

MASTER

AC-microcalorimetrie tussen 1.5 en 30 K.

Dankers, Huub

Award date:
1993

[Link to publication](#)

Disclaimer

This document contains a student thesis (bachelor's or master's), as authored by a student at Eindhoven University of Technology. Student theses are made available in the TU/e repository upon obtaining the required degree. The grade received is not published on the document as presented in the repository. The required complexity or quality of research of student theses may vary by program, and the required minimum study period may vary in duration.

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain

Take down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

AC-microcalorimetrie
tussen 1.5 en 30 K.

H. Dankers

Afstudeerverslag:
Vakgroep:
Periode:
Afstudeerdocent:
Begeleiders:

Vaste Stof fysica
Lage Temperaturen
november 1992 - augustus 1993
dr. A.T.A.M. de Waele
dr. R.W. van der Heijden
ir. W. de Vries

Graag wil ik op deze plaats alle leden van de groep Lage Temperaturen bedanken voor de leerzame en gezellige periode die ik in deze groep heb mogen meemaken. In het bijzonder gaat mijn dank uit naar mijn begeleiders Rob van der Heijden en Wouter de Vries, voor hun bijstand met raad en daad. Verder wil ik bedanken Fons de Waele voor de nodige adviezen, Loek Penders en Leo van Hout voor hun technische hulp en Wil Delissen voor het leveren van de in totaal meer dan duizend liter vloeibaar helium en het gebruik van zijn vloeibaar stikstof vat. Tot slot wil ik nog een speciaal woord van dank richten aan Peter Nouwens voor zijn vakkundige en altijd snelle constructie en reparatie van de calorimeters.

Huub Dankers.

Samenvatting

Tijdens de afstudeerperiode in de groep Lage Temperaturen is experimenteel onderzoek gedaan met een tweetal calorimeters, die volgens de AC-methode werken. De eerste calorimeter, die gebruikt kan worden in het temperatuurgebied van 1,5 K tot 8 K, was reeds een bestaand ontwerp. Hiermee is de homogeniteit van een magnetische halfgeleider SnMnTe (3% Mn) onderzocht. Uit de metingen bleek, dat dit sample waarschijnlijk niet homogeen is.

Een tweede calorimeter is ontworpen voor hogere temperaturen. Hiermee is gemeten in het temperatuurgebied van 4,6 K tot 30 K. De warmtecapaciteit van de silicium drager stemt goed overeen met de literatuur. Een Si-sample, dat met een laagje vet is bevestigd aan de calorimeter, geeft nog een verschil met de literatuur. Mogelijk wordt dit veroorzaakt door een bijdrage die het vet levert.

Met deze calorimeter zijn verder een magnetische halfgeleider SnMnTe (8% Mn) en een koper sample doorgemeten. Bij deze metingen bleek dat een goed thermische contact tussen sample en drager zeer belangrijk is. Daarom dient speciale aandacht te worden besteed aan de bevestiging van het sample.

Inhoud

Samenvatting	3.
1. Inleiding	7.
2. Theorie	9.
2.1. Warmtecapaciteit	9.
2.2. AC-Microcalorimetrie	12.
3. Experimentele Opzet	17.
3.1. De Calorimeters	17.
3.2. De Vacuümkamer	20.
3.3. De Electronica	22.
3.4. De Programmatuur	24.
4. Resultaten	27.
4.1. Calorimeter 1	27.
4.2. Calorimeter 2	29.
4.3. Conclusies & Aanbevelingen	41.
Referenties	43.
Appendix	44.

1. Inleiding

De warmtecapaciteit van een stof is een grootte waaruit veel informatie over deze stof kan worden afgeleid. De warmtecapaciteit verandert sterk bij fase overgangen in een stof, zoals het smeltpunt, maar ook bij magnetische en supergeleidende overgangen. Bij lage temperaturen (dit verslag behandelt metingen tussen 1.5 en 30 K) leveren het kristalrooster en de elektronen een bijdrage aan de warmtecapaciteit die een eigen temperatuurafhankelijkheid heeft. Hierdoor kan men informatie afleiden over eigenschappen van het rooster of de elektronen.

Bij het meten van steeds kleinere samples is het noodzakelijk een non-adiabatische methode te gebruiken. Hierbij is er een warmtecontact aanwezig tussen het te meten sample en een thermisch reservoir. Voor de metingen in dit verslag is gebruik gemaakt van de AC-methode [SUL68]. Bij deze methode wordt er vermogen ingestookt in een heater, die aan het sample bevestigd is. Dit gebeurt door het aanleggen van een wisselspanning over deze heater. Hierdoor gaat de temperatuur van het sample variëren. Deze variaties worden met een gevoelige thermometer gemeten. Uit het ingestookte vermogen en de temperatuurvariaties kan de warmtecapaciteit worden afgeleid.

In dit verslag is gebruik gemaakt van een silicium chip, waarin m.b.v. dotering met arsenicum een thermometer en heater zijn geïmplant. Met een beetje vet kan hieraan een sample bevestigd worden. Het geheel is opgehangen in een vacuüm pot aan een thermisch reservoir. Op deze manier ontstaat een calorimeter, die zelf een heel kleine warmtecapaciteit heeft. Hiermee kunnen samples worden gemeten die een massa hebben van de orde grootte 1 mg.

Tijdens de afstudeerperiode is gemeten met een tweetal calorimeters: een voor het temperatuurgebied van 1.5-8 K en een voor het temperatuurgebied van 4.5-30 K. In hoofdstuk 3 worden deze calorimeters en de gebruikte meetopstelling, alsmede de programmatuur waarmee de opstelling geautomatiseerd is, beschreven. In hoofdstuk 4 worden de metingen die met deze calorimeters gedaan zijn besproken. Maar eerst zullen in hoofdstuk 2 de verschillende bijdragen in de warmtecapaciteit en de gebruikte meetmethode aan de orde komen.

2. Theorie

2.1. Warmtecapaciteit

De warmtecapaciteit van een bepaalde hoeveelheid stof wordt gedefinieerd als de verhouding van de hoeveelheid warmte dQ die aan deze stof wordt toegevoerd en de temperatuurstijging dT die dit tot gevolg heeft:

$$C_x = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_x \quad [\text{II.1}]$$

C_x kan behalve van de temperatuur ook van de druk P , het volume V of het magneetveld B afhangen. De index x geeft aan welke grootte constant wordt gehouden. Tijdens de metingen in dit verslag is de druk altijd constant, zijn de volumeveranderingen verwaarloosbaar klein en er is nooit in een magneetveld gemeten. Omdat het verschil tussen C_p en C_v bij lage temperaturen te verwaarlozen is, zal de index in het vervolg worden weggelaten.

De warmtecapaciteit van een vaste stof kan men opgebouwd denken uit een aantal afzonderlijke bijdragen, die ieder hun eigen temperatuurafhankelijkheid hebben. Door de warmtecapaciteit als functie van de temperatuur te meten, kan men vaak informatie verkrijgen over de grootte van deze bijdragen. De verschillende bijdragen zullen hieronder kort worden besproken.

2.1.1 De roosterbijdrage

In het kristalrooster van een vaste stof voeren de atomen harmonische trillingen om hun evenwichtstoestand uit. De energie van deze trillingen is gequantiseerd. De gemiddelde bezettingsgraad van de energietoestanden wordt gegeven door de Planckse verdelingsfunctie. In de beschrijving die door Debye [KIT86] wordt gegeven, wordt aangenomen dat de voortplantingssnelheid van de fononen v onafhankelijk van de hoekfrequentie ω is. De dispersierelatie luidt dan:

$$\omega = vK \quad \text{[II.2]}$$

Hierin is K de golfvector. De golven hebben drie verschillende polarisatierichtingen, twee transversaal en een longitudinaal. Het aantal modes per polarisatierichting waarin de atomen kunnen trillen wordt met [II.2]:

$$D(\omega) = \frac{V\omega^2}{2\pi^2v^3} \quad \text{[II.3]}$$

met V het volume van de totale hoeveelheid stof. Er is, vanwege de onderlinge afstand van de atomen, een maximale oscillatie-frequentie. Deze wordt de Debye-frequentie ω_D genoemd. We kunnen voor de totale inwendige energie van de fononen schrijven:

$$U = 3 \int_0^{\omega_D} (\hbar\omega) \left(\frac{V\omega^2}{2\pi^2v^3} \right) \left(\frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1} \right) d\omega \quad \text{[II.4]}$$

Als we nu invoeren de variabele $x = \hbar\omega/k_B T$ en de Debye-temperatuur T_D die wordt gedefinieerd als:

$$T_D = \frac{\hbar v}{k_B} \left(\frac{6\pi^2 N}{V} \right)^{1/3} \quad \text{[II.5]}$$

met N het aantal deeltjes in het volume V , kan de inwendige energie worden geschreven als:

$$U = 9Nk_B T \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{x_D} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \quad \text{[II.6]}$$

Voor lage temperaturen, waarvoor geldt $T \ll T_D$, kan deze integraal worden uitgerekend. De roosterbijdrage in de warmtecapaciteit volgt dan door naar de temperatuur te differentiëren. Zo vinden we de bekende Debye T^3 -benadering:

$$C_r \approx \frac{12\pi^4}{5} Nk_B \left(\frac{T}{T_D}\right)^3 \quad [\text{II.7}]$$

2.1.2 De elektronenbijdrage

De bijdrage van de electronen aan de warmtecapaciteit kan analoog aan de roosterbijdrage worden berekend. De waarschijnlijkheid dat een energienivo met energie ϵ bezet is, wordt gegeven door de Fermi-Dirac verdelingsfunctie $f(\epsilon)$. De toestandsdichtheid $D(\epsilon)$ wordt bepaald door het aantal quantumtoestanden N dat zich binnen de Fermi-bol in de K -ruimte bevindt, en wordt gegeven door:

$$D(\epsilon) = \frac{dN}{d\epsilon} = \frac{3N}{2\epsilon} \quad [\text{II.8}]$$

Voor lage temperaturen, waarvoor geldt $T \ll T_F$, met $\epsilon_F = k_B T_F$ de Fermi-energie, wordt de toename in inwendige energie van een sample als het wordt opgewarmd vanaf het absolute nulpunt tot de temperatuur T gegeven door:

$$\Delta U = \int_0^{\infty} \epsilon D(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon - \int_0^{\epsilon_F} \epsilon D(\epsilon) d\epsilon \quad [\text{II.9}]$$

De warmtecapaciteit van het electronengas kan dan worden geschreven als:

$$C_{el} = \frac{\pi^2}{2} Nk_B \frac{T}{T_F} = \gamma T \quad [\text{II.10}]$$

De evenredigheidsconstante γ is de constante van Sommerfield.

2.1.3 De magnetische bijdrage.

De magnetische bijdrage in de warmtecapaciteit wordt in hoge mate bepaald door de interacties tussen de spinmomenten in het rooster. Bij de verdunde

magnetische halfgeleiders, die in hoofdstuk 4 zullen worden besproken, neemt de warmtecapaciteit sterk toe in de buurt van magnetische fase-overgangen. De magnetische bijdrage kan daar tot een orde groter worden dan de roosterbijdrage. Uit metingen van de warmtecapaciteit als functie van de temperatuur kan dan soms de overgangstemperatuur worden bepaald.

2.2. AC-Microcalorimetrie

Deze methode om warmtecapaciteiten te meten werd voor het eerst geïntroduceerd door Sullivan en Seidel [SUL68]. Een drager met warmtecapaciteit C_0 is via een thermische link R_0 met een warmtereservoir verbonden. Aan de drager is via een warmteweerstand R_s een sample bevestigd. We willen de warmtecapaciteit C_s van dit sample bepalen.

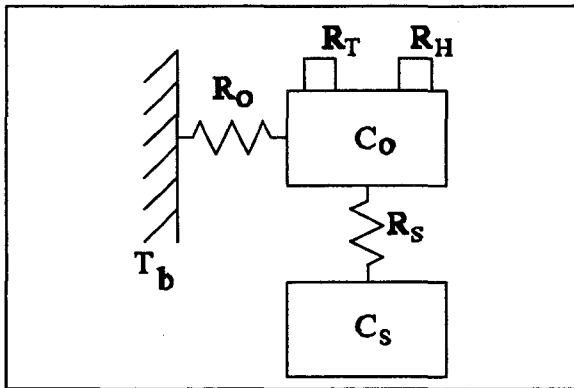
In de drager zijn een heater en een gevoelige thermometer geïmplanteerd. Door deze heater wordt een wisselend vermogen ingestookt. Afhankelijk van het vermogen en de frequentie waarmee dit vermogen wordt ingestookt, gaat de temperatuur variëren. Deze temperatuurvariaties worden met de thermometer gemeten. Hieruit kan de warmtecapaciteit worden afgeleid.

In de opstelling is een silicium-plakje als drager gebruikt. Met dunne draadjes is dit plakje opgehangen aan een thermisch bad. In het Si zijn een thermometer en een heaterweerstand gedoteerd. Op deze manier is de warmteweerstand tussen thermometer resp. heater en drager te verwaarlozen. Met een laagje vet (Apiezon N-grease) kan een sample aan de drager worden bevestigd.

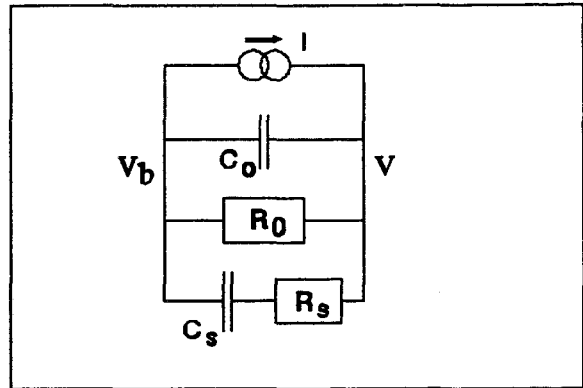
In Fig.2-1 is een model van de calorimeter weergegeven. Hierbij wordt verondersteld dat de warmteweerstand R_0 en R_s zuivere weerstanden zijn, d.w.z. dat ze geen bijdrage leveren aan de warmtecapaciteit. Bovendien wordt er vanuit gegaan dat de interne warmteweerstand van drager en sample verwaarloosbaar klein zijn t.o.v. de warmteweerstand R_0 en R_s .

