 5.5. Der Parameter β ($0 < \beta \leq 1$) beschreibt den nichtexponentiellen Charakter der Relaxation. Je mehr β von 1 abweicht, desto nichtexponentieller ist die Relaxation. $\beta = 1$ bedeutet, daß nur eine Relaxationszeit und eine fiktive Temperatur vorliegt. $\beta < 1$ bedeutet, daß eine Verteilung von Relaxationszeiten vorhanden ist. Die Breite dieser Verteilung nimmt mit abnehmendem β zu.

Mit Gleichung 5.7 und dem Modell von Narayanaswamy zeigten DeBolt und Mitarbeiter, daß bei kontinuierlichem Kühlen oder Heizen ($q = dT/dt$) die fiktive Temperatur in Abhängigkeit der Temperatur dargestellt werden kann.

$$T_F(T) = T_0 + \int_{T_0}^T dT' \left\{ 1 - \exp\left[-\left(\int_{T'}^T \frac{dT''}{q\tau_0}\right)^\beta\right] \right\} \quad (5.8)$$

Diese Gleichung bildet die Basis zur phänomenologischen Beschreibung des Glasübergangs in C_{60} .

5.1.2 Bestimmung der Aktivierungsenergie

Moynihan und Mitarbeiter haben gezeigt, daß bei konstanter Heizrate q_h , zwischen der begrenzenden fiktiven Temperatur² T'_F , der Kühlrate q_k und der Aktivierungsenergie E_A folgender Zusammenhang besteht [49]:

$$\frac{d \ln |q_k|}{d(1/T'_F)} = -\frac{E_A}{k_B} \quad (5.9)$$

Diese Gleichung gilt unter der Voraussetzung, daß die Relaxation durch ein temperaturunabhängiges Spektrum von Relaxationszeiten beschrieben wird. Sie ist deshalb auf Relaxationen vom KWW Typ (Gleichung 5.7) anwendbar. Moynihan und Mitarbeiter haben eine Methode entwickelt, die begrenzende fiktive Temperatur aus Messungen bei konstanter Heizrate q_h zu bestimmen. Ausgangspunkt ist die Definitionsgleichung der fiktiven Temperatur³.

$$\frac{dT_F}{dT} \Big|_T = \frac{[(du/dT) - (\partial u/\partial T)_G] \Big|_T}{[(\partial u/\partial T)_E - (\partial u/\partial T)_G] \Big|_{T_F}} \quad (5.10)$$

²die begrenzende fiktive Temperatur entspricht der dem System am absoluten Temperaturnullpunkt zuzuordnenden fiktiven Temperatur (vgl. Bild 5.1)

³die hier angegebene Definition stimmt mit der von Tool verwendeten (Bild 5.1) überein

Bei Wärmekapazitätsmessungen ist u die Enthalpie. Es folgt

$$\int_{T^*}^{T'_F} (C_{PE} - C_{PG}) dT_F = \int_{T^*}^T (C_P - C_{PG}) dT . \quad (5.11)$$

C_{PG} ist die Wärmekapazität des eingefrorenen Systems und C_{PE} die im Gleichgewicht. T^* ist eine Referenztemperatur oberhalb des Glasübergangs bei der $T_F = T$ ist. Integration von Gleichung 5.11 liefert T'_F .

An C_{60} wurden zwei Meßreihen mit den Heizraten 5.5 mK/s und 10 mK/s durchgeführt. Jede Meßreihe bestand aus sechs Einzelmessungen unterschiedlicher Kühlrate. Diese lagen im Bereich von 1.5 mK/s bis 140 mK/s. Aus jeder Einzelmessung wurde durch Integration der Gleichung 5.11 die begrenzende fiktive Temperatur berechnet. Aus der Auftragung $\ln |q_k|$ über $1/T'_F$ ist die Aktivierungsenergie berechenbar (Gleichung 5.9).

Bild 5.2 zeigt das Ergebnis. Aus den Steigungen der eingezeichneten Ausgleichsgeraden erhält man durch Bilden des Mittelwertes

$$E_A = (312 \pm 10) \text{ meV} . \quad (5.12)$$

Dieses Ergebnis wird im folgenden bei den Rechnungen verwendet.

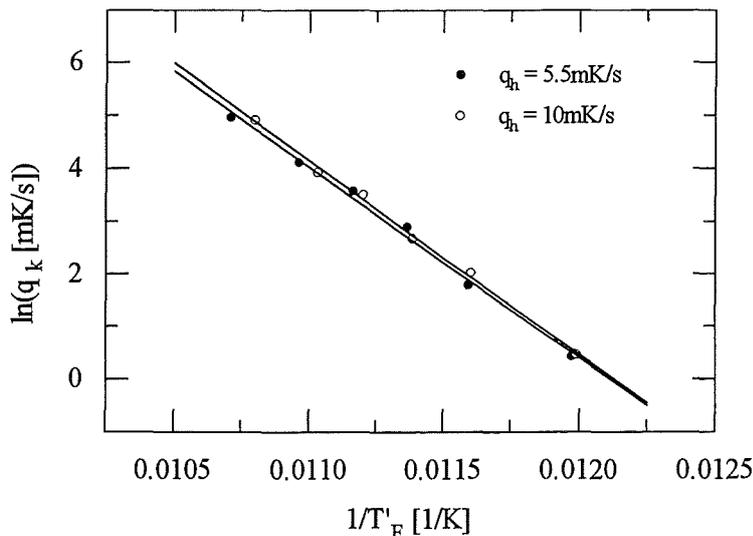


Bild 5.2: Schaubild zur Berechnung der Aktivierungsenergie E_A . Sie ist proportional zur Steigung der eingezeichneten Ausgleichsgeraden.

5.1.3 Anwendung des Modells auf C_{60}

Mit Kenntnis der im letzten Abschnitt bestimmten Aktivierungsenergie und der Methode von DeBolt kann der Temperaturverlauf der fiktiven Temperatur berechnet werden. Es wird folgendermaßen vorgegangen: unter Vorgabe eines Parametersatzes (x , β , τ_o) wird mit dem Computer eine Messung zwischen 60 K

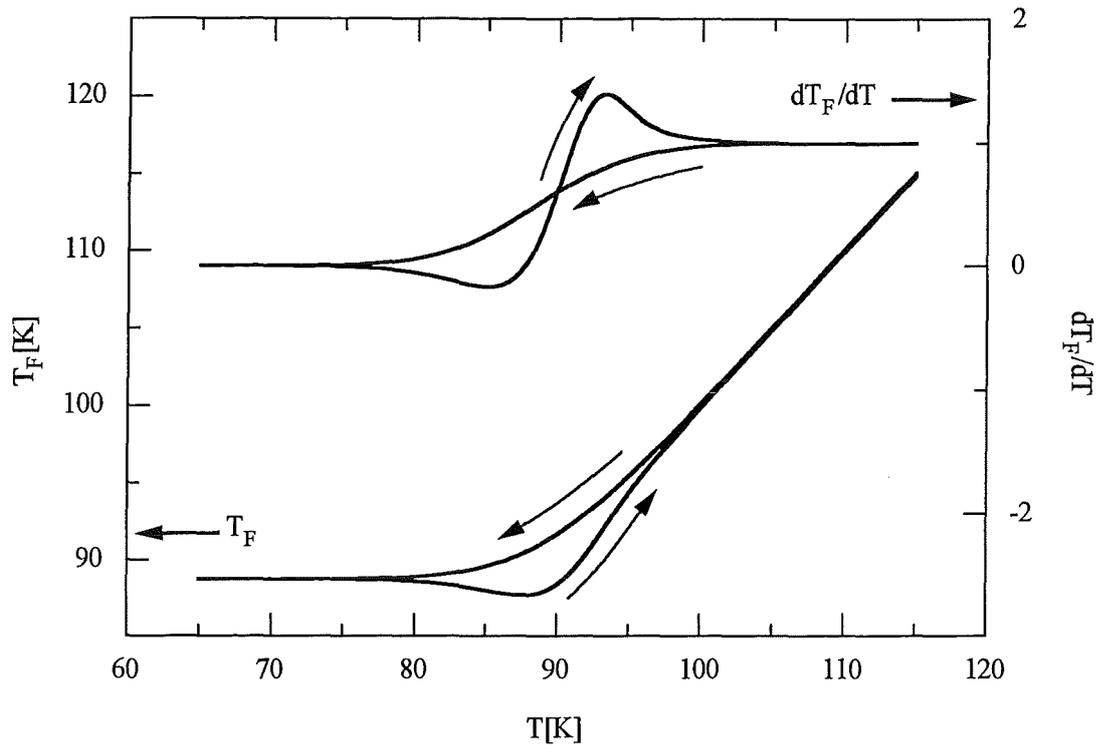


Bild 5.3: Fiktive Temperatur und Ableitung der fiktiven Temperatur. Die Kurven wurden mit dem von DeBolt angegebenen Algorithmus, für gleiche Kühl- und Heizrate berechnet. Die Glasübergangstemperatur T_G ist etwa 90 K.

und 120 K simuliert. Der Temperaturverlauf der fiktiven Temperatur wird durch numerische Integration der Gleichung 5.8 berechnet. Begonnen wird bei 120 K, von wo die Temperatur in äquidistanten Schritten (ΔT_S) verringert wird. Die Haltezeit nach jedem Schritt wird aus der Kühlrate berechnet ($t_{halt} = \Delta T_S / q_k$). Sind 60 K erreicht, wird der Vorgang umgedreht und die Aufwärmphase auf 120 K simuliert. $|\Delta T_S|$ wird beibehalten; die neue Haltezeit folgt aus der Heizrate ($t_{halt} = \Delta T_S / q_h$).

Bei den Simulationen wurde die Schrittweite so lange verkleinert, bis eine weitere Verkleinerung den Verlauf $T_F(T)$ nicht mehr änderte. Mit der so bestimmten Schrittweite von 0.5 K wurden alle Rechnungen durchgeführt. Bild 5.3 zeigt das Ergebnis solch einer Rechnung.

Ist T wesentlich kleiner als die Glasübergangstemperatur T_G , ist die fiktive Temperatur konstant. Für $T \gg T_G$ reagiert das System schnell genug, um dem vorgegebenen Temperaturverlauf zu folgen. Im Zwischenbereich ($T \approx T_G$) liegt der Glasübergang. Die Kühlkurve und die Heizkurve besitzen hier eine unterschiedliche Temperaturabhängigkeit.

Aus dem Temperaturverlauf von T_F kann die Wärmekapazität berechnet wer-

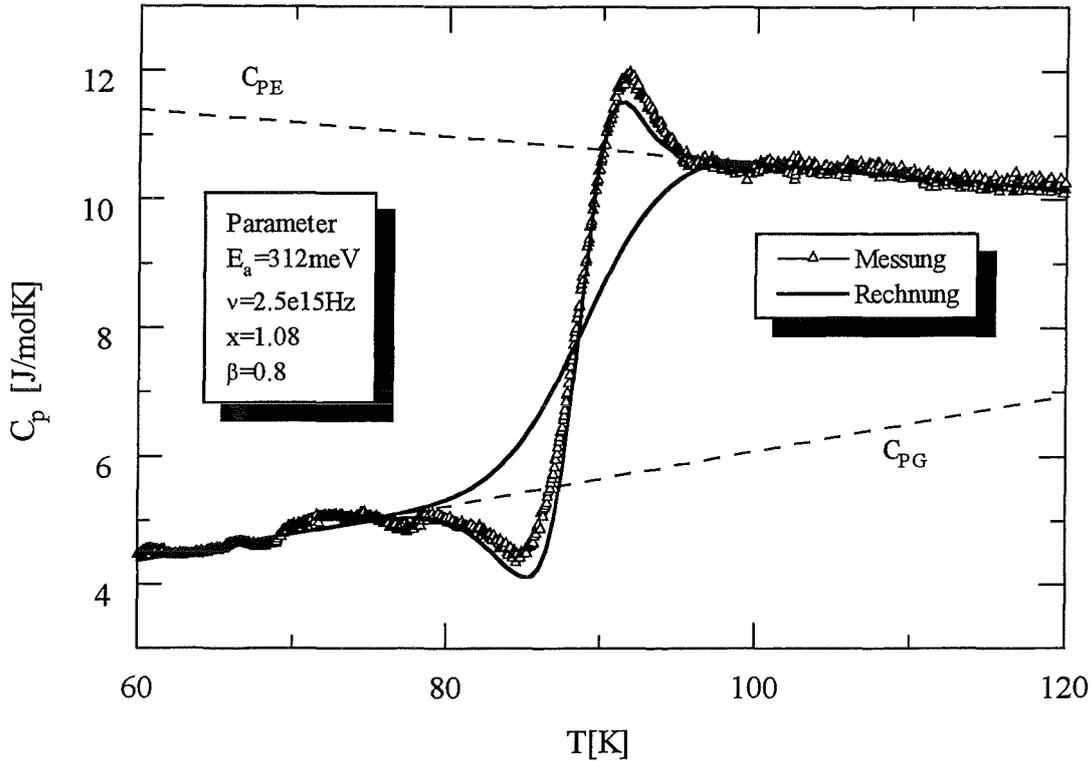


Bild 5.4: Wärmekapazität von C_{60} beim Glasübergang (Gitterbeitrag subtrahiert). Die durchgezogene Linie wurde mit dem Modell von Tool–Narayanaswamy berechnet. Dazu wurden die Wärmekapazitäten oberhalb und unterhalb des Glasübergangs C_{PE} und C_{PG} verwendet.

den. Ist u die Enthalpie, folgt aus Gleichung 5.10

$$C_P(T) = C_{PG}(T) + (C_{PE}(T_F) - C_{PG}(T_F)) \frac{dT_F}{dT} \Big|_T. \quad (5.13)$$

C_{PG} und C_{PE} werden durch Anpassen von Geraden an die Meßdaten bestimmt.

