



TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
WIEN

Vienna University of Technology

## DIPLOMARBEIT

# Steuerungssoftware für eine Messanlage zur Bestimmung der thermischen Leitfähigkeit im Bereich von 6 K bis Raumtemperatur

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades eines

**Diplom-Ingenieurs**

im Rahmen des Studiums

**Technische Physik**

unter der Leitung von

Ao.Univ.-Prof. .Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Ernst Bauer

Ass.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Herbert Müller

Dipl.-Ing. Bernhard Hinterleitner

Institut für Festkörperphysik, E136

eingereicht an der Technischen Universität Wien

Fakultät für Physik

von

**Jakob Haimberger**

Matrikelnummer: 1325198

[jakob@haimberger.at](mailto:jakob@haimberger.at)

Wien, am 11. Februar 2019



# Kurzfassung

Ziel dieser Diplomarbeit war es, eine Messung der thermischen Leitfähigkeit weitgehend zu automatisieren, sodass nur minimale menschliche Eingriffe nötig sind. Dazu wurde die Temperaturreglung, das Auslesen der Messgeräte und die Auswertung der Messdaten über den Kleincomputer „Raspberry Pi“ via Socket-Server gesteuert. Für den Operator wurde eine grafische Benutzeroberfläche, sowie ein Server zur Fernüberwachung des Messvorgang, bereitgestellt. Das Messprinzip an sich basiert auf der Ausbildung eines stabilen Wärmestroms entlang einer Probe und anschließenden Messung dieses. Dazu wurde ein Ende der Probe mit einer konstanten Heizleistung versorgt, während das Andere auf einer konstanten Temperatur gehalten wurde. Die Temperatur wurde an drei unterschiedlichen Punkten entlang der Probe gemessen und daraus die Leitfähigkeit berechnet. Da die Leitfähigkeit besonders bei tiefen Temperaturen Aufschluss über die Transportprozesse von Material gibt, kann die Messstation durch Verdampfen von flüssigem Helium gekühlt werden. Das Messprogramm regelt dabei sowohl die Heizkurve als auch den Heliumdurchfluss. Dies erlaubt Messungen von Raumtemperatur bis 6 K. Da die thermische Leitfähigkeit besonders anfällig für äußere Einflüsse ist, wird die Messung unter Vakuum durchgeführt.



# Abstract

The main aim of this thesis is the automatization of a thermal conductivity measurement. For this purpose the regulation of temperature, the readout of the measurement devices and calculation of the thermal conductivity were controlled by a „Raspberry Pi“ via Socket-Server. Additionally a graphical interface and a server for remote monitoring was provided. During the measurement a steady heat current along a sample was created and measured. For this purpose one end of the probe was heated with a strain gauge and the other end was kept on a constant temperature through contact with a heat sink. The temperature along the probe was measured with thermocouples. To measure from room temperature to 6 K the measurement set-up could be cooled by vaporization of helium. In order to minimize the heat exchange with the environment, the measurements are conducted in a vacuum.



# Inhaltsverzeichnis

<b>Kurzfassung</b>	<b>iii</b>
<b>Abstract</b>	<b>v</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Einige Aspekte zur Theorie der thermischen Leitfähigkeit</b>	<b>3</b>
2.1 Elektronischer Beitrag . . . . .	3
2.2 Phononischer Beitrag . . . . .	8
2.3 Streuprozesse . . . . .	11
2.3.1 Streuung von Phononen . . . . .	11
2.3.2 Elektronenstreuung . . . . .	15
2.3.3 Phononen-Elektronen Streuung . . . . .	15
<b>3 Das Callaway-Model</b>	<b>19</b>
<b>4 Kontaktspannung</b>	<b>27</b>
4.1 Thermopaar . . . . .	28
<b>5 Messung</b>	<b>33</b>
5.1 Messaufbau . . . . .	33
5.2 Messablauf . . . . .	39
5.3 Testmessungen . . . . .	42
5.4 Conclusio . . . . .	47
5.4.1 Verbesserungen . . . . .	47
<b>A Bedienungsanleitung</b>	<b>49</b>
<b>B Skizzen</b>	<b>59</b>
<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>61</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>63</b>



# 1 Einleitung

Die Gewinnung von Energie aus Abwärme wird immer relevanter. Eine wichtige Rolle spielen dabei thermoelektrische Materialien. Mit ihnen kann ein Temperaturgradient in eine Spannung umgewandelt werden (Seebeck-Effekt). Auch der inverse Prozess, das Erzeugen eines Temperaturgradienten aus einer Spannung, ist möglich (Peltier-Effekt). Die Effizienz dieser verwendeten thermoelektrischen Materialien hängt dabei von dem sogenannten  $ZT$ -Wert ab. Dieser ist wie folgt definiert:

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\lambda} T, \quad (1.1)$$

wobei  $S$  der Seebeck-Koeffizient,  $\sigma$  die elektrische Leitfähigkeit,  $\lambda$  die thermische Leitfähigkeit und  $T$  die mittlere Temperatur ist [1]. Ein wichtiger Parameter ist dabei die thermische Leitfähigkeit. Ihre Bestimmung spielt eine wesentliche Rolle in der Suche nach noch besseren thermoelektrischen Materialien. Sie ist jedoch mit der elektrischen Leitfähigkeit verbunden und sollte im Gegensatz zu ihr möglichst klein sein. Im Rahmen dieser Arbeit werden etliche Aspekte zur thermischen Leitfähigkeit, sowie die Messung dieser im Bereich von 6 K bis Raumtemperatur besprochen.



## 2 Einige Aspekte zur Theorie der thermischen Leitfähigkeit

Wärmeleitung beschreibt den Transport von Energie eines Bereiches höherer Temperatur zu einem niedrigerer Temperatur. Dieser Vorgang findet solange statt, bis beide Bereiche die selbe Temperatur besitzen. Die Theorie für dieses Kapitel wurde hauptsächlich aus [2] entnommen. Ergänzungen dazu lieferten [3], [4] und [5]. In der kinetischen Gastheorie ist die thermische Leitfähigkeit  $\lambda$  gegeben durch

$$\lambda = \frac{1}{3}Cvl, \quad (2.1)$$

wobei  $C$  für die spezifische Wärmekapazität,  $v$  für die durchschnittliche Geschwindigkeit und  $l$  für die mittlere freie Weglänge steht. In Festkörpern können sowohl Anregungen des Kristallgitter aus dem Grundzustand als auch freie Elektronen Energie transportieren und tragen somit zur thermischen Leitfähigkeit bei. Äquivalent zur Gleichung 2.1 kann für die Summe dieser Prozesse die Leitfähigkeit aufgestellt werden:

$$\lambda = \sum_k \frac{1}{3}C_k v_k l_k. \quad (2.2)$$

$C_k$ ,  $v_k$  und  $l_k$  stehen für die jeweiligen Werte eines bestimmten Prozesses. Der Fokus dieser Arbeit liegt hierbei bei Gitterschwingungen (quantisiert: Phononen) und freie Elektronen.

### 2.1 Elektronischer Beitrag

Eines der einfachsten Modelle zur Bestimmung von Transportgrößen in Festkörpern ist das Drude Modell. Es basiert auf der Annahme, dass ein Teil der Elektronen sich frei innerhalb des Festkörpers bewegen kann. Des Weiteren kommt es zu keiner Wechselwirkung der Elektronen untereinander. Die einzige Wechselwirkung die sie erfahren, ist ein Stoß an den Atomen des Festkörpers. Da es sich hierbei um ein klassisches Model handelt, wurde es mit Hilfe neuerer Erkenntnisse der Quantentheorie von Arnold Sommerfeld und später von Felix Bloch erweitert. Sommerfeld erweiterte das Modell um das Pauli-Prinzip, welches besagt, dass zwei Elektronen nicht denselben Quantenzustand besetzen dürfen. Der Einfluss des Kristallgitters

auf das Model wurde erst von Bloch berücksichtigt. Er nahm an, dass die Elektronen in einem Kristall einem periodischen Potential  $U$  ausgesetzt sind, welches folgender Gleichung genügen muss:

$$U(\vec{r}) = U(\vec{r} + \vec{e}) . \quad (2.3)$$

$\vec{e}$  steht für ein ganzzahliges Vielfaches der Basisvektoren des Kristalls. Da ein idealer Kristall keine Grenzen hat, müssen periodische Randbedingungen eingeführt werden. Bei einem Kristall der Längen  $L_1, L_2$  und  $L_3$  muss für die Wellenfunktion  $\psi$  der Elektronen  $\psi(\vec{r}) = \psi(\vec{r} + \vec{L})$  gelten.  $\vec{L}$  ist hier eine Linearkombination von  $L_1, L_2$  und  $L_3$ . Die aus diesen Annahme resultierenden Wellenfunktionen haben die Form:

$$\psi_k = \frac{1}{\sqrt{L_1 L_2 L_3}} u_{\mathbf{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k}\vec{r}} . \quad (2.4)$$

$\vec{k}$  ist der Wellenvektor des Zustandes und  $u_{\mathbf{k}}$  eine periodische Funktion mit der gleichen Periodizität wie die des Potentials.  $k$  kann auf Grund der Periodizität des Gitters nur ganzzahlige Vielfache des Wertes  $\frac{2\pi}{L_i}$  annehmen. Für die Anzahl der maximalen Zustände ergibt sich daraus  $\frac{V}{8\pi^3} d^3\vec{k}$ , wobei jeder dieser Zustände, auf Grund des Pauli Prinzips, von zwei Elektronen mit unterschiedlichen Spin besetzt werden kann. Der Impuls der Kristallelektronen entspricht mit  $\vec{p} = \hbar\vec{k}$  dem freier Elektronen, bei der Energie kommt es jedoch zu einem Unterschied, da diese nun eine Funktion von  $\vec{k}$  ist. Auch die Geschwindigkeit  $\vec{v}$  unterscheidet sich mit  $\vec{v} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial \vec{k}}$  von der eines freien Elektrons.

Für jedes periodische Gitter im Ortsraum, kann ein korrespondierendes im  $k$ -Raum gefunden werden. Die einzelnen neuen reziproken Basisvektoren ergeben sich aus den alten Basisvektoren mit  $\vec{e}_i' = 2\pi n \frac{\vec{e}_j \times \vec{e}_l}{V}$ , wobei  $V$  für das Volumen der Einheitszelle im  $k$ -Raum steht. Die Basisvektoren der verschiedenen Räume erfüllen dabei die Relation  $\vec{e}_i' \cdot \vec{e}_j = 2\pi\delta_{ij}$ . Äquivalent lässt sich auch hier mit Hilfe des Vektors  $\vec{G}$ , welcher ein ganzzahliges Vielfaches der reziproken Basisvektoren ist, eine Periodizität definieren:

$$E(\vec{k}) = E(\vec{k} + \vec{G}) , \quad (2.5)$$

$$\psi_{\vec{k}} = \psi_{\vec{k} + \vec{G}} . \quad (2.6)$$

Es ist hier günstig, zwei Definitionen vorweg zu nehmen. Die erste wäre die Wigner-Seitz-Zelle. Sie umfasst das gesamte Volumen um einen Gitterpunkt, welches diesem am nächsten ist. Das Äquivalent im reziproken Raum dazu nennt sich Brillouin-Zone. Die Struktur der einzelnen Brillouin-Zonen ist ident, somit reicht es oft aus zur Beschreibung der Eigenschaften des Kristalls nur die erste Brillouin-Zone zu betrachten.

Da der reale Kristall vom idealen durch thermische Gitterschwingungen und Gitter-

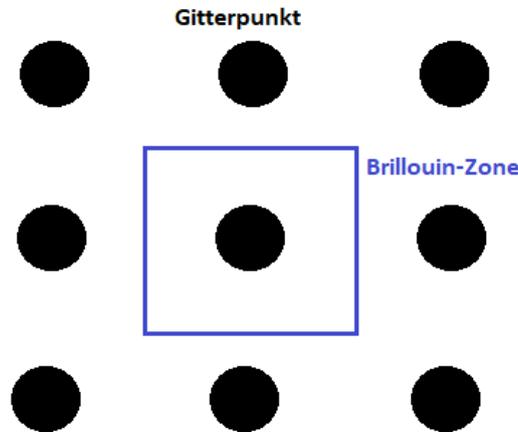


Abbildung 2.1: Skizze einer Brillouin-Zone

defekte abweicht, beschreibt die Elektronen-Wellenfunktion nicht mehr stationäre Zustände, sondern wird zwischen quasi-stationären Zuständen hin und her gestreut. Dies macht eine exakte Berechnung nicht mehr möglich und man geht dazu über, das thermische Gleichgewicht statistisch zu beschreiben. Es ergibt sich somit eine durchschnittliche Besetzungszahl  $f_0$  für einen bestimmten Zustand  $\vec{k}$  und bei einer Temperatur  $T$  von:

$$f_0(k) = \frac{1}{e^{\frac{E(k) - \zeta}{k_B T}} + 1} . \quad (2.7)$$

$k_B$  ist die Boltzmann-Konstante und  $\zeta$  ist die Fermi-Energie, der Unterschied der Energie zwischen höchstem und niedrigstem besetzten Zustand bei 0 K. Für die Anzahl der der Zustände im Intervall  $dE$  ergibt sich daraus:

$$N = \int f_0(E, T, \zeta) n(E) dE . \quad (2.8)$$

$n(E)dE$  steht hierbei für die Anzahl der Zustände im Intervall  $dE$  um  $E$ . Wirken jedoch äußere Kräfte auf die Elektronen, kommt es zu einer Verschiebung von einer Gleichgewichtsverteilung  $f_0$  in eine Nichtgleichgewichtsverteilung  $f$ . Unter der Wirkung eines elektrischen Feld  $\vec{E}$  verändert sich der Impuls der Elektronen gemäß  $\hbar \frac{\partial \vec{k}}{\partial t} = e \vec{E}$ , wobei  $e$  die Ladung der Elektronen ist. Für die zeitliche Änderung der Verteilungsfunktion ergibt sich dadurch:

$$\frac{\partial f}{\partial t} \Big|_E = \frac{e \vec{E}}{\hbar} \frac{\partial f_0}{\partial \vec{k}} \quad (2.9)$$

Sofern ein Temperaturgradient innerhalb des Kristalls vorhanden ist, hängt die Gleichgewichtsverteilung auf Grund ihrer  $T$ -Abhängigkeit auch von dem Ort ab. In

einen fixierten Ort strömen nun Elektronen aus Gebieten verschiedener Temperatur und führen zu einer zusätzlichen Störung:

$$\frac{\partial f}{\partial t} \Big|_{\nabla T} = -\vec{v} \frac{\partial f_0}{\partial \vec{x}} = -\vec{v} \nabla T \frac{\partial f_0}{\partial T} . \quad (2.10)$$

$\vec{v}$  steht hierbei für Geschwindigkeit der Elektronen. Diesen beiden Kräften wirken Streuprozesse an Gitterschwingungen und Defekten entgegen. Ohne näher auf die Streuprozesse einzugehen, kann angenommen werden, dass diese nach einer gewissen Zeit  $\tau$  die Verteilung wieder ins Equilibrium zurückführen:

$$\frac{df(\vec{k})}{dt} = -\frac{f(\vec{k}) - f_0(\vec{k})}{\tau(\vec{k})} = -\frac{g(\vec{k})}{\tau(\vec{k})} , \quad (2.11)$$

wobei  $g(\vec{k})$  für die Abweichung der Verteilung vom Equilibrium steht. Unter den Bedingungen 2.9, 2.10 und 2.11 kommt es zur Bildung eines stationären Zustandes abseits des Equilibriums. Die Summe dieser Bedingungen muss im Gleichgewicht verschwinden und man bekommt dadurch die Boltzmann-Gleichung:

$$0 = -\frac{g(\vec{k})}{\tau(\vec{k})} - \vec{v} \nabla T \frac{\partial f_0}{\partial T} + \frac{e\vec{E}}{\hbar} \frac{\partial f_0}{\partial \vec{k}} , \quad (2.12)$$

auf  $g(\vec{k})$  umgeformt ergibt sich:

$$g(\vec{k}) = -\tau(\vec{k}) \frac{df_0}{dE} \vec{v} \cdot [e\vec{E} - k_B \left( \frac{E - \zeta}{k_B T} + \frac{1}{k} \frac{d\zeta}{dT} \right) \nabla T] . \quad (2.13)$$

Mit Hilfe dieser Gleichung können nun Formeln für den elektrischen Strom  $\vec{j}$  und den Wärmefluss  $\vec{Q}$  gefunden werden. Da diese im Falle eines Equilibriums verschwinden und somit eine lineare Ableitung von  $g(\vec{k})$  sein müssen, folgt daraus:

$$\vec{j} = \frac{2e}{8\pi^3} \int \vec{v}(\vec{k}) g(\vec{k}) d^3\vec{k} , \quad (2.14)$$

$$\vec{Q} = \frac{2}{8\pi^3} \int [E(\vec{k}) - \zeta] \vec{v}(\vec{k}) g(\vec{k}) d^3\vec{k} . \quad (2.15)$$

Da in  $g$  der Faktor  $\frac{df_0}{dE}$  vorkommt, empfiehlt es sich, von einer Integration im  $k$ -Raum in eine Integration über die Energie  $E$  und Flächen konstanter Energie überzugehen. In der daraus resultierenden Umformung  $d\vec{k}^3 = dE dS / \left( \frac{dE}{dk} \right)_n$  steht  $dS$  für ein Flächenelement der Fläche konstanter Energie und  $\left( \frac{dE}{dk} \right)_n$  für die

dazugehörige Flächennormale. Bei Betrachtung von Fällen konstanter Temperatur ergibt sich für den elektrische Strom:

$$\vec{j} = \sigma_{i,j} \vec{E} , \quad (2.16)$$

$$\sigma_{i,j} = - \int \frac{df_0}{dE} \sigma_{i,j}(E) dE , \quad (2.17)$$

$$\sigma_{i,j}(E) = \frac{2e}{8\pi^3} \int_E dS \frac{\tau(\vec{k}) v_i v_j}{|\nabla_k E|} , \quad (2.18)$$

wobei  $\sigma_{i,j}$  für den Leitfähigkeitstensor steht. Für den Fall, dass die Relaxationzeit  $\tau$  nur von  $\vec{k}$  abhängt und somit von der Art der Störung, sei sie elektrischer oder thermischer Natur, unabhängig ist, kann mit Hilfe der Momente des Leitfähigkeitstensors  $M_0$ ,  $M_1$  und  $M_2$  die neuen Relationen für  $\vec{j}$  und  $\vec{Q}$  angegeben werden:

$$\vec{j} = (\vec{E} - \frac{1}{e} \frac{d\zeta}{dT} \nabla T) M_0 - \frac{k}{e} \nabla T M_1 , \quad (2.19)$$

$$\vec{Q} = \frac{k_B T}{e} (\vec{E} - \frac{1}{e} \frac{d\zeta}{dT} \nabla T) M_1 - \frac{k_B^2 T}{e^2} \nabla T M_2 , \quad (2.20)$$

$$M_0 = - \int \sigma(\epsilon) \frac{df_0}{d\epsilon} d\epsilon , \quad (2.21)$$

$$M_1 = - \int \sigma \epsilon(\epsilon) \frac{df_0}{d\epsilon} d\epsilon , \quad (2.22)$$

$$M_2 = - \int \sigma \epsilon^2(\epsilon) \frac{df_0}{d\epsilon} d\epsilon . \quad (2.23)$$

In den oben angegebenen Gleichungen steht  $\epsilon$  für die reduzierte Energie ( $\frac{E-\zeta}{k_B T}$ ). Da für  $\vec{j} = 0$  gilt, das  $\lambda = -\frac{\vec{Q}}{\nabla T}$ , kann unter dieser Annahme der elektrische Beitrag zur thermische Leitfähigkeit berechnet werden. Dazu wird Gleichung 2.19 auf  $\vec{E} - \frac{1}{e} \frac{d\zeta}{dT} \nabla T$  umgeformt und in Gleichung 2.20 eingesetzt. Dividiert man noch durch  $\nabla T$  erhält man:

$$\lambda_e = \frac{k_B^2 T}{e^2} \left[ M_2 - \frac{M_1^2}{M_0} \right] . \quad (2.24)$$