Over de heater wordt een wisselspanning met hoekfrequentie ω gezet. Hierdoor is het ingestookte vermogen:

$$P = P_{AC}(\cos 2\omega t + 1) \quad [\text{II.11}]$$



Figuur 2-1. Model van de gebruikte calorimeter.



Figuur 2-2. Elektrisch analogon van de calorimeter.

De temperatuur die met de thermometer wordt gemeten is dan, met $T_{DC} = P_{AC} R_0$:

$$T = T_{bad} + T_{DC} + T_{AC} \cos(2\omega t + \phi) \quad [\text{II.12}]$$

Om een formule voor T_{AC} af te leiden is het gemakkelijker een tussenstap te maken. We kijken naar het elektrisch analogon van het gebruikte model. In dit analogon komen warmtecapaciteiten overeen met condensatoren, warmteweerstand met elektrische weerstanden en een temperatuur wordt gezien als een elektrische potentiaal. Het elektrisch analogon is weergegeven in Fig.2-2. De complexe impedantie Z van dit schema wordt gegeven door:

$$Z = \frac{R_0(2i\omega C_s R_s + 1)}{1 - 4\omega^2 C_0 C_s R_0 R_s + 2i\omega(C_s R_s + R_0(C_0 + C_s))} \quad [\text{II.13}]$$

De modulus van deze impedantie is gelijk aan de grootte T_{AC}/P_{AC} :

$$\frac{T_{AC}}{P_{AC}} = \frac{R_0 \sqrt{4\omega^2 C_s^2 R_s^2 + 1}}{\sqrt{(1 - 4\omega^2 C_0 C_s R_0 R_s)^2 + 4\omega^2 (C_s R_s + R_0(C_0 + C_s))^2}} \quad [\text{II.14}]$$

Dit verloop is weergegeven in Fig.2-3.

Als we invoeren de tijdconstanten $\tau = R_0(C_0 + C_s)$ en $\tau_s = C_s R_s$ kunnen we in [II.14] een aantal limietgevallen onderscheiden:

* $\omega\tau \ll 1$ en $\omega\tau_s \ll 1$. Dit is de limiet voor lage frequenties. De frequentie is hier zo laag, dat het geheel van sample en drager de temperatuurverandering t.g.v het

instoken van vermogen geheel kan volgen. Dan heeft T_{AC} zijn maximale waarde en wordt gegeven door:

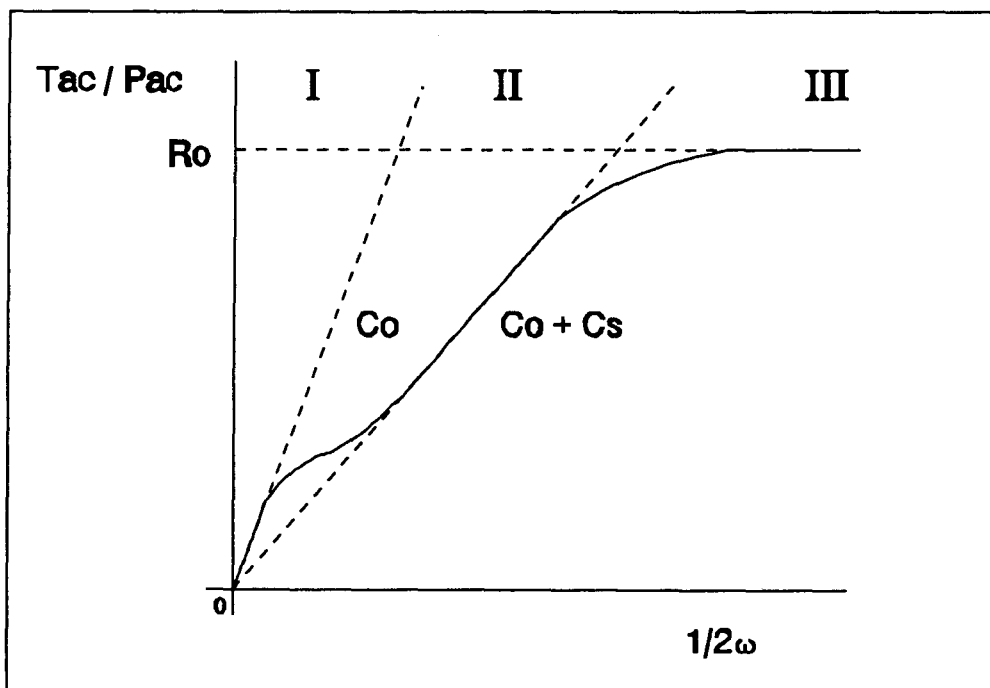
$$T_{AC}/P_{AC} = R_0 \quad [\text{II.15}]$$

Dit is het rechter gebied III in Fig.2-3.

* $\omega\tau \gg 1$ en $\omega\tau_s \gg 1$. Dit is de limiet voor hoge frequenties. De temperatuurvariaties zijn hier zo snel, dat het sample deze niet meer kan volgen. Het sample is dan ontkoppeld. [II.14] wordt dan vereenvoudigd tot:

$$\frac{T_{AC}}{P_{AC}} = \frac{1}{2\omega C_0} \quad [\text{II.16}]$$

T_{AC}/P_{AC} is hier omgekeerd evenredig met de hoekfrequentie en de evenredigheidsconstante wordt bepaald door de warmtecapaciteit van de drager C_0 . In dit gebied, dat wordt weergegeven met het linker gebied I van Fig.2-3, is het dus mogelijk om de warmtecapaciteit van de drager alleen te meten, ook als er zich een sample op de drager bevindt.



Figuur 2-3, Verloop van T_{AC}/P_{AC} als functie van de hoekfrequentie volgens [II.14].

* $\omega\tau > 1$ en $\omega\tau_s < 1$. Deze limiet bestaat alleen in het gunstige geval dat $\tau_s < \tau$. In dat geval reduceert [II.14] tot:

$$\frac{T_{AC}}{P_{AC}} = \frac{1}{2\omega(C_0 + C_s)} \quad \text{[II.17]}$$

In deze situatie kan dus de warmtecapaciteit van sample en drager samen rechtstreeks worden gemeten. Hij wordt weergegeven door het tussengebied II in Fig.2-3.

Volledigheidshalve merken we nog op dat we, als er geen sample aanwezig is, de tijdconstante $\tau_0 = C_0 R_0$ kunnen invoeren. Dan geldt [II.15] onder de voorwaarde dat $\omega\tau_0 < 1$, en geldt [II.16] onder de voorwaarde dat $\omega\tau_0 > 1$.

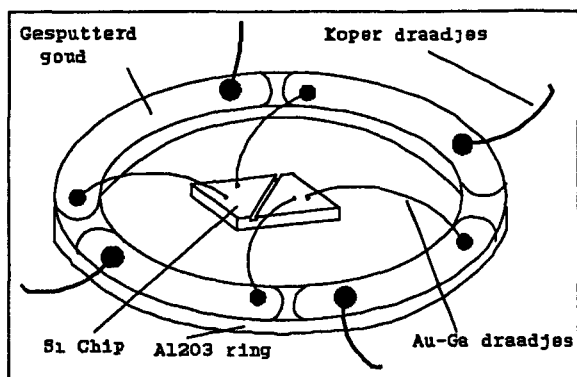
3. Experimentele opzet

In dit hoofdstuk zal de meetopstelling worden besproken. We zullen dat doen van binnen naar buiten, d.w.z. in 3.1 beginnen we met het hart van de opstelling, de calorimeter zelf. In 3.2 wordt de vacuümkamer besproken. Vervolgens komt in 3.3 de elektrische opstelling, waarmee de eigenlijke metingen worden gedaan, aan de orde. In 3.4 zal tot slot de programmatuur die geschreven is voor het doen en verwerken van de metingen kort worden behandeld.

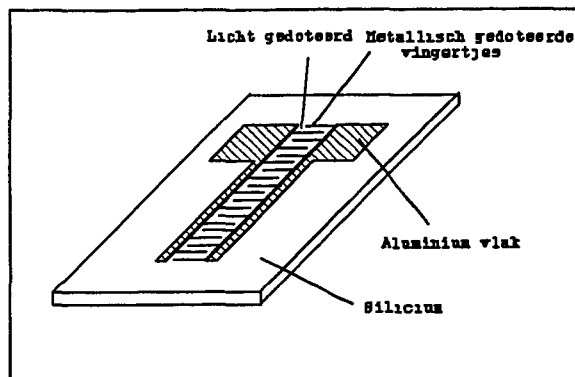
3.1. De Calorimeters

In Fig.3-1 is een tekening van calorimeter 1 weergegeven. In het begin van dit afstudeeronderzoek bestond deze calorimeter al. Het ontwerp is voornamelijk gebaseerd op de resultaten van Freddy Janse [JAN93]. Het centrale deel van de calorimeter wordt gevormd door een silicium-chip waarop door dotering met arsenicum verschillende structuren zijn gevormd. De chips hebben afmetingen van 3 bij 4 mm en zijn 0,4 mm dik. De massa bedraagt ongeveer 9 mg. Op deze manier voldoet de calorimeter aan de voorwaarden, dat hij zelf een kleine warmtecapaciteit en kleine relaxatietijden tussen thermometer, heater en substraat heeft [BAC72]. De Si-chip van deze calorimeter is afkomstig van wafer 8002 [GAN91].

In Fig.3-2 is de structuur van de thermometer van deze calorimeter afgebeeld. Hij bestaat uit een vinger-structuur van metallisch gedoteerd materiaal, met daartussen een smal gebied van minder zwaar gedoteerd materiaal. Op deze manier ontstaat er effectief een zeer brede en korte weerstand. Deze heeft als voordeel dat de weerstand bij 1,5 K nog meetbaar is. Het nadeel is echter dan bij temperaturen boven ca. 10 K de weerstand van het metallisch gedoteerde gedeelte gaat meetellen, waardoor de gevoeligheid bij deze temperaturen afneemt. Aan weerszijden van de vinger-structuur bevinden zich aluminium flapjes op zwaar gedoteerd materiaal. Deze dienen voor de bevestiging van de meetdraden. De heater-weerstand bestaat uit een meander-structuur van metallisch gedoteerd materiaal tussen twee aluminium flapjes.



Figuur 3-1. Calorimeter 1 met Al_2O_3 ring.



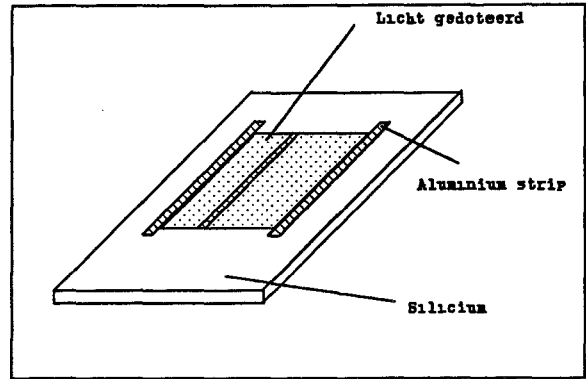
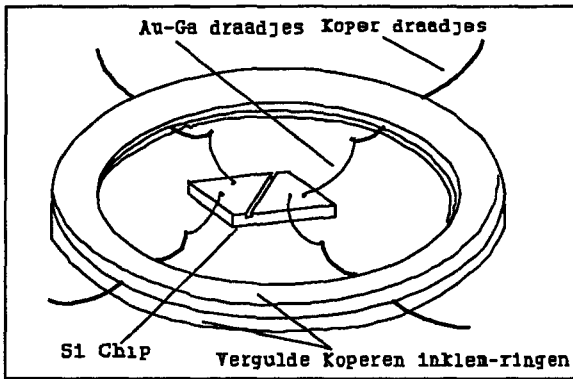
Figuur 3-2. Thermometerstructuur van calorimeter 1.

Op de aluminium flapjes worden gouddraadjes (doorsnede 0.025 mm) gebond. Deze worden zo kort mogelijk afgeknipt, waarna ze met woods-soldeer aan met 3% gallium verontreinigde gouddraadjes worden bevestigd. De verontreiniging met gallium zorgt ervoor, dat de thermische weerstand van de draadjes wordt vergroot. De draadjes hebben een lengte van ongeveer 5 mm en worden met woods-soldeer op een Al_2O_3 -ring gesoldeerd.

In Fig.3-3 is calorimeter 2 weergegeven. Deze calorimeter is tijdens dit afstudeeronderzoek ontworpen en is bedoeld voor het temperatuurgebied van 4,5 tot 30 K. De Si-chip is afkomstig uit wafer 8005 [GAN91] die een lagere dotering heeft. De structuur van de thermometer is weergegeven in Fig.3-4. Hij bestaat uit twee gedeelten metallisch gedoteerd materiaal onder de aluminium flapjes, met daartussen een breed stuk dat lichter gedoteerd is. Op deze manier ontstaat een weerstand die een veel grotere waarde heeft dan bij de vorige calorimeter. Hierdoor is de thermometer bij hogere temperaturen veel langer bruikbaar. Daar staat tegenover dat de weerstand bij 4.5 K nog maar net meetbaar is (orde 1 M Ω), en dus voor lagere temperaturen niet gebruikt kan worden.

De ophangdraadjes zijn weer op dezelfde manier bevestigd als bij de vorige calorimeter. De Al_2O_3 -ring is echter vervangen door een systeem van twee koperen ringen, waartussen vier koperdraadjes zijn geklemd. Dit is een oud systeem [JAN93] waarop weer is teruggekomen, omdat de Al_2O_3 -ring voor een te slecht contact met het thermisch bad bleek te zorgen. De ophangdraden worden met woods soldeer aan de uiteinden van deze koperdraden bevestigd.

De temperatuurafhankelijkheid van de weerstand R_T van de thermometers wordt gegeven door [GAN91]:



Figuur 3-3. Calorimeter 2 met koperen ringen.

Figuur 3-4. Thermometerstructuur van calorimeter 2.