Bild 5.4 zeigt das Ergebnis solch einer Anpassung. Zur Veranschaulichung sind C_{PE} und C_{PG} eingezeichnet. Das Modell beschreibt die Meßdaten nur qualitativ. Es zeigt zwar die charakteristischen Über- und Unterschwinger, jedoch nicht deren Größe.

Eine systematische Auswertung der restlichen $C_P(T)$ -Kurven lieferte dasselbe Resultat; die Übereinstimmung zwischen den Modellrechnungen und den Meßdaten war nur qualitativ. Zusätzlich wichen die berechneten Parametersätze stark voneinander ab. x lag im Bereich zwischen 1 und 1.4, und β lag im Bereich zwischen 0.75 und 1.

Dieser Sachverhalt ist in eklatantem Widerspruch zu Ergebnissen von Meingast, der die thermische Ausdehnung eines C_{60} -Einkristalls mit dem DeBolt Modell und einem festen Parametersatz beschreiben konnte [45]. Es ist bekannt, daß fiktive Temperaturen differieren können, wenn sie aus unterschiedlichen Größen

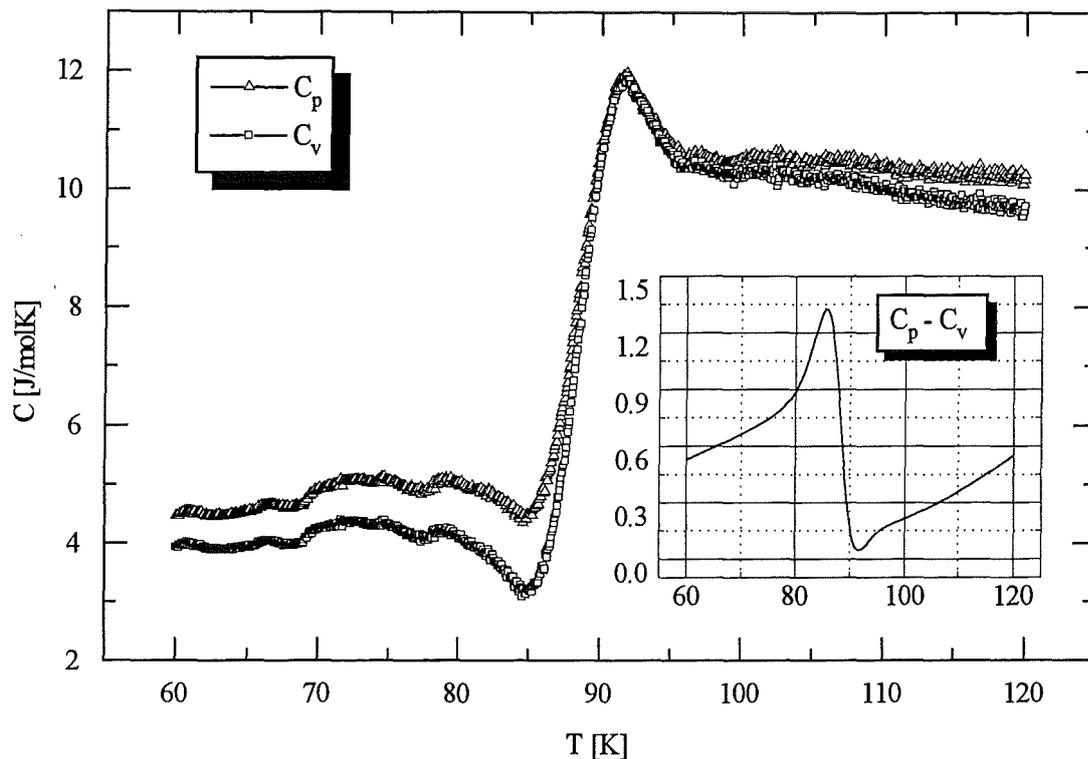


Bild 5.5: Molare Wärmekapazität bei konstantem Druck C_P (Dreiecke) und bei konstantem Volumen C_V (Quadrate). Der Gitterbeitrag wurde subtrahiert. Im Teilbild ist die Differenz der Wärmekapazitäten abgebildet.

berechnet werden (Volumen, Enthalpie) [49]. Allerdings ist eine derart große Diskrepanz außergewöhnlich.

In einer zweiten Simulationsreihe wurde die DeBolt-Methode auf die Wärmekapazität bei konstantem Volumen C_V angewendet. $C_V(T)$ mußte zuvor aus den gemessenen $C_P(T)$ Daten berechnet werden. Dazu wurde Gleichung 4.8 verwendet. Das molare Volumen ändert sich zwischen 60 K und 120 K nur um $\approx 0.2\%$ [20] und wurde deshalb als konstant angenommen ($V_{mol} \approx V_{mol}(90 \text{ K}) \approx 4.166 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{mol}$). Die isotherme Kompressibilität $\kappa_T(70 \text{ K}) = 6.8 \cdot 10^{-11} \text{ Pa}$ wurde einer Veröffentlichung von Ludwig und Mitarbeitern entnommen [42]. Wie V_{mol} ist auch κ_T nur schwach temperaturabhängig und wird deshalb nicht variiert. Die thermische Ausdehnung wurde aus den Messungen von Meingast [45] und den von ihm angegebenen Parametern (E_A, τ_o, x, β) mit der Methode von DeBolt berechnet⁴. Der korrigierte Wärmekapazitätsverlauf einer der Meßkurven ist zusammen mit der berechneten Korrektur in Bild 5.5 gezeigt.

Ein Teil der C_V -Kurven ist zusammen mit den aus den Computersimulationen gewonnenen Kurven in den Bildern 5.6 und 5.7 abgebildet.

⁴hier ist zu beachten, daß für jede C_P -Meßkurve eine eigene $\alpha(T)$ Kurve berechnet werden muß, da α im Bereich des Glasübergangs stark in Abhängigkeit der Kühl- bzw. Heizrate variiert

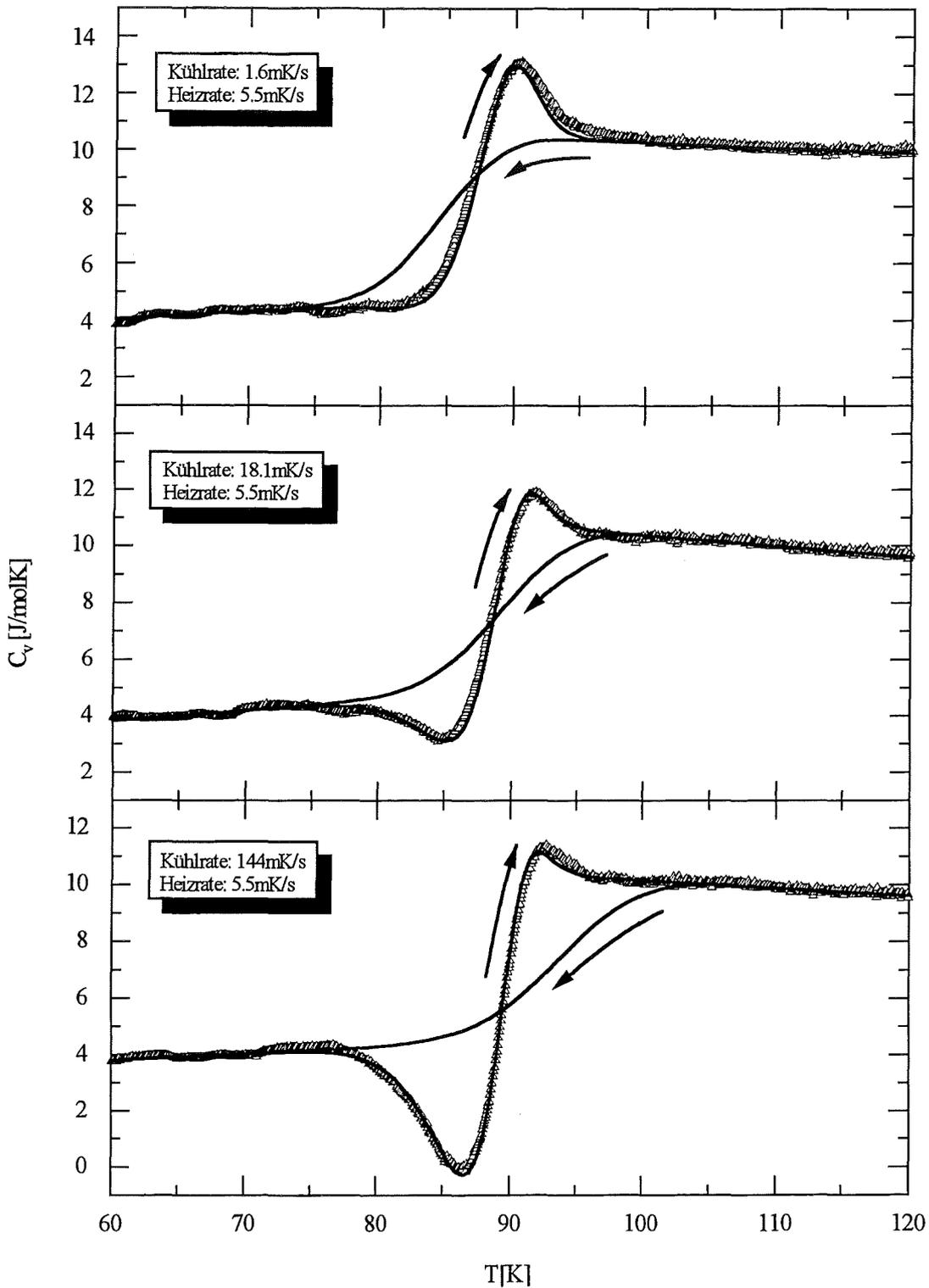


Bild 5.6: Gemessene (Dreiecke) und berechnete (Linie) Wärmekapazität beim Glasübergang (ohne Gitterbeitrag). Die Messungen wurden beim Aufwärmen mit der Heizrate 5.5 mK/s durchgeführt. Die gemessenen und die berechneten Heizkurven stimmen überein.

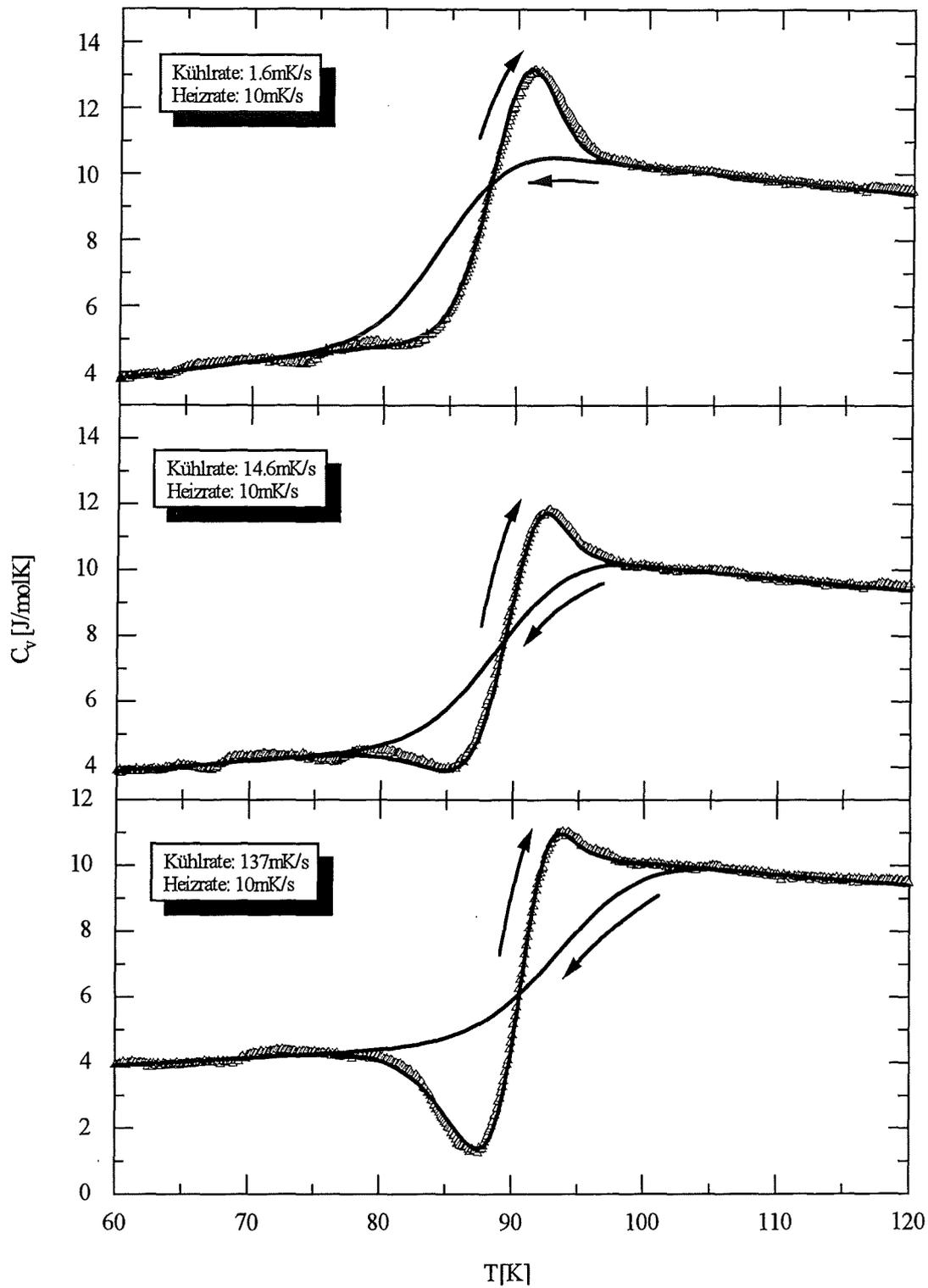


Bild 5.7: Gemessene (Dreiecke) und berechnete (Linie) Wärmekapazität beim Glasübergang (ohne Gitterbeitrag). Die Messungen wurden beim Aufwärmen mit der Heizrate 10 mK/s durchgeführt. Rechnung und Messung stimmen überein.