Da in der Definition 2.17 der Leitfähigkeitstensor gleich seinem nullten Moment ist, kann die Leitfähigkeit noch mit  $\frac{\sigma}{M_0}$  erweitert werden. Daraus ergibt sich das Wiedeman-Franz Gesetz mit der Lorenzzahl  $L$ :

$$L = \frac{\lambda_e}{\sigma T} = \left( \frac{k_B}{e} \right)^2 \left[ \frac{M_2}{M_0} - \left( \frac{M_1}{M_0} \right)^2 \right] . \quad (2.25)$$

Eine weiter wichtige Größe bildet der Seebeck-Koeffizient  $S$ . Dieser beschreibt den Zusammenhang zwischen einem Temperaturgradienten und der durch ihn hervorgerufenen Spannung. Dieser lässt sich aus Gleichung 2.19 unter den Annahme  $\vec{j} = 0$  und eines verschwindenden Beitrag von  $\mu$  bestimmen:

$$\vec{E} = S \nabla T , \quad (2.26)$$

$$S = \frac{kM_1}{eM_0} . \quad (2.27)$$

## 2.2 Phononischer Beitrag

Einen weiteren Beitrag zur thermische Leitfähigkeit liefern Gitterschwingungen. Sie entstehen, wenn Atome im Kristall aus ihrer Ruhelage ausgelenkt werden. Auf Grund der rückstellenden Kräfte beginnt das Atom um seine Ruhelage zu schwingen. Durch die Änderung seiner Position wirkt das Atom auf alle anderen Atome eine Kraft aus und stört somit deren Ruhelage. Die Energie einer solchen Wechselwirkung ist gegeben durch:

$$E_{pot} = \frac{1}{2} \sum_{\vec{R}\vec{R}'} \phi(\vec{R} - \vec{R}' + \vec{u}(\vec{R}) - \vec{u}(\vec{R}')) , \quad (2.28)$$

wobei  $\vec{R}$  und  $\vec{R}'$  für die Vektoren der Gleichgewichtslage stehen und  $\vec{u}$  die jeweilige Auslenkung aus der Ruhelage ist. Dieses Potential kann nun nach der Auslenkung entwickelt werden zu:

$$\begin{aligned} E_{pot} = & \sum_{\vec{R}} \phi(\vec{R}) + \frac{1}{2} \sum_{\vec{R}\vec{R}'} \left( \vec{u}(\vec{R}) - \vec{u}(\vec{R}') \right) \nabla \phi(\vec{R} - \vec{R}') \\ & + \frac{1}{4} \sum_{\vec{R}\vec{R}'} \left[ \left( \vec{u}(\vec{R}) - \vec{u}(\vec{R}') \right) \nabla \right]^2 \phi(\vec{R} - \vec{R}') + O(u^3) . \end{aligned} \quad (2.29)$$

Der erste Term beschreibt die Ruheenergie des Kristallgitters und kann vernachlässigt werden. Der zweite Term beschreibt die Kraft, die ein Atom durch alle anderen Atome auf Grund der Coulomb-Wechselwirkung spürt und muss im Gleichgewicht wegfallen. Es wird sich zeigen, dass der kubische Term einen wichtigen Beitrag zur Leitfähigkeit in Form von Umklapp-Prozesse liefert (Abschnitt 2.3), diese und Terme höherer Ordnung werden jedoch für den Anfang vernachlässigt. Somit können die Schwingungen der einzelnen Atome als voneinander abhängige harmonische Oszillatoren beschrieben werden. Die Auslenkung  $\vec{u}$  kann daher als propagierende Gitterwelle beschrieben werden:

$$\vec{u}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{q}, j} \vec{\epsilon}_j A_j(\vec{q}) e^{i(\vec{q} \cdot \vec{x} + \omega t)} . \quad (2.30)$$

$N$  ist die Anzahl der Gitterplätze,  $\vec{q}$  der Wellenvektor,  $\vec{e}$  der Einheitsvektor der Polarisation,  $A$  die Amplitude und  $\omega$  die Winkelgeschwindigkeit. Für die möglichen Wellenvektoren gelten, analog zum vorherigen Kapitel, periodischen Randbedingungen. Ein Element  $d\vec{q}$  enthält somit  $\frac{Na^3}{8\pi^3}d^3\vec{q}$  verschiedene Wellenvektoren. Für die Winkelgeschwindigkeit ergibt sich für jede der drei Polarisationsrichtungen jeweils ein eigener Wert. Bei niederfrequenten Schwingungen ist  $\omega$  linear von  $\vec{q}$  abhängig und führt somit zu einer konstanten Ausbreitungsgeschwindigkeit. Dies gilt jedoch nicht für hohe Frequenzen, da es dort zu einer Aufspaltung von Phasen- ( $\vec{v}_p = \frac{\omega}{\vec{q}}$ ) und Gruppengeschwindigkeit ( $\vec{v}_g = \frac{\partial\omega}{\partial\vec{q}}$ ) kommt.

Wie bereits am Anfang dieser Arbeit erwähnt, ist jede Welle  $\vec{u}$  die Lösung mehrerer harmonischer Oszillatoren. Die Gesamtenergie des Kristall ergibt sich aus der Summe über die Energie aller Wellenvektoren  $\vec{q}$  und Polarisierungen  $j$  des Kristalls. Dabei ist die Energie einer bestimmten Mode gegeben durch:

$$E(\vec{q}, j) = m\omega^2 A^*(\vec{q}, j)A(\vec{q}, j), \quad (2.31)$$

wobei  $m$  die Masse eines Atoms oder, falls mehrere Atome in einer Einheitszelle vorhanden sind, die Masse der Einheitszelle ist und  $A, A^*$  die Amplitude der Welle und ihr komplex konjugierter Gegenstücke sind. Für jede Welle lässt sich außerdem ein Wärmefluss definieren:

$$\vec{Q}(\vec{q}, j) = \vec{v}E(\vec{q}, j). \quad (2.32)$$

Bei einer quantenmechanischen Betrachtung kommt es zu einer Quantisierung der Energie des harmonischen Oszillators. Die Energie besteht daher aus einer Nullpunktenergie  $\frac{1}{2}\hbar\omega$  und einem ganzzahligen Vielfachen einer kleinstmöglichen Energiestufe  $\hbar\omega$ , hier Phonon genannt.

$$E(\vec{q}) = \hbar\omega\left(\frac{1}{2} + n\right) \quad (2.33)$$

wobei  $n$  eine ganze Zahl  $\geq 0$  ist. Des Weiteren ist es günstig  $a(\vec{q}) = A(\vec{q})e^{i\omega t}$  einzuführen. Im Fall einer quantenmechanischen Betrachtung wird  $a(\vec{q})$  zu einem Operator. Dieser verknüpft die Zustände  $n$  und  $n-1$  oder, im konjugiert komplexen Fall,  $n$  und  $n+1$ :

$$[a(\vec{q})]_{n,n-1} = \sqrt{\frac{\hbar n}{m\omega}}, \quad (2.34)$$

$$[a(\vec{q})]_{n,n+1} = \sqrt{\frac{\hbar(n+1)}{m\omega}}. \quad (2.35)$$

Mit Hilfe dieser Variable lässt sich die Hamiltonfunktion des gesamten Systems angeben als:

$$H = \sum_{\vec{q}} H(\vec{q}) = \sum_{\vec{q}} \frac{m\omega^2}{2} (a^\dagger(\vec{q})a(\vec{q}) + a(\vec{q})a^\dagger(\vec{q})). \quad (2.36)$$

$a$  und  $a^\dagger$  können jeweils als Phononen-Vernichter und Phononen-Erzeuger interpretiert werden, da sie die Zustände  $n$  mit  $n - 1$  und  $n$  mit  $n + 1$  verbinden. Die bisher getroffenen Annahmen korrespondieren mit einem Modell eines idealen Kristalls. In ihm ist sowohl die Energie, als auch die Anzahl der Phononen erhalten. Bei realen Kristallen führen hingegen Gitterfehler, dazu dass Gittermoden keine Eigenmoden mehr sind. Es kommt somit zum Austausch von Energie zwischen den einzelnen Moden. Es kann angenommen werden, dass sich nach einer gewissen Zeit ein Gleichgewicht einstellt. Da es sich bei Phononen, wie bei den meisten virtuellen Austauscheteilchen, um Bosen handelt, eignet sich die Bose-Einstein Statistik zur Beschreibung dieses Gleichgewichts:

$$n_0(\vec{q}) = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} . \quad (2.37)$$

Existiert ein Temperaturgradient innerhalb des Kristalls, stört dieser die Phononen-Verteilung. Der Energieaustausch zwischen den Phononen wirkt diesem Prozess entgegen. Durch das Zusammenspiel dieser zwei Prozesse bildet sich sowohl ein neuer Gleichgewichtszustand, abseits des ursprünglichen, als auch ein Wärmefluss aus. Der Temperaturgradient führt zu einer Ortsabhängigkeit der aktuellen Besetzungszahl  $n(\vec{q})$  und der Gleichgewichtsbesetzungszahl  $n_0$ . Dieser Gradient der Besetzungszahl führt zur zeitlichen Änderung der Besetzungszahl:

$$\frac{dn}{dt}|_{\nabla T} = -\vec{v} \cdot \nabla n = -\vec{v} \cdot \nabla T \frac{dn_0}{dT} . \quad (2.38)$$

Für den Interaktionsprozess kann mit  $n = n_0 + N$  eine Relaxationszeitnäherung getroffen werden:

$$\frac{dn}{dt}|_{int} = -\frac{N(\vec{q})}{\tau(\vec{q})} . \quad (2.39)$$

Durch Summation von 2.38 und 2.39 bekommt man einen Ausdruck für die Abweichung von dem Gleichgewichtszustand:

$$N(\vec{q}) = -(\vec{v}_g \cdot \nabla T) \tau(\vec{q}) \frac{dn_0}{dT} . \quad (2.40)$$

Für den Wärmefluss kann  $n(\vec{q})$  durch  $N(\vec{q})$  ersetzt werden, da alle Zustände mit  $\vec{q}$  und  $-\vec{q}$  zwar entgegengesetzte Geschwindigkeiten  $\vec{v}$  haben, jedoch die gleiche Energie besitzen.

$$\vec{Q} = \sum_{\vec{q}} \vec{v}_g \hbar \omega N(\vec{q}) . \quad (2.41)$$

Mit Gleichung 2.16 erhält man somit einen Ausdruck für den phononischen Beitrag zur Leitfähigkeit:

$$\lambda_p = \sum_{\vec{q}} (\vec{v}_g \cdot \vec{e}_T)^2 \tau(\vec{q}) \hbar \omega \frac{dn_0}{dT} . \quad (2.42)$$

wobei  $\vec{e}_T$  der Einheitsvektor in Richtung des Temperaturgradienten ist.

## 2.3 Streuprozesse

Für alle vorherigen Berechnung der Leitfähigkeit wurde angenommen, dass durch verschiedene Interaktionen und Streuprozesse nach einer gewissen Zeit, der Relaxationszeit, ein gestörtes System wieder in das Gleichgewicht gebracht wird. Für die meisten Fälle lässt sich die Relaxationszeit aber nicht exakt berechnen. Mit Hilfe der Störungstheorie lässt sich jedoch eine ausreichende Näherung finden. Dazu betrachtet man zwei Quantenzustände  $i, j$ , deren Energie  $E_i, E_j$  sind und die Wahrscheinlichkeiten  $W_i, W_j$  ein System in diesen Zuständen zu finden. Stört man nun dieses System sind die Wahrscheinlichkeiten keine Konstanten sondern Funktionen der Zeit. Die Änderung der Wahrscheinlichkeit mit der Zeit ist gegeben durch:

$$W_i(t) - W_i(0) = 2 \sum_j (H'_{ij})^2 \frac{1 - \cos\left(\frac{\Delta E t}{\hbar}\right)}{\Delta E^2}, \quad (2.43)$$

wobei  $H'_{ij}$  für den Störungs-Hamiltonoperator zwischen  $i$  und  $j$  steht und  $\Delta E = E_i - E_j$ . Wie man sehen kann, steigt die Wahrscheinlichkeit für einen Übergang, je näher sich beide Energien sind. Für die Berechnung müssen nun die Störungs-Hamiltonoperatoren für Phononen und Elektronen bestimmt werden.

### 2.3.1 Streuung von Phononen

Für einen idealen Festkörper ist der Hamiltonoperator für Gitterschwingungen gegeben als:

$$H^0 = \frac{1}{N} \sum_{\vec{x}} \sum_{\vec{q}, \vec{q}'} m\omega\omega' e^{i(\vec{q}-\vec{q}')\cdot\vec{x}} a^*(\vec{q}') a(\vec{q}). \quad (2.44)$$

Bei der Summation über alle Gitterpunkte  $\vec{x}$ , bleiben auf Grund des Faktors  $e^{i(\vec{q}-\vec{q}')\cdot\vec{x}}$  nur Terme mit  $\vec{q}' = \vec{q}$  übrig:

$$H^0 = \sum_{\vec{q}} m\omega^2 a^*(\vec{q}') a(\vec{q}). \quad (2.45)$$

Diese Gleichung beschreibt die Erzeugung und sofortige Vernichtung eines Phonons. Es kommt somit zu keinem Energieaustausch zwischen den Phononen und keinem Übergang zu anderen Zuständen. Für einen gestörten Kristall müssen zu dem idealen Hamiltonoperator noch weitere Störterme addiert werden. Ein Beispiel wäre die Streuung eines Phonons  $\vec{q}$  in eine andere Mode  $\vec{q}'$  (Abbildung 2.2a):

$$H' = \sum_{\vec{q}, \vec{q}'} c_2(\vec{q}, \vec{q}') a^*(\vec{q}') a(\vec{q}). \quad (2.46)$$

Ein weiteres Beispiel wäre die Kombination von zwei Phononen  $\vec{q}$  und  $\vec{q}'$  zu einem  $\vec{q}''$  (Abbildung 2.2b):

$$H' = \sum_{\vec{q}, \vec{q}', \vec{q}''} c_3(\vec{q}, \vec{q}', \vec{q}'') a^*(\vec{q}'') a(\vec{q}) a(\vec{q}') . \quad (2.47)$$

Zur Betrachtung von Streuung von Phononen an Defekte, reicht es es jedoch aus,

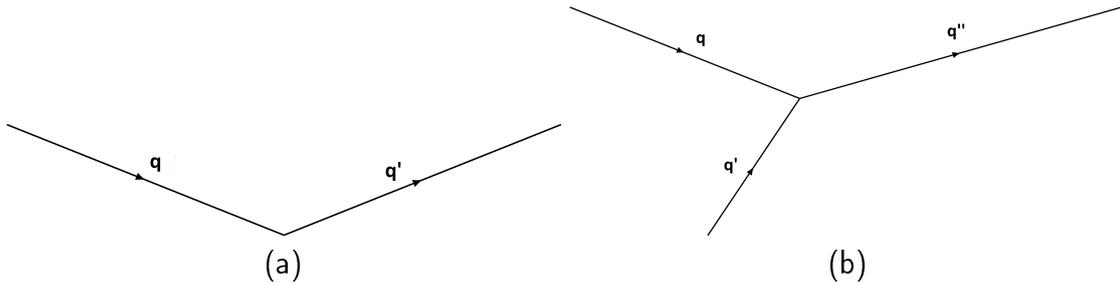


Abbildung 2.2: Skizze möglicher Streuungen von Phononen. (a) beschreibt die Streuung eines Phonons in eine andere Mode. (b) beschreibt die Kombination von zwei Phononen zu einem

nur Gleichung 2.46 zu betrachten. Da für kleine Frequenzen die Geschwindigkeit der Welle konstant ist, kann  $\omega$  und  $\omega'$  als  $vq$  und  $vq'$  angeschrieben werden. Wird jetzt die Geschwindigkeit mit  $v' = v + \delta v$  an den Stellen  $\vec{x}$  gestört, ergibt sich für den Störungs-Hamiltonoperator:

$$H' = \frac{1}{N} \sum_{\vec{q}, \vec{q}'} 2v\delta v(\vec{x}) e^{i(\vec{q}-\vec{q}')\cdot\vec{x}} a^*(\vec{q}') a(\vec{q}) . \quad (2.48)$$

Da die Geschwindigkeit eine Funktion der Atommasse  $m$  und der Kraft der Kopplung  $F$  ist ( $v = \sqrt{\frac{F}{m}}$ ), kann die Störung  $\delta v$  entweder durch eine konstante Kraft oder Atome anderer Masse hervorgerufen werden. Aus einer Substitution von Fremdatomen der Masse  $m + \Delta m$  ergibt sich eine Relaxationszeit von:

$$\frac{1}{\tau} = \left( \frac{\Delta m}{m} \right)^2 \frac{a^3 \omega^4}{N 4\pi v^3} , \quad (2.49)$$

wobei  $\frac{1}{G}$  die Konzentration der Fremdatome pro Atom ist. Die Änderung der Kraft hingegen kann sowohl von anderen Atomen durch eine andere Kopplungskraft als auch durch Dehnungen im Kristall hervorgerufen werden. Da es durch eine Dehnung  $\epsilon$  zu einer lokalen Änderung der Elastizitätskonstante und somit zu einer Änderung der Gruppengeschwindigkeit der Phononen  $v$ , kommt, gilt:

$$v = v_0 (1 - \gamma\epsilon) , \quad (2.50)$$

$$\delta v = \gamma \epsilon , \quad (2.51)$$

wobei  $v_0$  die Geschwindigkeit ohne Dehnung ist und  $\gamma$  der dritte Ordnungskoeffizient der Elastizitätskonstante ist.  $\gamma$  hängt sowohl von der Art der Spannung, als auch von der Richtung und Polarisation der Gitterwelle ab. Falls es sich bei der Dehnung um eine Ausdehnung handelt, ist  $\gamma$  die Grüneisenkonstante. Bei Scherungen ist  $\gamma$  ebenfalls in der Größenordnung der Grüneisenkonstante. Für eine statisch ortsabhängige Spannung ergibt sich somit:

$$c_2(\vec{q}, \vec{q}') = \frac{2m}{\sqrt{3}Na^3} \omega \omega' E(\vec{q}' - \vec{q}) , \quad (2.52)$$

$$E(\vec{q}) = \int \epsilon(\vec{x}) e^{-i\vec{q}\cdot\vec{x}} d\vec{x} . \quad (2.53)$$

Der Faktor  $\sqrt{3}$  entsteht durch die Berücksichtigung des Winkels zwischen  $q$  und der Dehnungsachse. Für eine einfache Auslenkung ist das Spannungsfeld gegeben durch:

$$\epsilon(\vec{x}) = \frac{b \sin(\theta)}{x} , \quad (2.54)$$

wobei  $b$  der Burgers-Vektor und  $\theta$  der Winkel zwischen  $r$  und einer Achse ist. Mit 2.53 lässt sich ein Ausdruck für die Energie durch Fourier-Transformation finden:

$$E(\vec{q}) = \frac{b}{q} \sin(\phi) , \quad (2.55)$$

wobei  $\phi$  der Winkel zwischen  $\vec{q}$  und einer Achse ist. Somit ist die Relaxationsrate für Dehnungen normal zu dem Temperaturgradient gegeben durch:

$$\frac{1}{\tau} \simeq a N_d b^2 \gamma^2 \omega , \quad (2.56)$$

wobei  $N_d$  die Anzahl der Verwerfungslinien pro Einheitsfläche ist und  $a$  ein Parameter der Orientierung der Verwerfungen ist (1,1 für gleichgerichtete Verwerfungen und 0,55 für zufällige Orientierung).