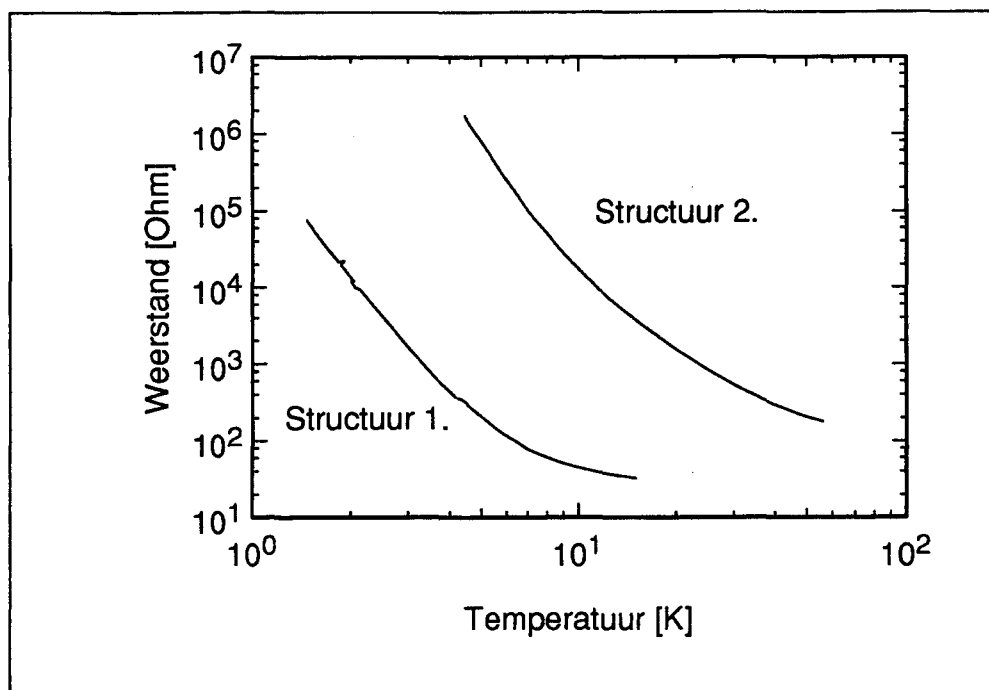
$$\left[\frac{T_0}{T}\right]^p = \ln(R_T) - \ln(R_0) \tag{III.1}$$

Hierbij zijn R_0 en p constanten die afhankelijk zijn van de dotering. In de gebruikte Si-chips lag p rond 0.5. Om de thermometers ook daadwerkelijk te kunnen gebruiken, moeten ze worden geijkt. De weerstand moet dan als functie van de temperatuur worden gemeten. Hierbij wordt gebruik gemaakt van een diode (Lake Shore DT-470-SD-13). Door hier een stroom doorheen te sturen en de spanning te meten, volgt m.b.v. een door de fabrikant geleverde Chebychev polynoom de temperatuur.

Het ijken beneden 4.2 K gebeurt door het heliumbad langzaam af te pompen en R_T bij verschillende temperaturen te meten. Hierbij is er helium contactgas in de vacuümkamer aanwezig om te voorkomen dat er een temperatuurgradient zou ontstaan, waardoor thermometer en diode niet dezelfde temperatuur zouden hebben. Het ijken boven 4.2 K gebeurt door met een externe heater de temperatuur van het thermisch bad te regelen en bij elke temperatuurverhoging net zolang te wachten totdat de temperatuur gestabiliseerd is. Hierbij is er geen contactgas aanwezig, omdat er anders een warmtestroom naar het heliumbad zou ontstaan.

In Fig.3-5 is de R-T karakteristiek van beide thermometerstructuren weergegeven. Omdat in [III.1] $p=0.5$, worden de metingen gefit volgens:

$$\frac{1}{\sqrt{T}} = \sum_{i=1}^n a_i (\ln(R_T))^i \tag{III.2}$$



Figuur 3-5. *R-T karakteristiek van beide thermometer structuren.*

De gevoeligheid van de thermometers is gedefinieerd als:

$$A = \left| \frac{d(\log R_T)}{d(\log T)} \right| \quad \text{[III.3]}$$

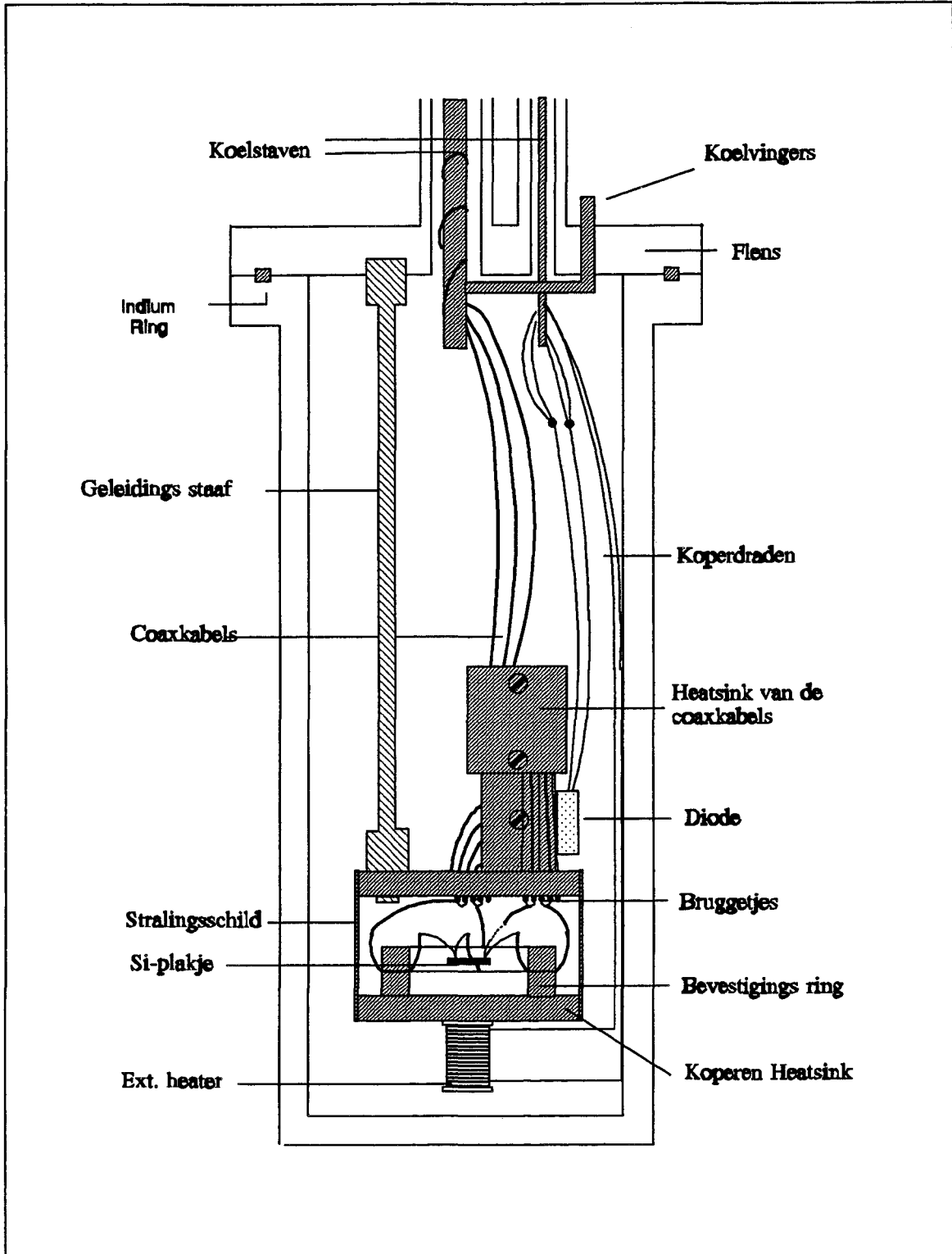
In Fig.3-5 zien we, dat voor beide structuren in het gebruikte temperatuurgebied geldt dat $A > 3$.

3.2. De Vacuümkamer

In Fig.3-6 is te zien, hoe de calorimeter in de vacuümkamer is geplaatst. De vacuümkamer is een roestvrijstalen pot, die in een kryostaat met vloeibaar helium hangt. Aan de bovenzijde is de vacuümkamer afgesloten met een flens. Tussen de flens en de pot bevindt zich een indium ring. Deze dient er voor om te voorkomen dat het helium, zelfs als het superfluide wordt beneden 2.17 K, in de vacuümkamer kan komen. Door de bovenkant van de pot lopen twee buizen. Door de dunne buis lopen koperdraden voor de diode en de externe heater. Door de wijde buis lopen tien coaxkabels, waarvan er acht worden gebruikt voor de thermometer en de heater. De wijde buis wordt ook gebruikt om de vacuümpot af te pompen.

Door de flens lopen ook een aantal koelstaven. De meetdraden zijn hieraan thermisch verankerd, om inlek van warmte zoveel mogelijk te voorkomen.

Aan de flens is een metalen geleidingsstaaf bevestigd. Bij de eerste calorime-



Figuur 3-6. De vacuümkamer.

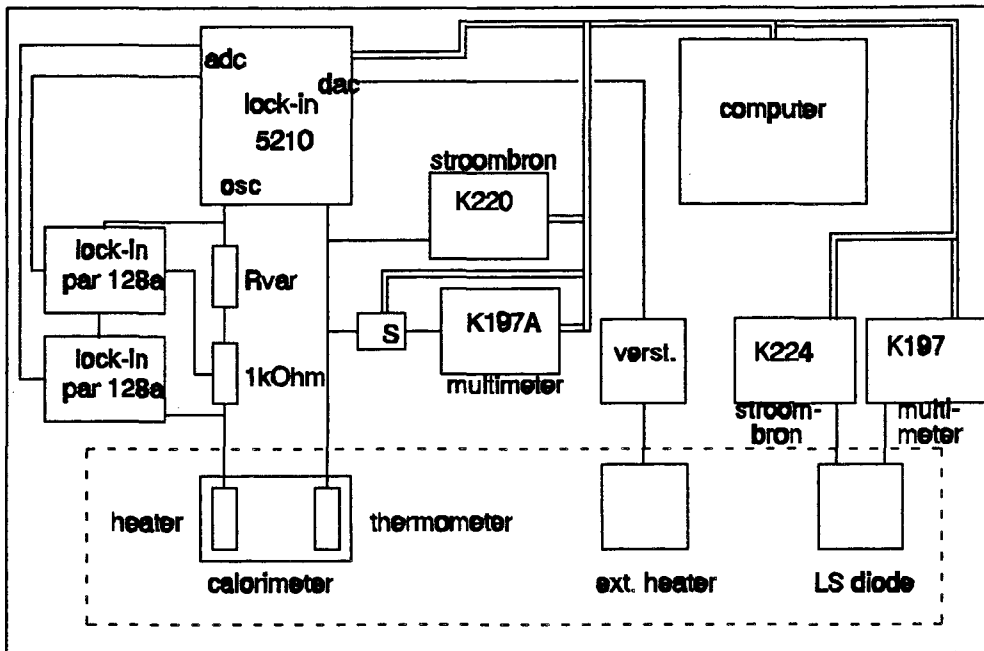
ter was deze staaf van koper. Met deze staaf bleek het echter niet mogelijk om langdurig hogere temperaturen te bereiken, omdat alle warmte die via de externe heater werd ingestookt te snel naar het helium werd afgevoerd, waardoor dit te snel verdampte. Bij de tweede calorimeter is de staaf dan ook vervangen door een staaf van messing, die een slechtere warmtegeleiding heeft.

Onder in de vacuümkamer hangt het koperen meetpotje, dat als heatsink voor de calorimeter dient. De coaxkabels zijn aan de bovenplaat nogmaals thermisch verankerd. Op de bovenplaat is de diode gemonteerd. Aan de onderkant van de bovenplaat bevinden zich de bruggetjes, waar de coaxkabels eindigen. Vanaf de bruggetjes lopen vier koperdraden naar de ring, waaraan de calorimeter is opgehangen. De ring rust op het voetstuk, dat via een schildje met de bovenplaat is verbonden. Het schildje dient zowel voor de bescherming tegen eventuele straling, als voor het thermisch contact tussen bovenplaat en voetstuk. Onder aan het voetstuk is een manganine draad gewikkeld, de externe heater, waarmee de temperatuur van de heatsink kan worden verhoogd.

3.3. De Electronica

In Fig.3-7 is schematisch de gehele opstelling weergegeven. In het bovenste gedeelte is het elektrische deel aangegeven, in een apart kader is onderaan het thermische deel aangegeven. De verbinding tussen de calorimeter en de elektrische apparatuur is hier weergegeven met een enkelvoudige lijn, in werkelijk lopen er vier coaxkabels zowel naar de thermometer als naar de heater.

Het belangrijkste meetapparaat is de digitale lock-in 5210. De oscillator uitgang levert de wisselspanning die over de heaterweerstand R_H wordt gezet. Tevens dient dit signaal als referentie voor de beide analoge lock-ins PAR 128A, die de spanning over en de stroom door de heater meten. De spanning over de heater wordt rechtstreeks gemeten, de stroom door de heater wordt bepaald uit de spanning over een serieweerstand van 1 kOhm. De variabele weerstand R_{var} dient als spanningsdeler, om zo het juiste vermogen te kunnen instellen. De beide lock-ins PAR 128A worden via de AD-converters van lock-in 5210 door de computer uitgelezen.



Figuur 3-7. Schema van de meetopstelling.

Door het instoken van vermogen in de heater gaat de weerstand van de thermometer R_T variëren. Met de stroombron K220 wordt er een stroom door de thermometer gestuurd. De wisselcomponent V_{AC} van de spanning over de thermometer wordt gemeten met lock-in 5210. De gelijkspanning V_{DC} over de thermometer wordt gemeten met de digitale multimeter K197A. Omdat deze multimeter de meting van V_{AC} verstoort is er een schakelaar S tussen geplaatst. Deze schakelaar wordt door de computer bediend en staat alleen aan als V_{DC} moet worden gemeten. Ook de metingen van V_{DC} en V_{AC} worden door de computer uitgelezen.

Verder bevinden zich in de opstelling nog een manganine heater (de zogenaamde externe heater), die gebruikt wordt om de temperatuur van het bad in te stellen, en een LS-diode, die gebruikt wordt om de temperatuur van het bad te meten. De externe heater wordt gevoed door de DAC-uitgang van lock-in 5210 en een versterker. De diode is een thermometer die geijkt is in het temperatuurgebied van ca. 1 K tot 300 K. Met stroombron K224 wordt er een constante stroom van ca. 1 K tot 300 K. Met stroombron K224 wordt er een constante stroom van 0.01 mA door de diode heen gestuurd. De spanning die er dan over komt te staan is afhankelijk van de temperatuur en wordt gemeten met multimeter K197, die weer door de computer kan worden uitgelezen.