E_A [meV]	ν [Hz]	x	β	q_h [mK/s]	q_k [mK/s]
312	$2 \cdot 10^{15}$	1.08	0.85	5.5	1.6
312	$2 \cdot 10^{15}$	1.08	0.82	5.5	6.0
312	$2 \cdot 10^{15}$	1.08	0.85	5.5	18.1
312	$2 \cdot 10^{15}$	1.08	0.85	5.5	35.9
312	$2 \cdot 10^{15}$	1.06	0.85	5.5	61.2
312	$2 \cdot 10^{15}$	1.04	0.86	5.5	143.8
312	$2 \cdot 10^{15}$	1.08	0.80	10	1.6
312	$2 \cdot 10^{15}$	1.08	0.83	10	7.6
312	$2 \cdot 10^{15}$	1.08	0.81	10	14.6
312	$2 \cdot 10^{15}$	1.08	0.83	10	33.2
312	$2 \cdot 10^{15}$	1.08	0.83	10	50.5
312	$2 \cdot 10^{15}$	1.08	0.80	10	136.7

Tabelle 5.1: Aus dem Modell von Tool–Narayanaswamy gewonnener optimaler Parametersatz, bei den angegebenen Kühl- und Heizraten (q_k , q_h).

Im Gegensatz zu den C_P -Kurven ist die Übereinstimmung zwischen Messung und Simulationsrechnung gut. Tabelle 5.1 enthält die aus den Rechnungen gewonnenen optimalen Parameter. Die Streuung ist gering. Der Nichtlinearitätsparameter zeigt das stabilste Verhalten. Er weicht nur in zwei Fällen von seinem Wert bei den anderen Messungen ab (2% und 4%). Im Mittel gilt $x = 1.07 \pm 0.017$. β streut etwas stärker und ist heizratenabhängig. Es ergibt sich $\beta = 0.847 \pm 0.014$ für $q_h = 5.5$ mK/s und $\beta = 0.816 \pm 0.015$ für $q_h = 10$ mK/s. Vergleicht man diese Werte mit den Ergebnissen von Meingast [45] findet man eine gute Übereinstimmung ($x = 1.08$ und $\beta = 0.90$). Die Werte der verwendeten Aktivierungsenergien weichen voneinander ab, woraus voneinander abweichende exponentielle Vorfaktoren folgen. Meingast verwendete $E_A = 288$ meV und $\tau_o = 1.45 \cdot 10^{-14}$ s im Unterschied zu den hier verwendeten Werten von $E_A = 312$ meV und $\tau_o = 5 \cdot 10^{-16}$ s.

β , τ_o und E_A wurden auch von Matsuo und Suga bestimmt [27]. An einem C_{60} -Polykristall führten sie mittels eines adiabatischen Kalorimeters Relaxationsexperimente unterhalb der Glasübergangstemperatur durch. Mit der KWW Funktion und $\tau = \tau_o \exp(E_A/k_B T)$ fanden sie ($E_A = (231 \pm 10)$ meV), $\beta = 0.94 \pm 0.02$ und $\tau_o = 4 \cdot 10^{-11 \pm 1}$ s.

Die aus den unterschiedlichen Experimenten bestimmten Werte von E_A und τ_o differieren stark. Dies läßt den Schluß zu, daß das Auswerteverfahren das Ergebnis möglicherweise beeinflusst. Unterstützt wird diese Vermutung durch den Umstand, daß Meingast die Aktivierungsenergie mit einem ähnlichen Verfahren bestimmte, wie das in der vorliegenden Arbeit verwendete⁵, und beide Aktivierungsenergien ähnlich stark von dem von Matsuo angegebenen Wert nach oben

⁵Meingast verwendete zur Auswertung nicht die begrenzende fiktive Temperatur, sondern die Temperatur, bei der sich Kühl- und Heizkurve schneiden

abweichen.

Bezüglich β liefern alle drei Arbeiten ein einheitliches Bild. β liegt immer nahe bei 1, was bedeutet, daß das Relaxationszeitspektrum eine sehr geringe Breite hat. Bei strukturellen Relaxationen hingegen liegt β meist zwischen 0.6 und 0.8 [50]. Hier relaxieren in kollektiven Vorgängen Gruppen von Gitterbausteinen, weshalb ein breites Relaxationszeitspektrum zu erwarten ist. Bei C_{60} relaxieren einzelne Gitterbausteine (Drehungen eines Moleküls um eine oder mehrere Achsen), die untereinander nur schwach wechselwirken. Man erwartet deshalb ein schmales Relaxationszeitspektrum.

Aus der Größe von x kann auf die Temperaturabhängigkeit der Aktivierungsenergie geschlossen werden. Die von Narayanaswamy angegebene Relaxationszeit (Gleichung 5.6) wird zu diesem Zweck in einer geringförmig modifizierten Form wiedergegeben.

$$\tau_u = \tau_o \exp \left[\frac{E_A}{k_B T} \right] \exp \left[\frac{(1-x) E_A}{k_B} \left(\frac{1}{T_F} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (5.14)$$

Daraus lassen sich die folgenden Ungleichungen ableiten.

$$\begin{aligned} \tau_u^{x<1} &< \tau_u^{x=1} < \tau_u^{x>1} && \text{für } T_F > T \\ \tau_u^{x<1} &> \tau_u^{x=1} > \tau_u^{x>1} && \text{für } T_F < T \end{aligned} \quad (5.15)$$

Da $\tau_u^{x=1}$ nicht von T_F abhängt folgt, daß ein System mit $x > 1$ mit zunehmender fiktiver Temperatur langsamer relaxiert, was gleichbedeutend damit ist, daß die Aktivierungsenergie mit zunehmender Temperatur steigt.

Diese Schlußfolgerung ist in Übereinstimmung mit Messungen von David und Grube, die Druckexperimente an C_{60} -Proben durchführten. David fand, daß die Besetzung der energetisch günstigeren Pentagonorientierung unter Druck abnimmt [51]. Grube konnte zeigen, daß der Glasübergang druckinduziert zu höheren Temperaturen verschiebt [11]. Daraus kann geschlossen werden, daß die Höhe der Energiebarriere wächst, wenn die Anzahl der Moleküle in der Pentagonorientierung sinkt. Deren Anzahl wird aber nicht nur mit wachsendem Druck kleiner, sondern auch mit steigender Temperatur. Das bedeutet, daß die Energiebarriere mit steigender Temperatur anwächst.

5.1.4 Schlußbemerkung zur phänomenologischen Beschreibung

Im letzten Abschnitt konnte die Methode von DeBolt erfolgreich auf C_V -Daten angewendet werden, die aus C_P -Messungen, durchgeführt an einem C_{60} -Einkristall, berechnet wurden. Die zugehörigen C_P -Messungen konnten mit demselben Modell nicht beschrieben werden.

Die mittels der Modellrechnungen bestimmten Parameter x und β stimmen mit den von Meingast angegebenen Werten überein. Aus dem Wert von β kann

gefolgert werden, daß das Relaxationszeitspektrum von C_{60} -Einkristallen sehr schmal ist. Aus dem Ergebnis $x > 1$ konnte der Schluß gezogen werden, daß die Aktivierungsenergie mit der Temperatur ansteigen muß, was mit Literaturangaben übereinstimmt.

5.2 Mikroskopisches Modell

Das in den vorangegangenen Abschnitten behandelte phänomenologische Modell erweist sich in der Praxis als nützlich, wenn strukturelle Relaxationen bei Temperprozessen betrachtet werden. Bei der Entwicklung phänomenologischer Modelle wurde kein Wert darauf gelegt, die zugrundeliegenden physikalischen Abläufe zu verstehen. Die Diskussion in den letzten Abschnitten ist dafür ein gutes Beispiel. Die C_V -Daten konnten ohne physikalische Annahmen beschrieben werden. Eine Aussage über die Ursache und die Höhe des Wärmekapazitätssprungs beim Glasübergang konnte nicht gemacht werden. Das phänomenologische Modell war nur anwendbar, weil die Wärmekapazität im Gleichgewicht C_{PE} und die des eingefrorenen Systems C_{PG} bekannt waren.

5.2.1 Problemstellung bei C_{60}

In Abschnitt 4.1 wurden die Grundzüge des derzeitigen Verständnisses von C_{60} kurz zusammengefaßt. Auf eine Schwachstelle, die im folgenden erläutert werden soll, wurde nicht eingegangen.

David und Mitarbeiter konnten die Temperaturabhängigkeit der mittels Neutronenstreuung gemessenen Besetzung der Pentagonorientierung in C_{60} erklären, indem sie annahmen, daß die potentielle Energie eines Moleküls in der Hexagonorientierung größer ist als in der Pentagonorientierung [20]. Jedem C_{60} -Molekül ist deshalb ein Zweizustandssystem zuzuordnen. Der von David angegebene Niveauabstand beträgt bei 100 K etwa 12 meV und fällt zu höheren Temperaturen hin leicht ab. Das Zweizustandmodell kann die von David gemessene Besetzung allerdings nur dann erklären, wenn die Entartungen der Zustände gleich sind.

Matsuo hat aus Wärmekapazitätsmessungen an polykristallinem C_{60} für die Sprunghöhe beim Glasübergang 7 J/molK erhalten [27]. Ein derart großer Sprung der Wärmekapazität kann bei gleicher Entartung der Energieniveaus des Zweizustandsystems nicht verstanden werden. Matsuo gibt an, daß das Verhältnis der Entartungen von angeregtem Zustand zu Grundzustand 3.4 ± 1 betragen muß.

Das Ergebnis von David und das von Matsuo widersprechen sich. Mit dem von Matsuo angegebenen Entartungsverhältnis müßte die von David gemessene Besetzung der Pentagonorientierung wesentlich kleiner sein.

5.2.2 Schottkymodell mit besetzungszahlabhängiger Energieaufspaltung

Zur Beseitigung des Widerspruchs, der sich aus den Messungen von David und Matsuo ergibt, soll ein nichtentartetes Schottkysystem mit einer von der Besetzungszahl abhängigen Energieaufspaltung betrachtet werden. Der Grundzustand habe die Energie 0 der angeregte Zustand die Energie $\Delta(n)$. n ist die mittlere relative Anzahl der C_{60} -Moleküle, die sich in der Hexagonorientierung befinden. Ist m die mittlere relative Anzahl der Moleküle in der Pentagonorientierung gilt für die Entropie pro Mol

$$S = -N_A k_B \{n \ln n + m \ln m\} . \quad (5.16)$$

Wird berücksichtigt, daß ein C_{60} -Molekül nur im Grundzustand oder im angeregten Zustand sein kann, folgt

$$m + n = 1 . \quad (5.17)$$

Damit findet man

$$S = -N_A k_B \{n \ln n + (1 - n) \ln(1 - n)\} . \quad (5.18)$$

Für die mittlere relative Besetzung⁶ des angeregten Zustandes gilt

$$n(T) = \frac{\exp(-\Delta(n)/k_B T)}{1 + \exp(-\Delta(n)/k_B T)} . \quad (5.19)$$

Um die Besetzungszahl des angeregten Zustandes bei der Temperatur T zu berechnen, muß Gleichung 5.19 selbstkonsistent gelöst werden.

Mit den Gleichungen 5.18 und 5.19 kann die Entropie als Funktion der Temperatur berechnet werden. Aus der Entropie erhält man die Wärmekapazität.

$$C_V = T \left(\frac{dS}{dT} \right) |_V \quad (5.20)$$

Bild 5.8 zeigt die Auswertung der Gleichungen 5.18 bis 5.20 für verschiedene Niveauabstände. Ist Δ konstant, entspricht der Wärmekapazitätsverlauf dem eines klassischen Schottkysystem. Die Höhe der Wärmekapazitätsanomalie beträgt dann etwa 3.6 J/molK.⁷ Ein davon abweichendes Ergebnis erhält man, wenn Δ nicht konstant ist. Bild 5.8 zeigt einige Beispiele, bei denen Δ linear von der Besetzungszahl des angeregten Zustandes abhängt. Ist dieser lineare Beitrag positiv, wird die Schottkyanomalie entlang der Temperaturachse gestreckt und ihr Maximum verringert, ist er negativ wird die Schottkyanomalie gestaucht und ihr Maximum erhöht.