Wenn sich ein Phonon durch einen Festkörper bewegt, kommt es dabei zu einer dynamische Dehnung. Den Wert der Dehnung erhält man durch räumliches Ableiten der Auslenkung  $u$  (Gleichung 2.30). Da  $u$  einen Vernichtungs- oder Erzeugungsoperator enthält, muss der Störungs-Hamiltonoperator für 3-Phononen-Prozesse 2.47 verwendet werden. Für  $c_3$  ergibt sich somit:

$$c_3(\vec{q}, \vec{q}', \vec{q}'') = -i \sqrt{\frac{1}{3N^3}} \frac{2m\gamma}{v} \omega \omega' \omega'' \left[ \sum_{\vec{x}} e^{i(\vec{q} + \vec{q}' - \vec{q}'') \cdot \vec{x}} \right] . \quad (2.57)$$

Die Summe in  $c_3$  verschwindet für alle Wellenvektoren, die nicht folgende Relation erfüllen:

$$\vec{q} + \vec{q}' = \vec{q}'' + n\vec{b} , \quad (2.58)$$

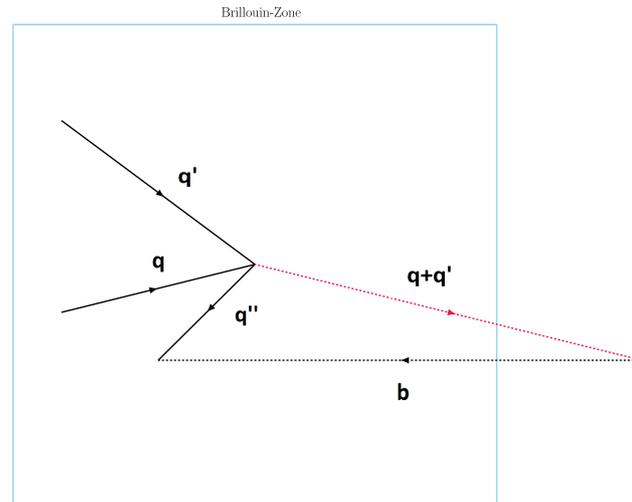


Abbildung 2.3: Skizze eines Umklapp-Prozesses

wobei  $\vec{b}$  der reziproke Gittervektor ist und  $n$  eine ganze Zahl  $\geq 0$ . Es muss daher der Impuls  $\hbar\vec{q}$  bei der Streuung erhalten bleiben. Für die Summe in den eckigen Klammern ergibt sich daher die Anzahl der Gitterpunkte  $N$  und  $c_3$  wird zu:

$$c_3(\vec{q}, \vec{q}', \vec{q}'') = -i\sqrt{\frac{1}{3N}} \frac{2m\gamma}{v} \omega\omega'\omega'' . \quad (2.59)$$

Des Weiteren ist durch Gleichung 2.46 gegeben, dass nur Prozesse, die der Energieerhaltung folgen ( $\omega'' - \omega' - \omega = 0$ ), zum Hamiltonoperator beitragen. Die Streuprozesse können allgemein in 2 Klassen unterteilt werden. Prozesse, die Gleichung 2.58 mit  $n = 0$  erfüllen, nennt man Normal-Prozesse (N-Prozesse), da der resultierende Wellenvektor innerhalb der ersten Brillouin-Zone liegt. Sie tragen kaum zur thermische Leitfähigkeit bei, da sich durch sie der Gesamtimpuls der Phononen nicht ändert. Die anderen Fälle sind Umklapp-Prozesse, da hier der Wellenvektor nach der Streuung außerhalb der Brillouin-Zone liegt. Er wird mit Hilfe eines ganzzahligen Vielfachen des reziproken Gittervektors  $b$  wieder in diese zurückgeführt. Er wird somit in die Brillouin-Zone „zurückgeklappt“ (Abbildung 2.3). Der Umklappvorgang entspricht dem Übertrag des Impulses  $\hbar\vec{b}$  an das Gitter. Da die Wahrscheinlichkeit für einen U-Prozess mit der Temperatur ansteigt, erhält man für die Relaxationszeit:

$$\tau \sim e^{\frac{T_0}{T}} , \quad (2.60)$$

wobei  $T_0$  ein lokales Maximum der Leitfähigkeit darstellt und experimentell bestimmt werden kann.

### 2.3.2 Elektronenstreuung

Die Herleitung der Elektronenstreuung verläuft identisch zur Phononenstreuung. Es wird ein gestörtes Potential  $U'$  eingeführt. Der Störungs-Hamiltonoperator ergibt sich aus dem gestörten Potential  $U'$  und den Elektronen-Wellenfunktionen  $\psi_{\vec{k}}$  zu:

$$H'_{\vec{k},\vec{k}'} = \int \psi_{\vec{k}'}^* U'(\vec{x}) \psi_{\vec{k}} d\vec{x}. \quad (2.61)$$

Für die Änderung der Besetzungszahlen ergibt sich somit:

$$t \frac{df}{dt} = 2 \sum_{\vec{k}'} \left[ (1-f) f' - f (1-f') \right] |H'_{\vec{k},\vec{k}'}|^2 \frac{1 - \cos\left(\frac{\Delta E t}{\hbar}\right)}{\Delta E^2}. \quad (2.62)$$

Da Elektronen dem Pauli-Prinzip folgen, darf sich für eine Streuung  $\vec{k}' \rightarrow \vec{k}$  kein Elektron im Zustand  $\vec{k}$  befinden. Somit beschreibt  $f(1-f')$  die Wahrscheinlichkeit, dass sich anfänglich ein Elektron in Zustand  $\vec{k}$  und keines im Zustand  $\vec{k}'$  befindet.  $f'(1-f)$  beschreibt hingegen die Wahrscheinlichkeit nach der Streuung ein Elektron in Zustand  $\vec{k}'$  und keines im Zustand  $\vec{k}$  zu finden. Es stellt sich jedoch heraus, dass die exakte Berechnung dieser Streuprozesse auf Grund der mangelnden Kenntnis der Elektronen-Wellenfunktion äußerst aufwendig ist. Des Weiteren wird ein etwaiges Störpotenzial, hervorgerufen durch Fremdatome, durch das Ansammeln von Elektronen abgeschirmt. Die Stärke dieser Abschirmung ist abhängig vom Materialtyp und erschwert die Berechnung weiters. Da die Streuung aber gänzlich an Defekten passiert, kommt es ausschließlich zu elastischer Streuung. Somit ist das Wiedemann-Franz Gesetz noch immer gültig.

### 2.3.3 Phononen-Elektronen Streuung

Wie in Kapitel 2.3 besprochen, erzeugt ein Phonon ein dynamisches Dehnungsfeld, wenn es sich durch den Festkörper bewegt. An dieser Störung können nun Elektronen streuen. Das Dehnungsfeld ist gegeben durch:

$$\epsilon(\vec{x}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{q},j} (\vec{e}_j \cdot \vec{q}) e^{i\vec{q}\cdot\vec{x}} a_j + k.k., \quad (2.63)$$

wobei  $\vec{e}_j$  für den Einheitsvektor der Dehnung bei der Polarisation  $j$  und  $k.k.$  das komplex konjugierte Gegenstück zum ersten Term ist. Bei einer Scherung muss das Skalarprodukt in den Klammern durch ein Vektroprodukt ersetzt werden. Man kann sehen, dass im ersten Term es zu einer Vernichtung und im zweiten Term zu einer Erzeugung eines Phonons kommt. Somit lässt sich die Streuung durch folgende Prozesse beschreiben (Abbildung 2.4):

$$\vec{k} + \vec{q} \rightarrow \vec{k}', \quad (2.64)$$

$$\vec{k} \rightarrow \vec{q} + \vec{k}' . \quad (2.65)$$

Der Störungs-Hamiltonoperator des Prozesses 2.64 ist gegeben durch:

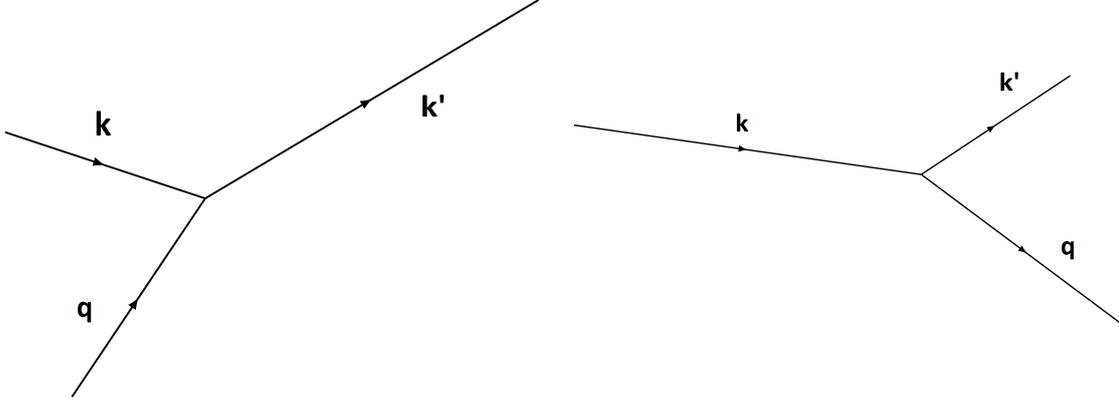


Abbildung 2.4: Feynman-Diagramm einer möglichen Streuung eines Elektrons an einem dynamischen Dehnungsfeld

$$H_{\vec{k},\vec{k}'} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{q},j} \int d\vec{r} (\vec{e}_j \cdot \vec{q}) C a_j \psi_{\vec{k}'}^* e^{i\vec{q} \cdot \vec{x}} \psi_{\vec{k}} , \quad (2.66)$$

wobei  $\vec{r}$  die Summe des Vektors der Einheitszelle  $\vec{x}$  und der Vektor der Punkte innerhalb einer Einheitszelle  $\eta$  und  $C$  ein , von der Polarisation des Phonons, abhängiger Interaktionsparameter ist. Auf Grund der diskreten Vektoren der Einheitszelle kann das Integral über den gesamten Raum in eine Summe über alle Einheitszellen und ein Integral über die gesamte Einheitszelle aufgeteilt werden. Setzt man nun für  $\psi$  den Ausdruck für die modulierten Wellen ein, erhält man:

$$\left( \sum_{\vec{x}} e^{i\vec{x} \cdot (\vec{k} + \vec{q} - \vec{k}')} \right) \int d\vec{\eta} u_{\vec{k}'}^*(\vec{\eta}) e^{i\vec{\eta} \cdot (\vec{k} + \vec{q} - \vec{k}')} u_{\vec{k}}(\vec{\eta}) . \quad (2.67)$$

Wie in Gleichung 2.46 tragen nur Beiträge mit  $\vec{k} + \vec{q} - \vec{k}' = n\vec{b}$  zur Summe bei. Äquivalent können die unterschiedlichen Prozesse wieder in Normal- und Umklapp-Prozesse unterteilt werden. Für die Änderung der Verteilungsfunktionen der Phononen und Elektronen ergibt sich somit:

$$t \frac{dN}{dt} = \sum_{\vec{k},s,\vec{b}} \frac{2\hbar C^2 q^2}{Nm\omega} \frac{1 - \cos(\Delta E t / \hbar)}{\Delta E^2} \left[ f' (1 - f) (N + 1) - f (1 - f') N \right] , \quad (2.68)$$

$$t \frac{df}{dt} = \sum_{\vec{q},j,\vec{b}} \frac{2\hbar C_j^2 q^2}{Nm\omega} \frac{1 - \cos(\Delta E t / \hbar)}{\Delta E^2} \left[ f' (1 - f) (N + 1) - f (1 - f') N \right] , \quad (2.69)$$

wobei  $s$  der Spin-Zustand der Elektronen und  $j$  der Index der Polarisationsrichtung ist. Für die Berechnung der Leitfähigkeit kann angenommen werden, dass die Relaxationsrate der Elektronen und der Phononen in erster Ordnung keinen Einfluss auf die jeweils andere hat. Sei die Abweichung der Phononen von der Gleichgewichtsverteilung  $n$  und die Abweichung der Elektronen  $g$ , ergibt sich für die jeweilige Relaxationsrate:

$$\frac{1}{\tau_p} = -\frac{1}{n} \frac{dN}{dt} \quad (2.70)$$

$$\frac{1}{\tau_e} = -\frac{1}{g} \frac{dg}{dt} \quad (2.71)$$

Für eine sphärische Fermifläche führt das Lösen von Gleichung 2.70 zu:

$$\frac{1}{\tau_p} = -\frac{C^2 \hbar a^3}{2\pi m} k_F^2 \left( \frac{dE}{dk} \right)_F^2 q, \quad (2.72)$$

wobei  $k_F$  der Betrag des Wellenvektor der Fermifläche,  $\left( \frac{dE}{dk} \right)_F$  die Dispersionrelation an der Fermioberfläche und  $a^3$  das atomare Volumen ist.



# 3 Das Callaway-Model

Wie in den vorherigen Kapiteln besprochen, gestaltet sich die exakte Berechnung der Leitfähigkeit als äußerst schwierig. Es wäre also vorteilhaft, ein phänomenologisches Modell zu verwenden. Ein solches Modell ist das Callaway Modell. Es basiert auf der Basis der Relaxationszeit-Näherungen (siehe Abschnitt 2.3). Die Theorie dieses Kapitels entstammt [6] und [7].

Man kann Prozesse, die Beiträge zur thermischen Leitfähigkeit liefern, in zwei Kategorien unterteilen, N-Prozesse und U-Prozesse (siehe Unterabschnitt 2.3.1). N-Prozesse erhalten den Kristallimpuls und sorgen somit nur für eine Verschiebung der Verteilungsfunktion. Als U-Prozesse werden alle Prozesse zusammengefasst, bei denen ein Teil des Impuls an das Gitter abgegeben wird. Für die folgende Diskussion werden verschiedene Prozesse berücksichtigt. Als erstes ist die Streuung der Phononen an den Grenzen des Kristalls zu nennen. Die Relaxationszeit dieser Prozesse beträgt:

$$\tau = \frac{L}{c} \tag{3.1}$$

wobei  $L$  Länge des Kristalls und  $c$  die Schallgeschwindigkeit des Materials ist. Des Weiteren werden normale drei Phononen-Prozesse berücksichtigt, deren Relaxationszeit gegeben ist durch:

$$\tau = \frac{1}{\omega^2 T^3}, \tag{3.2}$$

wobei  $\omega$  die Kreisfrequenz der Phononen ist. Einen weiteren wichtigen Faktor bildet die Streuung an punktförmigen Gitterfehlern innerhalb des Kristalls. Da diese Prozesse temperaturunabhängig sind, ergibt sich:

$$\tau = \frac{1}{\omega^4}. \tag{3.3}$$

Einen weiteren Beitrag liefern U-Prozesse, wobei hier alle Prozesse zusammengefasst werden, bei denen ein Impuls an das Gitter abgegeben wird. Die Relaxationszeit dieses Prozesse ergibt sich zu:

$$\tau = \frac{1}{e^{-\frac{\Theta_D}{aT}} \omega^2 T^3}, \tag{3.4}$$

wobei  $\Theta_D$  der Debye-Temperatur entspricht und  $a$  eine Konstante des Schwingungsspektrums ist. Für Temperaturen oberhalb der Debye-Temperatur geht die kubische Abhängigkeit der Temperatur (3.4) eine Lineare über. Im Rahmen dieses Kapitels wird jedoch nur der Bereich unterhalb der Debyetemperatur behandelt [8]. Neuere

Studien haben jedoch auch in diesem Bereich eine lineare Abhängigkeit von der Temperatur gefunden [9]. Bei einem vorhandenen Temperaturgradient ergibt sich die Boltzmann-Gleichung zu:

$$0 = \left( \frac{\partial N}{\partial t} \right)_c - \vec{c} \cdot \nabla T \frac{dN}{dT}, \quad (3.5)$$

wobei  $N$  die Verteilungsfunktion,  $\left( \frac{\partial N}{\partial t} \right)_c$  die Änderung der Verteilung auf Grund von Stößen und  $\vec{c}$  die Gruppengeschwindigkeit ist. Der ersten Term kann mit Hilfe der Relaxationszeitnäherung geschrieben werden als:

$$\left( \frac{\partial N}{\partial t} \right)_c = \frac{N(\vec{\kappa}) - N}{\tau_N} + \frac{N_0 - N}{\tau_U}. \quad (3.6)$$

$\tau_N$  ist die Relaxationszeit der Normal-Prozesse und  $\tau_U$  die Summe der Relaxationszeiten aller Umklapp-Prozesse.  $N_0$  steht hierbei für die Equilibriumsverteilung und  $N(\vec{\kappa})$  für die Versatz-Verteilung zu der Normal-Prozesse führen:

$$N(\vec{\kappa}) = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega - \vec{\kappa}\vec{k}}{k_b T}}} = N_0 + \frac{\vec{\kappa}\vec{k}}{k_b T} \frac{e^{\frac{\hbar\omega}{k_b T}}}{\left( e^{\frac{\hbar\omega}{k_b T}} - 1 \right)^2}. \quad (3.7)$$

Mit den Definitionen  $n_1 = N - N_0$  und  $\frac{1}{\tau_c} = \frac{1}{\tau_N} + \frac{1}{\tau_U}$  kann Gleichung 3.5 angeschrieben werden als:

$$-\frac{\hbar\omega}{k_b T^2} \vec{c} \cdot \nabla T \frac{e^{\frac{\hbar\omega}{k_b T}}}{\left( e^{\frac{\hbar\omega}{k_b T}} - 1 \right)^2} + \frac{\vec{\kappa}\vec{k}}{k_b T} \frac{e^{\frac{\hbar\omega}{k_b T}}}{\left( e^{\frac{\hbar\omega}{k_b T}} - 1 \right)^2} - \left( \frac{1}{\tau_c} \right) n_1 = 0. \quad (3.8)$$

$n_1$  kann auch wie folgend angeschrieben werden:

$$n_1 = -\alpha(k) \frac{\hbar\omega}{k_b T^2} \vec{c} \cdot \nabla T \frac{e^{\frac{\hbar\omega}{k_b T}}}{\left( e^{\frac{\hbar\omega}{k_b T}} - 1 \right)^2}, \quad (3.9)$$

wobei  $\alpha(k)$  für die totale Relaxationszeit steht. Nun muss nur noch der Zusammenhang von  $\alpha$  mit  $\tau_N$  und  $\tau_U$  bestimmt werden. Dazu setzt man zuerst Gleichung 3.9 in Gleichung 3.8 ein und erhält:

$$\frac{\hbar\omega\alpha}{\tau_c T} \vec{c} \cdot \nabla T + \frac{\vec{\kappa} \cdot \vec{k}}{\tau_N} = \frac{\hbar\omega}{T} \vec{c} \cdot \nabla T. \quad (3.10)$$

Da  $\vec{\kappa}$  ein konstanter Vektor in Richtung des Temperaturgradienten ist, kann er mit Hilfe des Parameters  $\beta$  geschrieben werden als:

$$\vec{\kappa} = -\frac{\hbar}{T} \beta c^2 \nabla T, \quad (3.11)$$

wobei  $\beta$  die Dimensionen einer Relaxationszeit hat. Da gilt  $\vec{k} = \vec{c} \frac{\omega}{c}$  ergibt sich:

$$\vec{k} \cdot \vec{k} = -\frac{\hbar\omega}{T} \beta \vec{c} \cdot \nabla T . \quad (3.12)$$

Durch Einsetzen von Gleichung 3.12 in Gleichung 3.10 erhält man:

$$\frac{\alpha}{\tau_c} - \frac{\beta}{\tau_N} = 1 , \quad (3.13)$$

$$\alpha = \tau_c \left( 1 + \frac{\beta}{\tau_N} \right) . \quad (3.14)$$

Aus der Boltzmann-Gleichung (3.5) ergibt sich für die thermische Leitfähigkeit  $\kappa$ :

$$\lambda = \frac{3}{(2\pi)^3} \int c^2 \cos^2(\theta) \alpha(k) C_{ph}(k) d^3k , \quad (3.15)$$

wobei  $C_{ph}$  die spezifische Wärme der Phononen ist. Der Faktor 3 kommt daher, dass im niedrigen Temperaturbereich, der bei diesem Model betrachtet wird, es zu keiner Anregung von optischen Moden kommen kann. Es bleiben somit nur mehr 3 akustische Moden über. Für einen isotropen Kristall ergibt sich somit:

$$\lambda = \frac{c^2}{2\pi^2} \int \tau_c \left( 1 + \frac{\beta}{\tau_N} \right) C_{ph} k^2 dk . \quad (3.16)$$