3.4. De programmatuur

De meetapparatuur kan door een computer worden ingesteld en uitgelezen. Hiervoor zijn een aantal programma's geschreven. Als programmeertaal is voor Turbo-Pascal gekozen. Een aantal veel gebruikte procedures is ondergebracht in een unit, CALUNIT genaamd, zodat meerdere programma's van deze procedures gebruik kunnen maken. Deze unit bevat voornamelijk procedures die de communicatie tussen de meetapparatuur en de computer verzorgen.

Het belangrijkste meetprogramma is `FREQTEMP.PAS`. Hiermee kan de grootheid T_{AC}/P_{AC} als functie van de frequentie f worden gemeten bij constante temperatuur (het doen van een frequentiescan). Dit kan voor een aantal temperaturen worden herhaald. Een listing van dit programma is te vinden in de Appendix.

Een frequentiescan bevat meestal 100 meetpunten, die equidistant in $1/f$ zijn verdeeld. Tussen twee scans wordt de temperatuur verhoogd door de spanning over de externe heater V_{DAC} met gelijke stapjes te verhogen. Het blijkt dat de temperatuur ongeveer lineair met V_{DAC} verloopt. Tegelijk met V_{DAC} wordt ook het oscillatie-level van lock-in 5210 verhoogd. Aan het begin van het programma moeten een aantal grootheden als begin- en eindwaarde van de heaterfrequentie, begin- en eindwaarde van V_{DAC} en oscillatie-level en het aantal frequentiescans worden ingevuld.

Het programma levert per frequentiescan twee files met meetgegevens: een file met ruwe data, en een file met gegevens over het temperatuurverloop tijdens de frequentiescan. De ruwe data-file bevat achtereenvolgens de heaterfrequentie, de waarde van V_{AC} en de fase. Op de voorlaatste regel staan de stroom I_T door en de gelijkspanning V_T over de thermometer. Aan het begin van de frequentiescan wordt I_T zodanig ingesteld dat V_T een waarde heeft die ligt tussen 4.0 en 4.1 mV. V_T wordt om de tien meetpunten gemeten, hiervan wordt het gemiddelde genomen. De laatste regel bevat de waarden van de stroom door en de spanning over de heater, waaruit het ingestookte vermogen kan worden berekend. De file met gegevens over het temperatuurverloop bevat een tiental temperaturen gemeten met de thermometer en met de diode.

Als er een volledige frequentiescan (zie Fig.2-3) wordt gedaan, kan hieruit informatie over de warmtecapaciteiten van sample en drager worden afgeleid. Bovendien kan dan de grootte van de relaxatietijden worden bepaald. In de praktijk is het echter niet mogelijk om een volledige frequentiescan te doen, omdat lock-in 5210 een minimale frequentie heeft van ongeveer 4 Hz, wat neerkomt op een tijdconstante van 20 ms. De relaxatietijd die de ontkoppeling tussen sample plus drager en het thermisch bad bepaalt, is ongeveer twee orden groter. Als het sample zelf een grote warmtecapaciteit heeft, of als de thermische binding met de drager slecht is, of als er bij hoge temperaturen wordt gemeten, ligt de relaxatietijd die de ontkoppeling tussen sample en drager bepaalt in de orde van milliseconden. In dat geval is het niet mogelijk om rechtstreeks uit de helling van de frequentiescan de waarde van de warmtecapaciteit van drager plus sample te bepalen. We moeten dan onze toevlucht nemen tot een fitprocedure. Hiervoor is het programma FITLIST.PAS geschreven. Dit programma probeert iteratief die waarden van de parameters uit [II.14] te vinden, waarbij de meting en het model het best met elkaar in overeenstemming zijn. Het gaat daarbij om de minimalisatie van de chi-square, die wordt gegeven door:

$$\chi^2(a) = \sum_{i=1}^N \left[\frac{y_i - y(x_i, a)}{\sigma_i} \right]^2 \quad \text{[III.4]}$$

Hierbij zijn (x_i, y_i) de meetpunten waarbij de y -waarden een onzekerheid hebben die normaal verdeeld is. De vector a bevat de te bepalen set parameters. Voor de minimalisatie wordt gebruik gemaakt van de Levenberg-Marquardt methode [NUM86]. Ver weg van het minimum wordt, als men een schatting voor a heeft, de gradient van de chi-square gebruikt om een nieuwe schatting te vinden:

$$a_{n+1} = a_n - \text{constante} \nabla \chi^2(a_n) \quad \text{[III.5]}$$

Dichtbij het minimum in het punt P wordt het minimum berekend volgens:

$$a_{\min} = a_p + D^{-1} \cdot [-\nabla \chi^2(a_p)] \quad \text{[III.6]}$$

Hierbij wordt de matrix D gegeven door:

$$D_{ij} = \frac{\delta^2 \chi^2}{\delta a_i \delta a_j} \Big|_P \quad [\text{III.7}]$$

De Levenberg-Marquardt methode is gebaseerd op een geleidelijke overgang van [III.5] naar [III.6].

Het programma FITLIST heeft als invoer de data-files van het programma FREQTEMP nodig. Verder moet een beginschatting voor de te fitten parameters worden meegegeven. Het programma levert per frequentiescan een file die de berekende benadering voor deze scan bevat. Bovendien worden in een afzonderlijke file de gevonden parameters als functie van de temperatuur gegeven.

4. Resultaten

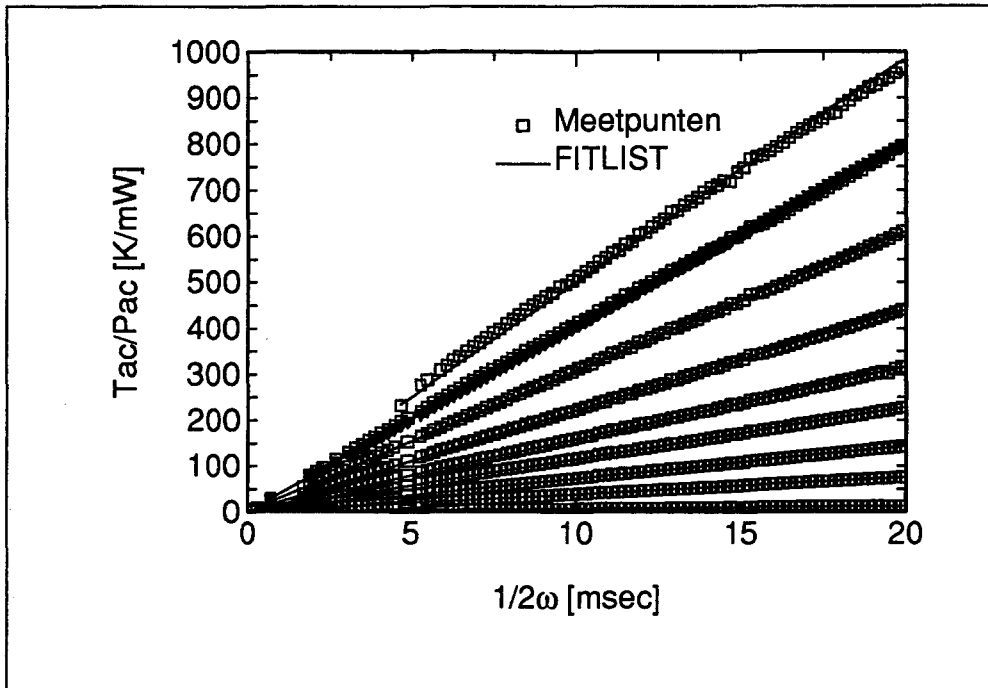
In dit hoofdstuk zullen we de metingen bespreken die tijdens dit afstudeeronderzoek met de calorimeters gedaan zijn. Dit gebeurt in twee gedeelten. In paragraaf 4.1 worden de metingen besproken die gedaan zijn met calorimeter 1, in het temperatuurgebied van 1.5 tot 8 K. Paragraaf 4.2 behandelt de metingen die gedaan zijn met calorimeter 2, in het temperatuurgebied van 4.5 tot 30 K. Tot slot worden in paragraaf 4.3 enkele conclusies getrokken en worden enkele aanbevelingen voor de toekomst van de microcalorimetrie gedaan.

4.1. Calorimeter 1

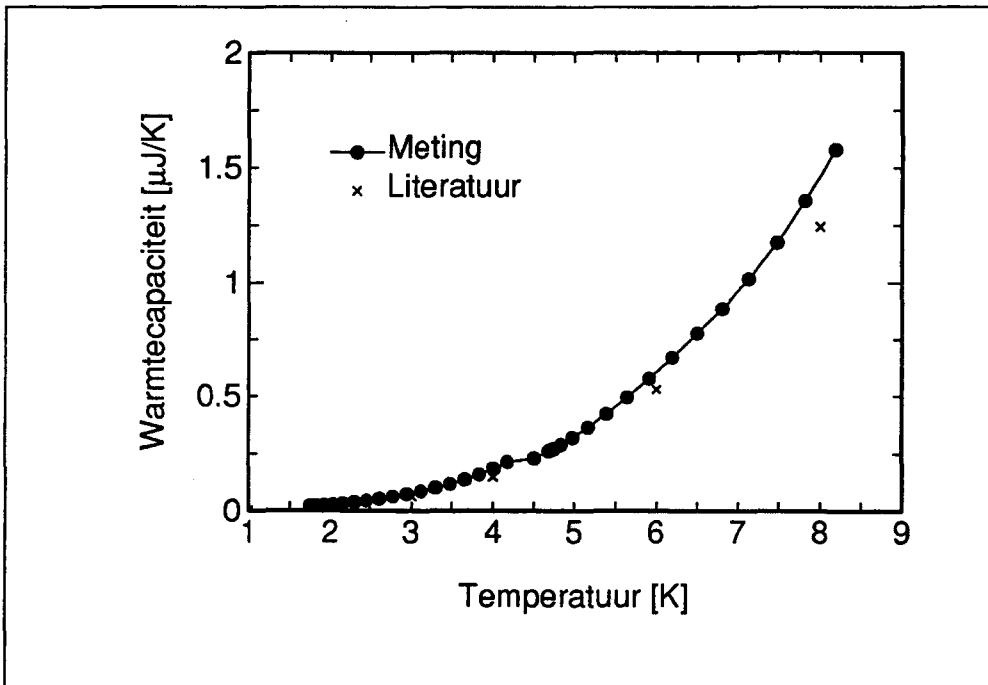
Met het meten van warmtecapaciteiten in het temperatuurgebied van ca. 1.5 tot 8 K was reeds veel ervaring opgedaan [JAN93]. Omdat hieruit gebleken was dat de warmtegeleiding van de ophangdraadjes niet te groot mag zijn, is er besloten om een calorimeter te maken die bestaat uit een Si-chip waarop gouddraadjes gebond zijn. Deze draadjes zijn op ongeveer 1 mm afgeknipt en met woods-soldeer aan AuGa(3%Ga)-draadjes bevestigd die eveneens met woods aan een Al₂O₃-ring zijn vastgemaakt.

Van deze calorimeter is eerst de warmtecapaciteit van de Si-chip zelf gemeten. Dit gebeurt door met het programma FREQTEMP bij verschillende temperaturen de waarde van T_{AC}/P_{AC} als functie van de frequentie te meten. In Fig.4-1 zijn deze zogenaamde frequentiescans voor een aantal temperaturen uitgezet. Uit deze curven kan met [II.16] de warmtecapaciteit van het Si C_0 worden bepaald. Deze is in Fig.4-2 als functie van de temperatuur uitgezet. In deze figuur zijn ook enkele literatuurwaarden [LID91] voor de warmtecapaciteit van Si met een massa van 8.9 mg weergegeven. Het verschil tussen meting en literatuur wordt veroorzaakt door een bijdrage van de ophangdraadjes, die hierin niet is meegenomen. Uit eerdere metingen [JAN93] bleek, dat deze bijdrage ongeveer 20% van de totale warmtecapaciteit van de drager bedraagt.

Na deze meting is een stukje van de magnetische halfgeleider SNMnTe (3%



Figuur 4-1. Frequentiescans van de lege calorimeter 1. De bijbehorende temperaturen zijn: 1.74 K, 1.92 K, 2.16 K, 2.45 K, 2.77 K, 3.12 K, 3.65 K, 4.69 K en 8.19 K.



Figuur 4-2. Warmtecapaciteit van calorimeter 1 als functie van de temperatuur.

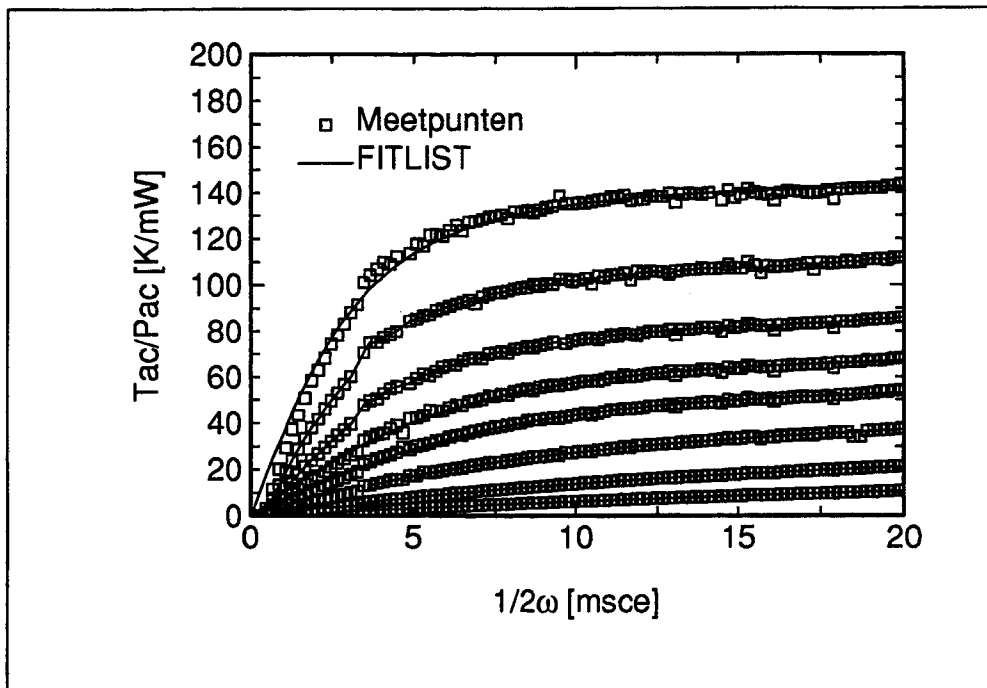
Mn) van ongeveer 0.1 g onderzocht. Dit materiaal was reeds onderzocht in de groep Coöperatieve Verschijnselen. Daarbij was een brede bult in de magnetische susceptibiliteit bij 4 K gevonden. Deze brede bult werd toegeschreven aan inhomogeniteiten en de verwachting was, dat bij kleine samples scherpe pieken in de warmtecapaciteit zouden worden waargenomen.

