

INAUGURAL-DISSERTATION
ZUR
ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE
DER
NATURWISSENSCHAFTLICH-MATHEMATISCHEN
GESAMTFAKULTÄT
DER
RUPRECHT-KARLS-UNIVERSITÄT
HEIDELBERG

vorgelegt von

Dipl.-Phys. Andreas Reifenberger

aus Alzenau

Tag der mündlichen Prüfung: 15. November 2017

**Spezifische Wärme von
supraleitenden metallischen Gläsern
bei tiefen Temperaturen**

Gutachter: Prof. Dr. Christian Enss
Prof. Dr. Heinz Horner

In der vorliegenden Arbeit wurden mit der Bestimmung der spezifischen Wärme supraleitender massiver metallischer Gläser (BMGs) im Temperaturbereich zwischen 25 mK und 300 K erstmalig deren thermodynamische Eigenschaften bei diesen Temperaturen detailliert untersucht. Die Messungen wurden mit Hilfe eines Aufbaus durchgeführt, welcher die etablierte Relaxationsmethode implementiert. Des Weiteren wurde ein neuartiger mikrostrukturierter Aufbau zur Untersuchung kleinster Proben mit Massen von nur wenigen Milligramm bis hinab zu Temperaturen von 5 mK entwickelt. Die Temperatur dieser Plattform wird mit Hilfe eines metallischen paramagnetischen Ag:Er-Sensors bestimmt, welcher durch eine mikrostrukturierte, gradiometrische Mäanderspule aus Niob mit Hilfe eines dc-SQUIDs induktiv ausgelesen wird. Auf diese Weise konnte eine hervorragende Temperrauflösung von unter $30 \text{ nK}/\sqrt{\text{Hz}}$ und eine äußerst geringe Addenda von unter 200 pJ/K bei 50 mK erreicht werden. Durch die Verknüpfung gemessener spezifischer Wärmen mit Daten der Wärmeleitfähigkeit konnten die unterschiedlichen Freiheitsgrade der untersuchten BMGs sowie deren Wechselwirkungsmechanismen konsistent modelliert werden: Für $T > 2 \text{ K}$ zeigt sich eine ausgeprägte Anomalie in der phononischen spezifischen Wärme, welche durch lokalisierte harmonische Vibrationen hervorgerufen wird. Unterhalb des Phasenübergangs in den supraleitenden Zustand, in dem Wechselwirkungen atomarer Tunnelsysteme mit Quasiteilchen berücksichtigt werden müssen, stehen die Beobachtungen im Einklang mit der BCS-Theorie. Bei tiefsten Temperaturen lassen sich die Ergebnisse im Rahmen des Standardtunnelmodells interpretieren.

Specific heat of superconducting metallic glasses at low temperatures

In the framework of this thesis we performed, for the first time, an in-depth investigation of the thermodynamic properties of superconducting bulk metallic glasses (BMGs) by means of specific heat measurements in the temperature range between 25 mK and 300 K. To determine the specific heat we used a setup based on the well-established relaxation method. Furthermore we developed a novel micro-fabricated platform to measure superconducting, mg-sized samples down to $T = 5 \text{ mK}$. The platform temperature is measured by a metallic paramagnetic Ag:Er sensor that is inductively coupled to the input coil of a dc-SQUID by means of a micro-structured gradiometric meander coil. Thereby, we reached a temperature resolution of less than $30 \text{ nK}/\sqrt{\text{Hz}}$ and a very low addenda heat capacity below 200 pJ/K at 50 mK. Connecting the obtained results with thermal conductivity data we were able to consistently model the various degrees of freedom in these BMGs and their interaction mechanisms: For temperatures $T > 2 \text{ K}$, we find pronounced low temperature anomalies in the phononic specific heat, which are attributed to localized harmonic vibration modes. In the superconducting state close to T_C , where interactions of atomic tunneling systems with quasi-particles need to be taken into account, both measurements agree well with BCS-theory predictions. Far below T_C we find good agreement between the data and the standard tunneling model predictions.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Physikalische Grundlagen	5
2.1	Metallische Gläser	5
2.1.1	Glasübergang	6
2.1.2	Atomare Struktur	8
2.2	Tieftemperatureigenschaften von Gläsern	12
2.2.1	Thermodynamische Messgrößen	12
2.2.2	Thermodynamische Eigenschaften von Gläsern	16
2.2.3	Wärmekapazität von Supraleitern	17
2.2.4	Standardtunnelmodell	22
2.2.5	Boson-Peak	36
3	Experimentelle Methoden	39
3.1	Thermometrie	39
3.1.1	Fixpunktthermometer	40
3.1.2	Rauschthermometer	42
3.1.3	Kohlethermometer	51
3.2	Messung der spezifischen Wärme	52
3.2.1	Thermische Relaxationsmethode	53
3.2.2	Messmethode für Temperaturen von 30 mK bis 3 K	57
3.2.3	Messmethode für Temperaturen von 2 K bis 300 K	69
3.3	Untersuchte Glasproben	70

4 Experimentelle Ergebnisse und Diskussion	73
4.1 Gesamtverlauf der spezifischen Wärme	73
4.2 Analyse und Interpretation oberhalb der Sprungtemperatur T_C	75
4.2.1 Linearer Beitrag und Debye-Modell	75
4.2.2 Boson-Peak	80
4.2.3 Thermische Leitfähigkeit im Bereich des Boson-Peaks	84
4.2.4 Phononische freie Weglänge	87
4.3 Analyse und Interpretation unterhalb der Sprungtemperatur T_C	88
4.3.1 Sprungtemperatur	89
4.3.2 Spezifische Wärme in der supraleitenden Phase	90
4.4 Spezifische Wärme im Tunnelsystem-dominierten Temperaturregime	93
4.4.1 Tunnelsysteme	94
4.4.2 Schottky-Anomalie	97
4.4.3 Ergebnisse in der Übersicht	101
5 Entwicklung eines hochauflösenden Kalorimeters für ultratiefe Temperaturen	105
5.1 Anforderungen an die Messapparatur	105
5.1.1 Thermometrie	106
5.1.2 Thermische Kontaktierung von Probe und Messplattform	107
5.1.3 Wärmekapazität der Addenda	108
5.2 Entwurf eines hochauflösenden Kalorimeters	109
5.2.1 Metallische magnetische Thermometrie	109
5.2.2 Experimentelle Realisierung des Kalorimeters	116
5.3 Charakterisierung der Messapparatur	121
5.3.1 Thermometer	122
5.3.2 Thermische Leitfähigkeit	126

5.3.3	Einfluss der Pulslänge und Pulshöhe	130
5.3.4	Wärmekapazität der Addenda	132
6	Zusammenfassung	139
A	Appendix	143
A.1	Details zur Messapparatur der Fa. Quantum Design	143
A.2	Eigenschaften ausgewählter Elemente und Isotope	146
A.3	Details zu den untersuchten Proben	148
A.4	Details zum entwickelten Wärmekapazitäts-Chip	149
	Literaturverzeichnis	151
	Danksagung	171

1. Einleitung

Das Wechselspiel zwischen Theorie und Experiment war immer schon treibende Kraft hin zu neuen Erkenntnissen der Physik. Theoretische Vorhersagen werden von Experimenten bestätigt oder widerlegt, neue und unerwartete experimentelle Entdeckungen wollen durch Theorien beschrieben werden. Ein prominentes Beispiel hierfür stellt die Entwicklung der Quantenmechanik dar, welche die Grundlage der modernen Festkörperphysik bildet. Die Plancksche Idee der gequantelten Energiezustände, welche eine Vielzahl von Beobachtungen erklären konnte, vermochte Einstein auf den Energieinhalt von Festkörpern zu übertragen [Ein07]. Dessen Ansatz, Gitterschwingungen als ungekoppelte harmonische Oszillatoren zu beschreiben, erwies sich allerdings im Hinblick auf die Beschreibung der spezifischen Wärme kristalliner Dielektrika noch als unzureichend, da die Kopplung der einzelnen Oszillatoren in diesem Fall eine wichtige Rolle spielt. Im Jahr 1912 lieferte dann Peter Debye mit dem bis heute verwendeten und nach ihm benannten Modell eine befriedigende Erklärung [Deb12]. Diesem liegt die Idee zu Grunde, kollektive Anregungen des Atomgitters – sogenannte Phononen – als Eigenzustände und somit elementare Energiequanten des Festkörpers zu betrachten. Nach gängiger Vorstellung ist dieses Modell sowohl für Kristalle als auch auf amorphe Strukturen, d.h. Festkörper mit ungeordneter Anordnung der Konstituenten, anwendbar, solange die dominanten Phononen eine Wellenlänge besitzen, dass von einem homogenen Medium ausgegangen werden kann – dies ist insbesondere bei tiefen Temperaturen der Fall [Hun09].

Messungen der spezifischen Wärme sowie der thermischen Leitfähigkeit [And63, Zel71, Ste73, Las75] verdeutlichten jedoch in den 1970er Jahren, dass eine Ergänzung des Debye-Modells zur Beschreibung der thermodynamischen Eigenschaften amorpher Dielektrika erforderlich ist: Unterhalb von 1 K zeigen diese, zusätzlich zum kubischen Verlauf kristalliner Proben, einen linearen Beitrag in der spezifischen Wärme und einen deutlich reduzierten und überraschenderweise quadratischen Temperaturverlauf für die Wärmeleitfähigkeit. Mit einem phänomenologischen Modell, im Jahre 1972 unabhängig voneinander durch Anderson *et al.* sowie Phillips entwickelt, werden diese Experimente durch die Existenz sogenannter atomarer Tunnelsysteme erklärt [And72b, Phi72]. Durch quantenmechanische Tunnelprozesse von Atomen oder Atomgruppen zwischen energetisch nahezu entarteten Zuständen in amorphen Materialien ergeben sich fundamentale Unterschiede zwischen Kristallen und Gläsern bei tiefen Temperaturen, welche mit Hilfe des Standardtunnelmodells erklärt werden.

Der Erfolg dieses empirischen Modells beruht auf der Tatsache, dass es in der Lage ist, neben den erwähnten thermischen Eigenschaften [Zel71, Ste76, Las75, Gra77, Cah88, Dey89] eine Vielzahl physikalischer Messgrößen wie die dielek-

trische Konstante [Fro77, vR98, Str98, Luc16], Schallgeschwindigkeitsänderungen [Rau95, Cla00, Hem15] und die Ultraschalldämpfung [Hun74] in Gläsern vorausszusagen. Eine Vielzahl von Erweiterungen und Modifikationen des ursprünglichen Modells versucht seither, neben der Interaktion dieser Tunnelsysteme mit Phononen beispielsweise auch die Wechselwirkungen untereinander [Bur95, Nal04] oder die Interaktion mit Leitungselektronen und BCS-artigen Quasiteilchen [Bla78, Gol78, Löh81] zu berücksichtigen [Esq98]. Ein genaues Verständnis dieser Interaktionen ist aktueller denn je, da das Standardtunnelmodell auch bei der Beschreibung dünner, amorpher Schichten Anwendung findet, mit deren Hilfe mesoskopische Systeme wie beispielsweise Josephson-Kontakte realisiert werden. Die Interaktion von Ladungsträgern, welche diese Tunnelbarriere durchdringen, mit Tunnelsystemen führen zu einer zeitlichen Fluktuation kritischer Ströme [Ans11]. Dies erschwert auch die Modellierung und Optimierung von mit Hilfe dieser Josephson-Kontakte realisierten supraleitenden Qubits, deren Kohärenzzeiten durch die Interaktion mit Tunnelsystemen limitiert sein kann [Mar05, Lis10].

Aus diesen Gründen ist es (auch) für das Verständnis solcher Bauteile wichtig, die im Rahmen des Standardtunnelmodells gemachten Voraussagen für amorphe Metalle experimentell zu verifizieren. Supraleitende massive metallische Gläser, welche in den letzten Jahrzehnten verfügbar wurden, versprechen in dieser Hinsicht interessante Möglichkeiten die Gültigkeit bzw. Relevanz des Standardtunnelmodells zu testen. In diesen Systemen kann sowohl die Wechselwirkung von Tunnelsystemen mit angeregten Cooper-Paaren (sogenannten Quasiteilchen) im supraleitenden Zustand als auch mit Elektronen im normalleitenden Zustand untersucht werden. Durch die mittlerweile verfügbaren Probengrößen mit kleinsten Kantenlängen im Bereich einiger Millimeter ist der Einfluss von Oberflächeneffekten vernachlässigbar, sodass die intrinsischen Eigenschaften dieser Materialien untersucht werden können.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde daher die spezifische Wärme dreier supraleitender metallischer Gläser, welche auf unterschiedlichen Multikomponentenlegierungen basieren, im Temperaturbereich zwischen 25 mK und 300 K gemessen. Auf Grund ihrer inhärenten Verknüpfung mit der Entropie S spiegelt die spezifische Wärme $C = T \partial S / \partial T$ die Anzahl verfügbarer Freiheitsgrade wider und erlaubt somit unmittelbar Rückschlüsse auf die mikroskopischen Eigenschaften der untersuchten Materialien. Des Weiteren liegen für diese Materialien Werte für die thermische Leitfähigkeit vor [Rot13], welche ein Maß für die Interaktion von Wärme-transportierenden Teilchen wie Leitungselektronen und Phononen mit diesen Freiheitsgraden darstellt. Somit konnte im Rahmen dieser Arbeit erstmalig das thermische Modell massiver metallischer Gläser konsistent über fünf Größenordnungen in der Temperatur mit Modellen verglichen werden. Abhängig von der betrachteten Energieskala $E = k_{\text{B}}T$ dominieren verschiedene Einflüsse den Verlauf der Messgrößen, welche auf Grund ihrer unterschiedlichen Abhängigkeiten von der Temperatur separat analysiert werden können.

Mit dem Auffinden von Einstein-Oszillatoren in Gläsern, welche bei Temperaturen im Bereich einiger Kelvin sichtbar werden und ebenfalls im Rahmen dieser Arbeit untersucht werden, schließt sich der Kreis vom Wechselspiel zwischen Theorie und Experiment. Albert Einstein hätte sich wohl gefreut, denn über die Gültigkeit seiner eingangs erwähnten Theorie musste er noch spekulieren [Ein07]: „*Auf amorphe Stoffe läßt sich wegen der über das Wesen des amorphen Zustandes herrschenden Unklarheit nichts aussagen.*“

Die vorliegende Arbeit ist thematisch wie folgt unterteilt:

In Kapitel 2 werden zunächst Grundlagen metallischer Gläser einführend erläutert und die zur Analyse genutzten Messgrößen, die spezifische Wärme C sowie die Wärmeleitfähigkeit κ , definiert. Im weiteren Verlauf des Kapitels werden die thermodynamischen Eigenschaften metallischer Gläser im Rahmen des Standardtunnelmodells diskutiert, wobei auch der Einfluss der supraleitenden Phase bei tiefen Temperaturen berücksichtigt wird.

Das darauf folgende Kapitel 3 stellt die experimentellen Methoden vor, welche zur Datenerhebung im Rahmen dieser Arbeit entwickelt wurden. Ein besonderes Augenmerk wird auf die genutzten Thermometer gelegt, da eine akkurate Temperaturskala für die präzise Bestimmung der Wärmekapazität von großer Bedeutung ist. Anknüpfend daran werden die experimentellen Aufbauten zur Bestimmung der spezifischen Wärme sowie bereits bekannte Eigenschaften der untersuchten Materialien vorgestellt.

In Kapitel 4 werden die erzielten Messergebnisse interpretiert, wobei neben dem Vergleich mit dem Standardtunnelmodell und der BCS-Theorie für Supraleiter auch auf die beobachteten weichen phononischen Moden bei Temperaturen im Bereich einiger Kelvin eingegangen wird.

Um Messungen der spezifischen Wärme bei noch tieferen als den bisher zugänglichen Temperaturen durchführen zu können, wurde zudem ein neuartiger Aufbau entwickelt, welcher in Kapitel 5 vorgestellt wird. Dieser wurde mit Hilfe von Proben bekannter Wärmekapazität charakterisiert und erste Ergebnisse versprechen, dass mit dessen Hilfe zukünftig Messungen bis hinab zu wenigen Millikelvin möglich sein werden - in diesem Temperaturbereich wird unter anderem ein durch die Wechselwirkung zwischen einzelnen Tunnelsystemen ausgelöster Phasenübergang und ein zunehmender Einfluss von Kernmomenten erwartet [Str98].

Im abschließenden Kapitel 6 findet sich eine Zusammenfassung der im Rahmen dieser Arbeit erzielten Erkenntnisse und ein Ausblick auf zukünftige Experimente.

2. Physikalische Grundlagen

Die vorliegende Arbeit untersucht thermodynamische Eigenschaften metallischer Gläser. Hierfür werden zunächst für das Verständnis der Arbeit wesentliche Aspekte, insbesondere mit Hinblick auf die Struktur dieser Materialklasse, einführend erläutert. Der Glasübergang selbst sowie angrenzende Temperaturregionen werden nur skizzenhaft erörtert. Der Fokus dieser Arbeit liegt hingegen auf den besonderen Eigenschaften metallischer Gläser bei tiefen Temperaturen, weshalb im folgenden Abschnitt 2.2 die Grundlagen hierfür diskutiert werden. Insbesondere wird das für tiefste Temperaturen etablierte Standardtunnelmodell diskutiert und Folgerungen für die spezifische Wärme sowie die Wärmeleitfähigkeit abgeleitet. Abschließend wird der im mittleren Temperaturbereich (2 – 100 K) beobachtete Boson-Peak diskutiert.

2.1 Metallische Gläser

Amorphe Dielektrika wie Silikatgläser sind ein wohl bekannter, etablierter Werkstoff, deren vielfältiger Nutzen unbestritten ist. Auch bei moderaten Kühlraten entsteht aus einer entsprechenden Schmelze durch Abkühlen ein Glas. Anders verhält es sich bei Metallen, die durch konventionelle Herstellung nur in (poly-)kristalliner Form vorliegen. Es war lange unklar, ob auch Metalle in amorpher Struktur, das heißt ohne Fernordnung, ausfrieren können.

In den 1950er betrachteten Turnbull und seine Mitarbeiter das diffusive Verhalten von Atomen in unterkühlten Flüssigkeiten. Hierzu nutzten sie für ihre Berechnungen ein Modell fester Kugeln und sagten im Rahmen dieses Modells einen Glasübergang für jede unterkühlte Flüssigkeit, auch solche mit metallischen Bindungen, voraus [Coh59]. Bedingung war, dass die Schmelze eine rasche Abkühlung erfahren würde. Hierdurch wird dem System die zur Diffusion nötige thermische Energie entzogen, was einen drastischen Anstieg der Viskosität zur Folge hat. Die unterkühlte Flüssigkeit erstarrt somit, bevor sie die energetisch bevorzugte Kristallstruktur einnehmen kann.

Der experimentelle Nachweis gelang 1960: Klement, Willens und Duwez konnten eine $\text{Au}_{75}\text{Si}_{25}$ -Legierung im sogenannten Schmelzschleuder-Verfahren¹ mit einer Kühlrate von etwa 10^6 K/s abkühlen und so in eine starre amorphe Struktur überführen [Kle60]. Auch wenn die Autoren noch vorsichtig vom Fund einer „nicht-kristallinen

¹Ein Tropfen der Schmelze mit einem Gewicht von etwa 25 mg wurde dabei auf die Innenseite eines schnell rotierenden, thermisch gut leitenden Zylinders gespritzt [Duw60].

Struktur“ sprechen, die mittels Röntgendiffraktometrie nachgewiesen wurde, gilt dieses Experiment heute als Geburtsstunde metallischer Gläser.

Die nur wenige Mikrometer dicken Strukturen erweckten schnell das Interesse von Forschern sowohl im Bereich der experimentellen als auch der theoretischen Festkörperphysik. Fortschritte in der Gusstechnik [Kui84, Ino95b, Sch10] gingen dabei Hand in Hand mit der Entdeckung immer weiterer Systeme, die eine Glasstruktur ausbilden. Die hierfür nötigen Kühlraten konnten sukzessive gesenkt und gleichzeitig die kritischen Gussdicken gesteigert werden [Löf03]. Empirisch konnten dabei drei Hauptkriterien für eine gute Glasbildungsfähigkeit herausgearbeitet werden [Ino95a, Ino00]:

Erstens sollte die Legierung aus wenigstens drei verschiedenen Elementen bestehen, welche zweitens einen Unterschied von wenigstens 12% im Atomradius aufweisen sowie drittens eine negative Mischungsenthalpie in der unterkühlten Flüssigkeit besitzen. Man kann diese Kriterien wie folgt veranschaulichen: Die Differenz der freien Energie zwischen Kristall und Flüssigkeit resultiert in einer treibenden Kraft für die Entstehung von Nukleationskeimen. Dem entgegen wirkt die Ausbildung einer Phasenseparation zwischen den Nukleationskeimen und der umgebenden flüssigen Phase, welche eine Energiebarriere darstellt. In diesem Bild ist es verständlich, dass die Ausbildung einer großen Einheitszelle (bedingt durch verschiedene elementare Bestandteile) durch unterschiedlich große Konstituenten (geminderte Mobilität der Atome) gehemmt wird [Löf03].

In der heutigen Zeit sind somit auch sogenannte *massive* metallische Gläser (BMG²) mit makroskopischen Ausdehnungen von bis zu 10 cm verfügbar [Nis12, Wan04]. Diverse physikalische Eigenschaften der BMGs werden maßgeblich durch die Nahordnung der amorphen Struktur bestimmt und können somit durch die Komposition des Glases gezielt optimiert werden [O’H87]. Materialspezifische Vorteile wie Korrosionsbeständigkeit, mechanische Härte, hohe Elastizität, weich-magnetisches Verhalten, eine geringe Magnetostriktion uvm. finden daher mittlerweile gezielt Verwendung in einem wachsendem Anwendungsspektrum in Industrie und Forschung [Her88, Tel04, Zhu09].

2.1.1 Glasübergang

Im Gegensatz zur Kristallisation ist der Glasübergang kein thermodynamisch definierter Phasenübergang, man spricht daher von einem Transformationsbereich. Um dieses Verhalten näher zu untersuchen, betrachten wir die in Abbildung 2.1 eindimensional dargestellte Potentiallandschaft im Konfigurationsraum eines glasbildenden Systems, wie es durch die ungeordnete Struktur in der Schmelze beziehungsweise unterkühlten Flüssigkeit vorliegt [Gol69, Cha14]. Durch thermische Fluktuationen

²Englische Abkürzung für „Bulk Metallic Glass“

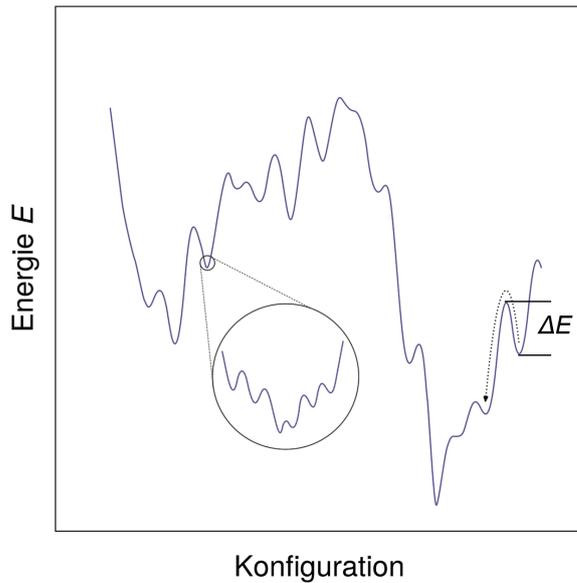


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der Potentiallandschaft eines Festkörpers. Neben einem tiefen Minimum, das der kristallinen Form entspricht, gibt es diverse lokale Minima, welche wiederum eine Substruktur aufweisen. Der gestrichelte Pfeil deutet eine mögliche Konfigurationsänderung an, wobei hierfür eine Energiebarriere der Höhe ΔE zu überwinden ist. Nach [Gol69].

kann das System verschiedene Konfigurationen annehmen und abhängig von der Temperatur T Energiebarrieren in der Größenordnung $\Delta E \lesssim k_B T$ überwinden; dabei bezeichnet k_B die Boltzmann-Konstante.

Für diese sogenannte Relaxation ist, hier vereinfacht dargestellt, eine charakteristische Zeit $\tau \propto e^{\Delta E/(k_B T)}$ nötig [Ang88, Fau03]. Auf mikroskopischer Skala entspricht dieses Relaxieren, wie im vorangegangenen Abschnitt erläutert, dem Umordnen von Atomen und Atomgruppen. Mit fallender Temperatur sinkt diese atomare Mobilität rapide, die Viskosität der unterkühlten Flüssigkeit steigt stark an. Oberhalb einer (willkürlich festgelegten) Viskosität von 10^{13} Poise beziehungsweise einer Relaxationszeit von 100 s spricht man von einem Glas [Roy15]. Zurück im Bild der Energielandschaft bedeutet dies, dass das System in einem lokalen Minimum erstarrt und in diesem makroskopischen Zustand auf experimentell zugänglichen Zeitskalen verbleibt, da die Relaxationszeit auch für $T < T_g$ exponentiell ansteigt³.

Der Glasübergang ist experimentell mit Hilfe der dynamischen Differenzkalorimetrie beobachtbar. Eine solche Messung ist in Abbildung 2.2 exemplarisch für $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ dargestellt. Das Glas wird von niedrigen Temperaturen kommend mit einer konstanten Rate von 0,33 K/s aufgewärmt. Der hierfür nötige Wärmefluss wird entsprechend geregelt und aufgezeichnet. Schon ab etwa 500 K zeigt das Glas ein leicht exothermes Verhalten, was auf das Einsetzen von (irreversiblen) Relaxationsprozessen hindeutet. Im Temperaturbereich um den Glasübergang bei $T_g = 690$ K ist ein deutlicher Anstieg des Wärmeflusses zu beobachten und zuvor nicht zugängliche Freiheitsgrade werden thermisch besetzt. Bei einer Temperatur von $T_x = 760$ K kristallisiert die Probe schließlich aus und setzt dabei latente Wärme frei. Zum Vergleich

³Man beachte, dass für das vollständige Relaxieren des Gesamtsystems ins thermodynamische Gleichgewicht eine Zeit in der Größenordnung von etwa 100τ nötig ist [Roy15].

ist auch die Messung der selben Probe im kristallinen Zustand als gepunktete Linie dargestellt. Hierbei beobachtet man erwartungsgemäß keines der oben beschriebenen Merkmale.