Der einzige unbekannt Parameter ist nun  $\beta$ . Um diesen zu bestimmen, ist es nützlich, die Änderungsraten der Phononen durch N-Prozesse zu betrachten. Der der Impuls der Phononen ist dabei erhalten:

$$0 = \int \left( \frac{\partial N}{\partial t} \right)_N \vec{k} d^3k = \int \frac{N(\vec{k}) - N}{\tau_N} . \quad (3.17)$$

Mit den Termen für  $n_1$  und  $N(\vec{k})$  ergibt sich daraus:

$$\int \frac{e^{\frac{\hbar\omega}{k_b T}}}{\left( e^{\frac{\hbar\omega}{k_b T}} - 1 \right)^2} \frac{\vec{k}}{\tau_N} \left( \frac{\hbar\omega}{k_b T^2} \vec{c} \cdot \nabla T (\alpha - \beta) \frac{\vec{c}\omega}{c^2 \tau_N} \right) d^3k = 0 . \quad (3.18)$$

Durch die Substitution  $x = \frac{\hbar\omega}{k_b T}$  und Einsetzen von Gleichung 3.14 erhält man für  $\beta$ :

$$\beta = \frac{\int_0^{\frac{\Theta}{T}} \frac{\tau_c}{\tau_N} \frac{e^x}{(e^x - 1)^2} x^4 dx}{\int_0^{\frac{\Theta}{T}} \left( 1 - \frac{\tau_c}{\tau_N} \right) \frac{1}{\tau_N} \frac{e^x}{(e^x - 1)^2} x^4 dx} . \quad (3.19)$$

Man kann erkennen, dass für einen Fall ohne Umklapp-Prozesse ( $\tau_U \rightarrow \infty$ ) die Leitfähigkeit gegen Unendlich strebt. Womit die Annahme, dass man einen N-Prozess

nicht in die Gleichgewichtsverteilung zurückführen könne, bestätigt wäre. Da eine analytische Lösung der Leitfähigkeit nicht möglich ist, muss eine Lösung basierend auf Näherungsverfahren gefunden werden. Dazu werden  $\tau_U$  und  $\tau_N$  mit Hilfe der Gleichungen 3.1-3.4 angeschrieben als:

$$\frac{1}{\tau_U} = A\omega^4 + B_1 e^{-\frac{\Theta}{\alpha T}} T^3 \omega^2 + \frac{c}{L}, \quad (3.20)$$

$$\frac{1}{\tau_N} = B_2 T^3 \omega^2. \quad (3.21)$$

Zur weiteren Vereinfachung wird der Faktor  $e^{-\frac{\Theta}{\alpha T}}$  mit  $B_1$  zusammengefasst. Für  $\lambda$  ergibt sich damit:

$$\lambda = \frac{k_b}{2\pi^2 c} \left[ \left( \frac{k_b T}{\hbar} \right)^3 \int_0^{\frac{\Theta}{T}} \frac{x^4 e^x}{\left( A \left( \frac{k_b T}{\hbar} \right)^4 x^4 + (B_1 + B_2) T^3 \left( \frac{k_b T}{\hbar} \right)^2 x^2 + \frac{c}{L} \right) (e^x - 1)^2} dx + \beta \left( B_2 T \left( \frac{k_b T}{\hbar} \right)^3 \int_0^{\frac{\Theta}{T}} \frac{x^4}{k_b^2 A \frac{x^2}{\hbar^2} + (B_1 + B_2) T (e^x - 1)^2} \frac{e^x}{(e^x - 1)^2} dx \right) \right]. \quad (3.22)$$

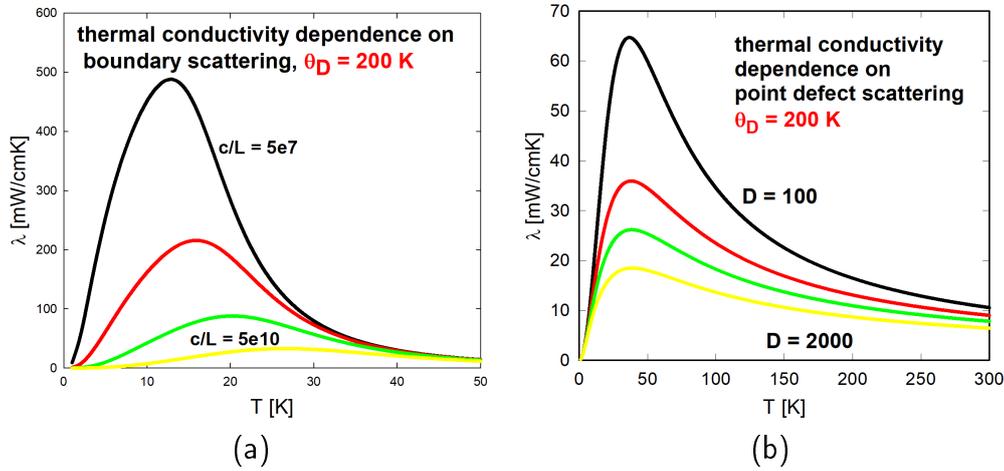


Abbildung 3.1: Einfluss der einzelnen Parameter der Relaxationszeiten auf die thermische Leitfähigkeit: (a) Streuung an den Grenzen des Kristalls (b) Streuung an punktförmigen Gitterfehlern

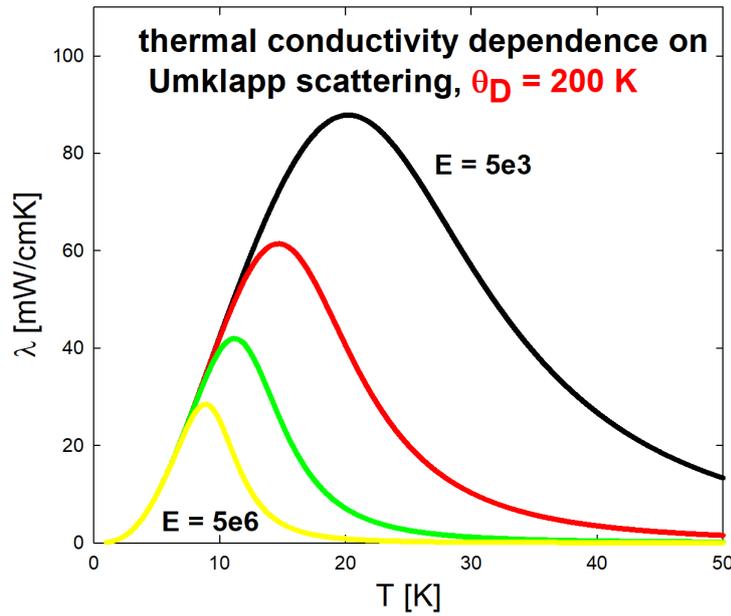


Abbildung 3.2: Einfluss des Parameters der Relaxationszeit der Umklapp-Prozesse auf die thermische Leitfähigkeit.

Da der zweite Term nur einen kleinen Beitrag zur thermischen Leitfähigkeit liefert, ist es ratsam, zuerst den ersten Term auf seine Lösungen in den verschiedenen Temperaturbereichen zu untersuchen. Dazu werden die neuen Variablen  $D = A \left(\frac{k_b T}{\hbar}\right)^4$  und  $E = (B_1 + B_2) T^3 \left(\frac{k_b T}{\hbar}\right)^2$  eingeführt. Mit ihnen ergibt sich für den ersten Term:

$$I_1 = \left(\frac{k_b T}{\hbar}\right)^3 \int_0^{\frac{\Theta}{T}} \frac{x^4}{Dx^4 + Ex^2 + \frac{c}{L}} \frac{e^x}{(e^x - 1)^2} dx . \quad (3.23)$$

Die Einflüsse der Parameter  $\frac{c}{L}$ ,  $D$  und  $E$  in Gleichung 3.23 auf die Leitfähigkeit sind in Abbildung 3.1a, Abbildung 3.1b und Abbildung 3.2 zu sehen. Die Parameter  $\frac{c}{L}$  und  $E$  haben dabei einen Einfluss auf die Position des Maximums der Leitfähigkeit. Mit steigendem  $E$  wandert dieses zu niedrigeren Temperaturen, während für  $\frac{c}{L}$  der gegenteilige Fall zu beobachten ist. Allgemein führen größere Werte der Parameter jedoch zu einer kleineren Leitfähigkeit über den gesamten Temperaturbereich. Es führen zum Beispiel kleine Korngrenzen (große Werte von  $\frac{c}{L}$ ) zu einer flachen Steigung der Leitfähigkeit bei niedrigen Temperaturen und es kann sogar zu einer Unterdrückung des Maximums kommen.

Im weiteren Kapitel werden nun Näherungen für verschiedene Temperaturbereiche besprochen. Als erstes soll der Bereich sehr tiefer Temperaturen diskutiert werden. Da dort  $D$  und  $E$  sehr viel kleiner sind als  $\frac{c}{L}$ , kann der Nenner entwickelt werden und die obere Grenze des Integrals auf Unendlich gesetzt werden. Bricht man die

Entwicklung nach der ersten Ordnung ab, erhält man:

$$I_1 = \frac{4\pi^4 L}{15c} \left( \frac{k_b T}{\hbar} \right)^3 \left( 1 - \frac{20\pi^2 EL}{7c} - 16\pi^4 \frac{DL}{c} \right). \quad (3.24)$$

Unter Vernachlässigung des zweiten Terms ergibt sich eine Leitfähigkeit von:

$$\lambda = \frac{2k_b \pi^2 L}{15c^2} \left( \frac{k_b T}{\hbar} \right)^3 \left[ 1 - 16A \frac{L}{c} \left( \frac{\pi k_b T}{\hbar} \right)^4 - \frac{20(B_1 + B_2) TL}{7c} \left( \frac{\pi k_b T^3}{\hbar} \right)^2 \right]. \quad (3.25)$$

Für höhere Temperaturen kann diese Näherung jedoch nicht getroffen werden, da  $\frac{L}{c}$  kleiner ist als  $E$  und  $D$ . Für großes  $D$  ist für hochfrequente Wellen die Streuung an Unreinheiten dominant und  $\frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2}$  kann auf eins gesetzt werden. Daraus resultiert für  $I_1$ :

$$I_1 = \frac{\pi}{2\sqrt{[A(B_1 + B_2)]T^3}} \left( 1 + \frac{\sqrt{\frac{cA}{L}}}{(B_1 + B_2)T^3} \right)^{-\frac{1}{2}}. \quad (3.26)$$

Bei Temperaturen über 30 K kann der Ausdruck in den Klammern entwickelt werden zu:

$$\left( 1 + \frac{\sqrt{\frac{cA}{L}}}{(B_1 + B_2)T^3} \right)^{-\frac{1}{2}} = 1 - \frac{\sqrt{\frac{cA}{L}}}{(B_1 + B_2)T^3}. \quad (3.27)$$

Somit ergibt sich für die Leitfähigkeit:

$$\lambda = \frac{k_b}{4\pi c} \frac{1}{\sqrt{[A(B_1 + B_2)]T^3}} \left( 1 - \frac{\sqrt{\frac{cA}{L}}}{(B_1 + B_2)T^3} \right). \quad (3.28)$$

Als Nächstes werden das Integral  $I_2$  und  $\beta$  im zweiten Term getrennt betrachtet. Für das Integral ergibt sich:

$$I_2 = B_2 T \left( \frac{k_b T}{\hbar} \right)^3 \int_0^{\frac{\Theta}{T}} \frac{x^4 e^x}{\left( \frac{Ak_b x^2}{\hbar^2} + (B_1 + B_2)T \right) (e^x - 1)^2}. \quad (3.29)$$

Es empfiehlt sich das Integral abzuschätzen zu:

$$I_2 = \frac{\pi^2 B_2 T^3}{3A} \left( \frac{k_b T}{\hbar} \right) \left[ 1 - \frac{3\hbar}{2\pi k_b} \sqrt{\frac{(B_1 + B_2)T}{A}} \right]. \quad (3.30)$$

Mit Gleichung 3.19 ergibt sich  $\beta$  zu:

$$\beta = \left( \frac{\hbar}{k_b T} \right)^3 \frac{I_2}{I_3}, \quad (3.31)$$

mit

$$I_3 = B_2 T^3 \left( \frac{k_b T}{\hbar} \right)^2 \int_0^{\frac{\Theta}{T}} \frac{A \omega^4 + B_1 T^3 \omega + \frac{c}{L}}{A \omega^4 + (B_1 + B_2) T^3 \omega + \frac{c}{L}} \frac{x^6 e^x}{(e^x - 1)^2} dx. \quad (3.32)$$

$I_3$  kann approximiert werden als:

$$I_3 = \frac{16\pi^6}{21} B_2 T^3 \left( \frac{k_b T}{\hbar} \right)^2. \quad (3.33)$$

Es ergibt sich somit für den zweiten Term :

$$\beta I_2 = \frac{7B_2 \hbar^3}{48\pi^2 A^2 K^3} \left[ 1 - \frac{3\hbar}{\pi k_b} \sqrt{\frac{(B_1 + B_2) T}{A}} \right]. \quad (3.34)$$

Kombiniert man nun beide Terme (3.34 und 3.26) ist der resultierende Ausdruck für die thermische Leitfähigkeit:

$$\lambda = \frac{k_b}{4\pi c T^{\frac{3}{2}}} \frac{1}{\sqrt{A(B_1 + B_2)}} \left[ 1 - \frac{\sqrt{\frac{cA}{L}}}{(B_1 + B_2) T^3} \right] + \frac{7B_2 \hbar^3}{96\pi^4 A^2 K^2 c} \left[ 1 - \frac{3\hbar}{\pi k_b} \sqrt{\frac{(B_1 + B_2) T}{A}} \right]. \quad (3.35)$$

Für sehr niedrige Temperaturen kann der Beitrag der Prozesse als gering angenommen werden. Somit ergibt sich

$$\beta = \frac{L}{c} \quad (3.36)$$

und

$$\beta I_2 = \frac{16\pi^6}{21} B_2 T^3 \left( \frac{k_b T}{\hbar} \right)^5 \frac{L^2}{c^2}, \quad (3.37)$$

Für diesen Temperaturbereich ergibt sich dadurch mit Gleichung 3.24 für die Leitfähigkeit:

$$\lambda = \frac{2k_b \pi^2 L}{15c^2} \left( \frac{k_b T}{\hbar} \right)^3 \left[ 1 - 16A \frac{L}{c} \left( \frac{\pi k_b T}{\hbar} \right)^4 - \frac{20B_1 T^3 L}{7c} \left( \frac{\pi k_b T}{\hbar} \right)^2 \right]. \quad (3.38)$$



## 4 Kontaktspannung

Zur Messung von Temperaturen werden oft Thermopaare eingesetzt. Im folgenden Kapitel wird auf die theoretische Grundlage dieser näher eingegangen. Die theoretischen Grundlagen dieses Kapitels wurden [10] entnommen.

Als erstes muss die Kontaktspannung betrachtet werden, die auftritt, wenn zwei Materialien, in diesem Fall A und B, in Kontakt miteinander gebracht werden. Da es zwischen den Materialien zu einem Sprung in dem chemischen Potential der Ladungsträger  $\mu$  kommt, fließen die Ladungsträger vom Material mit dem höheren chemischen Potential in das Material mit dem niedrigeren chemischen Potential. Dieser Prozess setzt sich solange fort, bis aus dem, durch die sich verschiebende Ladung erzeugten, Feld  $E$  ein dem ursprünglichen Ladungsträgerfluss entgegengesetzter gleich starker Ladungsträgerstrom resultiert. Für dieses Equilibrium kann ein Ausdruck für  $E$  gefunden werden, da, für eine hinreichend kleine Umgebung um die Kontaktstelle, die Temperatur als konstant angenommen werden kann:

$$E = -\frac{1}{e} \frac{d\mu}{dz} . \quad (4.1)$$

Durch Integration des Feldes über die Kontaktstelle der Materialien erhält man:

$$U_K = -\frac{1}{e} \int_A^B d\mu = -\frac{1}{e} (\mu_B - \mu_A) , \quad (4.2)$$

wobei  $U_K$  die „innere“ Kontaktspannung ist. Diese ist nicht das Resultat der unterschiedlichen Austrittsarbeit der Materialien, sondern ein reiner Übergang von einem höherem zu einem niedrigeren Potential. Da das chemische Potential jedoch keine Konstante der Temperatur ist, kommt es zu einer temperaturabhängigen Kontaktspannung. Für kleine Temperaturen erhält man für  $\mu$  annähernd die Relation:

$$\mu = \epsilon_F \left( 1 - \frac{\pi^2 k_b^2 T^2}{12 \epsilon_F^2} \right) . \quad (4.3)$$

Somit nimmt  $\mu$  mit steigender Temperatur, wenn auch minimal, ab. Für Gleichung 4.2 ergibt sich somit:

$$U_K^{A|B} = -\frac{1}{e} \left[ (\epsilon_{F,B} - \epsilon_{F,A}) - \frac{\pi^2 k_b^2 T^2}{12} \left( \frac{1}{\epsilon_{F,B}} - \frac{1}{\epsilon_{F,A}} \right) \right] . \quad (4.4)$$

Wie man an dem zweiten Term erkennen kann, nimmt die Kontaktspannung mit der Temperatur zu. Diese Änderung ist aber im Vergleich zum Wert des ersten Terms um ungefähr fünf Größenordnungen kleiner. Des Weiteren ist ersichtlich, dass selbst für 0 K eine Kontaktspannung auftritt.

## 4.1 Thermopaar

Kombiniert man 2 Metalle wie Abbildung 4.1 zu sehen, ergibt sich für die Differenz der Kontaktspannungen:

$$\Delta U_{K\mu} = U_K^{A|B}(T_1) - U_K^{B|A}(T_2) = \frac{\pi^2 k_b^2 (T_1^2 - T_2^2)}{12} \left( \frac{1}{\epsilon_{F,B}} - \frac{1}{\epsilon_{F,A}} \right). \quad (4.5)$$

Sollte sich die Temperatur an den beiden Kontaktstellen unterscheiden, kommt es zu einer Nettospannung  $\Delta U_K$ .