⁶im folgenden wird der Einfachheit halber anstelle von "mittlere relative Besetzung" der Begriff "Besetzungszahl" verwendet

⁷die Höhe der Wärmekapazitätsanomalie ist unabhängig von Δ ; der Wert 3.6 J/molK entspricht einem Schottkysystem bei dem die Entartungen des Grundzustandes und des angeregten Zustandes gleich sind

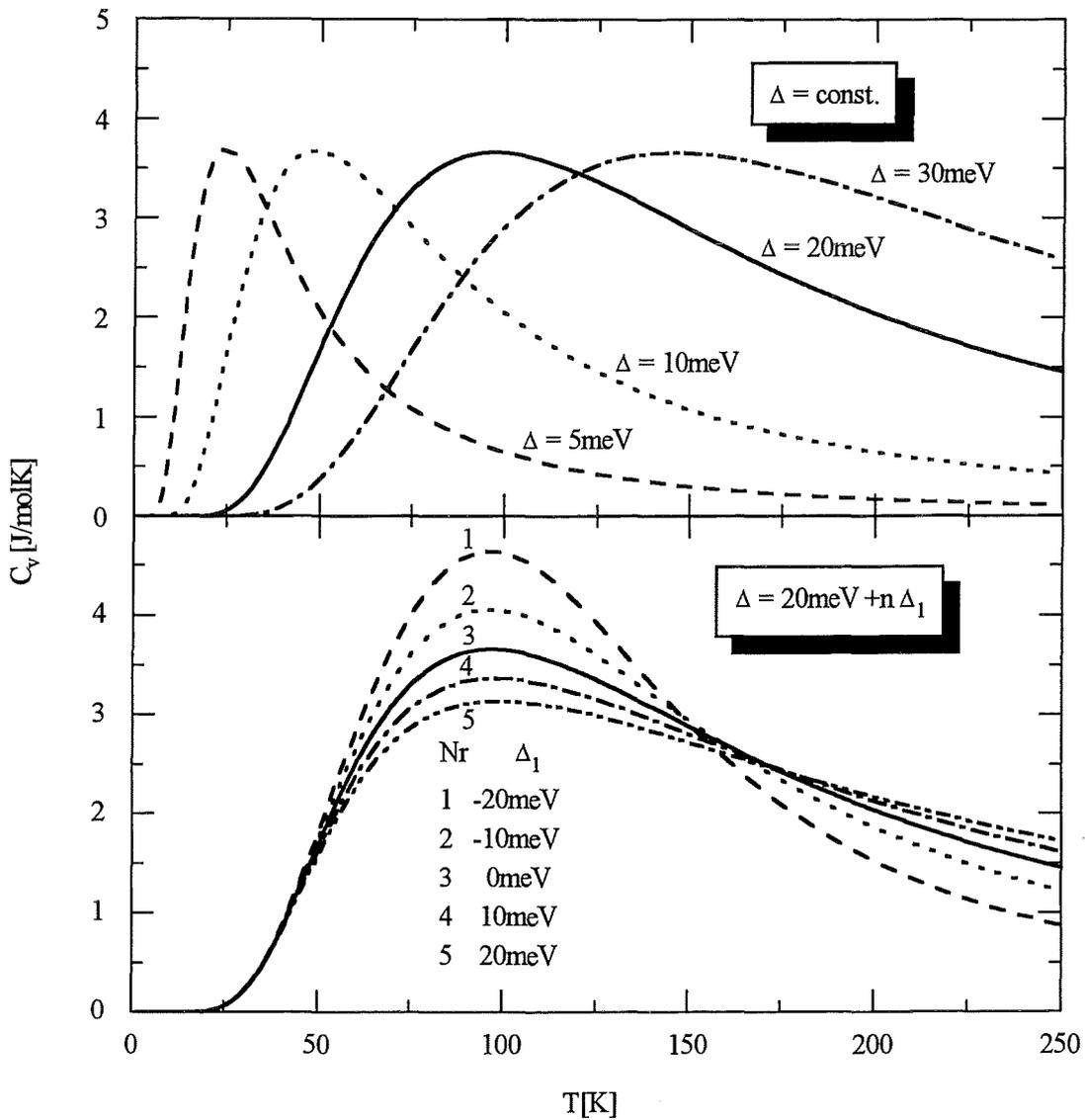


Bild 5.8: Schottkyanomalie der Wärmekapazität eines nichtentarteten Zweizustandssystems zu verschiedenen Niveauabständen Δ . Das obere Teilbild zeigt Rechnungen mit konstantem Δ . Die Höhe der Anomalie ist unabhängig von Δ . Das untere Teilbild zeigt Rechnungen, bei denen Δ linear von der Besetzungszahl n des angeregten Zustandes abhängt ($\Delta = \Delta_0 + n\Delta_1$).

5.2.3 Computersimulation der Messungen

In C_{60} sind die beiden Energieniveaus des Zweizustandsystems durch eine Energiebarriere getrennt. Die Besetzungszahl kann deshalb nur bei genügend hohen Temperaturen, wenn die Übergänge zwischen den Energieniveaus genügend schnell erfolgen, aus Gleichung 5.19 berechnet werden⁸. Bei tiefen Temperaturen müssen die Relaxationsprozesse, die das System ins thermische Gleichgewicht führen, explizit berücksichtigt werden.

Es soll nun die zeitliche Änderung der Besetzungszahl der Hexagonorientierung betrachtet werden. Das Hüpfen von der Pentagonorientierung in die Hexagonorientierung wird durch die charakteristische Hüpfzeit τ_m beschrieben, das von der Hexagonorientierung in die Pentagonorientierung von der charakteristischen Hüpfzeit τ_n . Damit folgt

$$\frac{dn}{dt} = \frac{m}{\tau_m} - \frac{n}{\tau_n} . \quad (5.21)$$

Das Hüpfen soll thermisch aktiviert werden. Für die charakteristischen Hüpfzeiten gilt dann

$$\begin{aligned} \tau_m &= \frac{1}{\nu} \exp(E_A/k_B T) \\ \tau_n &= \frac{1}{\nu} \exp((E_A - \Delta)/k_B T) . \end{aligned} \quad (5.22)$$

Hier wird berücksichtigt, daß beim Hüpfen von der Hexagonorientierung in die Pentagonorientierung eine um Δ verkleinerte Energiebarriere überwunden werden muß (siehe Bild 5.9).

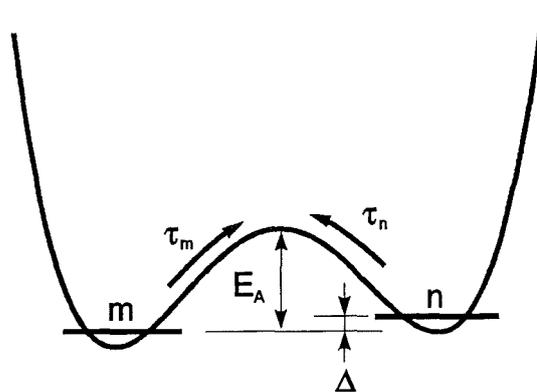


Bild 5.9: Zweizustandsystem mit Energiebarriere der Höhe E_A . Die Besetzung des Grundzustandes ist m , die des angeregten Zustandes ist n . Der Niveaubestand ist Δ . Die charakteristischen Hüpfzeiten sind τ_m und τ_n .

Der Vorfaktor vor den Exponentialfunktionen, die reziproke mittlere Librationsfrequenz eines C_{60} -Moleküls, entspricht der mittleren Anlaufzeit eines Mo-

⁸Gleichung 5.19 ist gültig, falls sich das System im thermischen Gleichgewicht befindet

leküls gegen die Energiebarriere. Aus den Gleichungen 5.17, 5.21 und 5.22 folgt

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{1}{\tau_m} \left(\frac{n - n_g}{n_g} \right). \quad (5.23)$$

n_g , der Gleichgewichtswert der Hexagonbesetzung, wird aus Gleichung 5.19 berechnet.

Zur Berechnung der Wärmekapazität als Funktion der Temperatur wird wie folgt vorgegangen. Begonnen wird bei 120K. Bei dieser Temperatur sind die Relaxationszeiten τ_m und τ_n im Vergleich zur Kühl- bzw. Heizrate so klein, daß die Besetzungszahl n mit Gleichung 5.19 berechnet werden kann. Ausgehend von der Gleichgewichtsbesetzung bei 120K wird die Temperatur in äquidistanten Schritten auf 60 K verringert. Die Schrittweite wird so klein gewählt, daß eine weitere Verringerung das Ergebnis nicht mehr beeinflusst⁹. Nach jedem Temperaturschritt ΔT_S wird dem System ein Zeitintervall Δt zur Verfügung gestellt, um ins thermische Gleichgewicht zu gelangen. Die Länge dieses Zeitintervalls wird aus der Größe der Temperaturschritte und der Kühlrate q_k berechnet.

$$\Delta t = \frac{\Delta T_S}{q_k} \quad (5.24)$$

Während der Wartezeit Δt relaxiert n gemäß Gleichung 5.23.

Nach Erreichen von 60 K wird die Aufwärmphase simuliert. ΔT_S ist nun positiv und die Kühlrate wird durch die Heizrate q_h ersetzt. Die Aufwärmphase wird bis zur Starttemperatur (120 K) simuliert. Als Ergebnis dieser Prozedur erhält man die Besetzungszahl n in Abhängigkeit der Temperatur. Aus den Gleichungen 5.18 und 5.19 kann dann $C_V(T)$ berechnet werden.

Bevor eine Simulationsrechnung durchgeführt werden kann, muß ein Parametersatz ausgewählt werden. Er besteht aus der Librationsfrequenz ν , der Aktivierungsenergie E_A und dem Niveauabstand Δ . $\nu \approx 6 \cdot 10^{11}$ Hz ist aus Literaturangaben bekannt und wird deshalb bei den Simulationsrechnungen nicht variiert [30]. Es können deshalb nur Δ und E_A angepaßt werden.

Bild 5.10 zeigt das Ergebnis von vier Rechnungen zu konstantem Niveauabstand Δ (5 meV bis 30 meV) und konstanter Aktivierungsenergie $E_A = 265$ meV. Der Vergleich der berechneten Kurven mit der eingezeichneten Meßkurve zeigt, daß mit einem konstanten Niveauabstand die Sprunghöhe beim Glasübergang (≈ 5 J/molK) nicht erreicht werden kann. Diese Diskrepanz kann beseitigt werden, wenn der Niveauabstand von der Besetzungszahl n abhängt (vgl. Bild 5.8).

$$\Delta(n) = \Delta_0 + n\Delta_1 + n^2\Delta_2 + n^3\Delta_3 + \dots \quad (5.25)$$

Die Koeffizienten Δ_i können auf einfache Weise aus den Meßkurven bestimmt werden. Oberhalb von etwa 100 K fallen alle Meßkurven zusammen. In diesem

⁹eine Schrittweite von 10 mK war klein genug

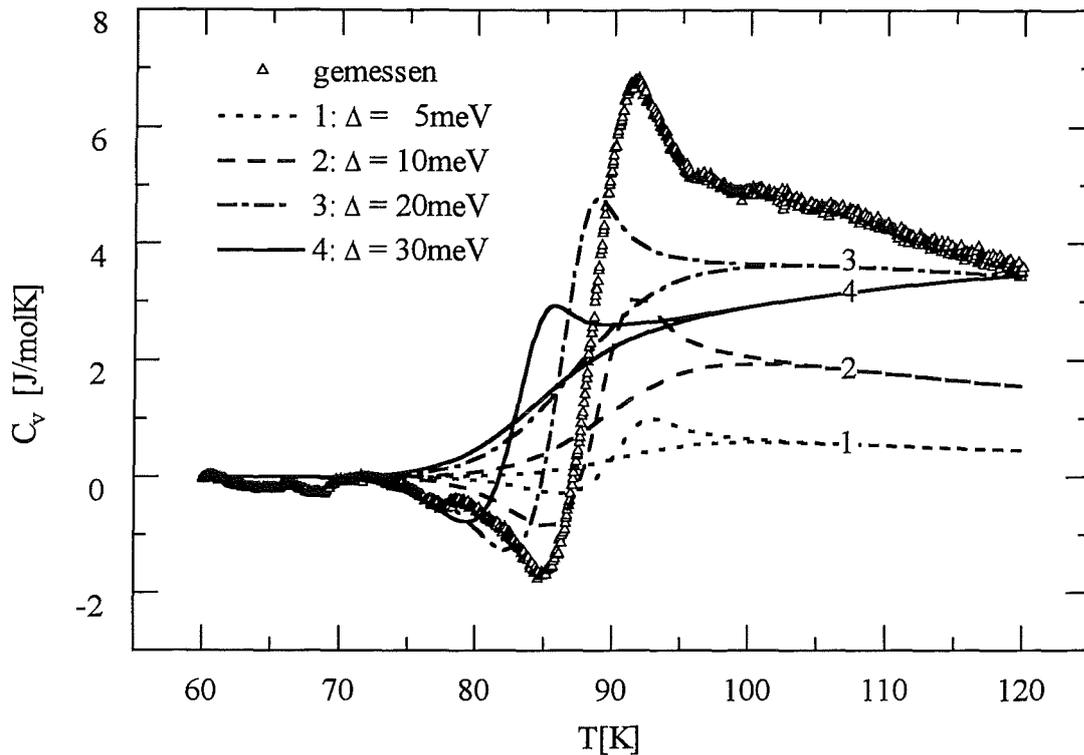


Bild 5.10: Beitrag des Glasübergangs zur Wärmekapazität. Ist Δ konstant, ist die berechnete Sprunghöhe beim Glasübergang kleiner als die gemessene.

Bereich kann das Polynom 5.25 an die Meßdaten angepaßt werden¹⁰. Als Ergebnis findet man

$$\Delta = (17 - n \ 23) \text{ meV} . \quad (5.26)$$

Höhere Korrekturen ($\Delta_2, \Delta_3, \dots$) sind im Vergleich zu den Beiträgen von Δ_0 und Δ_1 verschwindend klein und müssen nicht berücksichtigt werden.