Daarom is eerst een sample van 0.55 mg afkomstig uit het midden met een beetje Apiezon aan de calorimeter bevestigd. Daarna is een sample van 0.8 mg uit de rand doorgemeten. Een aantal frequentiescans van het sample uit het midden is weergegeven in Fig.4-3. Uit deze figuur is duidelijk, dat de relaxatietijd die de ontkoppeling tussen sample en drager bepaalt, te groot is om de warmtecapaciteit rechtstreeks uit de helling te halen. De warmtecapaciteit moet dus met het programma FITLIST worden bepaald. De resultaten hiervan zijn weergegeven in Fig.4-4.

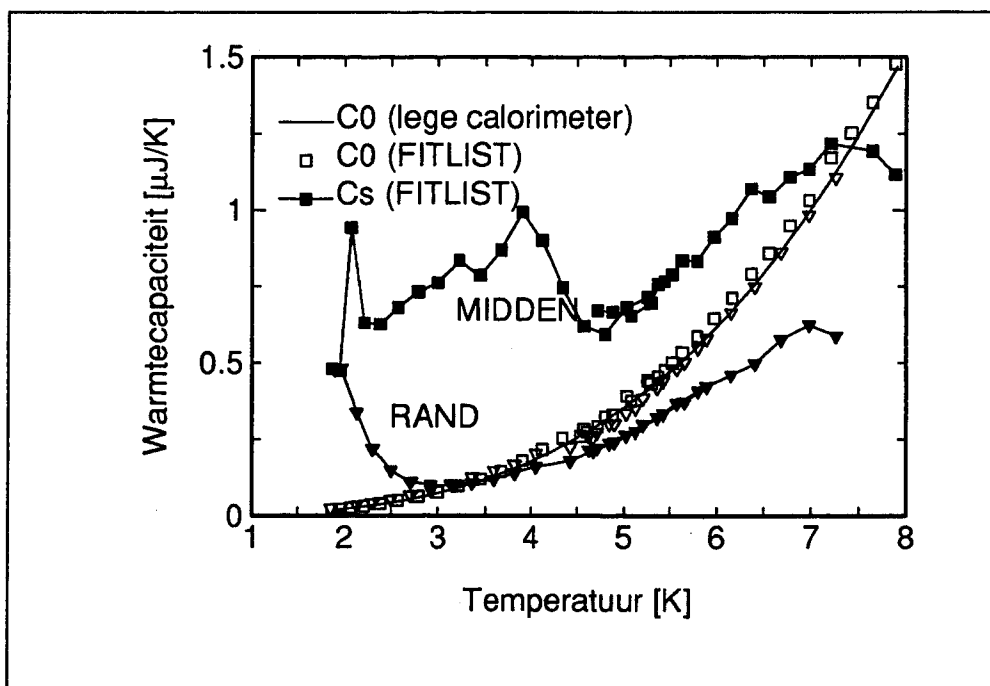
De warmtecapaciteit C_s van het sample uit het midden vertoont een brede bult bij 4 K, die reproduceerbaar bleek toen het sample nog een keer werd doorgemeten. Wel moet worden opgemerkt, dat de absolute nauwkeurigheid in C_s bij deze temperatuur slechts ongeveer 25% is. De waarden die voor C_0 worden gevonden, blijken goed overeen te komen met de eerder gevonden waarden voor de lege calorimeter, die ook in Fig.4-4 zijn uitgezet. C_s uit de rand vertoont wel de mogelijke aanzet tot een smalle piek. Na een thermische cyclus werd dit sample nog eens gemeten. Er werd echter voor C_s een veel kleinere waarde gevonden, terwijl voor de warmteweerstand R_s tussen sample en drager een veel grotere waarde werd gevonden. Waarschijnlijk is het sample tijdens het opwarmen en weer afkoelen in het vet wat uit gaan zakken, waardoor het warmtecontact tussen sample en drager veel slechter is geworden. Toen geprobeerd werd het sample opnieuw goed aan te drukken is de calorimeter gesneuveld.

4.2. Calorimeter 2

Deze calorimeter is ontworpen voor het temperatuurgebied van 4.5 tot 30 K. Een aanzienlijk deel van dit afstudeeronderzoek is besteed aan de ontwikkeling van een in dit temperatuurgebied bruikbare calorimeter. Omdat de gevoeligheid



Figuur 4-3. Frequentiescans van de homogeniteitsmeting. De bijbehorende temperaturen zijn: 1.89 K, 2.22 K, 2.64 K, 3.18 K, 3.57 K, 4.53 K, 5.79 K en 7.88 K.



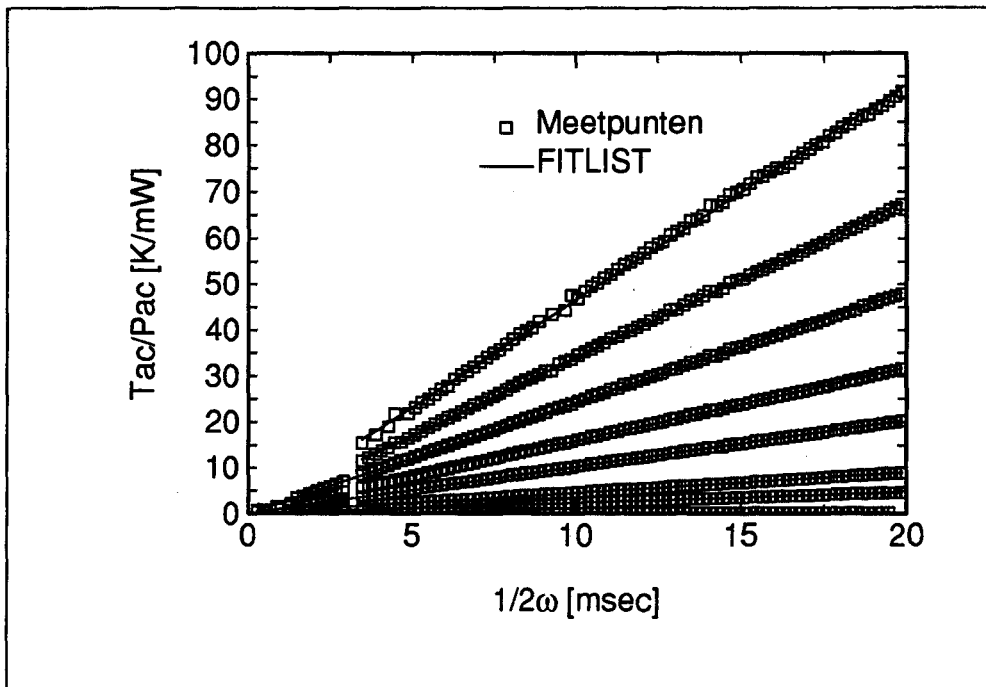
Figuur 4-4. Warmtecapaciteit van het sample SnMnTe (3% Mn) uit het midden en uit de rand om de homogeniteit te onderzoeken.

van de thermometer van de vorige calorimeter boven 10 K sterk afneemt (zie Fig.3-5), was het noodzakelijk om een andere thermometer-structuur te kiezen. Bovendien komt de Si-chip uit een andere wafer, die een lichtere dotering heeft. De thermometer is geijkt door de waarde van de weerstand als functie van de temperatuur te meten. Hierbij is gekeken of de gevoeligheid van de thermometer groot genoeg is om tot 30 K te kunnen meten. Uit Fig.3-5 blijkt dat dit inderdaad het geval is.

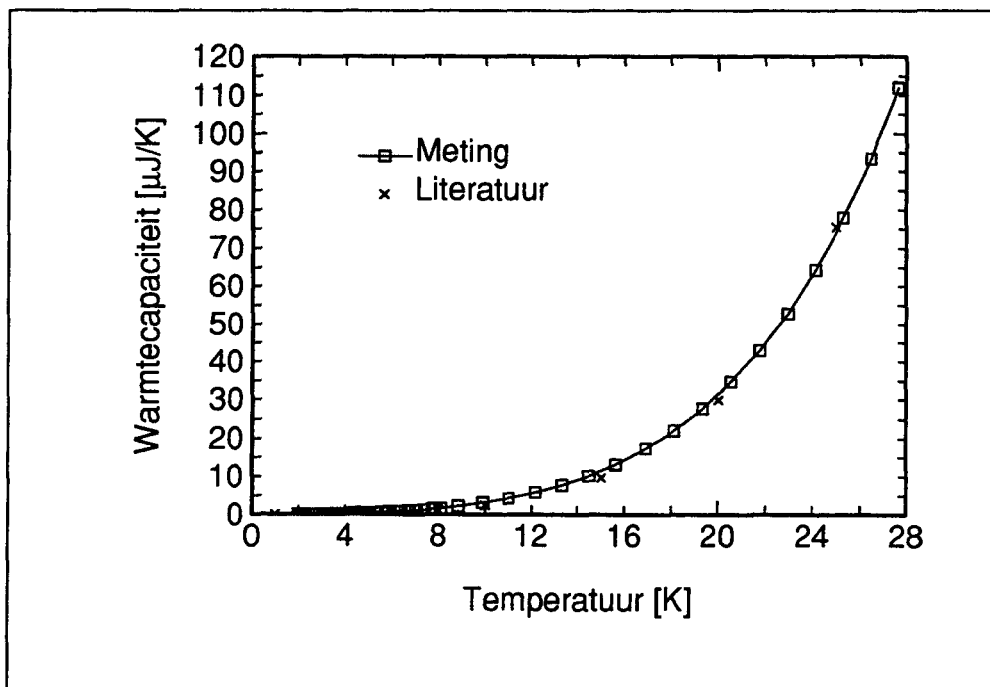
Tijdens de ontwikkeling van de nieuwe calorimeter is gebleken dat het thermometer-sigitaal zeer gevoelig is voor verstoringen door elektrische overspraak van het heater-sigitaal. Het is dus belangrijk om de thermometer en de heater elektrisch zo goed mogelijk te scheiden. Bovendien bleek dat de Al_2O_3 -ring voor een grote warmteweerstand tussen de calorimeter en het thermisch bad zorgde. Hierdoor had de calorimeter bij een kleine verhoging van de temperatuur een relaxatietijd van 200 sec bij 10 K. De Al_2O_3 -ring is vervangen door twee koperen ringen. Tussen deze ringen zijn koperen draadjes geklemd, waaraan AuGa-ophangdraadjes worden gesoldeerd. Hierdoor is het warmtecontact tussen calorimeter en thermisch bad aanzienlijk verbeterd en is de relaxatietijd teruggebracht tot ca. 60 sec. Voor een meer gedetailleerde beschrijving van de problemen tijdens de ontwikkeling van de nieuwe calorimeter zij verwezen naar [KRU93].

Met het programma *FREQTEMP* zijn bij verschillende temperaturen frequentiescans opgemeten. Deze zijn weergegeven in Fig.4-5. Uit deze scans kan met [II.16] weer de warmtecapaciteit van de lege calorimeter C_0 worden bepaald. Deze is als functie van de temperatuur uitgezet in Fig.4-6. In deze figuur zijn ook de waarden van C_0 voor lagere temperaturen uit Fig.4-2 uitgezet, alsmede weer enkele literatuurwaarden [LID91] voor een Si-plakje van 8.9 mg. We zien hieruit dat de metingen van 1.5-8 K en van 4.5-30 K goed op elkaar aansluiten. De meting van 4.5-30 K stemt goed overeen met de literatuurwaarden. Hieruit blijkt dat de bijdrage van de ophangdraadjes bij hogere temperaturen relatief minder belangrijk is.

Als de warmtecapaciteit C_0 wordt gedeeld door de temperatuur T en dit wordt uitgezet tegen de T^2 kan, als aan de voorwaarden van [II.7] en [II.10] is voldaan, uit de helling de roosterbijdrage worden bepaald, en uit de afsnijding de elektronenbijdrage. Dit is gebeurd in Fig.4-7. In deze figuur zien we dat de



Figuur 4-5. Frequentiescans van de lege calorimeter 2. De bijbehorende temperaturen zijn: 4.15 K, 4.39 K, 5.01 K, 5.85 K, 6.78 K, 8.84 K, 11.0 K en 27.6 K.



Figuur 4-6. Warmtecapaciteit als functie van de temperatuur voor beide calorimeters.

vertikale afsnijding nihil is. Dit betekent dat de electronenbijdrage in dit temperatuurgebied verwaarloosbaar klein is. Tot een temperatuur van 15 K is C_0 sterk afhankelijk van T^3 , voor hogere temperaturen komen hier hogere orde termen bij. Dit verband wordt ook gevonden in de literatuur [KIT86], waar wordt vermeld dat kristallijne vaste stoffen een sterk T^3 -verband vertonen tot 1/50 van de Debye-temperatuur, wat voor Si met $T_D=645$ K [KIT86] neerkomt op 13 K.

