

# INAUGURAL - DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Naturwissenschaftlich- Mathematischen

Gesamfakultät

der

Ruprecht-Karls-Universität

Heidelberg

vorgelegt von

**Angela Halfar**

aus Heidelberg

Tag der mündlichen Prüfung: 26.07.2012



Entwicklung einer neuen kontaktfreien  
Messmethode  
zur Bestimmung der spezifischen Wärme  
von amorphen Festkörpern  
bei ultratiefen Temperaturen

Gutachter:

Prof. Dr. Christian Enss

Prof. Dr. Heinz Horner



# **Entwicklung einer neuen kontaktfreien Messmethode zur Bestimmung der spezifischen Wärme von amorphen Festkörpern bei ultratiefen Temperaturen**

Parasitäre Wärmeeinträge aufgrund von elektrischen Zuleitungen sind ein generelles Problem bei Messungen im Bereich tiefer und ultratiefer Temperaturen. Um solche unerwünschten Effekte zu vermeiden, wurden bereits in den vergangenen Jahren zunehmend kontaktfreie Verfahren zur Untersuchung der thermischen Eigenschaften von Gläsern eingesetzt. Eine besondere Herausforderung diesbezüglich stellt die Messung der Wärmekapazität von dielektrischen Gläsern unterhalb einer Temperatur von 15 mK dar. Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine berührungsfreie Methode für die Messung der spezifischen Wärme von Gläsern entwickelt, wobei die Thermometrie auf der temperaturabhängigen Amplitude kohärenter Zwei-Puls-Polarisationsechos basiert und optisch geheizt wurde. Unterhalb von 1 K werden viele Eigenschaften von Gläsern durch atomare Tunnelsysteme bestimmt. Mittels dieser Zwei-Niveau-Systeme können Polarisationsechos in Gläsern bei tiefen Temperaturen erzeugt und als intrinsisches Thermometer genutzt werden. In der vorliegenden Arbeit wurde ein solcher Messaufbau realisiert. Es wurden Messungen der spezifischen Wärme an dem optischen Glas BK7 erstmals bis zu einer tiefsten Temperatur von 8,3 mK durchgeführt, wobei eine nahezu lineare Temperaturabhängigkeit beobachtet wurde.

## **Development of a new contact free measuring method to determine the specific heat of amorphous solids at ultralow temperatures**

A general problem in measurements of the thermal properties of glasses at low and ultralow temperatures are parasitic heat inputs resulting from the wiring attached to the sample. To avoid such unwanted effects contact free methods have been developed for certain types of measurements in the last few years. However, a completely contact free thermometry without addenda heat capacities has not yet been realised. This is why so far no data exist for any dielectric glass at temperatures below 15 mK. In the framework of this thesis a new contact free method to determine the specific heat has been developed, which relies on the temperature dependent amplitude of polarisation echos and an optical heating method. At temperatures below 1 K many properties of insulating glasses are governed by atomic tunneling systems. These two-level systems allow the generation of polarisation echos at very low temperatures and can thus be used as an intrinsic thermometer. Based on this concept a new setup for measuring the specific heat of glasses at ultralow temperatures has been realised in this thesis and the specific heat of the optical glass BK7 has been measured for the first time down to 8.3 mK. In the range of measurement an approximately linear temperature dependence has been observed.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b>	<b>3</b>
2.1	Standardtunnelmodell . . . . .	3
2.2	Tunnelsysteme in amorphen Festkörpern . . . . .	5
2.3	Thermische Eigenschaften von Gläsern . . . . .	7
2.3.1	Wärmekapazität . . . . .	7
2.3.2	Wärmeleitfähigkeit . . . . .	10
2.4	Zwei-Puls-Polarisationsechos . . . . .	12
2.5	Spektrale Diffusion . . . . .	16
<b>3</b>	<b>Experimentelle Grundlagen</b>	<b>19</b>
3.1	Kühlmethoden und Thermometrie . . . . .	19
3.1.1	Der $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verdünnungskryostat . . . . .	19
3.1.2	Verschiedene Thermometer . . . . .	23
3.2	Aufbau der Polarisationssecho-Experimente . . . . .	25
3.2.1	Anregungs- und Ausleseelektronik . . . . .	28
3.2.2	Einfluss von Störungen auf die Messung . . . . .	30
3.2.3	Abschätzung des Störbeitrags durch elektronisches Rauschen . . . . .	33
<b>4</b>	<b>Neues Konzept zur Messung der Wärmekapazität von dielektrischen Gläsern</b>	<b>37</b>
4.1	Spezifische Wärme . . . . .	37

4.1.1	Verschiedene Methoden zur Messung der spezifischen Wärme . . . . .	38
4.1.2	Spezielle Aspekte der Wärmekapazitätsmessung an Gläsern bei tiefen Temperaturen . . . . .	44
4.2	Experimentelle Realisierung einer berührungsfreien Messung . . . . .	47
4.2.1	Die Probe . . . . .	47
4.2.2	Optische Heizmethode . . . . .	51
4.2.3	Experimenteller Aufbau und Wärmeflussmodell . . . . .	53
4.2.4	Kontaktfreie Temperaturabnahme der Probe . . . . .	61
4.2.5	Das Messverfahren . . . . .	64
4.2.6	Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit der Probe . . . . .	67
4.2.7	Bestimmung der spezifischen Wärme der Probe . . . . .	70
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung und Ergebnisse</b>	<b>75</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>77</b>

# 1. Einleitung

Festkörper können die unterschiedlichsten Eigenschaften aufweisen. Ob sie elastisch oder porös, elektrisch leitend oder isolierend sind, wird zunächst maßgeblich durch ihre atomare und molekulare Zusammensetzung, aber insbesondere auch durch den strukturellen Aufbau, das heißt die räumliche Anordnung der einzelnen Atome zueinander bestimmt. Grundsätzlich können Festkörper hinsichtlich ihrer Struktur in zwei Klassen unterteilt werden: Kristalle und amorphe Festkörper. Erstere weisen eine periodische Gitterstruktur auf, bei der sich in definierten Abständen eine Basiseinheit wiederholt. Hingegen liegt bei amorphen Festkörpern, deren typische Vertreter Gläser sind, zwar eine gewisse Nahordnung vor, das heißt die nächsten Nachbaratome haben ähnliche Abstände und Winkel zueinander, aber es fehlt jegliche langreichweitige Gitterperiodizität, sie besitzen also keine Fernordnung. Dieser fundamentale Unterschied in der Struktur spiegelt sich in vielen Materialeigenschaften wider.

Hergestellt werden Gläser durch die rasche Abkühlung einer Schmelze, sodass keine Kristallisation erfolgen kann. Mit abnehmender Temperatur nimmt hierbei die Viskosität der Schmelze zu. Bei einem Wert von  $10^{13}$  Poisson ist die Schmelze soweit erstarrt, dass man davon spricht, dass die Flüssigkeit in einen Glaszustand übergeht und man diesen Punkt etwas willkürlich als Glasübergang definiert. Die entsprechende Temperatur wird Glasübergangstemperatur genannt. Die genaue Natur des Glasübergangs ist bis heute nicht geklärt, und es gibt verschiedene konkurrierende Modelle diesen zu beschreiben. Klar scheint aber, dass es sich nicht um einen thermodynamischen Phasenübergang im üblichen Sinne handelt, sondern eher um einen graduellen kinetischen Übergang.

Hinsichtlich der thermischen Tieftemperatureigenschaften von isolierenden Gläsern und Kristallen hatte man lange Zeit geglaubt, dass diese sehr ähnlich sein sollten, da bei tiefen Temperaturen durch die große Wellenlänge der dominierenden Phononen über die lokale Unordnung gemittelt wird und somit die strukturellen Unterschiede auf atomarer Skala keine Rolle spielen sollten. Es war daher sehr überraschend, als Zeller und Pohl in ihrer Arbeit von 1971 zeigten, dass es doch systematische Unterschiede im thermischen Verhalten dieser beiden Stoffklassen gibt [Zel71]. Sie stellten u.a. fest, dass die spezifische Wärme in Gläsern unterhalb von 1 K viel größer ist als bei entsprechenden Kristallen und dass sie linear mit der Temperatur variiert, wohingegen bei Letzteren gemäß dem Debye-Modell eine kubische Temperaturabhängigkeit erwartet und gefunden wird. Es wurde schnell klar, dass diese Unterschiede auf der Existenz von atomaren Tunnelsystemen in Gläsern beruhen, die in der ungeordneten Struktur der Gläser mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit auftreten. Dieser Vorschlag zur Deutung wurde unabhängig von Anderson *et al.* und Phillips 1972 gemacht [And72, Phi72]. Heute bezeichnet man ihr Modell als das Standardtunnelmodell. Sie nahmen an, dass in der zufälligen Potentiallandschaft von Gläsern atomare Konfigurationen existieren, die von einer zweiten energetisch fast gleichen Konfiguration nur durch eine relativ geringe Potentialbarriere getrennt sind und somit durch Tunnelprozesse ineinander

übergehen können. Im Standardtunnelmodell werden solche Konfigurationen vereinfacht durch Doppelmuldenpotentiale beschrieben, die aus zwei harmonischen Einzelpotentialen zusammengesetzt sind und in denen sich ein tunnelndes Teilchen mit der Masse  $m$  bewegt. Quantenmechanisch wird dieser Vorgang als Superposition der beiden Grundzustandswellenfunktionen der beiden Einzelmulden beschrieben, wobei die symmetrische Lösung den Grundzustand im Doppelmuldenpotential und die asymmetrische Lösung den angeregten Zustand beschreibt. Diese sogenannten Zweizustandssysteme werden durch verschiedene Parameter, wie der Höhe der Potentialbarriere, dem Muldenabstand zueinander im Konfigurationsraum, aber auch durch die Asymmetrieenergie  $\Delta$  und dem Tunnelparameter  $\lambda$  beschrieben. Bei letzteren beiden geht man im Tunnelmodell von einer breiten Verteilung aus mit der zusätzlichen Annahme, dass beide unabhängig voneinander sind. Dies wird durch eine Verteilungsfunktion zum Ausdruck gebracht, deren Betrag konstant und nur materialabhängig ist. Für viele thermischen Eigenschaften dielektrischer Gläser liefert das Modell eine gute phenomenologische Beschreibung der Physik unterhalb von 1 K. Doch im Bereich ultratiefer Temperaturen stößt die Theorie bei der Erklärung mancher Beobachtungen an ihre Grenzen und lässt Fragen offen. Um nähere Einsichten in diesen Temperaturbereich zu erhalten, wäre es interessant, Messungen der spezifischen Wärme durchzuführen, die bislang nur bis 15 mK möglich waren. Vorangegangene dielektrische Messungen lassen beispielsweise vermuten, dass in Multikomponentengläsern um 5 mK herum ein möglicher Phasenübergang existiert. Ebenso unklar ist, wie sich der Verlauf der Zustandsdichte für  $T \rightarrow 0$  weiterentwickelt und inwiefern Kernmomente einen Beitrag leisten, sodass Messungen in diesem Temperaturbereich Aufschluss darüber geben könnten. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde eine neue Methode entwickelt, die die Messung im Bereich ultratiefer Temperaturen möglich machen soll.

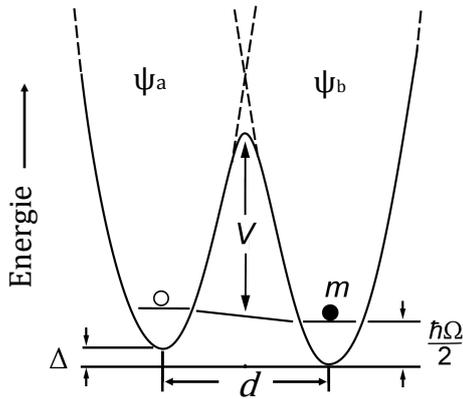
In den folgenden Kapiteln werden zunächst die theoretischen Grundlagen diskutiert. Kapitel 2 befasst sich, neben Tunnelsystemen und ihrer Behandlung im Rahmen des Standardtunnelmodells, auch mit thermischen Eigenschaften von Gläsern, insbesondere der Wärmekapazität, deren Messung im Fokus dieser Arbeit steht. Anschließend wird die Theorie von Zwei-Puls-Polarisationsecho-Experimenten erläutert. Auf ihre experimentelle Umsetzung und der damit verbundenen Anregungs- und Ausleseelektronik wird im darauffolgenden Kapitel 3 eingegangen. Desweiteren wird dort die im Rahmen dieser Arbeit angewendete Kühlmethode zur Erzeugung tiefer Temperaturen vorgestellt, sowie die entsprechende notwendige Thermometrie anhand einiger Beispiele kurz beleuchtet. Zum Schluss von Kapitel 3 werden einige relevante Störfaktoren diskutiert, welche die Messgenauigkeit beeinflussen. Das neue Messkonzept ist dann zentrales Thema in Kapitel 4. Die Messidee und die experimentelle Realisierung der berührungsfreien Messmethode mit Hilfe von Zwei-Puls-Polarisationsechos werden hier erläutert. Nach Vorstellung der Probe wird, ausgehend von dem den Messaufbau beschreibenden thermischen Modell, eine Theorie zu diffusiven Wärmeausbreitung in der speziell gewählten Probengeometrie aufgestellt. Die anschließend vorgestellten Ergebnisse wurden im Rahmen dieser Theorie analysiert. Die Arbeit schließt mit einer Zusammenfassung, sowie dem Aufzeigen einiger Optimierungsmöglichkeiten für zukünftige Arbeiten.

## 2. Theoretische Grundlagen

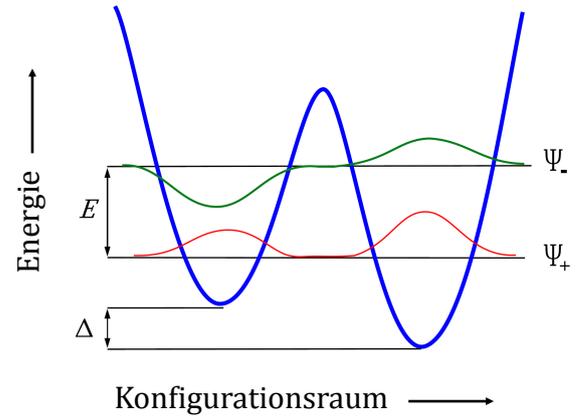
### 2.1 Standardtunnelmodell

Als zu Beginn des 20. Jahrhunderts Peter Debye sein Modell zur Beschreibung der spezifischen Wärme formulierte, machte er keine speziellen Annahmen über den mikroskopischen Aufbau des betrachteten Festkörpers. So war es sehr überraschend, dass amorphe Festkörper entgegen aller Erwartung Abweichungen von der Theorie unterhalb von 1 K zeigten, einem Temperaturbereich, in dem die Phononenwellenlänge mit mehreren 1000 Å so groß ist, dass die atomare Festkörperstruktur für die Propagation der Phononen irrelevant sein sollte. Dieses abweichende Verhalten von Debye's Voraussage bezeichnet man auch als Tieftemperaturanomalie der Gläser.

Im Jahre 1972 gaben Anderson, Halperin und Varma, sowie Philipps [And72, Phi72] mit dem unabhängig voneinander aufgestellten Standardtunnelmodell eine phenomenologische Beschreibung des Verhaltens von amorphen Dielektrika. Darin betrachten sie das amorphe Netzwerk als irreguläre Potentiallandschaft, in der manches Atom oder Atomgruppen mehrere energetisch äquivalente Gleichgewichtslagen in nächster Nähe besitzen. Da bei tiefen Temperaturen thermisch aktivierte Übergänge zwischen den Potentialminima sehr unwahrscheinlich werden, dominiert für  $T \rightarrow 0$  der quantenmechanische Tunneleffekt. Dieser besagt, dass ein Teilchen der Masse  $m$  und der Energie  $E$  eine Barriere der Höhe  $V$  mit endlicher Wahrscheinlichkeit durchqueren kann, obwohl seine Energie  $E$  kleiner ist als  $V$ . Abb. 2.1 zeigt ein solches Doppelmuldenpotential, das durch Überlagerung zweier harmonischer Einzelpotentiale gebildet wird, die getrennt sind durch die Potentialbarriere  $V$ . Die Muldentiefe ist in der Regel nicht dieselbe, sondern differiert um  $\Delta$ , der sogenannten Asymmetrieenergie. Der Abstand der beiden Mulden zueinander wird mit  $d$  gekennzeichnet, wobei es sich dabei nicht zwingend um eine Translationsgröße handeln muss. Ebenso könnte  $d$  auch für einen Raumwinkel stehen, sodass dieser Parameter üblicherweise als eine Konfigurationsgröße zu betrachten ist. Die Rate, mit der ein Teilchen die Barriere durchtunnelt, hängt exponentiell von seiner Masse  $m$ , sowie der Höhe und der Breite der Barriere ab, was plausibel macht, dass nur besonders schmale und niedrige Potentialwälle eine Rolle spielen. Aufgrund des Tunnelprozesses befindet sich das Teilchen immer in einem Überlagerungszustand aus den Wellenfunktionen  $\Psi_L$  und  $\Psi_R$ , was zu einer Aufspaltung in zwei Energieniveaus führt (s. Abb. 2.2). Der symmetrische Überlagerungszustand  $\Psi_1$  beschreibt den neuen Grundzustand, der antisymmetrische Überlagerungszustand  $\Psi_2$  den angeregten Zustand. Dieses gekoppelte System wird oft auch als Zwei-Niveau-System bezeichnet. Zur Bestimmung der Eigenwerte dient die aus der Quantenmechanik bekannte zeitunabhängige Schrödingergleichung  $H\Psi = E\Psi$  als Ausgangspunkt.



**Abbildung 2.1:** Schematische Darstellung eines Doppelmuldenpotentials als Überlagerung zweier harmonischer Einzelpotentiale  $\Psi_a(x)$  und  $\Psi_b(x)$ , die durch die Potentialbarriere  $V$  getrennt sind. Weitere relevante Parameter des Potentials sind die Asymmetrieenergie  $\Delta$  und die Konfigurationsvariable  $d$ .



**Abbildung 2.2:** Doppelmuldenpotential mit der Energieaufspaltung  $E$  und den überlagerten Wellenfunktionen  $\Psi_1$  bzw.  $\Psi_2$ .

Der zugehörige Hamiltonoperator  $H$  hat die Form:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d}{dx^2} + V(x), \quad (2.1)$$

wobei  $V(x)$  das Potential bezeichnet, das sich in Abhängigkeit der generalisierten Koordinate aus der Summe der benachbarten harmonischen Potentiale ergibt [Phi81]. Die das Tunnelteilchen beschreibende Gesamtwellenfunktion  $\Psi$  ergibt sich aus der linearen Superposition der normierten Wellenfunktionen eines Teilchens, welches sich im Grundzustand in der linken bzw. in der rechten Mulde befindet, wie folgt:

$$\Psi = a\Psi_L + b\Psi_R \quad (2.2)$$

mit den Koeffizienten  $a$  und  $b$  als reellen Zahlen. Löst man mit diesem Ansatz die Schrödingergleichung, so erhält man daraus die Energieeigenwerte  $E_{1,2} = \frac{1}{2}(\hbar\Omega \pm \sqrt{\Delta^2 + \Delta_0^2})$ . Hierbei wurde die Mitte zwischen den zwei Mulden als Nullpunkt gewählt. Die Größe  $\Delta_0$  bezeichnet die Tunnelaufspaltung und kann mit Hilfe der Störungstheorie 1. Ordnung berechnet werden zu:

$$\Delta_0 \approx \hbar\Omega e^{-\lambda}, \quad (2.3)$$

wobei  $\frac{1}{2}\hbar\Omega$  die Nullpunktenergie der tieferen Mulde bezeichnet. Die Größe  $\lambda$  ist der

sogenannte Tunnelparameter und hängt von der Masse des Teilchens, der Konfigurationskoordinate  $d$  und der Höhe der Potentialbarriere  $V$  ab:

$$\lambda \approx \frac{d}{2\hbar} \sqrt{2mV}. \quad (2.4)$$

Für die Energieaufspaltung der beiden Niveaus ergibt sich somit:

$$E = E_+ - E_- = \sqrt{\Delta^2 + \Delta_0^2}. \quad (2.5)$$

In der Ortsdarstellung mit Basis  $\{\Psi_L, \Psi_R\}$  lautet dann der Gesamthamiltonian:

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \Delta & -\Delta_0 \\ -\Delta_0 & -\Delta \end{pmatrix}. \quad (2.6)$$

Aufgrund der Tunnelbewegung der Teilchen zwischen den beiden Potentialminima beschreiben die beiden Wellenfunktionen  $\Psi_L$  bzw.  $\Psi_R$  keine Eigenzustände. Durch Diagonalisierung wechselt man in die orthogonale Basis der Eigenfunktionen  $\{\Psi_1, \Psi_2\}$  und erhält den Hamiltonoperator  $\hat{H}_0$  der Eigenzustände

$$\hat{H}_0 = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} E & 0 \\ 0 & -E \end{pmatrix}. \quad (2.7)$$

Die Energieaufspaltung  $E$  des Grundzustandes, die durch die Parameter  $\Delta$  und  $\Delta_0$  bestimmt ist, ist für ein typisches Tunnelsystem kleiner als 1 K und erklärt somit die niederenergetischen Anregungszustände in Gläsern. Im Limes sehr kleiner Asymmetrieenergien  $\Delta \rightarrow 0$  erhält man ein symmetrisches Doppelmuldenpotential, dessen Energie nur noch durch  $\Delta_0$  gegeben ist. In diesem Fall ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für das Tunnelteilchen in beiden Mulden gleich groß.

## 2.2 Tunnelsysteme in amorphen Festkörpern

Um weitere Aussagen über Tunnelsysteme und ihre Wechselwirkung mit Elektronen und Phononen treffen zu können, soll zunächst die Frage nach der Zustandsdichte von Zwei-Niveau-Systemen einer bestimmten Energie, sowie nach der Besetzungszahl der einzelnen Energieniveaus beantwortet werden. Dazu betrachtet man ein kanonisches Ensemble identischer Tunnelsysteme, was im Rahmen der statistischen Physik durch das Tunnelmodell als abgeschlossenes System mit konstanter Teilchenzahl  $N$ , konstanter Temperatur  $T$  und konstantem Volumen  $V$  beschrieben wird. Dabei lautet die Zustandssumme mit  $n$  Mikrozuständen [Nol07]:

$$Z(T) = \sum_{i=0}^n e^{-\frac{E_i}{k_B T}}. \quad (2.8)$$

Im Fall der von uns betrachteten Zwei-Niveau-Systeme mit  $E_i = E_{\pm} = \pm \frac{1}{2}E$  ist  $n = 2$ , sodass sich die Zustandssumme mit der Definition der Besetzungswahrscheinlichkeit ergibt zu

$$Z(T) = e^{-\frac{E_+}{k_B T}} + e^{-\frac{E_-}{k_B T}}, \quad (2.9)$$

mit der Energieaufspaltung  $E$  gemäß (2.7). Somit berechnet sich die Besetzungswahrscheinlichkeit  $p_{\pm}$  der einzelnen Niveaus mit:

$$p_{\pm} = \frac{1}{Z(T)} e^{-\frac{E_{\pm}}{k_B T}}. \quad (2.10)$$

Die Besetzungswahrscheinlichkeit des angeregten Zustands ist dann:

$$f_{\text{TS}}(E_+) = p_+ = \frac{1}{e^{-\frac{E_+}{k_B T}} + 1}. \quad (2.11)$$

Daraus erhalten wir die mittlere Besetzungszahldifferenz:

$$\Delta p = p_- - p_+ = \frac{e^{-\frac{E_-}{2k_B T}} - e^{-\frac{E_+}{2k_B T}}}{e^{-\frac{E_+}{2k_B T}} + e^{-\frac{E_-}{2k_B T}}} = \tanh\left(\frac{E}{2k_B T}\right). \quad (2.12)$$

Um nun die Zustandsdichte der Tunnelsysteme  $D_{\text{TS}}(E)$  einer bestimmten Energieaufspaltung  $E$  zu berechnen, benötigen wir die Verteilungsfunktion

$$P(\lambda, \Delta) d\lambda d\Delta = \bar{P} d\lambda d\Delta. \quad (2.13)$$

Sie bringt die Annahme einer konstanten, voneinander unabhängigen Verteilung des Tunnelparameters  $\lambda$  und der Asymmetrieenergie  $\Delta$  zum Ausdruck.  $\bar{P}$  ist eine materialabhängige Zahl. Alle annehmbaren Werte der beiden Parameter sind gleichwahrscheinlich. Für die weitere Diskussion ist es jedoch hilfreich, (2.13) in eine von  $E$  und  $\lambda$  abhängige Form umzuwandeln. Mit Hilfe einer Jacobi-Transformation und unter Verwendung von (2.3) und (2.4) erhält man:

$$P(E, \lambda) dE d\lambda = \bar{P} E \frac{dE d\lambda}{\sqrt{E^2 - (\hbar\Omega e^{-\lambda})^2}}. \quad (2.14)$$

Um die Zustandsdichte  $D_{\text{TS}}(E)$  der Tunnelsysteme zu erhalten, muss über alle möglichen Werte für  $\lambda$  integriert werden:

$$D_{\text{TS}}(E) = \int_0^{\lambda_{\max}} P(E, \lambda) d\lambda = \bar{P} \lambda_{\max} \ln\left(\frac{2E}{\hbar\Omega}\right). \quad (2.15)$$

Es ist sowohl in mathematischer als auch in physikalischer Hinsicht sinnvoll, mit  $\lambda_{\max}$  eine endliche obere Grenze zu definieren und damit eine Divergenz der Zustandsdichte auszuschließen. Mit dieser Annahme eines maximalen Wertes für den Tunnelparameter geht die Existenz einer minimalen Tunnelaufspaltung  $\Delta_{0,\min} = \hbar\Omega e^{-\lambda_{\max}}$  einher. Da die logarithmische Abhängigkeit der Zustandsdichte von der Energie in (2.15) vernachlässigbar schwach ist, kann man die Zustandsdichte der Tunnelsysteme mit  $D_{\text{TS}}(E) \approx D_0$  näherungsweise als konstant betrachten.

## 2.3 Thermische Eigenschaften von Gläsern

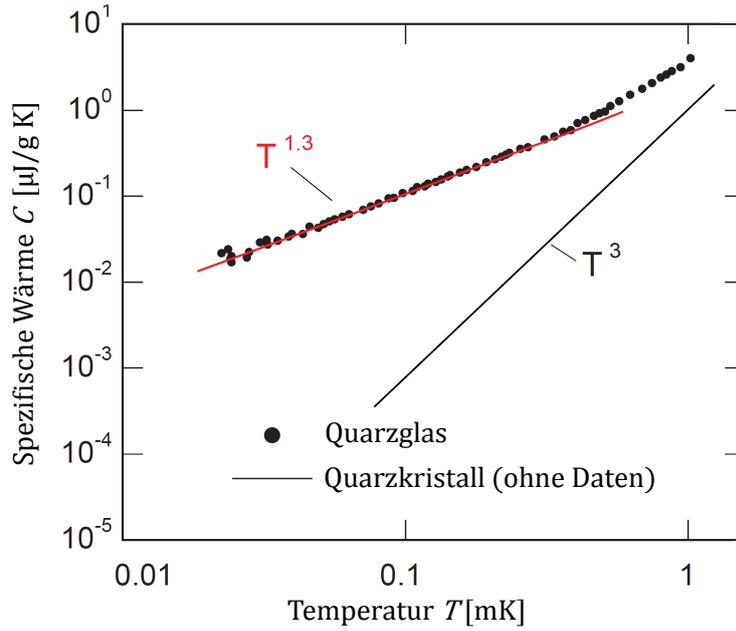
### 2.3.1 Wärmekapazität

Im Jahr 1972 verursachten Zeller und Pohl mit ihrer Arbeit einen kleinen Aufruhr in der Welt der Festkörperphysik. Sie zeigten, dass sich das Verhalten von Gläsern bezüglich seiner thermischen Tieftemperatureigenschaften drastisch von dem idealer Kristalle unterscheidet und es darüberhinaus für alle bisher untersuchten amorphen Materialien universal ist. Die Abweichung war höchst überraschend, erwartete man doch viel mehr, dass der strukturelle Aufbau im Tieftemperaturregime, wo nur noch langwellige akustische Phononen dominieren, irrelevant ist. Eine bemerkenswert gute Beschreibung der Wärmekapazität von Festkörpern liefert das Debye'sche Modell, welches trotz der teilweise recht groben Näherungen erstaunlich genau ist. Dass seine für Kristalle zutreffenden Voraussagen für Gläser im Grenzfall zu tiefen Temperaturen jedoch nicht mehr gültig sind, zeigten Messungen an amorphen Materialien aller Art. Ob Polymere, supraleitende amorphe Metalle, dielektrische oder Multikomponentengläser, alle lieferten einen zusätzlichen Beitrag zur spezifischen Wärme, der im Bereich unterhalb von 1 K dominant wird. Abb. 2.3 zeigt den Messverlauf der spezifischen Wärme in Abhängigkeit der Temperatur am Beispiel von Quarzglas und seinem kristallinen Pendant.

Im Vergleich zum kubischen Verlauf des Quarzkristalls zeigen die Messdaten des Glases eine viel höhere, nahezu lineare Temperaturabhängigkeit. Hierfür sind niederenergetische Anregungen, atomare Tunnelsysteme mit einer breiten Verteilung bezüglich ihrer Energieaufspaltung verantwortlich, die in der Lage sind, in Doppelmuldenpotentialen durch Tunneln hin und her zu wechseln und somit einen Zusatzbeitrag zu  $C$  zu liefern. Allgemein lässt sich die spezifische Wärme von amorphen Dielektrika näherungsweise mit

$$C_V = AT + BT^3 + C_{\text{Debye}} \quad (2.16)$$

beschreiben, wobei der phononische Beitrag  $C_{\text{Debye}}$  bei bekannter longitudinaler und transversaler Schallgeschwindigkeit berechnet werden kann. Elektronische Beiträge sind in (2.16) nicht berücksichtigt. Die Annahme von tunnelnden Atomen oder Atomgruppen in Doppelmuldenpotentialen stammt von Anderson, Halperin und Varma, sowie von Philipps und wurde bereits im Kapitel zuvor vorgestellt.



**Abbildung 2.3:** Verlauf der spezifischen Wärme in Abhängigkeit der Temperatur von Quarzglas im Vergleich zu seiner kristallinen Modifikation. Von dem amorphen Material sind echte Daten abgebildet, vom Quarzkristall ist nur ein theoretischer Kurvenverlauf aufgetragen (Linie).

Um nun den Beitrag der Tunnelsysteme zur spezifischen Wärme verstehen zu können, müssen wir die innere Energie des Festkörpers betrachten. Unter der Annahme einer konstanten Zustandsdichte  $D_0$ , wie sie im vorangegangenen Abschnitt hergeleitet wurde, berechnet sich die innere Energie pro Volumeneinheit  $u = U/V$  zu:

$$u = \int ED(E)f(E)dE = D_0(k_B T)^2 \int_0^\infty \frac{x}{e^x + 1} dx. \quad (2.17)$$

Die Abkürzung  $x$  wurde hier für den Ausdruck  $E/k_B T$  eingeführt, und  $f(E) = [\exp(E/k_B T) + 1]^{-1}$  ist die Besetzungswahrscheinlichkeit der beiden Zustände, wobei hier die Fermi-Dirac-Verteilung benutzt wurde. Um die spezifische Wärme zu erhalten, wird die innere Energie  $u$  nach der Temperatur abgeleitet. Somit ergibt sich:

$$C_V = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{6} D_0 \pi^2 k_B^2 T. \quad (2.18)$$

Die Rechnungen führen also auf eine lineare Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme im Bereich unterhalb eines Kelvins, was in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Beobachtungen von Zeller und Pohl und späteren Experimenten ist [Zel71]. Doch zeigen genauere Analysen der Daten, sowohl von dem hier betrachteten Quarzglas als auch bei mehreren anderen amorphen Dielektrika, dass eine  $T^{1.3}$ -Abhängigkeit den Verlauf besser beschreibt. Einerseits wird diese Abweichung vom linearen Verhalten auf die

eventuell doch nicht streng konstante Zustandsdichte zurückgeführt. Andererseits könnte die Tatsache auch in der endlichen Messzeit begründet sein [Str99], da die Relaxation der Tunnelsysteme nicht instantan erfolgt. Bei Temperaturen deutlich unter 1 K dominiert die Ein-Phonon-Relaxation, der sogenannte direkte Prozess [Jae72]. Der Übergang zwischen den Niveaus findet durch die Emission oder Absorption eines einzelnen Phonons statt. Es ergibt sich für die Relaxationszeit:

$$\tau^{-1} \propto \left(\frac{\Delta_0}{E}\right)^2 E^3 \coth\left(\frac{E}{2k_B T}\right). \quad (2.19)$$

Aufgrund des Vorfaktors  $(\Delta_0/E)$  variiert die Relaxationszeit eines Ensembles von Tunnelsystemen mit festem  $E$  zwischen einem minimalen Wert  $\tau_{\min}$  und unendlich langen Zeiten. Es zeigt sich also eine breite Verteilung. Den Hauptbeitrag zur spezifischen Wärme liefern solche Tunnelsysteme, deren Energieaufspaltung etwa der thermischen Energie entspricht, also  $E \approx k_B T$ . Die minimale Relaxationszeit  $\tau_m = \tau_{\min}(E = k_B T)$  spielt in der Dynamik von amorphen Systemen eine bedeutende Rolle. Da  $\tau_m^{-1} \propto E^3 \coth(E/2k_B T)$ , können wir schreiben:

$$\tau_m^{-1} = \tau_{\min}(E = k_B T = AT^3), \quad (2.20)$$

wobei typischerweise  $A \propto 10^8 \text{ s}^{-1}\text{K}^{-2}$  ist. Bei einer Temperatur von etwa 1 K relaxieren die schnellsten Tunnelsysteme innerhalb weniger Nanosekunden.