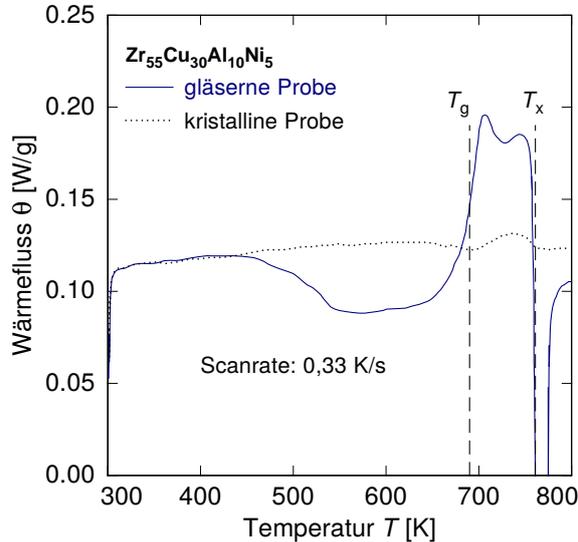


Abbildung 2.2: Dynamische Differenzkalorimetrie von $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$. Für die Glasprobe ist die Glasübergangstemperatur T_g sowie die Kristallisationstemperatur T_x gekennzeichnet. Die kristalline Probe zeigt diese Übergänge nicht. Nach [Mor08].

2.1.2 Atomare Struktur

Viele physikalische Eigenschaften metallischer Gläser werden durch ihre atomare Struktur geprägt. Auch die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Messgrößen der spezifischen Wärme und der Wärmeleitfähigkeit lassen Rückschlüsse auf die Struktur des Materials zu. Deshalb sollen im Folgenden die wesentlichen Erkenntnisse über die atomare Zusammensetzung metallischer Gläser aufgezeigt werden.

Die Strukturanalyse metallischer Gläser auf atomarer Ebene wird durch die nicht vorhandene Fernordnung sowie ihre relevante Längenskala, typischerweise einige Atomabstände, erschwert. Im Jahr 1970 gelang es, die radiale Paarverteilungsfunktion $G(r)$, d.h. die Korrelation zwischen Teilchenzahldichte und Abstand r zu einem Bezugsatoms, von dicht gepackten, zufällig verteilten, harten Kugeln mit Hilfe von computergestützten Simulationen zu ermitteln [Fin70]. Die experimentelle Bestimmung der radialen Paarverteilungsfunktion eines $Ni_{76}P_{24}$ -Glases zeigte eine sehr gute Übereinstimmung, sodass das Modell eine nützliche Beschreibung der Struktur in Gläsern darstellt [Car70]. Abbildung 2.3 zeigt eine mittels Röntgenbeugung ermittelte radiale Verteilungsfunktion $G(r)$ für das metallische Glas $Au_{49}Ag_{5,5}Pd_{2,3}Cu_{26,9}Si_{16,3}$. Die Funktion wurde auf $G(r \rightarrow \infty) = 1$ normiert. Man erkennt ein scharfes Maximum bei einem Abstand von etwa $2,8 \text{ \AA}$ verursacht durch die Nahordnung im System. Mit zunehmendem Abstand verflacht die Intensität der breiter werdenden Maxima, da keine Fernordnung vorliegt und somit die Korrelation der atomaren Abstände mit zunehmendem Abstand r abnimmt.

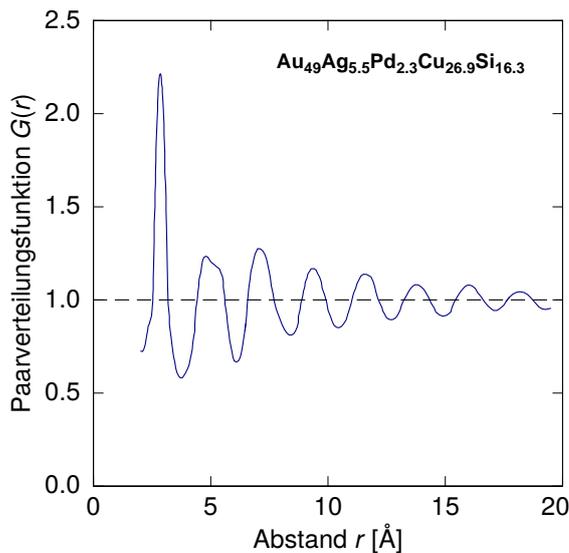


Abbildung 2.3: Die radiale Paarverteilungsfunktion metallischer Gläser wird hier exemplarisch anhand von $\text{Au}_{49}\text{Ag}_{5.5}\text{Pd}_{2.3}\text{Cu}_{26.9}\text{Si}_{16.3}$ dargestellt. Die Korrelation der atomaren Abstände r , auf die im Text näher eingegangen wird, ist immer schwächer ausgeprägt. Nach [Wan11].

Die dargestellte Messung zeigt weiterhin, dass eine sogenannte mittelreichweitige Ordnung (MRO⁴) von einigen Atomlängen existiert. Die MRO wird unter anderem mittels ikosaedrischer Strukturen realisiert [Sai01]. Wie in Abbildung 2.4 dargestellt ordnen sich dabei zwölf Atome derart um ein Zentralatom, dass sie die Ecken eines regelmäßigen Ikosaeders bilden. Diese Strukturen bilden sich bereits in der unterkühlten Flüssigkeit und bleiben nach der Glasbildung erhalten [Sch02]. Der Ikosaeder ist im Vergleich zu einem Kuboktaeder, wie er in Kristallen angetroffen werden kann, energetisch günstiger und somit die lokal bevorzugte Struktur [Fra52]. Es ist jedoch nicht möglich, durch Translation oder Rotation von Ikosaedern den gesamten dreidimensionalen Raum auszufüllen, weshalb es zu Frustrationen in den atomaren Bindungen kommt [Hir13]. Unterschiedlich große Atomradien der verwendeten Konstituenten sowie durch die Orbitalstruktur bedingte Präferenzen der Bindungswinkel verstärken diesen Effekt, was sich beispielsweise mit Hilfe von sogenannten Molekulardynamik-Simulationen zeigen lässt [She06].

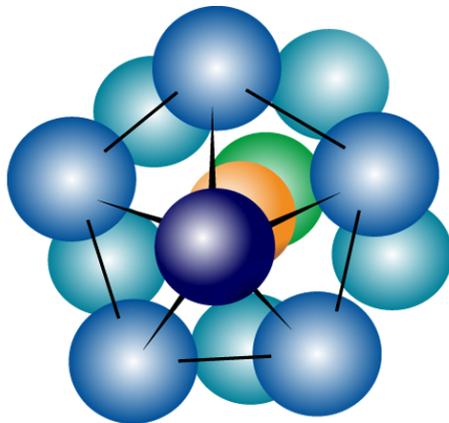


Abbildung 2.4: Darstellung einer atomaren Anordnung in ikosaedrischer Struktur. Um das Zentralatom (orange) sind zwölf Atome angeordnet. Farbliche Hervorhebungen von Atomen in der selben Zeichenebene und Hilfslinien dienen der optischen Führung.

⁴Englische Abkürzung für „Medium-Ranged Order“

Experimentell lassen sich diese Strukturen mittels hochauflösender Elektronenbeugsexperimente nachweisen. Das Ergebnis einer solchen Messung an 3 – 5 nm dünnen Folien aus amorphem $Zr_{80}Pt_{20}$ ist in Abbildung 2.5 dargestellt [Hir13]. Zur Auflösung der lokalen Struktur wurde ein Elektronenstrahl mit einem Durchmesser von nur 0,36 nm verwendet. Für die Interpretation der beobachteten Beugungsmuster werden diese mit solchen aus Simulationen verglichen. Abhängig von der Ausrichtung der untersuchten, ikosaederförmigen Struktur relativ zur Strahlachse ergeben sich unterschiedliche Beugungsbilder. Die erwartete zwei-, drei- und fünfzählige Symmetrie, die ein Ikosaeder besitzt, konnte beobachtet werden. Darüber hinaus lässt sich zeigen, dass die Simulation nur unter Berücksichtigung von Frustrationen in den atomaren Bindungen eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten zeigt.

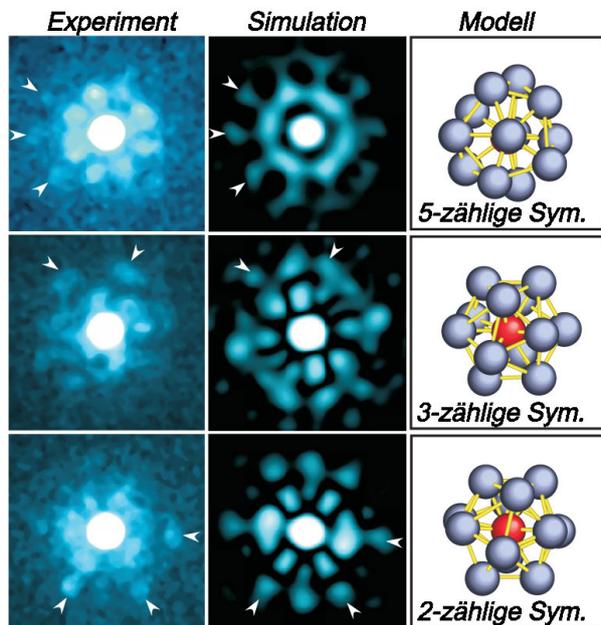


Abbildung 2.5: Das hochauflöste Elektronenbeugungsbild an einer Folie aus amorphem $Zr_{80}Pt_{20}$ und der Vergleich mit Simulationen belegen die zwei-, drei- und fünfzählige Symmetrie, wie sie für ikosaederförmige Strukturen erwartet wird. Charakteristische Merkmale der jeweiligen Symmetrie sind mit Pfeilen markiert. Nach [Hir13].

Die Ikosaeder können als Struktureinheiten eines größeren Clusters von Atomen betrachtet werden [Hu15]. Benachbarte Strukturen können sich dabei, wie in Abbildung 2.6 exemplarisch für ein binäres Kupfer-Zirkonium-System dargestellt, beispielsweise ein Atom (A), eine Kante (B) oder eine Fläche (C) teilen. Weiterhin sind auch ineinander greifende Strukturen möglich (D). Daraus resultierende Netzwerke können hunderte Atome beinhalten [Li14]. Es sind insbesondere diese Cluster, die die mittelreichweitige Ordnung in amorphen Metallen ausmachen.

Darüber hinaus finden sich in metallischen Gläsern nicht nur auf Ikosaedern basierende Strukturen. Molekulardynamik-Simulationen zeigen eine Vielzahl realisierter Polyeder. Diese können wiederum verschiedene Frustrationsgrade aufweisen, dicht gepackt oder ein freies Volumen umschließend angeordnet sein [Che09]. Auch die Zahl unmittelbar benachbarter Atome, die Koordinationszahl, fluktuiert stark [Hui09]. Es ist letztlich diese enorme Vielfalt geometrischer Anordnungen, die die Beschreibung

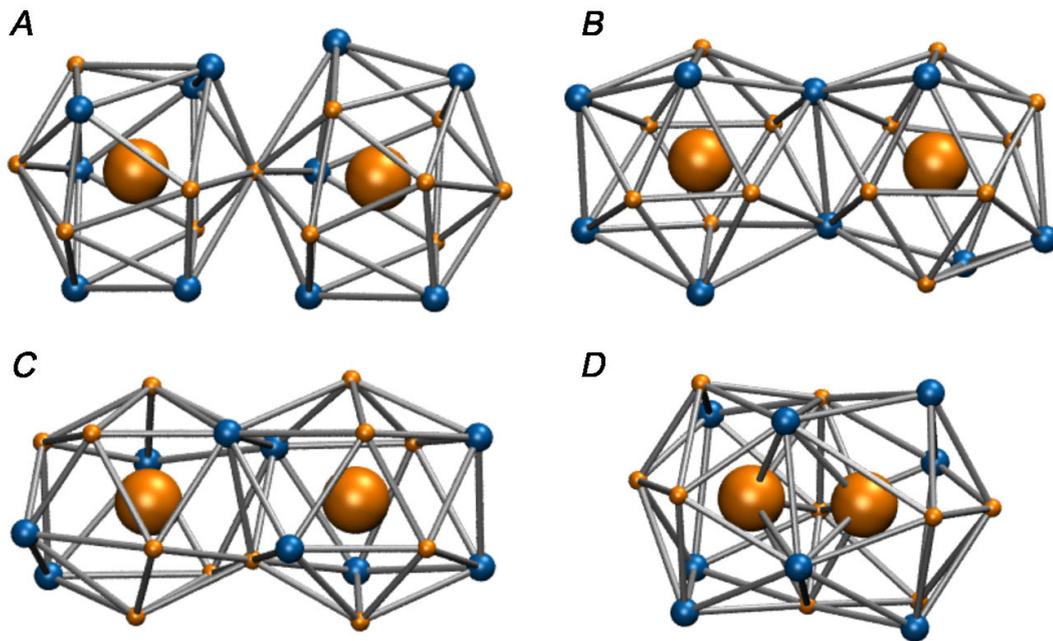


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung möglicher Cluster eines auf Kupfer (Orange) und Zirkon (blau) basierenden Glases. Benachbarte atomare Strukturen - hier Icosaeder - können sich beispielsweise ein Atom (A), eine Kante (B), eine Fläche (C) oder ein Volumen (D) teilen. Die jeweiligen Zentralatome der Icosaeder sind zur einfacheren Erkennung vergrößert dargestellt. Aus [Zem15].

der Struktur und daraus resultierender Eigenschaften so anspruchsvoll macht. Die hier dargestellten Erkenntnisse können daher nur einen ersten allgemeinen Überblick geben, erlauben jedoch insbesondere im Hinblick auf die Tieftemperatureigenschaften metallischer Gläser (vgl. Abschnitt 2.2.2 sowie Abschnitt 2.2.4) ein grundlegendes Verständnis der Besonderheiten von Gläsern. Die detaillierte Strukturanalyse und ihre Abhängigkeit von Parameter wie beispielsweise der Materialzusammensetzung oder der Kühlrate bei der Glasbildung ist Gegenstand aktueller Forschung [Hir16].

2.2 Tieftemperatureigenschaften von Gläsern

Die Untersuchung thermodynamischer Eigenschaften ist ein wesentlicher Baustein für die Erforschung von Phänomenen der Festkörperphysik. Mit Hinblick auf die Untersuchung amorpher Strukturen spielte und spielt dabei sowohl die spezifische Wärme C wie auch die Wärmeleitfähigkeit κ eine tragende Rolle. Im folgenden Abschnitt werden diese Messgrößen zunächst definiert und wichtige, allgemeingültige Eigenschaften diskutiert, ehe in Abschnitt 2.2.2 der Bezug zu (metallischen) Gläsern hergestellt wird. Gefolgt von diesen einführenden Abschnitten wird in Abschnitt 2.2.3 die BCS-Theorie für Supraleiter diskutiert. Von besonderer Relevanz für die untersuchten amorphen Systeme ist das in Abschnitt 2.2.4 dargestellte Standardtunnelmodell sowie der in Abschnitt 2.2.5 diskutierte *Boson-Peak*.

2.2.1 Thermodynamische Messgrößen

Die Wärmekapazität \mathcal{C} ist gemäß

$$\mathcal{C}_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = T \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \quad (2.1)$$

unmittelbar mit der inneren Energie U beziehungsweise der Entropie S des zu untersuchenden Systems verknüpft. Der Index kennzeichnet dabei das für die Messung konstant zu haltende Volumen V . Diese Definition ist für theoretische Überlegungen hilfreich, in der Praxis werden Messungen jedoch meist bei konstantem Druck p durchgeführt. Die Differenz

$$\mathcal{C}_p - \mathcal{C}_V = TV \frac{\alpha^2}{k} \quad (2.2)$$

hängt vom thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\alpha = (\partial V / \partial T)_p / V$ und der Kompressibilität $k = (\partial V / \partial p)_T / V$ der Probe ab, ist aber insbesondere bei tiefen Temperaturen vernachlässigbar klein und wird daher, wenn nicht explizit erwähnt, nachfolgend nicht berücksichtigt. Somit gilt $\mathcal{C} = \mathcal{C}_p \approx \mathcal{C}_V$ in guter Näherung [Gro12]. Die Wärmekapazität ist eine extensive Zustandsgröße und hängt von der Probenmasse m ab. Für die Materialcharakterisierung ist daher nur die spezifische Wärmekapazität

$$C = \mathcal{C} \cdot \frac{m_{\text{mol}}}{m} \quad (2.3)$$

von Interesse. Dabei bezeichnet m_{mol} die *atomare* Molmasse der Probe, d.h. das arithmetische Mittel der Molmassen der Atome gewichtet entsprechend ihrer Häufigkeit. Alle nachfolgenden Ergebnisse werden, wenn nicht anders erwähnt, gemäß dieser Definition analysiert und diskutiert.

Die spezifische Wärme setzt sich aus den verschiedenen Freiheitsgraden eines Systems additiv zusammen. Diese lassen sich getrennt voneinander berechnen, experimentell zugänglich ist jedoch zunächst nur die Summe

$$C(T) = \sum_i C_i(T) \quad (2.4)$$

als Maß für die Anzahl anregbarer Freiheitsgrade. Auf Grund unterschiedlicher Temperaturabhängigkeiten lassen sich bei Messreihen über einen größeren Temperaturbereich oder durch Variation eines äußeren Magnetfeldes Beiträge verschiedener Freiheitsgrade separieren.

Phononischer Beitrag zur spezifischen Wärme

Die Gitterschwingungen eines Festkörpers sind ein solcher Freiheitsgrad. Sie lassen sich in dem nach Peter Debye benannten Debye-Modell als kollektive Anregungen gekoppelter Atomrümpfe, sogenannte Phononen, beschreiben, die mit der Kreisfrequenz ω schwingen [Deb12]. In diesem Modell ist die phononische Zustandsdichte durch

$$D_{\text{ph}}(\omega) = \frac{m_{\text{mol}}}{\rho} \frac{\omega^2}{2\pi^2 v_{\text{D}}^3} \quad (2.5)$$

gegeben, wobei sich die Debye-Geschwindigkeit v_{D} gemäß

$$\frac{3}{v_{\text{D}}^3} = \frac{1}{v_{\text{l}}^3} + \frac{2}{v_{\text{t}}^3} \quad (2.6)$$

als Mittelung aus longitudinaler (l) und transversaler (t) Schallgeschwindigkeit berechnen lässt und ρ die Dichte des Materials angibt. Für eine detaillierte Herleitung sei an dieser Stelle auf die Literatur verwiesen [Gro12, Hun09]. Mit Hilfe der Bose-Einstein-Verteilung $f(E, T) = 1/(\exp(E/(k_{\text{B}}T)) - 1)$ ergibt sich die innere Energie $U(T)$ aller Phononen mit Energie $E = \hbar\omega$ aus dem Integral

$$U(T) = \int_0^{\omega_{\text{D}}} \hbar\omega f(\hbar\omega, T) D_{\text{ph}}(\omega) d\omega \quad , \quad (2.7)$$

wobei mit \hbar das reduzierte Planck'sche Wirkungsquantum bezeichnet wird. Für die Wärmekapazität ergibt sich nach einigen Umformungen der Ausdruck

$$C_{\text{D}}(T) = \frac{\partial U}{\partial T} = 9R \left(\frac{T}{\Theta_{\text{D}}} \right)^3 \int_0^{\Theta_{\text{D}}/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad . \quad (2.8)$$

Dabei bezeichnet R die universelle Gaskonstante und Θ_D die Debye-Temperatur, welcher als materialspezifischer Parameter den Verlauf der Debyeschen spezifischen Wärme vollständig definiert. Diese hängt gemäß $k_B\Theta_D = \hbar\omega_D$ mit der Debye-Frequenz ω_D zusammen. Die obige Gleichung (2.8) lässt sich numerisch auswerten. Erwähnt seien noch die Grenzfälle

$$C_D(T) \approx \begin{cases} \frac{12\pi^4}{5} R \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 & \text{für } T \ll \Theta_D \\ 3R & \text{für } T \gtrsim \Theta_D \end{cases}. \quad (2.9)$$

Für tiefe Temperaturen ergibt sich somit im Einklang mit Messungen an vielen (kristallinen) Materialien die bekannte kubische Abhängigkeit $C_D(T) \propto T^3$ [Hun09]. Für hohe Temperaturen erhält man das bekannte Dulong-Petit-Gesetz [Dul18].

Elektronischer Beitrag zur spezifischen Wärme

Für einfache Metalle können die Leitungselektronen in sehr guter Näherung als ideales freies Elektronengas beschrieben werden, wobei der fermionische Charakter der Elektronen zu berücksichtigen ist. Die wesentlichen Arbeiten gehen auf Sommerfeld zurück [Som27, Som28] und man findet mit

$$C_{\text{el,n}}(T) = \frac{\pi^2}{3} k_B^2 D_{\text{el}}(E_F) T = \gamma_{\text{el}} T \quad (2.10)$$

einen linearen Zusammenhang zwischen elektronischer spezifischer Wärme und Temperatur, welcher in der normalleitenden Phase Gültigkeit besitzt [Gro12]. Der als Sommerfeld-Koeffizient bezeichnete Proportionalitätsfaktor γ_{el} ist ein Maß für die elektronische Zustandsdichte an der Fermikante $D_{\text{el}}(E_F)$. Typischerweise spielt der elektronische Beitrag bei Temperaturen unterhalb von etwa 10 K eine wichtige Rolle, bei höheren Temperaturen dominiert der phononische Beitrag.

Thermische Leitfähigkeit

Neben der spezifischen Wärme werden im Rahmen dieser Arbeit auch Messungen der thermischen Leitfähigkeit analysiert. Die thermische Leitfähigkeit κ kann mit Hilfe des Ausdrucks

$$\vec{q} = \kappa \vec{\nabla} T \quad (2.11)$$

definiert werden, welche einen bestehenden Temperaturgradienten $\vec{\nabla} T$ mit einem Wärmefluss \vec{q} verknüpft. Der Wärmefluss in einer Probe wird im Allgemeinen durch Stoßprozesse limitiert, sodass die Bestimmung der thermischen Wärmeleitfähigkeit Rückschlüsse auf diese Stoßprozesse und somit auf die Wechselwirkungs-Dynamik

zwischen Streuzentren und wärmeleitenden (Quasi-)Teilchen erlaubt. In metallischen Gläsern sind sowohl phononische (κ_{ph}) als auch elektronische Beiträge (κ_{el}) zu berücksichtigen, die sich zu

$$\kappa_{\text{tot}} = \kappa_{\text{ph}} + \kappa_{\text{el}} \quad (2.12)$$

addieren.

Der phononische Wärmetransport lässt sich mit Hilfe der kinetischen Gastheorie im Rahmen des Debye-Modells beschreiben. Die thermische Wärmeleitfähigkeit hängt gemäß

$$\kappa_{\text{ph}} = \frac{1}{3} \sum_{\alpha} \int_0^{\omega_{\text{D}}} \bar{C}_{\alpha}(\omega) v_{\alpha}(\omega) l_{\alpha}(\omega) d\omega \quad (2.13)$$

neben der Wärmekapazität pro Volumeneinheit \bar{C}_{α} auch von der freien Weglänge l_{α} und der Gruppengeschwindigkeit v_{α} ab [Gro12]. Es muss über alle Phononenzweige α , d.h. sowohl longitudinale als auch transversale Polaritäten, summiert werden. Zur Vereinfachung wird analog zum Debye-Modell über die verschiedenen Polarisierungen gemittelt und die als konstant angenommene Debye-Geschwindigkeit v_{D} als Gruppengeschwindigkeit eines effektiven Phononenzweigs verwendet. In der dominanten Phononennäherung berücksichtigt man nur den Beitrag der Phononen mit Energien $E_{\text{ph}} = \hbar\omega = k_{\text{B}}T$, sodass sich der Ausdruck

$$\kappa_{\text{ph}}(T) = \frac{1}{3} \bar{C}(T) v_{\text{D}} l(T) = \frac{1}{3} \bar{C}(T) v_{\text{D}}^2 \tau(T) \quad (2.14)$$

mit der Stoß- beziehungsweise Relaxationsrate $\tau = l/v_{\text{D}}$ ergibt. Gemäß der Matthiessenschen Regel addieren sich die inversen charakteristischen Stoßzeiten verschiedener Stoßmechanismen gemäß

$$\tau^{-1}(T) = \sum_i \tau_i^{-1}(T) . \quad (2.15)$$

Für hochreine dielektrische Kristalle begrenzt bei Temperaturen unterhalb weniger Kelvin die Streuung an der Probenoberfläche die Relaxationsrate, da die freie Weglänge durch die Probendimension limitiert ist. Andere Mechanismen wie die Phonon-Phonon-Streuung spielen in diesem Temperaturbereich keine Rolle mehr. In Übereinstimmung mit experimentellen Daten [Zel71] ergibt sich somit die Beziehung $\kappa_{\text{ph}} \propto C \propto T^3$. Für Gläser findet man ein von dieser Vorhersage abweichendes Verhalten, welches auf die dem Glas intrinsische Unordnung zurückzuführen ist. Die resultierenden Stoßprozesse, welche die Wärmeleitung bei tiefen Temperaturen dominieren, werden in den folgenden Abschnitten näher diskutiert.