Mit der in Gleichung 5.26 angegebenen Besetzungszahlabhängigkeit des Niveauabstandes und

$$E_A = 265 \text{ meV} \quad (5.27)$$

wurden weitere Computersimulationen durchgeführt. Wie die Bilder 5.11 und 5.12 zeigen, stimmen die berechneten Kurven mit den gemessenen gut überein.

Aus den Simulationsrechnungen folgen neben $C_V(T)$ auch $m(T)$ und $\Delta(T)$. Diese sind in Bild 5.13 zusammen mit den von David angegebenen Daten abgebildet [20]. Unterhalb von 120 K ist die Übereinstimmung gut. Bei höheren Temperaturen ist die von David angegebene Besetzung der Pentagonorientierung größer, weshalb auch der daraus berechnete Niveauabstand Δ größer ist, als der aus den Wärmekapazitätsmessungen erhaltene.

¹⁰man benötigt dazu die Gleichungen 5.18 bis 5.20

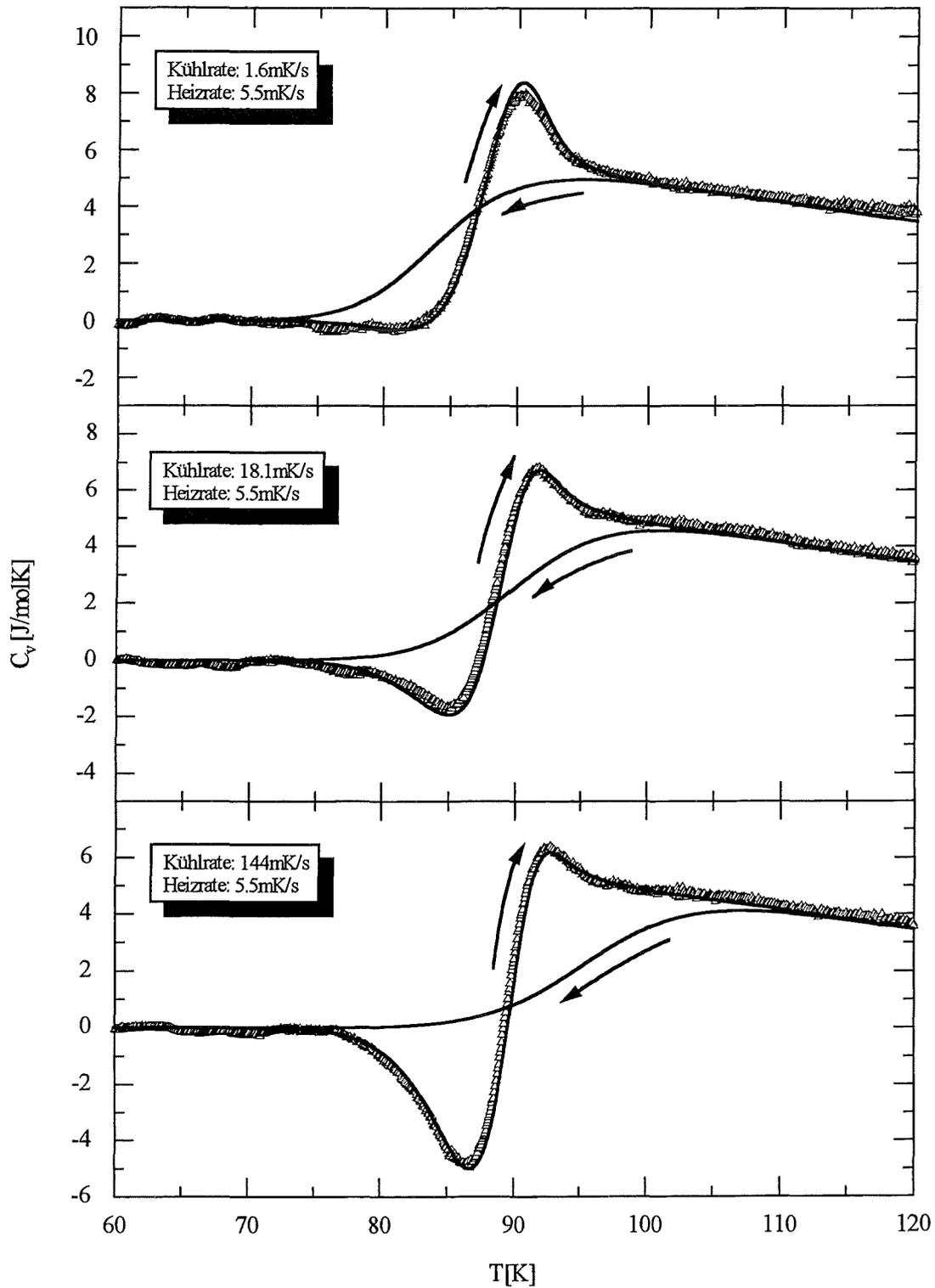


Bild 5.11: Gemessener (Dreiecke) und berechneter (Linie) Wärmekapazitätsbeitrag beim Glasübergang für drei Verhältnisse von Kühl- zu Heizrate. Alle Messungen wurden beim Aufwärmen (5.5 mK/s) durchgeführt.

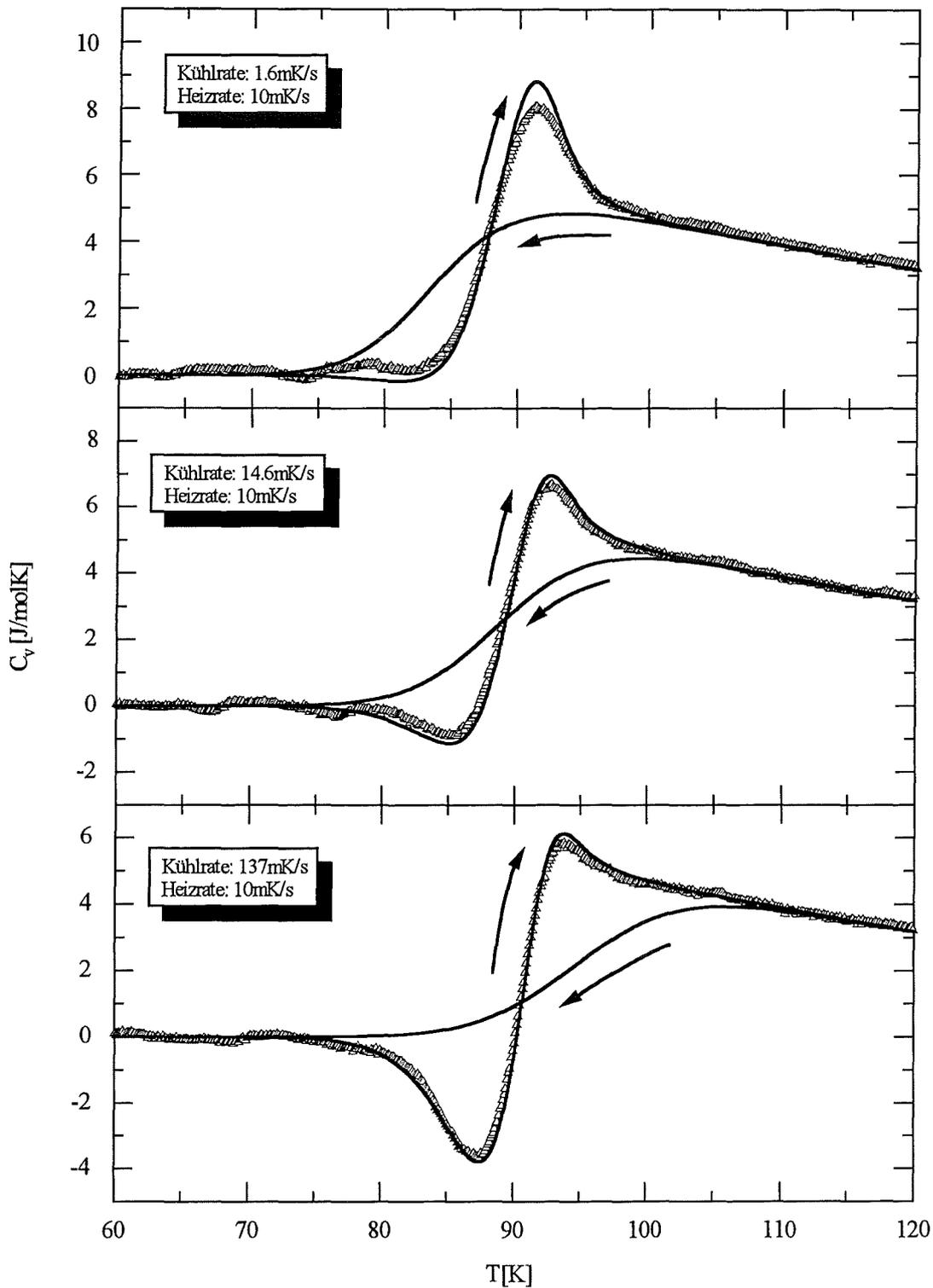


Bild 5.12: Gemessener (Dreiecke) und berechneter (Linie) Wärmekapazitätsbeitrag beim Glasübergang für drei Verhältnisse von Kühl- zu Heizrate. Alle Messungen wurden beim Aufwärmen (10mK/s) durchgeführt.

5.2.4 Schlußbemerkung zur mikroskopischen Beschreibung

Das in den letzten Abschnitten entwickelte mikroskopische Modell beschreibt, neben der Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität, auch die aus unabhängigen Messungen gewonnene Temperaturabhängigkeit der Pentagonbesetzung richtig. Die gute Übereinstimmung konnte nur mit der Annahme erlangt werden, daß der Niveauabstand Δ von der Besetzungszahl n der Hexagonorientierung