In den folgenden Schritten soll die spezifische Wärme der Tunnelsysteme berechnet werden. Um die Verteilung aller Relaxationszeiten in Betracht ziehen zu können, muss  $P(E, \Delta_0)$  abermals mit Hilfe einer Jacobi-Transformation umgerechnet werden in:

$$P(E, \tau) = \frac{P_0}{2\tau\sqrt{1 - \tau_{\min}/\tau}}. \quad (2.21)$$

Die effektive Zustandsdichte  $D_{\text{eff}}$ , welche auch tatsächlich in Messungen beobachtet wird, ergibt sich durch die Integration über alle Zeiten von  $\tau_{\min}$  bis zur Zeitskala des Experiments, welche mit  $t_0$  bezeichnet wird. Es ist also:

$$D_{\text{eff}}(E, t_0) = \int_{\tau_{\min}}^{t_0} P(E, \tau) d\tau = \frac{P_0}{2} \ln \frac{4t_0}{\tau_{\min}}. \quad (2.22)$$

Betrachten wir den Beitrag von Tunnelsystemen, deren Energieaufspaltung  $E \propto k_B T$ , d.h. der thermischen Energie entspricht, die den Hauptbeitrag zur spezifischen Wärme liefern, ergibt sich:

$$C_V = \frac{\pi^2}{12} P_0 k_B^2 T \ln(4A t_0 T^3). \quad (2.23)$$

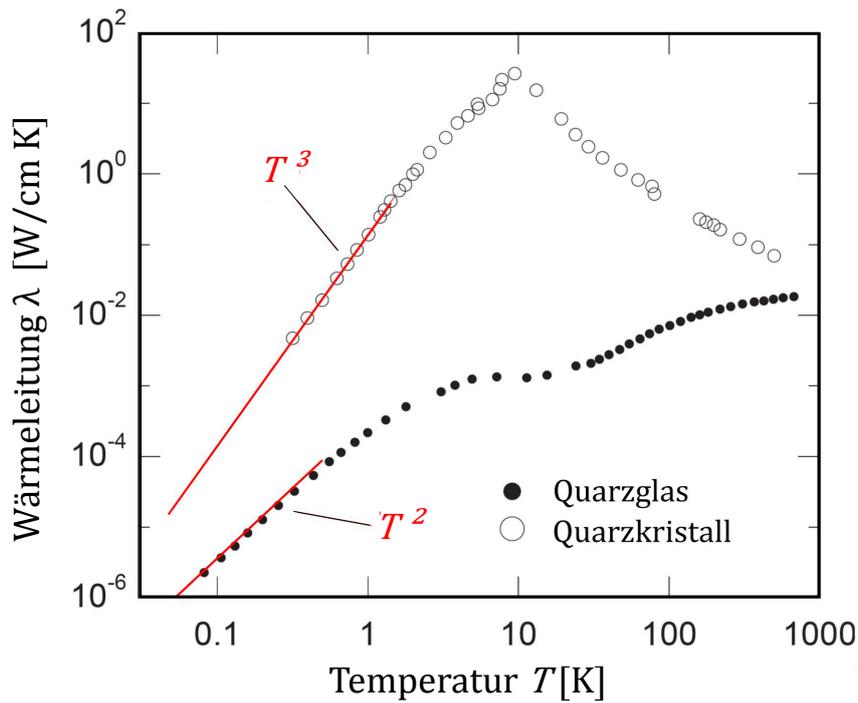
Vernachlässigt man die schwache logarithmische Abhängigkeit von der Temperatur und setzt glastypische Werte wie  $A = 10^8 \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-3}$  und  $t_0 = 10 \text{ s}$  ein, so zeigt sich eine gute Übereinstimmung mit der beobachteten Temperaturabhängigkeit. Neben dem nahezu linearen Beitrag der Tunnelsysteme und dem phononischen Beitrag zur spezifischen Wärme findet man in Ausdruck (2.16) noch einen zusätzlichen in  $T$  kubisch variierenden Term. Eine mögliche Erklärung liefert das *Soft Potential Model*, welches annimmt, dass neben den Doppelmuldenpotentialen quasiharmonische Einzelpotentiale vorhanden sind. Da in der vorliegenden Arbeit die spezifische Wärme bei sehr tiefen Temperaturen  $T < 100 \text{ mK}$  im Vordergrund steht, soll hier auf die Relevanz des Soft Potential Models nicht näher eingegangen werden.

### 2.3.2 Wärmeleitfähigkeit

Die Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  eines Festkörpers ist eine materialabhängige Transportgröße, deren Wert eine Aussage darüber macht, wie gut der Wärmetransport innerhalb des Mediums vonstatten geht. Die Messungen von Zeller und Pohl zeigten, dass auch hier große Unterschiede zwischen kristallinen und amorphen Materialien existieren. Wie in Abb. 2.4 dargestellt, ist die Wärmeleitfähigkeit von amorphem Siliziumoxid im gesamten Temperaturbereich kleiner als die eines Quarzkristalls. In beiden Substanzen wird der Wärmetransport durch Schwingungen der Atome getragen. Im Kristall wird der Wärmewiderstand bei hohen Temperaturen durch 3-Phononen-Streuprozesse bestimmt. In guter Näherung kann die Wärmeleitung durch den aus der kinetischen Gastheorie stammenden Ausdruck

$$\lambda = \frac{1}{3} C_V v l \quad (2.24)$$

beschrieben werden, wobei  $l$  die freie Weglänge der Phononen ist. Oberhalb des Maximums der Wärmeleitfähigkeit nimmt  $\lambda$  mit der Temperatur ab, da die Zahl der angeregten Phononen und damit die Zahl der Wechselwirkungspartner mit der Temperatur zunimmt. Unterhalb des Maximums variiert die Wärmeleitfähigkeit des Kristalls mit  $\lambda \propto T^3$ , da die freie Weglänge der Phononen durch die Oberfläche begrenzt wird, d.h. konstant ist, und die spezifische Wärme proportional zu  $T^3$  ansteigt. Ganz im Gegensatz dazu steht der Kurvenverlauf der Gläser. Während bei den Kristallen ein typisches Maximum durchlaufen wird, taucht ein solches bei amorphen Dielektrika nicht auf. Die Messwerte steigen stetig mit wachsender Temperatur. Außerdem ist zu beobachten, dass die gesamte Datenkurve unterhalb der kristallinen Kurve liegt. Phononen mit Wellenlänge in der Größenordnung der Atomabstände existieren in Gläsern nicht oder sind stark überdämpft. Im Bereich hoher Temperaturen lässt sich die Wärmeleitung durch das Modell von Einstein beschreiben, in dem er annahm, dass die Schwingungsenergie von Atom zu Atom diffundiert [Ein07]. Bei tiefen Temperaturen findet man eine quadratische Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit. Sie rührt von der resonanten Streuung langwelliger Phononen mit den atomaren Tunnelsystemen her. Die freie Weglänge für diesen Prozess ist proportional zu



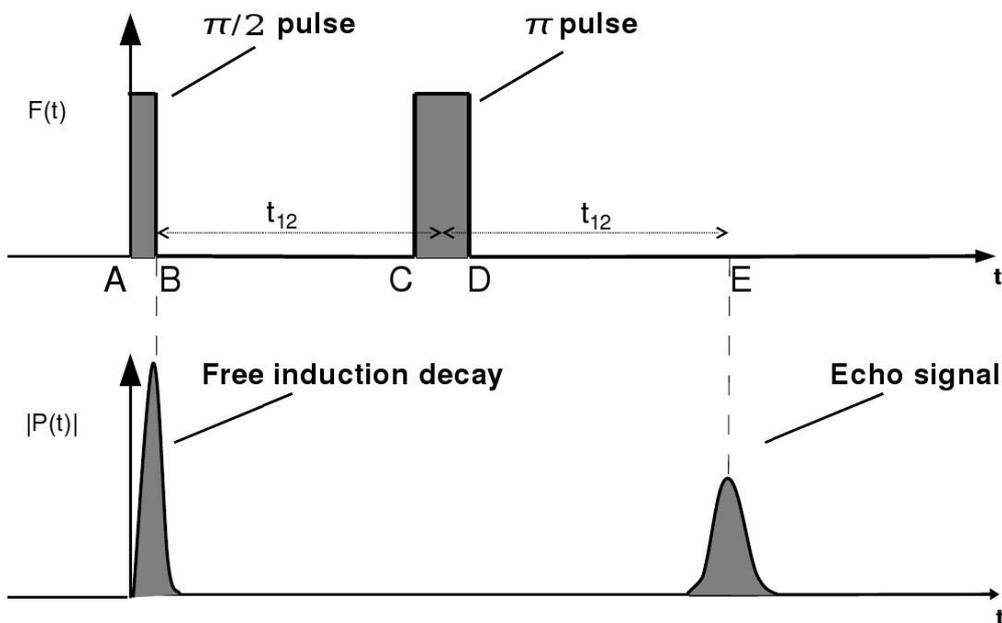
**Abbildung 2.4:** Verlauf der temperaturabhängigen Wärmeleitfähigkeit von Quarzkristall und Quarzglas. Während der Kristall von tiefen Temperaturen kommend einen kubischen Verlauf zeigt und nach Durchlaufen eines Maximums linear wieder sinkt, liegen die gesamten Messwerte des amorphen Pendants darunter. Die Wärmeleitung steigt zunächst  $\propto T^2$  an und nimmt nach Durchlaufen eines Plateaus weiter zu hohen Temperaturen hin zu.

$1/T$ , und somit ergibt sich zusammen mit  $C \propto T^3$  die quadratische Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit  $\lambda \propto T^2$ .

## 2.4 Zwei-Puls-Polarisationsechos

Die Dynamik von Tunnelsystemen in Gläsern lässt sich sehr gut mit Hilfe von Polarisationsecho-Experimenten studieren. Da diese Technik im Verlauf der vorliegenden Arbeit eine entscheidende Rolle spielt, wird sie und die zugrundeliegende Theorie hier ausführlich geschildert.

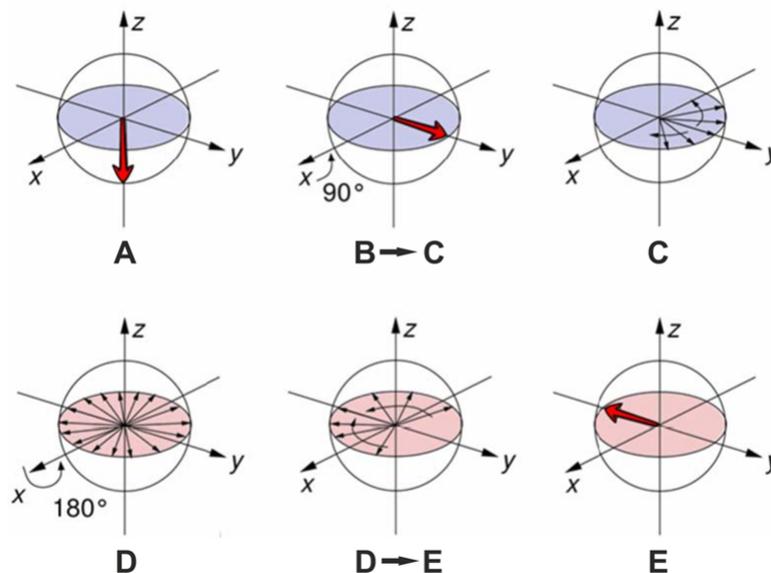
Die im Rahmen dieser Arbeit verwendete neue Messmethodik zur Ermittlung der spezifischen Wärmekapazität basiert im Wesentlichen auf der Durchführung von Zwei-Puls-Polarisationsecho-Experimenten, wobei die Amplitude der Echos als Temperaturinformation dient. Ähnlich wie bei Kernspinexperimenten, bei denen mittels magnetischer Wechselfelder eine Auslenkung der Kernmomente hervorgerufen wird, können bei atomaren Tunnelsystemen in Gläsern durch resonante elektrische Wechselfelder erzwungene Dipoloszillationen erzeugt werden. Durch Hochfrequenzpulse geeigneter Amplitude und Länge lassen sich analog zum Kernspinecho Polarisationsechos erzeugen. Eine mögliche Pulssequenz und die resultierende makroskopische Polarisation ist in Abb. 2.5 dargestellt.



**Abbildung 2.5:** Pulssequenz eines Zwei-Puls-Polarisationsecho-Experiments (**oben**) und die entsprechende zeitliche Entwicklung der makroskopischen Polarisation der Probe (**unten**).

Es handelt sich hierbei um ein Zwei-Puls-Echo, das auch als sogenanntes spontanes Echo bekannt ist. Die Pulssequenz beginnt mit einem ersten kurzen Puls, der aus Gründen, die später erläutert werden,  $\pi/2$ -Puls genannt wird. Nach dem ersten Puls oszillieren die resonanten Tunnelsysteme in Phase, und eine makroskopische Polarisation wird beobachtet.

Diese klingt rasch ab, da die Phasenentwicklung für Tunnelsysteme mit leicht unterschiedlicher Energieaufspaltung, welche durch den Puls angeregt wurden, zunehmend Differenzen aufzeigt. Im Falle der Kernspinresonanz spricht man vom sogenannten freien Induktionszerfall. Die freie Phasenentwicklung dauert dann bis zum zweiten Puls, dem  $\pi$ -Puls, an. Dieser wirkt wie eine Zeitumkehr und verursacht einen Phasensprung von 180 Grad. In der weiteren Entwicklung nehmen die Phasendifferenzen wieder langsam ab, und die Tunnelsysteme bewirken zum Zeitpunkt  $t = 2t_{12}$  eine makroskopische Polarisation, die als Echo bezeichnet wird. Da für eine maximale Polarisation Störprozesse, wie beispielsweise durch Phononen verursacht, minimiert werden müssen, werden solche Experimente typischerweise im Temperaturbereich unter 100 Millikelvin durchgeführt. Aus diesem Grund darf angenommen werden, dass sich die Tunnelsysteme vor der Pulssequenz weitgehend im Grundzustand befinden. Ebenso wird zur Vereinfachung davon ausgegangen, dass das Dipolmoment eines Tunnelsystems entweder parallel oder antiparallel zum äußeren E-Feld ist. Um die mikroskopische Entstehung des Echos besser verstehen zu können, betrachten wir die Zwei-Niveau-Systeme als Spins in einem dreidimensionalen Pseudospinraum.



**Abbildung 2.6:** Zeitliche Entwicklung des Polarisationsvektors im Pseudospinraum. Die  $z$ -Achse entspricht der Besetzungszahldifferenz der Zwei-Niveau-Systeme, die  $y$ -Richtung der makroskopischen Polarisation, und die  $x$ -Achse gibt die Phasenlage wieder.

In einem mit der eingestrahlten Wechselfrequenz rotierenden Koordinatensystem beobachten wir den Pseudovektor, welcher analog zum Spinvektor im magnetischen Fall die Polarisation repräsentiert. In der Darstellung in Abb. 2.6 entspricht die  $z$ -Komponente der Besetzung der Tunnelzustände, während die  $x$ - und  $y$ -Komponente die Phasenlage

der Systeme relativ zum eingestrahlten Wechselfeld wiedergeben. Zu Beginn befinden sich die Tunnelsysteme im Grundzustand  $\Psi_1$  (Abb. 2.6, A), die makroskopische Polarisation ist Null. Durch das kurzzeitige Anlegen des elektrischen Wechselfeldes und die Erzeugung des  $\frac{\pi}{2}$ -Pulses werden die Tunnelsysteme in einen superpositionierten Zustand aus den beiden Wellenfunktionen  $\Psi_1$  und  $\Psi_2$  gebracht. Die Tunnelsysteme schwingen nun mit der Einstrahlfrequenz  $\omega_{\text{EF}}$  in einer gemeinsamen Phase, die sie jedoch nach Ende des Pulses schnell wieder verlieren. In der hier gewählten Darstellung laufen die Pseudopolarisationsvektoren auseinander. Dieser Vorgang wird als freier Induktionszerfall bezeichnet. Durch den zweiten doppelt so langen  $\pi$ -Puls im geeignet gewählten Zeitabstand  $t_{12}$ , kann der Zerfall der Polarisation rückgängig gemacht werden. Die Phase der Zwei-Niveau-Systeme dreht sich entsprechend um 180 Grad. Die Polarisationsvektoren ändern ihre Richtung und laufen wieder aufeinander zu (Abb. 2.6, D), weswegen man auch von einem zeitinversiven Effekt des  $\pi$ -Pulses spricht. Somit sind die Systeme nach der Zeit  $2t_{12}$  nach Ende des ersten Pulses wieder kohärent in Phase, was sich in einer makroskopischen Polarisation, dem Echo-Signal bemerkbar macht (Abb. 2.5). Im Folgenden soll die Entstehung des Echos formal nachvollzogen werden.

Für den Grund- bzw. angeregten Zustand der Zwei-Niveau-Systeme seien  $\Psi_1$  und  $\Psi_2$  die Wellenfunktionen mit den Energien  $E_1 = \hbar\omega_1$  und  $E_2 = \hbar\omega_2$  und der daraus resultierenden Energiedifferenz  $E = E_2 - E_1 = \hbar\omega_2 - \hbar\omega_1 = \hbar\omega$ . Ein äußeres elektrisches Feld der Form  $F = F_0 [e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}] = 2F_0 \cos(\omega t)$  bewirkt resonante Übergänge. Mit Hilfe der Störungstheorie 1. Ordnung ergibt sich für die Übergangsraten:

$$\delta\Delta_0 = 2p \frac{\Delta_0}{E} p F_0 \cos(\omega t). \quad (2.25)$$

Damit ergibt sich für die zeitabhängige Schrödingergleichung:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = [H_0 + H_S] \Psi = \left[ \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \Delta & -\Delta_0 \\ -\Delta_0 & -\Delta \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} p \frac{\Delta_0}{E} F_0 \cos(\omega t) \right] \Psi \quad (2.26)$$

Mit dem Lösungsansatz  $\Psi(t) = a_1 \varphi_1 e^{-i\omega_1 t} + a_2 \varphi_2 e^{i\omega_2 t}$  lassen sich die zeitabhängigen Konstanten  $a_1$  und  $a_2$  bestimmen zu:

$$a_1 = \sin\left(\frac{\Omega_R}{2} t\right) \quad \text{und} \quad a_2 = -i \cos\left(\frac{\Omega_R}{2} t\right), \quad (2.27)$$

wobei  $\Omega_R = (pF_0/\hbar)(\Delta_0/E)$  die Rabi-Frequenz der Tunnelsysteme bezeichnet. Die Koeffizienten  $a_1$  und  $a_2$  stehen für die Übergänge zwischen den Energieniveaus, aus denen ein oszillierendes Dipolmoment  $P$  resultiert. Um die makroskopische Polarisation formal verstehen zu können, müssen wir den Erwartungswert des Polarisationsoperators  $\langle \hat{P}_z \rangle$  be-

rechnen. Im Eigensystem der Tunnelsysteme hat er die Gestalt:

$$\hat{P}_z \propto \frac{1}{E} \begin{pmatrix} \Delta & \Delta_0 \\ \Delta_0 & -\Delta \end{pmatrix} \quad (2.28)$$

Aus der Berechnung des Erwartungswertes  $\langle \Psi | \hat{P}_z | \Psi \rangle$  anhand der Zeitentwicklung der Wellenfunktion [Hah50, Hak80], erhält man den Ausdruck für die Polarisation eines Tunnelsystems der Tunnelaufspaltung  $\Delta_0$  und der Frequenzdifferenz  $\omega_D$  zwischen Stör- und Eigenfrequenz mit  $t \gg \tau_{12}$ :

$$\langle \hat{P}_z(t \geq \tau_{12}) \rangle \propto \frac{\Delta_0}{E} \sin\left(\frac{\Omega_R t_{P1}}{2}\right) \cos\left(\frac{\Omega_R t_{P1}}{2}\right) \sin^2\left(\frac{\Omega_R t_{P2}}{2}\right) [e^{-i\omega_D(t-2\tau_{12})} + e^{+i\omega_D(t-2\tau_{12})}]. \quad (2.29)$$

Dabei bezeichnen  $t_{P1}$  und  $t_{P2}$  die Dauer des ersten bzw. des zweiten Pulses. Die Wahl einer  $\frac{\pi}{2}$ - $\pi$ -Pulssequenz bei der Erzeugung eines möglichst großen Echosignals wird beim Einsetzen von  $\frac{\pi}{2}$  bzw.  $\pi$  für  $(\Omega_R t_{P1}/2)$  bzw.  $(\Omega_R t_{P2}/2)$  sofort klar, da für diese Werte die Echoamplitude maximal wird.

Folgt man den theoretischen Überlegungen zur Erzeugung eines Echos, so ist nach der Zeit  $2t_{12}$  gerechnet ab Beginn des ersten Pulses eine zur Anfangsamplitude äquivalente Echoamplitude zu verzeichnen. Diese Annahme gilt jedoch nur unter idealisierten Bedingungen, also wenn in dem Zeitintervall zwischen dem ersten Puls und dem Echo keine phasenerstörenden Prozesse auftreten. Tatsächlich findet man in der Regel eine Abnahme der Echoamplitude mit zunehmendem Abstand zwischen den Pulsen, was auf phasenerstörende Prozesse zurückzuführen ist. Die daraus resultierende Phasenkohärenzzeit oder auch transversale Relaxationszeit bezeichnet man üblicherweise auch als  $\tau_2$ . Ein möglicher phasenerstörender Prozess ist die Energierelaxation, bei der ein angeregtes resonantes Tunnelsystem durch Wechselwirkung mit Phononen in den Grundzustand relaxiert. Bei tiefen Temperaturen dominiert hier der sogenannte Ein-Phonon-Prozess, bei dem ein Phonon absorbiert oder emittiert wird. Dieser Prozess ist allerdings in Gläsern bei tiefen Temperaturen für die Begrenzung der Phasenkohärenz im Allgemeinen nicht wichtig. Ebenfalls von geringer Bedeutung ist die sogenannte Spindiffusion, bei der aufgrund der Wechselwirkung zwischen zwei resonanten Tunnelsystemen die Phase verloren geht. Wie in vielen Experimenten gezeigt worden ist, dominiert in Gläsern die spektrale Diffusion, die auf der Wechselwirkung zwischen resonanten Tunnelsystemen und thermisch fluktuierenden Tunnelsystemen basiert [Jof75, Arn78, Gol84]. Im folgenden Abschnitt wird auf diesen Mechanismus näher eingegangen.

## 2.5 Spektrale Diffusion

Zur Beschreibung der spektralen Diffusion in Gläsern wurden eine Reihe von theoretischen Arbeiten veröffentlicht [Kla62, Bla77, Gal87, Lai87]. Die hier gewählte Darstellung folgt der Arbeit von J. Black und W. P. Halperin. Wir unterscheiden dabei zwei Sorten von Tunnelsystemen, nämlich die der A-Systeme, die resonant mit dem äußeren Wechselfeld sind, und die B-Systeme, deren Energieaufspaltung  $E < k_B T$  ist. Letztere fluktuieren thermisch in ihrer Besetzung und erzeugen so zeitlich variierende lokale Felder. Sind die B-Systeme in Nachbarschaft zu den A-Systemen, bewirken die fluktuierenden lokalen Felder zeitliche Änderungen der Asymmetrie der A-Tunnelsysteme und damit ihrer Energieaufspaltung. Aufgrund des direkten Zusammenhangs der zeitlichen Phasenentwicklung mit der Energieaufspaltung ist plausibel, dass sich die Phase der A-Systeme anders entwickelt als die eines ungestörten resonanten Tunnelsystems. Die Abweichung nach der Zeit  $2t_{12}$  beträgt  $2t_{12}\delta E/\hbar$ , der Beitrag des Systems A zum Echosignal ist gemindert. Die qualitativen Parallelen zwischen Zwei-Puls-Polarisationsechos und NMR-Echo-Experimenten erlauben die oben gemachten Überlegungen im Spin-Bild zu führen und die Vorgänge anhand einer dipolaren Spin-Spin-Wechselwirkung zwischen einem Spin  $i$  und einem Spin  $j$  abzuleiten. Dabei werden die Außerdiagonalelemente, welche die Übergänge zwischen zwei Niveaus beschreiben, vernachlässigt. Somit erhält man den Hamiltonian:

$$\tilde{H}_{ij} = J_{ij} S_z^i S_z^j. \quad (2.30)$$

Die Größe  $S_z$  bezeichnet den Spinoperator mit den Eigenwerten  $\pm\frac{1}{2}E$ , und  $J_{ij}$  gibt die Stärke der Kopplung an. Für die elastische Wechselwirkung zwischen Tunnelsystemen gilt

$$J_{ij} \propto C_{ij} \left( \frac{\Delta^i}{E^i} \right) \left( \frac{\Delta^j}{E^j} \right) \left( \frac{1}{r_{ij}^3} \right) \quad (2.31)$$

mit  $C_{ij}$  als materialabhängige Konstante, die vom Tensor des Deformationspotentials abhängt, und  $r_{ij}$  als Abstand zwischen den Tunnelsystemen  $i$  und  $j$ . Sei  $i$  der den A-Tunnelsystemen und  $j$  den B-Tunnelsystemen zugeordnete Index, dann bezeichnet

$$\hat{H}_{\text{Eff}}^i = E^i S_z^i + \sum_{i \neq j} J_{ij} S_z^i S_z^j = E_{\text{Eff}}^i S_z^i \quad (2.32)$$

den effektiven Hamilton-Operator für ein A-Tunnelsystem. Betrachten wir nun ein Subensemble an resonanten Zwei-Niveau-Systemen mit der Energieaufspaltung  $E^i(t=0) = \hbar\omega_{\text{EF}}$  zum Zeitpunkt  $t=0$  mit  $\omega_{\text{EF}}$  als Frequenz des angelegten elektrischen Feldes. Da die B-Systeme thermische Übergänge machen, ist  $S_z^i$  und damit  $E_{\text{Eff}}^i$  zeitabhängig. Für die A-Tunnelsysteme wird von einer langen Relaxationszeit gegenüber der Messzeit ausgegangen, sodass  $S_z^i$  als konstant angenommen werden kann. Um den Einfluss der spektralen Diffusion auf die Echoamplitude bestimmen zu können, kommt es darauf an, mit welcher

Wahrscheinlichkeit eine Wechselwirkung zwischen den A-Systemen und den B-Systemen auftritt. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein resonantes Tunnelsystem mit der Energieaufspaltung  $E_{\text{EF}}^i(t=0) = \hbar\omega_{\text{EF}}$  zum Zeitpunkt  $t$  die Energieaufspaltung  $E_{\text{EF}}^i = \hbar\omega$  aufweist, ist gegeben durch eine Lorentzverteilung:

$$p(\omega, t)d\omega = \frac{\Delta\omega(t)}{\pi(\omega - \omega_{\text{EF}})^2 + [\Delta\omega(t)]^2}d\omega, \quad (2.33)$$

wobei  $\Delta\omega(t)$  die zeitabhängige Diffusionsweite ist. Nach [Bla77] und [Kla62] gilt für sie:

$$\hbar\Delta\omega(t) \propto \left\langle \left| \frac{\Delta}{E} \right| \right\rangle_A \left\langle \left| \frac{\Delta}{E} \right| n_f(E, \frac{\Delta}{E}, t) \right\rangle_B \quad (2.34)$$

unter Einbeziehung aller Spins aus Gruppe A und B. Die Größe  $\langle |\frac{\Delta}{E}| \rangle_A$  gibt die Mittelung über alle resonanten A-Tunnelsysteme an, der zweite Faktor  $\langle |\frac{\Delta}{E}| n_f(E, \frac{\Delta}{E}, t) \rangle_B$  mittelt über alle B-Systeme, wobei  $n_f(E, \frac{\Delta}{E}, t)$  die Dichte der Tunnelsysteme angibt, die im Zeitraum  $t$  mit einer ungeraden Häufigkeit  $n_f$  den Zustand gewechselt haben. Dabei werden alle Tunnelsysteme der Gruppe B mit  $E \cong 2k_B T$  berücksichtigt. Insbesondere muss über alle Asymmetrieenergien  $\Delta$  einer festen Energie integriert werden, was in einer breiten Verteilung resultiert. Für die zeitliche Entwicklung der Polarisation eines Tunnelsystems  $i$  in einem Zwei-Puls-Echoexperiment gilt dann:

$$P_i(t = 2\tau) \propto \left( \frac{\Delta_0}{E} \right)^4 \left\langle \exp \left[ i \int_0^\tau \omega(t') dt' - i \int_\tau^{2\tau} \omega(t') dt' \right] \right\rangle. \quad (2.35)$$

Der Auslenkungswinkel wurde hier als genügend klein angenommen, sodass  $\sin(\frac{\Omega_R t_{12}}{2}) \approx \frac{\Omega_R t_{12}}{2} \propto (\Delta_0/E)$  und  $\cos(\frac{\Omega_R t_{12}}{2}) \approx \frac{\Omega_R t_{12}}{2} \approx 1$  gilt. Um die Gesamtpolarisation des betrachteten Tunnelensembles zu erhalten, muss über alle Einzelbeiträge  $P_i$  der resonanten A-Systeme integriert werden. Somit ergibt sich mit  $E = \sqrt{\Delta + \Delta_0^2}$  für die Amplitude  $A$  nach der Zeit  $t = 2\tau_{12}$

$$A(t = 2\tau_{12}) \propto \int_0^1 d\frac{\Delta}{E} \left( 1 - \left( \frac{\Delta}{E} \right)^2 \right) P \left( \frac{\Delta}{E}, \tau_{12} \right) \quad (2.36)$$

Dabei ist  $P(\frac{\Delta}{E}, \tau_{12})$  die Wahrscheinlichkeitsverteilung von  $(\Delta/E)$  in Abhängigkeit des Pulsabstandes  $\tau_{12}$ . Im Folgenden wird  $P(\frac{\Delta}{E}, \tau_{12})$  für drei verschiedene Zeitbereiche unterschieden [Hu74], [Kla62].

Sei  $\tau_{\text{min}}^B$  die kürzeste Relaxationszeit der B-Tunnelsysteme und sehr viel kleiner als der Pulsabstand  $\tau_{12}$ , dann gilt:

$$P \left( \frac{\Delta}{E}, \tau_{12} \right) = \exp(-m(T) \frac{\Delta}{E} \tau_{12}^2) \quad (2.37)$$

mit  $m(T) = m_0 T^4$ , wobei  $m_0$  eine materialabhängige Konstante ist. Da in diesem Bereich die B-Systeme keine Übergänge machen, spricht man auch vom *No-Flip-Regime*. Im Limit großer Pulsabstände, also wenn  $\tau_{\max}^{\text{B}} \gg \tau_{12} \gg \tau_{\min}^{\text{B}}$ , ist

$$P\left(\frac{\Delta}{E}, \tau_{12}\right) = \exp\left(-\pi^{-\frac{1}{3}} m(T) \frac{\Delta}{E} \tau_{\min}^{\text{B}} \tau_{12}\right). \quad (2.38)$$

Dabei bezeichnet  $\tau_{\max}^{\text{B}}$  die längste Relaxationszeit der B-Tunnelsysteme. Als dritten Zeitbereich unterscheidet man den Fall, dass der Pulsabstand  $\tau_{12}$  deutlich größer ist als  $\tau_{\max}^{\text{B}}$ :

$$P\left(\frac{\Delta}{E}, \tau_{12}\right) = \exp\left(-\sqrt{8\pi^{-1} \tau_{\min}^{\text{B}^3} m(T) \frac{\Delta}{E} \sqrt{\tau_{12}}}\right) \quad (2.39)$$

Allerdings ist dieser Bereich experimentell nicht realisierbar, da die Relaxationszeiten über mehrere Größenordnungen variieren. Zusammenfassend kann man sagen, dass Tunnelsysteme mit verhältnismäßig großer Asymmetrieenergie  $\Delta$  als Erste außer Phase geraten. Je kleiner  $\Delta$ , also je symmetrischer das Tunnelsystem ist, umso größer ist die Wahrscheinlichkeit, dass es auch noch bei größeren Pulsabständen in Phase ist und somit auch bei langen Pulsabständen  $\tau_{12}$  zur makroskopischen Polarisation beiträgt. Ergänzend muss noch berücksichtigt werden, dass die Besetzungszahldifferenz der Tunnelsysteme vor der Pulssequenz ausschlaggebend ist für die Anzahl der Systeme, die nach Anregung zum Echosignal beiträgt und mit ihr in proportionalem Zusammenhang steht. In Abhängigkeit der Temperatur ist sie definiert über:

$$\frac{\Delta N}{N} = \tanh\left(\frac{E}{2k_{\text{B}}T}\right), \quad (2.40)$$

wobei  $N$  die Anzahl der Tunnelteilchen beschreibt.

Am Schluss dieses Abschnitts sei auch noch darauf hingewiesen, dass bei Gläsern mit Kernquadrupolmomenten eine Magnetfeldabhängigkeit der Polarisationsechoamplitude gefunden wurde [Lud02, Wue02, Lud03, Nag04]. Da dieser Effekt in der vorliegenden Arbeit keine Rolle gespielt hat, soll hier nicht näher darauf eingegangen werden.

## 3. Experimentelle Grundlagen

### 3.1 Kühlmethoden und Thermometrie

Nachdem im vorangegangenen Kapitel die theoretischen Grundlagen zur Beobachtung und Messung von Glaseigenschaften bei tiefen Temperaturen im Fokus standen, soll nun im folgenden auf die experimentelle Umsetzung und den eigentlichen Messaufbau eingegangen werden. Dieser befand sich im Inneren eines  $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verdünnungskryostaten und wurde bei Temperaturen zwischen 7 mK und 70 mK untersucht. Daher wird zunächst kurz auf die Erzeugung tiefer Temperaturen im Allgemeinen und dabei hervorgehoben die Funktionsweise eines  $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verdünnungskryostaten eingegangen. Anschließend erfolgt eine Beschreibung des experimentellen Aufbaus mit der dafür notwendigen Elektronik für die Erzeugung von Zwei-Puls-Polarisationsechos, sowie deren Auslese.

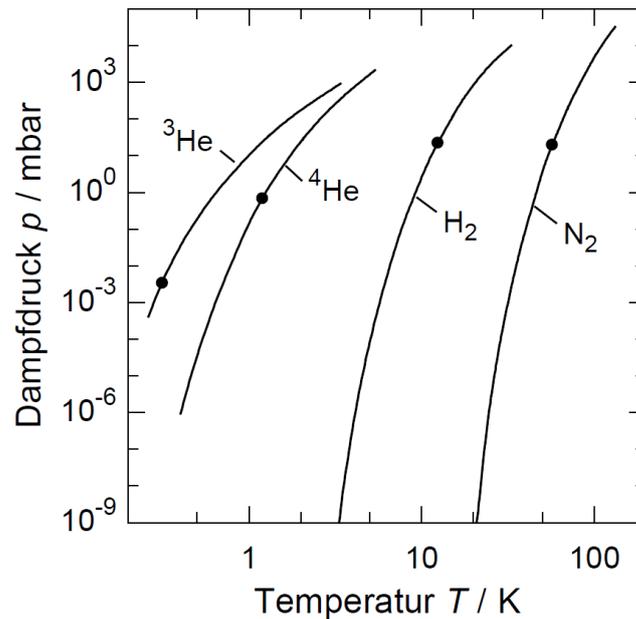
#### 3.1.1 Der $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verdünnungskryostat

Im Jahr 1895 setzte Carl von Linde einen Meilenstein auf dem Gebiet der Tieftemperaturforschung als ihm erstmals die Verflüssigung von Luft bei 80 K in größeren Mengen gelang. Basierend auf der Joule-Thompson-Entspannung hatte er das Gegenstromverfahren entwickelt, welches auch nach Linde benannt und den Beginn für den Bau und den kommerziellen Vertrieb von Luftverflüssigungsapparaten markierte. Nach und nach folgte die Verflüssigung von weiteren Gasen. Nur drei Jahre später nutzte James Dewar das neue Verfahren, um Wasserstoff bei 20,4 Kelvin in den flüssigen Zustand zu überführen. Einen weiteren Schritt machte der Holländer Heike Kamerlingh Onnes als ihm 1908 die Verflüssigung des bis dahin letzten unverflüssigten Gases gelang. In seinem Leidener Labor konnte er mit Hilfe seiner Assistenten Helium bei einer Temperatur von 4,2 Kelvin in den flüssigen Zustand überführen. Bis heute sind Stickstoff und Helium auch die beiden Kühlmittel, die häufig für die Vorkühlung in Kryostaten verwendet werden, um Temperaturen bis zur Siedetemperatur von  $^4\text{He}$  zu erreichen. Durch Abpumpen des Heliumbades gelangt man mittels Verdampfungskühlung unter Ausnutzung der Dampfdruckgleichung

$$p(t) = p_0 e^{-L/RT} \quad (3.1)$$

bis knapp über 1 K, wobei hier  $L$  für die latente Wärme pro Mol steht und  $R$  die universelle Gaskonstante bezeichnet. Abb. 3.1 zeigt den Verlauf der Dampfdruckkurven verschiedener Kryoflüssigkeiten.