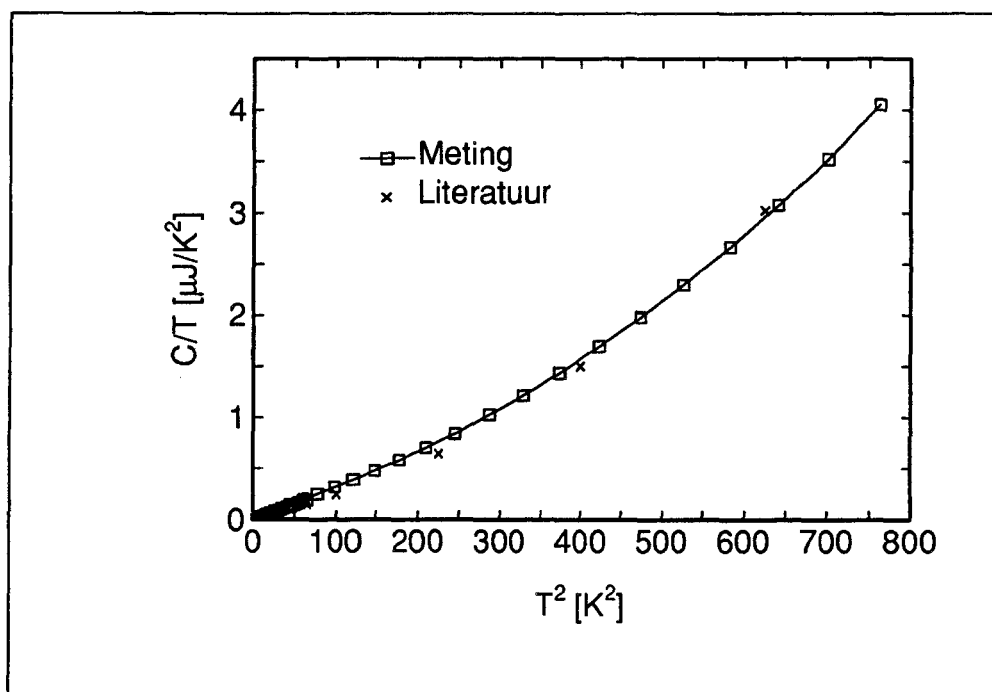
Als op de metingen tot 15 K een polynoomfit wordt toegepast, vinden we het volgende resultaat:

$$C_0/T = a + bT^2 + cT^4 \quad \text{[IV.1]}$$

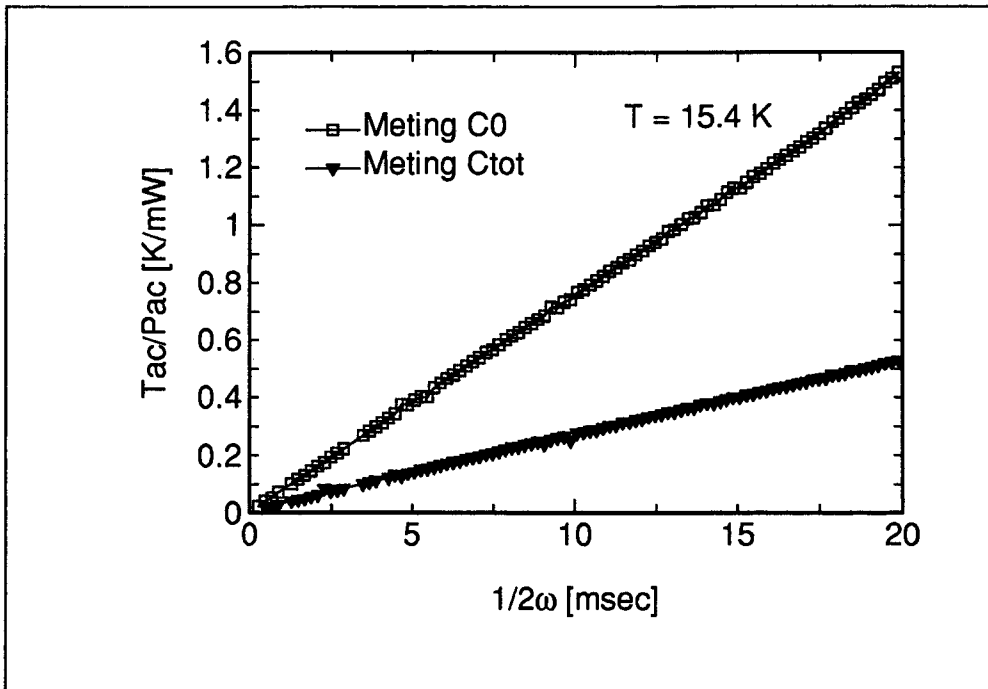
met $a = 0.0170 \mu\text{J}/\text{K}^2$, $b = 2.605 \cdot 10^{-03} \mu\text{J}/\text{K}^4$, $c = 3.207 \cdot 10^{-06} \mu\text{J}/\text{K}^6$.

Als de waarde van b wordt ingevuld in [II.7] volgt hieruit voor de Debye-temperatuur $T_D = 618$ K, wat redelijk overeenstemt met de literatuurwaarde van 645 K.

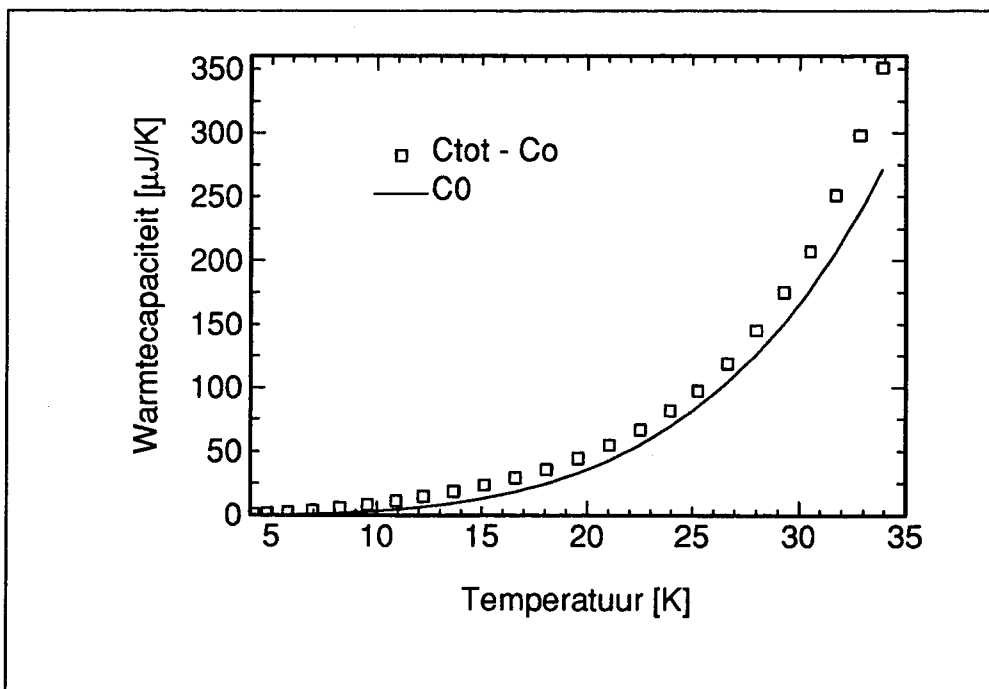
Na de meting met de lege calorimeter werd met een laagje Apiezon op het Si-plakje een zelfde Si-plakje als sample bevestigd. Met het programma FREQTEMP zijn weer bij een aantal temperaturen frequentiescans opgemeten. In Fig.4-8 is de frequentiescan bij 15.4 K weergegeven (aangeduid met meting C_{tot}). Ter vergelijking is in deze figuur ook de frequentiescan bij dezelfde temperatuur van de lege



Figuur 4-7. C/T versus T^2 karakteristiek van calorimeter 1 en 2.



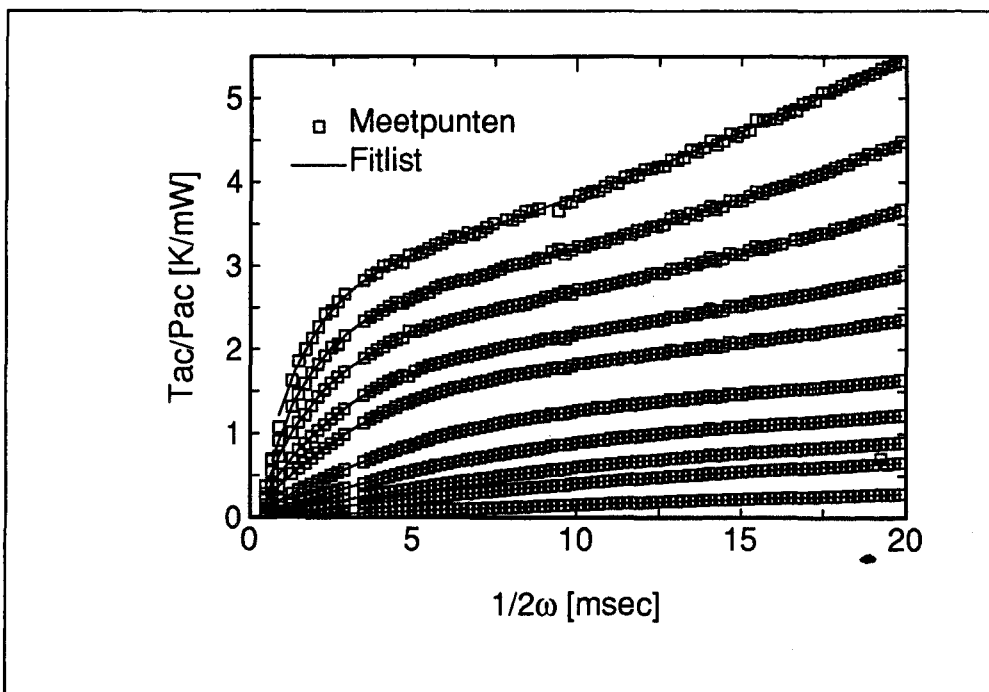
Figuur 4-8. Frequentiescan bij 15.4 K van de lege calorimeter (meting C_0) en de calorimeter plus Si-sample (meting C_{tot}).



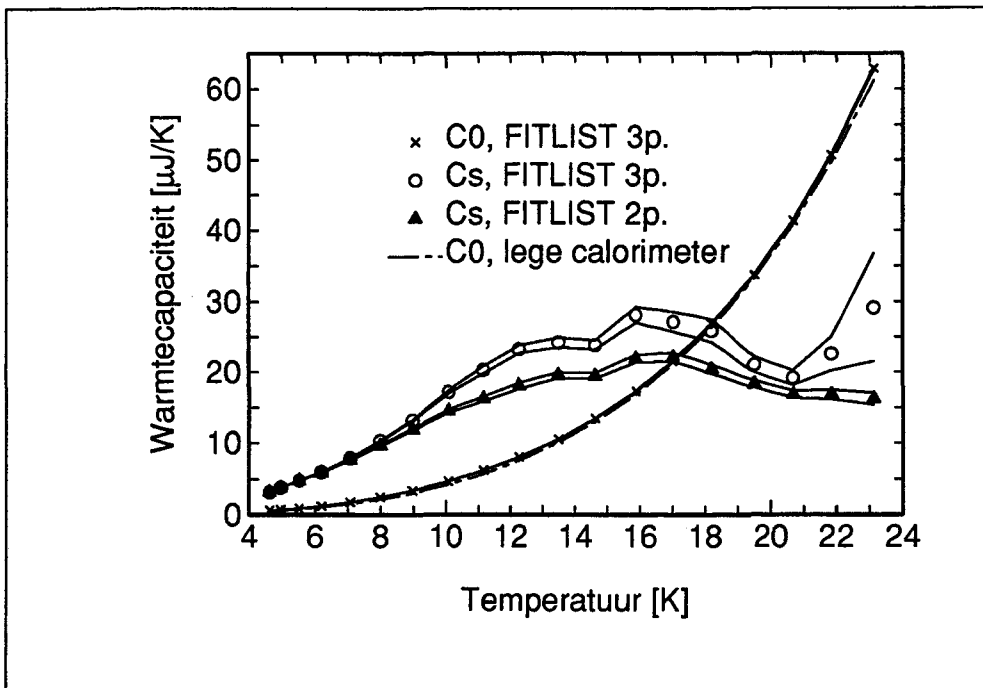
Figuur 4-9. Warmtecapaciteit van Si-sample plus calorimeter C_{tot} vergeleken met C_0 .

calorimeter weergegeven (aangeduid met meting C_0). Het blijkt dat de metingen met het Si-sample volledig in het gekoppelde gebied van Fig.2-3 vallen. De metingen zijn dus rechten die door de oorsprong gaan. Uit de helling van deze rechten kan dus met [II.17] een totale warmtecapaciteit van calorimeter plus sample worden bepaald. Uit Fig.4-8 blijkt duidelijk dat C_{tot} ruim twee keer zo groot is als C_0 . In Fig.4-9 is de waarde van $C_{\text{tot}} - C_0$ uitgezet als functie van de temperatuur. Sample en calorimeter hebben dezelfde warmtecapaciteit. Het verschil dat wordt gevonden met C_0 wordt veroorzaakt door de bijdrage die het Apiezon levert.