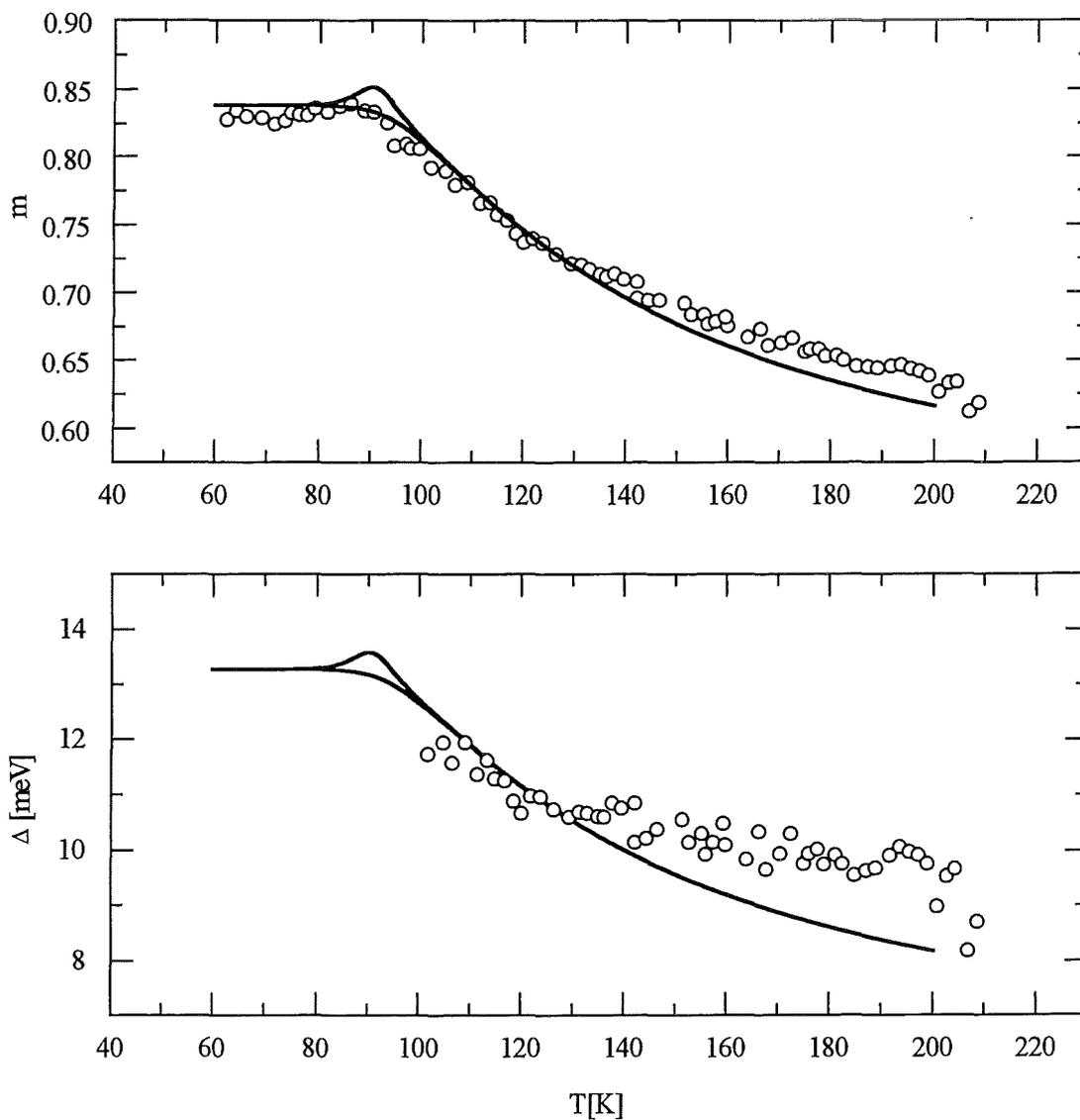


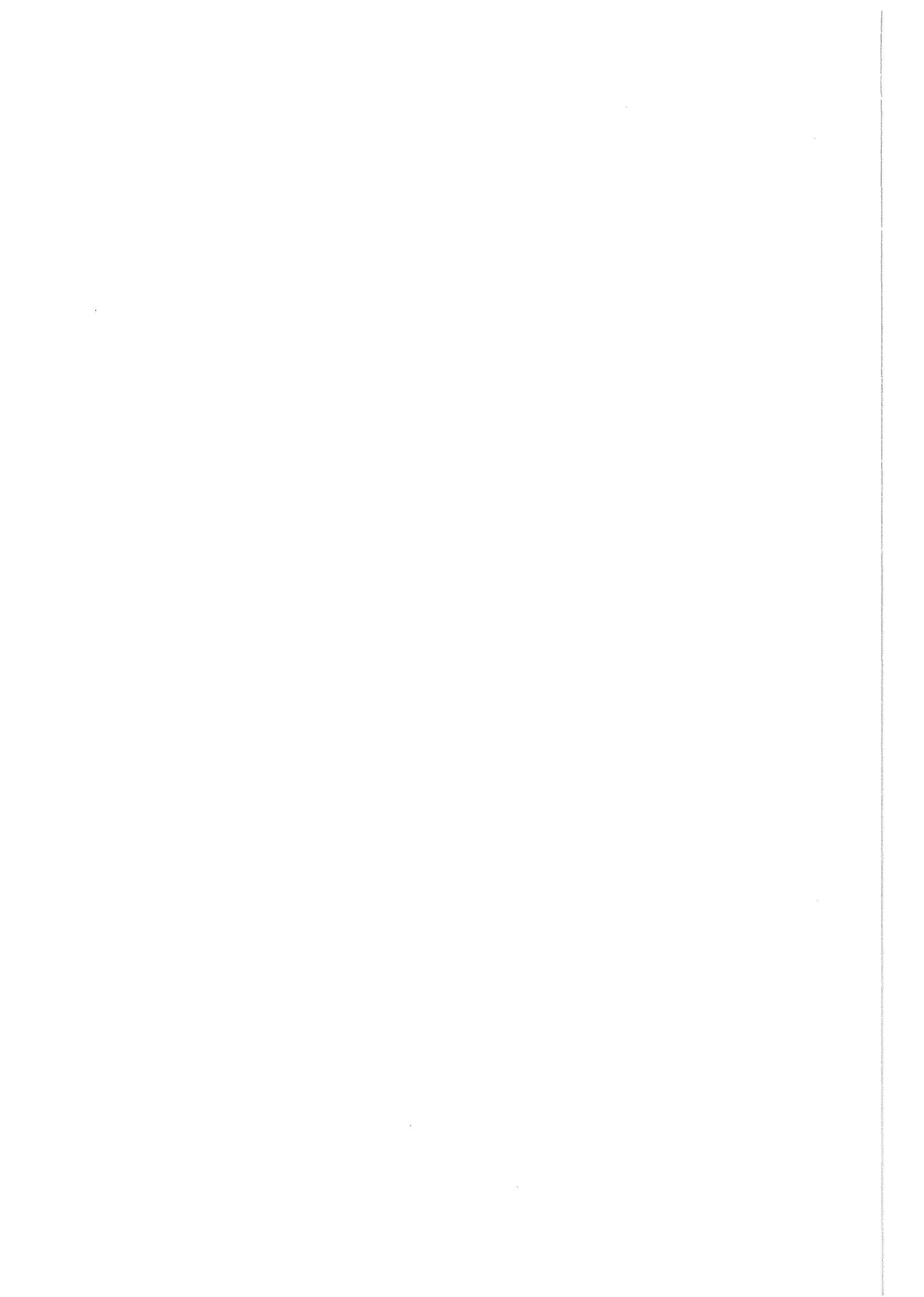
Bild 5.13: Aus den Wärmekapazitätsmessungen gewonnene Verläufe der Pentagonbesetzung m und des Niveauabstandes Δ im Vergleich mit von David angegebenen Werten (Kreise).

abhängt. Im nächsten Kapitel soll diese Vorstellung untermauert werden, indem das mikroskopische Modell erfolgreich auf Messungen der thermischen Ausdehnung angewendet wird. Zuvor sollen jedoch noch einige Schlußfolgerungen aus den bisherigen Ergebnissen gezogen werden.

Das in Abschnitt 5.1 vorgestellte phänomenologische Modell führte zwingend zu der Aussage, daß die Energiebarriere zwischen den Niveaus des Zweizustandensystems mit steigender Temperatur anwächst. Das mikroskopische Modell kommt zum gleichen Ergebnis, was die folgenden Überlegungen zeigen werden.

Mit steigender Temperatur wächst die Besetzung der Hexagonorientierung, weshalb der Niveauabstand Δ sinkt. Die C_{60} -Moleküle in der Hexagonorientierung müssen deshalb mit steigender Temperatur eine größere Energiebarriere überwinden, um in die Pentagonorientierung zu gelangen. Für die Moleküle in der Pentagonorientierung ändert sich nichts, da die Barrierenhöhe bezüglich des Grundzustandes konstant bleibt. Diese beiden unterschiedlich hohen Energiebarrieren entsprechen einer mittleren Energiebarriere, deren Höhe mit steigender Temperatur anwächst, weshalb im Modell von Tool-Narayanaswamy $x > 1$ sein muß.

Die aus den Wärmekapazitätsmessungen abgeleitete Besetzungszahlabhängigkeit des Niveauabstandes (Gleichung 5.26) kann mit der Annahme verstanden werden, daß jedes C_{60} -Molekül den Grad der Unordnung seiner nächsten Umgebung "spürt". Es ist deshalb wahrscheinlich, daß Δ kleine räumliche Schwankungen aufweist. Man erwartet deshalb eine Verteilung von Niveauabständen was eine schmale Verteilung von Aktivierungsenergien induziert. Auch diese Schlußfolgerung stimmt mit dem Modell von Tool-Narayanaswamy überein ($\beta \approx 0.9$).



Kapitel 6

Thermische Ausdehnung

6.1 Modellrechnung zur thermischen Ausdehnung

Das in Abschnitt 5.2 beschriebene Modell soll auf Messungen der thermischen Ausdehnung angewendet werden. Die Definition des thermischen Ausdehnungskoeffizienten α lautet

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V(T, p)}{\partial T} \right) \Big|_p . \quad (6.1)$$

Das Volumen V als Funktion von Druck p und Temperatur T wird aus der freien Enthalpie H berechnet.

$$V(T, p) = \left(\frac{\partial H(T, p)}{\partial p} \right) \Big|_T \quad (6.2)$$

Mit der isothermen isobaren Zustandssumme Z

$$Z = \sum_{\epsilon_i V_i} \exp \left(- \frac{p V_i + \epsilon_i}{k_B T} \right) , \quad (6.3)$$

kann die freie Enthalpie berechnet werden [52].

$$H(T, p) = -k_B T \ln Z . \quad (6.4)$$

Zur Berechnung der Zustandssumme werden die folgenden Annahmen gemacht¹. Der Grundzustand habe die Energie $\epsilon_1 = 0$ und das Volumen $V_1 = V_m$, der angeregte Zustand habe die Energie $\Delta(n)$ (Gleichung 5.26) und das Volumen V_n . Wenn $\Delta(n)$ dem Energiebeitrag eines C_{60} -Moleküls entspricht, müssen

¹wie in Kapitel 5.2 soll auch hier nur der Beitrag des Zweizustandssystems betrachtet werden

die Volumina V_m und V_n so gewählt werden, daß sie ebenfalls den Beitrag eines C_{60} -Moleküls beschreiben.

$$V_{m/n} = \frac{V_{mol}^{m/n}(T = 0K)}{N_A} \quad (6.5)$$

$V_{mol}^{m/n}(0)$ wäre das Molvolumen am absoluten Temperaturnullpunkt, wenn sich alle C_{60} -Moleküle im Grundzustand (Pentagonorientierung) bzw. im angeregten Zustand (Hexagonorientierung) befänden. Setzt man diese Energien und Volumina in die Zustandssumme ein, erhält man für ein Mol Substanz

$$Z = \left[\exp\left(-\frac{pV_m}{k_B T}\right) + \exp\left(-\frac{pV_n + \Delta}{k_B T}\right) \right]^{N_A} \quad (6.6)$$

Mit den Gleichungen 6.2 und 6.4 findet man

$$V(T, p) = N_A \frac{V_m \exp(-pV_m/k_B T) + V_n \exp(-(pV_n + \Delta)/k_B T)}{\exp(-pV_m/k_B T) + \exp(-(pV_n + \Delta)/k_B T)} \quad (6.7)$$

Gleichung 6.7 kann in einer anschaulicheren Form dargestellt werden, wenn die Besetzungszahl n des angeregten Zustandes verwendet wird.

$$n = \frac{\exp(-(pV_n + \Delta)/k_B T)}{\exp(-pV_m/k_B T) + \exp(-(pV_n + \Delta)/k_B T)} \quad (6.8)$$

Gleichung 6.8 in Gleichung 6.7 eingesetzt liefert

$$V(T, p) = N_A \{(1 - n) V_m + n V_n\} \quad (6.9)$$

Mit der Abkürzung $\delta V = V_n - V_m$ und Gleichung 6.1 findet man schließlich

$$\alpha = \frac{\delta V}{V_m + n\delta V} \frac{\partial n}{\partial T} \quad (6.10)$$

Die Besetzungszahl $n(T)$ wird mit dem in Abschnitt 5.2.3 beschriebenen Verfahren berechnet.

Zu Gleichung 6.8 sei noch folgendes angemerkt. Im Unterschied zu Abschnitt 5.2.2 (Gleichung 5.19) kann die Druckabhängigkeit bei den Rechnungen nun berücksichtigt werden. Diese explizite Druckabhängigkeit ändert aber bei niederen Drücken die Besetzung kaum, was die folgende Abschätzung zeigt: der thermische Ausdehnungskoeffizient wurde von Meingast bei einem Druck von 200 mbar gemessen. Bei 100 K ist das molare Volumen eines C_{60} -Einkristalls etwa $V_{mol} \approx 4.18 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$. Daraus folgt $V_m \approx 6.94 \cdot 10^{-28} \text{ m}^3$. V_n ist etwa 0.2% kleiner als V_m . $\Delta(100 \text{ K})$ kann Bild 5.13 entnommen werden. Setzt man diese Werte in Gleichung 6.8 ein, so erhält man

$$n = \frac{1}{1 + 1.00002 \exp\left(\frac{\Delta}{k_B T}\right)} \approx \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{\Delta}{k_B T}\right)} \quad (6.11)$$

Diese äußerst kleine Korrektur wird vernachlässigt.

6.2 Ergebnisse der Modellrechnungen

Die Messungen der thermischen Ausdehnung wurden von Meingast mit einem hochauflösenden kapazitiven Dilatometer durchgeführt [45]. Seine Messungen und die Messungen der Wärmekapazität wurden am selben Einkristall vorgenommen.

Bei den Computersimulationen zur thermischen Ausdehnung wurde die aus den Wärmekapazitätsmessungen bestimmte Besetzungszahlabhängigkeit des Niveauabstandes verwendet (Gleichung 5.26). Gleichung 6.10 beschreibt den Beitrag der Zweizustandssysteme zur thermischen Ausdehnung. Der Gitterbeitrag wurde durch Anpassen eines linearen Terms an die Meßdaten, unterhalb des Glasübergangs, bestimmt. Dort liefern die Zweizustandssysteme keinen Beitrag mehr. Zu den aus den Computersimulationen gewonnenen Ergebnissen wurde der Gitterbeitrag addiert.

Eine Simulationsrechnung kann nur mit Kenntnis der Volumina V_m und V_n durchgeführt werden. Sie sind über Gleichung 6.9 und der Kenntnis des Molvolumens und der Besetzung der Hexagonorientierung (z.B. bei 100 K) verknüpft. Bei den Rechnungen kann deshalb nur ein Parameter variiert werden.

Das Ergebnis der Rechnungen (durchgezogene Linie) und die Messungen von Meingast (Dreiecke) zeigt Bild 6.1.

Bei den Messungen wurde die Dynamik beim Glasübergang für drei Fälle untersucht. Wird wesentlich schneller abgekühlt als aufgewärmt, zeigen die Meßkurven einen großen Überschwinger und einen kleinen Unterschwinger (oberes Bild). Wird langsam abgekühlt und schnell aufgewärmt, wird der Überschwinger unterdrückt und der Unterschwinger verstärkt (unteres Bild). Der Fall $q_h = q_k$ ist im mittleren Teilbild dargestellt.

Wie bei den Wärmekapazitätsmessungen, erhält man auch bei den Messungen der thermischen Ausdehnung eine gute Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment. Positiv dabei ist, daß die aus den Wärmekapazitätsmessungen bestimmten Parameter E_A , Δ_0 und Δ_1 (ν wurde der Literatur entnommen) auch die thermische Ausdehnung richtig beschreiben. Bei den Rechnungen wurden einheitliche Molvolumina verwendet. Für die Pentagonorientierung und die Hexagonorientierung gilt

$$\begin{aligned} V_{mol}^{pent} &= 4.186814 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{mol} \\ V_{mol}^{hex} &= 4.160280 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{mol} \end{aligned} \quad (6.12)$$

Auch die thermische Ausdehnung kann mit einem konsistenten Parametersatz beschrieben werden. Wie schon bei den Wärmekapazitätsmessungen wird nicht nur die Sprunghöhe beim Glasübergang, sondern auch der Verlauf oberhalb des Glasübergangs richtig beschrieben, was ein weiteres Indiz dafür ist, daß dieses Modell die dynamischen Abläufe beim Glasübergang von C_{60} richtig erfaßt.