2.2.2 Thermodynamische Eigenschaften von Gläsern

Ausgehend von den einführenden Erläuterungen des vorangegangenen Abschnitts ließe sich unterhalb von etwa 1 K eine kubische Temperaturabhängigkeit sowohl in der spezifischen Wärme als auch in der thermischen Leitfähigkeit von amorphen Dielektrika vermuten. Im Debye-Modell wurden keinerlei einschränkende Annahmen bezüglich der zu Grunde liegenden Struktur getroffen. Weiterhin liegt die Wellenlänge $\lambda = 2\pi v_D/\omega_D$ der dominanten thermischen Phononen mit $E_{\text{ph}} = k_B T$ im Bereich einiger 100 – 1000 Å. Somit sollte die zu Grunde liegende amorphe Struktur keinerlei Einfluss auf die Streumechanismen haben.

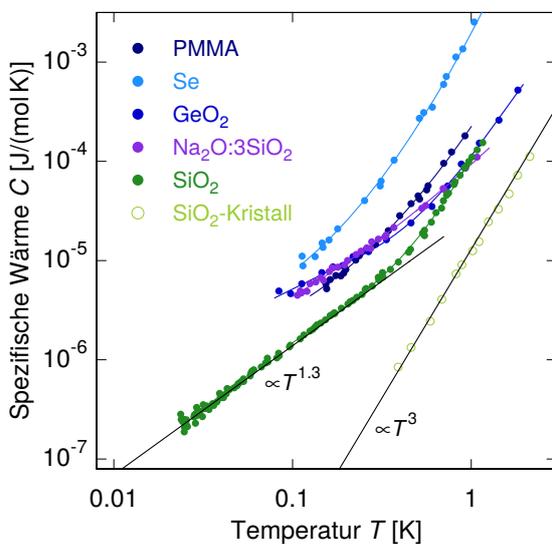


Abbildung 2.7: Die spezifische Wärme von Gläsern, hier exemplarisch durch Messungen an ausgewählten Dielektrika dargestellt, zeigt einen Zusatzbeitrag für tiefe Temperaturen. Der von Kristallen bekannte kubische Zusammenhang $C \propto T^3$ wird somit überlagert. Die auf die atomare Molmasse umgerechneten Daten stammen aus [Zel71, Ste73, Las75, Ste76].

In den 1960er beziehungsweise frühen 1970er Jahren wurden diese Überlegungen durch erste experimentelle Messungen der spezifischen Wärme und der thermischen Leitfähigkeit an amorphen Dielektrika widerlegt [And63, Zel71]. In Abbildung 2.7 sind Messungen an verschiedenen amorphen Dielektrika im Temperaturbereich unterhalb von etwa 1 K dargestellt. Während die spezifische Wärme des ebenso dargestellten SiO_2 -Kristalls den erwarteten kubischen Verlauf zeigt, erkennt man bei allen untersuchten Gläsern ein Abflachen hin zu tiefen Temperaturen. Für amorphes SiO_2 (Quarzglas) findet man bei Messungen bis hin zu 25 mK mit $C \propto T^{1.3}$ eine in etwa lineare Temperaturabhängigkeit. Diese Messungen ließen auf einen zusätzlichen, bis dato unbekanntem Freiheitsgrad amorpher Systeme bei tiefen Temperaturen schließen.

Ein ähnliches Bild ergibt sich bei der Betrachtung von Messreihen der thermischen Leitfähigkeit, die in Abbildung 2.8 dargestellt sind. Im Gegensatz zu Messungen an einem SiO_2 -Kristall findet man für Gläser eine in etwa quadratische Temperaturabhängigkeit $\kappa \propto T^{2-\delta}$ ($|\delta| < 0,2$) bei Temperaturen unterhalb von 1 K. Für Temperaturen um die 2 – 10 K findet sich bei allen Gläsern ein mehr oder weni-

ger stark ausgeprägter Plateaubereich. Kristalline Proben zeigen ein solches Plateau nicht [Hun09]. Der Absolutwert der thermischen Leitfähigkeit von Gläsern ist im Vergleich zu kristallinen Strukturen um Größenordnungen kleiner, sodass offenbar ein effizienter zusätzlicher Streumechanismus zur Verfügung steht. Weiterhin erschien es zunächst erstaunlich, dass alle untersuchten Stoffe mit unterschiedlichen chemischen Kompositionen und Bindungstypen einen ähnlichen qualitativen wie auch quantitativen Verlauf zeigen. Diese Eigenschaft ist als *Universalität der Gläser* bekannt [Ste73, Ber88, Leg91]. Aus dieser Beobachtung lässt sich schließen, dass der zu Grunde liegende Streumechanismus der amorphen Struktur als solcher entstammt.

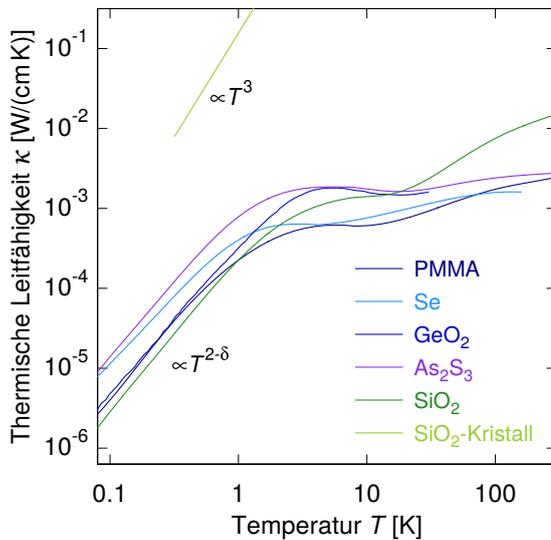


Abbildung 2.8: Darstellung der thermischen Leitfähigkeit ausgewählter dielektrischer Gläser: Für tiefe Temperaturen zeigt sich der für Gläser typische Verlauf $\kappa \propto T^{2-\delta}$, im Temperaturbereich einiger Kelvin findet man einen Plateau-Bereich. Der Vergleich mit kristallinem SiO_2 zeigt, dass die thermische Leitfähigkeit in Gläsern um Größenordnungen unterdrückt wird. Daten aus [Zel71, Ste73, Cah88].

Die hier dargestellten Beobachtungen lassen sich durch sogenannte *Tunnelsysteme* erklären. Diese werden im Rahmen des Standardtunnelmodells (STM), welches im Jahr 1972 unabhängig voneinander durch Anderson *et al.* und Phillips als phänomenologisches Modell vorgeschlagen wurde [And72b, Phi72], in Abschnitt 2.2.4 eingeführt und motiviert. Das Standardtunnelmodell wurde zunächst für dielektrische Gläser eingeführt. Modifikationen und Erweiterungen erlauben die Anwendung auch für metallische Gläser. Die experimentelle Überprüfung dieses Modells angewendet auf supraleitende metallische Gläser ist die Hauptmotivation für diese Arbeit. Bevor das Modell näher beschrieben wird, sollen im folgenden Abschnitt 2.2.3 Aspekte der Supraleitung diskutiert werden. Aufbauend auf diesen Grundlagen kann dann das Standardtunnelmodell für supraleitende metallische Gläser diskutiert werden.

2.2.3 Wärmekapazität von Supraleitern

Die BCS-Theorie⁵, entwickelt in den 1950er Jahren, liefert eine mikroskopische Herleitung für die Ausbildung eines makroskopischen Zustandes [Bar57b, Bar57a]. Im

⁵Benannt nach ihren Entwicklern John Bardeen, Leon N. Cooper und John R. Schrieffer.

Rahmen dieser bahnbrechenden Arbeit konnte gezeigt werden, dass eine noch so kleine attraktive Wechselwirkung zwischen den Elektronen zu einer Instabilität des Elektronengases an der Oberfläche des Fermi-Sees führt [Coo56]. Die Polarisierung in der näheren Umgebung eines Elektrons führt zu einer Deformationsspur der Ionenrümpfe, welche attraktiv auf ein weiteres Elektron wirkt. Gleichzeitig wird das abstoßend wirkende Coulomb-artige Wechselwirkungspotential zwischen zwei Elektronen durch Screening-Effekte reduziert, sodass für tiefe Temperaturen ein gebundener Zwei-Elektronen-Zustand, ein sogenanntes Cooper-Paar, vorliegt. Für eine detaillierte Diskussion wird an dieser Stelle auf die Literatur verwiesen, z.B. [Tin04, Gro12], und die Diskussion auf die für das Verständnis dieser Arbeit relevanten Teile beschränkt. Dabei wird in gängiger Praxis nur der elektronische Beitrag der spezifischen Wärme diskutiert, da der phononische Beitrag unberührt bleibt.

Eine zentrale Voraussage der BCS-Theorie ist eine Mindestenergie $2 \Delta_s(T)$, die zum Aufbrechen eines Cooper-Paares nötig ist. Dies bedeutet, dass die elektronische Zustandsdichte in der Nähe der Fermi-Energie E_F keine besetzbaren Zustände für Energien $E = E_F \pm \Delta_s(T)$ aufweist. Für $T = 0$ lässt sich diese Energielücke $\Delta_s(T)$ mittels

$$\Delta_{s,0} := \Delta_s(0) = 1,764 k_B T_C \quad (2.16)$$

bestimmen. Dabei bezeichnet T_C die materialspezifische kritische Temperatur, unterhalb derer der supraleitende Zustand angenommen wird. Sie wird auch als Sprungtemperatur bezeichnet. Für $T > 0$ kann die Energielücke mit Hilfe der Gleichung

$$\frac{2}{D_{\text{el}}(E_F) \mathcal{V}} = \int_0^{\hbar \omega_D} \tanh \left(\frac{\sqrt{\varepsilon^2 + \Delta_s^2(T)}}{2k_B T} \right) \frac{1}{\sqrt{\varepsilon^2 + \Delta_s^2(T)}} d\varepsilon \quad (2.17)$$

numerisch berechnet werden. Das Integrationslimit wird dabei durch die Debye-Frequenz ω_D definiert. Das Produkt aus dem isotrop angenommenen Kopplungsparameter \mathcal{V} (für amorphe Strukturen eine gerechtfertigte Näherung) und der Zustandsdichte der Elektronen an der Fermikante $D_{\text{el}}(E_F)$ kann bestimmt werden, indem man das Integral für $T = T_C$ auswertet. Hier gilt $\Delta_s(T_C) = 0$.

Abbildung 2.9 zeigt die reduzierte Energielücke $\Delta_s(T)/\Delta_{s,0}$ in Abhängigkeit der reduzierten Temperatur T/T_C . Der Verlauf der Kurve zeigt, dass die Energielücke für kleine Temperaturen $T/T_C \lesssim 0.5$ in etwa konstant ist. Für $T \rightarrow T_C$ hingegen nimmt die Energielücke ab, bis sie schließlich für $T \geq T_C$ wie angesprochen verschwindet. Eine direkte experimentelle Bestimmung für Indium, Zinn und Blei gelang 1961 und bestätigt die Theorie eindrucksvoll [Gia61]. Kleinere systematische Abweichungen sind insbesondere auf die vereinfachte Annahmen eines isotropen, konstanten Kopplungsparameters \mathcal{V} zurückzuführen [Ens00b].

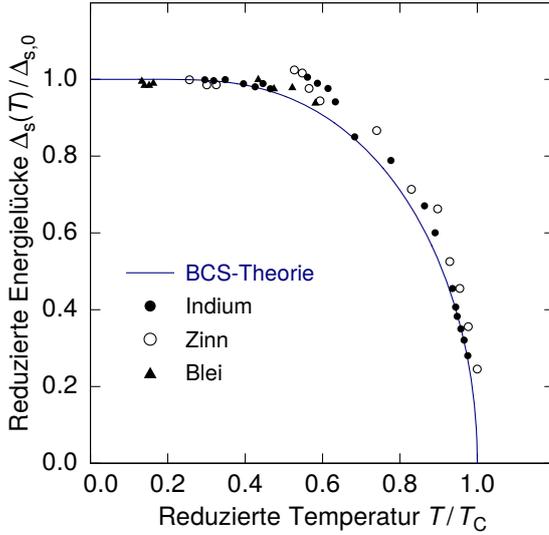


Abbildung 2.9: Verlauf der reduzierten Energielücke $\Delta_s(T)/\Delta_{s,0}$ in Abhängigkeit der reduzierten Temperatur T/T_C . Messdaten aus [Gia61] für supraleitendes Indium, Zinn und Blei belegen die gute Übereinstimmung von Experiment und Theorie.

Cooper-Paare tragen mit der Entropie $S = 0$ nicht zur spezifischen Wärme bei. Anders verhält es sich für aufgebrochene Cooper-Paare, sogenannte Quasiteilchen, deren Anzahl mit sinkender Temperatur auf Grund der endlichen Energielücke annähernd exponentiell abnimmt. Näherungsweise lässt sich für Temperaturen $T/T_C < 0.5$ die elektronische spezifische Wärme im supraleitenden Zustand mit

$$\frac{C_{el,s}(T)}{\gamma_{el} T_C} = a \left(\frac{\Delta_{s,0}}{k_B T} \right)^{3/2} e^{-\Delta_{s,0}/(k_B T)} \quad (2.18)$$

angeben [Ens00b, Gro12]. Der Proportionalitätsfaktor a lässt sich im Rahmen der BCS-Theorie in der durchgeführten Näherung bestimmen, dient im Allgemeinen aber als dimensionsloser Parameter zur Anpassung an Messwerte.

Weiterhin lässt sich im Rahmen der BCS-Theorie für $T = T_C$ ein Sprung in der spezifischen Wärme $\Delta C_{BCS} = C_{el,s} - C_{el,n}$ voraussagen, wobei $C_{el,n}$ die spezifische Wärme im normalleitenden Zustand bezeichnet. Dieser Sprung berechnet sich zu

$$\left. \frac{\Delta C_{BCS}}{\gamma_{el} T_C} \right|_{T=T_C} = 1,43 \quad (2.19)$$

und ist eine zentrale experimentell überprüfbare Vorhersage der BCS-Theorie.

Abbildung 2.10 zeigt Messungen der spezifischen Wärme an Vanadium im relevanten (invers aufgetragenen) Temperaturbereich. Der für Supraleiter charakteristische Sprung in der spezifischen Wärme bei T_C gemäß Gleichung (2.19) bestätigt die Theorie eindrucksvoll. Von tiefen Temperaturen kommend steigt die spezifische Wärme wie erwartet exponentiell an, was in der gewählten Darstellung einem linearen Verlauf entspricht. Darüber hinaus ist auch eine Anpassung gemäß der aus der BCS-Theorie abgeleiteten Gleichung (2.18) dargestellt, die für $T_C/T > 2$

den Verlauf der Messdaten sehr gut widerspiegelt. Mit dem angepassten Parameter $\Delta_{s,0}/(k_B T_C) = 2,0$ ergibt sich unter Berücksichtigung der durchgeführten Näherungen eine gute Übereinstimmung mit Gleichung (2.16). Im Einklang mit den durchgeführten Näherungen, insbesondere mit Hinblick auf eine reduzierte Energielücke für $T \lesssim T_C$, zeigt sich eine Abweichung von diesem Verlauf bei höheren Temperaturen.

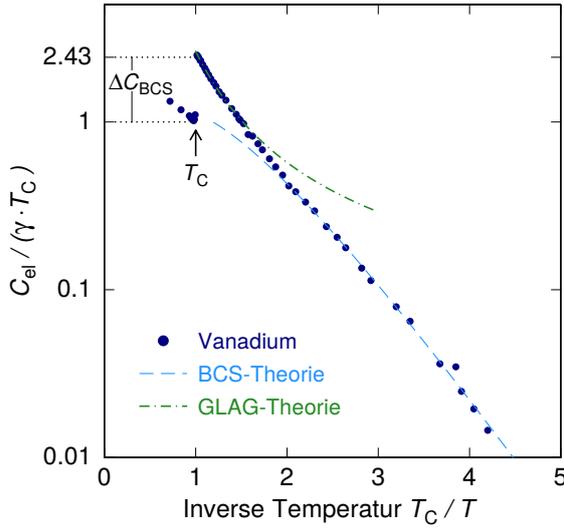


Abbildung 2.10: Messungen der spezifischen Wärme an Vanadium zeigen einen annähernd exponentiellen Verlauf für deren elektronischen Anteil. Für $T = T_C$ findet man wie im Rahmen der BCS-Theorie erwartet eine Diskontinuität. Weiterhin sind Anpassungen gemäß BCS- und GLAG-Theorie dargestellt. Daten aus [Cor56, Des86].

In diesem Bereich lassen sich die Daten unter Zuhilfenahme der sogenannten GLAG-Theorie⁶ interpretieren, welche nahe T_C als limitierte Form der BCS-Theorie aufgefasst werden kann [Tin04]. Im Rahmen dieser Theorie wird die Supraleitung mit Hilfe einer makroskopischen Wellenfunktion Ψ beschrieben. Die Differenz der freien Energie Δf zwischen normalleitendem und supraleitendem Zustand kann dann als Taylor-Entwicklung in $|\Psi|^2$ gemäß

$$\Delta f = \alpha |\Psi|^2 + \beta |\Psi|^4 \quad (2.20)$$

beschrieben und minimiert werden. Hierbei werden elektromagnetische Felder und Gradienten vernachlässigt. Eine physikalisch sinnvolle Parametrisierung bedingt $\beta(T) > 0$ und einen Nulldurchgang von $\alpha(T)$ für $T = T_C$. Mit

$$\alpha(t) = \bar{\alpha} \frac{1 - (T/T_C)^2}{1 + (T/T_C)^2} \quad \text{und} \quad \beta(T) = \bar{\beta} \frac{1}{(1 + (T/T_C)^2)^2} \quad (2.21)$$

erfüllt man diese Randbedingungen ($\bar{\alpha}$ und $\bar{\beta}$ sind Konstanten) und erhält gleichzeitig mit

$$B_C = \mu_0 \frac{\alpha}{\sqrt{\beta}} = B_{C,0} \left[1 - \left(\frac{T}{T_C} \right)^2 \right] \quad (2.22)$$

⁶Benannt nach ihren maßgeblichen Entwicklern Witali L. Ginsburg, Lew D. Landau, Aleksej A. Abrikosov und Lew P. Gorkow.

einen Ausdruck für das kritische Feld eines Supraleiters, der durch experimentelle Befunde bestätigt wird [Tin04, Kle16]. Im Rahmen der Thermodynamik lässt sich die spezifische Wärme und das kritische Magnetfeld über die Rutgers-Formel

$$C_{\text{el,s}} - C_{\text{el,n}} = \frac{m_{\text{mol}} T}{\rho \mu_0} \left[B_C \frac{\partial^2 B_C}{\partial T^2} + \left(\frac{\partial B_C}{\partial T} \right)^2 \right] \quad (2.23)$$

in Zusammenhang bringen [Rut34, Gro12, Ens00b]. Einsetzen von Gleichung (2.22) und $C_{\text{el,n}} = \gamma_{\text{el}} T$ in Gleichung (2.23) liefert schließlich den für Temperaturen nahe T_C gültigen Ausdruck

$$\frac{C_{\text{el,s}}(T)}{\gamma_{\text{el}} T_C} = a \left(\frac{T}{T_C} \right)^3 + b \left(\frac{T}{T_C} \right), \quad (2.24)$$

wobei a und b als materialspezifische Parameter angepasst werden. Der Verlauf dieser Funktion, den wir im Rahmen der GLAG-Theorie erhalten haben, ist in Abbildung 2.10 dargestellt. Für $T_C/T \gtrsim 1$ beschreibt die Anpassung den Verlauf der Messwerte sehr gut. Für tiefere Temperaturen ist die hier dargestellte, Taylor-entwickelte Näherung zu rudimentär.

Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass für die Herleitung der BCS-Theorie keinerlei einschränkende Annahmen über die dem Festkörper zu Grunde liegende Struktur gemacht wurden. Folglich gelten die hier vorgestellten Zusammenhänge auch für amorphe Festkörper. Die Struktur beeinflusst jedoch die freie Weglänge und das Energiespektrum der Phononen [Kov01], durch welche die Wechselwirkung zwischen Cooper-Paaren vermittelt wird. Weiterhin ist die Zustandsdichte der Elektronen an der Fermi-Kante in amorphen Strukturen wegen der kurzen freien Weglängen der Leitungselektronen verbreitert. Dadurch erwartet man letztlich eine Veränderung von charakteristischen Größen wie der Phonon-Elektron-Kopplungsstärke α oder der Sprungtemperatur T_C im Vergleich zu ihren kristallinen Pendanten. Für die Sprungtemperatur T_C liefert die BCS-Theorie gemäß

$$T_C = 1,13 \Theta_D \cdot e^{-2/(D_{\text{el}}(E_F) \mathcal{V})} \quad (2.25)$$

einen quantitativen Zusammenhang mit der elektronischen Zustandsdichte an der Fermi-Kante [Gro12]. In der Praxis ist eine detaillierte Kenntnis der benötigten Parameter auf Grund der komplexen Dynamik in amorphen Systemen jedoch derzeit nicht gegeben. Experimentell zeigt sich, dass die Sprungtemperatur in Gläsern im Vergleich zum Kristall sowohl verringert als auch erhöht vorgefunden wird [Col73].

Zusammenfassend lassen sich durch die Messung der spezifischen Wärme drei Voraussetzungen der BCS-Theorie experimentell überprüfen: Die Sprunghöhe $\Delta C_{\text{BCS}}(T_C)$, das kubische Abfallen der spezifischen Wärme für $T \lesssim T_C$ sowie der exponentielle Verlauf für Temperaturen $T < T_C/2$. Der Exponent wird dabei gemäß Gleichung (2.16)

mit der Sprungtemperatur T_C verknüpft. Materialien, die diese Kriterien in guter Näherung erfüllen, bezeichnet man als BCS-artige Supraleiter.

2.2.4 Standardtunnelmodell

In Abschnitt 2.2.2 wurde gezeigt, dass sich thermodynamische Eigenschaften von Gläsern bei tiefen Temperaturen deutlich von ihren kristallinen Pendanten unterscheiden. Diese Messungen legen auf Grund der beobachteten Universalität einen dem Glas inhärenten Freiheitsgrad nahe. In einem empirischen Modell konnten Phillips [Phi72] und Anderson *et al.* [And72b] unabhängig voneinander sogenannte *Tunnelsysteme* als einen solchen Freiheitsgrad identifizieren. Die genaue mikroskopische Struktur eines Tunnelsystems ist bis heute nicht geklärt und mag sich auch für verschiedene Materialklassen unterscheiden (siehe beispielsweise [Leg91, Bar13, Tal02]). Für ein anschauliches Verständnis ist in Abbildung 2.11 die zweidimensionale Darstellung von amorphem Quarzglas (SiO_2) abgebildet.

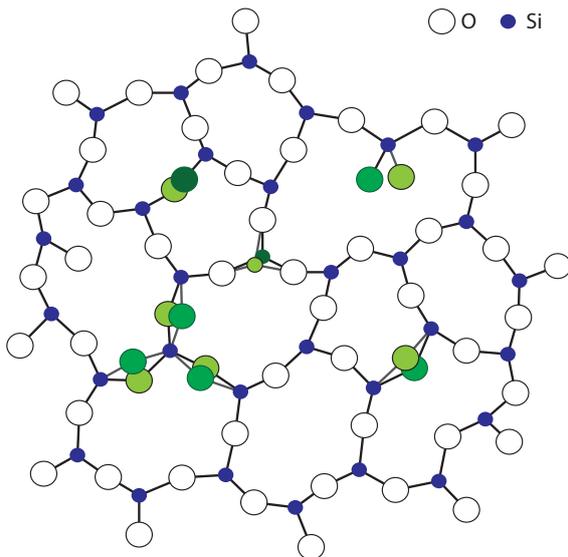


Abbildung 2.11: Zweidimensionale schematische Darstellung eines Quarzglas (SiO_2) und mögliche Anordnungen für Zwei-Niveau-Systeme, deren zwei nahezu entartete Konfigurationszustände in hell- beziehungsweise dunkelgrün hervorgehoben sind. Sowohl Translationsverschiebungen senkrecht und parallel zur Bindungsachse als auch Rotationen von Atomen oder Atomgruppen sind denkbare Anordnungen für Tunnelsysteme. Nach [Zac32].

Sauerstoff- und Silizium-Atome sind dabei in weiß beziehungsweise blau dargestellt. Durch die Unordnung gibt es in dieser Struktur für gewisse Atome beziehungsweise Atomgruppen zwei energetisch nahezu entartete Anordnungen, die in hell- beziehungsweise dunkelgrün hervorgehoben sind. Hierbei sind verschiedene mögliche Szenarien dargestellt: Translationsverschiebungen senkrecht oder parallel zur Bindungsachse sowie Rotationen von Atomgruppen oder einzelnen Atomen mit nicht gesättigter Bindung sind denkbar. Bei sogenannten Spingläsern sind es Spinausrichtungen, die als Träger eines Tunnelsystems in Frage kommen. Im folgenden soll der sprachlichen Klarheit wegen das Tunnelsystem als (Quasi-)Teilchen bezeichnet werden, wobei hierdurch keinerlei Aussage über die Natur des Tunnelsystems getroffen wird.

Zwei-Niveau-Systeme

Die Potentiallandschaft eines einzelnen Tunnelsystems kann wie in Abbildung 2.12 dargestellt als Doppelmuldenpotential beschrieben werden. Dieses Doppelmuldenpotential kann mit Bezug auf Abbildung 2.1 als lokales „Doppel-Minimum“ eingebettet in eine weite Potentiallandschaft aufgefasst werden. Für die Beschreibung eines Tunnelsystems als Doppelmuldenpotential eignen sich die Parameter $\hbar\Omega/2$ als Nullpunktsenergie der beiden Einzelmulden sowie die Asymmetrieenergie Δ (siehe Grafik). Die beiden Mulden mit Abstand d sind durch eine Potentialbarriere der Höhe V separiert. Der Abstand d kann je nach mikroskopischer Ausprägung des Tunnelsystems als verallgemeinerte Koordinate im Konfigurationsraum aufgefasst werden.