Doch für die Erzeugung ultratiefer Temperaturen unterhalb von 300 mK reicht die Kühlung über Verdampfung nicht mehr aus, sodass es hierfür anderer Verfahren bedarf. Dazu



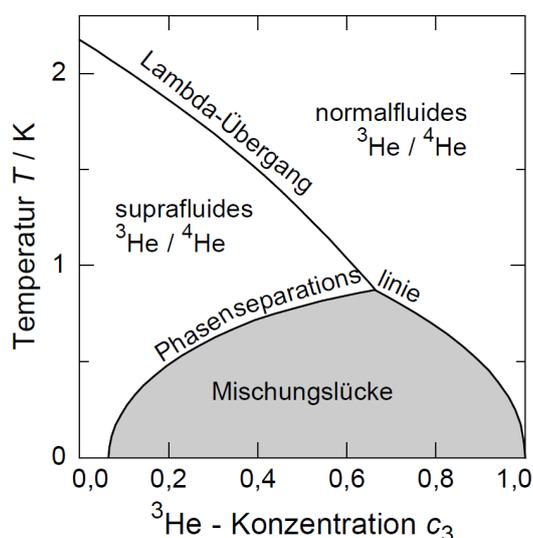
**Abbildung 3.1:** Verlauf des Dampfdrucks verschiedener Kühlflüssigkeiten, wie  ${}^3\text{He}$ ,  ${}^4\text{He}$ , Stickstoff und Wasserstoff als Funktion der Temperatur [Ens05].

zählen die  ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ -Mischungskühlung, die Pomeranchuk-Kühlung und die adiabatische Kernentmagnetisierung. Im Rahmen dieser Arbeit wurde mit einem Verdünnungskryostaten gearbeitet, sodass im Folgenden die  ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ -Mischungskühlung kurz vorgestellt werden soll.

### ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ -Verdünnungskryostat

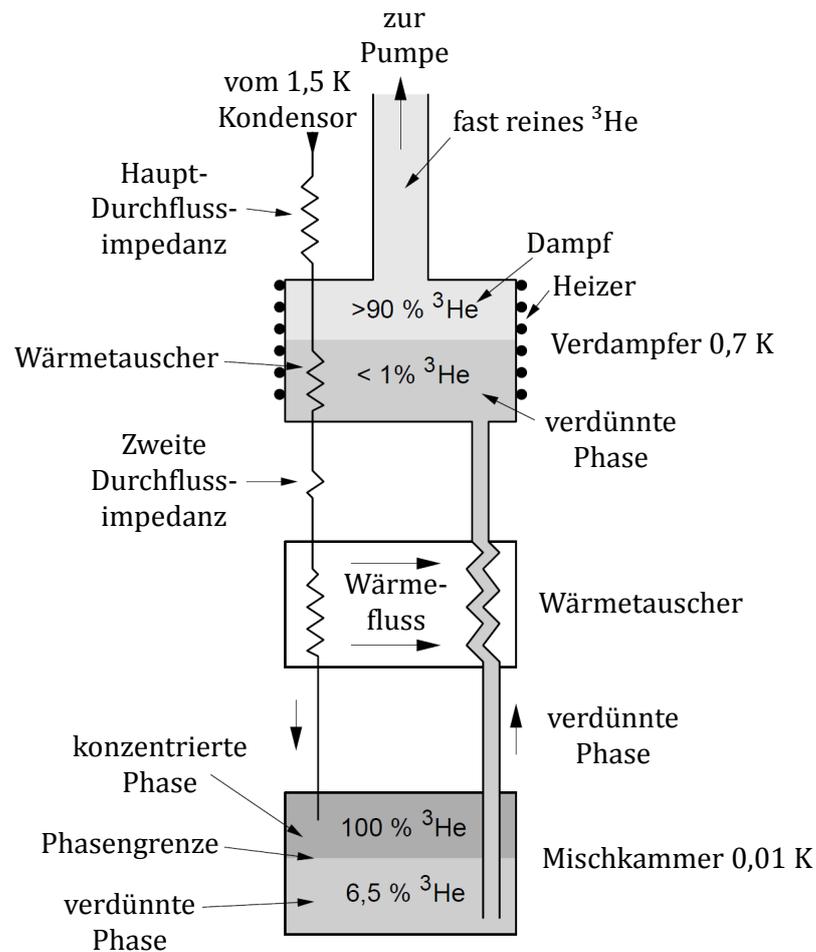
Das grundlegende Prinzip des Verdünnungskryostaten basiert auf den besonderen Eigenschaften von verdünnten  ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ -Gemischen. Helium ist nach Wasserstoff mit ca. 9% Anteil das zweithäufigste Element im Universum. Auch auf der Erde ist das reaktionsträgste aller Edelgase in geringen Mengen Bestandteil der Luft, jedoch liegt der  ${}^4\text{He}$ -Anteil um Größenordnungen höher als der des viel selteneren  ${}^3\text{He}$ . Beide sind stabile Isotope, wobei  ${}^4\text{He}$  mit zwei Protonen und zwei Neutronen zu der Klasse der Bosonen zählt, während das leichtere Isotop  ${}^3\text{He}$  mit einem Neutron weniger im Kern und somit halbzahligem Kernspin zu den Fermionen gehört. Als Kühlmittel findet es sehr häufig Anwendung in der Tieftemperaturtechnik und in Verdünnungskryostaten als  ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ -Gemisch zur Erzeugung von Temperaturen nahe dem absoluten Nullpunkt. Abb. 3.2 zeigt das Konzentrations-Temperatur-Phasendiagramm von  ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$  unterhalb von 2,5 K.

Bei einer Temperatur  $T < 0,87\text{ K}$  findet aus energetischen Gründen eine Phasenseparation des Gemisches statt, sodass sich eine konzentrierte  ${}^3\text{He}$ -reiche Phase über einer verdünnten  ${}^3\text{He}$ -armen Phase ausbildet. Die teilweise Entmischung der zwei Isotope ist nicht überraschend, aber die Tatsache, dass selbst für  $T \rightarrow 0$  noch 6,5%  ${}^3\text{He}$  in  ${}^4\text{He}$  ge-



**Abbildung 3.2:** Phasendiagramm von flüssigem  $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Gemisch. Vertikal aufgetragen ist die Temperatur und horizontal die  $^3\text{He}$ -Konzentration. Der Bereich der Mischungslücke ist in Grau eingefärbt (aus [Ens05]).

löst bleiben, ist ungewöhnlich. Es ist auf den Einfluss der Nullpunktsbewegung auf die Bindungsenergie zurückzuführen. So sind  $^3\text{He}$ -Atome effektiv stärker an  $^4\text{He}$  gebunden als untereinander. Bei einer Konzentration von 6,5% wird dieser Energiegewinn jedoch durch die höhere kinetische Energie ausgeglichen. Abb. 3.3 zeigt den schematischen Aufbau des Kernstücks eines Verdünnungskryostaten, bestehend aus der Mischkammer, den Wärmetauschern und dem sogenannten Verdampfer. Sie sind die wesentlichen Bestandteile für die  $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Zirkulation. In Betrieb befindet sich das Gemisch in der sogenannten Mischkammer. Diese ist über ein Steigrohr mit dem Verdampfer verbunden, welche mittels eines Heizers kontinuierlich auf einer Temperatur von 0,7 K gehalten wird. Da bei dieser Temperatur der Dampfdruck von  $^3\text{He}$  deutlich über dem von  $^4\text{He}$  liegt, wird durch Pumpen am Verdampfer überwiegend  $^3\text{He}$  abdestilliert, woraufhin ein Konzentrationsgefälle entsteht. Der daraus resultierende osmotische Druck zwischen Verdampfer und Mischkammer erzwingt einen Fluss und somit eine Diffusion von  $^3\text{He}$ -Atomen aus der leichteren in die schwerere Phase, was einem Phasenübergang entspricht. Bei dieser „Quasiverdampfung“ wird die Wärmemenge  $\Delta Q = T\Delta S = -84T^2$  (J/K<sup>2</sup>) pro Mol  $^3\text{He}$  umgesetzt und die Mischkammer gekühlt. Das abgepumpte  $^3\text{He}$ -Gas aus dem Verdampfer durchläuft außerhalb des Kryostaten einen Reinigungskreislauf bestehend aus einem System von Filtern, einer Stickstoffkühlfalle bei ca. 80 K und einer Heliumkühlfalle bei 4,2 K, bevor es im warmen Zustand wieder Richtung Mischkammer geführt wird. Auf dem Weg dorthin muss es vorgekühlt werden, was durch thermischen Kontakt mit dem  $^4\text{He}$ -Bad und anschließend mit dem 1 K-Topf (in Abb. 3.3 nicht eingezeichnet) erreicht wird. Die hohe Durchflusimpedanz unterhalb des 1 K-Topfes gewährleistet einen genügend hohen Einkondensierdruck und die Kondensation des Gases. So kann es nach Passieren des Verdampfers und der Gegenstromwärmetauscher wieder in die konzentrierte Phase der Mischkammer gelan-



**Abbildung 3.3:** Schematischer Aufbau eines  $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verdünnungskrostaten [Ens05].

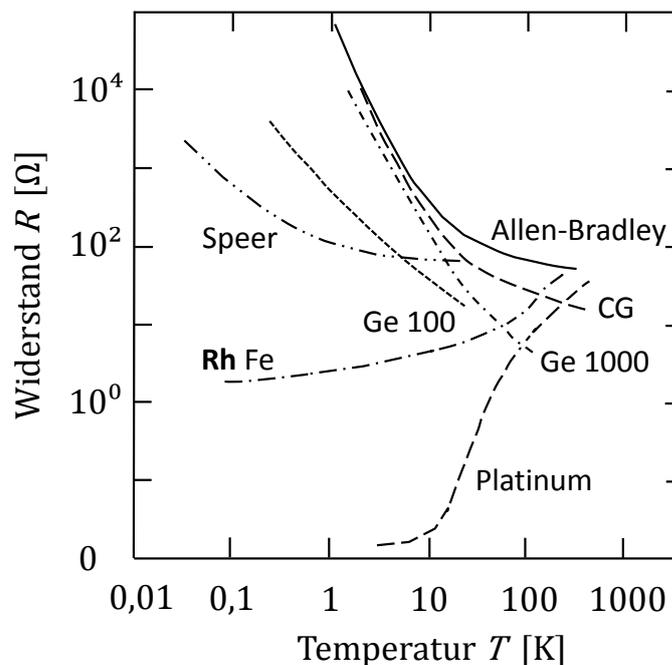
gen, womit der Kühlkreislauf geschlossen wird und die Zirkulation erneut beginnen kann. Mit diesem Verfahren können typischerweise Temperaturen von einigen wenigen Millikelvin erzeugt werden. Die tiefste stabile während der Durchführung dieser Arbeit erreichte Temperatur lag bei etwa 7 mK. Durch kontrolliertes Heizen der Mischkammer wird die Temperatur geregelt. Da die Experimente mit der Mischkammer in gutem thermischen Kontakt stehen, wird somit auch die Temperatur der Experimente eingestellt. Um den Einfluss von Wärmestrahlung und anderen Störfaktoren, wie beispielsweise fluktuierenden Magnetfeldern zu minimieren, sind Mischkammer und Experimentierplattform von einem doppelwandigen und supraleitenden Strahlungsschild aus Kupfer und Blei umgeben, das thermisch mit dem Verdampfer verbunden ist. Am Vakuumsflansch ist ein Vakuumtopf befestigt, der während des Betriebs von einem Heliumbad umgeben ist. Das darin befindliche Isolationsvakuum trennt die Kühlstufen und Experimente vom Heliumbad, welches sich wiederum in einem viel größeren, den Vakuumtopf umschließenden Dewargefäß befindet. Evakuierte Doppelwände und Superisolation sorgen dafür, dass der thermische Austausch mit der Umgebung bei Raumtemperatur so gering wie möglich gehalten wird.

### 3.1.2 Verschiedene Thermometer

Für die Untersuchung thermischer Eigenschaften im Bereich tiefer Temperaturen ist eine präzise Regelung der Badtemperatur unerlässlich. Die möglichst genaue Auslese von Temperaturen nahe dem absoluten Nullpunkt stellt jedoch eine fast vergleichbar anspruchsvolle Herausforderung an den Experimentator wie deren Erzeugung. Im Folgenden wird auf zwei Thermometrieverfahren eingegangen, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendet wurden.

#### Kohlewiderstandsthermometer

Widerstandsthermometer basieren auf der Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes von Metallen, dotierten Halbleitern oder anderen leitenden Materialien. Aufgrund des günstigen Kaufpreises und ihrer vorteilhaften Eigenschaften finden Kohlewiderstände besonders häufig Verwendung als Thermometer in der Tieftemperaturtechnik.



**Abbildung 3.4:** Temperaturabhängigkeit des Widerstands einiger typischer Kohlethermometer. *Speer* und *Allen-Bradley* sind Namen zweier unterschiedlicher Hersteller, *CG* steht für ein kommerzielles Carbon-Glas-Thermometer, **RhFe** ist die Abkürzung für eisendotiertes Rhodium und *Ge 100* bzw. *Ge 1000* sind kommerziell erhältliche Germanium-Thermometer (aus [Ens05]).

Sie werden aus gesintertem Kohlepulver hergestellt. Die Temperaturabhängigkeit ihres elektrischen Widerstandes wird durch den Kontaktwiderstand zwischen den einzelnen Körnchen bestimmt. Im Allgemeinen zeigt sich eine monoton abnehmende Charakteristik, deren genauer Verlauf vom Herstellungsverfahren abhängt. Daher wird häufig bei der

Darstellung von Temperaturverläufen auch der Name der Produktionsfirma angegeben. Abb. 3.4 zeigt die Widerstandscharakteristik von einigen Kohlethermometern. Nicht jedes beliebige Kohlewiderstandsthermometer ist geeignet für den Einsatz in der Tieftemperaturtechnik. Für die Nutzbarkeit über einen weiten Temperaturbereich ist beispielsweise eine nicht zu steil verlaufende Widerstandsabhängigkeit wünschenswert. Mit sinkender Temperatur steigt der Verlauf zunehmend an und geht in ein exponentielles Verhalten über. Daher kann dieser Thermometertyp typischerweise bis zu einer Temperatur von ca. 5 mK sinnvoll eingesetzt werden, wie es auch im Rahmen der hier durchgeführten Messungen praktiziert wurde. Ein weiterer Nachteil des Kohlethermometers ist die Unbeständigkeit der Widerstandscharakteristik. Durch den Auf- und Abkühlprozess bei jeder neuen Messperiode erfährt das Thermometer im Kryostaten mechanische Spannungen, was Umlagerungen der gepressten Kohlekörnchen und somit eine Änderung der Temperaturabhängigkeit, aber auch des Absolutwertes des Widerstands hervorrufen kann. Dies macht eine Neukalibration von Zeit zu Zeit erforderlich. Im verwendeten Kryostaten wurde ein Kohlewiderstandsthermometer zur Auslese der Basistemperatur im Bereich zwischen 5 mK und 1 K eingesetzt.

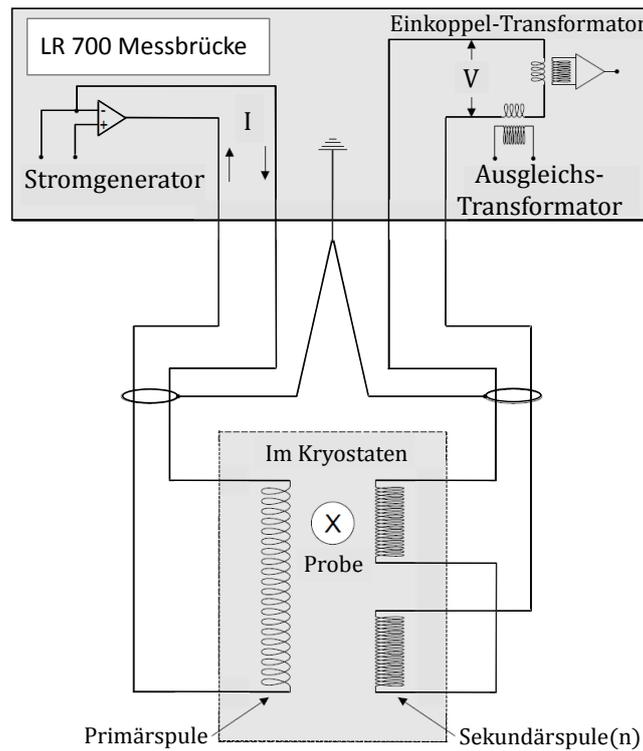
### Paramagnetische Suszeptibilitätsthermometer

Die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität paramagnetischer Substanzen  $\chi_{\text{PM}}$  wird durch das Curie-Gesetz beschrieben:

$$\chi_{\text{PM}} = \frac{NI(I+1)\mu_0\mu_{\text{PM}}^2g_{\text{PM}}^2}{3k_{\text{B}}T}. \quad (3.2)$$

Aufgrund der  $1/T$ -Abhängigkeit von  $\chi_{\text{PM}}$  eignet sich dieser Thermometertyp besonders im Bereich ultratiefer Temperaturen. Beim verwendeten Au:Er-Suszeptibilitätsthermometer dient dotiertes Gold als paramagnetisches Sensormaterial. Zur Auslese der Magnetisierung befindet sich die Probe als Spulenkern in einer Primärspule, in die mit Hilfe einer Messbrücke Strom eingespeist wird. Die dadurch erzeugte Gegeninduktivität wird in Form einer Spannung an einer Sekundärspule abgegriffen und verstärkt. Abb. 3.5 zeigt schematisch das Funktionsprinzip der verwendeten Messbrücke der Firma Linear Research (LR-700, AC Resistance Bridge, San Diego, USA). Um ein elektromagnetisches Übersprechen zwischen den Zuleitungen von Primär- und Sekundärspule zu vermeiden, muss auf eine ausreichende Abschirmung im Kryostaten geachtet werden.

Für die Temperaturregelung im Verdünnungskryostaten, in dem sich der im Rahmen dieser Arbeit verwendete experimentelle Aufbau befand, wurden ein Kohlewiderstandsthermometer und ein Au:Er-Suszeptibilitätsthermometer eingesetzt. Während Letzteres bei Temperaturen unterhalb von 300 mK verwendet wurde, kann das Kohlethermometer in einem Temperaturbereich zwischen 4 K und 6 mK ausgelesen werden. Es diente auch zur Eichung des Suszeptibilitätsthermometers.

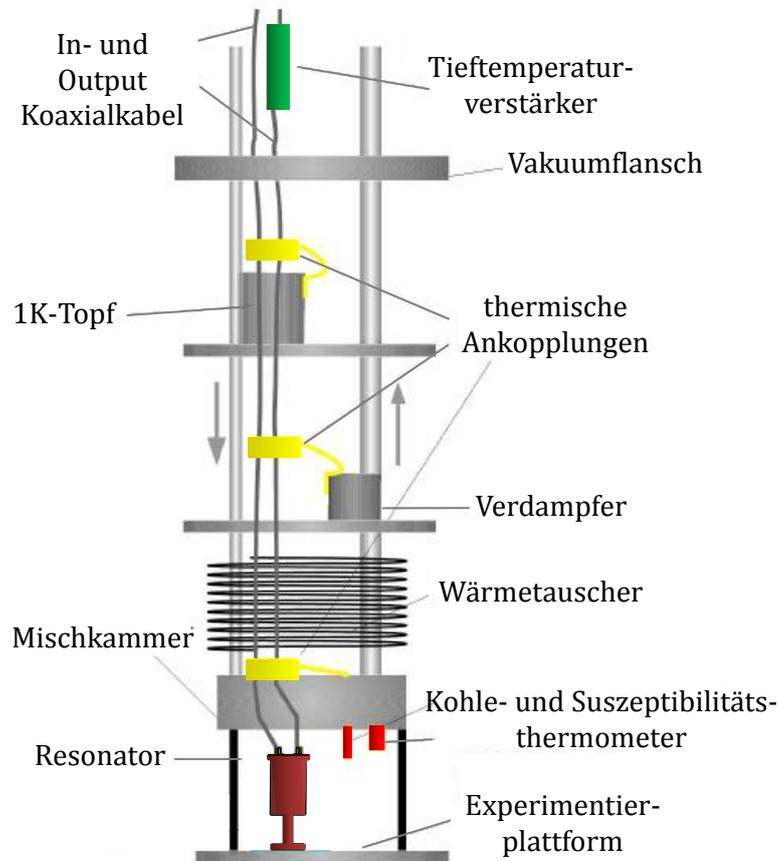


**Abbildung 3.5:** Funktionsprinzip der Messbrücke LR 700 zur Auslese der Magnetisierung. In die Primärschule mit der Probe als Spulenkern wird ein Messstrom eingespeist. Die dadurch erzeugte Gegeninduktivität wird als Spannungssignal an den Sekundärschulen abgegriffen.

## 3.2 Aufbau der Polarisationssecho-Experimente

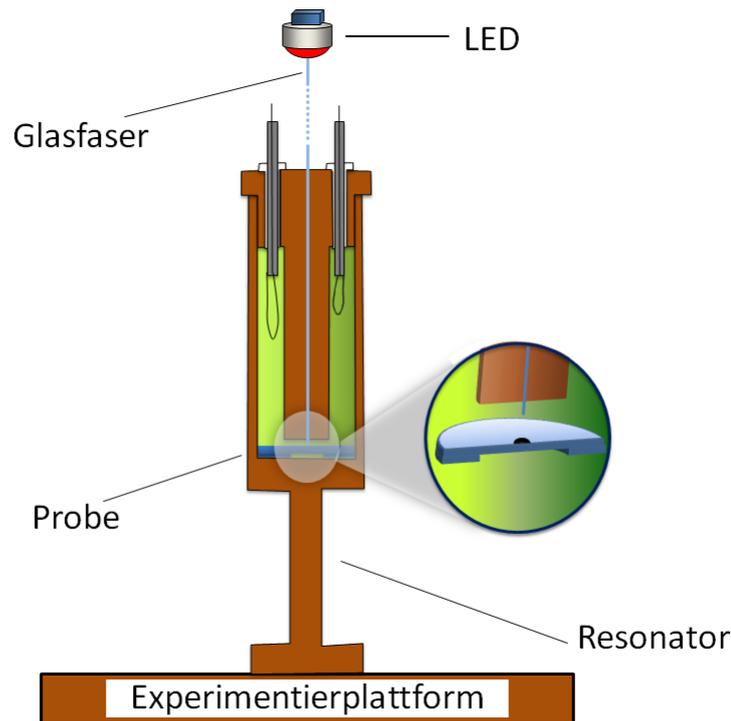
Für die resonante Anregung der Tunnelsysteme werden elektrische Hochfrequenzpulse erzeugt und induktiv über semi-rigid Koaxialkabel in einen Resonatortopf eingekoppelt. Um den Wärmeeintrag der von Raumtemperatur kommenden und stromführenden Kabel auf ihrem Weg zum Experiment zu minimieren, wird der Innenleiter der supraleitenden Niob-Kabel an verschiedenen markanten Kühlstufen im Kryostaten thermisch angekopelt. Über den 1 K-Topf, den Verdampfer bei 0,7 K und die Mischkammer wird so eine Vorkühlung über mehrere (fünf) Größenordnungen in der Temperatur erreicht. Das Material wurde aufgrund seiner geringen Wärmeleitfähigkeit gewählt und unterstützt somit die Minimierung eines unerwünschten Wärmeeintrags. Die thermischen Ankopplungen, sogenannte Heatsinks, sind in Abb. 3.6 gelb markiert. Um die Koaxialkabel nicht nur über ihre Außenleiter thermisch zu verbinden, wird der Innenleiter dort unterbrochen und über einen Streifenleiter geführt. Dieser besteht aus einem Saphirplättchen, das einen aufgedampften Goldstreifen besitzt. Dicke und Breite von Goldstreifen und Saphirsubstrat sind so gewählt, dass sich ein Wellenwiderstand von  $\approx 50 \Omega$  ergibt.

Der sogenannte  $\lambda/4$ -Resonator kann, angeregt durch das äußere Wechselfeld, auf verschiedenen Moden im Mikrowellenbereich schwingen. Sein Name beruht auf der Tatsache, dass



**Abbildung 3.6:** Schematischer Aufbau des Kernstücks eines  $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verdünnungskryostaten mit den wesentlichen Bauteilen und Kühlstufen. Auf der Experimentierplattform unten ist der  $\lambda/4$ -Resonator eingezeichnet, in dem sich die untersuchte Probe befindet. Ganz oben ist grün der Tiefemperaturverstärker skizziert, der das Ausgangssignal vorverstärkt.

die vierfache Höhe des Topfes der Wellenlänge der Grundmode entspricht. Auf diese Weise befindet sich die im Inneren am Boden platzierte Probe im homogenen Maximum der stehenden elektrischen Wellen, welche sich durch die Hochfrequenzpulse im Resonator ausbilden. Abb. 3.7 zeigt den schematischen Querschnitt des verwendeten Mikrowellenresonators. Verschluss wird der Hohlzylinder mit zwei Schrauben an der Außenseite eines kreisförmigen Deckels, an dem die Bohrlöcher so gefertigt wurden, dass ein variabler Spalt von 0,2 mm bis 0,5 mm zwischen Resonatorboden und dem an der Deckelunterseite befindlichen zylindrischen Stempel einstellbar ist. Im Deckel sind zwei mit Teflon isolierte Durchführungen angebracht, durch die versilberte Kupferdrahtschleifen links und rechts vom Stempel ins Innere ragen. Sie schließen Innen- und Außenleiter von je einem Koaxialkabel kurz und dienen zur Ein- bzw. Auskopplung des Hochfrequenzsignals. Ihre Orientierung zueinander, sowie ihre unterschiedlich gewählte Flächengröße mit  $0,03 \text{ cm}^2$

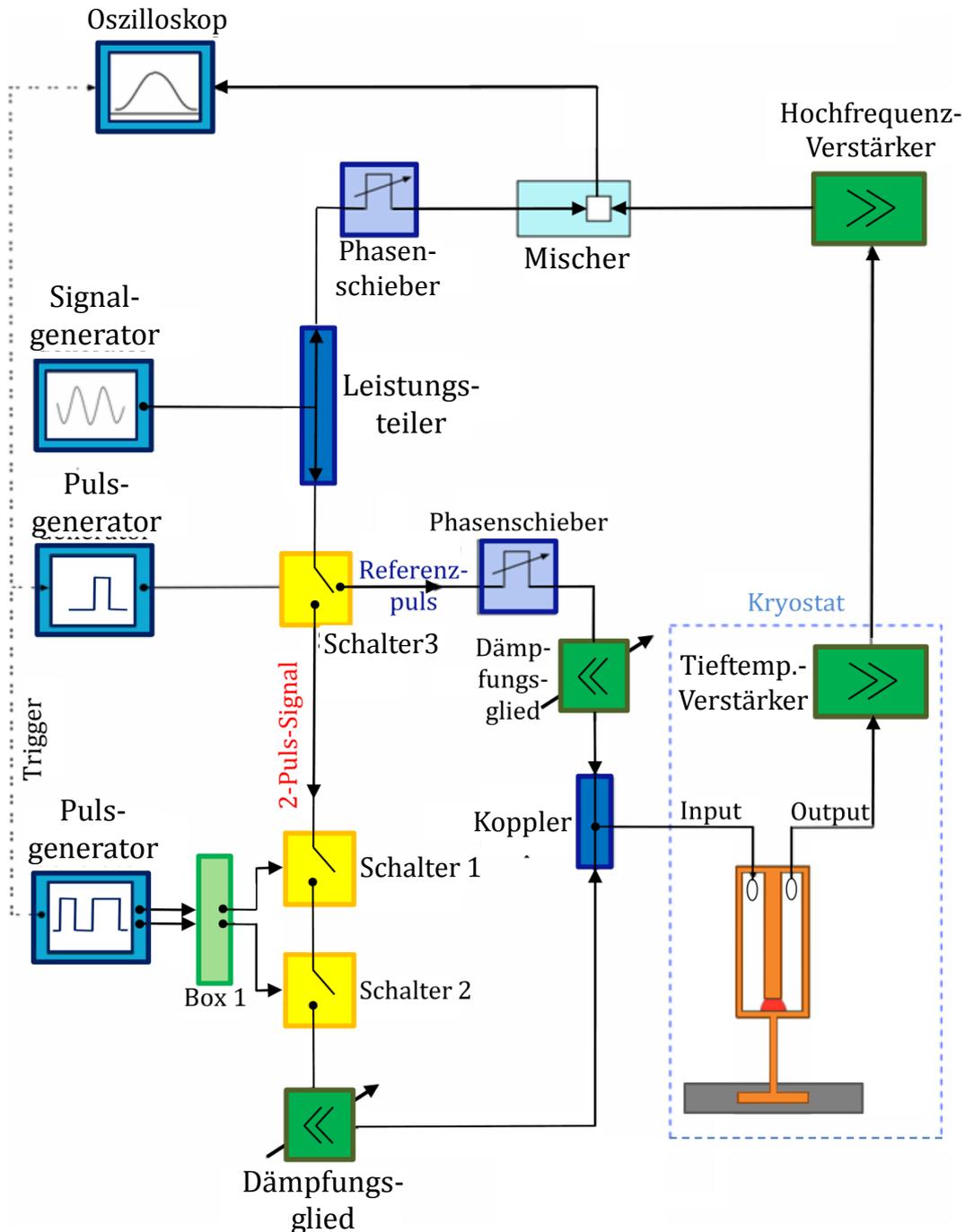


**Abbildung 3.7:** Schematischer Querschnitt durch den  $\lambda/4$ -Resonator, welcher fest mit der Experimentierplattform verschraubt ist. Im Inneren liegt die Glasprobe, auf der zentral eine CuO-Absorptionsschicht aufgedampft ist, die sich direkt unterhalb der Glasfaser befindet.

für die Einkoppel- und  $0,18\text{ cm}^2$  für die Auskoppelschleife sorgen für die unterschiedlich starke Kopplung. Für die Einkoppelschleife wird eine schwache Kopplung gewählt, um die Einträge von thermischem Rauschen gegenüber dem gewählten Signalpegel möglichst gering halten zu können. Der Stempel hat eine Längsbohrung von etwa  $0,5\text{ mm}$  Durchmesser, durch die das Ende einer ein Meter langen monochromatischen Glasfaser geführt wurde. Diese dient zur optischen Heizung der Probe und wird später noch einmal näher erläutert. Betrachtet man die Zylinderwand und den koaxial angeordneten Stempel als Innenleiter bzw. als Induktivität und den durch Innenleiter und Boden gebildeten Spalt als Kapazität, so ist der Hohlraumresonator in seiner Funktionsweise ein Schwingkreis. Eine charakteristische Größe eines Resonators ist seine Güte, die durch die Verluste bestimmt ist. Sie errechnet sich aus dem  $2\pi$ -fachen Quotienten aus der Gesamtenergie der Schwingung und dem Energieverlust pro Schwingungsperiode zur Zeit  $t$ . Die Resonanzfrequenz ist abhängig von verschiedenen Faktoren wie etwa der Geometrie des Resonators, dem Füllfaktor und der dielektrischen Konstanten der Probe. So hat der verwendete leere Resonator bei Zimmertemperatur eine Güte von  $\approx 90$  bei einer Resonanzfrequenz von  $f_{\text{res}} \approx 1350\text{ MHz}$ . Mit Einsetzen der Probe verschiebt sich  $f_{\text{res}}$  gemäß des Füllfaktors und der dielektrischen Konstante der Probe, welche beide temperaturabhängig sind, sodass sie bei  $T = 7\text{ mK}$  etwa  $1730\text{ MHz}$  beträgt.

### 3.2.1 Anregungs- und Ausleseelektronik

In Abb. 3.8 ist ein Prinzipschaltbild der zur Erzeugung und Aufzeichnung verwendeten Elektronik gezeigt, anhand dessen sich der Signalweg leichter verfolgen lässt.

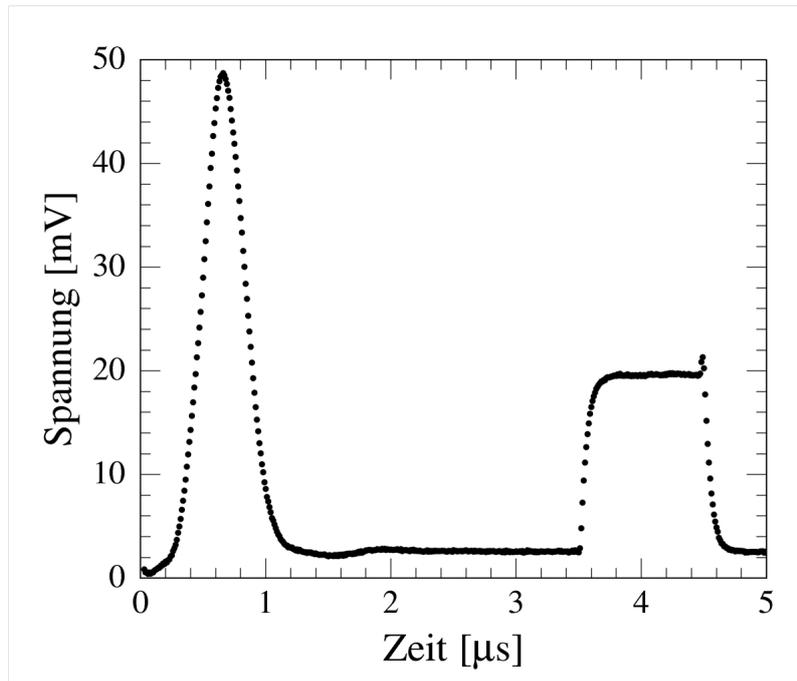


**Abbildung 3.8:** Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus zur Erzeugung und zum Nachweis von Polarisationsechos.

Mit Hilfe eines Signalgenerators (Rohde und Schwarz) wird ein Hochfrequenzsignal er-

zeugt, dessen Frequenz der Grundmode des Resonators entspricht. Dieses passiert dann zunächst einen Leistungsteiler, der es in zwei Anteile aufspaltet, wobei einer in den sogenannten Mischer (Miteq DM0052LA2) gelangt. Mittels eines Phasenschiebers wird dieser Anteil dort auf das aus dem Resonator kommende Detektionssignal abgestimmt und multipliziert, wodurch die Trägerfrequenz entfernt wird. Er dient somit als Referenzsignal. Der andere Anteil des Signals wird für die Anregungspulse benötigt und läuft vom Leistungsteiler zu einem Umschalter, welcher abwechselnd in zwei Richtungen öffnet. Auf dem einen Weg helfen zwei PIN-Dioden, die Anregungspulse in geeigneter Höhe und zeitlichem Abstand zueinander auszuschneiden. Es wurden hierfür zwei Schalter in Serie benutzt, um das Signal zwischen den Pulsen ausreichend gut zu unterdrücken (-160 dB). Jedes parasitäre Signal würde zu einer unerwünschten Erwärmung und Anregung der Probe führen. Um die Parameter Länge, Abstand und Wiederholungsrate der Anregungspulse zu variieren, wird ein Pulsgenerator (Stanford Research Systems DG535) verwendet. Das mit Box 1 bezeichnete Bauteil dient dazu, die von dem Pulsgenerator gelieferte Ausgangsspannung in eine für die Schalter geeignete zu transformieren. Hinter den zwei Schaltern passieren die Pulse ein Dämpfungsglied, um die Intensität, mit welcher das Signal in den Resonator eingekoppelt wird, einzustellen. Doch bevor es zur Probe gelangt, wird es im Koppler mit dem anfangs am Umschalter (Schalter 3) erzeugten Referenzpuls zusammengeführt. Dieser fungiert als Indikator für eventuelle Instabilitäten in der Messelektronik und Bauteilen wie etwa den Verstärkern. Ebenso wird er für eventuelle nachträgliche Korrekturen der Echoamplitude genutzt, falls ein Drift auftritt. Da der Puls zu einem definierten Zeitpunkt gesendet werden muss, wird der Umschalter ebenfalls von einem baugleichen Pulsgenerator gesteuert, der ein gemeinsames Triggersignal nutzt. Ein variables Dämpfungsglied wird verwendet, um die Signalhöhe des Referenzpulses im Vergleich zu den erwarteten Echosignalen passend einzustellen. Wichtig ist dabei, dass der im Kalten betriebene Verstärker nicht übersteuert wird. Nach Durchlaufen der Probe wird das Detektionssignal induktiv wieder ausgekoppelt und noch im Kryostaten bei einer Temperatur von 4,2 Kelvin mit Hilfe eines rauscharmen Tieftemperaturverstärkers (Kuhne Electronics LNA-1020A-COOL) vorverstärkt. Abhängig von eingestellter Drain-Spannung bzw. Drain-Strom kann eine Verstärkung zwischen 15 dB und 20 dB erreicht werden. Außerhalb des Kryostaten folgt bei Raumtemperatur ein weiterer Verstärker (Kuhne Electronics LNA-1020A), der die Leistung des Signals um ca. 36 dB steigert. Anschließend gelangt es zum anfangs erwähnten Mischer, wo es mit dem Referenzsignal multipliziert wird. Mit dem Phasenschieber können die beiden Signale so aufeinander abgestimmt werden, dass das Resultierende maximal wird. Bedingt durch den längeren Weg des Messsignals durch Probe und Kryostaten entsteht eine Phasenverschiebung zum Ursprungssignal. Im Bild des rotierenden Koordinatensystems erfolgt durch die Multiplikation mit dem anfänglich abgespaltenen Referenzsignal der Übergang in das rotierende System mit der Einstrahlfrequenz  $\omega_{EF}$ , was auf dem Oszilloskop (LeCroy 9350A) als Einhüllende des Echosignals in Erscheinung tritt. Das Zeitfenster ist so gewählt, dass nur der zeitliche Verlauf des Echosignals und der Referenzpuls aufgezeichnet werden, wie in Abb. 3.9 gezeigt.