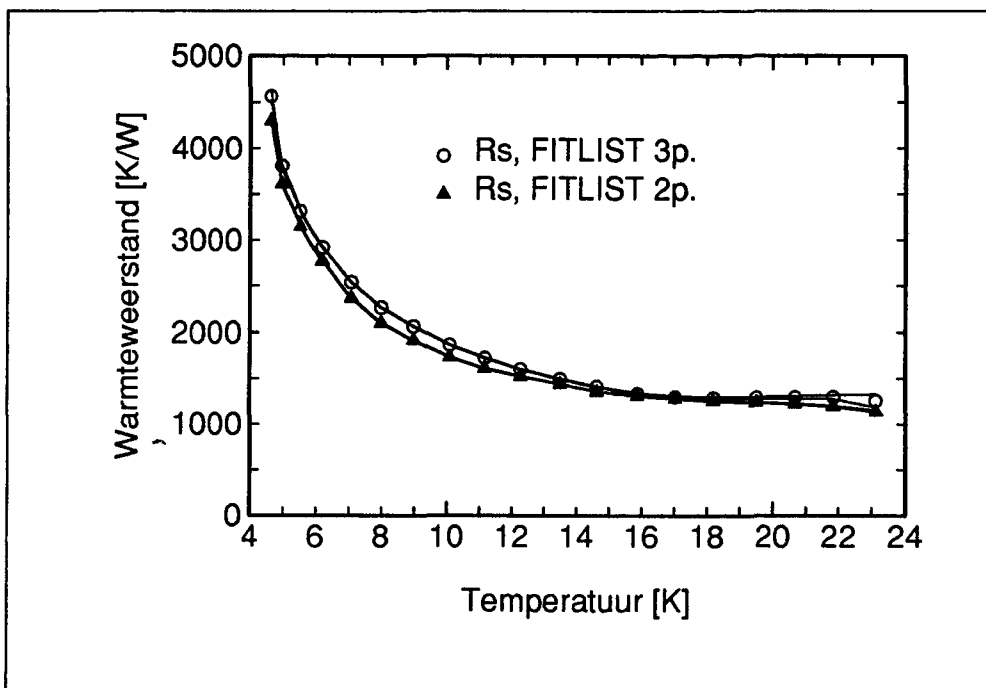
Nadat het Si-sample was verwijderd, is er weer een magnetische halfgeleider onderzocht: SnMnTe (8% Mn), afkomstig van de groep Coöperatieve Verschijnselen. Het blijkt dat de overgangstemperatuur in dit soort samples toeneemt als de concentratie Mn toeneemt. Uit metingen van de magnetische susceptibiliteit bleek deze overgang bij 11 K te liggen. Men mag verwachten dat deze overgang ook te zien is door een piek in de warmtecapaciteit. Om dit te onderzoeken is een stukje



Figuur 4-10. Frequentiescans van sample SnMnTe (8% Mn), 1.9 mg. De bijbehorende temperaturen zijn: 4.95 K, 5.51 K, 6.18 K, 7.07 K, 8.00 K, 10.1 K, 12.3 K, 14.6 K, 17.0 K en 23.1 K.



Figuur 4-11. Warmtecapaciteit van sample SnMnTe (8 % Mn), 1.9 mg. 3p: fit op C_0 , C_s en R_s , 2p: fit op C_s en R_s .

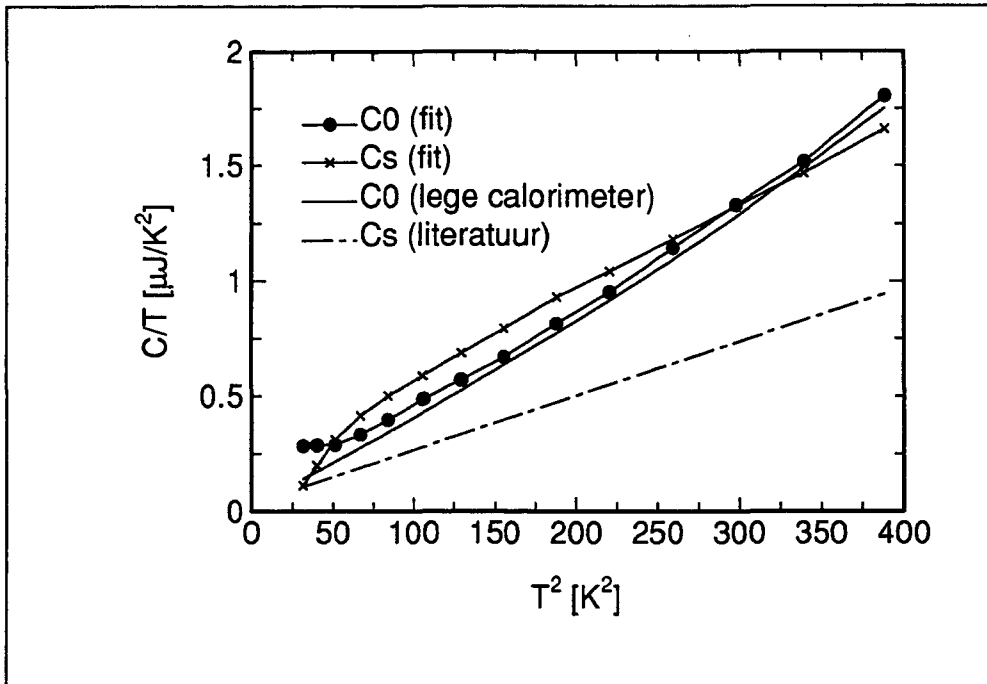


Figuur 4-12. Warmteweerstand tussen calorimeter en sample SnMnTe (8% Mn), 1.9 mg.

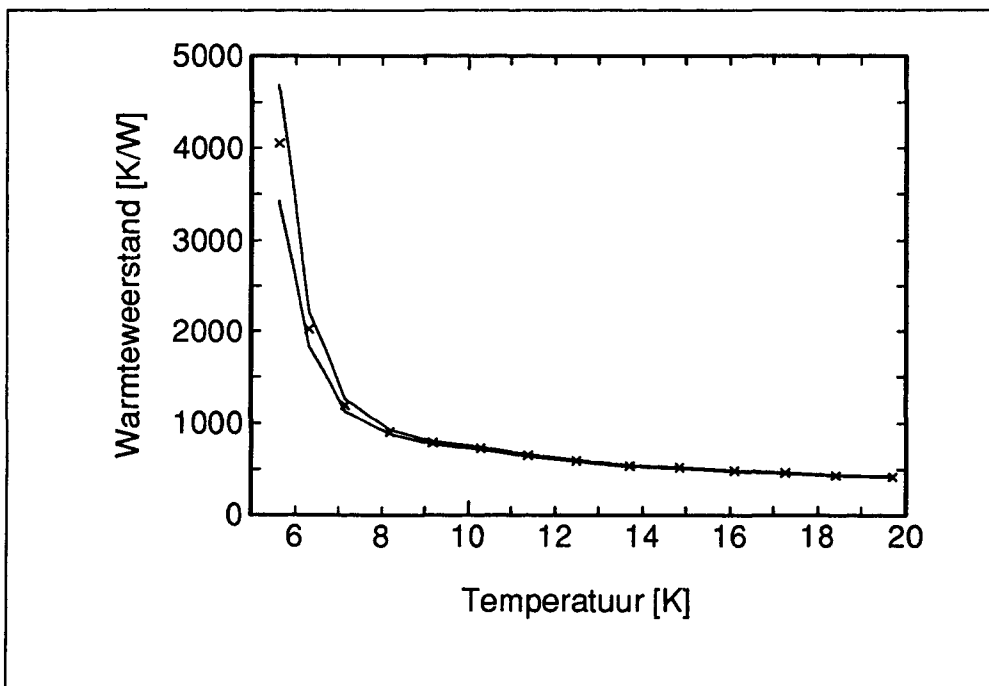
van 1.9 mg aan de calorimeter bevestigd.

Een aantal frequentiescans is weergegeven in Fig.4-10. Hieruit is onmiddellijk duidelijk dat de warmtecapaciteit van het sample C_s niet rechtstreeks met [II.17] uit de helling kan worden afgeleid. We moeten dus gebruik maken van het programma FITLIST om informatie over C_s te verkrijgen. Als eerste is gefit op drie parameters: behalve op C_s is ook gefit op C_0 en op de warmteweerstand van het Apiezon R_s . De resultaten van deze procedure zijn als functie van de temperatuur weergegeven in Fig.4-11 en 4-12. Omdat C_0 heel goed overeenkomt met de waarden van de lege calorimeter, is ook geprobeerd te fitten op twee parameters: C_s en R_s , terwijl voor C_0 de waarden van de lege calorimeter werden ingevuld. De resultaten hiervan zijn ook weergegeven in Fig.4-11 en 4-12. Voor de warmteweerstand is er vrijwel geen verschil tussen een fit met twee en met drie parameters. In de warmtecapaciteit zijn boven 9 K wel aanzienlijke verschillen. We moeten dus concluderen dat de onnauwkeurigheid in C_s boven 9 K groter is dan uit Fig.4-11 in eerste instantie zou lijken.

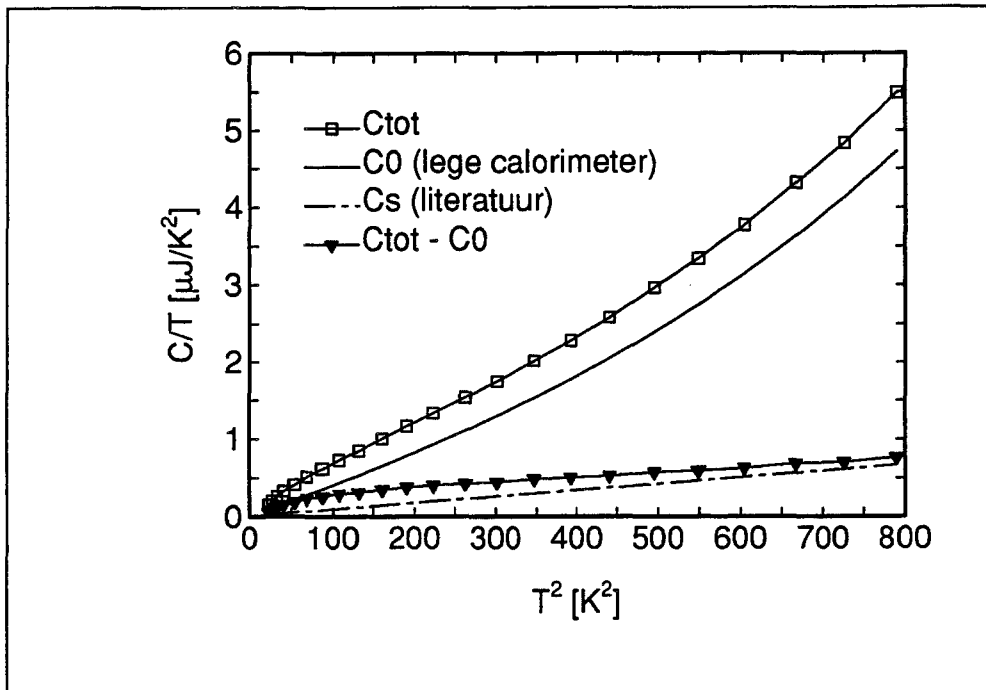
Om nauwkeurige resultaten in de metingen van de warmtecapaciteit te verkrijgen is het dus belangrijk om in het gekoppelde gebied II van Fig.2-3 te kunnen meten. Er hoeft dan geen gebruik gemaakt te worden van FITLIST, maar met [II.17] kan de warmtecapaciteit rechtstreeks uit de helling van de frequentiescans worden bepaald. In een poging om in het gekoppelde gebied te kunnen meten, is een plaatje zuurstofvrij koper tot een folie platgewalst. Uit dit folie is een stukje van 3.1 mg geknipt en met een heel klein beetje Apiezon zo goed mogelijk tegen de calorimeter aangedrukt. Ondanks alle voorzorgsmaatregelen bleek er echter met dit sample nog niet in het gekoppelde gebied gemeten te kunnen worden. De resultaten die met FITLIST werden verkregen zijn weergegeven in Fig.4-13 en 4-14. In Fig.4-13 zijn C_0 en C_s gedeeld door de temperatuur T uitgezet tegen T^2 . Hierin kan C_0 worden vergeleken met de waarden van de lege calorimeter en C_s met de waarden die de literatuur [KIT86] geeft. Uit de helling in deze figuur kan de roosterbijdrage worden bepaald, uit de verticale afsnijding is de elektronenbijdrage af te leiden. We zien dat C_0 uit de fit boven 8 K goed overeenkomt met de waarden van de lege calorimeter. Beneden deze temperatuur lopen de afwijkingen op tot een factor twee. Voor C_s zien we boven 8 K een afwijking in de roosterbijdrage van ongeveer 10%, terwijl beneden deze temperatuur de



Figuur 4-13. C/T versus T^2 van sample Cu, 3.1 mg. Waarden verkregen met FITLIST, fit op C_0 , C_s en R_s .



Figuur 4-14. Warmteweerstand tussen calorimeter en sample Cu, 3.1 mg. Waarden verkregen met FITLIST, fit op C_0 , C_s en R_s .



Figuur 4-15. C/T versus T^2 van sample Cu, 1.1 mg. Waarden verkregen met [II.17].

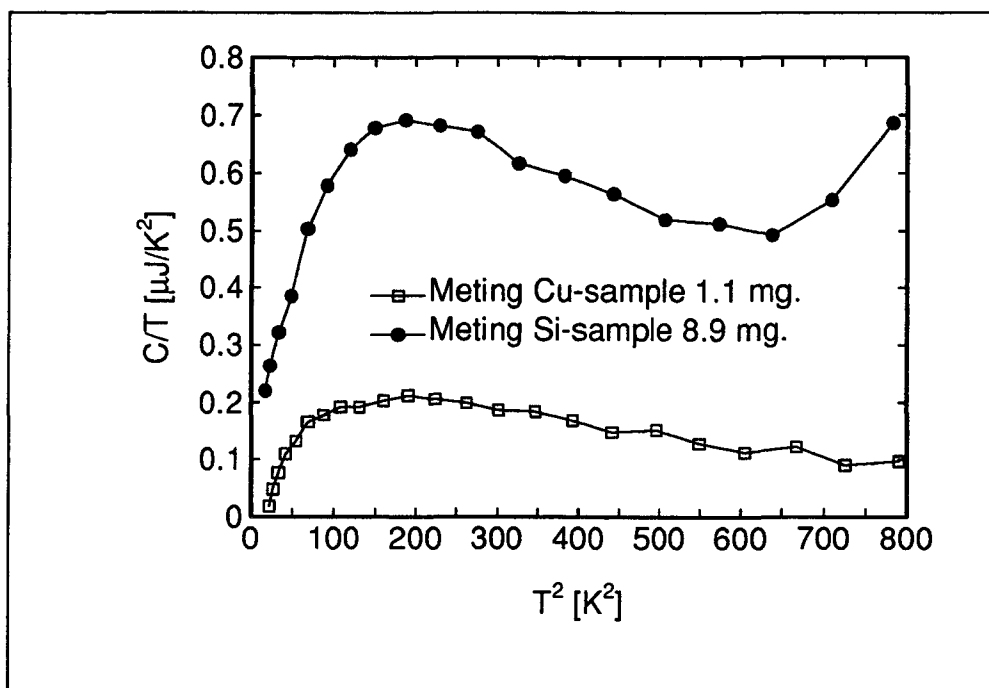
afwijkingen weer veel groter worden. Boven 8 K is de lineaire bijdrage veel groter dan wat volgens de literatuur mag worden verwacht. Een mogelijke verklaring hiervoor kan zijn, dat door het platwalsen van het sample er defecten in het rooster zijn ontstaan, die een sterke lineaire bijdrage in de warmtecapaciteit geven. In Fig.4-14 is te zien, dat ook in R_s de onnauwkeurigheid toeneemt beneden 8 K. Samenvattend kunnen we dus zeggen dat de resultaten uit de fitprocedure boven 8 K redelijk betrouwbaar lijken, maar op grond van het SnMnTe-sample weten we, dat we niet te snel uitspraken over de betrouwbaarheid mogen doen.