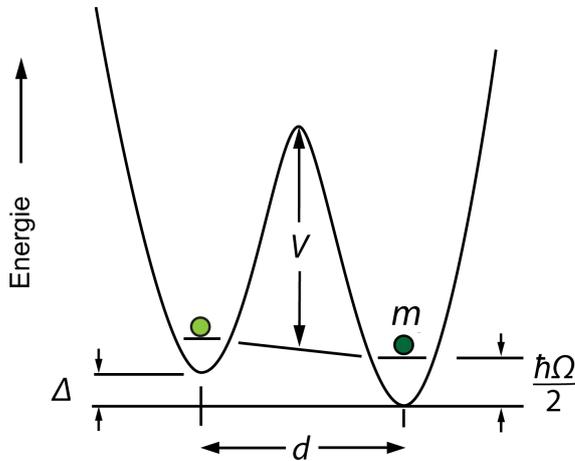


Abbildung 2.12: Schematische Darstellung der lokalen Potentiallandschaft eines Tunnelsystems. Das Potential wird durch den Abstand d der zwei lokalen Minima mit Grundzustandsenergie $\hbar\Omega/2$ sowie der Asymmetrieenergie Δ und Potentialbarriere V charakterisiert.

Die Nullpunktsenergie $\hbar\Omega/2$ ist durch die Bindungsenergie zwischen dem tunnelnden Teilchen mit Masse m und seiner Nachbarschaft definiert. In guter Näherung ist diese Kopplungsstärke für strukturelle Gläser unabhängig davon, ob ein „reguläres“ Atom oder ein Tunnelsystem betrachtet wird und liegt somit in der Größenordnung $k_B\Theta_D$ [Luc16]. Die Debye-Temperatur Θ_D der hier betrachteten metallischen Gläser liegt im Bereich einiger 100 K. Somit ist es für tiefe Temperaturen unterhalb von etwa 1 K, wo das Standardtunnelmodells Gültigkeit besitzt, gerechtfertigt, lediglich die Grundzustände der Einzelmulden zu betrachten⁷. In diesem Temperaturbereich ist auch ein thermisch aktivierter Prozess nicht relevant, sodass die Dynamik des Systems durch quantenmechanisches Tunneln durch die Potentialbarriere beschrieben werden kann.

⁷Für das hier angenommene harmonische Potential (vgl. Gleichung (2.26)) ist der Abstand zwischen den Energieniveaus durch $\Delta E = \hbar\Omega$ gegeben.

Für die nachfolgenden Berechnungen nehmen wir ein Doppelmuldenpotential der Form

$$V(x) = \left\{ \begin{array}{ll} \xi (x + d/2)^2 + \Delta/2 & \text{für } x < -\Delta/(2\xi d) \\ \xi (x - d/2)^2 - \Delta/2 & \text{für } x > -\Delta/(2\xi d) \end{array} \right\} + O(x^4) \quad (2.26)$$

an, wobei $\xi = m \Omega^2$ mit der Masse m des tunnelnden Teilchens und der Eigenkreisfrequenz Ω verknüpft ist. Eine kleine Korrektur vierter Ordnung formt aus den beiden quadratischen Termen der Einzelmulden das gewünschte Doppelmuldenpotential.

Nähert man die Einzelmuldenpotentiale gemäß Gleichung (2.26) in Form eines harmonischen Oszillators, so ist deren Wellenfunktion im Grundzustand durch

$$\Psi_{L/R} = \left(\frac{m\Omega}{\hbar\pi} \right)^{1/4} e^{-\frac{1}{2} \frac{m\Omega}{\hbar} (x \pm d/2)^2} \quad (2.27)$$

gegeben, wobei der Index die linke (L) beziehungsweise rechte (R) Einzelmulde bezeichnet. Die Eigenfunktion Ψ der zu lösenden stationären Schrödinger-Gleichung

$$H \Psi = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right] \Psi = E \Psi \quad (2.28)$$

lässt sich hieraus ermitteln, indem man eine lineare Superposition

$$\Psi(x) = c_L \Psi_L(x) + c_R \Psi_R(x) \quad (2.29)$$

mit den reellen Parametern c_L , c_R ansetzt. Der hier gewählte Ansatz ist bei einem kleinen Überlapp der Wellenfunktionen gerechtfertigt [Ens00a] und die Energieeigenwerte E lassen sich gemäß

$$E = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = \frac{c_L^2 H_{LL} + c_R^2 H_{RR} + 2c_L c_R H_{LR}}{c_L^2 + c_R^2 + 2c_L c_R S} \quad (2.30)$$

berechnen. H_{ij} mit $i, j \in \{L, R\}$ bezeichnet das Übergangsmatrixelement $\langle \Psi_i | \hat{H} | \Psi_j \rangle$ und $S = \langle \Psi_L | \Psi_R \rangle$ den Überlapp der Wellenfunktionen. Minimiert man diesen Ausdruck im Zuge eines Variationsansatzes mit Hinblick auf die Parameter c_L und c_R , so erhält man die beiden Energieeigenwerte

$$E_{\pm} = \frac{1}{2} \left(\hbar\Omega \pm \sqrt{\Delta^2 + 4H_{LR}^2} \right) . \quad (2.31)$$

Hierfür wurde der Energienullpunkt auf die Mitte der beiden Grundzustandsenergien der Einzelmulden gelegt, sodass $H_{LL} = (\hbar\Omega + \Delta)/2$ beziehungsweise $H_{RR} =$

$(\hbar\Omega - \Delta)/2$ gilt. Somit ergeben sich durch den Überlapp der Wellenfunktionen zwei aufgespaltene Energiezustände, die durch die Energie

$$E = E_+ - E_- = \sqrt{\Delta^2 + 4H_{\text{LR}}^2} = \sqrt{\Delta^2 + \Delta_0^2} \quad (2.32)$$

separiert sind. Auf Grund der beiden verfügbaren Energieniveaus wird ein Tunnel-system oft als Zwei-Niveau-System bezeichnet. Die Tunnelaufspaltung $\Delta_0 = -2H_{\text{LR}}$ kann mit Hilfe der Störungstheorie 1. Ordnung zu $\Delta_0 \approx \hbar\Omega e^{-\lambda}$ bestimmt werden. Der Tunnelparameter λ lässt sich im Rahmen der WKB-Methode⁸ näherungsweise zu

$$\lambda \approx \frac{d}{2\hbar} \sqrt{2mV} \quad (2.33)$$

bestimmen und ist von der Masse des tunnelnden Objekts, dem Abstand d und der Potentialbarriere V abhängig [Ens00b]. Dieser Parameter ist ein Maß für die Tunnelwahrscheinlichkeit.

In der Basis der Wellenfunktionen $\Psi_{\text{L/R}}$ lässt sich der Hamiltonoperator gemäß

$$H_0 = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \Delta & -\Delta_0 \\ -\Delta_0 & -\Delta \end{pmatrix} \quad (2.34)$$

in Matrixform darstellen. Diese Darstellungsform erweist sich für weitere Berechnungen als nützlich. Durch eine Rotation um den Winkel φ mit $\tan(2\varphi) = \Delta_0/\Delta$ erhält man die Eigenfunktionen

$$\begin{aligned} \Psi_{\text{s}}(x) &= +\Psi_{\text{L}}(x) \cos \varphi + \Psi_{\text{R}}(x) \sin(\varphi) \\ \Psi_{\text{a}}(x) &= -\Psi_{\text{L}}(x) \sin \varphi + \Psi_{\text{R}}(x) \cos(\varphi) \end{aligned} \quad (2.35)$$

mit den dazugehörigen Energieeigenwerten $E_- = -\frac{1}{2}E$ (s) beziehungsweise $E_+ = +\frac{1}{2}E$ (a), sodass man den diagonalisierten Hamiltonoperator

$$\tilde{H}_0 = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} E & 0 \\ 0 & -E \end{pmatrix} \quad (2.36)$$

erhält. Die Indizes beziehen sich dabei auf den symmetrischen (s) beziehungsweise anti-symmetrischen (a) Charakter der Wellenfunktion für den Fall $\Delta = 0$. Die ermittelten Eigenfunktionen sowie die zugehörigen Energieniveaus sind in Abbildung 2.13 schematisch dargestellt. Die symmetrische Lösung Ψ_{s} bildet dabei den energetischen Grundzustand.

⁸Benannt nach G. Wentzel, H. Kramer, L. Brillouin.

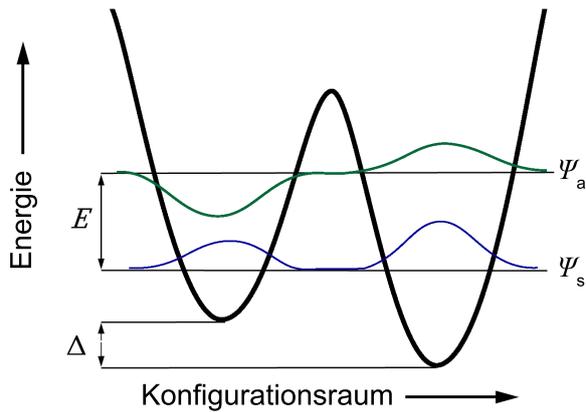


Abbildung 2.13: Schematische Darstellung der Wellenfunktionen Ψ_s und Ψ_a als Lösungen der stationären Schrödinger-Gleichung mit angedeuteten Energieniveaus im Abstand E . Nach [Kin08].

Verteilung der Tunnelparameter

Bisher wurde lediglich ein einzelnes Tunnelsystem betrachtet. Um Aussagen über makroskopische Messgrößen wie die spezifische Wärme oder die Wärmeleitfähigkeit aus dem Modell abzuleiten, muss die Gesamtheit aller Tunnelsysteme betrachtet werden. Im Rahmen des Standardtunnelmodells wird hierfür die Verteilungsfunktion $P(\Delta, \lambda)$ eingeführt, die die Zustandsdichte der Tunnelsysteme in Abhängigkeit der Tunnelparameter Δ und λ angibt. Eine zentrale Annahme ist, dass diese Dichteverteilung unabhängig von den eben genannten Parametern ist und somit durch

$$P(\Delta, \lambda) d\Delta d\lambda = P_0 d\Delta d\lambda \quad (2.37)$$

beschrieben werden kann. Dabei bezeichnet P_0 eine experimentell zu bestimmende Konstante⁹. Es sei angemerkt, dass die Darstellung durch Differentiale und spätere Integration, die an dieser Stelle eine Summation ersetzt, durch die große Zahl von Tunnelsystemen in einem Glas (typischerweise 1 – 10 ppm [Esq98]) gerechtfertigt ist. Für die nachfolgende Diskussion ist es hilfreich, die Verteilungsfunktion in Abhängigkeit der Energieaufspaltung E sowie dem dimensionslosen Parameter $u = \Delta_0/E$ anzugeben. Unter Verwendung von Gleichung (2.32) erhält man durch Substitution den Ausdruck

$$P(E, u) dE du = \frac{P_0}{u\sqrt{1-u^2}} dE du . \quad (2.38)$$

Die Gesamtzahl der Tunnelsysteme ergibt sich aus dem Doppelintegral über $P(E, u)$. Um einen (physikalisch sinnvollen) endlichen Wert hierfür zu erhalten, berücksichtigt man nur Tunnelsysteme mit $\Delta < \Delta_{\max}$ und $\lambda < \lambda_{\max}$, andernfalls würde sich eine unendlich große Tunnelsystemdichte ergeben. Anschaulich ist klar, dass in einem gegebenen Probenvolumen ein Tunnelsystem mit maximaler Asymmetrieenergie Δ_{\max}

⁹Je nach Darstellungsform findet man Angaben für P_0 in den Einheiten $[\text{J}^{-1} \text{g}^{-1}]$, $[\text{J}^{-1} \text{mol}^{-1}]$, $[\text{J}^{-1} \text{m}^{-3}]$ oder ähnliches.

beziehungsweise maximalem Tunnelparameter λ_{\max} existiert, sodass die gewählten Integrationsgrenzen keine physikalische Einschränkung darstellen. Diese Bedingung übersetzt sich zu den Integrationsgrenzen $0 < E < E_{\max}$ und $u_{\min} < u < 1$. Hieraus lässt sich auch die Zustandsdichte der Tunnelsysteme

$$D(E) = \int_{u_{\min}}^1 P(E, u) du = P_0 \ln(2/u_{\min}) \approx D_0 \quad (2.39)$$

ermitteln. Diese lässt sich wegen der nur schwachen, logarithmischen Abhängigkeit von der Energie E in guter Näherung durch die Konstante D_0 ausdrücken, was für spätere Berechnungen von Gebrauch sein wird.

Wechselwirkung der Tunnelsysteme mit ihrer Umgebung

Bisher wurden Tunnelsysteme nur im Hinblick auf die energetischen Zustände diskutiert. Um die Dynamik der Übergänge zwischen den Energieniveaus zu beschreiben, muss die Wechselwirkung der Tunnelsysteme mit ihrer Umgebung betrachtet werden. In metallischen Gläsern muss sowohl die Wechselwirkung mit Phononen als auch Elektronen und - im supraleitenden Zustand - Quasiteilchen berücksichtigt werden.

Wechselwirkung mit Phononen Für tiefe Temperaturen, wie sie hier diskutiert werden, spielt der Ein-Phonon-Prozess die dominante Rolle für die Beschreibung der spezifischen Wärme. Mehr-Phononen-Prozesse oder thermisch aktivierte Vorgänge, wie sie bei höheren Temperaturen erwartet werden, können vernachlässigt werden, weil im entsprechenden Temperaturbereich die spezifische Wärme durch Beiträge der BCS-Quasiteilchen und elektronische Beiträge um Größenordnungen dominiert wird. Der Ein-Phonon-Prozess beschreibt die Wechselwirkung eines Tunnelsystems mit einem einzelnen Phonon, welches durch die elastische Verzerrung der Glasmatrix, hervorgerufen durch das Phonon, an das Tunnelsystem koppelt.

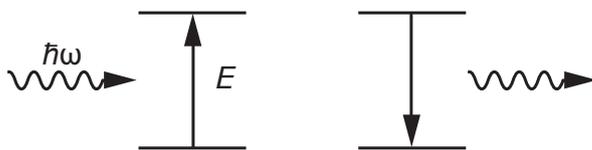


Abbildung 2.14: Darstellung des Ein-Phonon-Prozesses: Durch Absorption (links) oder Emission (rechts) eines Phonons wechselt das Tunnelsystem zwischen seinen beiden energetischen Zuständen.

Dieser Prozess ist in Abbildung 2.14 schematisch dargestellt. Durch Absorption oder Emission eines Phonons der Energie $E_{\text{ph}} = \hbar\omega = E$ kann das Tunnelsystem Energie aufnehmen oder abgeben. Die für diesen Prozess charakteristische Zeit bezeichnet man mit $\tau_{\text{ph,rel}}$. Um die phononische Relaxationsrate $1/\tau_{\text{ph,rel}}$ zu berechnen, be-

schreibt man den Einfluss durch die elastische Verzerrung der atomaren Umgebung eines Tunnelsystems auf dessen Energieniveaus mit Hilfe des Störhamiltonoperators

$$\tilde{H}_S = \frac{1}{E} \begin{pmatrix} \Delta & \Delta_0 \\ \Delta_0 & -\Delta \end{pmatrix} \gamma_\alpha \tilde{e} , \quad (2.40)$$

sodass $\tilde{H} = \tilde{H}_0 + \tilde{H}_S$ gilt. Dabei berücksichtigt γ_α das Deformationspotential des jeweiligen Phononenzweigs und \tilde{e} das skalar genäherte Verzerrungsfeld [Esq98]. Dies führt zu einer kleinen Änderung der Energieniveaus des Tunnelsystems im Vergleich zum ungestörten System. Mit Hilfe von Fermis Goldener Regel lassen sich die Übergangsraten $\lambda_{a \rightarrow s}$ zwischen den Zuständen Ψ_a und Ψ_s näherungsweise gemäß

$$\lambda_{a \rightarrow s} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_\alpha \left| \langle \Psi_s | \tilde{H}_S | \Psi_a \rangle \right|^2 D_{\text{ph}}(E) f(E) \delta(E - \hbar\omega) \quad (2.41)$$

als Summe über die longitudinalen und transversalen Phononenzweige berechnen, wobei $f(E)$ die Bose-Einstein-Verteilung angibt. Analog verfährt man für die Berechnung von $\lambda_{s \rightarrow a}$, wobei sich hier die Zustandsdichte im Endzustand auf Grund des emittierten Phonons gemäß $[1 + f(E)]$ berechnet. Unter Verwendung der Debye'schen Zustandsdichte aus Gleichung (2.5) erhält man somit für die Relaxationsrate $\tau_{\text{ph,rel}}^{-1} = \lambda_{a \rightarrow s} + \lambda_{s \rightarrow a}$ den Ausdruck [Jäc72, Jäc76, Esq98]

$$\tau_{\text{rel,ph}}^{-1} = \left(\frac{\gamma_l^2}{v_l^5} + \frac{2\gamma_t^2}{v_t^5} \right) u^2 \frac{E^3}{2\pi\hbar^4\rho} \coth\left(\frac{E}{2k_B T}\right) = A u^2 E^3 \coth\left(\frac{E}{2k_B T}\right) . \quad (2.42)$$

Neben der Materialdichte ρ fließt das Deformationspotential γ_α und die Schallgeschwindigkeit v_α der jeweiligen Phononenzweige als materialspezifische Parameter in die Relaxationszeit ein. Für spätere Analysen lassen sich die Vorfaktoren zum Parameter A zusammenfassen. Die Relaxationszeit (Kehrwert der Relaxationsrate) fällt kubisch mit der Energieaufspaltung E ab. Bei konstanter Aufspaltung E ergibt sich für symmetrische Tunnelsysteme mit $u = \Delta_0/E = 1$ die schnellste Relaxationszeit. Asymmetrische Tunnelsysteme können hingegen eine sehr große Relaxationszeit aufweisen, die unter Umständen größer als die experimentelle Beobachtungszeit ausfallen kann. Aus experimenteller Sicht ist es deshalb unerlässlich, auf die Thermalisierungszeit der Probe zu achten. Weiterhin ist bereits jetzt ersichtlich, dass die Relaxationszeit einen Einfluss auf die gemessene spezifische Wärme haben kann. Dieser Umstand wird im nächsten Abschnitt beleuchtet. Letztlich sei noch erwähnt, dass sich im Ausdruck $\coth(E/(2k_B T))$ die (inverse) thermische Besetzungszahldifferenz eines Zweiniveausystems widerspiegelt.

Wechselwirkung mit Elektronen und Quasiteilchen Neben der Interaktion mit Phononen sind in den untersuchten metallischen Gläsern auch die Kopplung an Elektronen und, unterhalb von T_C , an Quasiteilchen zu berücksichtigen. Für die Kopplung zwischen Tunnelsystemen und Leitungselektronen lässt sich analog zum Ein-Phonon-Prozess ein Störhamiltonoperator angeben, der die inelastische Streuung der Elektronen an Tunnelsystemen beschreibt. Für die elektronische Relaxationsrate $\tau_{\text{rel,el}}$ erhält man mit

$$\tau_{\text{rel,el}}^{-1} = \frac{\pi}{4\hbar} (D_{\text{el}}(E_F) \Omega_0 \xi_{\text{el}})^2 u^2 E \coth\left(\frac{E}{2k_B T}\right) \quad (2.43)$$

einen Ausdruck, der neben der Zustandsdichte der Elektronen an der Fermi-Kante auch vom atomaren Volumen Ω_0 abhängt [Gol78, Löh81]. Der Parameter ξ_{el} gibt dabei in Analogie zum Deformationspotential γ_α die Stärke der Wechselwirkung zwischen Elektronen und Tunnelsystemen wieder.

Unterhalb einer kritischen Temperatur T_C werden die im Rahmen dieser Arbeit betrachteten Gläser supraleitend. In diesem Fall muss die Wechselwirkung zwischen Tunnelsystemen und BCS-artigen Quasiteilchen berücksichtigt werden. Durch die Ausbildung einer endlichen Energielücke in der Zustandsdichte der Quasiteilchen (vgl. Abschnitt 2.2.3) ergibt sich mit

$$\tau_{\text{rel,s}}^{-1} = \frac{\pi}{\hbar} (D_{\text{el}}(E_F) \Omega_0 \xi_{\text{el}})^2 u^2 \frac{k_B T}{1 + e^{\Delta_s(T)/(k_B T)}} \quad (2.44)$$

eine stark temperaturabhängige Relaxationsrate.

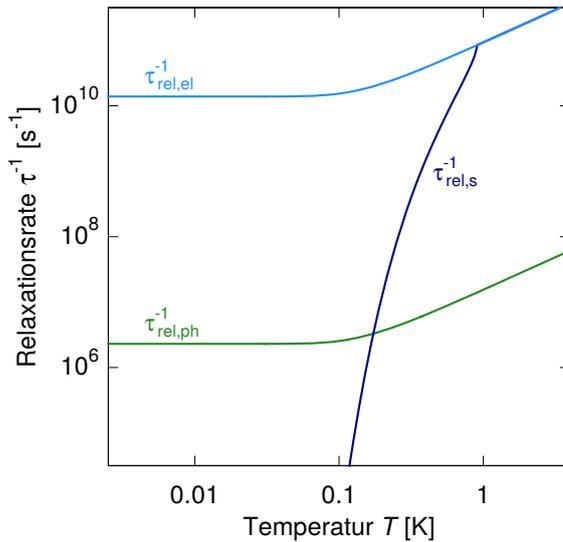


Abbildung 2.15: Temperaturverlauf der Relaxationsrate für die Wechselwirkung zwischen Tunnelsystemen und ihrer Umgebung. Neben der phononischen und elektronischen Relaxationsrate ist auch die Rate für die Wechselwirkung mit BCS-artigen Quasiteilchen wiedergegeben. Die Berechnungen gelten für ein symmetrisches Tunnelsystem mit $E = 0,3 \text{ K } k_B$. Die Kopplungsparameter sind dem Text zu entnehmen.

In Abbildung 2.15 ist der Temperaturverlauf der drei diskutierten Relaxationsraten schematisch dargestellt. Die materialspezifischen Parameter wurden dabei, soweit bekannt, Messungen an dem metallische Glas $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ entnommen. Zur

Berechnung der phononische Relaxationsrate $\tau_{\text{rel,ph}}$ gemäß Gleichung (2.42) wurde $\rho = 6785 \text{ kg/m}^3$, $v_l = 4690 \text{ m/s}$, $v_t = 2200 \text{ m/s}$ und $\gamma_\alpha = 0,5 \text{ eV}$ gewählt [Tam07, Esq98, Ber88]. Für die elektronische Kopplung wurde in Übereinstimmung mit akustischen Messungen $K = D_{\text{el}}(E_F) \Omega_0 \xi_{\text{el}} = 0,45$ und $T_C = 0,9 \text{ K}$ gewählt [Hem15]. Die Darstellung beschreibt ein symmetrisches Tunnelsystem mit $E = 0,3 \text{ K } k_B$. Die phononische und elektronische Relaxationsrate zeigen einen ähnlichen Verlauf, der von hohen Temperaturen kommend auf Grund der thermischen Besetzungsstatistik zunächst abfällt und für $T < E/k_B$ einen etwa konstanten Wert annimmt. Wegen der im Vergleich zu Phononen höheren Zustandsdichte $D_{\text{el}}(E_F)$ ist die Kopplung der Tunnelsysteme an Elektronen um Größenordnungen höher und die Rate dementsprechend größer. Im supraleitenden Zustand nimmt die Anzahl der angeregten Quasiteilchen mit sinkender Temperatur exponentiell ab, was die Relaxationsrate $\tau_{\text{rel,s}}^{-1}$ entsprechend reduziert. Für die gewählten Parameter dominiert unterhalb von etwa 100 mK die phononische Relaxationsrate. Für asymmetrische Tunnelsysteme lassen sich ähnliche Schlüsse ziehen. Sie zeigen unabhängig vom betrachteten Relaxationskanal bei gleicher Energieaufspaltung eine um den Faktor $u^2 = (\Delta_0/E)^2$ reduzierte Rate.

Spezifische Wärme im Standardtunnelmodell

In den vorangegangenen Abschnitten wurde die Energieaufspaltung von Tunnelsystemen im Rahmen des Standardtunnelmodells berechnet sowie deren Verteilungsfunktion und zeitliche Dynamik betrachtet. Mit diesen Informationen lässt sich der Beitrag aller Tunnelsysteme zur spezifischen Wärme berechnen.

Hierfür betrachtet man zunächst die spezifische Wärme eines einzelnen Tunnelsystems mit zwei Mikrozuständen der Energie $E_1 = -E/2$ und $E_2 = +E/2$. Aus der kanonischen Zustandssumme

$$Z(T) = \sum_{i=1,2} e^{-E_i/(k_B T)} = e^{-E/(2k_B T)} + e^{E/(2k_B T)} \quad (2.45)$$

lässt sich die Entropie

$$S = k_B \frac{\partial}{\partial T} [T \ln(Z(T))] \quad (2.46)$$

berechnen. Diese ist gemäß $C(T) = T \partial S / \partial T$ mit der spezifischen Wärme verknüpft, sodass man für die Wärmekapazität eines einzelnen Tunnelsystems $C_1(T)$ den Ausdruck

$$C_1(T) = k_B \left(\frac{E}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{E/(k_B T)}}{(e^{E/(k_B T)} + 1)^2} \quad (2.47)$$

erhält. Die spätere Integration über ein Ensemble von Tunnelsystemen rechtfertigt diese Schreibweise für ein einzelnes Tunnelsystem. In der Literatur wird ein solcher Verlauf der spezifischen Wärme, unabhängig vom Standardtunnelmodell, als

Schottky-Anomalie bezeichnet. Der Verlauf ist in Abbildung 2.16 für ein System mit Energieaufspaltung $E = k_B T_S$ dargestellt, wobei T_S die charakteristische Schottky-Temperatur bezeichnet. Für Temperaturen deutlich unterhalb von T_S lässt sich ein annähernd exponentielles Verhalten $C_1(T) \propto \exp(-E/(k_B T))$ beobachten, während für Temperaturen $T > T_S$ ein quadratisches Abflachen $C_1(T) \propto T^{-2}$ zu erwarten ist. Eine Schottky-Anomalie ist experimentell nur dann beobachtbar, wenn eine signifikante Anzahl von Zwei-Niveau-Systemen mit der selben Energieaufspaltung E existiert. Dies können beispielsweise Spinsysteme sein, deren Entartung durch das lokale Kristallfeld oder durch externe Magnetfelder aufgehoben ist. Für die Gesamtheit aller Tunnelsysteme erwartet man auf Grund der Verteilung der Zustandsdichte gemäß Gleichung (2.38) ein anderes Verhalten.