Die Zeitachse repräsentiert die Dauer der aufgenommenen Signale innerhalb des Zeitfens-



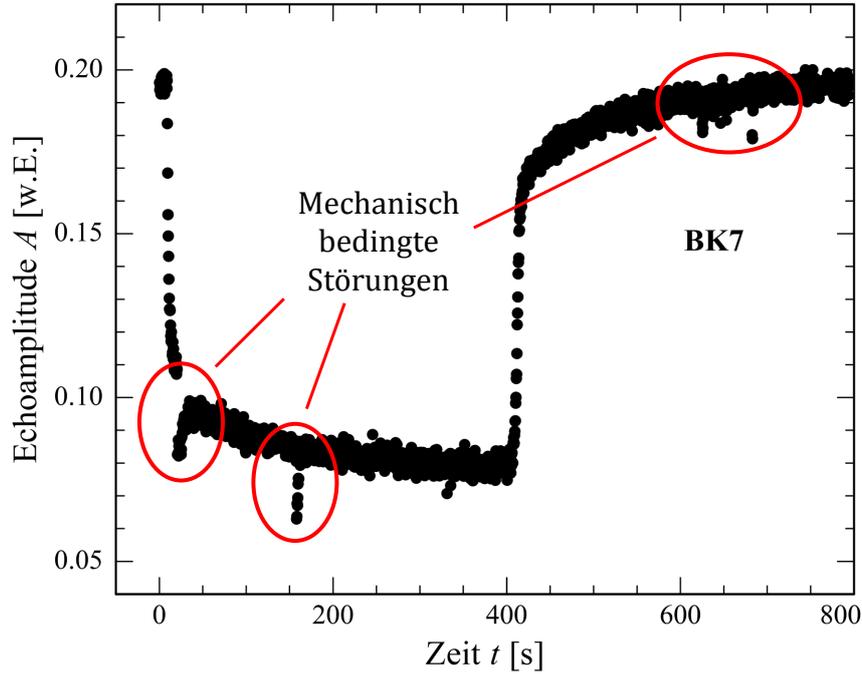
**Abbildung 3.9:** Einzelechosignal (bei  $t \approx 0,5 \mu\text{s}$ ) und Referenzpuls (bei  $t \approx 4 \mu\text{s}$ ) als Funktion der Zeit. Die zur Anregung verwendete Sequenz ist nicht gezeigt.

ters, beginnend bei Null. Um den statistischen Fehler durch elektronische Rauschbeiträge zu minimieren, wird vom Oszilloskop über 100 bis 1000 Einzelsignale gemittelt, bevor das Signal vom Computer ausgelesen und abgespeichert wird. Bei der Datenauswertung wird die integrierte Fläche unterhalb der Echoamplitude ermittelt.

### 3.2.2 Einfluss von Störungen auf die Messung

Äußere Störungen können die gemessene Echoamplitude beeinflussen und limitieren damit die erreichbare Messgenauigkeit. Zu den wichtigen Störquellen gehören mechanische Vibrationen, Temperaturfluktuationen, Temperaturdrifts und elektronische Rauschbeiträge. In Abb. 3.10 ist ein Beispiel für das Auftreten von diskreten Störungen in einer Messung der Echoamplitude als Funktion der Zeit gezeigt. Im Bereich von 0 bis 400 s wurde dabei die Probe geheizt und wie erwartet eine Verringerung der Echoamplitude beobachtet. Überlagert sind dem Verlauf diskrete Einbrüche der Echoamplitude durch mechanische Störungen, die aufgrund von Erdverdichtungsarbeiten in der Nähe des Institutsgebäudes hervorgerufen wurden.

Zunächst erscheint es überraschend, dass mechanische Störungen sich so direkt auf die gemessene Echoamplitude auswirken, da es sich bei der Messung um die dielektrischen Eigenschaften der Probe handelt und die mechanischen Störungen keine Änderung der Kryostatentemperatur bewirken. Tatsächlich koppeln die mechanischen Störungen direkt an die Tunnelsysteme und ändern ihre Energieaufspaltung und damit ihre Phasenentwicklung während des Echoexperiments. Resonante Tunnelsysteme, die ein elastisches Di-



**Abbildung 3.10:** Zeitlicher Verlauf der Echoamplitude während und nach einer Heizperiode. Die rot markierten diskreten Störungen, die jeweils einer kurzzeitigen Abnahme der Echoamplitude entsprechen, wurden durch mechanische Vibrationen verursacht.

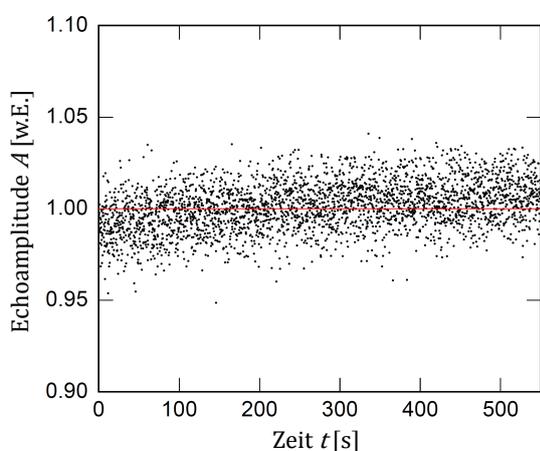
polmoment besitzen, koppeln an äußere Verzerrungen, wobei sich die Asymmetrieenergie ändert:

$$\delta\Delta = 2\gamma e. \quad (3.3)$$

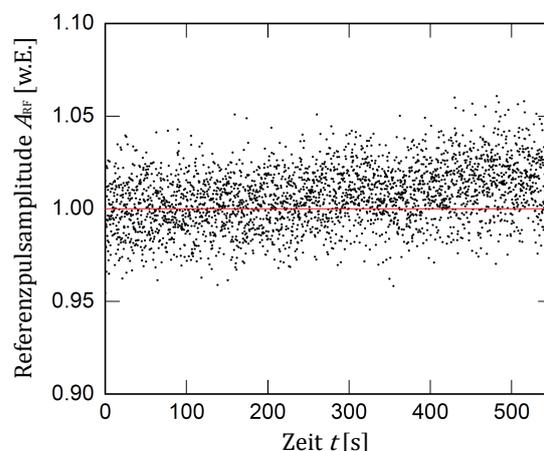
Hier bezeichnet  $\gamma$  das Deformationspotential des Tunnelsystems und  $e$  die Verzerrung. Aus niederfrequenten akustischen Experimenten [Ray84, Esq92, Cla94, Cla99] ist bekannt, dass das Deformationspotential in Gläsern typischerweise  $\gamma = 1$  eV beträgt, d.h. bereits mit Verzerrungen der Größe  $10^{-7}$  ändert sich die Energieaufspaltung der Tunnelsysteme um etwa 2 mK. Das bedeutet, dass die Echomessungen relativ empfindlich auf äußere mechanische Störungen reagieren. Selbst Gespräche und Bewegung im Labor können das Signal verfälschen. Um den Einfluss von mechanischen Störungen zu reduzieren, ist der Kryostat an einen optischen Tisch montiert, der vibrationsdämpfend gelagert ist. Außerdem mussten viele Messungen nachts durchgeführt werden, um Beeinträchtigungen durch den allgemeinen Betrieb im Institut so gering wie möglich zu halten.

Eine weitere wichtige Einflussgröße auf die Echoamplitude ist die Badtemperatur des Kryostaten, deren Stabilität sowohl auf kurzen als auch auf langen Zeitskalen (Stunden) ausreichend hoch sein muss. Auf kurzen Zeitskalen wird die Stabilität der Badtemperatur durch die Regelgenauigkeit eines PID-Reglers für die Temperatur bestimmt. Da die erreichte Genauigkeit bei den in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten besser als

$10 \mu\text{K}/\sqrt{\text{Hz}}$  war, können die daraus resultierenden Schwankungen in der Echoamplitude vernachlässigt werden. Änderungen über lange Zeiten können durch Drifts der Elektronik verursacht werden. Hierbei ist nicht nur die Thermometrie, sondern insbesondere auch die Verstärkerkette des Echoexperiments betroffen. Diese Effekte treten beispielsweise durch sich ändernde Kabelwiderstände im Kryostaten auf, bedingt durch die zeitliche Variation des Heliumfüllstandes. Ein anderer Grund für solche Drifts kann die Schwankung der Raumtemperatur im Labor sein. In Abb. 3.11 ist der zeitliche Verlauf der Echoamplitude über zehn Stunden dargestellt, wobei die Einstellungen im Experiment während dieses Zeitraums unverändert geblieben sind.

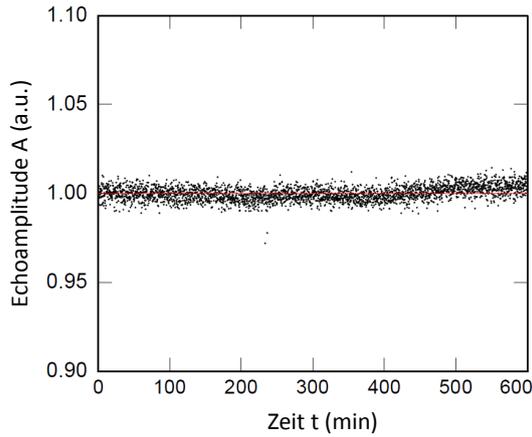


**Abbildung 3.11:** Echoamplitude als Funktion der Zeit über ein Zeitintervall von 10 Stunden bei einer Temperatur von 4,2 mK (aus [Baz08]).

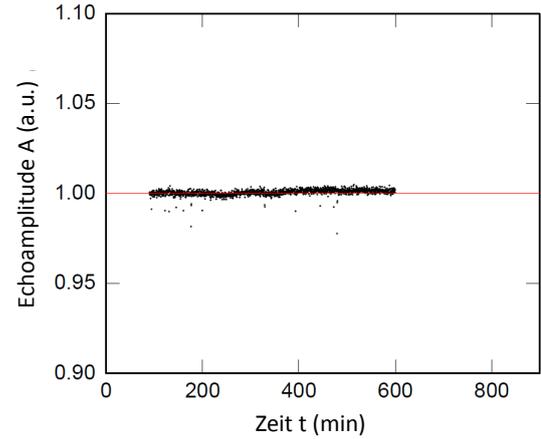


**Abbildung 3.12:** Referenzpuls als Funktion der Zeit im gleichen Zeitfenster wie die Aufzeichnung der Echoamplitude in Abb. 3.11 (aus [Baz08]).

Deutlich ist zu erkennen, dass die Echoamplitude trotzdem driftet. Um diesen Effekt beim Verstärkungsfaktor korrigieren zu können, wird nach jedem Echo ein Referenzpuls fester Amplitude in den Resonator eingebracht, mit dem sich der Verstärkungsfaktor in situ bestimmen lässt. In Abb. 3.12 ist der zeitliche Verlauf der Referenzamplitude im gleichen Zeitraum wie die Echoamplitude in Abb. 3.11 aufgezeichnet. Deutlich ist der gleiche Drift zu erkennen. Da die Referenzamplitude bekannt ist, kann die Echoamplitude entsprechend korrigiert werden. Letztendlich wird die Genauigkeit der Amplitudenbestimmung des Echos durch die Rauscheigenschaften des gekühlten Vorverstärkers bestimmt. Da das Signal-zu-Rausch-Verhältnis für Einzelmessungen in den meisten Fällen nicht ausreichend ist, werden einige 10.000 oder 100.000 Echos unter gleichen Bedingungen aufgenommen und anschließend der Mittelwert gebildet. Die Ungenauigkeit des Mittelwerts verringert sich dabei mit der Wurzel der Anzahl der Einzelmessungen. In den Abb. 3.13 und 3.14 sind Beispiele für verschiedene Mittelungen gezeigt. Klarerweise ist das Rauschen in Abb. 3.14 deutlich geringer, also dominiert hier der statistische Fehler.



**Abbildung 3.13:** Echoamplitude als Funktion der Zeit, wobei jeder Datenpunkt dem Mittelwert aus 10 Einzelmessungen entspricht (aus [Baz08]).



**Abbildung 3.14:** Echoamplitude als Funktion der Zeit, wobei jeder Datenpunkt dem Mittelwert aus 100 Einzelmessungen entspricht (aus [Baz08]).

### 3.2.3 Abschätzung des Störbeitrags durch elektronisches Rauschen

Wie oben erklärt, beeinflusst elektronisches Rauschen das Echosignal und verursacht Schwankungen in der Amplitude. Für eine Einschätzung der daraus resultierenden Messungenauigkeit wird im Folgenden eine Abschätzung für die Spannungsschwankung bzw. das Rauschen gemacht [Baz08]. Es wird angenommen, dass ein beliebiges Echosignal  $S_j$  mit einem rauschfreien Mustersignal  $t$  beschrieben werden kann, das der Form des (rauschfreien) Echos entspricht

$$S_j = A_j t + n_j, \quad (3.4)$$

wobei  $A_j$  die angepasste Amplitude eines skalierten Mustersignals  $A_j t$  ist und  $n_j$  den Rauschbeitrag beschreibt. Es ist sinnvoll, eine Fitfunktion  $F_j$  zu konstruieren und mit demselben Mustersignal  $t$  und der Amplitude  $A_{F_j}$  zu schreiben:

$$F_j = A_{F_j} t. \quad (3.5)$$

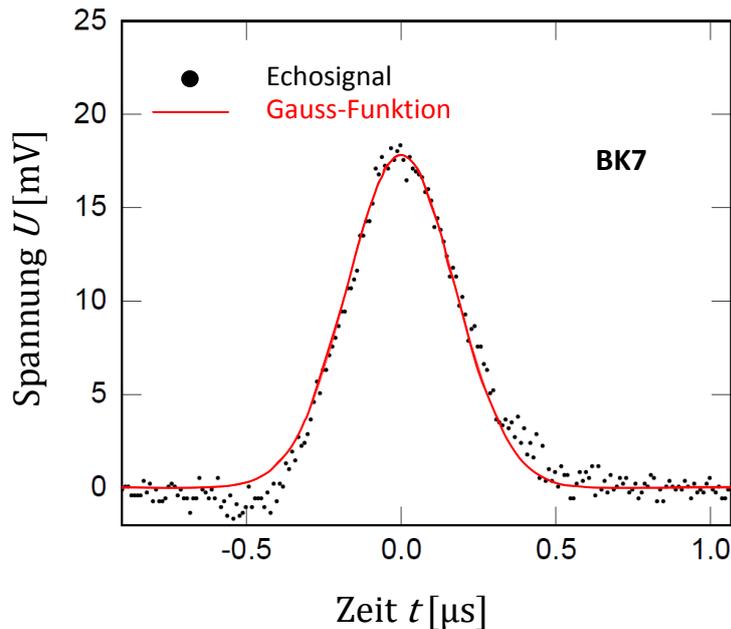
Um die beste Amplitude  $A_{F_j}$  zu finden, wird die Methode der kleinsten Quadrate angewendet und somit  $\chi^2 = \sum_{i=0}^N (S_{ji} - F_{ji})^2$  minimiert. Die Größe  $N$  gibt die Anzahl aller Messpunkte an in einem beobachteten Zeitabschnitt, in dem der Wert der Amplitude ungleich Null ist. Daraus ergibt sich für die Amplitude:

$$A_{F_j} = \frac{\langle S_{ji} t_i \rangle - \langle S_{ji} \rangle \langle t_i \rangle}{\langle t_i^2 \rangle - \langle t_i \rangle^2}. \quad (3.6)$$

Nun kann jedoch die Amplitudenschwankung  $\Delta A_{F_j}$  unter Annahme von weißem Rauschen  $S_U$  wie folgt ermittelt werden:

$$(\Delta A_{F_j})^2 = \frac{1}{\int_0^\infty (\tilde{F}(\nu)/\sqrt{S_U})^2 d\nu} = \frac{S_U}{\int_0^\infty \tilde{F}^2(\nu) d\nu}. \quad (3.7)$$

Die Größe  $\tilde{F}(\nu)$  ist die Fouriertransformierte der Anpassungsfunktion  $F_j$ . Der Rauschbeitrag  $S_U$  kann mit Hilfe eines Spektrumanalysators experimentell bestimmt werden. Für die Schaltung aus Abb. 3.8 und einen  $50\ \Omega$  Anschluss am Eingang des Resonators wird für die Amplitude des weißen Rauschens ein Wert  $S_U = 140\ \text{nV}/\sqrt{\text{Hz}}$  nach den beiden Verstärkern gemessen. Die Parametrisierung eines typischen einzelnen Echos mittels einer Gauss-Funktion erlaubt es, die benötigten Werte zu bestimmen, mit denen der Einfluss des Rauschens auf die Signalamplitude mit Hilfe von Gleichung (3.7) berechnet werden kann (Abb. 3.15).



**Abbildung 3.15:** Zeitlicher Verlauf der gemessenen Spannung eines Echosignals. Die rote Linie gibt eine Anpassung mittels einer Gauss-Funktion wieder (aus [Baz08]).

Für die Berechnung wird die Fouriertransformierte der Gauss-Funktion  $U(t) = U_0 F(t) = U_0 e^{-t^2/(2\sigma^2)}$  benötigt:

$$\tilde{F}(\nu) = 2\sqrt{2\pi}\sigma e^{-\frac{1}{2}(2\pi\sigma\nu)^2}. \quad (3.8)$$

Im betrachteten Fall ergibt sich für die maximale Signalhöhe  $U_0 = 18\ \text{mV}$  und für die

Signalbreite  $\sigma = 1,75 \cdot 10^{-7}$  s, sodass man unter Verwendung von Gleichung (3.7)

$$(\Delta U_0)^2 = \frac{140^2 \text{ nV}^2/\text{Hz}}{\int_0^\infty 8\pi\sigma^2 e^{-(2\pi\nu\sigma)^2} d\nu} = 0,0316 \text{ mV}^2 \quad (3.9)$$

findet und somit eine Spannungsschwankung von  $\Delta U_0 = 0,178$  mV erhält. Dies entspricht einer relativen Messgenauigkeit für die Echoamplitude von etwa  $\Delta U_0/U_0 \approx 1\%$ .

Nicht berücksichtigt in der Abschätzung sind allerdings andere zeitabhängige Effekte wie Temperaturfluktuationen in der Probe oder Schwankungen der Verstärkerleistung.



## 4. Neues Konzept zur Messung der Wärmekapazität von dielektrischen Gläsern

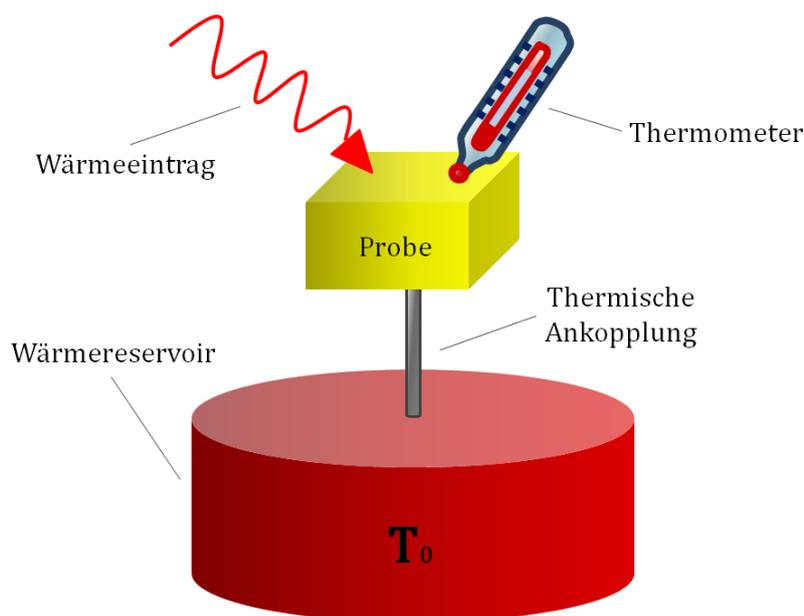
Die Messung der spezifischen Wärme von dielektrischen Gläsern bei tiefen Temperaturen stellt eine besondere experimentelle Herausforderung dar. Gerade die geringe Wärmeleitfähigkeit von Gläsern macht es erforderlich, bei extrem kleiner Wärmezufuhr zu messen. Unerwünschte Wärmeeinträge über Zuleitungen müssen dabei so gering wie möglich gehalten werden. Diese experimentellen Schwierigkeiten haben bislang Messungen der spezifischen Wärme unter 15 mK verhindert. Im Folgenden soll hier eine im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Methode vorgestellt werden, die es erlaubt, die spezifische Wärme von dielektrischen Gläsern berührungsfrei zu messen. In diesem Kapitel werden zunächst die allgemeinen Grundlagen von kalorimetrischen Messungen diskutiert, bevor auf die hier entwickelte Methode eingegangen wird. Zum Schluss werden erste experimentelle Ergebnisse vorgestellt.

### 4.1 Spezifische Wärme

Die Wärmekapazität ist das Vermögen eines Körpers, Wärme in Form von thermischer Energie zu speichern und ist ein direktes Maß für die Freiheitsgrade eines Systems [Cal85]. Ihre Messung gibt Aufschluss darüber, wie sich die innere Energie unter den verschiedenen Arten der thermischen Anregungen verteilt, weswegen ihr im Rahmen von Diskussionen über Materialeigenschaften gegenüber anderen thermodynamischen Größen eine besondere Bedeutung beigemessen wird. Eine der gängigsten Messmethoden zur Ermittlung der spezifischen Wärme ist die adiabatische Kalorimetrie, die in den verschiedensten Varianten der Umsetzung existiert, jedoch stets dem selben zugrundeliegenden Prinzip folgt (Abb. 4.1). Durch einen wohl definierten Wärmeeintrag erfährt die Probe eine gewisse Temperaturerhöhung auf  $T = T_1$ . Zwischen ihr und einem schwach angekoppelten ausreichend großen Wärmereservoir der Temperatur  $T_0$  entsteht eine Temperaturdifferenz  $\Delta T = T_1 - T_0$ , die durch die spezifische Wärme  $C$  linear mit der eingetragenen Energie  $E$  zusammenhängt. Man erhält als grundlegende Messvorschrift:

$$E = \dot{Q} = C\Delta T. \quad (4.1)$$

Um die spezifische Wärme zu bestimmen, muss also die eingetragene Energiemenge bekannt sein und mit ausreichender Empfindlichkeit die Temperatur als Funktion der Zeit ermittelt werden. Das Thermometer selbst stellt natürlich eine Störung der Messung dar, da seine Wärmekapazität immer mit gemessen wird. Eine Bestimmung der spezifischen Wärme ist also nur dann möglich, wenn die Wärmekapazität des Thermometers hinrei-



**Abbildung 4.1:** Schematische Darstellung eines Kalorimeters. Der Probe wird eine definierte Wärmemenge zugeführt, die über die thermische Ankopplung an das groß angenommene Wärmebad der Temperatur  $T_0$  abfließt. Die Temperatur der Probe wird als Funktion der Zeit durch ein Thermometer ausgelesen.

chend gut bekannt ist oder vernachlässigt werden kann.

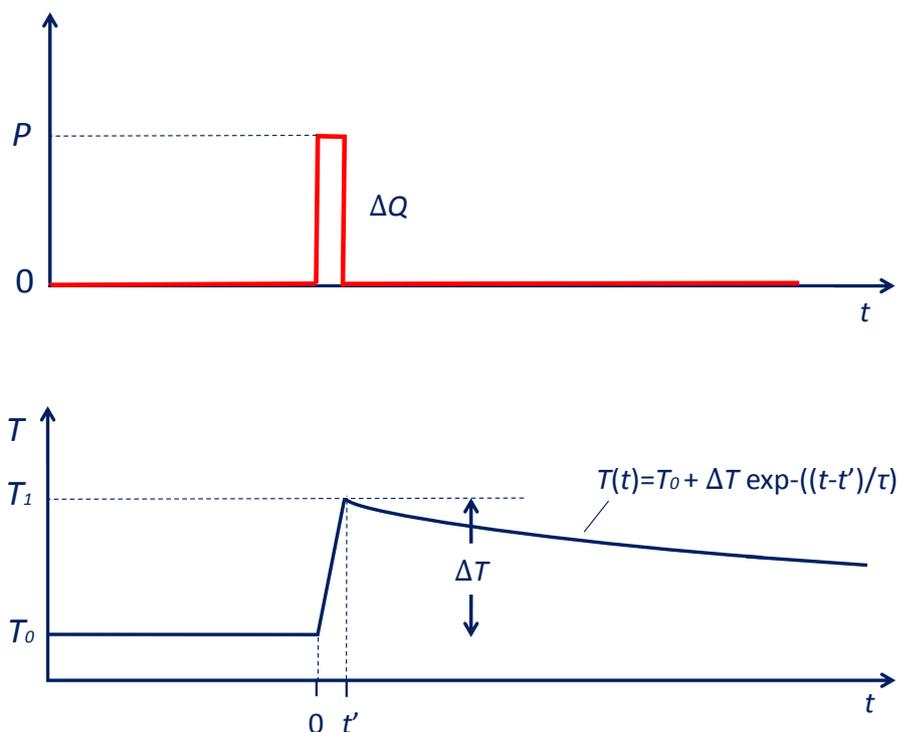
In aller Regel werden Messungen der spezifischen Wärme an festen Stoffen oder Flüssigkeiten unter konstantem Druck durchgeführt. Die theoretische Beschreibung der spezifischen Wärme unter isochoren Bedingungen  $C_V$ , also bei konstantem Volumen, ist im Allgemeinen einfacher als bei isobaren Bedingungen  $C_p$ . Da bei Festkörpern und speziell bei tiefen Temperaturen nur ein sehr geringer Unterschied dieser Größen besteht, wird in der vorliegenden Arbeit die isochore und die isobare spezifische Wärme gleichgesetzt, d.h. die Messung findet bei konstantem Druck statt und wird mit der erwarteten spezifischen Wärme bei konstantem Volumen verglichen.

#### 4.1.1 Verschiedene Methoden zur Messung der spezifischen Wärme

##### Quasi-Adiabatische Heizpulsmethode

Die adiabatische Heizpulskalorimetrie ist eine Anfang des 20. Jahrhunderts von Nernst entwickelte Methode zur Messung der Wärmekapazität [Ner10] und beruht unmittelbar auf der Definition:

$$C_p = \frac{dQ}{dT}, \quad (4.2)$$



**Abbildung 4.2:** Der Probe wird über einen Heizpuls mit der Leistung  $P$  und Dauer  $\Delta t$  eine definierte Wärmemenge  $\Delta Q$  zugeführt (**oben**). Daraus resultiert eine Temperaturerhöhung  $\Delta T = T_1 - T_0$ , die unter idealen Bedingungen linear mit der zugeführten Wärme anwächst und nach Abschalten der Heizung exponentiell abklingt (**unten**).

wobei  $dQ$  eine wohldefinierte Wärmemenge bezeichnet, welche der Probe in Form eines Heizpulses zugeführt wird und zu einer (kleinen) Temperaturerhöhung  $dT$  führt (Abb. 4.2).

Ausgangspunkt der adiabatischen Messung ist ein idealisierter experimenteller Aufbau. Zum Einen ist dabei die Probe vom Wärmereservoir vollständig entkoppelt, sodass die externe thermische Relaxationszeit unendlich lang wird,  $\tau \rightarrow \infty$ . Zum Anderen wird der Wärmestrom zwischen den einzelnen beteiligten Komponenten vernachlässigt und interne thermische Relaxationszeiten verschwinden,  $\tau_{\text{int}} \rightarrow 0$ . Da jedoch in der Realität aufgrund von Strahlung und endlich großer Wärmeleitung der mechanischen Probenhalterung und der elektrischen Zuleitungen immer ein gewisser Wärmeaustausch mit der Umgebung stattfindet, spricht man von der quasi-adiabatischen Heizpulsmethode. Davon abgesehen ist ein gewisser Austausch für eine Thermalisation der Probe mit der Umgebung auch notwendig, sodass in der technischen Realisierung ein Kompromiss für die thermische Ankopplung erforderlich ist. Für eine praktikable kalorische Messung soll einerseits der Wärmeabfluss zum Bad genügend langsam erfolgen, andererseits die Probe auf einer endlichen Zeitskala ins thermische Gleichgewicht finden. Prinzipiell sollte der experimentelle Aufbau so konstruiert werden, dass  $\tau \gg \tau_{\text{int}}$  gilt. Sind die intrinsischen Relaxationszeiten der Probe

und die zwischen Thermometer und Probe so kurz, dass die Dauer  $\Delta t$  des Heizpulses so gewählt werden kann, dass sie  $\tau_{\text{int}} \ll \Delta t \ll \tau$  erfüllt, so stimmt die über

$$C_p = \frac{P\Delta t}{T_1 - T_0} = \frac{P\Delta t}{\Delta T} \quad (4.3)$$

bestimmte Wärmekapazität in sehr guter Näherung mit der wahren Wärmekapazität von Probe und Addenda überein. Letztere ist durch Thermometer und Probenplattform gegeben, deren zusätzliche Beiträge zur Wärmekapazität in einer Leermessung bestimmt werden müssen. Im Fall von Gläsern bei tiefen Temperaturen erstrecken sich die intrinsischen Relaxationszeiten jedoch über viele Größenordnungen. Daher ist die Doppelbedingung  $\tau_{\text{int}} \ll \Delta t \ll \tau$  im Experiment schwer einzuhalten. Im Gegensatz hierzu stellt die im folgenden Abschnitt diskutierte Relaxationsmethode als Anforderung nur  $\tau_{\text{int}} \ll \tau$ . Die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Methode zur Messung der Wärmekapazität beruht daher auf einer Variante der Relaxationsmethode.

### Die thermische Relaxationsmethode

Bei der thermischen Relaxationsmethode wird das Abkühlverhalten der Probe zur Temperatur des Wärmebads über eine definierte thermische Ankopplung analysiert und aus den Temperatur-Zeit-Profilen auf deren Wärmekapazität geschlossen. Dabei wird die Probe zunächst durch Zufuhr einer definierten Wärmemenge in Form eines Heizpulses oder einer kontinuierlichen Heizleistung  $P$  auf eine Temperatur  $T_0 + \Delta T$  erwärmt, bis im Gleichgewicht die Heizleistung  $\dot{Q}$  gerade dem zum Wärmebad abfließenden Wärmestrom entspricht

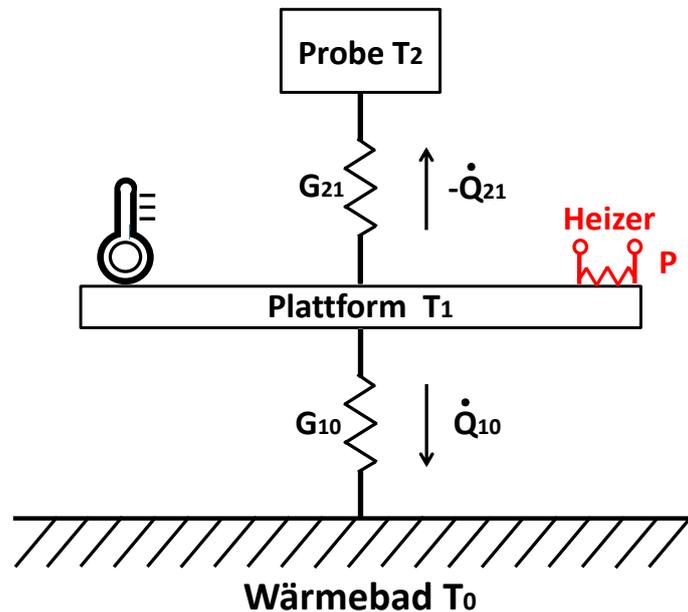
$$\dot{Q} = G_{10}\Delta T = P \quad (4.4)$$

Die Größe  $G_{10}$  bezeichnet hier die Wärmeleitfähigkeit der thermischen Verbindung zwischen Plattform und Wärmebad. Nach Abschalten der Heizleistung, beginnt die thermische Relaxation der Probe von  $T_2 = T_0 + \Delta T$  bis zur Temperatur des Wärmebades  $T_0$ . Unter der idealisierten Annahme, dass die Wärmekapazitäten von Heizer und Thermometer vernachlässigbar und zudem optimal thermisch an die Probe gekoppelt sind, lässt sich der Wärmefluss als eine Differentialgleichung 1. Ordnung mit konstanten Koeffizienten wie folgt beschreiben:

$$C_p \frac{dT_2}{dt} = -G_{10}(T_2 - T_0) \quad (4.5)$$

Es wurde hier darüberhinaus angenommen, dass  $\Delta T$  hinreichend klein ist. Als Lösung für die Zeitabhängigkeit der Probentemperatur ergibt sich die Exponentialfunktion

$$T_2(t) = \Delta T e^{-(t-t')/\tau} + T_0 \quad (4.6)$$



**Abbildung 4.3:** Schematische Darstellung des Wärmeflussmodells in einem beispielhaften Aufbau zur Messung der Wärmekapazität. Über die thermischen Ankopplungen  $G_{21}$  bzw.  $G_{10}$  fließen die Wärmeströme  $-\dot{Q}_{21}$  bzw.  $\dot{Q}_{10}$  zur Probenplattform bzw. zum Wärmebad.

mit  $t'$  als dem Zeitpunkt des Beendens der Wärmezufuhr. Die Zeitkonstante  $\tau$  wird aus der Datenkurve ermittelt und ergibt multipliziert mit der Kopplungskonstanten  $G_{10}$  der thermischen Verbindung zum Bad den Wert der Wärmekapazität

$$C_p = G_{10}\tau, \quad \text{mit } G_{10} = \frac{P}{\Delta T} \quad (4.7)$$

In einer realen Anordnung können jedoch die Addendawärmekapazitäten, wie etwa vom Heizer, Thermometer und der Experimentierplattform nicht vernachlässigt, sondern müssen in der Rechnung mit berücksichtigt und separat durch eine Leermessung bestimmt werden. Unter der Annahme einer idealen Kopplung untereinander werden sie im Folgenden zu einer Addenda-Wärmekapazität  $C_1$  der Temperatur  $T_1$  zusammengefasst. In Abb. 4.3 ist das thermische Modell der hier angenommenen Messanordnung gezeigt, an dem qualitativ die Wärmeströme zwischen den einzelnen Komponenten diskutiert werden sollen.