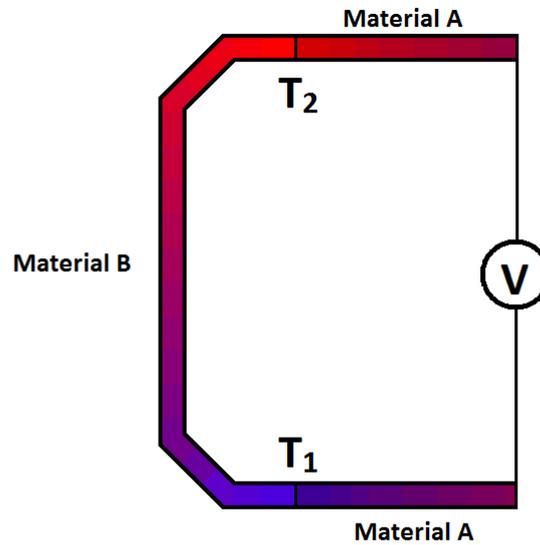


Abbildung 4.1: Skizze eines Thermopaars

Es kann jedoch nicht nur an den Kontaktstellen zu einer Temperaturdifferenz kommen, auch innerhalb der Materialien kann ein Temperaturgradienten und somit ein Gradient des chemischen Potentials auftreten (Abbildung 4.2). Um dieser Ursache Folge zu tragen muss, zur Berechnung  $\Delta U_K$  als Wegintegral über das Thermopaar errechnet werden:

$$\Delta U_K = \frac{-1}{e} \int_{z_1}^{z_2} d\mu = \frac{-1}{e} (\mu_2 - \mu_1). \quad (4.6)$$

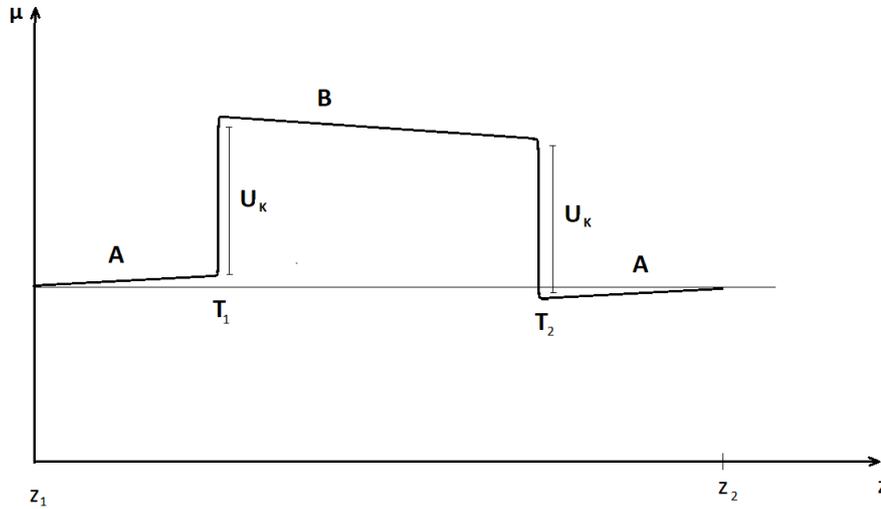


Abbildung 4.2: Skizzierter Verlauf des Chemischen Potentials entlang des Thermopaars

Da sich die beiden Enden jeweils gleichen Temperatur befinden, verschwindet der Beitrag des Gradient des chemischen Potentials zur Kontaktspannung. Als nächstes ist es ideal einen homogenen Leiter zu betrachten, dessen Enden auf unterschiedlichen Temperaturen  $T_1$  und  $T_2$  gehalten werden. Ohne äußere Spannung stellt sich eine Equilibrium ein und es gilt (Gleichung 2.19):

$$E = \frac{dT}{dz} \left( S - \frac{-1}{e} \frac{d\mu}{dT} \right). \quad (4.7)$$

$S$  steht dabei für den Seebeck-Koeffizient 2.27. Da die Elektronen am wärmeren Ende im Durchschnitt eine höher Geschwindigkeit als im kälteren Ende aufweisen, bildet sich ein Teilchenstrom in Richtung des kälteren Endes aus. Es sammeln sich so negative Ladungen am kälteren Ende. Da die Elektronen vom wärmeren Ende abfließen, wird dieses positiv aufgeladen. Diese Separation der Ladungsträger ruft einen Ladungsträgerstrom hervor, der dem vorher erwähnten Strom entgegengerichtet ist. Es bildet sich nach einer gewissen Zeit ein Gleichgewicht zwischen diesen Strömen aus. Der Unterschied der Landung zwischen den beiden Enden des Leiter wird durch den Seebeck-Koeffizienten  $S$  beschrieben. Unter der Berücksichtigung, dass Elektronen der Fermistatistik gehorchen, ergibt sich für den Fall einer energieunabhängige freien Weglänge:

$$S = -\frac{k_b \langle E \rangle - \mu}{e k_b T} = -\frac{\pi^2 k_b k_b T}{2e \epsilon_F}, \quad (4.8)$$

wobei  $\langle E \rangle$  für eine geschwindigkeitsgewichtete Mittelung über die elektronischen Energiezustände an der Fermikante steht. Durch den Vergleich von 4.8 und 4.3 ergibt sich für die Gleichung 4.7, dass der Seebeck-Term der Dominante ist, und dass das chemische Potential nur eine kleine Korrektur liefert. Daraus folgt, dass auch der Seebeck-Koeffizient für die Richtung der Thermospannung verantwortlich ist. Für die Thermospannung zwischen dem warmen und dem kalten Ende ergibt sich somit:

$$U_{TD}^{w \rightarrow k} = \int_{T_2}^{T_1} S dT - \frac{1}{e} \int_{x_w}^{x_k} d\mu = - \int_{T_1}^{T_2} S dT - \frac{1}{e} [\mu(T_2) - \mu(T_1)] . \quad (4.9)$$

Für kleine T kann die Temperaturabhängigkeit von  $S$  vernachlässigt werden und 4.9 ergibt sich zu:

$$U_{TD}^{w \rightarrow k} = - (T_2 - T_1) S - \frac{1}{e} [\mu(T_2) - \mu(T_1)] . \quad (4.10)$$

Die hier besprochene Formel gilt für Metall, da bei ihnen Elektronen die Hauptladungsträger sind. Für sie ist der Seebeck-Koeffizient negativ. Bei Materialien mit Löchern als Hauptladungsträger ist der Seebeck-Koeffizient jedoch positiv und deswegen kommt zu einer Ansammlung von Elektronen am wärmeren Ende.

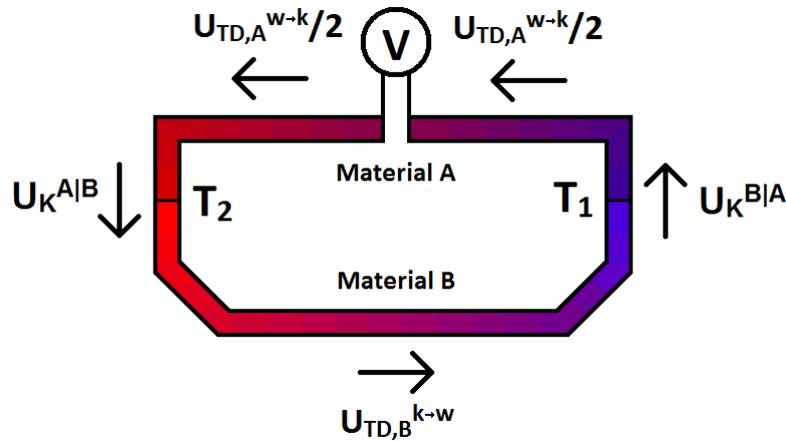


Abbildung 4.3: Skizze der einzelnen Thermospannungen entlang eines Thermopaars [11]

Kombiniert man nun zwei homogene Leiter (Abbildung 4.3) ergibt sich die gemessene Spannung aus der Summe der einzelnen Beiträge der Leiter und der Kontaktstellen:

$$U_{TD,A}^{w \rightarrow k} = -S_A (T_2 - T_1) + \frac{1}{e} [\mu_A(T_2) - \mu_A(T_1)] , \quad (4.11)$$

$$U_{TD,B}^{k \rightarrow w} = S_B (T_2 - T_1) - \frac{1}{e} [\mu_B(T_2) - \mu_B(T_1)] , \quad (4.12)$$

$$U_K^{A|B} = -\frac{1}{e} [\mu_B(T_1) - \mu_A(T_1)] , \quad (4.13)$$

$$U_K^{B|A} = -\frac{1}{e} [\mu_A(T_2) - \mu_B(T_2)] . \quad (4.14)$$

Die Summe der Teilspannung ergibt somit:

$$U_{Thermo} = (S_B - S_A) (T_2 - T_1) . \quad (4.15)$$

Somit ist für kleine Temperaturdifferenzen, bei bekannten Seebeck-Koeffizienten der Materialien, ein Thermopaar ideal zur Messung von Temperaturdifferenzen. Für große Temperaturdifferenzen muss jedoch noch zusätzlich die Temperaturabhängigkeit der Seebeck-Koeffizienten berücksichtigt werden.[10]



# 5 Messung

## 5.1 Messaufbau

Für die Messung werden aus der Probe Stäbe hergestellt. An einem Ende wird mit Stycast (2-komponentiges Epoxidharz) ein Dehnungsmessstreifen befestigt. Dieser dient dem Erhitzen des Endes. Zur Messung des dadurch entstehenden Temperaturgradienten werden um die Probe an zwei Stellen Kupferdrähte gewickelt. Damit diese sich während der Messung nicht bewegen können und ein guter thermischer Kontakt zur Probe gegeben ist, werden die Drähte zusätzlich verzinnt. Die Probe wird dann mit dem anderen Ende in einem Kupferblock eingespannt. Dieser dient als Wärmesenke und sorgt dafür, dass das eingespannte Ende auf einer bestimmten Temperatur gehalten wird. Die Messung der Temperaturgradienten erfolgt durch drei Thermoelemente. Diese bestehen jeweils aus einem Gold-Eisen-Draht und einem Chromel-Draht. Der Gold-Draht verbindet dabei die jeweils unterschiedlichen Temperaturbereiche, während die Chromel-Drähte von den jeweiligen Temperaturbereichen zu den Messgeräten führen (Abbildung 5.1). Damit die Kontaktstellen der Thermoelemente nur thermischen und nicht elektrischen Kontakt zur Probe besitzen, werden sie mit einer Mischung aus Stycast und Diamantpulver in einer Metallhülse befestigt. Stycast dient hier als Isolator zur Metallhülse und der Diamantstaub sorgt für eine bessere thermische Leitung. Die Metallhülsen werden mit den Kupferdrähten verlötet. Die Kühlung der Wärmesenke erfolgt durch Verdampfen flüssigen Heliums. Somit kann bei Temperaturen bis zu 6 K gemessen werden. Das Helium wird dazu mit Hilfe einer Steigleitung aus einem Behälter (Dewar) mit Unterdruck angesaugt und durch die Wärmesenke geleitet. Die Steuerung des Durchflusses und somit die Kühlrate kann sowohl durch ein Handventil als auch durch ein elektrisches Ventil gesteuert werden. Um den Wärmefluss von und zu der Probe zu vermeiden, wird die Messung unter Vakuum durchgeführt. Zur Erzeugung dieses wird ein zweistufiges System aus Vakuumpumpen verwendet. Die erste Stufe bildet eine Rotationspumpe. Bei ihr gelangt das Gas in eine Kammer, wird dort verdichtet und an die Umwelt abgegeben. Diese Stufe erreicht bis zu  $10^{-3}$  mbar. Danach wird eine Turbomolekularpumpe verwendet. In ihr werden Gasmoleküle zuerst durch Rotoren beschleunigt und anschließend durch Stratoren radial abgelenkt. Es werden dabei mehreren solcher Stufen hintereinander zur Verdichtung des Gas verwendet. Das verdichtete Gas wird dann in die Rotationspumpe geleitet. Bei der Pumpe für den Kühlkreislauf handelt es sich ebenfalls um eine Rotationspumpe.

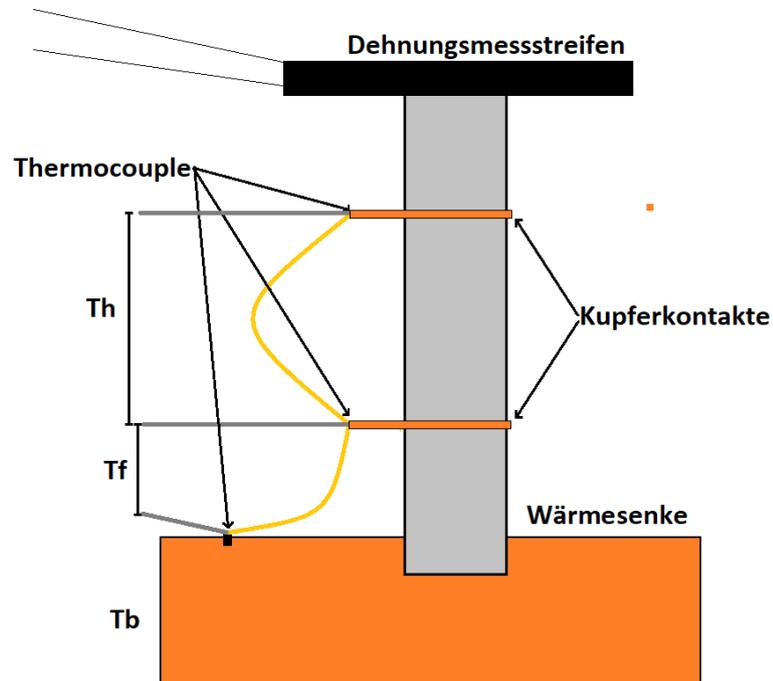


Abbildung 5.1: Skizze der Messung

pe. Da Wärme auch durch Wärmestrahlung aufgenommen und abgegeben werden kann, wird die Probe noch durch zwei Wärmeschilde von dieser geschützt. Das erste Schild wird dazu auf die Proben temperatur aufgeheizt und soll somit den Wärmeverlust durch Abstrahlung der Probe minimieren. Das zweite Schild besteht aus mehreren Schichten eines reflektierenden Materials, schirmt die Probe vor äußeren Wärmestrahlung ab und bietet eine zusätzliche thermische Isolierung.



Abbildung 5.2: Eingebaute Probe

Der gesamte Messaufbau ist in Abbildung 5.4 zu sehen. Die Steuerung der Messung erfolgt über einen Raspberry Pi. Dieser ist mit den einzelnen Messgeräten über eine Gpib-Schnittstelle (IEC-625-Bus) verbunden. Die Ansteuerung des elektrischen Vakuums-Ventils erfolgt über eine serielle Schnittstelle. Die Temperaturregelung wird über ein Lakeshore 336 bewerkstelligt. Es besitzt vier Eingänge, an die jeweils eigene Sensoren angeschlossen werden können. Für diesen Messaufbau werden die Eingänge A,B und D verwendet. Die Sensoren der Eingänge A und B befinden sich an der Wärmesenke, während sich Sensor D auf dem ersten Schild befindet. Sensor A ist ein Platinsensor Pt-100. Platin bietet sich als Temperatursensor an, da es wie jedes Metall einen annähernd linearen Zusammenhang zwischen der Temperatur und dem Widerstand aufweist. Des Weiteren ist es wie alle Edelmetalle äußerst reaktionsträge, welches sich in einer hohen Lebensdauer widerspiegelt. Da diese Sensoren im Bereich niedriger Temperaturen, auf Grund der relative kleinen Antwort des Widerstands auf Temperaturänderung, ihre Genauigkeit einbüßen, wird für den Bereich unter 45 K ein Germanium-Sensor (Eingang B) verwendet. Germanium-Sensoren bestehen aus dotiertem Germanium und weisen, auf Grund ihres exponentiellen Verhaltens, eine besonders hohe Genauigkeit bei tiefen Temperaturen auf. Da die Temperatur des Schildes nicht exakt bekannt ist, wird für deren Messung eine Diode verwendet. Die Funktionsweise dieser Art von Sensoren beruht auf der Temperaturabhängigkeit des Sperrstroms. Der Vorteil dieser Sensoren ist, dass sie eine für den gesamten Temperaturbereich der Messung (4 K bis Raumtem-

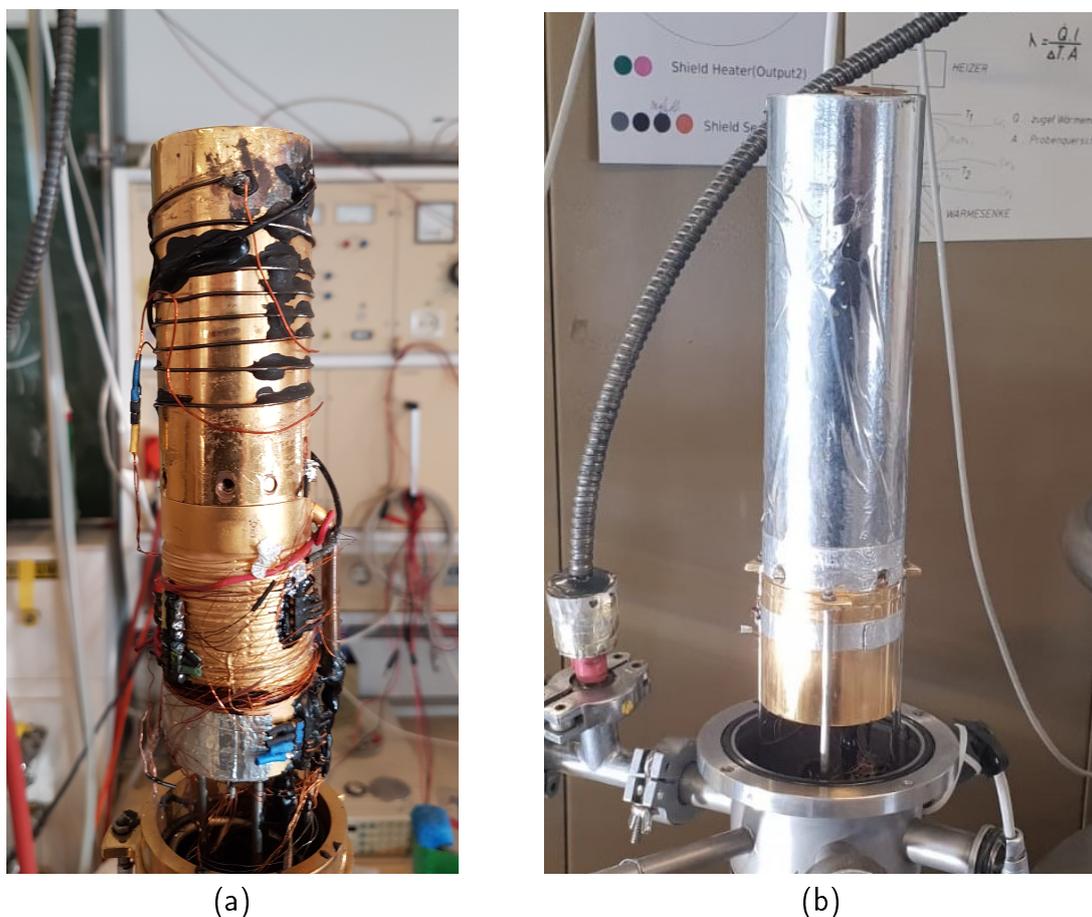


Abbildung 5.3: (a) erstes Wärmeschild (b) zweites Wärmeschild

peratur) trotz ihres geringen Preises ein ausreichende Genauigkeit aufweisen [12]. Des Weiteren sind vier Ausgänge für Heizer vorhanden. An den ersten Ausgang ist der Heizer der Wärmesenke angeschlossen und an den zweiten der Heizer des ersten Schilds. Die Heizer werden, je nach Temperaturbereich, mit einer Maximalleistung von 5 oder 50 Watt betrieben. Die Steuerung erfolgt über einen PID-Regler. Dieser berechnet mit Hilfe von Gleichung 5.1 die passende Heizleistung für die gewählte Temperatur.

$$\text{Heizleistung} = P \left[ e + I \int e(t) dt + D \frac{de}{dt} \right], \quad (5.1)$$

wobei  $P$ ,  $I$  und  $D$  Parameter sind und  $e$  die Abweichung der gemessene Temperatur von deren Sollwert ist [13]. Mit Hilfe des PID-Reglers wird das für Steuerkreisläufe übliche Überschwingen der Messwertes minimiert und somit der Messvorgang beschleunigt. Die Werte der Parameter werden von dem Messprogramm dem Temperaturbereich entsprechend eingestellt. Da die Thermospannungen der Thermopaare

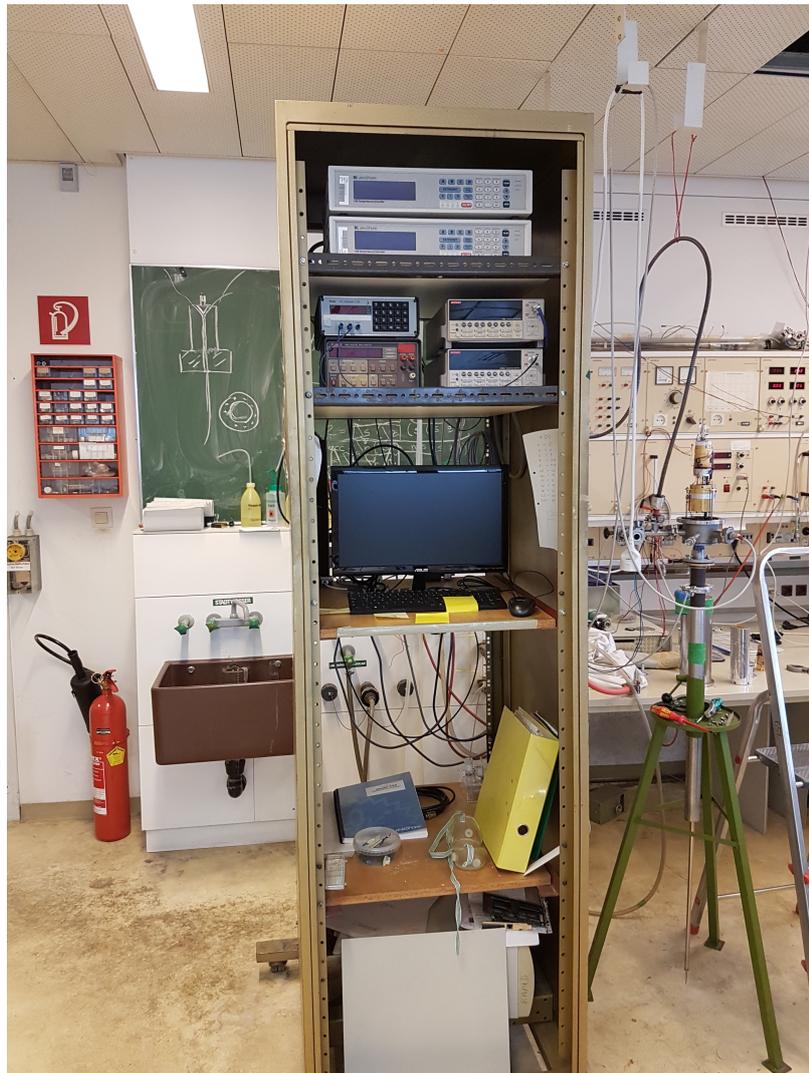


Abbildung 5.4: Messaufbau

im  $nV$ - bzw.  $\mu V$ -Bereich liegen, werden sie jeweils von den Keithley Nanovoltmeter 2182 und 2182A gemessen. Wobei Ersteres die Temperatur zwischen den beiden Messpunkten auf der Probe misst. Das Zweite zeigt die Thermospannung zwischen dem unterem Messpunkt auf der Probe und der Wärmesenke an.