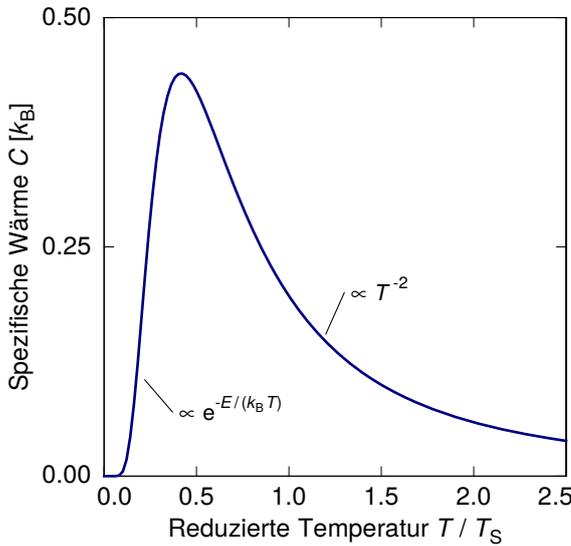


Abbildung 2.16: Die spezifische Wärme (in Einheiten von k_B) eines einzelnen Zwei-Niveau-Systems mit Energieaufspaltung $E = k_B T_S$ zeigt ein Maximum bei $T \approx 0,42 T_S$. Für tiefere Temperaturen erwartet man einen exponentiellen Verlauf, für höhere Temperaturen ein quadratisches Abflachen der als Schottky-Anomalie bekannten Kurve.

Zur Ermittlung der spezifischen Wärme eines Ensembles von Tunnelsystemen muss gemäß der Verteilungsfunktion über alle Energiewerte integriert werden und man erhält für die spezifische Wärme den Ausdruck

$$C_{\text{STM}}(T) = \int_0^{\infty} \int_{u_{\min}}^1 C_1(T) P(E, u) du dE . \quad (2.48)$$

Dieser Ausdruck setzt implizit voraus, dass alle Tunnelsysteme einer kleinen Temperaturänderung, wie sie zur experimentellen Bestimmung der spezifischen Wärme vorgenommen wird, instantan folgen können. Auf Grund der im vorherigen Abschnitt diskutierten endlichen Relaxationszeit gilt dies jedoch nicht für beliebige Tunnelsysteme. Zur spezifischen Wärme tragen nur Tunnelsysteme bei, die innerhalb der experimentellen Beobachtungszeit t_{exp} relaxieren. Dieser Umstand lässt sich berücksichtigen, indem man annimmt, dass ein Tunnelsystem mit der Wahrscheinlichkeit

$$p(E, T, t_{\text{exp}}, u) = 1 - e^{-t_{\text{exp}}/\tau(E, T, t, u)} \quad (2.49)$$

einer äußeren Störung, d.h. in diesem Fall einer Temperaturänderung, folgt [Dey89]. Somit erhält man den Überlegungen von Dey *et al.* folgend den Ausdruck

$$\begin{aligned}
C_{\text{STM}}(T, t_{\text{exp}}) &= \int_0^{\infty} \int_{u_{\text{min}}}^1 C_1(T) p(E, T, t_{\text{exp}}, u) P(E, u) du dE \\
&= \int_0^{\infty} k_{\text{B}} \left(\frac{E}{k_{\text{B}} T} \right)^2 \frac{e^{E/(k_{\text{B}} T)}}{(e^{E/(k_{\text{B}} T)} + 1)^2} \int_{u_{\text{min}}}^1 (1 - e^{-t_{\text{exp}}/\tau}) \frac{P_0}{u \sqrt{(1 - u^2)}} du dE,
\end{aligned} \tag{2.50}$$

der sich numerisch auswerten lässt [Dey89]. Das Ergebnis einer solchen numerischen Berechnung ist in Abbildung 2.17 abgebildet. Die Berechnung erfolgt mit den zuvor angegebenen materialspezifischen Parametern und $u_{\text{min}} = 10^{-5}$ sowie $t_{\text{exp}} = 10$ s. Auf Grund numerischer Limitationen wurde das Integral über die Aufspaltungsenergie E aus Gleichung (2.50) für Werte im Bereich $0,01 \text{ k}_{\text{B}} \text{ K} \leq E \leq 10 \text{ k}_{\text{B}} \text{ K}$ ausgewertet. Für die Wahl der Relaxationszeit werden drei Szenarien dargestellt: Im ersten Fall wurde für die Relaxationszeit eine Gesamtrelaxationszeit τ_{ges} gemäß

$$\tau_{\text{ges}}^{-1} = \tau_{\text{rel,ph}}^{-1} + \begin{cases} \tau_{\text{rel,el}}^{-1} & \text{für } T > T_{\text{C}} \\ \tau_{\text{rel,s}}^{-1} & \text{für } T \leq T_{\text{C}} \end{cases} \tag{2.51}$$

berücksichtigt, d.h. die Raten der verschiedenen Relaxationskanäle werden addiert (vgl. Gleichung (2.15)). Zum Vergleich hierzu ist auch eine rein phononische Relaxation mit sonst gleichen Parametern dargestellt. Beide Berechnungen liefern ein annähernd lineares Verhalten der spezifischen Wärme. Bei tiefen Temperaturen dominiert, wie in Abbildung 2.15 ersichtlich, der phononische Relaxationskanal, so dass beide Kurven den gleichen Verlauf zeigen. Im Bereich einiger 100 mK nimmt die Relaxationsrate τ_{ges}^{-1} auf Grund der Wechselwirkung mit Quasiteilchen stark zu, was zu einem geringfügigen Steigungsanstieg in der berechneten spezifischen Wärme führt, weil mehr Tunnelsysteme einer Temperaturänderung folgen können. Bei noch höherer Temperatur steigt auch die phononische Relaxationsrate gemäß $\tau_{\text{rel,ph}}^{-1} \propto \coth(E/(2k_{\text{B}}T))$ und beide Kurven sättigen, weil im angenommenen Zeitraum t_{exp} nahezu alle Tunnelsysteme einer Temperaturveränderung folgen können. Als drittes Szenario wurde die spezifische Wärme für den Grenzfall $t_{\text{exp}}/\tau_{\text{ges}} \rightarrow \infty$ mittels

$$\lim_{t_{\text{exp}}/\tau_{\text{ges}} \rightarrow \infty} C_{\text{STM}}(T, t_{\text{exp}}) = \frac{\pi^2}{6} k_{\text{B}}^2 P_0 T \ln \left(\frac{2}{u_{\text{min}}} \right) \stackrel{(2.39)}{=} \frac{\pi^2}{6} k_{\text{B}}^2 D_0 T \tag{2.52}$$

dargestellt [Dey89]. Mit Blick auf Gleichung (2.49) lässt sich dies gleichermaßen als asymptotischer Grenzfall für sehr lange Beobachtungszeiten oder für instantan relaxierende Tunnelsysteme auffassen und definiert somit ein oberes Limit für die spe-

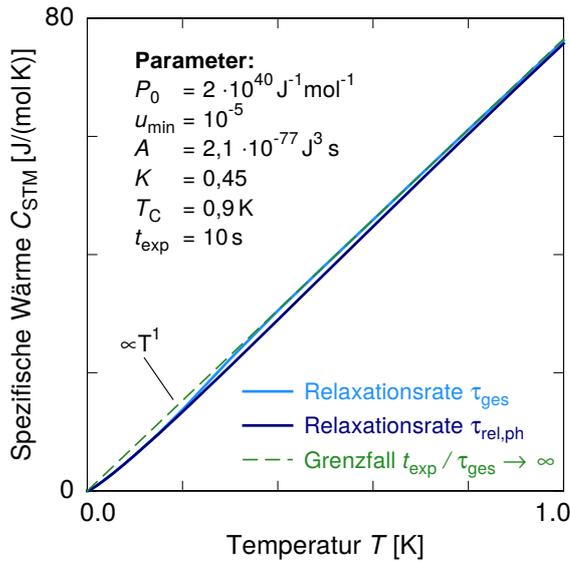


Abbildung 2.17: Der berechnete Temperaturverlauf der spezifischen Wärme von Tunnelsystemen unterhalb von 1 K zeigt ein annähernd lineares Verhalten. Abhängig von zur Verfügung stehenden Relaxationskanälen ergeben sich kleinere Abweichungen, die im Text näher erläutert werden.

zifische Wärme im Rahmen des vorgestellten Modells. Der letztgenannte Ausdruck wird häufig für die Anpassung an experimentelle Daten genutzt und erlaubt eine Abschätzung der Tunnelsystemdichte P_0 .

Die Abbildung verdeutlicht, dass für den gewählten Parametersatz unabhängig von den berücksichtigten Relaxationsraten ein annähernd lineares Verhalten der spezifischen Wärme erwartbar ist. Oberhalb von etwa 300 mK ist auf Grund der großen Wechselwirkungsraten mit Quasiteilchen eine Beobachtungszeit von $t_{\text{exp}} = 10$ s ausreichend, um den Sättigungswert, d.h. das Beitragen nahezu aller Tunnelsysteme zur spezifischen Wärme, zu erreichen. Unterhalb von etwa 200 mK ist der phononische Relaxationskanal im Einklang mit den in Abbildung 2.15 dargestellten Relaxationsraten dominant. In diesem Regime hängt die ermittelte spezifische Wärme von der experimentellen Beobachtungszeit t_{exp} ab. Dies soll durch Abbildung 2.18 verdeutlicht werden, welche die spezifische Wärme bei einer Temperatur $T = 50$ mK als Funktion der gewählten experimentellen Zeitskala t_{exp} darstellt. Für die Berechnung wurde der selbe Parametersatz wie zuvor gewählt und Gleichung (2.50) bei verschiedenen Zeiten t_{exp} ausgewertet. Für kleine Zeiten erkennt man einen logarithmischen Anstieg $C_{\text{STM}} \propto \log(t_{\text{exp}})$ der spezifischen Wärme, der auch experimentelle Bestätigung findet [Sam94]. Für lange Zeitskalen, die die im Rahmen dieser Arbeit gewählten Beobachtungszeiten t_{exp} deutlich übersteigen, ergibt sich der Sättigungswert. Das Einsetzen des Sättigungsverhaltens hängt mit der für die Berechnung nötigen Wahl von u_{min} ab, weil dadurch die langsamsten noch zu berücksichtigenden Tunnelsysteme definiert werden.

Dieses messzeitabhängige Verhalten kann sich auch indirekt auf temperaturabhängige Messungen der spezifischen Wärme auswirken: Im Allgemeinen ist die thermische Kopplung zwischen Messaufbau und Probe (vgl. Abschnitt 3.2) durch eine temperaturabhängige Leitfähigkeit $\kappa(T)$ definiert, die zusammen mit der ebenfalls

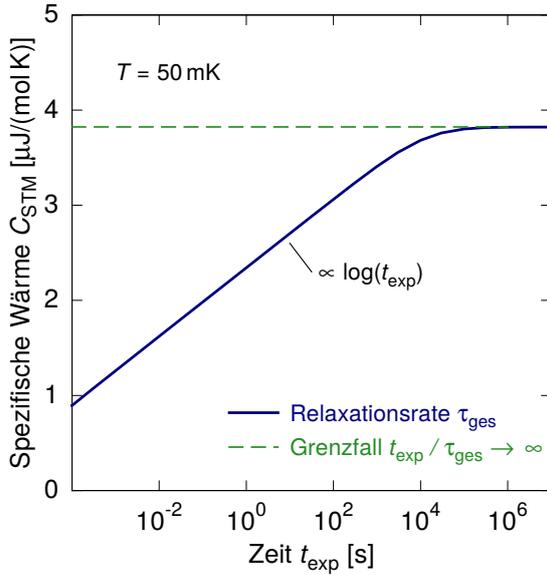


Abbildung 2.18: Darstellung der zeitabhängigen spezifischen Wärme $C_{\text{STM}}(T, t)$, wie sie sich im Rahmen des Standardtunnelmodells berechnen lässt. Für reale Relaxationsraten τ_{exp} erwartet man einen logarithmischen Anstieg. Auf großen Zeitskalen ist, bedingt durch u_{min} , eine Sättigung zu beobachten. Zum Vergleich ist auch die spezifische Wärme in der zeitunabhängigen Näherung dargestellt.

temperaturabhängigen spezifischen Wärme $C(T)$ zu einer Temperaturabhängigkeit bei der Wahl einer sinnvollen experimentellen Beobachtungszeit $t_{\text{exp}}(T)$ führt. Dies kann zu einer Abweichung der in etwa linear erwarteten Temperaturabhängigkeit von $C_{\text{TLS}}(T)$ führen (vgl. Abbildung 2.17) und muss bei der Interpretation von Messdaten berücksichtigt werden.

Wärmeleitfähigkeit im Standardtunnelmodell

Neben der spezifischen Wärme erlaubt das Standardtunnelmodell unter Berücksichtigung von Gleichung (2.14) auch Vorhersagen für das Verhalten der thermischen Leitfähigkeit. Für elektrische Leiter setzt sich die Wärmeleitfähigkeit im Allgemeinen aus einem phononischen und elektronischen Kanal additiv zusammen (vgl. Gleichung (2.22)). Für beide Summanden sind die relevanten Stoßprozesse, die den Wärmefluss limitieren, gemäß Gleichung (2.15) zu berücksichtigen. Für den elektronischen Kanal dominiert in metallischen Gläsern die Streuung an Defekten. Dies lässt sich unter anderem an der nahezu konstanten elektrischen Leitfähigkeit ρ_{el} metallischer Gläser über den gesamten experimentell zugänglichen Temperaturbereich erkennen [Kuo06, Wan07]. Unter Ausnutzung des Wiedemann-Franz-Gesetzes

$$\kappa_{\text{el}} = \mathcal{L} T / \rho_{\text{el}} \quad (2.53)$$

mit der Lorenz-Zahl $\mathcal{L} \approx 2,44 \cdot 10^{-8} \text{ W } \Omega / \text{K}^2$ erhält man in guter Näherung einen linearen elektronischen Beitrag zur thermischen Leitfähigkeit im normalleitenden Zustand. In supraleitenden metallischen Gläsern wird dieser Beitrag durch die sich ausbildende Energielücke in der Zustandsdichte stark unterdrückt. Unter Zuhilfenahme der BCS-Theorie findet man eine in etwa exponentielle Unterdrückung der

elektronischen Leitfähigkeit für Temperaturen $T < T_C$ [Bar59, Rot13]. Dies führt dazu, dass die Wärmeleitfähigkeit supraleitender metallischer Gläser für $T \lesssim T_C/2$ durch die Rayleigh-artige Phonon-Streuung an Tunnelzentren dominiert wird und der elektronische Beitrag zur Wärmeleitfähigkeit vernachlässigbar klein wird. In diesem Regime gleicht der limitierende Streumechanismus somit dem amorpher Dielektrika. Unter Verwendung der dominanten Phononennäherung und der bisherigen Ergebnisse für die spezifische Wärme findet sich mit Hilfe von Gleichung (2.13) der Ausdruck

$$\kappa_{\text{STM}}(T) = \left(\frac{v_l}{\gamma_l^2} + 2 \frac{v_t}{\gamma_t^2} \right) \frac{\rho k_B^3}{6\pi \hbar^2 D_0} T^{2\pm\delta}, \quad (2.54)$$

wobei für eine detaillierte Herleitung, insbesondere des zu Grunde liegenden resonanten Streuprozesses, an dieser Stelle auf die Literatur verwiesen wird [And72b, Jäc72, Hun86]. Neben den bereits zuvor eingeführten materialspezifischen Parametern geht auch die Zustandsdichte der Tunnelsysteme D_0 aus Gleichung (2.39) in die Gleichung ein. Es ergibt sich innerhalb einer Abweichung von $\delta = \pm 0,2$ eine sehr gute Übereinstimmung mit Literaturdaten sowohl für Dielektrika (vgl. Referenzen in Abbildung 2.8) als auch metallische Gläser [vL81, Rot13].

Im Temperaturbereich $T_C/2 \lesssim T < T_C$ ist die Wechselwirkung mit BCS-artigen Quasiteilchen nicht zu vernachlässigen. Auf Grund des exponentiellen Aussterbens angeregter Cooper-Paare als mögliche Streuzentren steigt hier die thermische Leitfähigkeit mit fallender Temperatur mitunter wieder an und zeigt ein lokales Maximum, ehe sie sich für tiefere Temperaturen dem quadratischen Verhalten $\kappa \propto T^2$ annähert.

Für Temperaturen im Bereich einiger Kelvin spielen auch thermisch aktivierte Prozesse eine zunehmende Rolle und das hier diskutierte Standardtunnelmodell verliert seine Gültigkeit. In diesem Temperaturbereich zeigen Gläser eine weitere universelle Eigenschaft - den sogenannten Boson-Peak, welcher im folgenden Abschnitt diskutiert wird.

Abschließend sei noch angemerkt, dass sich mit dem hier vorgestellte Standardtunnelmodell neben den diskutierten thermischen Eigenschaften auch viele weitere Messgrößen wie die Ultraschalldämpfung, die dielektrische Konstante und die Schallgeschwindigkeit interpretieren lassen [Hun74, Ens89, Hem15, Luc16]. Die Übereinstimmung des phänomenologischen Modells mit experimentellen Daten ist dabei häufig sehr gut; systematische Abweichungen legen jedoch auch die Notwendigkeit von Erweiterungen wie beispielsweise die Wechselwirkung von Tunnelsystemen untereinander sowie mit magnetischen und elektrischen Momenten der Atomhülle beziehungsweise Atomkerne nahe [Str98, Gil93, Luc16]. Auch im Hinblick hierauf ist es wichtig, das etablierte Modell mit seinen diversen Ergänzungsvorschlägen an metallischen Gläsern zu überprüfen.

2.2.5 Boson-Peak

Neben Tunnelsystemen zeigen Gläser im Bereich einiger Kelvin eine weitere interessante Eigenschaft, den sogenannten Boson-Peak. Es handelt sich hierbei um eine Überhöhung der phononischen Zustandsdichte im Frequenzbereich von etwa 0,1 – 10 THz [Gri03] gegenüber der im Debye-Modell angenommenen Zustandsdichte gemäß Gleichung (2.5). Der typische Verlauf der normierten Zustandsdichte $D(\omega)/\omega^2$ ist in Abbildung 2.19 dargestellt, wobei die genaue Lage der Anomalie vom betrachteten amorphen Material und dessen Vorgeschichte abhängt. Der Boson-Peak lässt sich sowohl in Gläsern als auch in unterkühlten Flüssigkeiten mit Hilfe von Streuexperimenten (Raman-Spektroskopie, inelastische Röntgen- und Neutron-Streuung) nachweisen [Buc88, Mey96, Nak02, D'A09]. Die Phononen-Dispersionsrelation ist in diesem Frequenzbereich linear [Gri03], sodass ein Anstieg der Zustandsdichte auf Grund einer signifikanten Änderung in der Schallgeschwindigkeit als Ursache ausgeschlossen werden kann. Der Ursprung des Boson-Peaks und dessen Erforschung mit Hilfe sowohl von theoretischen Modellen als auch Molekulardynamik-Simulationen ist Gegenstand aktueller Forschung [Sch06, Gue08, Vas09, Car13, PC13, Ram15, Sch15] und es existiert derzeit kein allgemein akzeptiertes Modell. Etabliert ist hingegen, dass die zusätzlichen Moden auf lokalisierte Bewegungen von schwach gebundenen Atomrümpfen oder kleineren Clustern von Atomgruppen zurückgeführt werden können. In amorphem SiO_2 konnten auf mikroskopischer Skala gekoppelte Rotationsfreiheitsgrade der zugrunde liegenden Tetraeder-Struktur als solche *weiche Moden* identifiziert werden [Nak02]. Die Vielfalt an vorliegenden Clusterverbänden in metallischen Gläsern (vgl. Abschnitt 2.1.2) erschwert eine detaillierte Analyse, ins-

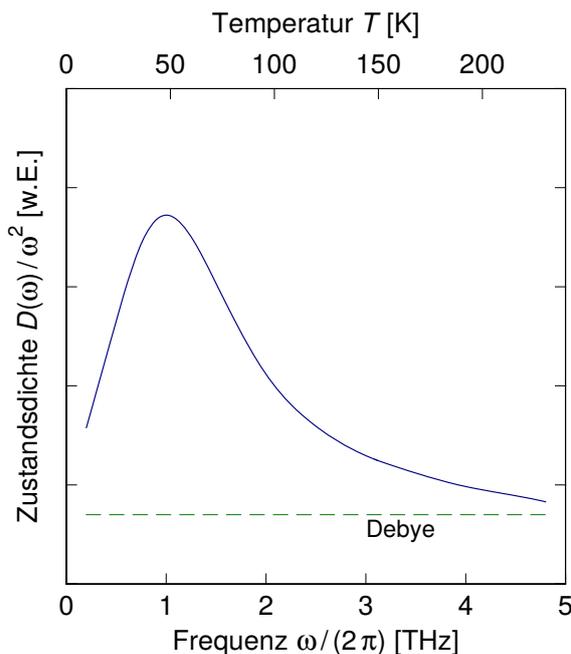


Abbildung 2.19: Die schematische Darstellung der normierten Zustandsdichte $D(\omega)/\omega^2$ von Gläsern, wie sie beispielsweise mit Hilfe von Neutronenstreuexperimenten ermittelt wird, zeigt im Vergleich zum Debyeschen Beitrag (grün) eine deutliche Überhöhung mit einem materialabhängigen Maximum im Frequenzbereich von etwa 1 THz, was einer Temperatur von circa 50 K entspricht.

besondere muss die Dynamik der lokalen geometrischen Struktur und deren Einfluss auf die nah- und mittelreichweitige Ordnung berücksichtigt werden [Gue08].

Die Zustandsdichte ist gemäß Gleichung (2.7) mit der spezifischen Wärme verknüpft, sodass deren Messung neben Streuexperimenten ein wichtiges Werkzeug bei der Charakterisierung des Boson-Peaks darstellt. Relevante Beiträge erwartet man gemäß der Relation $\hbar\omega = k_B T$ im Temperaturbereich unterhalb von etwa 100 K, wie auch in Abbildung 2.19 ersichtlich wird. Die harmonischen, lokalisierten Moden lassen sich in guter Übereinstimmung mit experimentellen Daten [Li06, Zho06, Kep07, D'A09] als sogenannte Einstein-Oszillatoren [Ein07] beschreiben. Die spezifische Wärme C_E eines solchen Kollektives ungekoppelter Oszillatoren lässt sich zu

$$C_E(T) = n_E R \left(\frac{\Theta_E}{T} \right)^2 \frac{e^{\Theta_E/T}}{(e^{\Theta_E/T} - 1)^2} \quad (2.55)$$

berechnen [Ein07], wobei in vollständiger Analogie zum Debye-Modell die Einstein-Temperatur Θ_E als materialspezifischer Parameter eingeht. Der Parameter n_E spiegelt den *Stoffmengenanteil* wider und ist somit ein Maß für die Dichte solcher Einstein-Moden im vorhanden Material. Er hängt, wie bereits angedeutet, von verschiedensten Parametern (Stöchiometrie, Vorgeschichte, Kühlrate während des Glasübergangs, Druck, uvm.) ab.

Die diskutierten Einstein-Moden müssen auch bei der Analyse der Daten thermischer Leitfähigkeitsmessungen berücksichtigt werden. Diese liefern hierbei einen wertvollen Beitrag, da der in Abbildung 2.8 dargestellte Plateau-Bereich von Gläsern im Temperaturbereich von etwa 2 – 60 K ein ebenso intensiv diskutiertes [Ale86, Gil93, Zho06], universelles Charakteristikum amorpher Systeme ist und mit dem Boson-Peak in Verbindung gebracht wird. Bedingt durch die Lokalisierung tragen die relevanten Moden nicht unmittelbar zur Wärmeleitung bei. Jedoch agieren sie als zusätzliche Streuzentren und tragen somit gemäß

$$\tau^{-1}(T, \omega) = a\omega^4 + b\omega^2 + c \frac{\omega^2 T^2}{(\omega - \omega_E)^2 + \Lambda\omega_E^2\omega^2} \quad (2.56)$$

signifikant zur phononischen Stoßrate τ^{-1} bei [Zho06]. Hierbei beschreibt der erste Summand die elastische Streuung an punktförmigen Defekten [Kle55]. Legt man diesem Prozess eine Rayleigh-artige Wechselwirkung zu Grunde, so lässt sich der Vorfaktor

$$a = \frac{\Omega_0}{4\pi v_D^3} \sum_i f_i (1 - M_i/\bar{M}) \quad (2.57)$$

unter Kenntnis des freien Volumen pro Atom Ω_0 und der Debye-Geschwindigkeit v_D unabhängig berechnen [Cal59]. Die relative Häufigkeit f_i einer Atomsorte mit Masse M_i sowie das durchschnittliche Atomgewicht \bar{M} lassen sich unmittelbar aus der chemischen Zusammensetzung des Glases gewinnen. Der quadratische Term $b\omega^2$ berücksichtigt die Wechselwirkung mit Elektronen. Der dritte Term in Glei-

chung (2.56) beschreibt die resonante Streuung von Phononen an lokalisierten Einstein-Moden mit der Resonanzfrequenz $\omega_E = \Theta_E/k_B$ und dem gemittelten Deformationspotential Λ . Der Vorfaktor c ist proportional zur Einstein-Moden-Dichte ($c \propto n_E$). Unter Berücksichtigung von Gleichung (2.13) ergibt sich der wichtige Ausdruck

$$\kappa_{\text{ph}}(T) = \frac{\hbar^2}{2\pi^2 v_D k_B T^2} \int_0^{\Theta_D} \frac{\omega^4 e^{\hbar\omega/(k_B T)} d\omega}{(e^{\hbar\omega/(k_B T)} - 1)^2 \tau^{-1}(T, \omega)}, \quad (2.58)$$

mit dessen Hilfe sich die phononische Wärmeleitfähigkeit im Temperaturbereich einiger Kelvin inklusive des Plateau-Bereichs numerisch berechnen lässt. Die erfolgreiche Anpassung an experimentelle Daten [Zho06, Rot13] untermauert das Modell lokalisierter Moden, da hierfür - im Gegensatz zu Messungen der spezifischen Wärme oder Streuexperimenten - die Lokalisierung eine notwendige Bedingung zur Erklärung des Plateau-Bereiches ist. Die Lokalisierung konnte auch mit Hilfe von Kapitza-Widerstands-Messungen [Mat77, Nak02] sowie den genannten computergestützten Simulationsexperimenten nachgewiesen werden.