Sei  $\dot{Q}_1$  der während des Heizens zur Messplattform fließende Wärmestrom und  $\dot{Q}_2$  derjenige, welcher zur Probe strömt. Dann ergeben sich unter Einbeziehung von  $\dot{Q}_{10}$ ,  $\dot{Q}_{21}$  und den Wärmeleitfähigkeiten  $G_{21}$  und  $G_{10}$ , sowie der Heizleistung  $P$  die beiden Gleichungen:

$$\dot{Q}_1 = P + \dot{Q}_{21} - \dot{Q}_{10} \quad (4.8)$$

$$\dot{Q}_2 = -\dot{Q}_{21} \quad (4.9)$$

Für die Wärmeflüsse  $\dot{Q}_{21}$  und  $\dot{Q}_{10}$  gilt der Zusammenhang:

$$\dot{Q}_{21} = G_{21}(T_2 - T_1) \quad (4.10)$$

$$\dot{Q}_{10} = G_{10}(T_1 - T_0) \quad (4.11)$$

Addiert man die beiden Gleichungen (4.8) und (4.9) unter Verwendung von (4.10) und (4.11) mit

$$\dot{Q} = C \frac{dT}{dt}, \quad (4.12)$$

erhält man die Differentialgleichung:

$$\dot{C}_1 + \dot{C}_2 = P - G_{10}(T_1 - T_0) \quad , \quad \text{mit} \quad \dot{C}_{1,2} = C_{1,2} \frac{dT_{1,2}}{dt}. \quad (4.13)$$

Die Größen  $C_1$  und  $C_2$  sind die jeweiligen Wärmekapazitäten der Plattform bzw. der Probe. Aus Integration der Gleichung (4.13) ergibt sich

$$\int_0^{\infty} \dot{C}_1 dt + \int_0^{\infty} \dot{C}_2 dt = \int_0^{\infty} P dt - G_{10} \int_0^{\infty} (T_1 - T_0) dt. \quad (4.14)$$

Unter der Annahme, dass sich die Wärmekapazitäten der Plattform und der Probe im betrachteten Temperaturbereich nur unwesentlich ändern, also quasi konstant sind, berechnet sich die abgegebene Wärmemenge des Heizers zu:

$$Q_{\text{Heizer}} = \int_0^{\infty} P dt = C_1(T_1(\infty) - T_1(0)) + C_2(T_2(\infty) - T_2(0)) + G_{10} \int_0^{\infty} (T_1 - T_0) dt. \quad (4.15)$$

Wenn man unmittelbar vor dem Heizpuls zum Zeitpunkt  $t = 0$  von einer mit Wärmebad und Experimentierplattform thermalisierten Probe ausgeht, dann gilt  $T_2(0) = T_2(\infty) = T_0$  und  $T_1(0) = T_1(\infty) = T_0$ , und es folgt daraus unmittelbar:

$$Q_{\text{Heizer}} = G_{10} \int_0^{\infty} (T_1 - T_0) dt \quad (4.16)$$

Dies bedeutet also, dass die Fläche unterhalb des Temperaturverlaufs völlig unabhängig von internen thermischen Relaxationsprozessen ist und stets durch das Produkt aus der vom Heizer abgegebenen Wärmemenge und der Kopplung  $G_{10}$  bestimmt ist. Im Idealfall einer instantanen Thermalisierung von Probe und Plattform und verschwindender Relaxationszeit  $\tau_{12} = 0$  stimmt der Temperaturverlauf der beiden überein. Dann ist  $dT_1 = dT_2$ , und mit Hilfe von Gleichung (4.13), sowie der Annahme, dass die Heizleistung nach dem Heizpuls  $P = 0$  ist, gilt:

$$T(t) - T_0 \propto \exp(-(t - \Delta t)/\tau) \quad , \quad \text{mit } \tau = \frac{G_{10}}{C_1 + C_2}. \quad (4.17)$$

Aus der mit (4.16) bestimmten Wärmeleitung  $G_{10}$  und der gemessenen Relaxationszeit kann über (4.17) die Summe  $C_1 + C_2$  der Wärmekapazitäten von Probe und Plattform (Addenda) bestimmt werden. Falls die Wärmekapazität der Plattform vergleichbar mit der der Probe ist, muss diese in einer Leermessung bestimmt und vom hier ermittelten Wert abgezogen werden.

Um den Temperaturverlauf  $T_1(t)$  in der Probe zu bestimmen, können die beiden Gleichungen (4.10) und (4.11) zu einer Differentialgleichung 2. Ordnung zusammengefasst werden, welche unabhängig von der Addenda-Temperatur  $T_1$  ist

$$\frac{C_2 C_1}{G_{10} G_{21}} \frac{d^2 T_1}{dt^2} + \frac{C_2 + C_1}{G_{10}} \frac{C_2}{G_{21}} \frac{dT_1}{dt} + T - T_0 = 0 \quad (4.18)$$

Die Lösung für Gleichung (4.10) und (4.11) bzw. (4.18) ist die Summe aus zwei Exponentialfunktionen, wobei  $\Delta T$  wieder hinreichend klein gewählt wurde. Die zeitabhängige Relaxationskurve  $T_1(t)$  lässt sich also darstellen durch

$$T_1(t) = \Delta T_1 e^{-t/\tau_1} + \Delta T_2 e^{-t/\tau_2} \quad (4.19)$$

mit den Temperaturdifferenzen zwischen Probe und Plattform bzw. Plattform und Bad,  $\Delta T_1$  bzw.  $\Delta T_2$ . Die Zeitkonstanten  $\tau_1$  und  $\tau_2$  beschreiben die entsprechenden Relaxationszeiten. Die Tatsache des Auftretens einer zweiten Zeitkonstante  $\tau_2$  wird gelegentlich auch als  $\tau_2$ -Effekt bezeichnet [She85]. Um nun die Wärmekapazität der Probe zu ermitteln, werden zusätzlich noch die Werte für die Addendawärmekapazität  $C_1$  und des thermischen Leitwertes  $G_{10}$  zwischen Probenplattform und Wärmebad benötigt, welche sich jedoch mittels Eichmessungen bestimmen lassen. Dann ist

$$C_2 = G_{10} \frac{\Delta T_1 \tau_1 + \Delta T_2 \tau_2}{\Delta T_1 + \Delta T_2} - C_1. \quad (4.20)$$

Damit der externe Relaxationsprozess nicht zu lange dauert, wird die thermische Ankopplung an das Bad etwas besser gewählt als in der quasi-adiabatischen Methode. Die kürzeren

Relaxationszeiten erfordern allerdings auch eine schnellere Ausleseelektronik. Problematisch auf die Analyse der Relaxationskurven wirken sich lange interne Relaxationszeiten aus. Wird die Zeit für den Wärmeabfluss zum Bad zu kurz gewählt, können zwei prinzipielle Probleme auftreten: Sind die intrinsischen Relaxationszeiten länger als die Zeitkonstante der thermischen Ankopplung, ergibt sich daraus ein nicht exponentieller Zeitverlauf. Um die spezifische Wärme aus dem Experiment bestimmen zu können, muss eine geeignete Verteilung der Relaxationszeiten angenommen werden. Falls die Wärmediffusion innerhalb der Probe länger dauert als die Zeitkonstante der thermischen Ankopplung an das Bad, beobachtet man ebenfalls ein nicht exponentielles Verhalten. Um die Messungen analysieren zu können, muss die Diffusionsgleichung für die gegebene Probengeometrie gelöst werden. Wie im weiteren Verlauf der Arbeit noch ersichtlich wird, müssen beide Probleme bei den hier vorgestellten Messungen berücksichtigt werden.

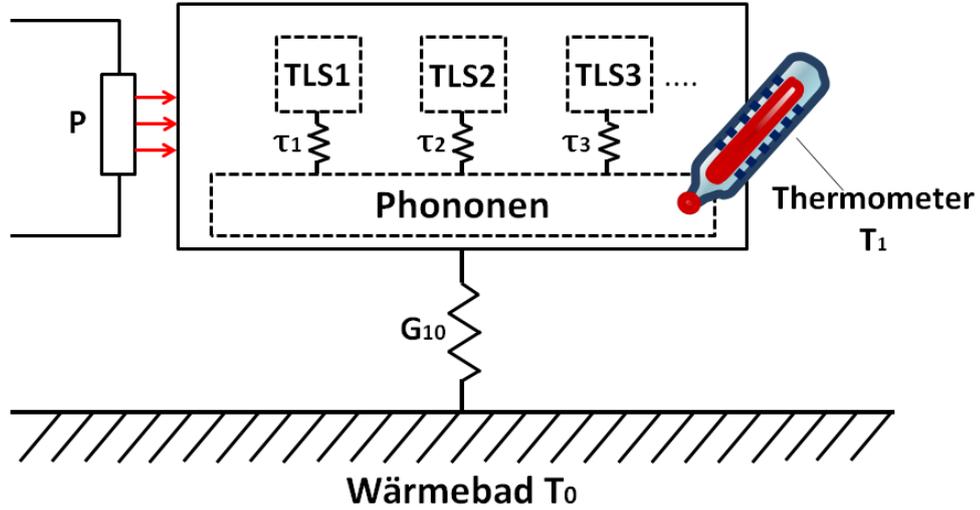
#### 4.1.2 Spezielle Aspekte der Wärmekapazitätsmessung an Gläsern bei tiefen Temperaturen

Bei komplexen Systemen, zu denen die Gläser gezählt werden, tritt die Problematik einer messzeitabhängigen spezifischen Wärme auf [Bla78, Lop82, Yor85]. Als thermodynamische Zustandsgröße ist  $C$  explizit nicht zeitabhängig, sodass die gegenteilige Beobachtung als Hinweis darauf zu verstehen ist, dass die Zahl der Variablen zur Beschreibung des Glaszustandes nicht ausreichend ist. Neben dem System der Phononen existieren noch weitere Subsysteme, wie zum Beispiel das der Tunnelsysteme, die in den Überlegungen zur Wärmediffusion im Material mit berücksichtigt werden müssen [Str94]. Während in einem einfachen System, beispielsweise einem Kristall, unter Annahme einer homogenen Dichteverteilung der inneren Energie  $u$  die Temperaturentwicklung mit der Zeit durch einen exponentiellen Verlauf beschreibbar ist [Las75, Cah89], muss bei amorphen Festkörpern zusätzlich zur zeitlich veränderlichen inneren Energie der Phononen auch die der Zwei-Niveau-Systeme berücksichtigt werden, welche eine breite Verteilung von Relaxationszeiten besitzen. Eine ausführlichere Behandlung des Problems findet sich in [Str97, Sie01] diskutiert und soll hier nur skizziert werden. In Abb. 4.4 ist diese Vorstellung schematisch dargestellt.

In dem Modell wurde unter der Annahme einer idealen Kopplung und einer vernachlässigbaren Addenda-Wärmekapazität auf das Einzeichnen der Probenplattform verzichtet, sodass im Folgenden  $T_1$  für die Temperatur der Probe bzw. des Phononensystems steht. Mit TLS1, TLS2, TLS3,... werden die Tunnelsysteme bezeichnet, die über verschiedene Zeiten  $\tau_{1,2,3,\dots}$  die Wärme an das System der Phononen abgeben. Für einen homogenen Prozess ergibt sich aus dem 1. Hauptsatz der Thermodynamik

$$V \left( \frac{du_{\text{Phon}}}{dt} + \frac{du_{\text{TLS}}}{dt} \right) = P - G_{10}(T_1 - T_0), \quad (4.21)$$

wobei  $V$  das Volumen der Probe und  $du_{\text{Phon}}/dt$  bzw.  $du_{\text{TLS}}/dt$  die zeitlich veränderliche



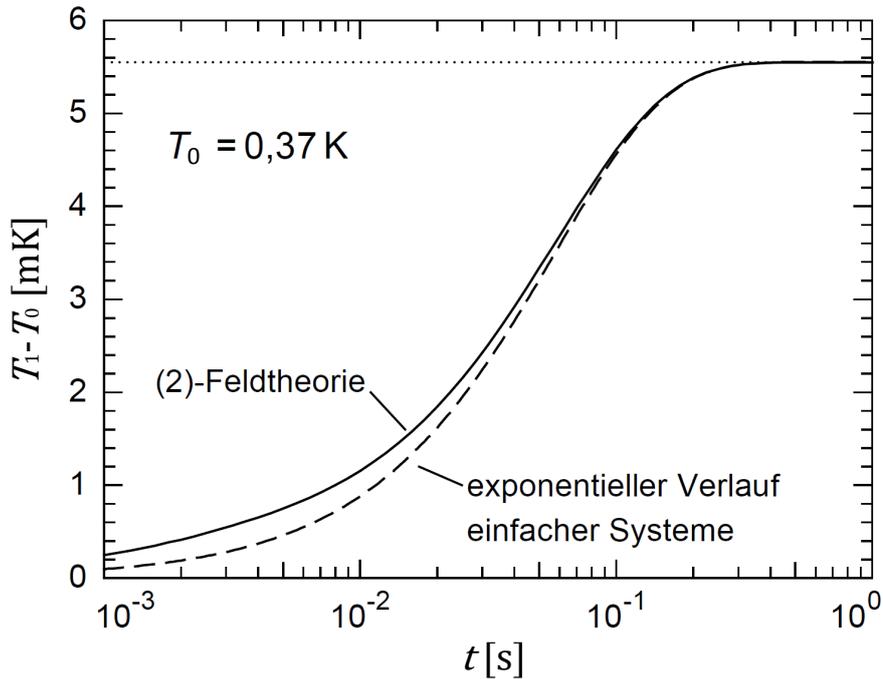
**Abbildung 4.4:** Wärmeflussmodell in einem beispielhaften Aufbau zur Messung der Wärmekapazität eines Glases bei tiefen Temperaturen. Über die thermischen Ankopplungen  $G_{21}$  bzw.  $G_{10}$  fließen die Wärmeströme  $-\dot{Q}_{21}$  bzw.  $\dot{Q}_{10}$  zur Probenplattform bzw. zum Wärmebad.

Energiedichte der Phononen bzw. der Tunnelsysteme bezeichnen. Die Größe  $P$  steht für die Wärmezufuhr zur Probe und  $G$  für den Leitwert der thermischen Ankopplung zwischen der Probe mit der Temperatur  $T_1$  und dem Bad mit der Temperatur  $T_0$ . Zur Beschreibung von Wärmetransportprozessen in Gläsern bei  $T \leq 1$  K entwickelte Peter Strehlow in seiner Habilitationsarbeit [Str97] eine lineare thermodynamische Feldtheorie, mittels derer sich im homogenen Fall eine Differentialgleichung 2. Ordnung für das System aufstellen lässt:

$$\Delta\ddot{T} + \left( \frac{G_{10}}{C_{\text{Phon}}} + a_{\text{TLS}} \left( 1 + \frac{C_{\text{TLS}}}{C_{\text{Phon}}} \right) \right) \Delta\dot{T} + \frac{a_{\text{TLS}} G_{10}}{C_{\text{Phon}}} \Delta T = \frac{a_{\text{TLS}} P}{C_{\text{Phon}}}. \quad (4.22)$$

Die Größe  $\Delta T$  steht hier für die Temperaturdifferenz  $\Delta T(t) = T_1(t) - T_0$  zwischen Proben- und Badtemperatur, die Wärmekapazität der Phononen bzw. der Tunnelsysteme wird mit  $C_{\text{Phon}}$  bzw.  $C_{\text{TLS}}$  bezeichnet. Aus der zeitlichen Änderung der Energiedichte der Tunnelsysteme kann mit Hilfe der Methode der *Entropiemaximierung* die Relaxationsrate der Tunnelsysteme berechnet werden [Str97]. Sie ist hier mit  $a_{\text{TLS}}$  bezeichnet. Die Lösung der Differentialgleichung führt auf das Temperatur-Zeit-Profil:

$$\Delta T(t) = \frac{P}{G_{10}} (1 - e^{-\lambda_2 t}) + \frac{P}{G(\lambda_2 - \lambda_1)} \left( \frac{G}{C_{\text{Phon}}} - \lambda_2 \right) (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}). \quad (4.23)$$



**Abbildung 4.5:** Berechneter Temperaturverlauf nach dem Einschalten der Heizleistung  $P$  in einer Wärmekapazitätsmessung bei  $T = 0,37$  K unter Einbeziehung der Phononen und Tunnelsysteme am Beispiel von BK7. Die gestrichelte Linie zeigt den exponentiellen Verlauf eines intrinsisch schnell und homogen relaxierenden Systems gegenüber dem von Gläsern gleicher Wärmekapazität unter Berücksichtigung der breiten Verteilung der Relaxationszeiten der Tunnelsysteme (entnommen aus [Sie01]).

Die Raten  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$  sind gegeben durch:

$$\lambda_{1,2} = +\frac{1}{2} \left( \frac{G_{10}}{C_{\text{Phon}}} + a_{\text{TLS}} \left( 1 + \frac{C_{\text{TLS}}}{C_{\text{Phon}}} \right) \right) \mp \sqrt{\frac{1}{4} \left( \frac{G_{10}}{C_{\text{Phon}}} + a_{\text{TLS}} \left( 1 + \frac{C_{\text{TLS}}}{C_{\text{Phon}}} \right) \right)^2 - \frac{a_{\text{TLS}} G_{10}}{C_{\text{Phon}}}}$$

In Abb. 4.5 ist der Verlauf der Proben­temperatur in einem Wärmepulsexperiment für ein intrinsisch instantan thermalisierendes System dem eines Glases gleicher Gesamtwärmekapazität bei einer Temperatur von 0,37 K gegenübergestellt.

Im Bereich kurzer Zeiten unterhalb 0,1 s zeigt sich, dass der exponentielle Kurvenverlauf (gestrichelte Linie) des homogenen, schnell relaxierenden Systems deutlich unterhalb dem durch die thermodynamische Feldtheorie beschriebenen Glas (durchgezogene Linie) liegt. Die eingebrachte Wärme thermalisiert zunächst im System der Phononen, was sich in einem starken Anstieg der Temperatur zeigt. Erst verzögert fließt die Wärme sodann in die Zwei-Niveau-Systeme, der Temperaturverlauf flacht ab, bis beide Systeme im thermischen Gleichgewicht stehen. Dann können beide spezifische Wärmen als Wärmekapazität des Gesamtsystems aufgefasst werden. Der weitere Temperatur-Zeit-Verlauf zeigt dann expo-

nentiellen Charakter.

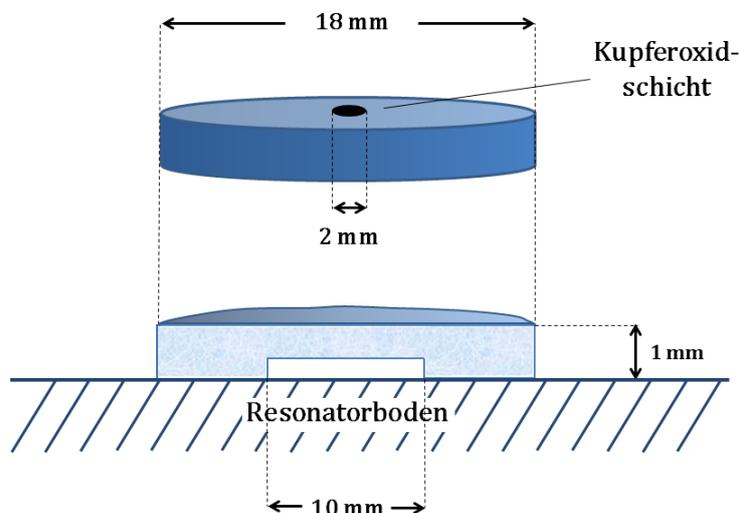
Außer den Tunnelsystemen existieren noch weitere Subsysteme in Gläsern, die bei der Wärmediffusion und für die zeitliche Temperaturentwicklung in der Probe eine Rolle spielen. Gerade bei Messungen in elektromagnetischen Feldern müssen nicht verschwindende Kernmomente im Material mit berücksichtigt werden. Ferner liefern paramagnetische Verunreinigungen, die in der Elementzusammensetzung von BK7 durchaus auf dem ppm-Niveau vorkommen, eine zusätzliche Relaxationszeit. In ihrer Veröffentlichung zeigen R. A. Fisher *et al.* in Messungen an dem Borosilikatglas *Pyrex*, dass aufgrund von beinhaltenden Eisenionen ein Zusatzbeitrag zur spezifischen Wärme entsteht [Fis68]. Desweiteren weisen sie nach, dass unterhalb einer Temperatur von 1 K und bei sehr hohen Feldern (bis zu 9 T) der Beitrag der Kernmomente zur Wärmekapazität dominiert. Da in der vorliegenden Arbeit die Messungen weder in hohen magnetischen Feldern noch bei Temperaturen unterhalb 1 mK durchgeführt wurden, bei denen die Berücksichtigung von Kernmomenten relevant wird, wurden diese Beiträge nicht in der Datenauswertung mit einbezogen. Ebenso wurde die Relaxation über Tunnelsysteme vernachlässigt und angenommen, dass die Wärmediffusion in der Probe primär über Phononen stattfindet. Die Auswertung der Temperatur-Zeit-Profile unter dieser Annahme ist damit thermodynamisch nicht konsequent, jedoch wurden die entsprechenden homogenen Lösungen der Feldtheorie für das hier diskutierte Experiment noch nicht entwickelt. Es wäre jedoch sehr interessant und auch vielversprechend, diese feldtheoretische Analyse der Daten für zukünftige Messungen zu etablieren.

## 4.2 Experimentelle Realisierung einer berührungsfreien Messung

Die Gestaltung der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten komplett berührungsfreien kalorimetrischen Messung basiert auf der Idee, intrinsische Eigenschaften der untersuchten Glasprobe für die Temperatureauslese auszunutzen. Während bei dem optischen Heizverfahren zunächst das System der Phononen geheizt wird, spielen die Eigenschaften resonant angeregter und ausgelesener Tunnelsysteme bei der Thermometrie die wesentliche Rolle. Doch bevor diese Methode näher erläutert wird, soll zunächst einmal die Probe bezüglich Material und gewählter Geometrie vorgestellt werden. Sie befindet sich im Inneren eines Mikrowellenresonators, dessen Querschnitt in Abb. 3.7 gezeigt ist. Dieser ist auf der Experimentierplattform eines  $^3\text{He}/^4\text{He}$ - Verdünnungskryostaten montiert.

### 4.2.1 Die Probe

Bei der untersuchten Probe handelt es sich um das optische Glas BK7, einem Borosilikatglas der Firma Schott, welches zur Gruppe der Bor-Krongläser gehört. Aufgrund seiner besonders hohen Blasenreinheit, findet es Verwendung in der Herstellung hochwertiger optischer Komponenten, wie etwa Präzisionslinsen oder Spiegel für Laser. Neben Dibortrioxid ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) mit einem auf die Masse bezogenen Anteil von etwa 10 % ist die Haupt-



**Abbildung 4.6:** Schemazeichnung der Probengeometrie in der Draufsicht und im Querschnitt.

komponente  $\text{SiO}_2$  mit ca. 70 %. Weitere Bestandteile sind Zinkoxide, Phosphorpentoxide, Bariumoxide und Fluor. In Tabelle 4.1 sind einige Angaben mechanischer und thermischer Eigenschaften aufgelistet, entnommen aus dem Datenblatt des Glasherstellers Schott AG. BK7 zeichnet sich des weiteren durch seine Temperaturbeständigkeit aus, was auf den geringen thermischen Ausdehnungskoeffizienten zurückzuführen ist.

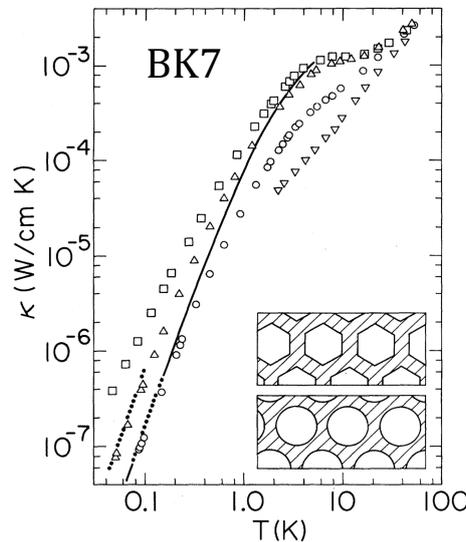
Dichte $\rho$ [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]	2,51
Poissonzahl	0,206
Thermischer Ausdehnungskoeffizient $\alpha_{240\text{K}/340\text{K}}$ $10^{-6}\text{K}^{-1}$	7,1
Thermischer Ausdehnungskoeffizient $\alpha_{290\text{K}/570\text{K}}$ $10^{-6}\text{K}^{-1}$	8,3
Glasübergangstemperatur $T_G$ [K]	830
Spezifische Wärme $C_p$ [ $\text{J}/\text{g} \cdot \text{K}$ ] @ $T=300\text{K}$	0,858
Wärmeleitung $\lambda$ [ $\text{W}/\text{m} \cdot \text{K}$ ] @ $T=300\text{K}$	1,114

**Tabelle 4.1:** Tabelle mit einigen Spezifikationen zu dem Bor-Kronglas BK7

Für die durchgeführten Experimente wurde eine scheibenförmige Probe von 1 mm Dicke und 18 mm Durchmesser angefertigt. Aus der Unterseite wurden kreisförmig einige Zehntel Millimeter des Glases abgetragen, sodass die untersuchte Probe mit einem 4 mm breiten Ring auf dem Resonatorboden aufliegen kann (Abb. 4.6).

Die Geometrie wurde bewusst so gewählt, da sie zum Einen eine wohldefinierte Kontaktfläche zwischen Probe und Bad (Resonatorboden) gewährt, zum anderen ein kreisscheibenförmiges Teilvolumen der Probe definiert - die eigentliche Probe - das nur entlang des Umfangs Kontakt zum Bad hat. Die Kopplung erfolgte über eine dünne Schicht Vakuum-

fett, die auf den Ring für einen besseren Wärmeabfluss zum Bad aufgetragen wurde. Im Zentrum wurde eine dünne Schicht aus schwarzem Kupferoxid mit einer Fläche von ca.  $3 \text{ mm}^2$  aufgedampft, die zur Absorption der mit dem Licht einer roten Leuchtdiode erzeugten Heizpulse dient. Neben der Tatsache, dass sich in dem Mehrkomponentenglas relativ große Echosignale erzeugen lassen, die selbst bis ca.  $90 \text{ mK}$  noch gut messbar sind, bietet BK7 den Vorteil, dass es bezüglich seiner thermischen Eigenschaften im Temperaturregime unterhalb  $1 \text{ K}$  in der Vergangenheit bereits mehrfach untersucht wurde. So führten beispielsweise M. P. Zaitlin und A. C. Anderson im Jahr 1975 Wärmeleitfähigkeitsmessungen, u.a. an Bor-Kronglas im Temperaturbereich zwischen  $40 \text{ mK}$  und  $60 \text{ K}$  durch [Zai75]. Mit ihrer Arbeit zeigten sie, dass der Wärmetransport in Gläsern unterhalb des Plateaus, im Bereich tiefer Temperaturen, hauptsächlich auf langwellige Phononen zurückzuführen ist und untersuchten insbesondere den Einfluss von wohldefinierten Arrays von Löchern in der Probe (Abb. 4.7).

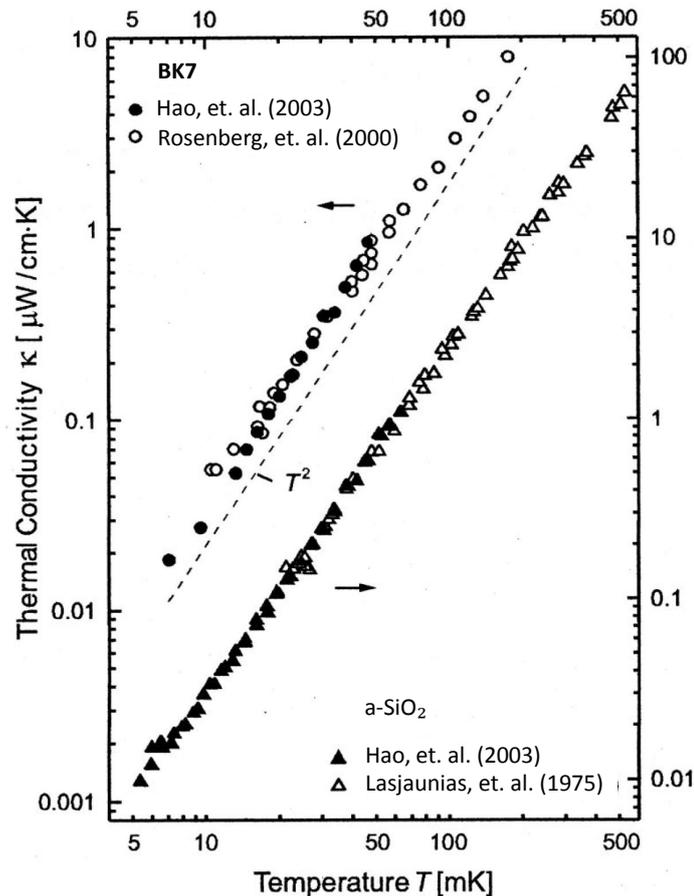


Probe	Loch-Ø $d$ [ $10^{-4} \text{ cm}$ ]	Lochdichte $n$ [ $10^6 / \text{cm}^2$ ]	Porosität $\nu$	Mittlere Freie Weglänge $l$ [ $10^{-4} \text{ cm}$ ]
□	0	0	0	...
△	21.9	0.157	0.590	21.8
○	5.35	2.71	0.609	5.18
▽	2.11	16.2	0.565	2.20

**Abbildung 4.7:** Gemessene Wärmeleitfähigkeit von BK7 aus [Zai75]. Die Proben wurden mit wohldefinierten Löchern verschiedener Größe versehen, um zusätzliche Streuzentren für die Phononen zu schaffen (s. Tabelle). Für die Probe mit Lochdurchmesser  $5,35 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$  wurde zum Vergleich die „dominante Phononnäherung“ eingezeichnet (Linie).

Ohne Löcher finden sie eine Proportionalität der spezifischen Wärmeleitfähigkeit zu  $T^2$ , wie nach dem Tunnelmodell erwartet. Wird die freie Weglänge durch Löcher in der Probe stark eingeschränkt, ergibt sich eine Temperaturabhängigkeit proportional zu  $T^3$ , die für

die temperaturunabhängige Streuung an Oberflächen vorausgesagt wird. Nachdem kurze Zeit später Daten der Wärmeleitung und der spezifischen Wärme bis 25 mK von J. C. Lasjaunias *et al.* veröffentlicht wurden [Las78], zeigten Rosenberg *et al.* 2000, dass die Wärmeleitfähigkeit von BK7 bis 10 mK nahezu quadratisch mit der Temperatur variiert und damit den Voraussagen des Standard-Tunnelmodells in guter Näherung folgt [Ros00].



**Abbildung 4.8:** Wärmeleitfähigkeitsdaten von BK7 und  $a\text{-SiO}_2$  von J. C. Lasjaunias *et al.*, D. Rosenberg *et al.* und H.-Y. Hao *et al.* aus [Hao04]. Die gestrichelte  $T^2$ -Linie wurde zum Vergleich eingezeichnet und repräsentiert die Voraussage des Standard-Tunnelmodells.

In ihren Messungen nutzten sie, ähnlich wie in der vorliegenden Arbeit, eine intrinsische Materialeigenschaft der Probe für die Thermometrie, wobei in diesem Fall die dielektrische Antwort des Glases bei einer Frequenz von 1 kHz als Thermometer diente. Im Jahr 2004 untersuchten dann H.-Y. Hao *et al.* die Wärmeleitfähigkeit der Gläser BK7,  $a\text{-SiO}_2$  [Hao04] mit einer vollständig berührungsfreien Messmethode. Sie bestätigten die annähernd quadratische Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitung bis zu einer Temperatur von 5,3 mK. Abb. 4.8 zeigt die Messungen zusammen mit den Daten von Rosenberg und Lasjaunias.

Die in der Arbeit von Hao *et al.* eingesetzten Thermometer basieren auf der temperaturabhängigen Magnetisierung der paramagnetischen Legierung Au:Er. Mit Hilfe von DC-

SQUIDS wurde die Änderung der Magnetisierung dieser Thermometer ausgelesen und gab so Aufschluss über den Temperaturgradienten in der Probe bei gegebenem Wärmefluss. Die Heizung erfolgte optisch mittels einer roten Leuchtdiode, deren Licht als Wärmezufuhr genutzt und über eine Glasfaser der Probe zugeführt wurde. Die angewandte Heiztechnik diente auch als Vorbild für das im Rahmen dieser Arbeit aufgebaute Experiment und wird im folgenden Abschnitt näher erläutert.

#### 4.2.2 Optische Heizmethode

Um das Zentrum der Probe zu heizen, wurde ein optisches Verfahren angewendet, bei dem Lichtpulse einer roten Leuchtdiode für die Wärmezufuhr genutzt wurden. Das nahezu monochromatische rote Licht der Leuchtdiode liegt im Wellenlängenbereich um 650 nm und wurde mittels einer ca. 1 m langen Monomode-Glasfaser auf das Experiment übertragen (Abb. 3.7). Aufgrund der Tatsache, dass der lichtführende Kern des Wellenleiters so klein gewählt ist, dass sich nur die Grundmode ausbilden kann, wird Modendispersion auf dem langen Signalübertragungsweg zwischen 1K-Topf, dem Ort der Lichteinkopplung in die Faser, und dem Resonatorinneren vermieden. Durch einen konzentrischen Schichtaufbau mit einem radial nach außen abnehmenden Brechungsindex ist die Übertragung nahezu verlustfrei. Jedoch können speziell bei der Übertragung von Signalen aus den Grenzbereichen des Spektrums Intensitätsverluste auftreten, beispielsweise durch Materialresonanzen bei besonders langen Infrarotwellen oder auch durch UV-Absorption, welche auf elektronischen Übergängen der komplexen Bandstruktur des Glases basieren. Beides ist jedoch durch die im Messaufbau genutzte Leuchtdiode, welche im sichtbaren Bereich emittiert, nicht gegeben. Hier beruhen Leistungsverluste hauptsächlich auf intrinsischen Materialeigenschaften, auf Verunreinigungen und entstehen vorwiegend und gewollt bei der Einkopplung des Lichtes in die Faser, um Heizleistungen im Bereich von wenigen pW zuverlässig erzeugen zu können. Das Einkoppelende befindet sich am 1K-Topf, konzentrisch unterhalb der Leuchtdiode befestigt. Dazu wurden Faser und Leuchtdiode zentriert in je eine leere Hülse eines SMA-Steckers eingesetzt und mit einem Verbindungsglied verschraubt. Die Glasfaser wurde über eine Bohrung durch den Stempel des Mikrowellenresonators geführt, wo sie zentral und wenige Millimeter über der Glasprobe endet. Mit 80  $\mu$ s langen Lichtpulsen definierter Repetitionsfrequenz wird die Probe geheizt. Das hohe Absorptionsvermögen der schwarzen Kupferoxidschicht, die sich kreisförmig mit einem Durchmesser von 2 mm im Zentrum der Probenoberfläche befindet, stellt sicher, dass der durch das Licht erzeugte Wärmeeintrag auf einen Bereich mit ähnlichem Durchmesser im Zentrum der Probe beschränkt ist. Die Probe wird somit ohne elektrische Zuleitungen zur Probe geheizt. Vergleicht man die Heizleistung der Leuchtdiode am Ort des Einkoppelns in die Glasfaser mit der tatsächlich ankommenden Heizleistung in der Probe, ergibt sich ein Verhältnis von  $I_0/I_P = 10^8$ . Über

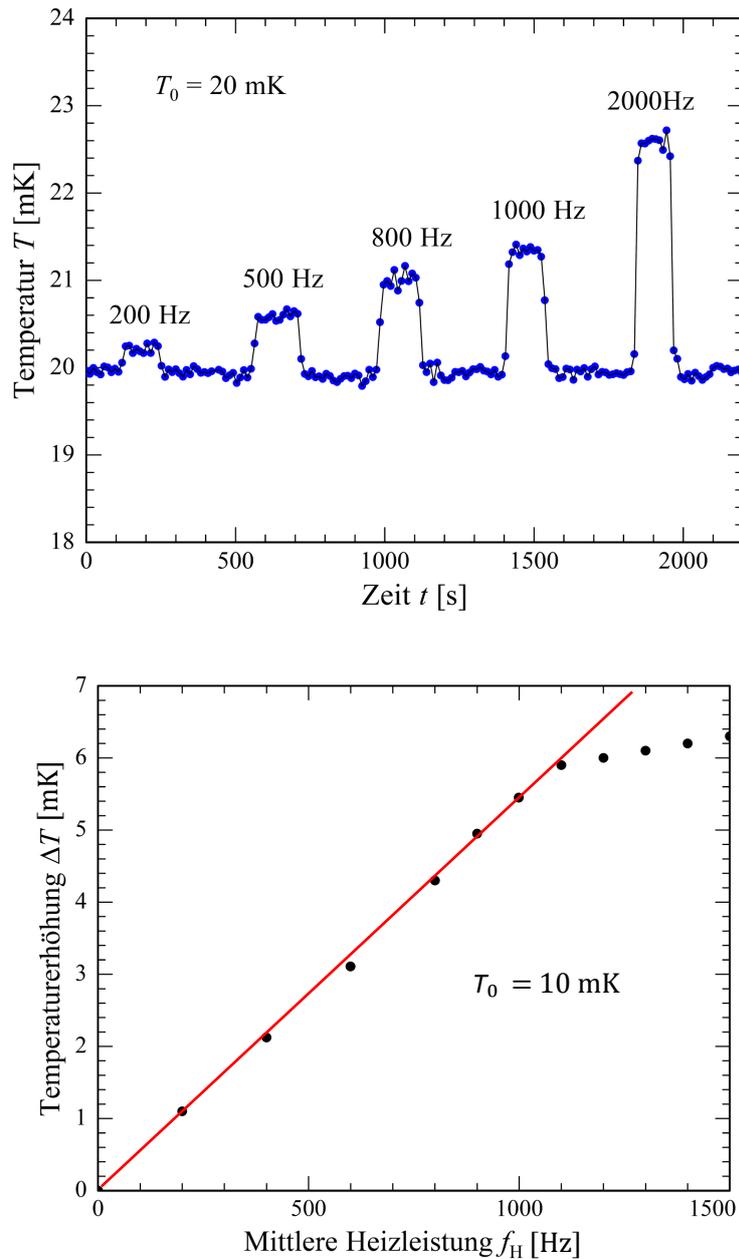
$$C = G\tau \quad , \quad \text{mit } G = \frac{P}{\Delta T} \quad (4.24)$$

lässt sich eine Abschätzung für die Leistung machen, die in der Probe zu einer entsprechenden Temperaturerhöhung  $\Delta T$  führt. Dabei werden aus den durchgeführten Messungen gewonnene Werte für die Relaxationszeit  $\tau$  und für die durch das Heizen erzeugte Temperaturdifferenz  $\Delta T = T_1 - T_0$  eingesetzt. Der Wert der Wärmekapazität  $C$  ist ein Tabellenwert eines mit BK7 vergleichbaren Glases (beispielsweise von Borosilikatglas aus [Ste76]), gemessen bei einer Temperatur von 80 mK.