Die Stromversorgung des Dehnungsmessstreifen erfolgt durch den "*DC-Calibrator J 152*" von Knick. Durch ihn ist es möglich,  $1 \mu A$  bis  $100 mA$  einzustellen. Um Schaden an Proben zu vermeiden, wurde der Strom für die Messung jedoch auf maximal  $30 mA$  begrenzt. Für exakte Bestimmung der Leistung des Dehnungsmessstreifens wird zusätzlich die Spannung an ihm gemessen. Dies geschieht mit Hilfe des "*Digital Multimeter 195 A*" von Keithley.



Abbildung 5.5: Messgeräte: (a) Lakeshore 336 (b) Knick DC-Calibrator, Keithley Multi-meter 195A, Keithley Nanovoltmeter 2182 und 2182A

## 5.2 Messablauf

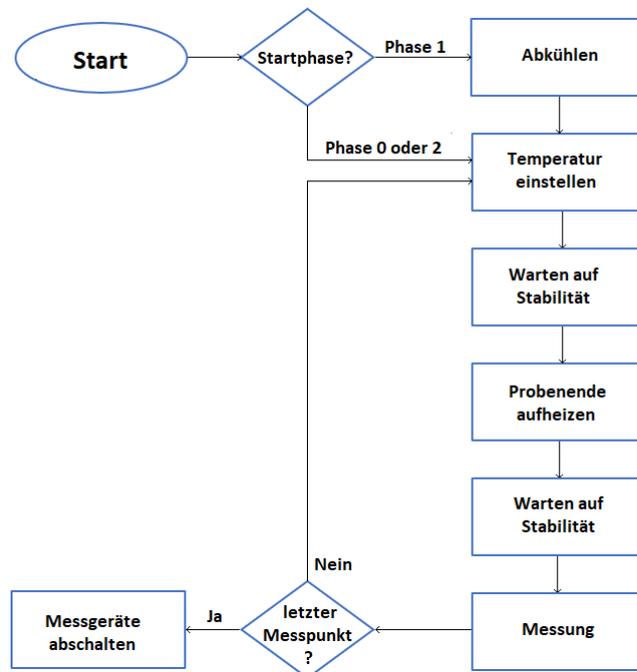


Abbildung 5.6: Skizze des Programmablaufes der Messung

Das nachfolgende Programm basiert auf den Socket-Server-Klassen von Dr. Herbert Müller. Die Messung lässt sich entweder über die grafische Oberfläche, nachdem alle Parameterfelder ausgefüllt worden sind, oder direkt in der Kommandozeile durch Eingabe von `start-lambda.py Konfigurationsdatei` starten. Optional kann auch eine Testmessung gestartet werden mit `start-lambda.py -t Konfigurationsdatei`. Nach dem Start wird zuerst kontrolliert, ob es eine aktive Messung gibt. Falls dieser Fall eintritt bricht das Programm sofort ab und es kommt zu keinerlei Kommunikation mit den Messgeräten. Im gegenteiligen Fall wird ein neuer Socket-Server für die Messung erzeugt und die Kommunikation mit den verschiedenen externen Geräten getestet. Dazu wird ein Identifikationsbefehl an diese gesendet und mit den, in der Gpib-Konfigurationsdatei eingestellten, Werten verglichen. Sollten alle Geräte einwandfrei antworten, werden die Sensorcurven der verschiedenen Eingänge des Temperaturkontrollers überprüft. Des Weiteren wird kontrolliert, ob die Datei für die Messergebnisse schon vorhanden ist und es werden die Daten aus dem Konfigurationsfile der Messung und des Programms verarbeitet. Sollte bis dahin kein Problem aufgetreten sein, wird der Thread „*measure-it*“ gestartet, welche die gesamte, restliche Messung steuert. Der weitere Verlauf ist nun bestimmt durch die angegebene Startphase. Die einzelnen Phasen werden sequenziell durchlaufen

und somit werden alle Phasen vor der Startphase übersprungen. Die Messung an sich wiederholt zyklisch alle Stufen („states“) bis sie abgebrochen wird oder fertig ist. In der ersten Stufe wird die Temperatur des aktuellen Messpunktes eingestellt. Dazu werden die Heizer des Temperaturkontrollers auf die passende PID-Werte, Heizleistung und Temperatur eingestellt. Im Fall von Phase 0 und 1 wird die aktuelle Temperatur eingestellt. Für den ersten Messpunkt wird hier zusätzlich das Ventil so eingestellt, dass der Messpunkt mit ungefähr 30 % Heizleistung erreicht werden kann. Der Wert wurde deshalb gewählt, da mit ihm eine stabile Temperatur sowie ein minimaler Heliumverbrauch zu erreichen ist. In der nächsten Stufe wird auf eine stabile Temperatur- und Thermospannungen gewartet. Dazu werden diese alle 10 s Temperatur- und Thermospannungswerte aufgenommen. Sollte über einen gewissen Zeitraum die Differenz des Minimums und des Maximums der Werte den in den Konfigurationsdateien festgelegten Schwellenwert unterschreiten, werden die Werte der Thermocouple als Basiswerte abgespeichert und es wird in die nächste Stufe übergegangen. In ihr wird anhand einer linear interpolierten Kurve der Strom an dem Dehnungsmessstreifen eingestellt. Die Werte für die Interpolation werden dabei aus der Konfigurationsdatei entnommen. In der darauf folgenden Stufe wird auf einen stabilen Temperaturgradienten gewartet. In der letzten Stufe werden alle Parameter ausgelesen und die Leitfähigkeit nach folgender Formel berechnet:

$$\lambda = \frac{\dot{Q}d}{A(dT_h - dT_{h0})}, \quad (5.2)$$

$$\dot{Q} = P = UI, \quad (5.3)$$

wobei  $\dot{Q}$  der Wärmestrom,  $P$  die berechnete Leistung des Dehnungsmessstreifens,  $U$  die Spannung am Dehnungsmessstreifen,  $I$  der Strom am Dehnungsmessstreifen,  $A$  der Querschnitt der Probe,  $dT_h$  die gemessene Temperaturdifferenz an der Probe und  $dT_{h0}$  der Basiswert der Temperaturdifferenz an der Probe ist. Da  $\lambda$  temperaturabhängig und die Temperatur über die Probe nicht konstant ist, wird die Temperatur wie folgt berechnet:

$$T = T_b + dT_f - T_{f0} + \frac{T_h - T_{h0}}{2}, \quad (5.4)$$

wobei  $T_b$  die gemessene Temperatur an der Wärmesenke,  $T_f$  die Temperaturdifferenz zwischen der Probe und der Wärmesenke und  $T_{f0}$  der Basiswert der Temperaturdifferenz zwischen der Probe und der Wärmesenke ist. Die Temperatur ist somit ungefähr die Temperatur in der Mitte der Probe. Als nächstes wird verglichen, ob sich aus dem eingestellten Strom die vorgegebene Temperaturdifferenz ergeben hat. Ist dies nicht der Fall, wird der Strom, mit Hilfe der relativen Abweichung der Temperaturdifferenz von ihrem Sollwert, korrigiert. Des Weiteren wird die Heizleistung überprüft und gegebenenfalls die Stellung des elektrische Ventils für den nächsten

Messpunkt angepasst.

In den Phasen 0 und 1 wird jeweils eine Testmessung bei der aktuellen Temperatur gestartet. Dies dient dazu, um etwaige Fehler bei der Präparation der Messung aufzuzeigen. Des Weiteren wird der Strom durch eine Regelschleife so lange korrigiert, bis die gewünschte Temperaturdifferenz erreicht ist. Die einzelnen Stabilitätskriterien sind für diesen Bereich auch schwächer gewählt, um eine schnelle Messung zu ermöglichen. Bei Phase 1 kommt es bei dem Start zu einer neuen Stufe. Sie tritt vor der Temperaturregelung auf und dient der automatischen Abkühlung des Systems. Dazu wird die Messung in einem Standby-Modus versetzt, um dem Operator die Möglichkeit zu geben die Messvorrichtung in den Dewar zu heben. Ist dies geschehen, kann die Messung durch den Button „*Start Cooling*“ fortgesetzt werden. Es wird nun das elektrische Ventil geöffnet und das System beginnt sich abzukühlen. Erreicht die Temperatur 8 K wird das Ventil um einen passenden Wert geschlossen und der erste Heizer wird eingeschaltet. Wenn sich der Temperaturgradient, der durch die Abkühlung auf der Probe entstanden ist, abgebaut hat, beginnt die eigentliche Testmessung. Die Temperatur von 8 K wurde daher gewählt, da, zur Zeit dieser Diplomarbeit, bei kleineren Temperaturen ein Leck in der Heliumzuleitung auftrat und eine stabile Messung unmöglich machte. Da sich trotz eindringlicher Suche der Ursprung nicht finden ließ, wurde zu dieser Überbrückung gegriffen. Um mehr Information über die Messung zu erhalten, kann der Log-Level der Messung verändert werden. Dieser Wert gibt die Menge und Art der Informationen an die während der Messung in dem System-log gespeichert werden. Den einzelnen Klassen werden dabei bestimmte Potenzen der Zahl zwei zugeordnet. Es werden dabei alle Klassen von Informationen gespeichert, deren Potenz im Log-Level vorhanden sind.

## 5.3 Testmessungen

Um das Messprogramm in Betrieb zu nehmen, wurden Testmessungen mit Normproben durchgeführt (5.7 und 5.8). Dazu wurden Proben aus austenitischem rostfreiem Stahl([14]) und elektrolytischem Eisen ([15]) präpariert. Die jeweiligen Materialien wurden vom National Bureau of Standards (NIST) bezogen.

Man kann erkennen, dass sowohl die ersten drei Messungen des Stahls als auch die erste Messung des Eisens eine besonders starke Abweichung von den vorgegebenen Werten bei hohen Temperaturen aufweisen. Der Grund dafür liegt darin, dass für diese Messungen die Stabilitätskriterien für die Thermopaare zu großzügig gewählt wurden. Besonderes auffällig ist das bei der dritten Messung des Stahls, da die Stufe in der Messkurve durch den Übergang von einem Bereich mit einem größeren Stabilitätskriterium zu einem feineren korrespondiert. In dem neuen Bereich wurde das langsame Steigen der Thermospannung erkannt und auf dessen Ende gewartet. Die zunehmende Diskrepanz zwischen den Messwerten und den Sollwerten rührt auch daher, dass bei den NIST-Werten der Beitrag des Messfehlers durch Wärmestrahlung abgezogen wurde. Da dieser Beitrag additiv ist und von der dritten Potenz der Temperatur abhängig ist sollte die Differenz der Messwerte und der NIST-Werte eben diese Temperaturabhängigkeit aufweisen. Um dies zu kontrollieren, wurden eine  $T^3$ -Kurven an die Differenzen gefittet (5.9, 5.10 und 5.11).

Es ist weiters zu erkennen, dass die Messungen vier und fünf des Stahls und Messung zwei des Eisen zu niedrige Werte aufweisen. Die genaue Ursache konnte jedoch, zur Zeit dieser Arbeit, nicht gefunden werden. Multipliziert man die vierte Messung des Stahls um 1.15 und die fünfte Messung des Stahls mit 1.08 erhält man das gewünschte Ergebnis 5.12. Da die Thermospannung ebenfalls multiplikativ in die Brechung der thermisch Leitfähigkeit eingeht und alle anderen Größen auf ihre Korrektheit leicht zu prüfen waren, wird ein Defekt in den Thermopaaren vermutet. Um eine Fehler des Messprogramms auszuschließen, wurde eine automatische Messung durchgeführt und anschließend händisch einzelne Messpunkte erneut gemessen. Die Ergebnisse dazu finden sich in Abbildung 5.13.

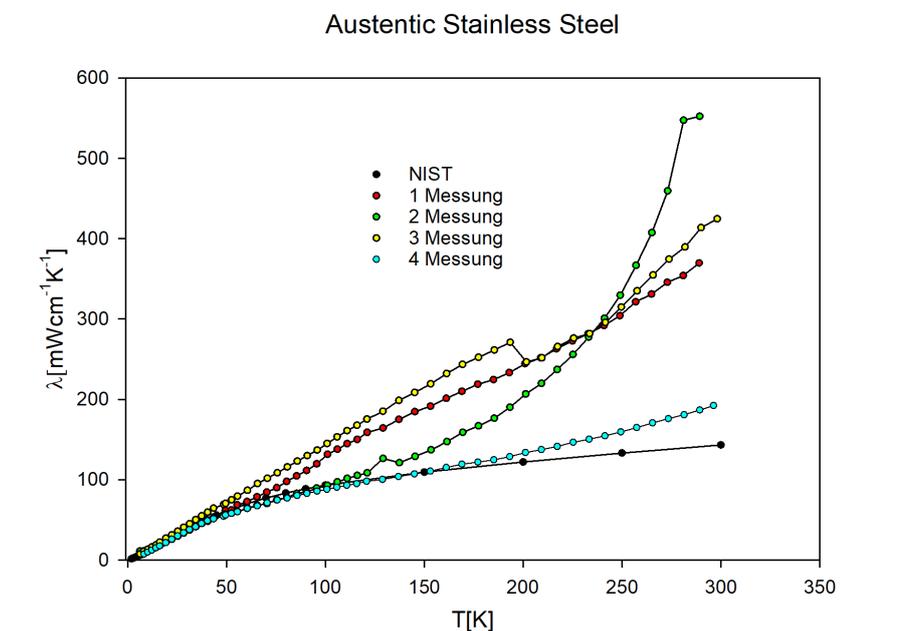


Abbildung 5.7: Testmessung mit austenitischem rostfreiem Stahl. NIST sind die vom Hersteller des Probenmaterials vorgegebene Werte.

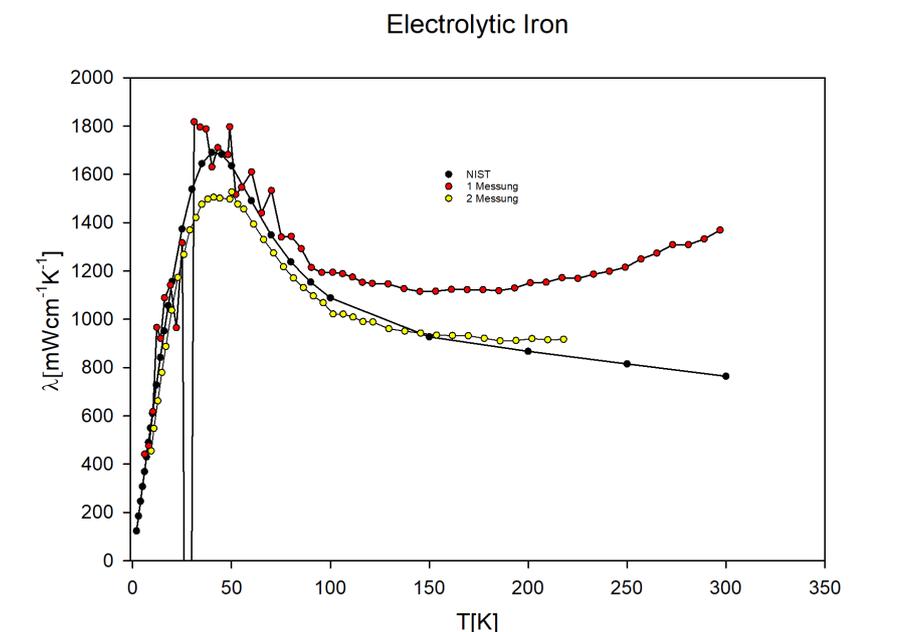


Abbildung 5.8: Testmessung mit elektrolytischem Eisen. NIST sind die vom Hersteller des Probenmaterials vorgegebene Werte.