In een nieuwe poging om in het gekoppelde gebied te meten, is voor het volgende sample opnieuw voor koper gekozen. Uit hetzelfde folie is opnieuw een stukje geknipt. De massa is nu echter drie keer zo klein, 1.1 mg. Het sample is onder een microscoop is bekeken, daarbij bleek het vlak genoeg te zijn. Met een heel klein beetje Apiezon (minder dan 0.01 mg) is het vervolgens zo goed mogelijk tegen de calorimeter aangedrukt.

De frequentiescans vertoonden rechten die door de oorsprong gaan. De warmtecapaciteit die met [II.17] uit de helling kan worden afgeleid is weergegeven in Fig.4-15. Hierin is C_{tot} de capaciteit die uit de helling wordt afgeleid. Deze

grootheid is gedeeld door de temperatuur T uitgezet tegen T^2 . In deze figuur zijn ook de waarden van de lege calorimeter C_0 , de waarden van C_s volgens de literatuur [KIT86] en $C_{\text{tot}} - C_0$ uitgezet. Het blijkt dat boven 8 K de roosterbijdrage die uit de meting volgt goed overeenkomt met de literatuur. De lineaire term is weer groter. Dit kan weer worden toegeschreven aan defecten in het rooster. De afwijking in de lineaire bijdrage van het Cu-sample van 3.1 mg is twee a drie keer zo groot als bij het Cu-sample van 1.1 mg. Dit betekent dat deze afwijking een eigenschap van het materiaal is. De grootte hiervan bedraagt $0.2 \mu\text{J}/\text{mgK}^2$.

Met de tweede calorimeter zijn er nu twee samples gemeten waarvan de warmtecapaciteit rechtstreeks uit de helling kon worden bepaald: het Si-sample van Fig.4-9 en het Cu-sample van Fig.4-15. We willen tot slot het verschil tussen de meting en de verwachting van deze twee samples met elkaar vergelijken. Dit verschil is uitgezet in Fig.4-16. Voor beide samples blijkt dit ongeveer hetzelfde verloop te hebben. Beneden 10 K neemt het verschil toe met T^3 , bij hogere temperaturen neemt dit verschil ruwweg lineair met T toe. Hoewel we voorzichtig moeten zijn hier conclusies aan te verbinden, zouden we hier te maken kunnen hebben met een bijdrage die het Apiezon levert. Dat deze bijdrage bij het Si-sample groter is kan worden verklaard doordat het laagje Apiezon daar dikker is.



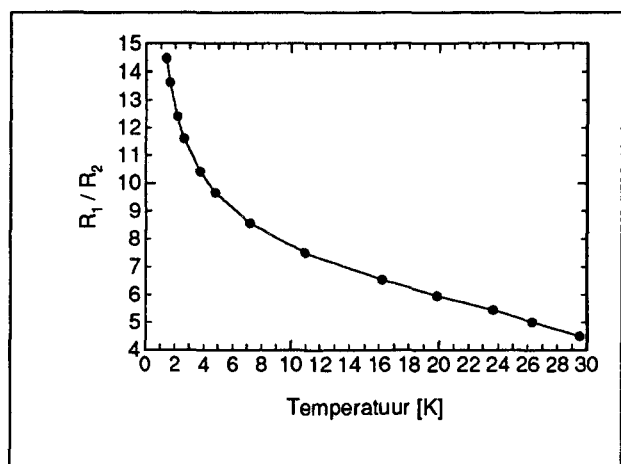
Figuur 4-16. *Verskil in C/T versus T^2 tussen meting en verwachting van de twee samples die in het gekoppelde gebied zijn gemeten.*

4.3. Conclusies & Aanbevelingen

Met de twee calorimeters kan nu de warmtecapaciteit van samples gemeten worden van 1.5 tot 30 K. Samen met het onderzoek dat in dezelfde groep in de kleine mengkoeler voor het sub-kelvin gebied wordt uitgevoerd, zullen we in staat zijn het hele interessante temperatuurgebied te bestrijken.

Een belangrijke voorwaarde om tot betrouwbare resultaten te komen is wel, dat de interne relaxatietijd niet te groot is. In dat geval kan de totale warmtecapaciteit rechtstreeks uit de helling van de frequentiescans worden bepaald. Er dient daarom speciale aandacht aan de bevestiging van het sample aan de drager te worden besteed. Eventueel kan het sample vlak worden geschuurd. Daarna moet het met een heel klein beetje Apiezon zo goed mogelijk tegen de drager worden aangedrukt. Een methode die hiervoor heel geschikt is gebleken, is om het sample op een plateautje te leggen. Op het sample wordt een likje Apiezon aangebracht. Vervolgens wordt de calorimeter, die in de koperen ringen hangt, over het sample gebracht en met een kleine schroevendraaier aangedrukt. Het verdient aanbeveling om met deze voorzorgsmaatregelen de metingen van het SnMnTe (3% Mn) met de lage temperaturen calorimeter opnieuw uit te voeren. Er zal dan een meer betrouwbare uitspraak over de homogeniteit van het sample kunnen worden gedaan.

Het is ook interessant om om de twee calorimeters te combineren in een Si-chip. Dan kan het hele temperatuurgebied van 1,5 K tot 30 K in een keer worden doorgemeten. Er moeten dan twee thermometers in een chip tegelijk worden aangesloten. Om te onderzoeken of dit idee praktisch uitvoerbaar is, is gekeken naar de invloed van de dotering van de twee gebruikte wafers op de weerstand. De verhouding van de weerstanden van de twee wafers is als functie van de temperatuur uitgezet



Figuur 4-17. Verhouding R_T wafer 8005 tot R_T wafer 8002, gecorrigeerd voor structuur.

in Fig.4-17. Hierbij is R_1 de weerstand die de vingerstructuur van wafer 8005 zou hebben. Deze weerstand, die zelf niet is gemeten, is afgeleid uit de blokstructuur van wafer 8005, die wel is gemeten, gecorrigeerd met een structuurfactor. R_2 is de weerstand van de vingerstructuur van wafer 8002. Uit Fig.4-17 zien we dat de invloed van de dotering voor hogere temperaturen afneemt. Indien dus, met een Si-chip van wafer 8002, tot 10 K de vingerstructuur wordt gebruikt en voor hogere temperaturen de blokstructuur, is het inderdaad mogelijk met een calorimeter het hele temperatuurgebied te bestrijken.

Uit de metingen blijkt dat de bijdrage in de warmtecapaciteit van de drager die van de ophangdraadjes komt relatief belangrijker is bij lagere temperaturen. Deze bijdrage zit niet in het gebruikte model ingesloten. Met de volgende methode is het mogelijk deze bijdrage experimenteel te bepalen. Op de gebruikelijke manier kan de warmtecapaciteit van de lege calorimeter worden gemeten. Als daarna de ophangdraadjes worden vervangen door draadjes die bijvoorbeeld twee keer zo dik zijn, wordt de warmteweerstand R_0 vier keer zo klein. Om dezelfde waarde voor T_{AC} te krijgen moet het ingestookte vermogen dan vier keer zo groot genomen worden. Uit de verschillen die in T_{AC} worden gemeten kan een redelijke benadering voor de warmtecapaciteit van de ophangdraadjes worden afgeleid.

Referenties

- [BAC72] R. Bachmann, 'Heat capacity measurements on small samples at low temperatures', Rev. Sci. Instr. 43, 205 (1972).
- [GAN91] Chen Gang, Proefschrift TUE, 'Microcalorimetry below 1 kelvin, specific examples and developments' (1991).
- [JAN93] F.Q.P. Janse, Afstudeerverslag TUE, 'AC-microcalorimeter gebaseerd op een siliciumchip' (1993).
- [KIT86] C. Kittel, 'Introduction to solid state physics', Wiley, New York, 6th edition (1986).
- [KRU93] R.W.E. v.d. Kruys, Stageverslag TUE, 'AC-microcalorimetrie' (1993).
- [LID91] D.R. Lide, 'Handbook of chemistry and physics', CRC Press, Boston, 71th edition (1991).
- [NUM86] W.H. Press, B.P. Flannery, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling, Numerical recipes, 'The art of scientific computing', Chapter 14, Cambridge University Press (1986).
- [SUL68] P.F. Sullivan, G. Seidel, 'Steady state AC-temperature calorimetry', Phys. Rev. 173, 679 (1968).

Appendix

```

program FREQTEMP;
uses calunit,crt;
var v,vdc,vd,vac,pha,idc,ih,vh,tdc,sens1,sens2:real;
    f,fmin,fmax,fdis,d,dmin,dmax,ddis,ol,olmax,olmin,oldis:real;
    j,k,l,nm,ns:integer;
    fileO:filetype;
    f1,f2:text;
    b:boolean;
    s:string;

begin
    dmin:=0.5;
    dmax:=2.7;
    olmin:=0.10;
    olmax:=1.20;
    fmin:=4.0;
    fmax:=1000;
    ns:=21;
    nm:=100;
    sens1:=250e-3;
    sens2:=250e-3;

    clrscr;
    openiee;
    initialize;
    remote(17);
    remote(19);
    remote(20);
    ddis:=(dmax-dmin)/(ns-1);
    oldis:=(olmax-olmin)/(ns-1);
    fdis:=((1/fmax)-(1/fmin))/(nm-1);
    writeln(ieeeeout,'OUTPUT 16;P 0,0');

    for j:=1 to ns do
    begin
        str(1222+j,s);
        fileO:='\huub\data\hd'+s;
        assign(f1,fileO+'.dat');
        assign(f2,fileO+'.tem');
        rewrite(f1);
        rewrite(f2);
        aan;
        d:=dmin+(j-1)*ddis;
        ol:=olmin+(j-1)*oldis;
        dac(d);
        osc(ol);
        writeln(f2,d,' ',ol);
        delay(60000);
        delay(60000);
        for k:=1 to j do delay(30000);
        repeat
            idc:=readcurrent(20);
            vdc:=readvoltage(17);
            if abs(vdc)<4e-3 then
            begin
                idc:=1.005*idc*4e-3/vdc;
                writecurrent(20,idc);
                idc:=readcurrent(20);
                delay(round(2e-5/idc)+2000);
            end;
        until abs(vdc)>=4e-3;
        writeln(idc);
        uit;
        vdc:=0;
        for k:=1 to nm do
        begin
            f:=1/((1/fmin)+(k-1)*fdis);
            if ((f>24) AND (f<26)) OR ((f>73) AND (f<74)) then
            else
            begin
                if (round(k/10)=(k/10)) then

```

{grenzen spanning externe heater in V}

{grenzen oscillatie level in V}

{grenzen frequentiebereik in Hz}

{aantal scans}

{aantal meetpunten per scan}

{sensitivity lock-in par 128A-1 voor Ih}

{sensitivity lock-in par 128A-2 voor Vh}

{stelt referentie fase op nul}

{begin frequentiescan}

{schakelaar aan}

{instelling DAC-spanning}

{instelling oscil. level}

{wachtlus voor temperatuurstabilisatie}

{inlezen stroom door Rt in A}

{inlezen gelijkspanning over Rt in V}

{regeling stroom door Rt}

{scakelaar uit}

{begin met meetpunten}

{frequentie mag niet tussen 24-26 Hz}

{en 73-74 Hz liggen}

```

begin
  vd:=readvoltage(19);
  if vd<1.1 then
    begin
      dac(0);
      writecurrent(20,0);
      oscl(olmin);
      local(17);
      local(19);
      local(20);
      closeieeee;
      halt;
    end;
  aan;
  delay(round(12e-5/idc)+5000);
  v:=readvoltage(17);
  uit;
  tdc:=tempr(v/idc);
  writeln(f2,k/10:3:0,v,' ',tdc);
  writeln(f2,k/10:3:0,vd,' ',tempd(vd));
  vdc:=vdc+v;
end;
freq(f);
repeat until (spoll(16) mod 2)=1;
repeat until (spoll(16) mod 16)<=8;
delay(1000);
f:=lees(16,'FRQ');
f:=f/1000;
measure(b,vac,pha);
if b=true then
  begin
    writeln(k:3,' ',f:13,' ',vac:13,' ',pha:6:1);
    writeln(f1,f,' ',vac,' ',pha);
  end;
if keypressed then
  begin
    vdc:=vdc/(trunc(k/10));
    writeln(f1,idc,' ',vdc);
    ih:=leesadc('ADC 1')*sens1/999.89;
    vh:=leesadc('ADC 2')*sens2;
    writeln(f1,ih,' ',vh);
    dac(0.5);
    writecurrent(20,0);
    oscl(olmin);
    aan;
    local(17);
    local(19);
    local(20);
    closeieeee;
    close(f1);
    close(f2);
    halt;
  end;
end;
vdc:=vdc/(trunc(k/10));
ih:=leesadc('ADC 1')*sens1/999.89;
vh:=leesadc('ADC 2')*sens2;
writeln(f1,idc,' ',vdc,' ',0);
writeln(f1,ih,' ',vh,' ',0);
writeln(ieeeeout,'OUTPUT 16;sen 6');
freq(fmin);
close(f1);
close(f2);
end;
dac(0.5);
writecurrent(20,0);
oscl(0.02);
uit;
local(17);
local(19);
local(20);
closeieeee;
end.

```

{inlezen spanning diode in V}
{stoppen als temperatuur te hoog is}

{inlezen gelijkspanning over Rt in V}

{berekening temperatuur}

{instellen frequentie in Hz}

{wachttus tot lock-in 5210 is 'klaar'}

{teruglezen frequentie in Hz}
{meten wisselspanning en fase}
{meting gelukt}

{beëindiging door toetsaanslag}

{berekening gemiddelde waarde Vdc}
{inlezen stroom door Rh in A}
{inlezen spanning over Rh in V}

{einde frequentiescan}