Daraus ergibt sich in der verwendeten Glasprobe eine ankommende Leistung von etwa  $10^{-11}$  W. Aus dem gemessenen Strom der Leuchtdiode bei 1,2 K und einer angelegten Spannung von etwa 4 V berechnet sich eine Leistung von ungefähr 4 mW, was auf einen Verlustfaktor von  $10^{-8}$  führt. Mit der Wellenlänge des Lichts der roten Leuchtdiode von etwa 650 nm lässt sich die Anzahl der Photonen abschätzen, die pro Sekunde in der Probe absorbiert werden und zur gewünschten Temperaturerhöhung führen. Man findet das Resultat von  $10^8$  Photonen/s.

Die Temperaturerhöhung im Glas führt zu einem Einbruch der Echoamplitude. Entsprechend erholt sich das Signal nach dem Ausschalten der Leuchtdiode. Beide Phasen sind in Abb. 4.9 (oben) für verschiedene Heizleistungen zu sehen.

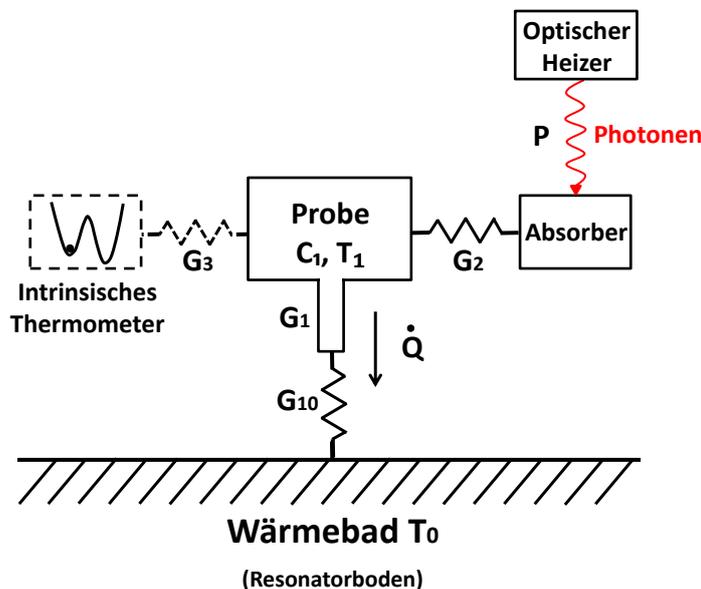
Der Vorgang wurde bei einer festen Mischkammertemperatur für verschiedene Heizleistungen, d.h. Heizpulsrepetitionsraten  $f_H$ , viele Male wiederholt, wobei mit einer Repetitionsrate von 20 Hz Zwei-Puls-Polarisationsechos gemessen wurden. Die Heizleistung wurde über die Repetitionsrate der Lichtpulse mit Hilfe eines Messprogramms (Labview) definiert. Abb. 4.9 (oben) zeigt die gemessenen Echoamplituden bei einer Badtemperatur von 20 mK als Funktion der Zeit, während die Probe fünf Mal mit der LED für eine Zeit von 3 min und anwachsender Heizleistung geheizt wurde. Abb. 4.9 (unten) zeigt die aus einer entsprechenden aber längeren Messung extrahierten Temperaturerhöhungen  $\Delta T$  im Zentrum der Probe nach langem Heizen als Funktion von der mittleren Heizleistung, d.h. Repetitionsrate  $f_H$  der Lichtpulse. Für die Umrechnung der Echoamplitude  $A$  in eine Temperatur  $T$  wurde hier, wie auch in noch folgenden Messungen, die entsprechende Kalibrationskurve  $A(T)$  verwendet, die vor der jeweiligen Messung bei Leuchtdioden-Heizleistung  $P = 0$  und im thermischen Gleichgewicht von Probe und Bad aufgezeichnet wurde. Die in Abb. 4.9 (unten) gezeigten Temperaturdifferenzen nehmen mit steigender Heizleistung (Repetitionsrate) der Leuchtdiode wie erwartet zunächst linear zu, folgen diesem linearen Verhalten bei Repetitionsraten  $f_H$  über etwa 1100 Hz nicht mehr und scheinen bei  $f_H > 1500$  Hz zu sättigen. Grund für dieses nichtlineare Verhalten bei sehr großen Heizleistungen ist, dass die Temperaturen in der Probe und somit deren Wärmeleitfähigkeit proportional zu  $T^2$  anwächst und die experimentelle Situation nicht mehr durch  $\Delta T = P/G$  angenähert werden kann. Um nichtlineare Heizeffekte durch zu große Wärmezufuhr zu vermeiden, wurde eine Leistungsanpassung der LED für jede Temperaturstufe derart vorgenommen, dass durch den Wärmefluss nur ein maximaler Temperaturanstieg von 10 % erzeugt wird.



**Abbildung 4.9:** Gemessene Echoamplitude bei einer Badtemperatur von  $T_0 = 20$  mK als Funktion der Zeit während die Probe fünf Mal für eine Periode von etwa 3 min mit unterschiedlicher Heizleistung (Repetitionrate  $f_H$ ) geheizt wurde (oben). Die untere Abbildung zeigt die aus einer entsprechenden Messung bestimmten Temperaturerhöhungen  $\Delta T$  der Probe.

### 4.2.3 Experimenteller Aufbau und Wärmeflussmodell

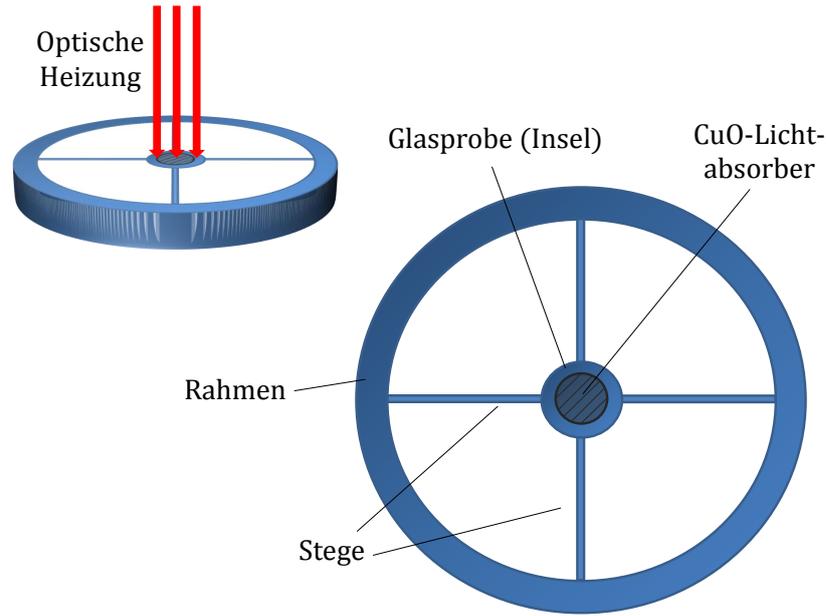
Abb. 4.10 zeigt ein etwas vereinfachtes thermisches Modell des im Rahmen dieser Arbeit aufgebauten Experiments zur Messung der Wärmekapazität von Glasproben bei tiefen Temperaturen. Mischkammer, Experimentierplattform und  $\lambda/4$ -Resonator sind thermisch



**Abbildung 4.10:** Thermisches Modell zur Beschreibung der grundlegenden Idee zu der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Methode zur Messung der Wärmekapazität von Glasproben bei tiefen Temperaturen.

gut miteinander kontaktiert, sodass im Bild des Wärmeflussmodells von verschwindenden Kopplungskonstanten zwischen diesen Bauteilen ausgegangen wird. Es gilt daher die Annahme  $T_{\text{Mischkammer}} = T_{\text{Plattform}} = T_{\text{Resonatorboden}} = T_{\text{Bad}} = T_0$ . Prinzipiell besteht die Anforderung, den experimentellen Aufbau derart zu gestalten, dass der Wärmeabfluss zum Bad sehr viel langsamer stattfindet als die Wärmediffusion innerhalb der Probe. Für die Gültigkeit dieses Modells wird daher ferner angenommen, dass die thermische Leitfähigkeit  $G_{10}$  zwischen Probe und Bad sehr viel schwächer als alle anderen Leitfähigkeiten ist und insbesondere alle intrinsischen Relaxationszeiten  $\tau_{\text{int}}$  kürzer als die Relaxationszeit  $\tau$  der Thermalisierung mit dem Bad ist. Wie in Kapitel 4.1.1 beschrieben, folgt daraus eine homogene Temperaturverteilung innerhalb der Probe, interne Relaxationsprozesse erfolgen „instantan“, und das Abklingverhalten der Proben temperatur folgt gemäß (4.6) einem exponentiellen Verlauf proportional zu  $e^{-(t-t')/\tau}$  mit  $\tau = C/G_{10}$ . Abb. 4.11 zeigt schematisch eine mögliche Realisierung, bei der Verjüngungen der Probe selbst den dominanten Wärmewiderstand zwischen der Probe und dem Wärmebad bilden.

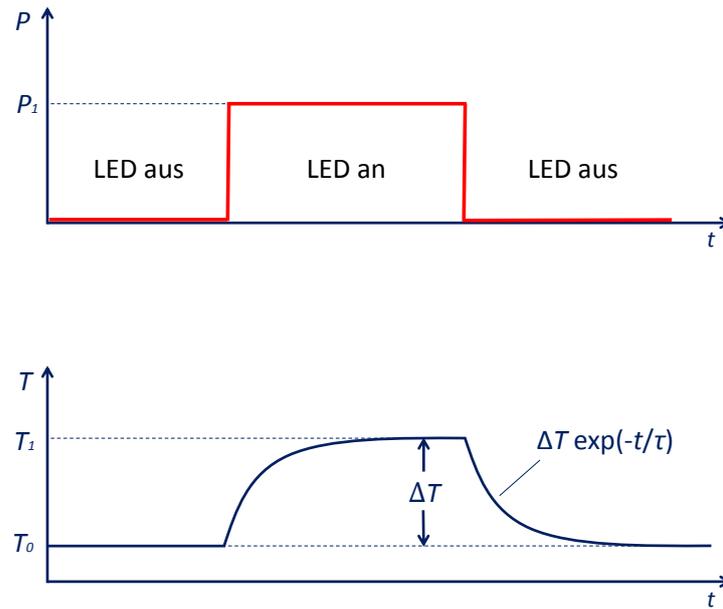
Aus einer massiven Kreisscheibe des Probenmaterials werden durch Ultraschallbohrung oder mittels Laserschneider vier Segmente entfernt, sodass im Zentrum eine scheibenförmige Insel, die eigentliche Probe, entsteht, die über vier Stege mit einem ringförmigen Rahmen verbunden ist. Die Unterseite des Rings ist über eine dünne Schicht Vakuumfett mit dem Boden des Mikrowellenresonators aus Kupfer verbunden, welches als Wärmebad dient. Die Stege machen je  $1/4$  der thermischen Leitfähigkeit  $G_1$  zwischen Probe und



**Abbildung 4.11:** Skizze der Probengeometrie entsprechend dem Wärmeflussmodell in Abb. 4.10. Die inselförmige Probe ist über vier Stege mit dem ringförmigen Rahmen verbunden. Insel, Stege und Rahmen sind aus demselben Material und hier blau gefärbt. Zentral auf der Insel ist dunkelgrau schraffiert der CuO-Lichtabsorber dargestellt.

Bad aus, solange der Kapitza-Widerstand zwischen Ring und Resonatorboden klein ist,  $G_{10} \gg G_1$ . Eine auf die Oberfläche der Insel aufgesputterte CuO-Schicht hat die Funktion, die Lichtpulse zu absorbieren, welche von einer Leuchtdiode über eine Glasfaser zur Probe gesendet werden. Da diese Absorberschicht großflächig thermischen Kontakt zur Insel besitzt, ist die Wärmeleitfähigkeit  $G_2$  zwischen beiden verhältnismäßig groß. Zusammen mit dem kleinen Volumen der 700 nm dicken Schicht und der entsprechend kleinen Wärmekapazität sind Relaxationszeiten weit unter 1 ms für die Relaxation von Absorber und Probe zu erwarten. Um die Probentemperatur  $T_1$ , d.h. die Temperatur der Insel, über die temperaturabhängige Amplitude von Zwei-Puls-Polarisationsechos berührungsfrei messen zu können, befindet sich die Insel am Ort größter elektrischer Wechselfelder eines Mikrowellenresonators, ohne die Teile des Resonators zu berühren. Das Subensemble der Tunnelsysteme, die zur Echoamplitude und somit zur Temperaturinformation beitragen, ist in Abb. 4.10 als separate Box skizziert. Die Relaxationszeit zwischen diesen Tunnelsystemen und den Phononen ist durch die sogenannte Energie-Relaxationszeit  $\tau_1^*$  gegeben, welche unabhängig in Echoexperimenten bestimmt werden kann und selbst bei einer Temperatur von 5 mK nur wenige Millisekunden beträgt. Für die Messung der Wärmekapazität wird der thermalisierten Probe bei einer konstanten Badtemperatur mit einer adäquaten Heizleistung, wie oben beschrieben, ein Wärmestrom  $P$  zugeführt bis:

$$\dot{Q} = \frac{\Delta T}{G_1} = P \quad (4.25)$$



**Abbildung 4.12:** Zeitlicher Verlauf der Heizleistung  $P$  in die Probe (**oben**) und damit einhergehende Temperatur in der Glasprobe (**unten**). Die Probe wird so lange geheizt bis eine Sättigung der Proben­temperatur erreicht wird. Dann wird die Leuchtdiode ausgeschaltet und die Temperaturrelaxation beobachtet, aus welcher sich eine typische Zeitkonstante  $\tau$  ergibt, mit der die Wärmekapazität berechnet werden kann.

und die Heizleistung mit der zum Bad abfließenden Wärme  $\dot{Q}$  im dynamischen Gleichgewicht steht. Aus der Heizleistung  $P$  und der gemessenen Temperaturdifferenz  $\Delta T = T_1 - T_0$  kann die Wärmeleitfähigkeit der Stege bestimmt werden. Anschließend wird die LED abgeschaltet und das Abklingverhalten der relaxierenden Proben­temperatur aufgezeichnet. Abb. 4.12 zeigt diesen exponentiellen Temperaturverlauf der Probe nach dem An- und Abschalten der LED.

Die Zeitkonstante  $\tau$  dieser Relaxation hängt von der Wärmeleitfähigkeit  $G_1$  ab. So lässt sich mit dem über (4.25) bestimmten  $G_1$  und der gemessenen Relaxationszeit  $\tau$  über die Beziehung:

$$C_1 = G_1 \tau \quad (4.26)$$

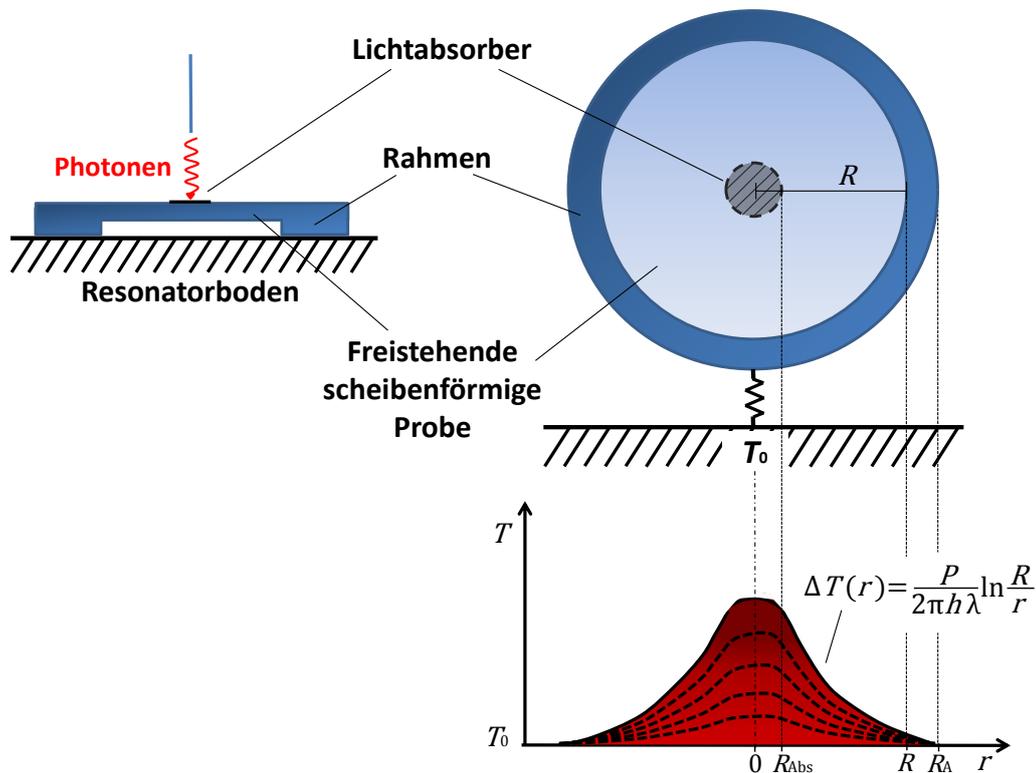
ein Wert für die Wärmekapazität  $C_1$  der Probe ermitteln.

Um auch empfindlich auf langsam relaxierende Freiheitsgrade in der Glasprobe zu sein, wären Relaxationszeiten von einigen 10 s bis Minuten erstrebenswert. Unter der Annahme einer spezifischen Wärmeleitfähigkeit von  $\lambda_{\text{BK7}} = 5 \cdot 10^{-8} \text{ W/cm}^{-1}\text{K}^{-1}$  bei  $T = 10 \text{ mK}$  und einer beispielhaften Steglänge  $L$  von 6 mm mit Querschnittsfläche  $A = 1 \text{ mm}^2$  berechnet

sich über die Beziehung:

$$G_1 = 4\lambda \frac{A}{L} \quad (4.27)$$

eine zu konstruierende Stegbreite von wenigen Mikrometern. In einem ersten Optimierungsschritt wurde daher zunächst eine einfacher herstellbare Variante der obigen Glasprobe gewählt, welche einen schnelleren Einstieg in erste Messungen ermöglichte. Abb. 4.13 zeigt die im Rahmen dieser Arbeit verwendete Probengeometrie, bei der auf das Freilegen der Stege verzichtet wurde.



**Abbildung 4.13:** Oben: Schematische Darstellung der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Probengeometrie von unten und im Querschnitt (**links**). Hier wurde auf das Freilegen der Stege verzichtet. Die massive kreisförmige Probe ist nur über eine ringförmige Fläche am Rand (dunkelblau) thermisch mit dem Resonatorboden (Bad) verbunden. Unten: In der Probe bildet sich durch Heizen ein radialer Temperaturgradient aus.

Die Probe hat die Form einer massiven Kreisscheibe mit Radius  $R_A$ , von deren Unterseite auf einer Kreisfläche mit Radius  $R < R_A$  Material abgetragen wurde, sodass die Glasprobe nur mit dem verbleibenden dickeren ringförmigen Rand über eine dünne Schicht Vakuumfett auf dem Boden des Mikrowellenresonators aufliegt, welcher als Wärmebad dient. Unter der Annahme, dass der thermische Kontakt dieses Rings zum Bad sehr gut ist, stellt der kreisförmige Bereich mit Radius  $R$  mit Dicke  $h$  die eigentliche Probe dar, die entlang ihres Umfangs stets die Randbedingung  $T(R) = T_0$  erfüllt. Als kontaktfreier Heizer,

d.h. als Absorber für Phononen einer Leuchtdiode, dient wieder eine kreisförmige dünne CuO-Schicht mit Radius  $R_{\text{Abs}}$  im Zentrum der Probenoberfläche. In Abwesenheit der Heizleistung, d.h. wenn die Leuchtdiode aus ist, und im thermischen Gleichgewicht stimmt die Temperatur im gesamten Probenvolumen mit der Badtemperatur überein,  $T = T_0$ . Wird mit der Leuchtdiode das Zentrum der Probe mit einer Leistung  $P$  geheizt, so wird ein radialer Temperaturgradient erzeugt. Die Wärmestromdichte  $\mathbf{j}$ , die sich im dynamischen Gleichgewicht in der Probe einstellt, steht mit der Temperatur in der Relation:

$$\nabla T = -\frac{1}{\lambda} \mathbf{j}. \quad (4.28)$$

Aufgrund der rotationssymmetrischen Geometrie der Glasscheibe vereinfacht sich dies zu

$$\begin{aligned} \frac{\partial T}{\partial r} &= -\frac{1}{\lambda} j_r, \text{ mit } j_r = \frac{P}{2\pi r h} \\ \Rightarrow \frac{\partial T}{\partial r} &= -\frac{P}{2\pi h \lambda} \frac{1}{r} \end{aligned} \quad (4.29)$$

Damit errechnet sich für die Temperaturdifferenz  $\Delta T = T(R_{\text{Abs}}) - T(R)$  zwischen Rand des Absorbers  $R_{\text{Abs}}$  mit  $T(R_{\text{Abs}})$  und dem Rand der Probe mit  $T(R) = T_0$

$$\begin{aligned} \Delta T &= - \int_{R_{\text{Abs}}}^R \frac{\partial T}{\partial r} dr = \frac{P}{2\pi h \lambda} \int_{R_{\text{Abs}}}^R \frac{1}{r} dr = \frac{P}{2\pi h \lambda} [\ln r]_{R_{\text{Abs}}}^R \\ &= \frac{P}{2\pi h \lambda} [\ln R - \ln R_{\text{Abs}}] \\ &= \frac{P}{2\pi h \lambda} \ln \frac{R}{R_{\text{Abs}}} \end{aligned} \quad (4.30)$$

Nach dem Ausschalten der Leuchtdiode beginnt die Relaxation der Probentemperatur  $T(r)$  (gestrichelte Kurven in Abb. 4.13 unten). Die Temperaturen  $T(r)$  homogenisieren ein wenig innerhalb der Probe und relaxieren schließlich alle zur Badtemperatur  $T_0$ . Im Idealfall wird der Wärmeabfluss durch die Wärmediffusion im Probenmaterial bestimmt, während der Wärmewiderstand der Kontaktfläche zwischen ringförmigem Probenrand und Resonatorboden vernachlässigbar ist. In diesem Fall sollte sich eine  $1/T^2$ -Abhängigkeit für die auftretenden Relaxationszeiten zeigen, wie es für amorphe Festkörper zu erwarten wäre. Würde doch der Kapitza-Widerstand an den jeweiligen Materialübergängen Glas-Fettschicht bzw. Fettschicht-Resonatorboden den Wärmewiderstand dominieren, so würde sich dies in einer  $1/T^3$ -Abhängigkeit äußern. Wie später gezeigte Messdaten bestätigen, wurde die Kopplung derart gestaltet, dass nur die Wärmeleitung der Probe relevant ist.

Ein geeigneter Startpunkt für die mathematische Beschreibung des zeitlichen Verlaufs der

Temperatur im Zentrum der Probe ( $r < R_{\text{Abs}}$ ) ist die Diffusionsgleichung:

$$\dot{T}(\mathbf{r}, t) = D\nabla^2 T(\mathbf{r}, t). \quad (4.31)$$

Hierin ist die Diffusionskonstante  $D = \lambda/c$  durch das Verhältnis aus spezifischer Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  und spezifischer Wärmekapazität pro Volumen  $c$  gegeben, wobei wir angesichts der breiten Verteilung der Relaxationszeiten der Tunnelsysteme in Gleichung (4.31) implizit vereinfachend annehmen, dass alle Freiheitsgrade auf der Zeitskala der thermischen Diffusion quasi-instantan thermalisieren. Aufgrund der Rotationssymmetrie des gesamten experimentellen Aufbaus und der geringen Dicke der Glasprobe besitzt jede hier relevante Lösung von (4.31) die Form

$$T(\mathbf{r}, t) = T(r, t) \quad (4.32)$$

Um die Differentialgleichung (4.31) über Variablenseparation zu lösen, nehmen wir an, dass es spezielle Lösungen der Form

$$T(r, t) = T_i(r)f_i(t) \quad (4.33)$$

gibt. Einsetzen von (4.33) in (4.31) und Variablenseparation liefert

$$\frac{1}{D} \frac{\dot{f}_i}{f_i} = \frac{1}{T_i} \frac{d^2 T_i}{dr^2} + \frac{1}{r T_i} \frac{dT_i}{dr} = -\frac{1}{\lambda_i^2} \quad (4.34)$$

mit der Separationskonstanten  $-1/\lambda_i^2$ . Der Radialteil  $T(r)$  muss somit die sphärische Besselgleichung

$$r^2 \frac{d^2 T_i}{dr^2} + r \frac{dT_i}{dr} + \frac{r^2}{\lambda_i^2} T_i = 0 \quad (4.35)$$

erfüllen. Aufgrund der Randbedingungen  $T(R) = T_0$  nehmen die Separationskonstanten der möglichen Lösungen die Form

$$\lambda_i = \frac{R}{\alpha_i} \quad (4.36)$$

an, wobei  $\alpha_i$  die  $i$ -te positive Nullstelle der Besselfunktion erster Art  $J_0$  ist. Für große  $i$  gilt  $\alpha_i \cong (i - \frac{1}{4})\pi$  (s. Tabelle 4.2)

Hiermit finden wir für die Zeitabhängigkeit jeder Lösung  $i$  des Radialanteils

$$f_i(t) = e^{-Dt/\lambda_i^2} = e^{-\alpha_i^2 Dt/R^2}. \quad (4.37)$$

$i$	1	2	3	4	5
$\alpha_i$	2,405	5,520	8,655	11,79	14,93
$(i - \frac{1}{4})\pi$	2,36	5,50	8,64	11,78	...

**Tabelle 4.2:** Nullstellen  $\alpha_i$  der Besselfunktion  $J_0$  und asymptotische Näherung  $(i - \frac{1}{4})\pi$ .

Betrachten wir nun die Situation, in der die Glasprobe im Zentrum ( $r < R_{\text{Abs}}$ ) seit langer Zeit durch die Leuchtdiode geheizt wurde und sich ein stationäres Temperaturprofil  $T(r)$  eingestellt hat. Das Zentrum der Probe besitzt nun eine Temperatur  $T_1 = T_0 + \Delta T$  und das Temperaturprofil der Probe, das in (4.30) bereits angegeben wurde, kann durch eine Reihe von Besselfunktionen

$$T(r) = T_0 + \Delta T \sum_i b_i J_0 \left( \frac{\alpha_i r}{R} \right) \quad (4.38)$$

beschrieben werden. Wird nun zum Zeitpunkt  $t = 0$  die Heizleistung ausgeschaltet, so relaxiert das Temperaturprofil gemäß:

$$T(r, t) = T_0 + \Delta T \sum_i b_i J_0 \left( \frac{\alpha_i r}{R} \right) e^{-\frac{\alpha_i^2 D t}{R^2}} \quad (4.39)$$

zu  $T(r, t) = T_0$ . Der Temperaturverlauf bei  $r = 0$  kann folglich durch:

$$T(r = 0, t) = T_0 + \Delta T \sum_i b_i e^{-\frac{\alpha_i^2 D t}{R^2}} \quad (4.40)$$

mit relativen Amplitudenanteilen  $b_i \in [-1, 1]$  beschrieben werden.

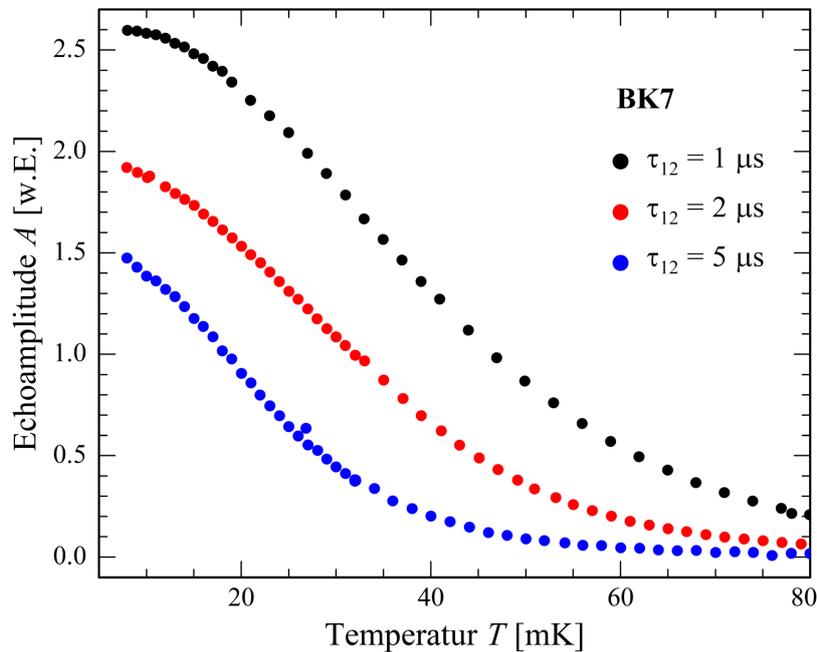
In der Messung dient die Echoamplitude, die von resonanten Tunnelsystemen im Bereich großer elektrischer Wechselfelder des Mikrowellenresonators erzeugt wird, als Temperatur-Information. Der Volumenbereich dieser Tunnelsysteme deckt sich in etwa mit dem Bereich der Probe unter dem Heizer. Der gemessene Temperaturverlauf wird daher einem gewichteten Mittel  $T(t) = \langle T(r, t) \rangle_{r \lesssim R_{\text{Abs}}}$  entsprechen, das jedoch nur geringfügig von dem Verhalten aus (4.40) abweicht. Formal kann der gemessene Temperaturverlauf durch Ersetzen der (relativen) Amplitudenanteile  $b_i$  in (4.40) durch einen Satz an Koeffizienten  $a_i$  beschrieben werden, die aus einer einzelnen Messung bestimmt werden können und wie die Anteile  $b_i$  aus (4.40) die Eigenschaft haben, unabhängig von der Badtemperatur  $T_0$ , der Diffusionskonstanten  $D$  und (im linearen Bereich) von der Temperaturdifferenz zu sein. Bei verschiedenen Badtemperaturen  $T_0$  aufgenommene Relaxationskurven  $T(t, T_0, \Delta T)$  lassen sich durch die Transformation:

$$T(t, T_0, \Delta T) \rightarrow T_0^* + \frac{\Delta T^*}{\Delta T} \left[ T \left( \frac{D(T_0^*)}{D(T_0)} t, T_0, \Delta T \right) - T_0 \right] \quad (4.41)$$

auf die Relaxationskurve  $T(t, T_0^*, \Delta T^*)$  abbilden. Aus dem bei der Streckung der Zeitskala verwendeten Faktor  $D(T_0^*)/D(T_0)$  kann die Abhängigkeit der Diffusionskonstanten  $D$  von der Badtemperatur  $T_0$  bestimmt werden bzw. zusammen mit der oben bestimmten spezifischen Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  die spezifische Wärme  $c = \lambda/D$ .

#### 4.2.4 Kontaktfreie Temperaturabnahme der Probe

Für das im Rahmen dieser Arbeit verwendete Messkonzept wurde eine berührungsfreie Bestimmung der Proben­temperatur realisiert, die auf der Temperaturabhängigkeit der Amplitude dielektrischer Zwei-Puls-Polarisationsechos als intrinsische Eigenschaft der Probe basiert. Bei der in Kapitel 2 beschriebenen Messsequenz von Zwei-Puls-Polarisationsechos wird durch zwei hochfrequente elektrische Wechselfeld-Pulse ein Subensemble der Tunnel­systeme im Glas resonant angeregt und infolgedessen eine makroskopische Polarisation, das Echo, hervorgerufen. Abhängig von der Umgebungstemperatur, bei der die Pulssequenz eingestrahlt wird, ändert sich die Amplitude dieses Polarisationsechos und ist so ein Indikator für die Proben­temperatur. Abb. 4.14 zeigt gemessene Echoamplituden in Abhängigkeit von der Temperatur für drei verschiedene Abstände  $\tau_{12} = 1 \mu\text{s}$ ,  $2 \mu\text{s}$  und  $5 \mu\text{s}$  zwischen den Hochfrequenzpulsen.