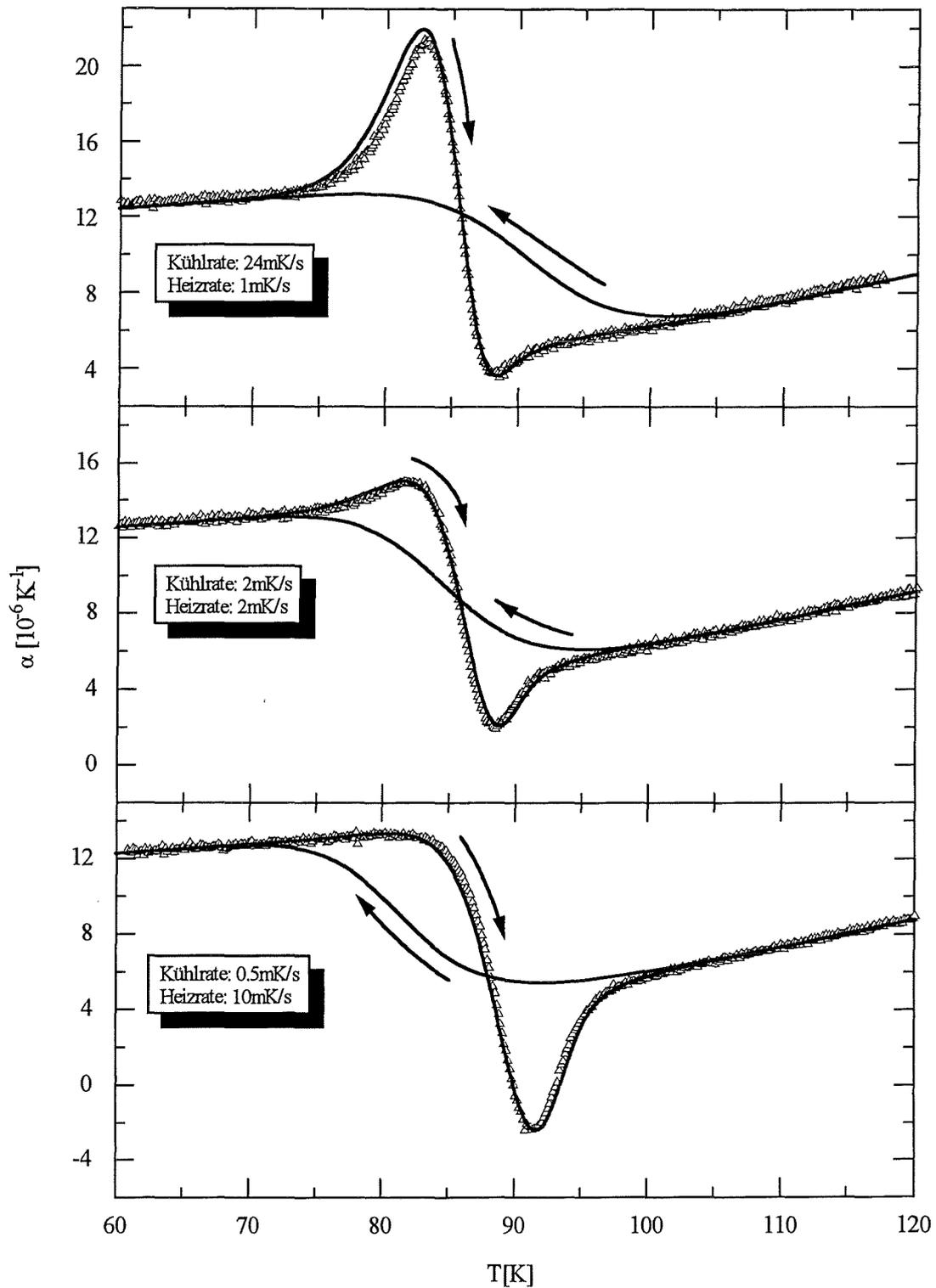


Bild 6.1: Beitrag des Glasübergangs zur thermischen Ausdehnung von C₆₀, bei drei Verhältnissen von Kühl- zu Heizrate. Die Messungen (Dreiecke) wurden von Meingast beim Aufwärmen durchgeführt [45]. Die berechneten Kurven sind eingezeichnet.

Kapitel 7

Zusammenfassung

Mit der Methode der differentiellen Kalorimetrie kann die Differenz der Wärmekapazitäten zweier Proben mit hoher Genauigkeit gemessen werden. Ist die Wärmekapazität der Referenzprobe bekannt, kann die Wärmekapazität der anderen Probe berechnet werden.

Die Methode ist besonders geeignet für Messungen an kleinen Proben. An die Adiabase zwischen Proben und Umgebung sind dann besondere Anforderungen gestellt. Werden die bei Temperaturdifferenzen von etwa 1 mK über die Meßleitungen fließenden Wärmeströme berücksichtigt, kann beispielsweise die Wärmekapazität einer Kupferprobe der Masse 1 mg mit einem Fehler von weniger als einem Prozent bestimmt werden.

Von der meßtechnischen Seite stellt die Bestimmung der Differenztemperatur zwischen den Proben die höchste Anforderung. Diese muß mit einer Genauigkeit von etwa 10 μ K gemessen werden, wobei gleichzeitig Temperaturänderungen auf der Zeitskala von einer Sekunde aufgelöst werden müssen. Man ist deshalb beim Messen auf eine minimale Bandbreite von etwa 1 Hz beschränkt. Mit einem SQUID als hochempfindlichen Spannungsdetektor und einem Thermoelement als Temperatursensor, konnte eine Temperrauflösung erreicht werden, die nur durch das Spannungsrauschen des Thermoelements, d.h. durch dessen Innenwiderstand, begrenzt war.

Mit diesem Kalorimeter wurde die Wärmekapazität von einkristallinem C_{60} im Temperaturbereich von 12 K bis 280 K untersucht. In diesem Bereich zeigt die Wärmekapazität zwei auffällige Anomalien. Bei 260 K findet ein struktureller Phasenübergang von der einfach kubischen Tieftemperaturphase in die kubisch flächenzentrierte Hochtemperaturphase statt. Zwischen 85 K und 90 K durchläuft C_{60} einen Glasübergang.

Zur genaueren Untersuchung des Glasübergangs wurde in einem ersten Schritt der Beitrag der Gitterschwingungen zur Wärmekapazität bestimmt, der sich aus intermolekularen und intramolekularen Anteilen zusammensetzt. Unterhalb von 50 K dominiert der Beitrag der Phononen und Libronen. Oberhalb dieser Temperatur gewinnt der intramolekulare Beitrag immer mehr an Gewicht. Hier werden

Oberflächenwellen auf den C_{60} -Molekülen angeregt.

Die Beiträge der Phononen und Libronen zur Wärmekapazität wurden mit der aus inelastischer Neutronenstreuung bestimmten Zustandsdichte berechnet. Die intramolekularen Beiträge wurden aus den Normalschwingungen eines C_{60} -Moleküls berechnet. Diese wurden theoretischen Arbeiten und experimentellen Ergebnissen aus Infrarotmessungen, Ramanstreuung und inelastischer Neutronenstreuung entnommen.

Nach Abzug des Gitteranteils von der experimentell bestimmten Wärmekapazität erhält man den Beitrag des Glasübergangs. Er zeichnet sich durch eine von der Kühl- und Heizrate abhängigen Übergangstemperatur aus und verursacht ausgeprägte Über- und Unterschwinger im Verlauf der Wärmekapazität.

Die Dynamik des Glasübergangs kann mit einem phänomenologischen Modell von Tool-Narayanaswamy beschrieben werden. Es liefert die Aussage, daß der Glasübergang von C_{60} nichtlinearen und nichtexponentiellen Charakter hat. Der nichtexponentielle Charakter der Relaxation entsteht durch eine schmale Verteilung von Relaxationszeiten. Aus der Analyse des nichtlinearen Beitrags folgt, daß die Aktivierungsenergie mit steigender Temperatur anwächst, was mit Literaturangaben übereinstimmt.

Eine prinzipielle Schwäche des Tool-Narayanaswamy-Modells ist dessen ausschließliche phänomenologische Basis, weshalb Aussagen über die zum Glasübergang führenden physikalisch relevanten Prozesse nicht gemacht werden können. So kann zum Beispiel die Sprunghöhe der Wärmekapazität beim Glasübergang nicht verstanden werden.

Es wurde deshalb ein mikroskopisches Modell entwickelt, in dem jedes C_{60} -Molekül zwei energetisch unterschiedliche Positionen einnehmen kann. Der Niveauabstand Δ dieser beiden Zustände beträgt bei 100 K etwa 12 meV. Δ ist nicht konstant, sondern besitzt eine explizite Abhängigkeit von der mittleren relativen Besetzungszahl n des angeregten Zustands ($\Delta = (17 - 23n)$ meV). Übergänge zwischen den Niveaus müssen über eine Energiebarriere der Höhe 265 meV thermisch aktiviert werden.

Mit diesen Annahmen kann der Temperaturverlauf der Wärmekapazität im Bereich von 60 K bis 120 K gut beschrieben werden. Das Modell erfaßt nicht nur die Größe der Über- und Unterschwinger, sowie das Verschieben der Glasübergangstemperatur in Abhängigkeit von Kühl- und Heizrate richtig, sondern auch die Sprunghöhe der Wärmekapazität beim Glasübergang und die Steigung oberhalb der Glasübergangstemperatur. Auch in diesem mikroskopischen Modell steigt die Aktivierungsenergie mit der Temperatur an, in Übereinstimmung mit dem Modell von Tool-Narayanaswamy.

Anhang A

Herstellung der Heizerschichten

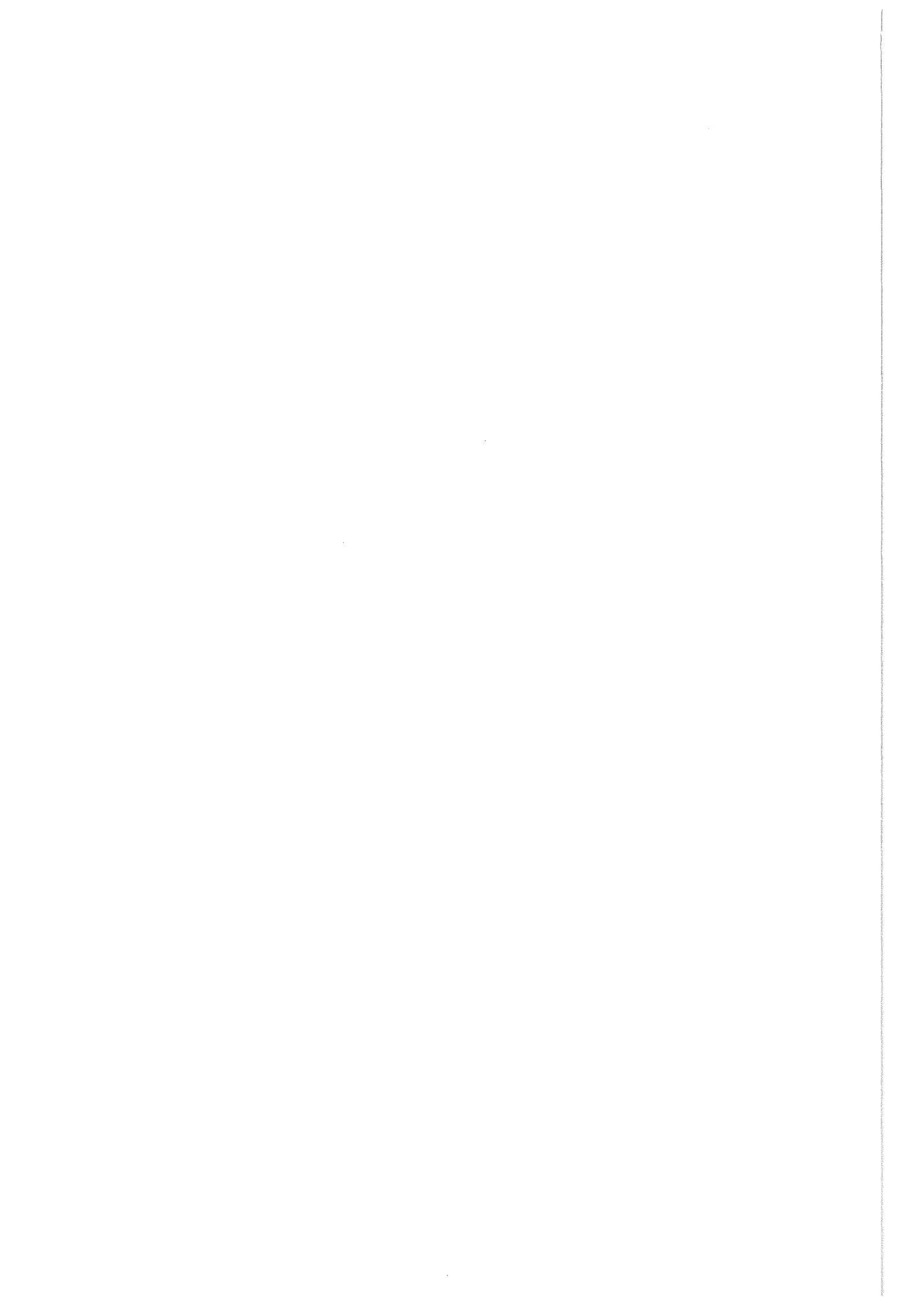
Die Heizerschichten wurden durch Aufdampfen der reinen Elemente Gold und Chrom, aus einem Wolframbändchen auf die Saphirscheibchen aufgebracht. Zu diesem Zweck wurden die Saphirscheibchen dicht nebeneinander auf einer beheizbaren Plattform befestigt. Die Geometrie der Heizerschichten wurde durch Aufdampfmasken festgelegt, die auf den Saphirscheibchen befestigt waren. Um reproduzierbare Ergebnisse zu bekommen, wurden die Aufdampfrate und die Schichtdicke während des Aufdampfens mit einem Schwingquarz gemessen, der unter einem Winkel von 45 Grad zu den Saphirscheibchen angebracht war.