Bei Temperaturen oberhalb des Plateau-Bereichs beobachtet man wieder einen Anstieg der phononischen Leitfähigkeit. In diesem Temperaturbereich wird die Wellenlänge λ der dominanten Phononen von weniger als 20 \AA vergleichbar mit der freien Weglänge l_{ph} der selbigen. Maßgeblich für deren Limitierung ist hier insbesondere die Streuung an besagten Einstein-Moden. Gemäß dem Ioffe-Regel-Kriterium [Iof60] können sich in einer solchen Konstellation ($\lambda \lesssim l_{\text{ph}}$) keine (phononischen) Wellen mehr ausbreiten und man muss von lokalisierten Schwingungsmoden ausgehen. Damit verliert auch das Gleichung (2.58) zu Grunde liegende Modell der phononischen Wärmeleitung seine Gültigkeit. In diesem Bereich kann der Energietransport mit Hilfe sogenannter *hopping*-Prozesse erklärt werden. Niederenergetische Phononen koppeln an die lokalisierten Moden und sorgen so für einen diffusiven Wärmefluss in diesem Regime. Eine detaillierte Beschreibung findet sich beispielsweise in [Ein11, Ale86, Jag89, Orb93].

3. Experimentelle Methoden

In diesem Kapitel werden die experimentellen Methoden und Aufbauten, die für die Erstellung dieser Arbeit verwendet wurden, detailliert beschrieben. Für die Messung der spezifischen Wärme ist eine genaue Kenntnis der Temperatur unabkömmlich, weshalb in Abschnitt 3.1 zunächst die genutzten Thermometer und ihre Kalibration erläutert werden. Im folgenden Abschnitt 3.2 wird die Methodik zur Messung der spezifischen Wärme eingeführt und die verwendete Messapparatur detailliert beschrieben. Ein weiteres Augenmerk liegt auf der computergestützten Auswertung der gewonnenen Messdaten und der Charakterisierung der Apparatur, bevor in Abschnitt 3.3 die verwendeten Glasproben vorgestellt werden.

3.1 Thermometrie

Alle im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen wurden, wenn nicht anders gekennzeichnet, in einem kommerziell erhältlichen $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verdünnungskryostat¹ durchgeführt. Das allgemeine Funktionsprinzip eines solchen Verdünnungskryostaten ist in der Literatur ausführlich beschrieben und wird deshalb an dieser Stelle nicht weiter vertieft [Ens00b, Pob07]. An der Mischkammer des Kryostaten befindet sich eine thermisch und mechanisch an diese angekoppelte Experimentierplattform aus reinem Kupfer², welche die Anbringung von experimentellen Aufbauten erlaubt. Je nach Bedarf konnte die Experimentierplattform auf Temperaturen im Bereich von etwa 8 mK – 5 K stabilisiert werden.

Um die Temperatur der Experimentierplattform zu bestimmen, wurde ein Kohle-widerstandsthermometer genutzt, dessen Auslese in Abschnitt 3.1.3 näher erläutert wird. Zur Korrektur möglicher alterungsbedingter Veränderungen dieses Thermometers wurde es unter Zuhilfenahme eines Rauschthermometers rekali-briert, welches für diesen Zweck neu aufgebaut wurde. Das verwendete Rauschthermometer, diskutiert in Abschnitt 3.1.2, wird dabei als Sekundärthermometer betrieben. Für diesen Zweck wurde es mit Hilfe eines Fixpunktthermometers an einem einzelnen Temperaturpunkt (98,9 mK) kalibriert. Weitere Fixpunkte im Temperaturbereich von 15 – 1200 mK erlauben die Überprüfung der vorgenommenen Kalibration.

¹Kelvinox 400 der Firma Oxford Instruments, Tubney Woods, Abingdon OX13 5QX, Vereinigtes Königreich.

²Das sauerstofffreie Material wurde zuvor getempert und ist somit weitgehend frei von Fremd-atomen, insbesondere Wasserstoff.

3.1.1 Fixpunktthermometer

Das hier genutzte Fixpunktthermometer SRD1000-006 der Firma HDL³ basiert auf dem supraleitenden Phasenübergang verschiedener Materialien. Der Phasenübergang bedingt eine Änderung der Suszeptibilität, welche detektiert wird. Hierfür sind zehn verschiedene Materialien (siehe Tabelle 3.1) auf einer planaren Primärspule angebracht, durch die ein Wechselstrom (mit Amplitude 50 μA und Frequenz 976,5 Hz) getrieben wird. Über eine Sekundärspule wird der korrespondierende Spannungsabfall detektiert. In der Nähe jedes Sprungpunktes variiert die Suszeptibilität des entsprechenden Materials stark mit der Temperatur, was eine Änderung der Gegeninduktivität M und damit der Spannungsamplitude in der Sekundärspule bewirkt. Um eine Absenkung der Sprungtemperatur durch ein externes magnetisches Feld zu unterbinden, befindet sich die Messapparatur in einer Schirmung aus Cryoperm⁴ und Niob. Durch die magnetische Signaldetektion ist der gesamte Aufbau robust gegenüber elektrischen Störungen wie beispielsweise Masseschleifen und mechanischen Verspannungen [Net07]. Somit erlaubt diese Apparatur durch die seitens des Herstellers (in Zusammenarbeit mit der PTB⁵) vorgenommene Kalibration gegen ein Primärthermometer die Implementierung der PLTS-2000-Temperaturskala [Rus02]. Nähere Details zur Funktionsweise und Kalibration wurden im Rahmen der Entwicklung veröffentlicht [Bos03, Bos05, Sch05a, Bos06, Net07].

Material	T_C [mK]	W_C [mK]
Al	1175,8	2,7
Zn	850,8	7,7
Cd	530,7	14,0
AuIn ₂	208,4	3,0
AuAl ₂	145,3	0,4
Ir	98,9	0,5
Ir ₉₂ Rh ₈	65,56	0,5
Ir ₈₀ Rh ₂₀	31,6	0,7
Be	21,0	0,4
W	15,4	0,1

Tabelle 3.1: Im Fixpunktthermometer verwendete Supraleiter. Deren Sprungtemperaturen T_C sowie die dazugehörigen Breiten W_C wurden gegen ein ³He-Schmelzpunktthermometer auf Grundlage der PLTS-2000 kalibriert (siehe Text). Nach [Net07].

Abbildung 3.1 zeigt den Temperaturverlauf der Gegeninduktivität M , wie er im Rahmen dieser Arbeit gemessen wurde. Auf der Abszisse ist die mit Hilfe des Rauschthermometers ermittelte Temperatur aufgetragen. Die Kurve zeigt die erwarteten zehn scharfen Änderungen in der Gegeninduktivität beim Durchfahren der Temperatur. Die gepunkteten Hilfslinien dienen der optischen Führung.

³HDL Hightech Development Leiden, P.O. Box 691, 2300 Leiden, Niederlande.

⁴Diese weichmagnetische Legierung ist auf Grund ihrer hohen Permeabilität bei tiefer Temperatur gut zur Abschirmung magnetischer Felder geeignet.

⁵Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Abbestr. 2, 10587 Berlin, Deutschland.

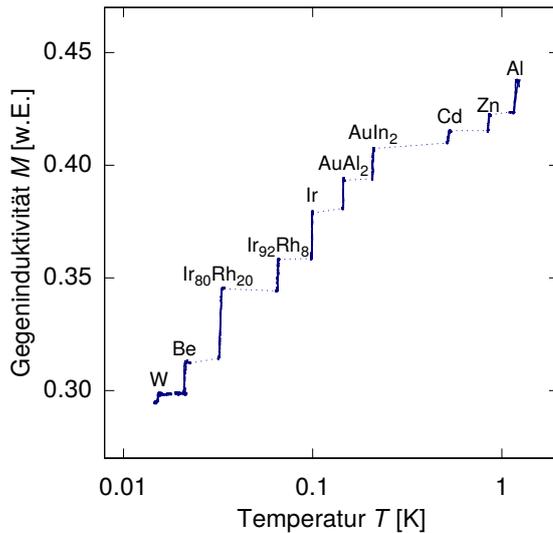


Abbildung 3.1: Die Temperaturabhängigkeit der Gegeninduktivität des Fixpunktthermometers zeigt zehn Stufen. Diese lassen sich jeweils den Sprungpunkten der angegebenen Materialien zuordnen. Auf der Abszisse ist die mit Hilfe eines Rauschthermometers ermittelte Temperatur aufgetragen, das am Iridium-Fixpunkt kalibriert wurde (vgl. Abschnitt 3.1.2).

Abbildung 3.2 zeigt exemplarisch den Phasenübergang des Iridium-Fixpunktes. Man erkennt, dass der supraleitende Übergang nicht sprunghaft erfolgt sondern einen gewisse Breite W_C hat. Um die Sprungtemperatur zu ermitteln, wurde der relevante Temperaturbereich sowohl bei fallender als auch steigender Temperatur mit Raten von typischerweise 6 min/mK durchfahren⁶. Dies erlaubt eine Korrektur des beobachteten hysteretischen Verhaltens, dessen Stärke von der gewählten Temperaturänderungsrate abhängt. In hinreichender Entfernung vom Sprungpunkt findet man die Werte M_0 und M_{100} , deren Differenz den vollen Amplitudenhub (100%) definieren. Bei einem Hub von 50% findet sich per Definition der Sprungpunkt T_C , wobei der Mittelwert zwischen den beiden Hysteresekurven genutzt wird. Weiterhin lässt sich mit W_C ein Maß für die Schärfe des Übergangs aus der Messung extrahieren. Diese ergibt sich aus der vollen Breite der hysteresekorrigierten Messkurve zwischen einem Hub von 10% und 90% (grüner Pfeil). Aus der gemessenen Kurve lässt sich jeweils ein einzelner Temperaturpunkt sowie dessen Breite extrahieren, jedoch keine kontinuierliche Skala. Zur Auftragung der Temperatur auf der Abszisse wurde die kontinuierliche Temperaturskala des Widerstandsthermometers nach dessen Kalibration (vgl. Abschnitt 3.1.3) genutzt.

Zur Erstellung einer kontinuierlichen Temperaturskala wurde ein Rauschthermometer, welches im folgenden Abschnitt diskutiert wird, verwendet. Es wurde mit Hilfe des bei $T_C = 98,9$ mK ermittelten Temperaturpunktes kalibriert. Die weiteren Fixpunkte wurden zur Überprüfung der ermittelten Kalibration herangezogen, wobei entsprechende Ergebnisse im folgenden Abschnitt diskutiert werden.

⁶Die Temperaturänderung wurde hierbei mit Hilfe eines Kohlethermometers (vgl. Abschnitt 3.1.3) geregelt.

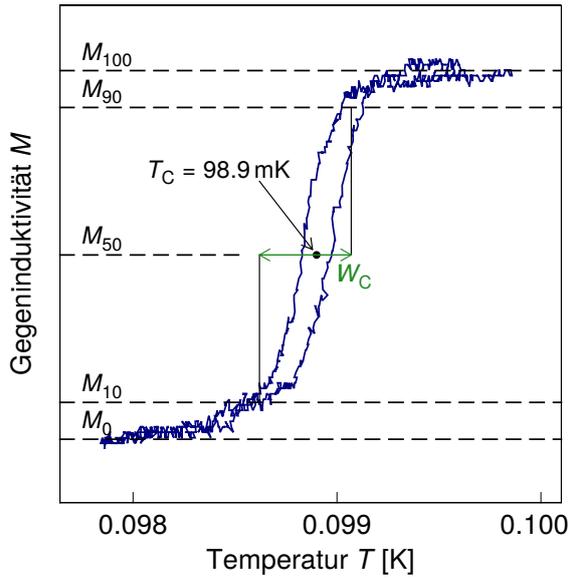


Abbildung 3.2: Darstellung des supraleitenden Phasenübergangs von Iridium bei $T_C = 98,9$ mK. Der Verlauf der Gegeninduktivität M während des Phasenübergangs erlaubt eine genaue Bestimmung der Sprungtemperatur T_C sowie der charakteristischen Breite W_C des Übergangs. Die Details der Auswertung, auch im Hinblick auf das beobachtete hysteretische Verhalten, sind im Text erläutert. Auf der Abszisse ist die Temperatur des Kohlethermometers (vgl. Abschnitt 3.1.3) nach dessen Kalibration aufgetragen.

3.1.2 Rauschthermometer

Die Funktionsweise des in diesem Abschnitt diskutierten Rauschthermometers fußt auf der Detektion des thermischen Rauschens freier Ladungsträger in elektrischen Leitern. Die theoretischen Grundlagen für diese Ladungsfluktuationen werden im folgenden Abschnitt erläutert, ehe der experimentelle Aufbau und die damit gewonnenen Resultate vorgestellt werden.

Thermisches Johnson-Rauschen

Bereits 1928 wurde durch die Pionierarbeiten von Johnson und Nyquist ein direkter Zusammenhang zwischen dem Spannungsrauschen, welches über einem Widerstand abfällt, und dessen Temperatur ermittelt [Joh28, Nyq28]. Betrachtet man ein passives Netzwerk aus zwei identischen, miteinander kurzgeschlossenen Widerständen bei einer Temperatur T , so generiert ein Spannungsrauschen in einem der beiden Widerstände einen Strom, welcher eine Leistungsdissipation im jeweils anderen Widerstand zur Folge hat. Dieser Energietransport findet aus Symmetriegründen in beide Richtungen gleichermaßen statt, und zwar in jedem Frequenzbereich für sich betrachtet, da man sonst mit Hilfe von passiven Frequenzfiltern den zweiten Hauptsatz der Thermodynamik verletzen könnte. Einer Mode des Netzwerkes mit Frequenz f lässt sich in Analogie zum harmonischen Oszillator die Energie

$$E(f, T) = hf \left(\frac{1}{e^{hf/(k_B T)} - 1} + \frac{1}{2} \right) \quad (3.1)$$

mit dem Planckschen Wirkungsquantum h zuordnen⁷. Aus obigen Überlegungen lässt sich für die spektrale Leistungsdichte des Spannungsrauschens S_U der Ausdruck

$$S_U(f, T) = \frac{d}{df} \langle U^2 \rangle = 4 \operatorname{Re}(Z) E(f, T) = 4 k_B T \operatorname{Re}(Z) \quad (3.2)$$

berechnen, wobei $\operatorname{Re}(Z)$ den Realteil einer Impedanz Z bezeichnet und der Operator $\langle \rangle$ für den zeitlichen Mittelwert des Arguments steht. Die letzte Umformung ergibt sich im Rahmen einer Taylor-Entwicklung für $hf \ll k_B T$ und wird als sogenannte Nyquist-Formel bezeichnet. Die Voraussetzung für diese Näherung ist in dem für das Rauschthermometer relevanten Parameterraum ($f_{\max} = 10 \text{ kHz}$, $T_{\min} = 1 \text{ mK}$) erfüllt, der relative Fehler durch die Näherung ist kleiner als 10^{-8} . An dieser Stelle sei angemerkt, dass sich obiger Ausdruck für das auch als Johnson-Rauschen bekannte Phänomen durch das Fluktuations-Dissipations-Theorem herleiten lässt, welches einen allgemeineren Ansatz im Rahmen der Quantenmechanik verfolgt [Cal51]. Dieses Theorem verknüpft die Fluktuation einer generalisierten Kraft mit einem generalisierten Widerstand und gilt für beliebige lineare, dissipative Systeme. Für den angegebenen Frequenzbereich erhält man als klassische Näherung obigen Ausdruck.

Für einen ohmschen Widerstand R impliziert die Nyquist-Formel

$$S_U(T) = \frac{\langle U^2 \rangle}{\Delta f} = 4 k_B R T \quad (3.3)$$

ein sogenanntes weißes Rauschen, d.h. die Rauschamplitude $\langle U^2 \rangle$ ist unabhängig von der betrachteten Frequenz f . Auch gehen keine weiteren Parameter wie die Beschaffenheit des Materials in die Berechnung ein. Um einem bekannten, temperaturunabhängigen ohmschen Widerstand $R = \text{const.}$ eine Temperatur zuordnen zu können, ist es demnach hinreichend, sein Spannungsrauschen zu ermitteln. Es ist diese so simple wie tiefgründige Idee, die dem hier entwickelten Rauschthermometer voran steht.

Die spektrale Leistungsdichte des Spannungsrauschens S_U ist jedoch sehr klein⁸ und daher experimentell nur schwer zugänglich. Nötig hierfür wäre eine sehr rauscharme Verstärkerkette sowie ein großer Widerstand R . Mit Hinblick auf nötige Thermalisierungszeiten ist ein solch großer Widerstand jedoch nicht wünschenswert. Ein alternativer Ansatz verfolgt daher als Ziel, die spektrale Leistungsdichte des Stromrauschens

$$S_I(T) = \frac{\langle I^2 \rangle}{\Delta f} = \frac{4 k_B T}{R} \quad (3.4)$$

⁷In einer klassischen Berechnung in Analogie zum Hohlraumstrahler, wie sie in den Arbeiten von Johnson und Nyquist zu finden ist, findet sich der Summand $1/2$ nicht wieder.

⁸Beispiel: Für $R = 1 \text{ k}\Omega$ und $T = 1 \text{ K}$ gilt $S_U < 10^{-19} \text{ V}^2/\text{Hz}$.

zu detektieren, welche sich aus Gleichung (3.3) mit Hilfe des ohmschen Gesetzes $U = IR$ ergibt. Dieser Ansatz erlaubt durch die Wahl eines sehr kleinen Widerstandes, typischerweise sind Werte im Bereich einiger $\mu\Omega$ realisierbar [Müc16], eine schnelle Thermalisierung sowie ein mit kleiner werdendem Widerstand steigende spektrale Leistungsdichte S_I . Mit Hilfe supraleitender Quanteninterferenz-Detektoren, sogenannter SQUIDs⁹, steht für die Auslese ein sehr sensitives und rauscharmes Werkzeug zur Verfügung. Erfolgreiche Realisierungen dieser Art für Temperaturen im mK-Bereich sind in der Literatur beschrieben [Lus01, Müc16, Shi16]. Eine Herausforderung dieser Aufbauten ist die reproduzierbare und temperaturstabile supraleitende elektronische Kontaktierung der Rauschquelle [Müc16], weshalb im Rahmen dieser Arbeit die Auslese mit Hilfe einer induktiven Kopplung realisiert wurde. Dies erlaubt auch eine Minimierung von parasitären Wärmeeinträgen, wie es für tiefe Temperaturen erforderlich wird [Rot13]. Die Bewegung von Ladungsträgern in der Rauschquelle führt zu einem fluktuierenden magnetischen Fluss Φ in der unmittelbaren Umgebung der Rauschquelle, welcher mit Hilfe eines sogenannten Wagenrad-SQUIDs detektiert werden kann. Es gilt dabei $S_\Phi = S_I/M^2$, wobei der Proportionalitätsfaktor M im Allgemeinen nur durch numerische Simulationen unter Kenntnis der genauen Geometrie des Aufbaus ermittelt werden kann [Net07, Kir16]. Bevor auf die Details des Aufbaus eingegangen wird, sollen an dieser Stelle zunächst grundlegende Eigenschaften eines SQUIDs diskutiert werden.

dc-SQUIDs

SQUID-Magnetometer gehören zu den derzeit empfindlichsten Messgeräten für die Detektion magnetischer Felder bei gleichzeitig hoher Bandbreite. Geeignete SQUIDs weisen weiterhin ein sehr geringes Eigenrauschen bei einer Leistungsdissipation im Bereich einiger 100 pW auf, welche je nach Betriebsart, d.h. in einem zweistufigen Aufbau, noch um Größenordnungen reduziert werden kann. Die Funktionsweise dieser Messgeräte wird hier, soweit für das weitere Verständnis der Arbeit nötig, diskutiert. Für eine tiefer gehende Diskussion siehe beispielsweise [Cla04].

Ein dc-SQUID besteht, wie in Abbildung 3.3 a dargestellt, aus einer geschlossenen supraleitenden Schleife, welche von zwei sogenannten Josephson-Kontakten¹⁰ unterbrochen wird. Diese Unterbrechungen bestehen aus sehr dünnen nicht-supraleitenden Schichten. Um hysterische Effekte zu unterdrücken, werden diese jeweils mit einem parallel geschalteten Shunt-Widerstand R_S bestückt. Treibt man einen Betriebsstrom I_b durch das SQUID, so können die Cooper-Paare verlustfrei durch die Kontakte tunneln, solange ein gewisser kritischer Strom I_C nicht überschritten wird. Für $I_b > I_C$ werden Cooper-Paare aufgebrochen und tunneln als Quasiteilchen durch die Barriere.

⁹Englische Abkürzung für „Superconducting Quantum Interference Device“

¹⁰Benannt nach B.D. Josephson, der das Verhalten eines solchen Kontaktes 1962 theoretisch vorhergesagt hat [Jos62].

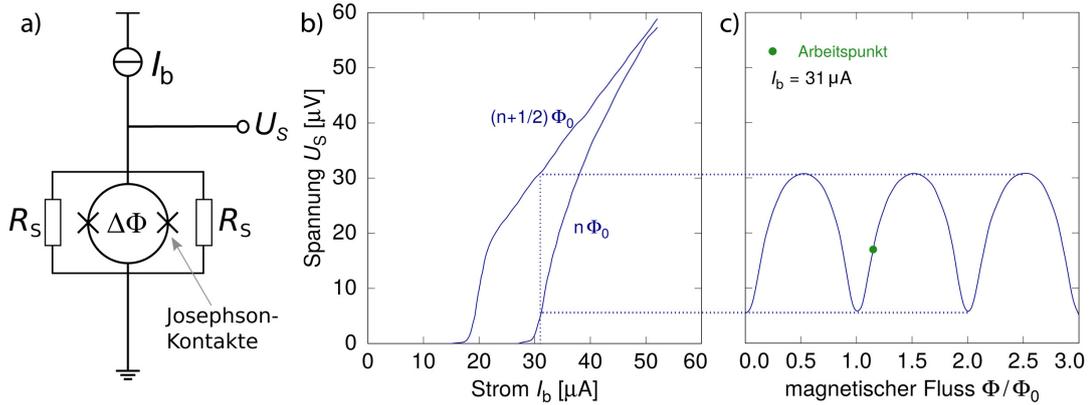


Abbildung 3.3: dc-SQUID-Magnetometer: a) Schematisches Schaltbild (Details siehe Text), b) Strom-Spannungskennlinie für die Fälle $\Phi = n\Phi_0$ und $\Phi = (n + 1/2)\Phi_0$, c) Fluss-Spannungskennlinie für den Fall, dass der Betriebsstrom $I_b = 31\ \mu\text{A}$ durch das SQUID getrieben wird. Nach [Wei96].

Dies führt zu einem stromabhängigen Spannungsabfall $U_S(I_b)$ über dem SQUID, der sich asymptotisch einem ohmschen Verhalten entsprechend der Shunt-Widerstände nähert. Der Gesamtfluss durch eine geschlossene supraleitende Schleife ist quantisiert und durch ein Vielfaches des magnetischen Flussquants $\Phi_0 \cong 2,067 \cdot 10^{-15}\ \text{Vs}$ gegeben. Ein externer Fluss Φ führt daher zu einem Kompensationsstrom in der SQUID-Schleife, der einen internen Kompensationsfluss Φ_{int} nach sich zieht, sodass $\Phi_{\text{ges}} = \Phi + \Phi_{\text{int}} = n\Phi_0$ mit $n \in \mathbb{Z}$ gilt. Daraus folgt, dass der kritische Strom I_C periodisch vom eingeschlossenen Fluss Φ in der SQUID-Schleife abhängt. Wie in Abbildung 3.3 b) dargestellt ist er maximal für $\Phi = n\Phi_0$ und minimal für $\Phi = (n + 1/2)\Phi_0$. Hält man den Betriebsstrom I_b konstant und variiert den Fluss Φ , so erhält man die in Abbildung 3.3 c) dargestellte Fluss-Spannungskennlinie. Für den gewählten Betriebsstrom $I_b = 31\ \mu\text{A}$ hängt die SQUID-Spannung U_S empfindlich vom Fluss Φ ab und das SQUID fungiert als Fluss-Spannungs-Wandler. Der Wert für I_b hängt vom betrachteten SQUID ab.

Linearisierung des SQUID-Signals Der nutzbare Arbeitsbereich dieses Wandlers ist durch die Periodizität des Spannungssignals U_S auf einen kleinen Bereich von etwa $\Phi_0/4$ limitiert. Deshalb wird eine zusätzliche elektronische Beschaltung¹¹, welche sich bei Raumtemperatur befindet, zur Linearisierung des Signals verwendet, die in Abbildung 3.4 dargestellt ist. Diese stabilisiert den Fluss im SQUID auf einen Wert, an dem die Fluss-Spannungskennlinie möglichst steil ist. Ein solcher Arbeitspunkt ist in Abbildung 3.3 c) entsprechend gekennzeichnet.