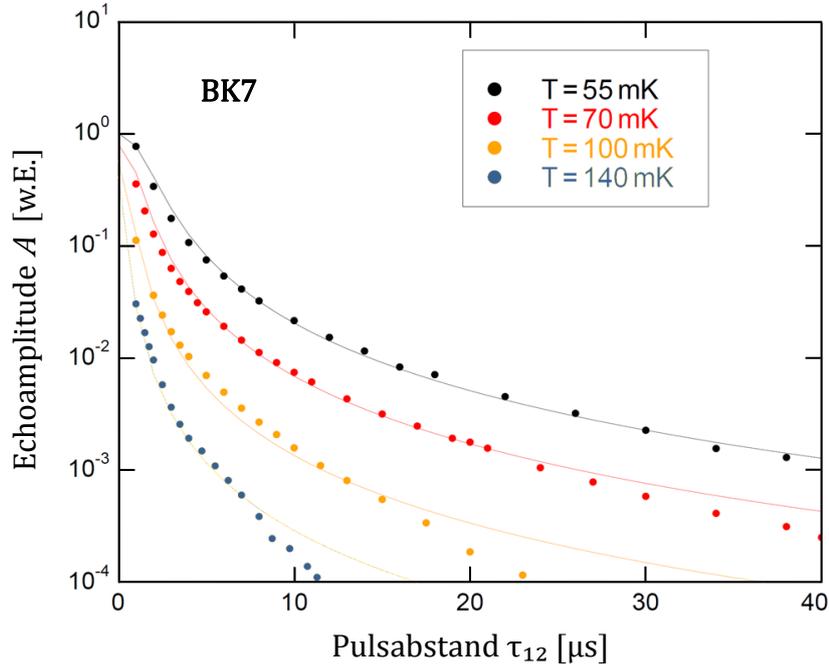


**Abbildung 4.14:** Echoamplitude in Abhängigkeit von der Temperatur, gemessen mit einem Pulsabstand  $\tau_{12}$  von  $1 \mu\text{s}$ ,  $2 \mu\text{s}$  und  $5 \mu\text{s}$ .

Wie zu erwarten, nimmt die Echoamplitude mit zunehmendem Einfluss phasenzerstörender Prozesse, d.h. zu langen Pulsabständen und zu hohen Temperaturen hin ab. Wie in

Zusammenarbeit mit Martin Schwarze untersucht und in dessen Bachelorarbeit [Sch10] diskutiert, kann die Amplitude von Zwei-Puls-Polarisationsechos im hier relevanten Parameterbereich ( $T < 80 \text{ mK}$ ,  $\tau < 10 \mu\text{s}$ ) sehr gut durch das Modell der spektralen Diffusion im sogenannten Kurzzeit-Limit (2.36), (2.37), beschrieben werden.

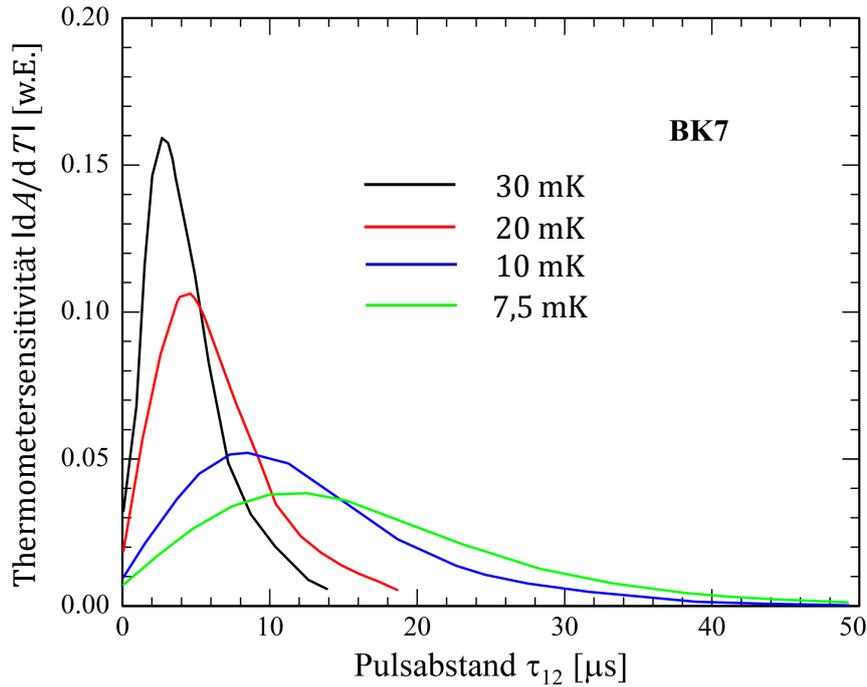
Die größte Echoamplitude tritt im Limes  $T \rightarrow 0$  und  $\tau_{12} \rightarrow 0$  auf, wenn das gesamte resonant anregbare Subensemble mit  $E = \hbar\omega_{\text{EF}}$  der Tunnelsysteme kohärent zur Echoamplitude beiträgt. Bei kurzen Pulsabständen  $\tau_{12} \rightarrow 0$ , aber endlichen Temperaturen nimmt die Echoamplitude proportional zur Besetzungszahldifferenz  $\Delta N \propto \tanh(E/2k_{\text{B}}T)$  ab. Betrachten wir bei endlicher Temperatur die Echoamplitude als Funktion des Pulsabstandes  $\tau_{12}$ , so lässt sich dieser „Echo-Zerfall“ durch eine nicht-triviale Überlagerung von Gauß-Funktionen  $\exp(-(\tau_{12}/T_2(q)))^2$  beschreiben, die in (2.36) und (2.37) angegeben wurde. Die Verteilung der Relaxationszeiten  $T_2(q)$  beruht auf der Tatsache, dass im resonanten Subensemble, mit  $E = \hbar\omega_{\text{EF}}$ , welches zur Echoamplitude beiträgt, sowohl sehr symmetrische Tunnelsysteme mit  $q = (\frac{\Delta}{E}) = 0$  und  $T_2(q) \rightarrow \infty$ , als auch maximal asymmetrische mit  $q = (\frac{\Delta}{E}) = 1$  und  $T_2 \rightarrow T_{2,\text{min}}$  vorhanden sind. Abb. 4.15 zeigt gemessene Echoamplituden als Funktion vom Pulsabstand bei vier Temperaturen als Symbole, zusammen mit dem über (2.36) und (2.37) berechneten Echozerfall in Form von Linien.



**Abbildung 4.15:** Echoamplitude als Funktion vom Pulsabstand, gemessen bei  $T = 55 \text{ mK}$ ,  $70 \text{ mK}$ ,  $100 \text{ mK}$ ,  $140 \text{ mK}$  (Punkte) zusammen mit dem berechneten Echozerfall (Linie) nach (2.36) und (2.37).

Die Übereinstimmung zwischen den gemessenen Echo-Zerfällen und den zugehörigen theoretischen Linien ist im gesamten gezeigten Parameterbereich beeindruckend gut und unterstreicht auf neue und unabhängige Weise die Gültigkeit der im Standardtunnelmodell für

Gläser angenommenen Parameter-Verteilungen, sowie die Relevanz der spektralen Diffusion, d.h. der Wechselwirkung zwischen den untersuchten resonanten Tunnelsystemen mit thermisch aktivierbaren nicht-resonanten Tunnelsystemen, als dominantem phasenerstörenden Mechanismus. Neben dieser grundlegenden Bedeutung hat die gute theoretische Beschreibbarkeit des Echozerfalls auch direkte praktische Konsequenzen für das im Rahmen dieser Arbeit verwendete Thermometrie-Konzept. Um nämlich bei jeder Badtemperatur die optimale Empfindlichkeit dieses intrinsischen Thermometers zu nutzen, sollte der Pulsabstand  $\tau_{12}$  so gewählt werden, dass die Ableitung der Echoamplitude nach der Temperatur,  $|dA/dT|$ , bei der entsprechenden Badtemperatur  $T_0$  maximal ist. Ohne theoretische Grundlage müssten hierfür von einer Wärmekapazitätsmessung in einem großen Parameterbereich von Temperaturen  $T$  und Pulsabständen  $\tau_{12}$  der Verlauf der Echoamplitude  $A(T, \tau_{12})$  experimentell untersucht werden. Wie oben gezeigt, stellt das Standardtunnelmodell, kombiniert mit dem Mechanismus der spektralen Diffusion, eine gute Beschreibung der Echoamplitude  $A(T, \tau_{12})$  dar, die im Rahmen dieser Arbeit zur Berechnung der Pulsabstände  $\tau_{12}^{\text{opt}}(T_0)$  für optimale Thermometersensitivität verwendet wurde. Abb. 4.16 zeigt den über (2.36) und (2.37) berechneten Verlauf der Temperatursensitivität  $|dA/dT|$  der Echoamplitude als Funktion des Pulsabstandes für verschiedene Temperaturen.



**Abbildung 4.16:** Ableitung der Echoamplitude nach der Temperatur,  $|dA/dT|$ , in Abhängigkeit vom Pulsabstand  $\tau_{12}$  bei vier Badtemperaturen.

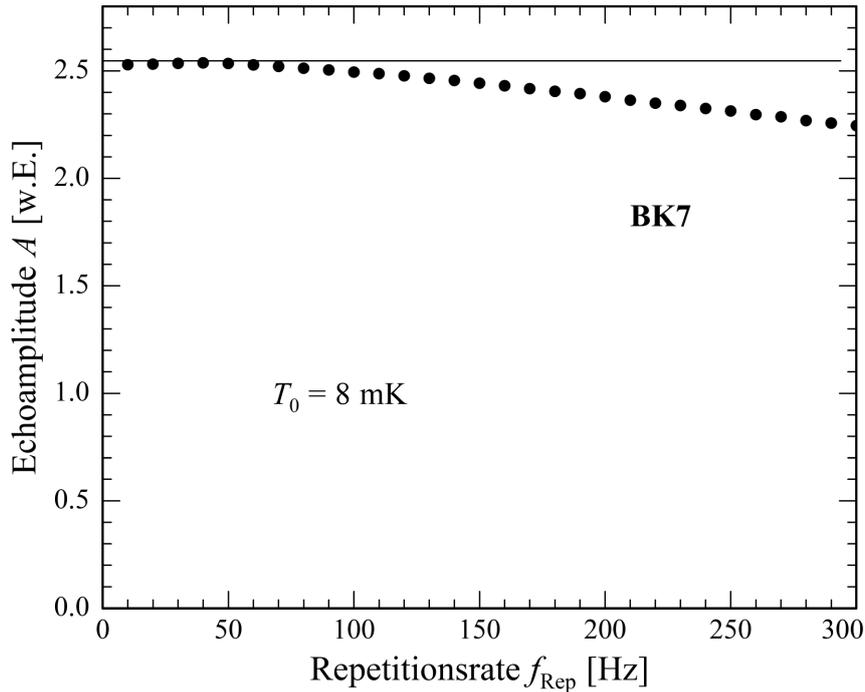
Der Pulsabstand  $\tau_{12}^{\text{opt}}(T_0)$  für optimale Sensitivität variiert demnach von etwa  $11 \mu\text{s}$  bei der tiefsten hier betrachteten Temperatur von  $7,5 \text{ mK}$  bis zu etwa  $3 \mu\text{s}$  bei einer Temperatur von  $30 \text{ mK}$  und nimmt bei höheren Temperaturen noch kürzere Zeiten an. Der im Rahmen

dieser Arbeit eingesetzte und in Kapitel 4.2.3 beschriebene Messaufbau ist gut geeignet, um Zwei-Puls-Polarisationsechos bei den hier genannten optimalen Pulsabständen zu messen. Die gute Beschreibbarkeit der Echoamplitude  $A(T, \tau_{12})$  im Modell der spektralen Diffusion erlaubt, auch zwei einfache und grundlegende Aussagen zur Temperaturempfindlichkeit der hier verwendeten Thermometermethode im Limes tiefer Temperaturen zu machen,  $k_B T \ll \hbar \omega_{EF}$ , d.h. wenn die Besetzungszahldifferenz der resonanten Tunnelsysteme bereits maximal ist. Gemäß (2.36) und (2.37) ist die Echoamplitude dann eine Funktion von  $(\tau_{12}/T_2(T))$  mit  $T_2(T) \propto T^{-n}$ , wobei die Ein-Phonon-Prozess-Relaxationsrate für nicht-resonante, thermisch aktivierte Tunnelsysteme im Rahmen der spektralen Diffusion einen Wert von  $n = 2$  liefert. Diese Temperaturabhängigkeit scheint zu tiefen Temperaturen hin jedoch etwas schwächer zu werden, wie die Daten aus [Sch10] zeigen. Ungeachtet des Exponenten  $n$  können wir hier weiter folgern, dass wegen  $A = A(\tau_{12}/T^{-n})$  der optimale Pulsabstand mit sinkender Temperatur proportional zu  $T^{-n}$  anwächst und der optimale Wert der relativen Sensitivität der Echoamplitude auf die Temperatur  $(\frac{\Delta A}{A} / \frac{\Delta T}{T})_{\tau_{12}^{\text{opt}}}$  proportional zu  $T^n$  abnimmt. Um eine annähernd gleichbleibende Datenqualität zu garantieren, wurde zu tiefen Temperaturen hin die Zahl der pro Messpunkt gemittelten Echoamplituden entsprechend, d.h.  $\propto T^{-2n}$ , erhöht. Um hierbei die Zeitaufösung des Thermometers nicht zu opfern, wurde die komplette Heizsequenz bei jeder Badtemperatur entsprechend oft wiederholt und die aufgezeichneten Temperaturverläufe gemittelt. Da die absolute gemessene Echoamplitude neben der Proben temperatur auch von Parametern wie der Kabeldämpfung u.ä. abhängt und letztere z.B. mit dem Heliumfüllstand im Kryostaten auf langer Zeitskala variiert, hat es sich im Rahmen dieser Arbeit als praktikabel erwiesen, für jede Messreihe bei der Badtemperatur  $T_0$  kurz vorher Echos bei einer 5% höheren Temperatur  $1,05 T_0$  aufzunehmen, um hieraus durch lineare Interpolation die Temperatursensitivität  $|dA/dT|$  der Echoamplitude zu ermitteln.

#### 4.2.5 Das Messverfahren

Parasitäre Wärmeeinträge können nicht nur durch äußere Störfaktoren, sondern auch durch eine ungeeignete Wahl der Messparameter verursacht werden. Die Repetitionsrate, mit der die Zwei-Puls-Echo-Messsequenz wiederholt wird, ist mit einer Wärmezufuhr verbunden, die zunächst linear mit dieser Repetitionsrate anwächst und ab einer kritischen Frequenz nicht mehr vernachlässigbar ist. Abb. 4.17 zeigt die gemessene Echoamplitude in Abhängigkeit von der Repetitionsrate bei einer Badtemperatur von 8 mK.

Ab einer Repetitionsrate von etwa 50 Hz lässt sich eine klare Abnahme der Echoamplitude beobachten, die sich mit Steigerung der Repetitionsrate fortsetzt. Da die Badtemperatur von 8 mK in etwa der tiefsten der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Temperatur entspricht, und der durch die Messung verursachte Wärmeeintrag zu hohen Temperaturen hin wegen der zunehmenden Wärmeleitfähigkeit immer mehr an Einfluss verliert, wurde für alle Echomessungen eine Repetitionsrate  $f_{\text{Rep}}$  von 20 Hz gewählt.

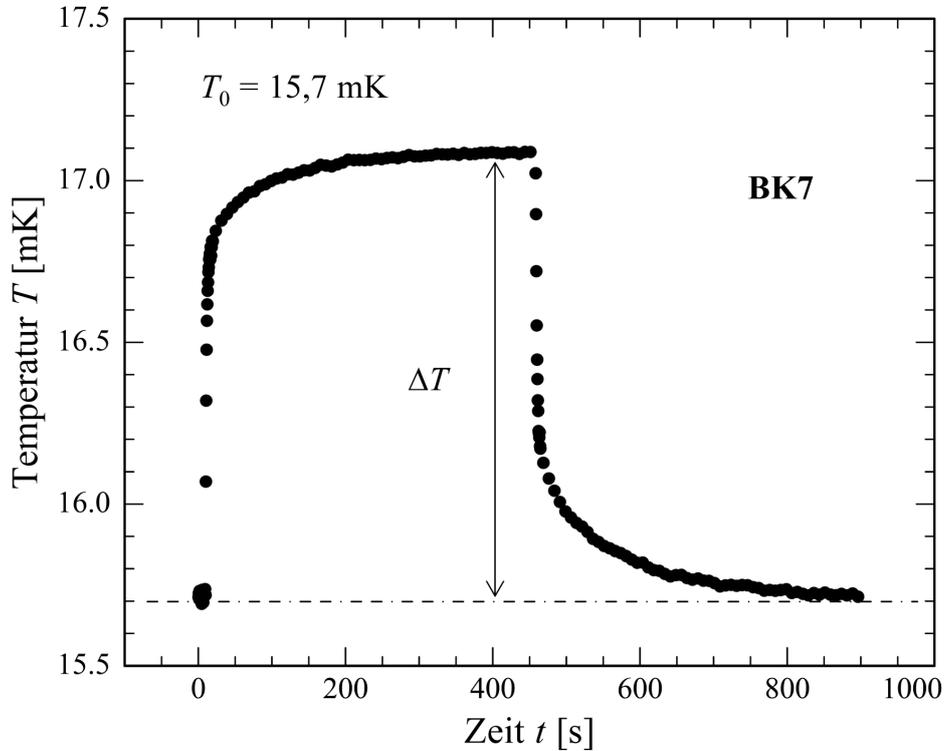


**Abbildung 4.17:** Echoamplitude in Abhängigkeit der Repetitionsrate  $f_{\text{Rep}}$  bei einer Badtemperatur von 8 mK. Ab ca. 50 Hz ist eine klare Signalminderung zu beobachten, die kontinuierlich mit der Erhöhung der Frequenz zunimmt.

Die Messung der Wärmekapazität der Probe in Abhängigkeit von der Badtemperatur wurde wie folgt durchgeführt:

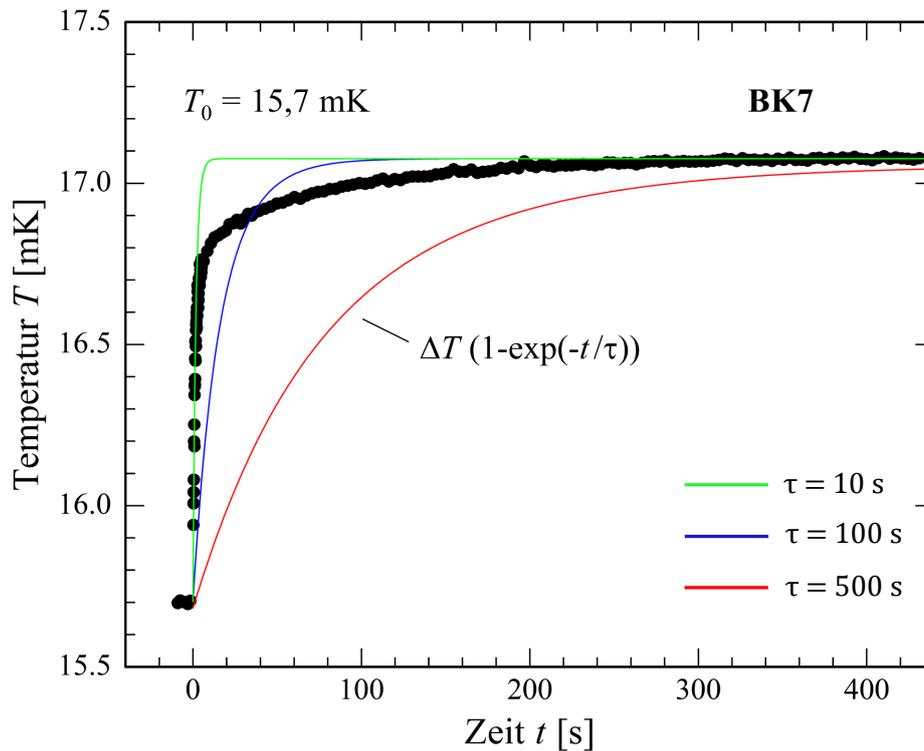
Zuerst wurde der Teil der Apparatur gestartet, der mit der Repetitionsrate  $f_{\text{Rep}} = 20$  Hz Zwei-Puls-Polarisationsechos in der Probe generiert, diese digitalisiert und auf der Festplatte eines PCs speichert. Daraufhin wurde die Temperatur der Experimentierplattform des Verdünnungskryostaten als Funktion der Zeit stufenförmig variiert, wobei die Verweildauer auf einer Temperaturstufe zu tiefen Temperaturen hin zunahm und bei 10 mK (50 mK) etwa 20 Stunden (5 Stunden) betrug. Zu Beginn jeder Temperaturstufe mit Temperatur  $T_0$  wurde die zeitliche Entwicklung der Echoamplitude verfolgt und gewartet, bis diese ihren neuen Gleichgewichtswert erreicht hat. So wird sichergestellt, dass sich die Probe im thermischen Gleichgewicht mit der Experimentierplattform (Wärmebad) befindet. Daraufhin wurden  $N(T_0)$  Wärmekapazitätsmesszyklen durchgeführt, bei denen die Probe jeweils für eine Zeit  $t_{\text{H}}(T_0)$  durch Lichtpulse der Leuchtdiode mit einer Wiederholfrequenz  $f_{\text{H}}(T_0)$  und einer mittleren Heizleistung von  $\bar{P} \propto f_{\text{H}}(T_0)$  geheizt wurde. Nach Abschalten der Heizleistung,  $\bar{P} = 0$ , durfte die Probe während einer Periode gleicher Dauer  $t_{\text{H}}$  zur Badtemperatur zurückrelaxieren. Die Zeit  $t_{\text{H}}(T_0)$  wurde entsprechend der Badtemperatur so gewählt, dass die gemessene Proben­temperatur in beiden Phasen annähernd einen stationären Zustand erreichen konnte. Die Zeitverläufe der Echoamplituden der  $N(T_0)$  Messsequenzen pro Temperaturstufe  $T_0$  wurden nach der Messung gemittelt, um einen weniger verrauschten mittleren Zeitverlauf der Echoamplitude  $\bar{A}(t)$  zu generieren, welcher

wie oben beschrieben, in einen Temperaturverlauf  $T(t)$  der Probe umgerechnet wurde. Abb. 4.18 zeigt den auf diese Weise gemessenen Temperaturverlauf im Zentrum der Probe bei einer Badtemperatur von  $T_0 = 15,7$  mK.



**Abbildung 4.18:** Temperatur im Zentrum der Probe als Funktion von der Zeit während der Wärmekapazitätsmesszyklen bei einer Badtemperatur von  $T_0 = 15,7$  mK. Zur Zeit  $t = 0$  wurde die Leuchtdiode eingeschaltet, zur Zeit  $t \cong 475$  s wurde sie ausgeschaltet. Die gezeigten Daten entsprechen einer Mittelung von  $N(T_0) = 100$  Messzyklen, die jeweils etwa 15 Minuten dauern.

Er dauerte etwa 15 Minuten und wurde durch die Mittelung der Temperaturverläufe von  $N = 100$  Messzyklen generiert. Zur Zeit  $t = 0$  wurde die Leuchtdiode eingeschaltet und zur Zeit  $t_H \cong 475$  s wieder abgeschaltet. Die gemessene Proben­temperatur erreicht während der Heizperiode  $t_H$  annähernd einen stationären Wert, der um etwa 9% gegenüber der Badtemperatur erhöht ist. Für die Messungen bei anderen Badtemperaturen wurde die mittlere Heizleistung der Leuchtdiode  $\bar{P} \propto f_H$  über die Wiederholrate der Lichtpulse gemäß  $f_H \propto T_0^3$  so angepasst, dass ähnliche relative Temperaturerhöhungen durch das Heizen erzeugt wurden. Statistisch gesehen verbessert sich der Mittelwert der Daten mit jeder zusätzlichen Heizsequenz. Als Kompromiss zwischen Gesamtmessdauer bei jeder Temperaturstufe und Qualitätsverbesserung der Messwerte wurde hier  $N = 100$  gewählt. Abhängig von der Badtemperatur wurden die Heizperioden  $t_H$  entsprechend angepasst. Während bei höheren Temperaturen aufgrund der raschen Thermalisierungszeit eine Heizperiode von  $t_H = 60$  s ausreichend war, trat bei den tieferen Temperaturen erst nach bis zu 12 Minuten ein annähernd thermisches Gleichgewicht ein. Wie in Abschnitt 4.2.3 erläutert, basiert die Bestimmung der spezifischen Wärme des Probenmaterials auf



**Abbildung 4.19:** Messung des Temperaturverlaufs  $T$  in Abhängigkeit der Zeit  $t$  bei einer Badtemperatur  $T_0 = 15,7$  mK. Genähert wurden die Daten mit einer einfachen Exponentialfunktion mit variierender Zeitkonstante  $\tau$ , jedoch beschreibt keine Variante den Kurvenverlauf befriedigend.

der Messung der diffusiven Wärmeausbreitung in einer massiven scheibenförmigen Probe. Daher sollte der in Abb. 4.18 gezeigte Verlauf der Proben­temperatur nach Abschalten der Heizleistung nicht einfach-exponentiell sein und ist es auch nicht. Um dies zu verdeutlichen, zeigt Abb. 4.19 diesen Teil der Daten aus Abb. 4.18 nochmals, nun zusammen mit einer Reihe von Exponentialfunktionen mit verschiedenen Zeitkonstanten zwischen 10 s und 500 s, von denen keine den gemessenen Temperaturverlauf befriedigend erklären kann. In Abschnitt 4.2.7 werden wir sehen, dass der aus der Diffusionsgleichung hergeleitete Temperaturverlauf (4.40) den beobachteten Verlauf der Proben­temperatur sehr viel besser beschreibt.

#### 4.2.6 Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit der Probe

Bevor aus den gemessenen Temperaturverläufen die spezifische Wärme des Probenmaterials ermittelt werden kann, müssen wir uns zunächst mit der Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit befassen. In Abschnitt 4.2.3 wurde im Rahmen der Diskussion des den Aufbau beschreibenden Wärmeflussmodells das radiale Temperaturprofil in der scheibenförmigen Probe berechnet, welches sich einstellt, wenn die Probe für hinreichend lange Zeit im

Zentrum ( $r < R_{\text{Abs}}$ ) mit einer Heizleistung  $P$  geheizt wird. Unter der Annahme, dass der Wärme-Kontaktwiderstand zwischen dem Rand der Probe und dem Wärmebad, d.h. der Kapitza-Widerstand zwischen Probenrand und Resonatorboden, vernachlässigbar ist, wurde dort der Ausdruck (4.30) für die Temperaturdifferenz  $\Delta T$  zwischen dem Zentrum der Probe und dem Wärmebad hergeleitet. Lösen wir (4.30) nach der Wärmeleitfähigkeit auf, so erhalten wir die Beziehung:

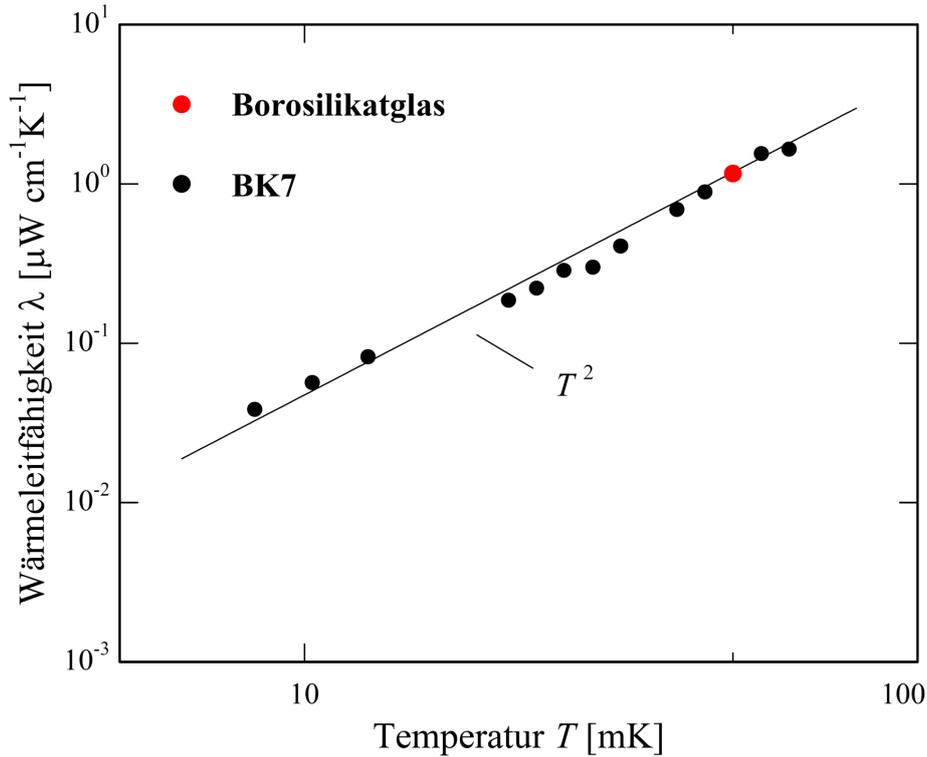
$$\lambda = \frac{P}{2\pi h \Delta T} \ln \frac{R}{R_{\text{Abs}}}, \quad (4.42)$$

mit der die Wärmeleitfähigkeit aus der gemessenen Temperaturdifferenz  $\Delta T$  im stationären Grenzfall, der Heizleistung  $P$  und den Abmessungen der Probe  $R$ ,  $R_{\text{Abs}}$  und  $h$  bestimmt werden kann. Wie bereits beschrieben, wurde im Rahmen dieser Arbeit die Heizleistung durch Lichtpulse einer Leuchtdiode erzeugt und die mittlere Heizleistung  $P \propto f_{\text{H}}$  durch Wahl der Lichtpulswiederholrate kontrolliert. Diese Methode hat den großen Vorteil, dass hierfür keine elektrische Kontaktierung der Probe nötig ist, welche parasitäre Wärmeeinträge oder thermische Kurzschlüsse verursachen könnte. Ein Nachteil dieser Heizmethode ist jedoch, dass der Absolutwert der in die Probe eingetragenen Wärme  $Q_{\text{H}}$  pro Heizpuls wegen schwer kalibrierbarer Koppel-, Absorptions-, und Reflexionsverluste längs des Strahlengangs von der Leuchtdiode über die Glasfaser zur Probe zunächst unbekannt ist.

Die Messung der thermischen Eigenschaften von Gläsern stellt bei ultratiefen Temperaturen zwar eine experimentelle Herausforderung dar und erfordert eine wohldurchdachte, möglichst kontaktfreie und leistungsarme Messmethode entsprechend der hier diskutierten. Allerdings sind die Anforderungen an die Messmethode bei Temperaturen über beispielsweise 50 mK oft sehr viel entspannter, und Standardmesstechniken liefern verlässliche Ergebnisse. Für die Wärmeleitfähigkeit von BK7 existieren solche, mit Standardmethoden gewonnene Daten [Neu03, Hao04]. Daher bot sich als Kalibration der in die Probe pro Lichtpuls eingetragenen Energie  $Q_{\text{H}}$  der Vergleich der in [Hao04] berichteten Wärmeleitfähigkeit bei einer Temperatur von 50 mK über (4.42) und  $P = Q_{\text{H}} f_{\text{H}}$  mit den hier gewonnenen Daten. Hieraus lässt sich mit  $f_{\text{H}} = 2500$  Hz (bei 50 mK) für die Wärme pro Lichtpuls ein Wert von  $Q_{\text{H}} \approx 0,8 \cdot 10^{-12}$  J bestimmen, mit der für jede Badtemperatur  $T_0$  aus der gemessenen asymptotischen Temperaturdifferenz  $\Delta T$  und der Heizleistung  $P = Q_{\text{H}} f_{\text{H}}$  über (4.42) der Wert der Wärmeleitfähigkeit  $\lambda(T_0)$  berechnet werden kann.

Abb. 4.20 zeigt die so bestimmte Wärmeleitfähigkeit von BK7 in Abhängigkeit von der Badtemperatur  $T_0$  zwischen 8 mK und 76 mK (Symbole). Die durchgezogene Linie skizziert die für amorphe Festkörper im Rahmen des Standardtunnelmodells erwartete (qualitative) Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit,  $\lambda \propto T^2$ . Die gezeigten Messdaten bestätigen, wie aus [Hao04] erwartet, die Vorhersage dieses stark vereinfachenden Modells.

Innerhalb der Messunsicherheiten ist schwer zu entscheiden, ob das geringfügige Abflachen der Messdaten bei Temperaturen unter 40 mK systematisch ist. Wäre dies der Fall, so wäre die Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit im Limes tiefer Temperaturen besser



**Abbildung 4.20:** Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$ , gemessen in Abhängigkeit von der Temperatur. Der rot hervorgehobene Datenpunkt bei  $T_0 = 50$  mK stammt aus der Wärmeleitfähigkeitsmessung an BK7, entnommen aus der Arbeit von Hao *et al.* [Hao04]. Er verdeutlicht den Aufhängepunkt, auf den die in dieser Arbeit gemessenen Daten normiert wurden.

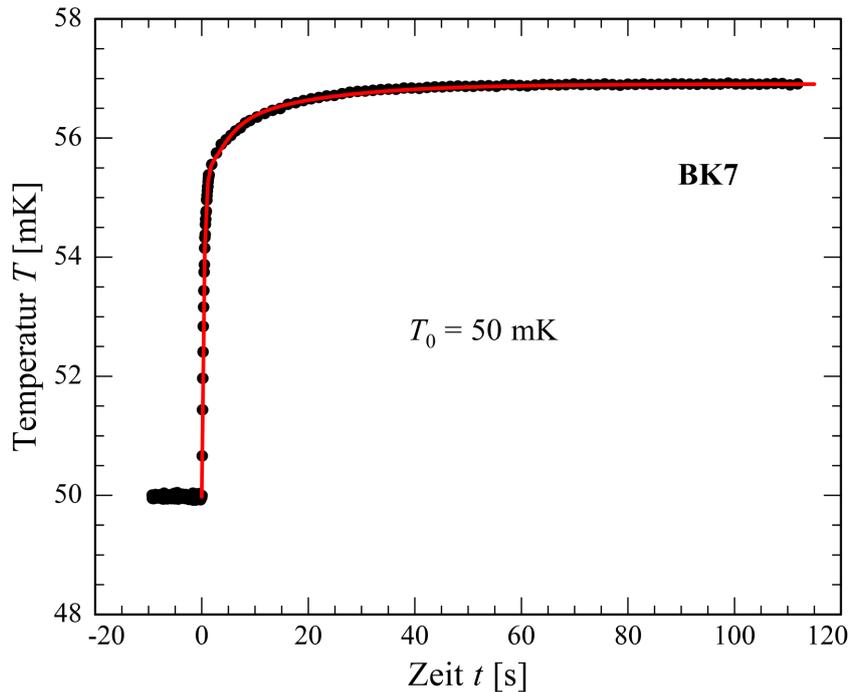
durch  $\lambda \propto T^{1,85}$  beschrieben. Ein Exponent  $2 - \epsilon$  knapp unter 2 wurde bereits für viele amorphe Materialien im Limes tiefer Temperaturen gefunden und wird auch von verfeinerten Theorien, welche die Wechselwirkung zwischen den Tunnelsystemen berücksichtigen, erwartet.

Bevor wir zur Diskussion der spezifischen Wärme wechseln, sollen hier noch zwei Anmerkungen gemacht werden, die aus den genannten Werten und den gezeigten Daten gefolgert werden können. Zum Einen kann aus der hier bestimmten Wärme pro Lichtpuls  $Q_H$  zusammen mit der bei der tiefsten Badtemperatur  $T_0 = 8,3$  mK verwendeten Lichtpulswiederholrate  $f_H = 8$  Hz die (mittlere) Heizleistung zu  $P = Q_H f_H \approx 6 \cdot 10^{-12}$  W berechnet werden. Dieser relativ kleine Wert zeigt klar, dass die oben beschriebenen Überlegungen zur Reduktion parasitärer Wärmeeinträge, die auch zur hier entwickelten und diskutierten Messmethode führten, gerechtfertigt sind. Zum Anderen ist die gute Übereinstimmung mit den hier gezeigten Daten der Wärmeleitfähigkeit mit  $\lambda \propto T^{2-\epsilon}$  als klares Indiz dafür anzusehen, dass der Wärmewiderstand zwischen dem Zentrum der Probe und dem Wärmebad in der Tat vom Wärmewiderstand der Probe dominiert wird, und dass der Kapitza-Widerstand zwischen Probenrand und Resonatorboden aus Kupfer (Wärmebad) eine untergeordnete Rolle spielt. Letzterer würde zu tiefen Temperaturen hin proportional zu  $T^{-3}$  ansteigen. Dies bestätigt die bisher im thermischen Modell gemachten

Annahmen. Da der Wärmewiderstand in der Probe jedoch im Volumenbereich bei kleinen Radien erzeugt wird, ist diese Feststellung noch nicht hinreichend für die Annahme, dass alle Details der gemessenen Temperaturrelaxationsverläufe nach dem Abschalten der Leuchtdiode durch das in Abschnitt 4.2.3 gegebene Diffusionsmodell mit vernachlässigbarem Kapitza-Widerstand reproduziert werden. Hierauf werden wir im nächsten Abschnitt zurückkommen.