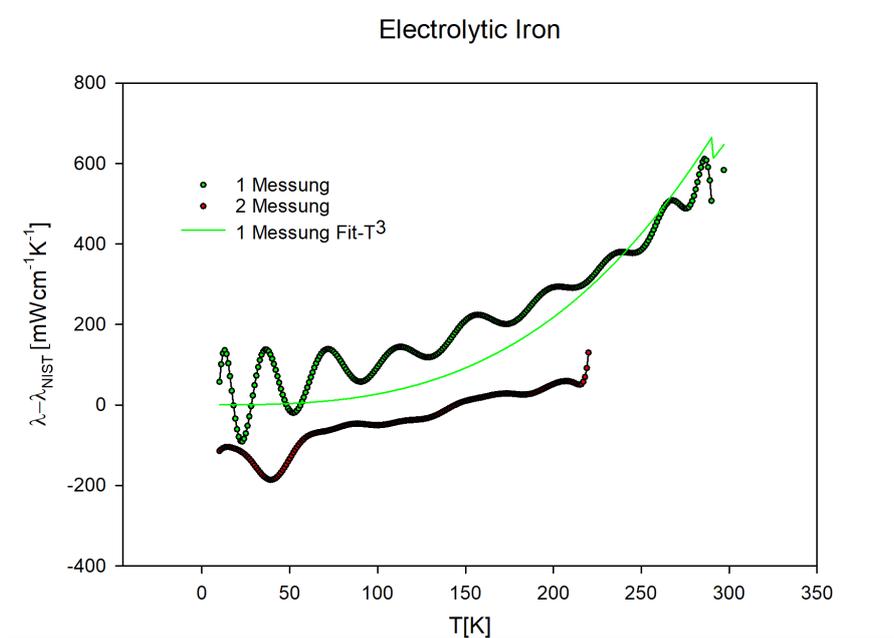


Abbildung 5.9: Differenz der Messwerte von den NIST-Werten (elektrolytisches Eisen)

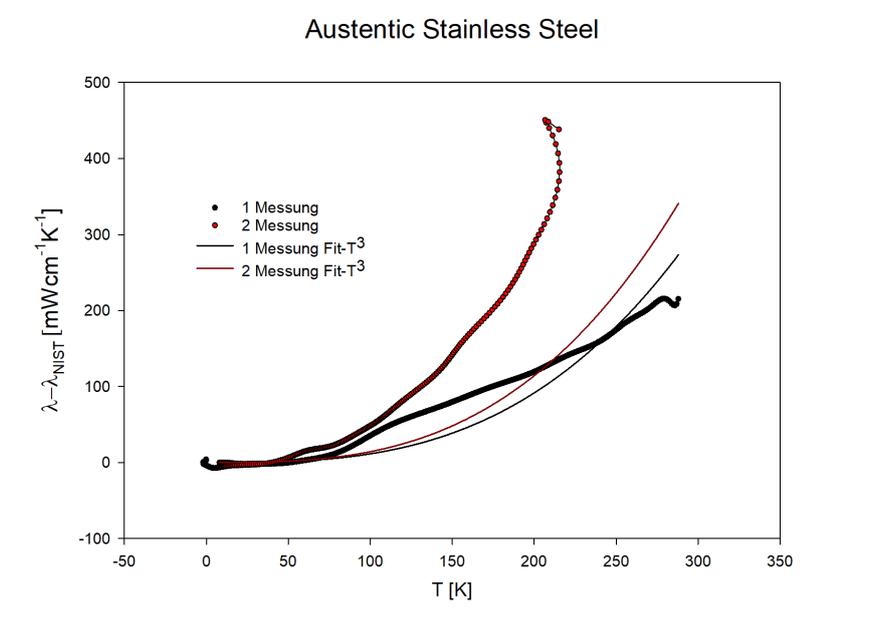


Abbildung 5.10: Differenz der Messwerte von den NIST-Werten (austenitischer rostfreier Stahl)

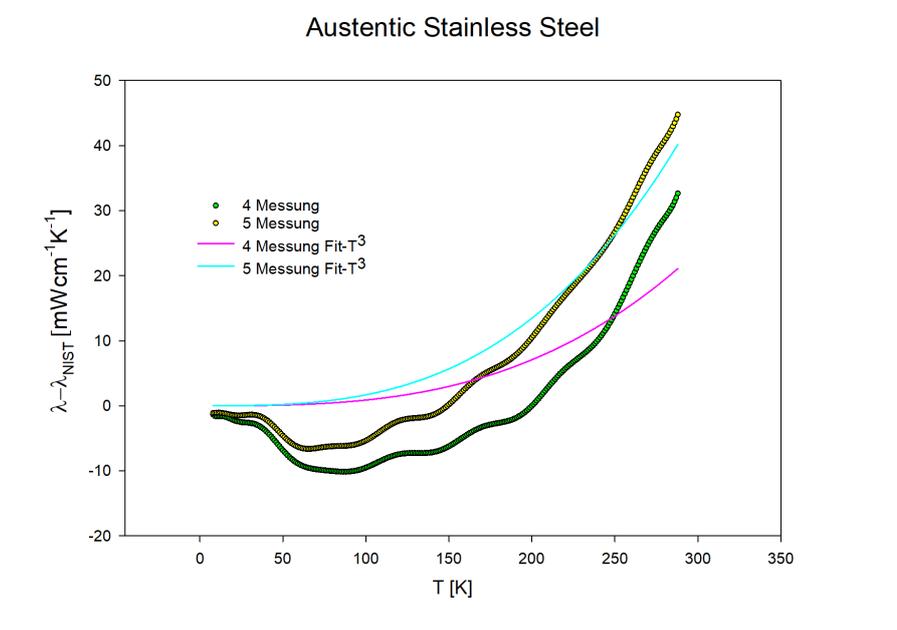


Abbildung 5.11: Differenz der Messwerte von den NIST-Werten (austenitischer rostfreier Stahl)

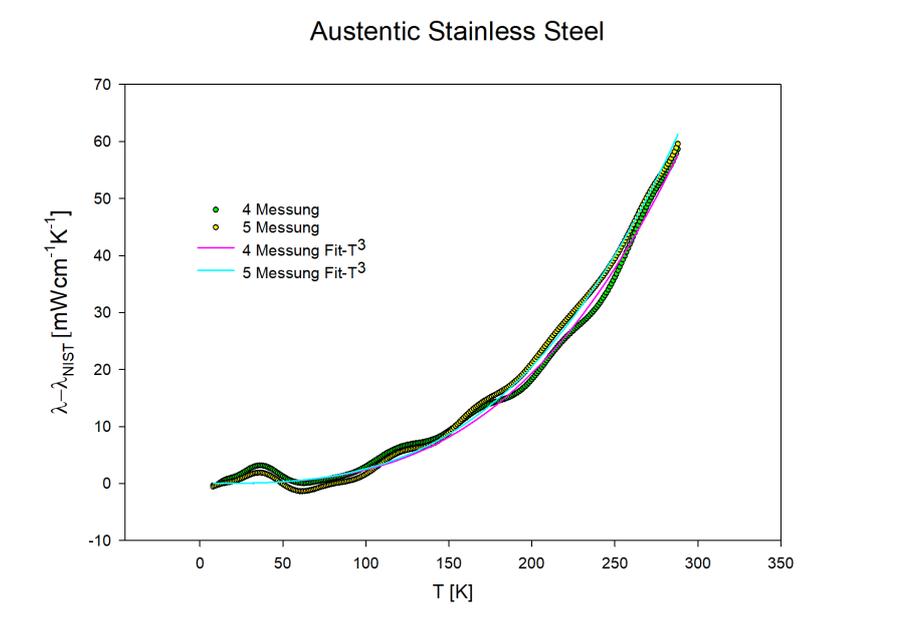


Abbildung 5.12: Differenz der multiplizierten Messwerte von den NIST-Werten (austenitischer rostfreier Stahl)

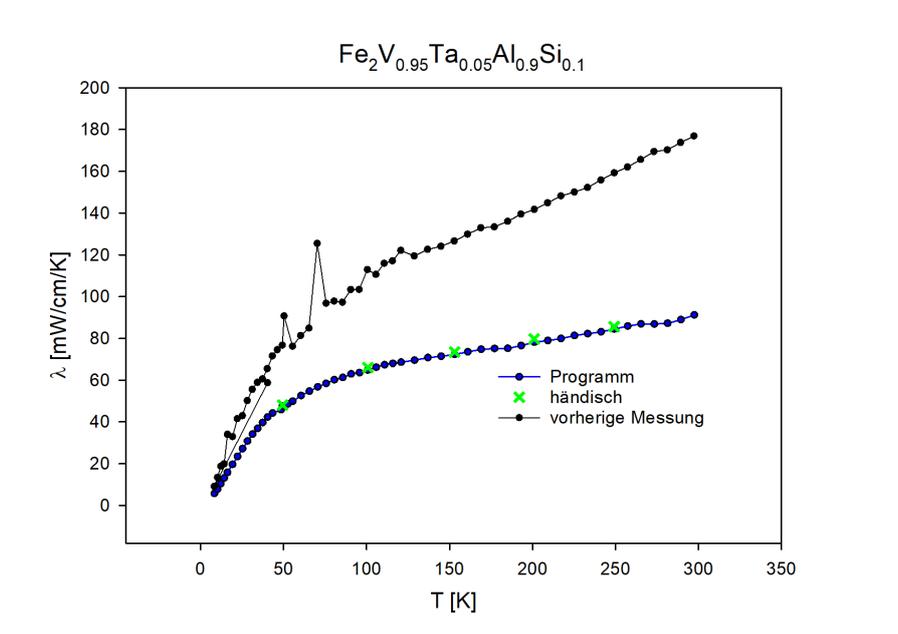


Abbildung 5.13: Messung zur Kontrolle des Messprogramms

## 5.4 Conclusio

Das Messprogramm ermöglicht eine exakte Messung der thermischen Leitfähigkeit in Bereich von 6 K bis Raumtemperatur. Die Abkühlung und Steuerung der Heizung erfolgt automatisch und die Messung kann online im gesamten Netzwerk des Instituts überwacht werden. Des Weiteren ist auch der Zugriff auf Messdaten und Konfigurationsdateien online möglich.

### 5.4.1 Verbesserungen

Eine mögliche Verbesserung wäre eine Datenbank in den Webserver zu integrieren. In dieser würde das Datum geplanter zukünftiger Messungen mit dem Namen des zugehörigen Nutzer gespeichert. Somit kann die Belegung der Messzeiten rein online erfolgen. Des Weiteren sollte, sobald das Heliumleck in der Messapparatur gefunden ist, der im Programm als temporärer markierte Teil der Stufe „Cooling“ auf die neue tiefere Starttemperatur angepasst werden. Im Rahmen dieser Änderung kann auch eine Tabelle für die Ventilsteuerung angefertigt werden, in welcher die verschiedenen Ventilstellungen für unterschiedliche Starttemperaturen angegeben ist. Dies würde zu einer Zeitersparnis bei der automatischen Ventilregelung führen. Es können auch Messreihen zur Bestimmung der Änderung der Heizleistung auf Grund von Ventiländerung in Abhängigkeit der Temperatur durchgeführt werden, um die unterschiedlichen Zonen der Ventilregelung genauer definieren zu können. Es wäre weiters günstig, eine Temperaturrampe auch in negativer Richtung zu ermöglichen, sodass interessante Übergänge in der Leitfähigkeit genauer vermessen werden können. Für erfahrene Benutzer könnte auch eine erweiterte graphische Benutzeroberfläche zur Verfügung gestellt werden, in welcher alle Parameter der Messung geändert werden können (z.B. Verlauf der eingestellten Temperaturdifferenz).

Auch der mechanische Schalter der Heliumpumpe kann durch einen elektrischen Schalter ersetzt werden. Sodass auch die Pumpe vom Messprogramm gesteuert und somit ein höherer Grad der Autonomie erreicht werden kann.

Bei der Probenpräparation könnte auch der Ersatz des Verzinnens des Drahtes durch vorheriges Anschweißen des Drahtes und anschließendes kontaktieren mit einen thermisch leitfähigen 2-Komponenten Kleber zu einer Zeitersparnis führen. Es muss jedoch erst bestimmt werden, ob die Qualität des thermischen Kontakts eines solchen Vorgangs den Anforderungen gerecht wird.



# A Bedienungsanleitung

## A.1 Probenpräparation

Aus dem zu messenden Material muss zunächst ein Stab herausgeschnitten werden. Dieser sollte nicht breiter als 4 mm und länger als 2 cm sein. Zusätzlich sollten alle Flächen eben sein, um einen guten thermischen Kontakt mit der Wärmesenke zu liefern. Anschließend wird der Dehnungsmessstreifen auf einem Ende der Probe mit Stycast (Mischverhältnis Epoxidharz zu Härter 100:8) befestigt. Als nächstes müssen die beiden Kupferkontakte befestigt werden. Dazu werden jeweils drei Kupferdrähte verdreht und in einer Schlaufe um die Probe gelegt. Diese werden durch Verdrehen der beiden offenen Enden an der Probe befestigt. Dabei ist zu beachten, dass der Draht an jeder Seite an der Probe anliegt und das abstehende Ende richtig orientiert ist. Danach werden die Drähte verzinnt.

## A.2 Einbau

Als nächstes wird die Probe in die Messstation eingebaut. Das freie Ende der Probe wird mit Wärmeleitpaste eingestrichen und in die Wärmesenke eingespannt. Daraufhin müssen die Thermopaare an die Kupferkontakte und die Drähte des Dehnungsmessstreifens an die Stromversorgung angelötet werden. Bei guten Kontakten sollte die gemessene Thermospannung ungefähr 100 nV betragen. Zur Kontrolle des Stromkreises des Dehnungsmessstreifens kann kurzzeitig ein Strom angelegt werden. Die dabei gemessene Spannung sollte mit dem eingestellten Strom einen Widerstand von  $120 \Omega$  ergeben. Es sollte auch der Abstand der Kupferkontakte auf der Probe erneut vermessen werden, da sich deren Position beim Lötvorgang geändert haben könnte. Der nächste Schritt ist das Montieren der Wärmeschilde und der äußeren Hülle. Nun kann die Vakuumpumpe angeschlossen werden. Ist ein ausreichendes Vakuum von ungefähr  $10^{-5}$  mbar erreicht, kann die Messung gestartet werden.

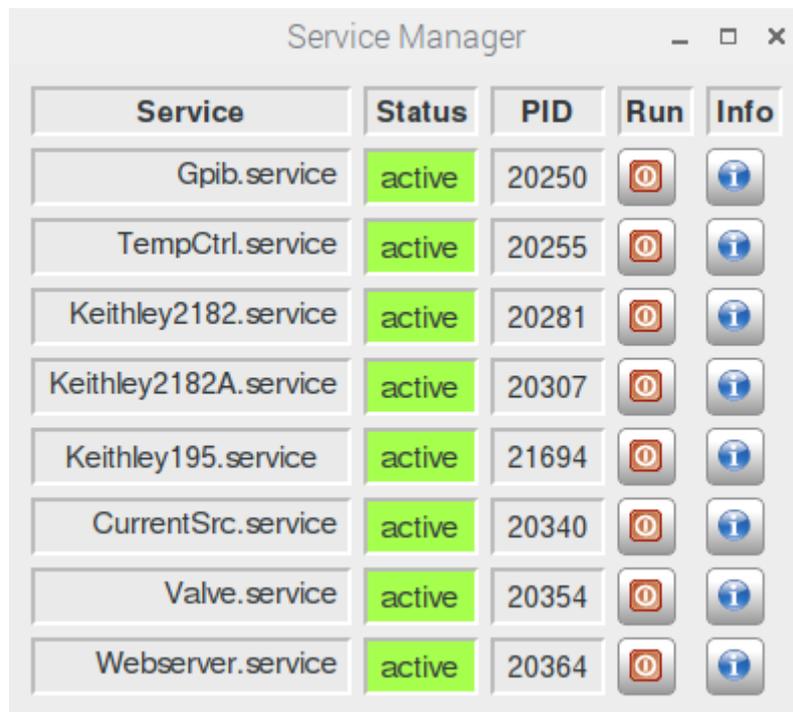
Wenn der Messaufbau in den Helium-Dewar gehoben werden soll, müssen zunächst alle Kabel abgesteckt werden. Da das Kabel der Thermopaare und die Leitung zum Dehnungsmessstreifen fix an der Messstation befestigt sind, empfiehlt es sich sie durch Wickeln um die Vakuumkammer zu fixieren. Es sollte weiters überprüft werden, ob sich alle Messgeräte in einem Standby-Modus befinden. Wenn ein Druck

von maximal  $10^{-5}$  mbar erreicht wurde, kann als nächstes das Vakuumventil der Messstation fest verschlossen und die Vakuumpumpe abgehängt werden. Das Ventil sollte nun nicht mehr ohne angeschlossene Vakuumpumpe geöffnet werden, um Wärmefluss in das Dewar und den damit verbundenen Druckanstieg zu vermeiden. Im nächsten Schritt muss das obere Ventil des Dewars mit dem Adapterstück ausgetauscht werden und überprüft werden, ob beide Ventile zu der Rückdampfleitung geöffnet sind. Die weiteren Schritte müssen nun zu zweit und mit Kälteschutzhandschuhen durchgeführt werden. Das Steigrohr wird zunächst ein kleines Stück in das Dewar eingeführt. Nun sollte das Rohr fest, bei der Öffnung des Dewars, mit einem Handtuch umwickelt werden, um damit das Austreten des Heliums zu vermindern. Anschließend ist der Messaufbau langsam in den Dewar zu senken. Sollte dabei Helium austreten, muss an der aktuellen Position gewartet werden, bis die eingeführte Wärme abgegeben wurde. Sitzt die Messstation auf dem Verbindungsstück auf, kann sie mit einer Schelle fixiert werden und alle Geräte können wieder angeschlossen werden. Das Vakuumventil des Messaufbaus darf jedoch erst geöffnet werden, wenn der angeschlossene Schlauch der Vakuumpumpe auf einen Druck von  $10^{-5}$  mbar gepumpt wurde. Nun kann mit der Messung fortgefahren werden.

## A.3 Steuerungssoftware

Das Messprogramm und alle dazugehörigen Dateien befinden sich im Dateipfad `\home\pi\measure_lambda`. Falls die Benutzeroberfläche verwendet werden soll, kann sie von diesem Pfad aus mit dem Befehl „`.\home\pi\measure_lambda\bin\start_lambda.py`“ geöffnet werden. Im Unterordner `bin` befinden sich alle ausführbaren Programme. In `conf` werden alle Konfigurationsdateien der verschiedenen Messungen sowie Templates für diese gespeichert. `doc` enthält Bedienungsanleitungen für die verschiedenen Messgeräte. In `etc` findet man die Konfigurationsdateien der Socket-Server und die Kurven der Sensoren und Thermocouple. Die Messergebnisse werden in `var\data` gespeichert. `var\pid` enthält die „*ProcessID*“ der laufenden Sockets. Die Namen der laufenden Sockets werden in `var\sockets` abgelegt. Die Daten zur Erstellung der HTML-Seite findet man im Unterordner `var\html`. In `sbin` befindet sich das Programm `by-names.py`. Dieses muss nach jedem Neustart des Raspberry Pi erneut ausgeführt werden, da es die Verbindung der Server mit den passenden Schnittstellen regelt.

Da die einzelnen Messgeräte über Socket-Server gesteuert werden, müssen diese für eine Messung gestartet werden. Dies geschieht entweder durch manuelles Ausführen der einzelnen Programme der Server oder durch die grafische Oberfläche des Programms `sm_gui.py` A.1. Es werden hierbei alle möglichen Server angezeigt. Durch Drücken der Buttons in *Run* können die Server gestartet oder beendet werden. Des Weiteren wird der aktuelle Status des Servers angegeben und für aktive



The screenshot shows a window titled "Service Manager" with a table of services. The table has five columns: Service, Status, PID, Run, and Info. All services listed are in an "active" state. The "Run" column contains a red stop button for each service, and the "Info" column contains a blue information button.

Service	Status	PID	Run	Info
Gpib.service	active	20250		
TempCtrl.service	active	20255		
Keithley2182.service	active	20281		
Keithley2182A.service	active	20307		
Keithley195.service	active	21694		
CurrentSrc.service	active	20340		
Valve.service	active	20354		
Webserver.service	active	20364		

Abbildung A.1: Grafische Oberfläche des Programms `sm_gui.py`

Server die aktuelle *Process ID*. Die *Process ID* wird jedem Prozess zugewiesen, um ihn identifizieren zu können. Die mögliche Server beinhalten *Gpib* (Steuerung der Gpib-Verbindung der Messgeräte mit dem Computer), *TempCtrl* (Steuerung des Lakeshore 336), *Keithley2182* (Steuerung des Keithley 2182), *Keithley2182A* (Steuerung des Keithley 2182A), *Keithley195* (Steuerung des Keithley 195A), *CurrentSrc* (Steuerung des Knick J 152), *Valve* (Steuerung des elektrischen Heliumventils) und *Webserver* (Website der Messung). Der Gpib-Server muss dabei vor allen Servern der Messgeräte gestartet werden, da die Server der Messgeräte eine vorhandene Gpib-Verbindung voraussetzen.