Die Schaltung zur Linearisierung des Signals ist in Abbildung 3.4 dargestellt und funktioniert wie folgt: Bei konstantem Betriebsstrom I_b führt eine extern verursachte Flussänderung $\Delta\Phi$ im SQUID zu einer Spannungsänderung ΔU_S . Diese wird durch

¹¹XXF-1 der Firma Magnicon GmbH, Barkhausenweg 11, 22339 Hamburg, Deutschland.

den Differenzverstärker, der mit einer Spannung U_b – der Spannung am Arbeitspunkt – referenziert ist, verstärkt und das Signal im Anschluss zeitlich integriert. Das Ausgangssignal ΔU_{out} des Integrators liegt an einem Rückkoppelwiderstand R_f (Index gemäß der englischen Bezeichnung „feedback“) an und generiert somit einen Rückkoppelstrom, der über eine Rückkoppelspule L_f (mit der Kopplungskonstante M_f) in das SQUID koppelt und die externe Flussänderung kompensiert, sodass das SQUID am Arbeitspunkt verbleibt. Gemäß dem Schaltbild führt eine externe Flussänderung $\Delta\Phi$ im SQUID zu einer Auslesespannung

$$\Delta U_{\text{out}} = \frac{R_f}{M_f} \Delta\Phi, \quad (3.5)$$

sodass wie angestrebt eine lineare Fluss-Spannungs-Wandlung stattfindet.

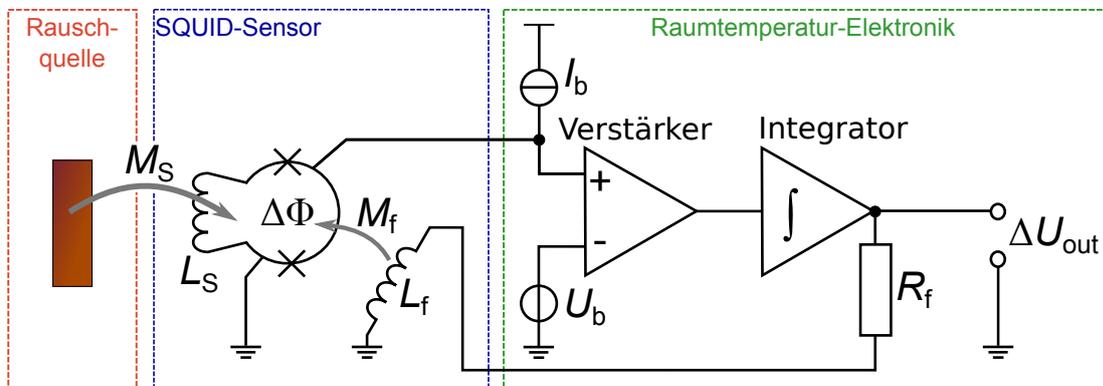


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung der SQUID-basierten Auslese der Rauschquelle: Das temperaturabhängige Johnson-Rauschen im Kupfer (rote Markierung) führt zu einem Flussrauschen $\Delta\Phi$ im SQUID (blaue Markierung). Die jeweiligen Kopplungen sind mit M_S und M_f bezeichnet. Mit Hilfe einer Elektronik, die bei Raumtemperatur betrieben wird, kann das Spannungssignal linearisiert und verstärkt werden (grüne Markierung). Dieser Betriebsmodus wird als FLL-Modus (siehe Text) bezeichnet.

Aufbau des Rauschthermometers

Bisher wurde das thermisch getriebene Johnson-Rauschen für sich sowie die SQUID-basierte Ausleseketten betrachtet. Mit diesem Vorwissen lässt sich der realisierte Aufbau des induktiv gekoppelten Rauschthermometers diskutieren, welcher in Abbildung 3.5 dargestellt ist.

Als Rauschquelle dient ein Kupferstab, der zugleich auch als Halterung für die übrigen Bauteile dient. Hierzu wurde der zylinderförmige obere Teil der Länge nach halbiert und auf der entstandenen Fläche Vertiefungen für den SQUID-Sensor mit einer Größe von $3,5 \times 3,5 \text{ mm}^2$ sowie für eine Platine mit Leiterbahnen zur Kontaktierung des SQUID-Sensors gefräst. Die Zuleitungen werden in einer Nut versenkt.

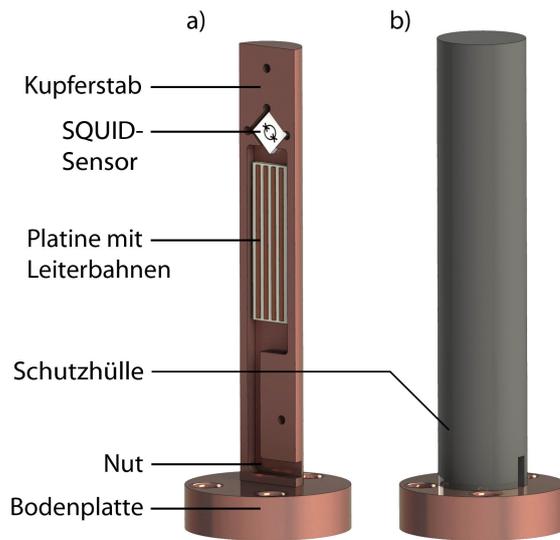


Abbildung 3.5: Darstellung des induktiv ausgelesenen Rauschthermometers: a) Ein SQUID-Sensor zur Detektion magnetischer Fluktuationen, welche durch Elektronen-Bewegungen im Kupfer verursacht werden, befindet sich in einer Aussparung des Kupferzylinders. Die Platine mit Leiterbahnen und eine Nut dienen zur elektronischen Kontaktierung des SQUIDs. b) Nach dem Verschrauben einer zweiten Zylinderhälfte (wiederum aus Kupfer, hier nicht dargestellt) wird eine Schirmung aus Niob übergestülpt.

SQUID-Sensor und Platine wurden jeweils mit dem Isolierlack IMI 7031¹² aufgeklebt, welcher zur thermischen Kontaktierung von Bauteilen in der Tieftemperaturphysik etabliert ist. Nach der elektrischen Kontaktierung des SQUID-Sensors kann die zweite Zylinderhälfte, welche hier nicht dargestellt ist, wieder aufgesetzt und mit Schrauben fixiert werden. Um den Aufbau vor externen magnetischen Fluktuationen zu schirmen, wird ein Hohlzylinder aus supraleitendem Niob übergestülpt, wie in Abbildung 3.5 b) zu sehen ist. Eine Bodenplatte mit Durchgangslöchern dient zur thermischen und mechanischen Kopplung an die Experimentierplattform des Kryostaten. Der Kupferstab ist mit einer Gesamthöhe von 55 mm und einem Durchmesser von 8 mm sehr kompakt, die Bodenplatte besitzt einen Durchmesser von 18,7 mm und ist 5 mm hoch.

Für die Eignung als Sensormaterial soll der Kupferstab einen temperaturunabhängigen Widerstandswert aufweisen, sodass im Einklang mit Gleichung (3.4) das detektierte Stromrauschen proportional zur Temperatur T ist. Der verwendete Kupferstab wurde im Rahmen einer vorangegangenen Arbeit [Ran08] untersucht und erfüllt diese Bedingung: Mit einem Restwiderstandsverhältnis¹³ von $RRR = 100$ ergibt sich ein nahezu konstanter Widerstandswert bei Temperaturen unterhalb von etwa 10 K. Gleichzeitig ist das Restwiderstandsverhältnis nicht zu klein, sodass ein signifikantes Stromrauschen, d.h. ein Rauschniveau deutlich über dem Eigenrauschen der SQUID-basierten Ausleseapparatur, erreicht werden kann. Weitere mögliche, temperaturabhängige Effekte wie z.B. der sogenannte Kondo-Effekt [Kon64], der die Streuung von Elektronen an magnetischen Verunreinigungen in Metallen beschreibt und einen Anstieg des elektrischen Widerstandes bei tiefen Temperaturen bewirkt, wurden nicht beobachtet. Ein am Ende dieses Abschnitts gezeigter Vergleich der mit diesem Thermometer ermittelten Temperaturen mit denen des Fixpunktther-

¹²Firma Von Roll USA, 200 Von Roll Drive, Schenectady, NY 12306, USA.

¹³Gemäß dem englischen Begriff Residual Resistance Ratio mit RRR abgekürzt.

mometers bestätigt die Annahme des temperaturunabhängigen Widerstandes noch einmal.

Als SQUID wurde ein sogenanntes Wagenrad-SQUID vom Typ C6WM genutzt, welches freundlicherweise von der PTB¹⁴ zur Verfügung gestellt wurde. Die Betriebsparameter und charakteristischen Eigenschaften des SQUIDs sind in Tabelle 3.2 aufgelistet. Es zeichnet sich durch sein relativ geringes weißes Eigenrauschen von $\sqrt{S_{\Phi,w}} = 1,65 \mu\Phi_0/\sqrt{\text{Hz}}$ im relevanten Frequenzbereich von 0,1 – 10 kHz aus, welches hauptsächlich durch das Johnson-Rauschen der Shunt-Widerstände verursacht wird. Sogenanntes $1/f$ -Rauschen der SQUIDs (siehe z.B. [Cla04]) konnte im Frequenzbereich oberhalb von 100 Hz nicht beobachtet werden und ist somit für die weitere Interpretation der gewonnenen Daten nicht von Belang. Die Besonderheit eines Wagenrad-SQUIDs, welches für die Detektion kleinster Magnetfelder optimiert ist, besteht darin, dass die supraleitende SQUID-Schleife, welche die beiden Josephson-Kontakte verbindet, eine möglichst große Fläche A_S einschließt, um bei gegebener Flussempfindlichkeit eine größtmögliche Empfindlichkeit auf die magnetische Flussdichte $B = \Phi/A_S$ zu ermöglichen (siehe Abbildung 3.4). Somit weist dieses SQUID eine sehr hohe Sensitivität B_Φ gegenüber externen magnetischen Flüssen auf [Cla04]. Zudem erlaubt die Niob-Struktur mit einer Sprungtemperatur von etwa 9,2 K Temperaturmessungen bis oberhalb von 4,2 K.

Kenngrößen

Typ	PTB C6WM
Chip-Name	C630_O05
$\sqrt{S_{\Phi,w}}$	$1,65 \mu\Phi_0/\sqrt{\text{Hz}}$
$1/M_f$	$18 \mu\text{A}/\Phi_0$
B_Φ	$3 \text{nT}/\Phi_0$

Betriebsparameter

R_f	30 k Ω
I_b	7,045 μA
U_S	14,53 μV
$\partial U_S/\partial \Phi$	138 $\mu\text{V}/\Phi_0$

Tabelle 3.2: Charakteristische Kenngrößen und gewählte Betriebsparameter des verwendeten Wagenrad-SQUIDs.

Ausgehend von Gleichung (3.4) erzeugt ein Stromrauschen im Kupferstab magnetischen Fluss in der SQUID-Schleife L_S und führt somit zu einem Flussrauschen in diesem. Gemeinsam mit dem unkorrelierten Eigenrauschen des SQUIDs ergibt sich somit insgesamt die Leistungsdichte des Flussrauschens

$$S_\Phi(T, f) = M^2(f) \frac{4k_B T}{R} + S_{\Phi,w} \quad (3.6)$$

im SQUID. Der Kopplungsparameter $M(f)$ setzt sich dabei aus M_S und einem Geometriefaktor zusammen. Dieser ist nur mit Hilfe numerischer Simulationen zu ermit-

¹⁴Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Abbestr. 2, 10587 Berlin, Deutschland.

teln [Net07, Rot13], worauf im Rahmen dieser Arbeit verzichtet wurde. Insbesondere muss der Skin-Effekt berücksichtigt werden: Flussfluktuationen im Innern des Kupferstabs werden durch induzierte Wirbelströme im Leiter gedämpft. Diese Dämpfung kann mit Hilfe der Eindringtiefe $\delta = 1/\sqrt{\pi\mu f\sigma}$ charakterisiert werden, in der das Ausgangssignal um $1/e$ reduziert ist [Gro12]. Dabei bezeichnet μ die magnetische Permeabilität des Metalls und σ dessen Leitfähigkeit. Das weiße Rauschen des Kupfersensors erhält somit eine frequenzabhängige Komponente, sodass der beobachtbare Frequenzverlauf in erster Näherung einem Tiefpassverhalten ähnelt [Net07].

Das Flussrauschen S_Φ wird gemäß der in Abbildung 3.4 diskutierten Ausleselektronik in ein Spannungssignal umgewandelt und mit Hilfe eines Verstärkers¹⁵ um das hundertfache verstärkt sowie Bandpass-gefiltert. Die Abschneidekanten des Bandpasses wurden dabei auf 1 Hz und 100 kHz eingestellt, sodass Aliasing-Effekte durch das anschließende Fourier-Transformieren, wie sie das Nyquist-Shannon-Abtasttheorem beschreibt, unterdrückt werden. Das Eingangsrauschen des Verstärkers beträgt etwa $8 \text{ nV}/\sqrt{\text{Hz}}$ im relevanten Frequenzbereich [DL 16] und ist somit im Vergleich zum weißen Rauschen des SQUIDs, umzurechnen gemäß Gleichung (3.5), vernachlässigbar. Zur weiteren Verarbeitung wurde das Spannungssignal mit Hilfe eines Analog-Digital-Wandlers¹⁶ digitalisiert. Das Spannungssignal wurde dabei mit einer Frequenz von 250 kHz abgetastet und jeweils 262144 Datenpunkte (2^{18}) wurden zu einem Datensatz zusammengefasst. Durch eine Fourier-Transformation und anschließendes Mitteln mehrerer 100 solcher Datensätze erhält man die in Abbildung 3.6 dargestellten Rauschspektren. Das Referenzspektrum bei 98,9 mK wurde häufiger gemittelt und ist entsprechend feiner.

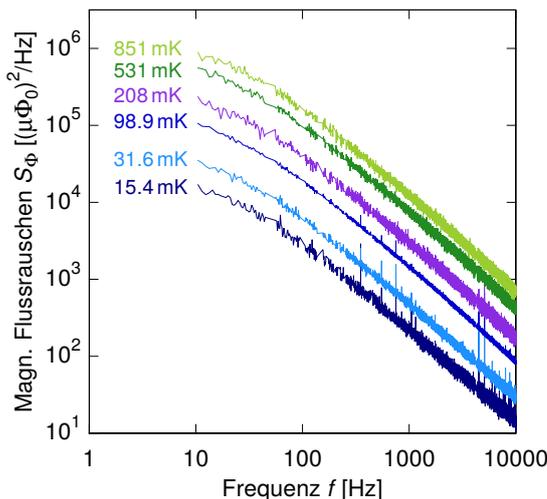


Abbildung 3.6: Gemessene Rauschspektren bei ausgewählten Sprungtemperaturen des Fixpunktthermometers im Frequenzbereich von 10 Hz bis 10 kHz. Das kontinuierliche Abfallen der Amplitude des Flussrauschens bei steigender Frequenz kann auf den Skin-Effekt zurückgeführt werden.

¹⁵Itacoh 1201 Low-Noise Preamplifier der Firma DL Instruments, 646 76 Rd, Brooktondale, New York 14817, USA.

¹⁶Meilhaus ME-4610 der Firma Meilhaus Electronic GmbH, Am Sonnenlicht 2, 82239 Alling, Deutschland.

Es ist ersichtlich, dass das magnetische Flussrauschen S_Φ mit steigender Temperatur wie erwartet zunimmt. Die mit steigender Frequenz sinkende Rauschamplitude ist auf den diskutierten Skin-Effekt zurückzuführen. Der beobachtete tiefpassartige Frequenzverlauf zeigt im Einklang mit numerischen Simulationen eine Abschneidekante von $f_c \approx 26$ Hz [Ran08]. In einigen Frequenzintervallen zeigen sich zeitweise große Amplitudenspitzen, welche auf externe Rauschquellen in der Laborumgebung zurückzuführen sind. Solche störbehafteten Frequenzabschnitte wurden für die weitere Betrachtung entsprechend ignoriert. Davon abgesehen wurde das gesamte Rauschspektrum im Frequenzintervall von 110 Hz - 10 kHz für die Ermittlung der Temperatur genutzt. Mit Hilfe des Referenzspektrums bei $T_{\text{ref}} = 98,9$ mK kann die Temperatur gemäß

$$T = \left\langle \frac{S_\Phi(T, f) - S_{\Phi, w}}{S_\Phi(T_{\text{ref}}, f) - S_{\Phi, w}} \right\rangle T_{\text{ref}} \quad (3.7)$$

ermittelt werden. Der Operator $\langle \cdot \rangle$ kennzeichnet die Mittelung über das entsprechende Frequenzintervall. Zur Überprüfung des Rauschthermometers lassen sich die weiteren Sprungtemperaturen des Fixpunktthermometers heranziehen. Die Übereinstimmung zwischen der Rauschtemperatur T_R und der Temperatur des Fixpunktthermometers T_{FP} ist dabei, wie in Abbildung 3.7 zu sehen, beeindruckend gut. Die relative Abweichung lässt keine Systematik erkennen und ist typischerweise kleiner als 1%. Es ist nicht auszuschließen, dass die beobachtete Abweichung auf Ungenauigkeiten bei der Bestimmung der Temperatur des Fixpunktthermometers zurückzuführen ist. Im Rahmen einer Masterarbeit wurde ein weiteres Rauschthermometer aufgebaut, welches das Stromrauschen einer Silberprobe mit Hilfe einer kreuzkorrelierten, zweistufigen SQUID-Auslese ermittelt [Müc16]. Der dort beschriebene Aufbau erlaubt die signifikante Unterdrückung des SQUID-Rauschens ebenso wie die nochmalige Reduktion von parasitären Wärme- und Flusseinträgen. Abgesehen von relativen Abweichungen kleiner 0,23%, die auf statistische Fluktuationen zurückzuführen sind, konnte bei einem Vergleich der beiden Rauschthermometer keinerlei systematische Abweichungen gefunden werden. Dies untermauert noch einmal eindrucksvoll das Funktionsprinzip der Rauschthermometer und die Genauigkeit der ermittelten Temperaturen.

In der Praxis liefert das Rauschthermometer sehr genaue Messwerte bei stabilisierten konstanten Temperaturen. Zur Regelung der Temperatur auf der Experimentierplattform des Kryostaten ist es jedoch etwas zu langsam, da der relative Fehler gemäß

$$\frac{\Delta T}{T} = \frac{1}{\sqrt{\Delta f t}} \quad (3.8)$$

von der Messzeit t und dem genutzten Frequenzintervall Δf abhängt [Rot16, Müc16]. Der vorgestellte Aufbau benötigt somit etwa eine Sekunde für eine Messgenauigkeit von 1% und ist für eine Regelschleife zur Temperaturstabilisierung etwas zu langsam. Außerdem reagiert es sensitiv auf elektromagnetische und mechanische Störungen,

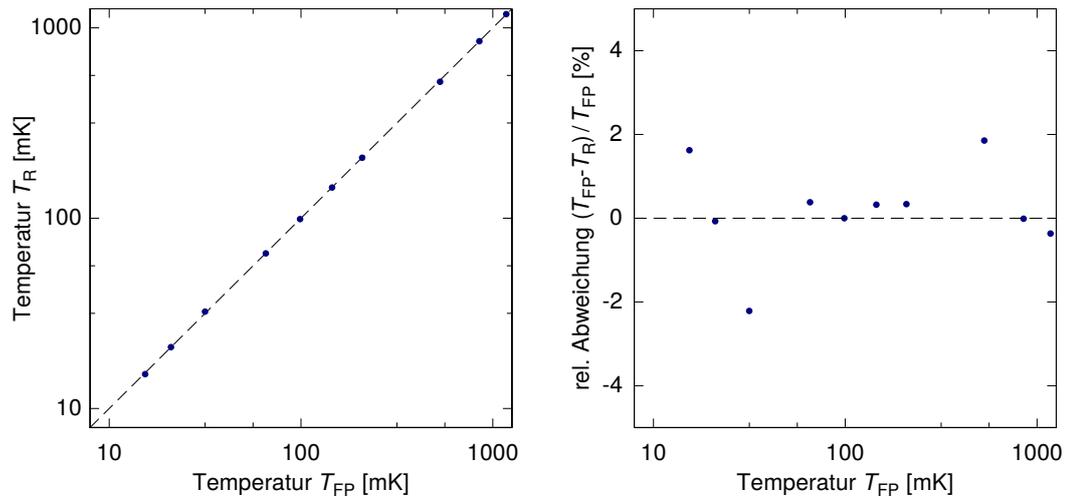


Abbildung 3.7: Ermittelte Temperatur des Rauschthermometers im Vergleich zu den mit Hilfe des Fixpunktthermometers ermittelten Werten. Die erwartete Relation ist als gestrichelte Ursprungsgerade (links) bzw. Nulllinie (rechts) dargestellt. Typische Abweichungen von weniger als 1% über den gesamten Temperaturbereich bestätigen die Linearität $S_\Phi \propto T$ des Rauschthermometers.

wie sie beispielsweise nach dem Befüllen des Kryostaten mit Helium auftreten. Die Nutzung eines Widerstandsthermometers, welches im folgenden Abschnitt diskutiert wird, unterliegt diesen Einschränkungen nicht.

3.1.3 Kohlethermometer

Im Regelbetrieb wird die Temperaturmessung auf der Experimentierplattform des Kryostaten mit Hilfe eines Kohlethermometers vorgenommen, dessen Widerstand R_K mit der Temperatur variiert. Dieses wird mit einer Widerstandsmessbrücke¹⁷ ausgelesen, welche zugleich auch eine Regelschleife für die Temperaturstabilisierung bereitstellt. Das Kohlethermometer wurde mit Hilfe des vorgestellten Rauschthermometers kalibriert. Der Widerstandswert des Kohlewiderstandes lässt sich durch die rein empirische Funktion

$$R_K(T) = \frac{c + a \tanh(d/(T + b))}{\sqrt{(gT)^h + 1}} + jT + k \quad (3.9)$$

beschreiben, wobei die Anpassung für die zwei Temperaturbereiche $T \gtrsim 755$ mK separat vorgenommen wurde. Die ermittelten Parameter sind in Abbildung 3.8 zusammen mit den Messwerten und dem Ergebnis der Anpassung dargestellt. Die empirische Funktion beschreibt die Messwerte sehr gut und besitzt bei 755 mK einen stetig differenzierbaren Übergang.

¹⁷LR-700 der Fa. Linear Research Inc., 5231 Cushman Place, Suite 21, San Diego, CA, USA.

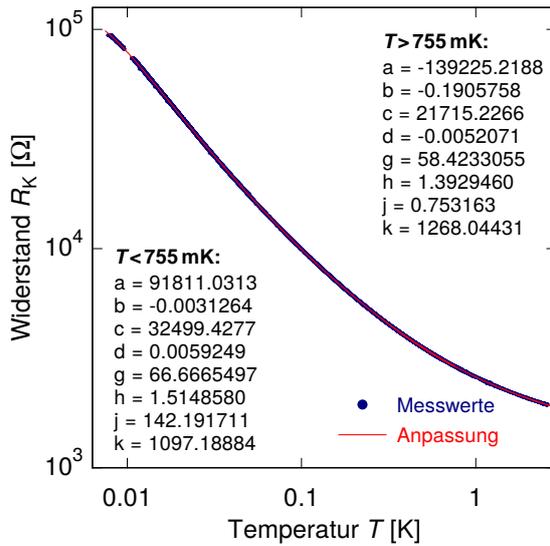


Abbildung 3.8: Kalibration des Kohlethermometers mit Hilfe des Rauschthermometers: Die temperaturabhängigen Widerstandswerte wurden bestimmt und eine Anpassung gemäß Gleichung (3.9) vorgenommen. Die ermittelten Parameter für die zwei Temperaturbereiche, in denen die Anpassung separat vorgenommen wurde, sind der Darstellung (in gerundeter Form) zu entnehmen.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass das mehrstufige Vorgehen bei der Kalibration des verwendeten Thermometers auf der Mischkammer des Kryostaten mehrere Vorteile vereint: Zum einen konnte mit Hilfe des Fixpunktthermometers die PLTS-2000-Temperaturskala implementiert werden. Die Übertragung auf das Rauschthermometer erlaubt eine kontinuierliche und sehr exakte Temperaturmessung, sodass eine Interpolation zwischen den Fixpunkten obsolet wird. In der Praxis erlaubt die nötige Integrationszeit von einigen 10s des Rauschthermometers keine präzise Temperaturregelung auf Promille-Niveau. Durch die Nutzung des beschriebenen Kohlethermometers wird dieser Nachteil kompensiert und gleichzeitig die hervorragende Linearität des Rauschthermometers auf das Widerstandsthermometer übertragen.

Die Temperaturkalibration des Widerstandsthermometers wird auch für die Thermometrie des Versuchsaufbaus zur Messung der spezifischen Wärme herangezogen und spielt in diesem Zusammenhang eine entscheidende Rolle für die Genauigkeit der ermittelten Messwerte der spezifischen Wärme. Das Messverfahren wird hierfür zunächst im folgenden Abschnitt vorgestellt.