Während des Aufdampfens war der Druck im Rezipienten immer kleiner als 10^{-6} mbar. Die Temperatur der Saphirscheibchen betrug 673 K. Zuerst wurde eine ca. 35 nm dicke Chromschicht aufgedampft. Darauf wurde eine ca. 200 nm dicke Goldschicht aufgebracht. Zum Abschluß wurden nochmals ca. 40 nm Chrom aufgedampft.¹ Nachdem alle Schichten aufgedampft waren, wurde die Temperatur noch ca. 15 Minuten auf 673 K gehalten und dann langsam auf Raumtemperatur abgesenkt.

Das primäre Aufdampfen einer Chromschicht erhöht die Haftung des Goldfilmes auf der Saphiroberfläche im Vergleich zu einem direkt aufgedampften Goldfilm sehr stark. Um die weiche Goldoberfläche mechanisch widerstandsfähiger zu machen, wurde die abschließende Chromschicht aufgebracht.

Elektrisch kontaktiert wurden die Heizerschichten durch Ankleben von kurzen Platindrähten, an die Stromzuführungen und Spannungsabgriffen aus Manganindraht angelötet wurden. Die Platindrähte sind etwa doppelt so dick wie die Manganindrahte. Dies ist von Vorteil, da bei unvorsichtigem Hantieren die Drähte nicht direkt bei der Klebung abreißen, was den gesamten Probenträger zerstören würde.

¹die angegebenen Schichtdicken beziehen sich auf den aus der Schwingquarzmessung gewonnenen Wert; der Geometriefaktor (Position des Schwingquarzes relativ zu den Saphiren) wurde nicht berücksichtigt



Anhang B

Integration von $\Delta T(t)$ und $d[\Delta T]/dt$

Zur Berechnung von ΔC mit Gleichung 2.28 müssen die Werte zweier Integrale bekannt sein.

$$I_1 = \int_{t_1}^{t_2} \frac{d\Delta T}{dt} dt$$

$$I_2 = \int_{t_1}^{t_2} \Delta T dt$$

$\Delta T(t)$ ist nicht als Funktion der Zeit bekannt, sondern liegt in diskreter Form vor.

$$\Delta T(t) := \{\Delta T(t_1), \Delta T(t_2), \dots, \Delta T(t_N)\}$$

Berechnung von I_1

Wäre ΔT als Funktion der Zeit bekannt, fände man $I_1 = \Delta T(t_2) - \Delta T(t_1)$. Da dies nicht der Fall ist, wird I_1 schrittweise ausgewertet. Es gilt

$$\left. \frac{d\Delta T}{dt} \right|_{t=t_i} dt \approx \frac{\Delta T(t_i) - \Delta T(t_{i-1})}{t_i - t_{i-1}} (t_i - t_{i-1}) = \Delta T(t_i) - \Delta T(t_{i-1}).$$

Damit folgt

$$I_1 \approx \sum_{i=2}^N (\Delta T(t_i) - \Delta T(t_{i-1})) = \Delta T(t_N) - \Delta T(t_1).$$

Die diskrete und die kontinuierliche Auswertung liefern somit das gleiche Ergebnis.

Zur Berechnung des statistischen Fehlers von I_1 wird das Gauss'sche Fehlerfortpflanzungsgesetz verwendet. Typischerweise streut ΔT_i mit einem Spitzen-Spitzen-Abstand von $10 \mu\text{K}$. Damit findet man

$$\delta I_1 = \sqrt{(\delta(\Delta T_N))^2 + (\delta(\Delta T_1))^2} \approx \sqrt{2(10\mu\text{K})^2} \approx 14\mu\text{K}$$

Berechnung von I_2

Für I_2 gilt näherungsweise

$$I_2 \approx \sum_{i=2}^N \frac{\Delta T_{i-1} + \Delta T_i}{2} (t_i - t_{i-1}) . \quad (\text{B.1})$$

Im Gegensatz zu I_1 verschwinden die Summanden in der Mitte des Auswertintervalls nicht.

Bei der Messung wird ΔT in äquidistanten Zeitschritten gemessen. Mit $t_i - t_{i-1} = \Delta t$ folgt aus Gleichung B.1

$$I_2 \approx \frac{1}{2} \Delta t \sum_{i=2}^N (\Delta T_{i-1} + \Delta T_i) = \Delta t \left(\frac{\Delta T_1 + \Delta T_N}{2} + \sum_{i=2}^{N-1} \Delta T_i \right) .$$

Der Fehler der Zeitdifferenz Δt ist kleiner als 10^{-3} und kann, verglichen mit dem Fehler von ΔT , vernachlässigt werden. Es folgt

$$\begin{aligned} \delta I_2 &= \frac{\Delta t}{2} \left\{ \delta(T_1)^2 + \delta(T_N)^2 + 2 \sum_{i=2}^{N-1} \delta(T_i)^2 \right\}^{1/2} \\ &= \frac{\Delta t}{2} \left\{ (10 \mu\text{K})^2 (2 + 2(N-2)) \right\}^{1/2} \\ &= \frac{\Delta t}{2} 10 \mu\text{K} \sqrt{2N} = \sqrt{2} (t_N - t_1) 10 \mu\text{K} \frac{\sqrt{N}}{N} . \end{aligned}$$

Mit $t_N - t_1 = 10$ s und $N = 40$ findet man

$$\delta I_2 = 22 \mu\text{Ks} .$$

Literaturverzeichnis

- [1] J. F. Keithley, J. R. Yeager, R. J. Erdman, *Low Level Measurements* 3. Auflage, Hg. Keithley Instruments Inc., S. 23ff (1984)
- [2] H. Armbruster, W. P. Kirk und D. P. Chesire in *Temperature* Band 5 Teil 2, American Institute of Physics (1982), S. 1025ff
- [3] R. P. Giffard, R. A. Webb und J. C. Wheatley in *Journal of Low Temperature Physics* **6**, 533, (1972)
- [4] *Lehrbuch der Hochfrequenztechnik* Band 1, 4. Auflage, Springer-Verlag (1990), S. 81ff
- [5] *Widerstände, Kondensatoren und ihre Werkstoffe* von O. Zinke und H. Seither, Springer-Verlag (1982)
- [6] *Eindimensionale Spline-Interpolations-Algorithmen* von H. Späth, R. Oldenbourg Verlag (1990), S.92ff
- [7] *Kleines Handbuch technischer Regelvorgänge* von W. Oppelt, Verlag Chemie (1974) 5. Auflage. S. 467ff
- [8] *Algorithmen für multivariable Ausgleichsmodelle* von H. Späth, R. Oldenbourg Verlag (1974), S. 43ff
- [9] D. L. Martin, *Rev. Sci. Instrum.* **58**, 639 (1987)
- [10] der Einkristall wurde von M. Haluska und H. Kuzmany hergestellt (Institut für Festkörperphysik der Universität Wien)
- [11] Dissertation von K. D. Grube, Universität Karlsruhe (1995)
- [12] R. D. Johnson, G. Meijer und D. S. J. Bethune, *J. Am. chem. Soc.* **112**, 8983 (1990)
- [13] R. Taylor, J. P. Hare, A. K. Abdul-Sadu und H. W. Kroto, *J. Chem. Soc.: Chem. Commun.* **20**, 1423 (1990)

- [14] W. I. F. David, R. M. Ibberson, T. J. S. Dennis, J. P. Hare und K. Passides, *Europhys. Lett.* **18**, 219 (1992)
- [15] J. P. Lu, X.-P. Li, M. Martin, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1551 (1992)
- [16] T. Yildirim und A. B. Harris, *Phys. Rev. B* **46**, 7878 (1992)
- [17] X.-P. Li, J. P. Lu und R. M. Martin, *Phys. Rev. B* **46**, 4301 (1992)
- [18] A. S. Lipin und B. M. Mavrin, *Phys. Stat. Sol. (b)* **177**, 85 (1993)
- [19] P. A. Heiney, J. E. Fischer, A. R. McGhie, W. J. Rosmanow, A. M. Denestein, J. P. McCauley und A. B. Smith, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 2911 (1991)
- [20] W. I. F. David, R. M. Ibberson, T. Matsuo, *Proc. R. Soc. A* **442**, 129 (1993)
- [21] R. C. Yu, N. Tea, M. B. Salomon, D. Lorents und R. Malhotra, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 2050 (1992)
- [22] F. Gugenberger, R. Heid, C. Meingast, P. Adelman, M. Braun und H. Wühl, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 3774 (1992)
- [23] R. Tycko, G. Dabbagh, R. M. Fleming, R. C. Haddon, A. V. Makhija und S. M. Zahurak, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 1886 (1991)
- [24] R. D. Johnson, C. S. Yannoni, H. C. Dorn, J. R. Salem und D. S. Bethune, *Science* **255**, 1235 (1992)
- [25] X. D. Shi, A. R. Kortan, J. M. Williams, A. M. Kini, B. M. Savall und P. M. Chaikin, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 827 (1992)
- [26] G. B. Alers, B. Golding, A. R. Kortan, R. C. Haddon und F. A. Theil, *Science* **257**, 511 (1992)
- [27] T. Matsuo, H. Suga, W. I. F. David, R. M. Ibberson, P. Bernier, A. Zahab, C. Fabre, A. Rassat und A. Dworkin, *Sol. Stat. Commun.* **83**, 711 (1992)
- [28] W. Schranz, A. Fuith, P. Dolinar, H. Warhanek, M. Haluska und H. Kuzmany, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 1561 (1993)
- [29] R. Blink, J. Seliger, J. Dolinsek und D. Arcon, *Europhys. Lett.* **23**, 355 (1993)
- [30] L. Pintschovius, B. Renker, F. Gompf, R. Heid, S. L. Chaplot, M. Haluska und H. Kuzmany, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 2662 (1992)
- [31] B. Renker, F. Gompf, R. Heid, P. Adelman, A. Heiming, W. Reichardt, G. Roth, H. Schober und H. Rietschel, *Z. Phys. B* **90**, 325 (1993)

- [32] D. E. Weeks und W. G. Harter, *J. Chem. Phys.* **90**, 4744 (1989)
- [33] S. J. Cyvin, E. Brendsdal, B. N. Cyvin und J. Brunvoll, *Chem. Phys. Lett.* **143**, 377 (1988)
- [34] X. G. Wang, C. Z. Wang und K. M. Ho, *Phys. Rev. B* **48**, 1884 (1993)
- [35] L. T. Chadderton, *J. Phys. Chem. Solids* **54**, 1027 (1993)
- [36] L. Feldman, J. Q. Broughton, L. L. Boyer, D. E. Reich und M. D. Kluge, *Phys. Rev. B* **46**, 12731 (1992)
- [37] R. A. Jishi, R. M. Mirie und M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **45**, 13685 (1992)
- [38] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus und R. A. Jishi, *Phys. Rev. B* **46**, 2595 (1992)
- [39] R. Liu und M. V. Klein, *Phys. Rev. B* **45**, 11437 (1992)
- [40] D. S. Bethune, G. Meijer, W. C. Tang, H. J. Rosen, W. G. Golden, H. Seki, C. A. Brown und M. S. de Vries, *Chem. Phys. Lett.* **179**, 181 (1991)
- [41] C. Coulombeau, H. Jobic, P. Bernier, C. Fabre, D. Schütz und A. Rassat, *J. Phys. Chem.* **96**, 22 (1992)
- [42] H. A. Ludwig, W. H. Fietz, F. W. Hornung, K. Grube, B. Wagner und G. J. Burkhart, *Z. Phys. B* **96**, 179 (1994)
- [43] W. P. Beyermann, M. F. Hundley und J. D. Thompson, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 2046 (1992)
- [44] O. S. Narayanaswamy, *J. Am. Ceram. Soc.* **54**, 491 (1971)
- [45] C. Meingast: wird veröffentlicht
- [46] A. Q. Tool, *J. Am. Ceram. Soc.* **29**, 240 (1946)
- [47] Q. W. Scherer, *J. Non-Cryst. Solids* **123**, 75 (1990)
- [48] M. A. DeBolt, A. J. Easteal, P. B. Macedo und C. T. Moynihan, *J. Am. Ceram. Soc.* **59**, 16 (1976)
- [49] C. T. Moynihan, A. J. Easteal, M. A. DeBolt und J. Tucker, *J. Am. Ceram. Soc.* **59**, 12 (1976)
- [50] R. W. Cahn, P. Haasen und E. J. Kramer in *Materials Science and Technology*, Band 9, Hg. J. Zarzycki, VCH (1991), S. 137ff

- [51] W. I. F. David und R. M. Ibberson, *J. Phys.: Condens. Matter* **5**, 7923 (1993)
- [52] G. Adam und J. H. Gibbs, *J. Chem. Phys.* **43**, 139 (1965)