Vor jeder Messung muss eine Konfigurationsdatei angefertigt werden. Bei manuellem Ausführen des Programms muss diese selbst angefertigt werden. Eine Vorlage dazu findet sich in *conf*. Bei Benutzung der grafischen Oberfläche wird die Datei automatisch aus den eingegebenen Parametern erzeugt. In dem Menüpunkt *Prev Config* können sowohl die Konfigurationsdatei der letzten Messung als auch Vorlagen ausgewählt werden, um deren Parameter für die neue Messung zu übernehmen. Mit *Mode* kann die Art der Messung ausgewählt werden. Zur Auswahl stehen dabei eine Messreihe oder eine Testmessung bei der aktuellen Temperatur. Bei einer Messreihe kann noch zusätzlich die Startphase ausgewählt werden. Diese Option ist beim

Lambda low temperatur measurement

Enter parameters and start a lambda measurement

Prev Config:  Mode: normal Starting Phase: Test high T Operator:

Sample Text:

Breadth:  Depth:  Contact Distance:

Output Filename: /home/pi/measure\_lambda/var/data/ Browse

Lambda.py inactive Start RM Pidfile

T-Range:	Tstart	Tend	dT	Tdev	dt	t_wait
1	6	16	2	0.05	120	240

Operator empty  
Text empty  
breadth empty  
width empty  
contact\_distance empty

Password:  Login

Abbildung A.2: Grafische Oberfläche der Messung

Start des Programms nicht verfügbar, kann aber mit einem Passwort aktiviert werden. Der Name des Experimentators ist in *Operator* einzutragen. In *Sample Text* sind die exakte Probenzusammensetzung und sonstige relevanten Information einzutragen. Die Breite und Tiefe der Probe sind jeweils in *Breadth* und *Width* in Millimeter einzutragen. Der Abstand der Kupferkontakte, gemessen von der jeweiligen Mitte des Drahtes zur Mitte des zweiten Drahtes, ist in *Contact Distance* in Millimeter anzugeben. Der Speicherort und der Name der Messdatei ist in *Output Filename* zu vermerken. In der Tabelle *T-Range* kann die exakte Messkurve eingetragen werden. In den ersten beiden Spalten wird mit der Angabe einer Start- und einer Endtemperatur ein Temperaturbereich festgelegt, für den die nachfolgenden Parameter gelten sollen. Der Endwert und der Anfangswert des darauf folgenden Bereiches sollten dabei ident sein.  $dT$  gibt die Temperaturschritte an, die zwischen den einzelnen Messpunkten gemacht werden. Mit  $Tdev$  kann die maximale Temperaturdifferenz, welche im Zeitintervall  $dt$  (in Sekunden) zwischen dem beobachteten Maximum und Minimum erlaubt ist, eingestellt werden. Damit die Kontrolle auf Stabilität nicht schon beim Erhitzen der Probe beginnt, kann zusätzlich noch eine Wartezeit ( $twait$ ) in Sekunden angeben werden. Sollte einer dieser Parameter fehlen oder fehlerhaft sein, wird dies im Textfeld in der linken unteren Ecke angezeigt. Ist alles korrekt eingetragen, kann die Messung mit dem Button *Start* gestartet werden. Es wird dabei ein Terminal geöffnet, in dem etwaige Fehler der Messung angezeigt werden. In der Anzeige neben dem Button wird bei einer laufenden Messung die *Process ID* des laufenden Messprogramms angezeigt. Ist diese blau und durchgestrichen dargestellt, wurde das Programm beendet, ohne die dafür vorgese-

hene Routine zu verwenden. Es ist dabei nicht gewährleistet, dass alle Messgeräte in den passenden Ruhemodus versetzt worden wurden. Sie sollten deshalb darauf überprüft werden. Soll in diesem Fall eine neue Messung gestartet werden, muss zuerst mit dem Button *RM Pidfile* die alte *Process ID* entfernt werden. Die Messung kann jederzeit mit dem Stop-Button unterbrochen werden. Dieser Vorgang kann jedoch bis zu einer Minute dauern. Während einer aktiven Messung sind zusätzlich die Buttons *Speedup* und *Cooling* verfügbar. Mit *Speedup* kann die nächste Stabilitätskontrolle übersprungen werden. Ist diese noch nicht eingetreten, kann *Speedup* durch erneutes Drücken deaktiviert werden. *Cooling* öffnet in Phase 1 das Helium-Ventil und beginnt somit den Abkühlvorgang. Es sollte daher erst betätigt werden, wenn die Messstation in das Dewar gehoben wurde und alle Messgeräte, das Vakuumpumpsystem und die Heliumpumpe angeschlossen worden sind.

## A.4 Socket-Server

Die einzelnen Socket-Server können auch manuell angesprochen werden. Dazu wird das Programm *net\_wsock.py* verwendet. Das Programm ist nun in dem Terminal, in dem es aufgerufen wurde, aktiv und es können mit Hilfe der Kommandozeile Befehle an die einzelnen Servern geschickt werden. Beim Start des Programmes werden alle aktiven Socket-Server registriert und angezeigt. Sollte ein Server erst später gestartet werden, kann die Liste der aktiven Server durch zweimaliges Drücken der Entertaste aktualisiert werden. Ein Befehl besteht aus dem Namen des Socket-Servers gefolgt von dem eigentlichen Befehl (z.B. *Valve open*). Für alle Server stellt der Befehl *help* eine Liste mit allen möglichen Befehlen und eine kurze Beschreibung dieser zur Verfügung. Der Befehl *end* ist ebenfalls für alle Server verfügbar. Er beendet den Server und führt das Server-spezifische Abschaltprotokoll aus. Dieses sorgt dafür, dass auch die dazugehörigen Geräte in einen sicheren Grundzustand versetzt werden. Zusätzlich werden mit den Befehlen *read RTD* und *read CFD* die jeweiligen Laufzeit- und Konfigurationsdaten ausgegeben.

Die nächste Sektion enthält nun die wichtigsten Befehle der verschiedenen Socket-Server. Kursiv geschriebene Wörter sind hierbei Parameter.

### A.4.1 Gpib

- send *a* <*b*>

Sendet einen Befehl an das ausgewählte angeschlossene Gerät. Die Parameter bestehen aus der Adresse des jeweiligen Gerätes *a*, nachzulesen in der Konfigurationsdatei des Gpib-Servers, und dem eigentlichen Befehl *b* zwischen < > in der Befehlssprache des Gerätes.

- get *a* <*b*>

Sendet einen Befehl an das ausgewählte angeschlossene Gerät und wartet auf eine Antwort. Die Parameter bestehen aus der Adresse des jeweiligen Gerätes  $a$ , nachzulesen in der Konfigurationsdatei des Gpib-Servers, und dem eigentlichen Befehl  $b$  zwischen  $< >$  in der Befehlssprache des Gerätes.

#### A.4.2 CurrentSrc (Knick J 152)

- `get i`  
Gibt den aktuell eingestellten Strom aus.
- `set i n`  
Stellt den Strom auf den Wert  $n$  ein. Die Stromstärke wird dabei in Ampere eingegeben. Mögliche Werte sind  $1 \mu A$  bis  $100 mA$ .

#### A.4.3 Keithley195

- `get u n`  
Gibt die aktuelle Spannung aus. Der Parameter  $n$  gibt die Anzahl der Messungen an, aus welchen der zurückgegebene Wert berechnet werden soll. Gilt  $n > 1$ , wird zusätzlich die Standardabweichung ausgegeben.

#### A.4.4 TempCtrl (Lakeshore 336)

- `start watch dt n`  
Startet eine neue Temperaturstabilitätskontrolle für alle Sensoren.  $dt$  gibt das Messintervall zwischen zwei Messpunkten in Sekunden an.  $n$  ist die Anzahl der gespeicherten Messpunkte. Sollten alle Speicherplätze belegt sein, wird für einen neuen Messpunkt der Älteste gelöscht.
- `dev watch ch n`  
Gibt die Differenzen zwischen dem Maximum und dem Minimum der letzten  $n$  Messwerte an. Der erste Wert gibt dabei die absolute Differenz an, gefolgt vom Maximum, Minimum, relative Differenz und dem betrachteten Zeitintervall. In  $ch$  muss der Buchstabe(A,B,C oder D) des zu betrachtenden Sensors eingegeben werden.
- `end watch`  
Beendet alle aktiven Temperaturkontrollen.
- `set setp heater T`

Stellt die Temperatur  $T$  für den Heizer *heater*(1 oder 2) ein.

- `set hrange heater output`

Stellt die maximale Heizleistung für den angegebenen Heizer ein. Es gibt vier Stufen, wobei die letzte (0) den Heizer deaktiviert. Angefangen mit der maximal möglichen Heizleistung (3) nehmen die Heizleistungen der zwei weiteren Stufen jeweils um den Faktor 10 ab.

- `set tcpid heater P,I,D`

Setzt für den ausgewählten Heizer die PID-Werte.

#### A.4.5 ThermoCoup (Keinthley 2182) und ThermCoup2 (Keithley 2182A)

- `start watch dt n T`

Starte eine neue Stabilitätskontrolle der gemessenen Temperaturdifferenzen. *dt* gibt das Messintervall zwischen zwei Messpunkten in Sekunden an. *n* ist die Anzahl der gespeicherten Messpunkte. Sollten alle Speicherplätze belegt sein wird für einen neuen Messpunkt der Älteste gelöscht. Da die Umrechnung von einer Thermospannung in ein Temperaturdifferenz abhängig von der aktuellen Temperatur  $T$  ist, muss diese zusätzlich angegeben werden.

- `dev watch n`

Gibt die Differenzen zwischen Maximum und Minimum der letzten *n* Messwerte an. Der erste Wert gibt die absolute Differenz an, gefolgt vom Maximum, Minimum, relativer Differenz und dem betrachteten Zeitintervall.

- `end watch`

Beendet die aktive Stabilitätskontrolle.

- `get u channel n`

Gibt die aktuelle Thermospannung aus. *n* steht für die Anzahl der Messungen aus denen der Messwert berechnet werden soll. Gilt  $n > 1$ , wird zusätzlich die Standardabweichung ausgegeben. *channel* gibt den zu verwendenden Eingang an. Im Rahme dieser Messung wird bei beiden Messgeräte nur Eingang eins verwendet.

- `get dt channel n T`

Misst die Thermospannung und rechnet diese mithilfe der aktuellen Temperatur  $T$  in eine Temperaturdifferenz um.  $n$  steht für die Anzahl der Messungen aus denen der Messwert berechnet werden soll. Gilt  $n > 1$ , wird zusätzlich die Standardabweichung ausgegeben. *channel* gibt den zu verwendenden Eingang an. im Rahme dieser Messung wird bei beiden Messgeräte nur Eingang eins verwendet.

#### A.4.6 Valve

- open  
Öffnet das Ventil vollständig.
- close  
Schließt das Ventil.
- get pos  
Gibt den Wert der aktuellen Position des Ventils aus. Die erste Zahl ist der Wert in dezimaler, die Zweite in hexadezimaler Darstellung.
- set pos n  
Ändert die Ventilpostion auf den doppelten Wert von  $n$ .  $n$  muss dabei in hexadezimaler Darstellung angegeben werden. Soll eine relative Änderung durchgeführt werden, muss je nach Richtung ein + oder – vor den Wert gesetzt werden. Hierbei wird der exakte eingegebene Wert verwendet.

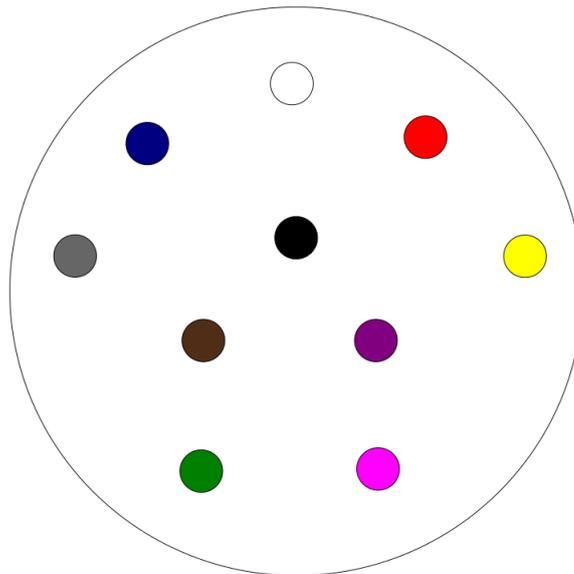
#### A.4.7 lambda

- status  
Gibt ein Liste mit allen Messpunkten und den Index des aktuellen Messpunkts aus
- state *st*  
Setzt den „state“ auf den mit *st* definierten Wert.
- speedup  
Die nächste Stabilitätsabfrage wird übersprungen. Ist diese noch nicht eingetreten, kann es durch erneutes Drücken deaktiviert werden.
- cooling  
Öffnet in Phase 1 das Helium-Ventil und beginnt den Abkühlprozess.

- `set range n`  
Setzt den Index für den nächsten Messpunkt auf  $n$ .
- `del range n`  
Löscht alle Messpunkte mit gleichem oder höherem Index als  $n$ .
- `app range Tstart, Tend, dT, Tdev, dt, twait`  
Hängt an die bestehende Messreihen einen neuen Bereich an.



## B Skizzen



● ● Shield Heater 2

● ● ● ● Shield Heater 2 (Sensor)

Abbildung B.1: Skizze des Anschlusses des Schild-Heizers-Steckers

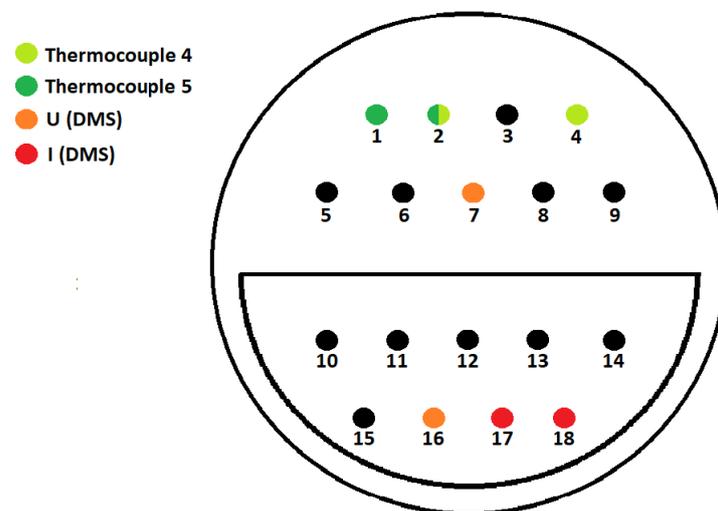


Abbildung B.2: Skizze des Verkabelung des kombinierten Steckers der Thermocouple und des Dehnungsmessstreifens

# Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1	Skizze einer Brillouin-Zone . . . . .	5
Abbildung 2.2	Skizze möglicher Streuungen von Phononen. (a) beschreibt die Streuung eines Phonons in eine andere Mode. (b) beschreibt die Kombination von zwei Phononen zu einem . . . . .	12
Abbildung 2.3	Skizze eines Umklapp-Prozesses . . . . .	14
Abbildung 2.4	Feynman-Diagramm einer möglichen Streuung eines Elektrons an einem dynamischen Dehnungsfeld . . . . .	16
Abbildung 3.1	Einfluss der einzelnen Parameter der Relaxationszeiten auf die thermische Leitfähigkeit: (a) Streuung an den Grenzen des Kristalls (b) Streuung an punktförmigen Gitterfehlern . . . . .	22
Abbildung 3.2	Einfluss des Parameters der Relaxationszeit der Umklapp-Prozesse auf die thermische Leitfähigkeit. . . . .	23
Abbildung 4.1	Skizze eines Thermopaars . . . . .	28
Abbildung 4.2	Skizzierter Verlauf des Chemischen Potentials entlang des Thermopaars . . . . .	29
Abbildung 4.3	Skizze der einzelnen Thermospannungen entlang eines Thermopaars [11] . . . . .	30
Abbildung 5.1	Skizze der Messung . . . . .	34
Abbildung 5.2	Eingebaute Probe . . . . .	35
Abbildung 5.3	(a) erstes Wärmeschild (b) zweites Wärmeschild . . . . .	36
Abbildung 5.4	Messaufbau . . . . .	37
Abbildung 5.5	Messgeräte: (a) Lakeshore 336 (b) Knick DC-Calibrator, Keithley Multimeter 195A, Keithley Nanovoltmeter 2182 und 2182A . . . . .	38
Abbildung 5.6	Skizze des Programmablaufes der Messung . . . . .	39
Abbildung 5.7	Testmessung mit austenitischem rostfreiem Stahl. NIST sind die vom Hersteller des Probenmaterials vorgegebene Werte. . . . .	43

---

Abbildung 5.8	Testmessung mit elektrolytischem Eisen. NIST sind die vom Hersteller des Probenmaterials vorgegebene Werte. .	43
Abbildung 5.9	Differenz der Messwerte von den NIST-Werten (elektrolytisches Eisen) . . . . .	44
Abbildung 5.10	Differenz der Messwerte von den NIST-Werten (austenitischer rostfreier Stahl) . . . . .	44
Abbildung 5.11	Differenz der Messwerte von den NIST-Werten (austenitischer rostfreier Stahl) . . . . .	45
Abbildung 5.12	Differenz der multiplizierten Messwerte von den NIST-Werten (austenitischer rostfreier Stahl) . . . . .	45
Abbildung 5.13	Messung zur Kontrolle des Messprogramms . . . . .	46
Abbildung A.1	Grafische Oberfläche des Programms <i>sm_gui.py</i> . . . . .	51
Abbildung A.2	Grafische Oberfläche der Messung . . . . .	52
Abbildung B.1	Skizze des Anschlusses des Schild-Heizers-Steckers . . . . .	59
Abbildung B.2	Skizze des Verkabelung des kombinierten Steckers der Thermocouple und des Dehnungsmessstreifens . . . . .	60

# Literaturverzeichnis

- [1] G. Chen, M. Dresselhaus, G. Dresselhaus, J.-P. Fleurial, and T. Caillat. *Recent developments in thermoelectric materials*. International Materials Reviews **48**, 45 (2003).
- [2] R. P. e. Tye. *Thermal conductivity*, vol. 1. Academic Press (1969).
- [3] P. Carruthers. *Theory of thermal conductivity of solids at low temperatures*. Reviews of Modern Physics **33**, 92 (1961).
- [4] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. *Festkörperphysik*. Oldenbourg, München ; Wien (2001).
- [5] J. Jeitler. *Set-up of a steady-state heat-flow method for measuring thermal conductivity from 1.5 K to roomtemperature*. Master's thesis, Technische Universität Wien (2014).
- [6] J. Callaway. *Model for Lattice Thermal Conductivity at Low Temperatures*. Phys. Rev. **113**, 1046 (1959).
- [7] J. Callaway and H. C. von Baeyer. *Effect of point imperfections on lattice thermal conductivity*. Physical Review **120**, 1149 (1960).
- [8] C. Herring. *Role of Low-Energy Phonons in Thermal Conduction*. Phys. Rev. **95**, 954 (1954).
- [9] M. Asen-Palmer, K. Bartkowski, E. Gmelin, M. Cardona, A. Zhernov, A. Inyushkin, A. Taldenkov, V. Ozhogin, K. M. Itoh, and E. Haller. *Thermal conductivity of germanium crystals with different isotopic compositions*. Physical review B **56**, 9431 (1997).
- [10] R. Pelster, I. Hüttl, and R. Pieper. *Thermospannungen-viel genutzt und fast immer falsch erklärt*. PhyDid A-Physik und Didaktik in Schule und Hochschule **1**, 10 (2005).
- [11] A. Riss. *Herstellung und Untersuchung von dünnen Schichten, basierend auf der Heusler-Verbindung Fe<sub>2</sub>VaAl, im Hinblick auf thermoelektrische Anwendungen*. Master's thesis, Technische Universität Wien (2019).

- [12] F. Bernhard. *Handbuch der technischen Temperaturmessung*. Springer-Verlag (2014).
- [13] Lake Shore Cryotronics, Inc., 575 McCorkle Blvd. Westerville, Ohio 43082-8888 USA. *User's Manual Model 336T emperature Controller* (2017).
- [14] J. G. Hust and A. B. Lankford. *Standard Reference Materials 1460, 1461 and 1462, Austentic Stainless Steel, Thermal Conductivity and Electrical Resistivity as a Function of Temperatru form 3 to 1200K* (1984).
- [15] J. G. Hust and A. B. Lankford. *Research Materials 8420 and 8421, Electrolytic Iron, Thermal Conductivity and Electrical Resistivity as a Function of Temperatru form 3 to 1000K* (1984).