#### 4.2.7 Bestimmung der spezifischen Wärme der Probe

In Kapitel 4.2.4 wurde die Theorie der Wärmediffusion für die gewählte Probengeometrie (Abb. 4.13) und der daraus resultierende Temperaturverlauf im Zentrum der scheibenförmigen Probe nach dem Einschalten der Heizleistung diskutiert. Geht man von dem dort aufgestellten Wärmeflussmodell aus, so kann das radiale Temperaturprofil der Probe zu jedem Zeitpunkt durch eine Reihe von Besselfunktionen beschrieben werden (4.39), die auf Gleichung (4.40) zur Beschreibung des zeitlichen Temperaturverlaufs im Zentrum der Probe führen. Abb. 4.21 zeigt den gemessenen Verlauf nach dem Einschalten der Heizleistung durch die Leuchtdiode zum Zeitpunkt  $t = 0$  bei einer Badtemperatur  $T_0 = 50$  mK.

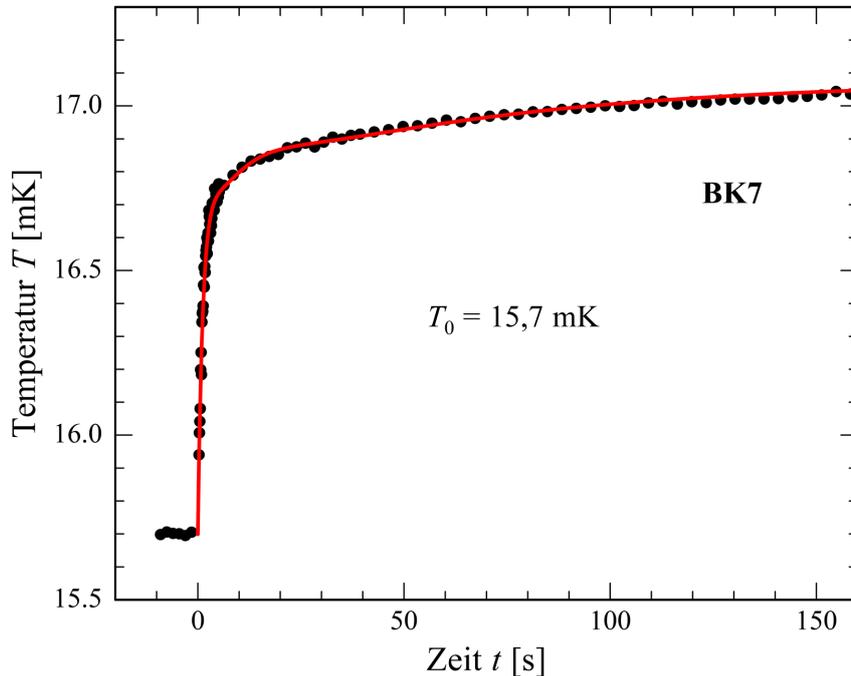


**Abbildung 4.21:** Gemessene Temperatur im Zentrum der Probe bei einer Badtemperatur  $T_0 = 50$  mK in Abhängigkeit von der Zeit. Zum Zeitpunkt  $t = 0$  wurde die Heizleistung eingeschaltet.

Die durchgezogene rote Linie stellt einen Temperaturverlauf der Form

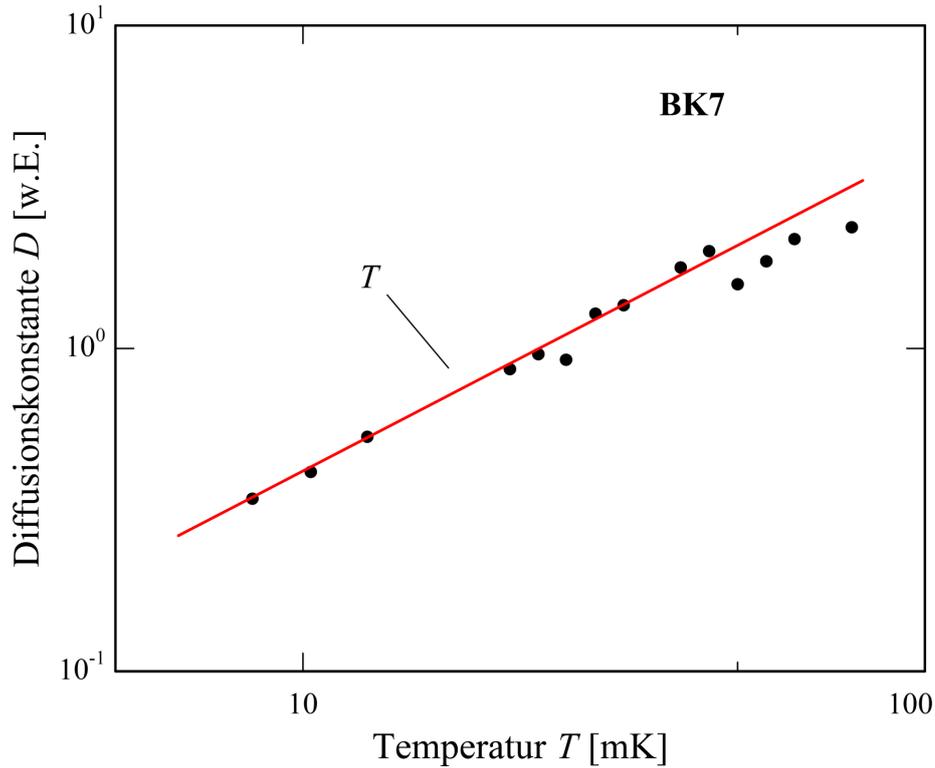
$$T(t) = T_0 + \Delta T \left[ 1 - \sum_{i=1}^n a_i e^{-\frac{\alpha_i^2 D t}{R^2}} \right], \quad \text{mit} \quad \sum_{i=1}^n a_i = 1 \quad (4.43)$$

dar, d.h. einer Summe aus Exponentialfunktionen, die formal der Lösung der Diffusionsgleichung für die Temperatur im Zentrum einer kreisförmigen Scheibe mit isothermem Rand als Randbedingung entspricht. Bei der Auswertung der Daten stellte sich heraus, dass bereits Summen aus  $n = 4$  bzw.  $n = 5$  Exponentialfunktionen ausreichend sind, um den gemessenen Temperaturverlauf befriedigend zu beschreiben und die Übereinstimmung in beiden Fällen ähnlich gut ist. Daher wurde an alle aufgezeichneten Temperaturverläufe zunächst der Ausdruck (4.43) mit  $n = 4$  angepasst, wobei der asymptotische Grenzwert der Temperaturerhöhung  $\Delta T$ , die Diffusionskonstante  $D$  und drei der vier relativen Amplituden frei variiert wurden, um das Abweichungsquadrat zwischen Messdaten und Theoriekurve zu minimieren. Die Erwartung, dass die relativen Amplituden  $a_i$  der Exponentialfunktionen unabhängig von der Badtemperatur sind, wird von den gemessenen Temperaturverläufen bei Temperaturen über 20 mK sehr gut bestätigt. Zu tiefen Temperaturen hin lässt sich jedoch der Beginn einer Änderung der Form der Temperaturverläufe erkennen. Dies äußert sich durch eine erhöhte Amplitude  $a_1$  der langsamsten Exponentialfunktion bzw. möglicherweise das Auftreten einer zusätzlichen langen Relaxationszeit. Abb. 4.22 zeigt den gemessenen Verlauf der Temperatur im Zentrum der Probe bei einer Badtemperatur von  $T_0 = 15,7$  mK (Punkte), zusammen mit dem angepassten Temperaturverlauf aus (4.22) als durchgezogene rote Linie.



**Abbildung 4.22:** Gemessene Temperatur im Zentrum der Probe bei einer Badtemperatur  $T_0 = 15,7$  mK in Abhängigkeit von der Zeit. Zum Zeitpunkt  $t = 0$  wurde die Heizleistung eingeschaltet.

Im Vergleich zum Temperaturverlauf bei 50 mK aus Abb. 4.21 besitzt der Anteil der Relaxation mit der längsten Relaxationszeit eine noch immer geringe, aber bereits deutlich



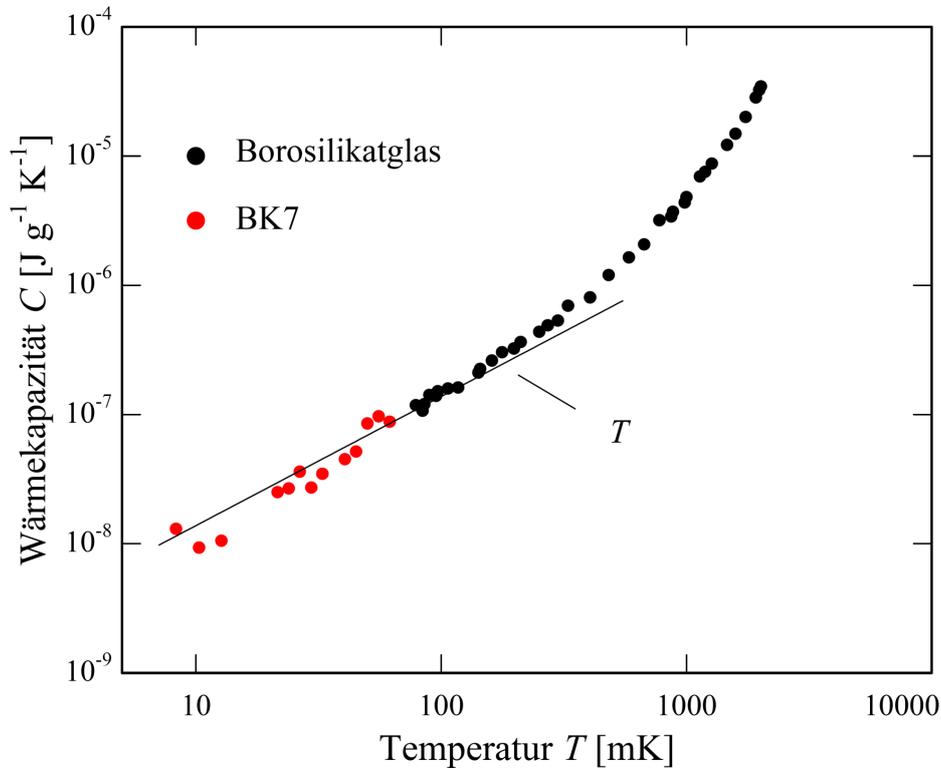
**Abbildung 4.23:** Gemessene Diffusionskonstante  $D$  von BK7 gemessen in Abhängigkeit von der Temperatur (Punkte). Die rote Gerade skizziert das im Rahmen des Standardtunnelmodells erwartete Verhalten  $D \propto T$ .

größere relative Amplitude  $a_1$ . Selbst wenn die bisher gezeigten angepassten Temperaturverläufe die Messdaten recht befriedigend beschreiben, ist daher davon auszugehen, dass die Annahme einer isothermen Randbedingung mit  $T(r = R) = T_0$  die Situation im Experiment nicht perfekt beschreibt und dass stattdessen der Rand der Probe aufgrund des Kapitza-Widerstandes zwischen Probenrand und Bad während der Relaxation um eine Temperaturdifferenz  $\Delta T_K$  über der Badtemperatur ansteigt. In diesem Szenario, aber nun betrachtet beim Relaxieren zur Badtemperatur nach dem Ausschalten der Heizleistung, welches äquivalent, aber leichter beschreibbar ist, würde die gemessene Temperatur im Zentrum der Probe zunächst schnell relaxieren, bis die gesamte Probe annähernd eine konstante Temperaturverteilung besitzt. Da der ringförmige Probenrand etwas dicker ist und wegen des radialen Temperaturprofils (4.30) anfangs nur ein vergleichsweise geringer Volumenanteil der Probe nennenswert wärmer war als  $T_0$ , ist anzunehmen, dass die Probe nach dieser ersten internen Relaxation annähernd die Temperatur  $T_0 + \Delta T_K$  besitzt und dieser erste Teil der Relaxation in immer noch guter Näherung durch (4.43) beschrieben wird. Im speziellen und hier vermutlich realisierten Fall, dass die durch den Kapitza-Widerstand verursachte finale Relaxation der gesamten Probe zur Badtemperatur eine Zeitkonstante  $\tau_K$  besitzt, die deutlich länger als die langsamste Zeitkonstante  $\tau_1 = (R^2/\alpha_i^2 D)$  ist und der anfangs warme Volumenbereich sehr viel kleiner als das Volumen der Probe ist, sollte der

Verlauf der Temperatur im Zentrum der Probe in guter Näherung durch

$$T(t) = T_0 + \Delta T \left[ a_K e^{-t/\tau_K} + \sum_{i=1}^n a_i e^{-\frac{\alpha_i^2 D t}{R^2}} \right], \text{ mit } a_K + \sum_{i=1}^n a_i = 1 \quad (4.44)$$

beschreibbar sein. Daher wurde in einem zweiten Schritt der Ausdruck (4.44) an alle aufgezeichneten Datensätze angepasst. Die auf diese Weise erhaltenen Diffusionskonstanten  $D(T_0)$  sind in Abb. 4.23 in Abhängigkeit von der Badtemperatur  $T_0$  auf doppellogarithmische Weise dargestellt. Zusätzlich eingezeichnet ist eine Gerade mit einer Steigung von 1, die der im Rahmen des Standardtunnelmodells erwarteten Temperaturabhängigkeit  $D \propto T$  entspricht.



**Abbildung 4.24:** Gemessene spezifische Wärme von BK7 aus dieser Arbeit zusammen mit den Daten eines in der Zusammensetzung sehr ähnlichem Borsilikatglases aus der Arbeit von R. B. Stephens [Ste76]. Die Messung von Stephens endet bei ca. 80 mK, wo die skalierten Daten von BK7 anknüpfen und die Kurve fortsetzen bis zu der Temperatur  $T = 8,3 \text{ mK}$ .

Mit diesen Werten der Diffusionskonstanten  $D$  und den bereits ermittelten Werten der Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  kann nun über

$$c = \frac{\lambda}{D} \quad (4.45)$$

die spezifische Wärme pro Volumen  $c$  berechnet werden. Abb. 4.24 zeigt die so ermittelten

Werte der spezifischen Wärme des Glases BK7 - hier als spezifische Wärme pro Masse - zusammen mit Daten bei höheren Temperaturen aus [Ste76].

Um letzte Lücken bei der Bestimmung der Diffusionskonstanten aus den gemessenen Temperaturverläufen zu schließen, bzw. den hier genutzten Interpretationsfreiraum zu minimieren, wäre es in Zukunft sicherlich ratsam, mit Hilfe von Finite-Elemente-Methoden oder allgemein Algorithmen zur Lösung von partiellen Differentialgleichungen die zeitliche Entwicklung des Temperaturprofils der kompletten Probe inklusive des Kapitza-Widerstandes numerisch zu berechnen, um durch Vergleich mit Messdaten auf Werte für die Diffusionskonstanten zu schließen. Ein Ziel hierbei sollte auch das Einarbeiten der Strehlow'schen Feldtheorie [Str97] für die thermischen Eigenschaften von Gläsern sein. Noch vielversprechender könnte es jedoch sein, wie in Abschnitt 4.2.3 beschrieben, das eigentliche Probenvolumen auf einen inselförmigen Bereich zu reduzieren, der nur über wenige Stege aus Probenmaterial mit dem Wärmebad verbunden ist, um den Einfluss des Kapitza-Widerstandes zwischen Probenmaterial und Probenhalter aus Kupfer auf ein vernachlässigbares Niveau zu minimieren, das komplexe diffusive Relaxationsverhalten auf eine nahezu exponentielle Relaxation zu reduzieren und somit die Interpretation der Daten zu vereinfachen und die erzielten Ergebnisse zu stärken.

## 5. Zusammenfassung und Ergebnisse

Parasitäre Wärmeeinträge durch elektrische Zuleitungen sind ein generelles Problem, das bei Messungen der thermischen Eigenschaften von Gläsern im Bereich ultratiefer Temperaturen experimentelle Grenzen setzt. Aus diesem Grund werden für solche Untersuchungen in den letzten Jahren zunehmend kontaktfreie Methoden entwickelt, um störende Effekte der Zuleitungen zu vermeiden. Eine besondere Herausforderung stellt die Messung der Wärmekapazität von isolierenden Gläsern in diesem Temperaturregime dar. Zum Verständnis der Tieftemperatureigenschaften von Gläsern sind Messungen der Wärmekapazität von besonderer Bedeutung. Es lassen sich damit direkte Rückschlüsse auf die Zustandsdichte ziehen. Eine wichtige offene Frage betrifft beispielsweise die Zustandsdichte bei sehr kleinen Energien, d.h. das Verhalten der spezifischen Wärme im Limes tiefster Temperaturen,  $T \rightarrow 0$ . Ist die Zustandsdichte in Gläsern zu kleinen Energien hin beschränkt, sollte sich dies in Messungen der spezifischen Wärme niederschlagen.

Eine weitere Motivation für solche Messungen stellt die Beobachtung eines scharfen Knicks in den dielektrischen Eigenschaften von  $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  bei Temperaturen unterhalb von 10 mK dar. Messungen der spezifischen Wärme könnten die Interpretation eines Phasenübergangs in einen neuartigen makroskopischen Quantenzustand erhärten oder einen solchen entsprechend widerlegen. Bisherige Messungen der spezifischen Wärme von Gläsern waren aus technischen Gründen auf Temperaturen oberhalb von 15 mK beschränkt. Die tiefste Temperatur, bei der je die spezifische Wärme gemessen wurde, liegt bei 15 mK und wurde in sehr sorgfältigen Messungen von P. Strehlow und M. Meißner erreicht [Str99]. Aber auch sie hatten das generelle Problem, dass die Zuleitungen und die Zusatzwärmekapazität durch Thermometer und Heizer den Messbereich nach unten begrenzten.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde eine neue Methode zur Messung der Wärmekapazität von Gläsern bei ultratiefen Temperaturen entwickelt, die auf einem komplett zuleitungsfreien Verfahren beruht. Hierbei wird die Amplitude von Polarisationsechos als intrinsische Thermometerinformation benutzt und zum Heizen ein optisches Verfahren eingesetzt. Bei Letzterem wird Licht aus einer Leuchtdiode über eine Glasfaser auf die Probe geleitet und dort absorbiert. Dazu wurde ein Mikrowellenresonator entwickelt, der es ermöglicht, Polarisationsechos zu erzeugen und gleichzeitig Licht auf die Probe zu bringen. Mit diesem Aufbau wurde zunächst eine Reihe von Charakterisierungsmessungen durchgeführt, wobei u.a. die Linearität und die Temperatursensitivität überprüft, bzw. geeicht wurde. Danach wurden Messungen an dem optischen Glas BK7 durchgeführt. Es zeigte sich, dass mit dem entwickelten Verfahren Experimente bis unter 10 mK möglich sind. Zur Auswertung der Daten wurde das Temperaturprofil in der Probe während eines Heizzyklus analytisch genähert und die Wärmediffusion in der Probe darüber aus der Zeitabhängigkeit während der Heizperiode bestimmt. Zusammen mit der geeichten Temperaturabhängigkeit der Echoamplitude konnte dann die relative Änderung der spezifischen Wärme bis zur Temperatur von 8 mK bestimmt werden. Bei der Auswertung zeigte sich jedoch, dass bei

tiefsten Temperaturen der Kapitza-Widerstand zwischen Probe und Bad nicht vollständig vernachlässigt werden kann, sondern bei der Anpassung eine zusätzliche Unsicherheit darstellt. Eine weitergehende Auswertung würde daher eine vollständige numerische Simulation der Wärmediffusion unter Einbeziehung des Grenzflächenwiderstandes notwendig machen, was aber jenseits des Zieles dieser Arbeit war.

In zukünftigen Messungen wäre es daher ratsam, die Probengeometrie so einzuschränken, dass der Grenzflächenwiderstand vernachlässigt werden kann. Dies ist beispielsweise durch einen Aufbau mit einer Probeninsel und dünnen Halterungsstegen möglich, wie in Kapitel 4 der Arbeit diskutiert.

## Literaturverzeichnis

- [And72] P. W. Anderson, B. I. Halperin, C. M. Varma, *Philos. Mag.* **25**, 1 (1972)
- [Arn78] W. Arnold, C. Martinon, S. Hunklinger, *Journal de Physique* **39**, C6/961 (1978)
- [Bla77] J. L. Black, B. I. Halperin, *Phys. Rev. B* **17**, 2879 (1977)
- [Bla78] J. L. Black, *Physical Review B* **17**, 2740 (1977)
- [Baz08] M. Bazrafshan, *Investigation of the microscopic nature of tunneling systems in amorphous glycerol by two-pulse polarisation echo experiments*, Universität Heidelberg (2008)
- [Cah89] D. G. Cahill, R. O. Pohl, *Phys. Rev. B* **89**, 10477 (1989)
- [Cal85] J. CH. B. Callen, *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*, Wiley & Sons (1985)
- [Cla94] J. Classen, I. Rohr, C. Enss, S. Hunklinger, C. Laermans, *Annalen der Physik* **3**, 315 (1994)
- [Cla94] J. Classen, C. Enss, C. Bechinger, G. Weiss, S. Hunklinger, *Ann. Phys.* **3**, 315 (1994)
- [Cla99] J. Classen, T. Burkert, C. Enss, S. Hunklinger, *Physical Review Letters* **84**, 2176 (1999)
- [Cla00] J. Classen, T. Burkert, C. Enss, S. Hunklinger, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 2176 (2000)
- [Ein07] A. Einstein, *Annalen der Physik* **22**, 180 (1996)
- [Ens96] C. Enss, R. Weis, S. Ludwig, S. Hunklinger, *Czech. J. Phys.* **46**, 3287 (1996)
- [Ens05] C. Enss, S. Hunklinger, *Low-Temperature Physics*, Springer-Verlag (2005)
- [Esq92] P. Esquinazi, R. König, F. Pobell, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 305 (1992)
- [Fic07] G. Fickenscher, *Einfluss der magnetischen Dipol-Dipol-Wechselwirkung von Kernen auf atomare Tunnelsysteme*, Diplomarbeit, Universität Heidelberg, 2007
- [Fis68] R. A. Fisher, G. E. Brodale, E. W. Hornung, W. F. Glauque, *Rev. of Scient. Instr.* **39**, 108 (1968)

- [Gal87] Yu. M. Gal'perin, V. L. Gurevich, D. A. Parshin, Zhurnal Eksperimental'noi i Teoreticheskoi Fiziki, PisMa V Redaktsiyu, (1987)
- [Gol84] B. Golding, M. M. Broer, Proceedings of the 17th International Conference on Low Temperature Physics **1**, 389 (1984)
- [Hah50] E. L. Hahn, Phys.Rev. **80**, 580 (1950)
- [Hak80] H. Haken, H. C. Wolf, Atom- und Quantenphysik: Einführung in die experimentellen und theoretischen Grundlagen, Springer-Verlag (1980)
- [Hao04] H.-Y. Hao, M. Neumann, C. Enss, A. Fleischmann, Review Of Scientific Instruments **75**, 2718 (2004), 1
- [Hu74] P. Hu, S. R. Hartmann, Phys. Rev. B **9** (1974), 1
- [Hun77] S. Hunklinger, Adv. Solid State Physics **17**, 1 (1977)
- [Jae72] M. D. Jäckle, Z. Physik **257**, 212 (1972)
- [Jof75] J. Joffrin, A. Levelut, Journal de Physique **36**, 811 (1975)
- [Kla62] J. R. Klauder, P. W. Anderson, Physical Review, **125**, 912 (1962)
- [Lai87] B. D. Laikhtman, Phys. Rev. B **31**, 490 (1985)
- [Las75] J. C. Lasjaunias, A. Ravex, M. Vandorpe, S. Hunklinger, Solid State Communications **88**, 1023 (1975)
- [Las78] J. C. Lasjaunias, R. Maynard, M. Vandorpe, Journal de Physique **39**, 973 (1978)
- [Lop82] M. C. Loponen, R. C. Dynes, V. Narayanamurti, J. P. Garnoudwig, Physical Review B **25**, 1161 (1982)
- [Lud02] S. Ludwig, C. Enss, P. Strehlow, S. Hunklinger, Phys. Rev. Lett. **88**, 075501 (2002)
- [Lud03] S. Ludwig, P. Nagel, S. Hunklinger, C. Enss, J. Low Temp. Phys. **131**, 89 (2003)
- [Nag04] P. Nagel, A. Fleischmann, C. Enss, S. Hunklinger, Phys. Rev. Lett. **92**, 24551 (2004)
- [Ner10] W. Nernst, Akad. Wiss., Sitzb. Kgl. Preuss **3/5**, 261 (1910)
- [Neu03] M. Neumann, *A Novel Technique to Measure Thermal Conductivity of Amorphous Dielectrics at Very Low Temperature*, Diplomarbeit, Universität Heidelberg (2003)
- [Nol07] W. Nolting, Phys. Rev. Lett. **92**, 24551 (2007)

- 
- [Par04] D. Parshin, J. Low Temp. Phys. **137**, 233 (2004)
- [Phi72] W. A. Phillips, J. Low Temp. Phys. **7**, 351 (1972)
- [Phi81] Ed. W. A. Phillips, Topics in current physics, Springer, Heidelberg (1972)
- [Ray84] A. K. Raychaudhuri, S. Hunklinger, Z. Physik B **57**, 113 (1984)
- [Ros00] D. Rosenberg, D. Natelson, D. D. Osheroff, Journal of Low Temperature Physics **120**, 259 (2000)
- [Sch10] M. Schwarze, *Überprüfung des Modells der spektralen Diffusion mit Hilfe von Zwei-Puls-Polarisations-Echomessungen am Borsilikat-Glas BK7*, Bachelorarbeit, Universität Heidelberg (2010)
- [She85] J. P. Shepherd, Review Science Instruments, **56**, 273 (1985)
- [Sie01] L. Siebert, Dissertation, Universität Heidelberg (2001)
- [Ste76] R. B. Stephens, Physical Review B **13**, 852 (1976)
- [Str94] P. Strehlow, W. Dreyer, Physica B: Condensed Matter **194-196**, 485 (1994)
- [Str97] P. Strehlow, Habilitation, Technische Universität Berlin (1997)
- [Str98] P. Strehlow, C. Enss, S. Hunklinger, Phys. Rev. Lett. **80**, 5361 (1998)
- [Str99] P. Strehlow, M. Meißner, Physica B: Condensed Matter **263-264**, 273 (1999)
- [Wue02] A. Würger, A. Fleischmann, C. Enss, Phys. Rev. Lett. **89**, 237601-1 (2002)
- [Wue04] A. Würger, J. Low Temp. Phys. **137**, 143 (2004)
- [Yor85] J. J. Yoreo, R. O. Pohl, G. Burns, Phys. Rev. B **32**, 5780 (1985)
- [Zai75] M. P. Zaitlin, A. C. Anderson, Physical Review B **12**, 4475 (1975)
- [Zel71] R. C. Zeller, R. O. Pohl, Phys. Rev. B **4**, 2029 (1971)



# Danksagung

Eine Doktorarbeit ist selten das Werk eines Einzelnen, sondern meist das gemeinsame Produkt von vielen Köpfen und Händen. Viele liebe Menschen haben auch zum Gelingen meiner Arbeit beigetragen, sei es mit Rat und Tat, seelisch, moralisch-oder auch kulinarisch. All diesen lieben Leuten möchte ich die letzten beiden Seiten nun widmen.

Zu Beginn eines solchen Projekt braucht es immer mindestens zwei-Einen, der den Spaten in die Hand nehmen will, aber noch viel wichtiger einen Anderen, der den Glauben hat und das Vertrauen entgegenbringt, dass man diesen Spaten auch schwingen kann. An dieser Stelle möchte ich allen voran meinem Doktorvater **Christian Enss** für dieses entgegengebrachte Vertrauen danken, der stets am Fortschritt des Projekts Interesse zeigte, bei dem keine Frage eine dumme Frage ist und der sich nicht zu schade war, auch im Labor mal selbst Hand anzulegen.

Aus einer geplanten initialen Beratung bei der Entstehung der Kinder-Physik-Kurse ist in über sechs Jahren mit mehr als 1000 Kindern eine bewährte Team-Arbeit gewachsen, aus der sich u.a. auch die alljährliche Weihnachts-Physikshow entwickelt hat. All das hat unheimlich viel Spaß gemacht, danke auch für diese tolle Zusammenarbeit.

**Andreas Fleischmann** möchte ich für seine überaus hohe fachliche Kompetenz und ebensolche Beratung während der gesamten Doktorarbeit danken. Sein Ideenreichtum schien niemals zu versiegen, seine Geduld und innere Ruhe wohl unendlich groß, und selbst wenn der Kryo brennen würde, käme nach einem typischen „Aha“ und einer Sekundendenkpause völlig ruhig die passende Antwort für das Problem. Danke auch für Deine große Mühe, Zeit und Arbeit beim Korrekturlesen bis in späte Nachtstunden!

Ein besonderer Dank geht an **Masoomeh Bazrafshan**, die mich während meiner ganzen Doktorarbeitszeit wunderbar betreut und im Labor unterstützt hat, mir Mut zusprach, wenn mich der Zweifel packte und selbst in der Zeit als sie nicht mehr am Institut war, Bereitschaft zeigte, mit Rat und Tat zur Seite zu stehen. Danke Masoomeh auch für Deine unendliche Geduld! Du hättest mir dieselbe Frage wohl auch beim zehnten Mal noch so beantwortet als hätte ich sie zum ersten Mal gestellt.

Mit **Andreas Reiser** habe ich den lebenden Beweis für das Motto „Geht nicht, gibt’s nicht“ kennengelernt. Selbst die kniffligsten experimentellen Ideen setzt er bis ins Detail durchdacht nicht nur ästhetisch, sondern auch mit dem gewissen Etwas um. Die Reiser’sche Marke ist unverkennbar, ob im Hörsaal, auf der Bühne oder im Kinderkursraum- danke dafür! Unvergesslich wird mir auch Deine Kreativität bleiben, jedes Gespräch, völlig egal welchen Themeninhalts, auf unheimlich geschickte, aber immer originelle Weise auf „Kno-bi Vital“ zu lenken. Wegen Dir probier’ ich das Zeug noch. Ach ja, und danke für die schlechtesten Witze, die ich in meinem Leben gehört habe-das kannst Du noch üben, wäre aber fast schade drum.

**Loredana Fleischmann**, die gute Seele in unserer Gruppe. Ich kann mich an keinen Moment erinnern, an dem nicht ein herzliches Lächeln von ihr zurückkam oder ein guter Tipp parat war. Du hast immer und für jeden ein liebes Wort übrig-danke Dir für die warmen Momente, ob im Gang oder im Büro. Gerade in den letzten harten Wochen, wenn die Verzweiflung groß wurde, hast Du mir Mut zugesprochen, der mich echt beflügelt hat.

Ganz genauso möchte ich auch meiner langjährigen Begleiterin durch Höhen und Tiefen ganz verschiedener Natur, **Gudrun Fickenscher**, danken. Du bist für mich in dieser Zeit mehr als nur eine Kollegin, Labor- und Büronachbarin geworden.

**Annina**, dank Deines geschickten Umgangs mit PCs und Programmen aller Art hast Du mich in den letzten Monaten manches Mal vorm Wahnsinn bewahrt! Dir verdanke ich auch die Entdeckung eines geheimen Mail-Accounts, auf dem sich mehrere 1000 Mails an mich gesammelt hatten und dessen Existenz mir während meiner gesamten Studienzzeit verborgen blieb.

Auch zu fast allen restlichen Mitgliedern unserer lustigen Enss-AG gibt es ein nettes Geschichtchen zu erzählen, aber bevor die Danksagung länger wird als ein Kapitel meiner Arbeit, möchte ich Euch allen einfach sagen: schön war's mit Euch! Danke für eine tolle Zeit!

Experimente bei tiefen Temperaturen wären keine ohne flüssiges Helium-ein großes Danke gilt unserem guten Heliumgeist **Rudi Eitel**, der unter vollem Einsatz die Quelle nie versiegen ließ!

Einer der ersten Wege vor einer Messung führt meistens in die Werkstatt, ohne die kein Experimentieren möglich gewesen wäre. Herzlichen Dank für Ihre Unterstützung!

Ebenso möchte ich an dieser Stelle dem gesamten Weihnachtsshow-Team danken! Ohne Euch und Euren unermüdlichen Einsatz wäre sie nie auf diesem Niveau durchführbar, und nur mit Euch ist sie zu einem wunderbaren Event geworden, das mittlerweile jedes Jahr wieder einer Menge Erwachsener und Kindern Freude bereitet. Ihr seid ein tolles Team! Insbesondere möchte ich jedem Träger danken, der mich (bisher) auf keinen Nagel zu früh fallen ließ-wäre toll, wenn Ihr das auch in Zukunft schafft.

Großer Dank geht auch an **Hans-Georg Siebig**, mit dem ich nicht nur einen wundervollen „Team Anderthalb“-Partner, sondern auch einen guten Freund gewonnen habe. Danke Dir für eine tolle Zusammenarbeit, die hoffentlich noch ganz, ganz lange anhält!

Ebenso möchte ich meinem Chef von Campus-TV, **Jochen Kaiser**, danken, der gerade in den anstrengendsten Phasen während und am Ende meiner Doktorarbeit viel Geduld und Verständnis aufbrachte und mich stark entlastete, sodass ich alle zur Verfügung stehenden Kräfte in die Arbeit stecken konnte! Ab jetzt bin ich wieder voll für Dich da!

Mein ganz besonderer Dank geht an meine guten Freunde und Fastfamilie, **Adi** und **Anke Pleyer** und **Verena Bender**. Adi, Dein unermüdlicher Einsatz beim Korrekturlesen meiner Arbeit (mehrmals und in verschiedenen Entwicklungsstadien) zu jeder Tages-, Nacht- und sonstigen unmenschlichen Zeit ist unbezahlbar. Bei Dir hatte nicht die winzigste Un-

stimmigkeit eine Chance auf Entkommen! Phänomenal. Du und Anke, Ihr habt mich auf jede Weise ganz wundervoll unterstützt: seelisch, moralisch, kulinarisch und wenn gar nichts mehr helfen wollte, auch alkoholisch!

Verena, Du wurdest nie müde, mich auf jedem möglichen Wege der Kommunikation zu motivieren und nach all Deinen Möglichkeiten zu helfen, trotzdem Du genug selbst um die Ohren hattest! Danke-Ihr seid die besten Freunde, die es gibt.

Ebenso möchte ich auch **Klaus Speck** und meiner Schwester **Marijella** für ihre Teamarbeit im prefinalen Korrekturlesen von 90 Seiten unter 9 Stunden danken!

Und last but not least möchte ich meiner Familie, meinen zwei engsten Mädels, Marijella und meiner Mama danken, dafür, dass sie nicht nur über Monate hinweg in jedem Gespräch ständig dasselbe Thema und meine passende Laune dazu ertragen mussten, sondern auch und vor allem dafür, dass sie nie müde wurden, mich, wenn der Mut mich mal wieder verließ und der Frust hoch war, ermutigten weiterzumachen und nicht aufzugeben. Danke, dass es Euch gibt!