3.2 Messung der spezifischen Wärme

Die Wärmekapazität ist im adiabatischen Limit gemäß

$$\mathcal{C} = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta Q}{\Delta T} \quad (3.10)$$

definiert. Für kleine Proben von typischerweise einigen 10 mg, wie sie im Rahmen dieser Arbeit gemessen wurden, ist eine adiabatische Messung bei tiefsten Tempera-

turen nur schwer realisierbar¹⁸. Die Messungen der Wärmekapazität wurden daher mit Hilfe der sogenannten Relaxationsmethode durchgeführt, bei der ein definierter thermischer Kontakt zwischen Probe und thermischem Bad besteht. Die im Rahmen dieser Arbeit implementierte Realisierung der Relaxationsmethode geht auf eine Veröffentlichung von Hwang *et al.* zurück und wird im folgenden Abschnitt eingeführt [Hwa97]. In den darauf folgenden Abschnitten wird die experimentelle Realisierung diskutiert und erste Ergebnisse an einer Referenzprobe vorgestellt. Durchgeführte numerische Simulationen erlauben es weiterhin, intrinsische Limitationen des Messverfahrens zu identifizieren.

3.2.1 Thermische Relaxationsmethode

Grundlage der thermischen Relaxationsmethode zur Bestimmung der spezifischen Wärme einer Probe ist das in Abbildung 3.9 dargestellte thermische Modell für den Versuchsaufbau. Kernstück ist eine Messplattform, auf der ein geeignetes Thermometer sowie ein Heizwiderstand platziert sind. Mit Hilfe des Heizwiderstandes kann dem System eine Leistung $P_H(t)$ zugeführt werden. Es wird angenommen, dass diese Komponenten gemeinsam die Wärmekapazität \mathcal{C}_{Add} besitzen und thermisch beliebig gut aneinander koppeln. Diese Annahme kann meist durch die experimentelle Realisierung des Aufbaus gerechtfertigt werden. Im Einklang mit der Literatur wird je nach Zusammenhang sowohl die Messplattform selbst als auch deren Wärmekapazität im folgenden als *Addenda* bezeichnet. Die zu messende Probe wird auf die Messplattform aufgebracht, wobei die thermische Ankopplung κ_2 berücksichtigt werden muss. Die Plattform ist durch elektrische Zuleitungen sowie die mechanische Ankopplung an ein thermisches Bad mit der Temperatur T_{Bad} gekoppelt, deren Stärke durch die Leitfähigkeit κ_1 ausgedrückt wird¹⁹.

Durch die Eintragung von Wärme mittels eines elektrischen Heizpulses und das gleichzeitige Aufzeichnen des zeitlichen Temperaturverlaufs $T_{\text{Add}}(t)$ während und nach dem Heizpuls lässt sich die Wärmekapazität der Probe, welche die Temperatur T_P aufweist, ermitteln. Hierfür bilanziert man den Wärmefluss sowohl für die Messplattform als auch die Probe, sodass sich mit

$$P_H(t) = \mathcal{C}_{\text{Add}} \frac{dT_{\text{Add}}}{dt} + \kappa_1(T_{\text{Add}} - T_{\text{Bad}}) + \kappa_2(T_{\text{Add}} - T_P) \quad \text{und} \quad (3.11a)$$

$$0 = \mathcal{C}_P \frac{dT_P}{dt} + \kappa_2(T_P - T_{\text{Add}}) \quad (3.11b)$$

¹⁸Die Thermalisierung der Probe stellt im adiabatischen Grenzfall ein großes experimentelles Hindernis dar.

¹⁹Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass aus Gründen der sprachlichen Klarheit nicht zwischen der (spezifischen) thermischen Leitfähigkeit und dem (absolute) Leitwert (entspricht dem inversen Wärmewiderstand) unterschieden wird.

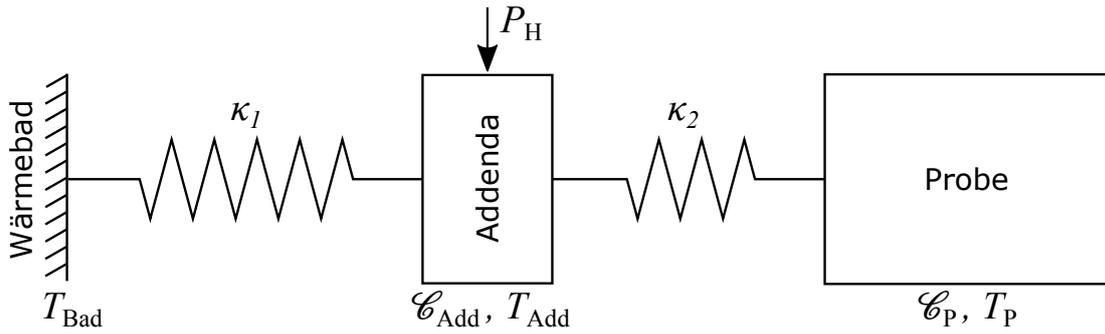


Abbildung 3.9: Thermisches Ersatzschaltbild: Die Messplattform ist über die Leitfähigkeit κ_2 mit der Probe gekoppelt, welche die Wärmekapazität \mathcal{C}_{P} und eine (nicht gemessene) Temperatur $T_{\text{P}}(t)$ besitzt. Ein Probenheizer erlaubt die Eintragung einer Heizleistung $P_{\text{H}}(t)$ zum Erwärmen der Addenda und mittelbar auch der Probe. Über eine thermische Ankopplung κ_1 zwischen Addenda und Wärmebad kann das System relaxieren. Nach [Hwa97].

ein System von zwei gekoppelten Differenzialgleichungen ergibt. Hierbei wird angenommen, dass sich die aufgeführten Wärmekapazitäten durch die Temperaturerhöhung auf Grund des Heizpulses nicht signifikant ändern und als konstant betrachtet werden können. Dies ist für eine Temperaturerhöhung der Plattform ΔT_{max} (im folgenden kurz Hub genannt) im Bereich weniger Prozent bezogen auf die Badtemperatur T_{Bad} im Allgemeinen gerechtfertigt; Einschränkungen z.B. im Bereich von Phasenübergängen sind jedoch möglich.

Durch das Differenzieren von Gleichung (3.11a) und Einsetzen von Gleichung (3.11b) sowie weiteren Umformungen lässt sich die unbekannte Proben­temperatur T_{P} eliminieren. Nimmt man weiterhin an, dass sich die Badtemperatur T_{Bad} während der Messung nicht ändert²⁰ und die Plattform vor Beginn des Pulses zum Zeitpunkt t_{start} vollständig thermalisiert ist, d.h. $dT_{\text{Add}}/dt = 0$ für $t < t_{\text{start}}$, so ergibt sich für den Temperaturhub $\Delta T(t) = T_{\text{Add}}(t) - T_{\text{Bad}}$ der Ausdruck

$$\frac{\mathcal{C}_{\text{Add}}\mathcal{C}_{\text{P}}}{\kappa_2} \frac{d^2\Delta T(t)}{dt^2} + \left(\mathcal{C}_{\text{Add}} + \mathcal{C}_{\text{P}} + \mathcal{C}_{\text{P}} \frac{\kappa_1}{\kappa_2} \right) \frac{d\Delta T(t)}{dt} + \kappa_1 T(t) = \frac{\mathcal{C}_{\text{P}}}{\kappa_2} \frac{dP_{\text{H}}(t)}{dt} + P_{\text{H}}(t) . \quad (3.12)$$

Durch zeitliches Integrieren dieser Gleichung erhält man mit

$$\Delta T(t) = h H(t) + q Q(t) + s S(t) \quad (3.13)$$

ein Gleichungssystem mit den drei unbekannt­en Koeffizienten h , q und s .

²⁰Tatsächlich könnte der Messalgorithmus auch lineare Drifts korrigieren [Hwa97]. Diese Möglichkeit wurde in der vorliegenden Arbeit nicht implementiert, damit eine nicht hinreichend groß gewählte Thermalisierungszeit oder unerwünschte Temperaturfluktuationen auf der Mischkammer des Kryostaten in der Praxis einfacher bemerkt werden können.

Die Größen

$$Q(t) = \int_0^t P(t') dt' , \quad (3.14a)$$

$$V(t) = \left. \frac{d\Delta T(t')}{dt'} \right|_{t'=t} , \quad (3.14b)$$

$$S(t) = \int_0^t \Delta T(t') dt' \quad \text{und} \quad (3.14c)$$

$$H(t) = P(t) - \mathcal{C}_{\text{Add}} V(t) \quad (3.14d)$$

lassen sich aus den Messwerten $\Delta T(t)$ und $P_{\text{H}}(t)$ berechnen. Dabei wird die Wärmekapazität \mathcal{C}_{Add} als bekannt vorausgesetzt. Durch das Diskretisieren von Gleichung (3.13) - die Messwerte liegen messtechnisch bedingt nur zu diskreten Zeitpunkten t_i vor - ergibt sich ein numerisches Gleichungssystem. Aus diesem lassen sich die Koeffizienten h , q und s extrahieren, welche gemäß

$$q = \frac{1}{\left(\mathcal{C}_{\text{Add}} + \mathcal{C}_{\text{P}} + \mathcal{C}_{\text{P}} \frac{\kappa_1}{\kappa_2} \right)} , \quad (3.15a)$$

$$s = \frac{-\kappa_2}{\left(\mathcal{C}_{\text{Add}} + \mathcal{C}_{\text{P}} + \mathcal{C}_{\text{P}} \frac{\kappa_1}{\kappa_2} \right)} \quad \text{und} \quad (3.15b)$$

$$h = \frac{\mathcal{C}_{\text{P}}}{\kappa_2 \left(\mathcal{C}_{\text{Add}} + \mathcal{C}_{\text{P}} + \mathcal{C}_{\text{P}} \frac{\kappa_1}{\kappa_2} \right)} \quad (3.15c)$$

mit den gesuchten Größen \mathcal{C}_{P} , κ_1 , κ_2 in Zusammenhang stehen. Die Wärmekapazität der Addenda \mathcal{C}_{Add} lässt sich durch eine Leermessung der Messplattform bestimmen. In diesem Fall gilt $\mathcal{C}_{\text{P}} = 0$ und die Gleichungen (3.15 a-c) lassen sich entsprechend lösen. Alternativ lässt sich auch eine Probe mit bekannter Wärmekapazität zur Überprüfung einer bestehenden Kalibrationsmessung nutzen, wie im Rahmen dieser Arbeit geschehen. Durch Lösen des obigen Gleichungssystems erhält man mit

$$\kappa_1 = -\frac{s}{q} , \quad \kappa_2 = \frac{s}{q} + \frac{1 - q \mathcal{C}_{\text{Add}}}{h} \quad \text{und} \quad \mathcal{C}_{\text{P}} = \frac{h s}{q^2} + \frac{1}{q} - \mathcal{C}_{\text{Add}} \quad (3.16)$$

die gesuchten Messgrößen.

Die dargestellte Methode zur Ermittlung der Wärmekapazität funktioniert unabhängig von der gewählten Probengröße und für eine große Spanne möglicher Zeitkonstanten τ_1 bzw. τ_2 , solange durch eine geeignete Messapparatur Messwerte in ausreichend kurzen Zeitabständen ermittelt werden können. Weiterhin ist es durch die Wahl der Heizpulslänge und des Wärmeleitwerts κ_1 prinzipiell möglich, im quasi-adiabatischen Limes oder weit entfernt davon zu messen. Dies erlaubt es, in einem gewissen Rahmen zeitabhängige spezifische Wärmekapazitäten, wie sie beispielsweise

se im Rahmen des Standardtunnelmodells beschrieben werden, zu untersuchen. Des Weiteren sind nahezu beliebige Heizpulsformen möglich, was für die Berücksichtigung eines temperaturabhängigen Heizwiderstandes oder parasitärer Selbstheizungseffekte unerlässlich ist. Die automatisierte Auswertung der ermittelten Messwerte ist unmittelbar nach Abschluss eines Heizpulses möglich. Dies erlaubt es, Kenngrößen wie die Heizpulsdauer, die Pulshöhe oder die nötige Relaxationszeit vor Beginn des nächsten Pulses individuell anzupassen. Diese Möglichkeiten wurden bei der Implementierung der Messsoftware entsprechend genutzt, sodass eine vollständig automatisierte Messung der Wärmekapazität erfolgt [Rei12, Sch12b].

Zur anschaulichen Darstellung des diskutierten thermischen Modells ist in Abbildung 3.10 der simulierte Temperaturverlauf einer solchen Messapparatur dargestellt. Durch das Applizieren eines rechteckig angenommenen Heizpulses ab dem Zeitpunkt $t = t_{\text{start}}$ steigt die Temperatur der Messplattform zunächst für einige 10 ms steil an. Dies wird als τ_2 -Effekt bezeichnet und ist der endlichen thermischen Kopplung κ_2 zwischen Plattform und Probe geschuldet: Die zugeführte Wärmemenge führt auf Grund der als klein angenommenen Addenda $\mathcal{C}_{\text{Add}} \approx \mathcal{C}_{\text{P}}/10$ zunächst zu einem steilen Temperaturanstieg. Der daraus resultierende Temperaturgradient zwischen Plattform und Probe führt zu einem erhöhten Wärmefluss in die Probe und ein Gleichgewicht stellt sich ein, bei dem sich Probe und Addenda in gleicher Weise erwärmen. Nach dem Ende des Heizpulses zum Zeitpunkt $t = t_{\text{end}}$ relaxiert die Addenda zunächst zügig, bevor sich wieder ein (negativer) Temperaturgradient zwischen Probe und Plattform ausbildet und die Relaxationszeit τ_1 dominiert. Aus der Simulation ergibt sich auch die Temperatur der Probe, hier in grün dargestellt, welche experimentell nicht zugänglich ist.

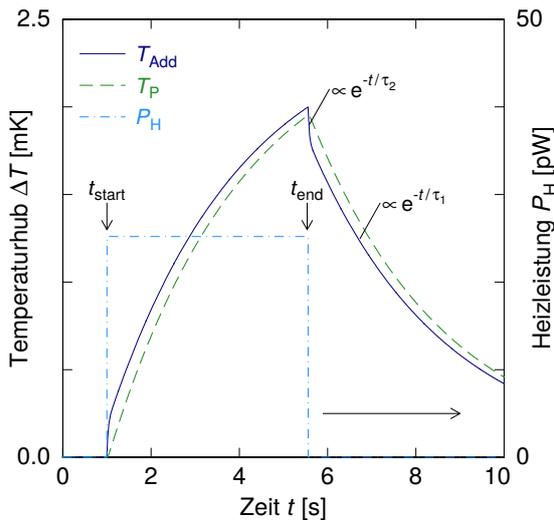


Abbildung 3.10: Simulierter Temperaturverlauf von Messplattform und Probe bei einem rechteckig angenommenen Heizpuls. Der Simulation liegt das in Abbildung 3.9 diskutierte thermische Modell zu Grunde. Details sind im Text erläutert.

Die numerische Implementierung des vorgestellten thermischen Modells erlaubt neben der Visualisierung der Proben­temperatur T_{P} und deren Änderung $\Delta T_{\text{P}} =$

$T_P - T_{\text{Bad}}$ auch die Überprüfung der Software, welche zur Auswertung der ermittelten Messwerte im Rahmen dieser Arbeit entwickelt wurde. Des Weiteren lassen sich Grenzfälle des vorgestellten thermischen Modells simulieren (beispielsweise $\kappa_1 \approx \kappa_2$, $\mathcal{C}_{\text{Add}} \approx \mathcal{C}_P$ usw.), anhand derer sich systematische Fehler abschätzen lassen. Auf die Ergebnisse dieser Simulationen wird bei der entsprechenden Charakterisierung des verwendeten Messaufbaus Bezug genommen. Zunächst soll dieser im folgenden Abschnitt vorgestellt werden.

3.2.2 Messmethode für Temperaturen von 30 mK bis 3 K

Im Temperaturbereich zwischen 30 mK und 3 K wurden die Messungen mit Hilfe einer kommerziell erhältlichen Plattform realisiert. Deren Ansteuerung und die Auswertung der ermittelten Daten wurde im Rahmen dieser Arbeit sowie vorangegangenen Arbeiten [Rei12, Sch12b] entwickelt.

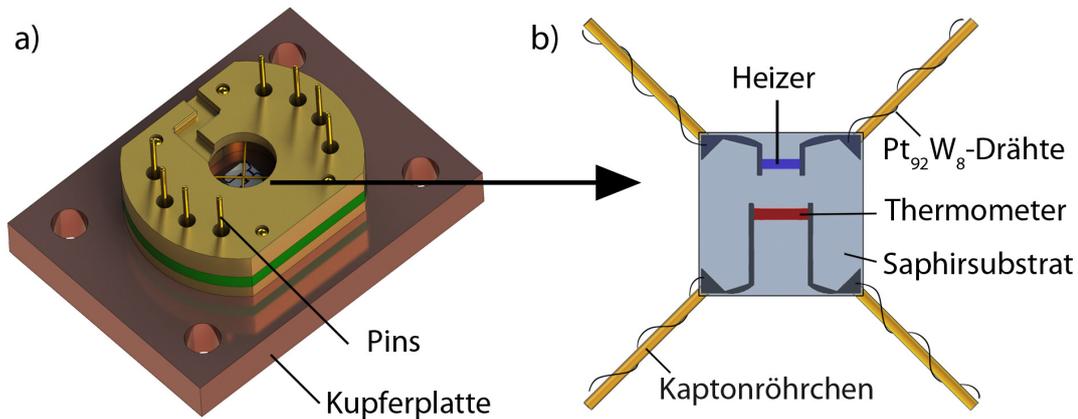


Abbildung 3.11: Darstellung des Pucks zur Messung der spezifischen Wärme: Der Puck ist mit einer Kupferplatte verschraubt, welche auf der Experimentierplattform des Kryostaten angebracht werden kann. Mit Hilfe der acht hervorstehenden Pins lassen sich die RuOx-Widerstände, die für Thermometrie und Heizung benötigt werden, kontaktiert. In der Mitte des Pucks befindet sich die an Kaptonröhrchen geklebte Messplattform, welche schematisch im Bild rechts dargestellt ist. Thermometer (rot) und Heizer (blau) sind farblich hervorgehoben. Diese sind mit Pt₉₂W₈-Drähten kontaktiert, welche aus Stabilitätsgründen um die Kaptonröhrchen geführt werden.

In Abbildung 3.11 a) ist eine Zeichnung des verwendeten Pucks QD-P107J der Firma Quantum Design²¹ dargestellt. Dieser wird mit Hilfe einer Kupferplatte auf der Experimentierplattform des Kryostaten angebracht. Der Puck, dessen metallischer Teil aus goldbeschichtetem Silber besteht, stellt je vier Pins mit einem Durchmesser von 0,45 mm zur elektronischen Kontaktierung des Heizwiderstands und des Widerstandsthermometers bereit. Zwei Kaptonröhrchen, welche sich in der Mitte des Pucks kreuzen, dienen als mechanische Auflage für die eigentliche Messplattform, welche

²¹Quantum Design, Inc., 10307 Pacific Center Court, San Diego, CA 92121, USA.

in Abbildung 3.11 b dargestellt ist. Auf eine $3\text{ mm} \cdot 3\text{ mm}$ große und etwa $250\text{ }\mu\text{m}$ dicke Saphir-Plattform sind zwei Dickschicht-Widerstände aus Rutheniumoxid (RuOx) der Firma DuPont²² aufgebracht, welche als Heizer bzw. Widerstandsthermometer dienen. Diese sind jeweils mit Hilfe von $25\text{ }\mu\text{m}$ dicken Drähten aus Pt_{92}W_8 elektrisch kontaktiert, welche um die Kaptonröhrchen gewickelt zu den erwähnten Pins geführt sind. Mit Hilfe dieser Materialwahl lässt sich eine relativ schwache thermische Kopplung κ_1 im Bereich einiger nW/K (bei $T = 100\text{ mK}$) zwischen Plattform und Wärmebad realisieren (vgl. Abbildung A.2). Gleichzeitig ist die Wärmekapazität dieser Drähte im Vergleich zu möglichen Alternativen wie Konstantan oder Manganin unterhalb von etwa $0,5\text{ K}$ um Größenordnungen geringer [Ho65]. Die genannten Abmessungen wurden freundlicherweise seitens des Herstellers bereitgestellt [Bep11].

Thermometrie

Die Auslese des Widerstandsthermometers zur Bestimmung der Temperatur T_{Add} wurde mit Hilfe eines digitalen Lock-In-Verstärkers²³ realisiert. Die Schaltung ist in Abbildung 3.12 dargestellt. Als Signalgeber dient der interne Signalgenerator des Lock-In-Verstärkers, der mit einer definierten Amplitude U_{in} und einer festen Frequenz $f = 2537\text{ Hz}$ betrieben wird. Mit Hilfe eines rauscharmen, mit Mu-Metall geschirmten Eingangsübertragers²⁴ wird eine galvanische Entkopplung des Generators erreicht. Auf diese Weise können Massenringschlüsse verhindert werden, die beispielsweise in Kombination mit dem Seebeck-Effekt zu parasitären Heizleistungen auf der Plattform führen könnten. Das Umspannungsverhältnis des Übertragers beträgt eins zu eins. Dem Übertrager folgt ein Vorwiderstand $R_1 = 391\text{ k}\Omega$, sodass ein definierter Strom $I \approx U_{\text{in}}/(R_1 + R_{\text{th}})$ durch den Widerstand R_{th} fließt. Es gilt $R_1 \gg R_{\text{th}}$, wie der Abbildung A.1 zu entnehmen ist. Der resultierende Spannungsabfall U_{out} über dem Thermowiderstand wird mit Hilfe des Lock-In-Verstärkers detektiert. Auf Grund des temperaturabhängigen Widerstandswertes $R_{\text{th}}(T)$ (vgl. Anhang A.1) ergibt sich ein temperaturabhängiges Signalverhältnis $U_{\text{out}}/U_{\text{in}}$. Dieses wurde gegen das in Abschnitt 3.1.3 vorgestellte Kohlethermometer kalibriert, sodass eine präzise Temperaturinformation auf der Plattform gegeben ist. Die Betriebsparameter des Lock-In-Verstärkers sind in Tabelle 3.3 zusammengefasst. Die treibende Spannung U_{in} wird je nach Temperaturbereich angepasst, um parasitäre Heizeffekte zu minimieren und gleichzeitig für höhere Temperaturen das Signal-zu-Rauschen-Verhältnis zu optimieren. Die Sensitivität des Lock-In-Verstärkers wurde entsprechend der zu erwartenden Signalhöhe U_{out} angepasst.

²²DuPont Microcircuit Materials, 14 T.W. Alexander Drive, Research Triangle Park, NC 27709, USA.

²³Signal Recovery 7265 DSP der Firma AMETEK GmbH, Signal Recovery Division, Rudolf-Diesel-Straße 16, 40670 Meerbusch, Deutschland.

²⁴E-1220 der Firma EXPERIENCE electronics, Kastanienweg 12, 86169 Augsburg, Deutschland.

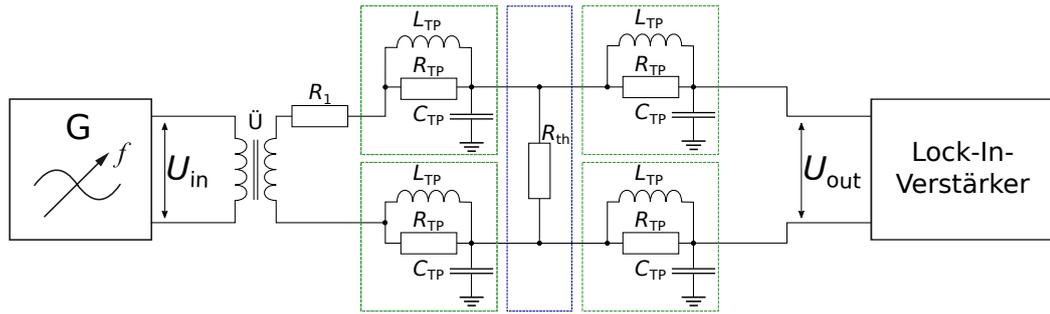


Abbildung 3.12: Schaltplan für die Auslese des Widerstandsthermometers R_{th} , welches sich auf der Plattform des Pucks befindet. Mittels eines Signalgenerators (G), der durch einen Übertrager (\ddot{U}) galvanisch vom Rest der Schaltung getrennt ist, wird eine Wechselspannung mit der Amplitude U_{in} und der Frequenz $f = 2537$ Hz erzeugt. Durch einen Vorwiderstand $R_1 = 391$ k Ω erhält man einen definierten Wechselstrom, der durch den Thermowiderstand fließt. Der resultierende Spannungsabfall U_{out} wird mit Hilfe eines Lock-In-Verstärkers ausgelesen. Die Baugruppen in den grün gekennzeichneten Boxen bestehen aus einem Widerstand $R_{TP} = 1$ k Ω , einer Spule mit Induktivität $L_{TP} = 470$ μ H und einem gegen Masse geschalteten Kondensator mit Kapazität $C_{TP} = 1$ nF. Sie dienen der (Tiefpass-)Filterung zur Unterdrückung von Störsignalen.

Temperaturbereich	< 50 mK	50 – 200 mK	200 – 800 mK	0,8 – 3 K
Amplitude U_{in}	0.9 mV	3 mV	10 mV	20 mV
Sensitivität	50 μ V	50 μ V	100 μ V	100 μ V

Tabelle 3.3: Betriebsparameter des Lock-In-Verstärkers für die verschiedenen Temperaturbereiche, in denen die Messungen durchgeführt wurden.

Um das Einkoppeln externer Störquellen zu unterdrücken, wurden alle relevanten Bauteile wie Übertrager und Widerstände in einem mehrere Millimeter dicken Druckguss-Aluminium-Gehäuse platziert. Als Signalleitungen wurden die Innenleiter von Koaxialkabeln genutzt, sodass deren geerdete Außenleiter eine weitere Schirmung darstellen. Des Weiteren wurden die Zuleitungen des Kryostaten mit analogen Tiefpassfiltern ausgestattet, wie der Abbildung 3.12 zu entnehmen ist. Innerhalb des Kryostaten wurden zur Signalführung paarweise verdrehte Drähte genutzt.

Das Resultat der durchgeführten Kalibrationsmessung ist in Abbildung 3.13 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass das Signalverhältnis U_{out}/U_{in} über den gesamten dargestellten Temperaturverlauf monoton abnimmt. Bei tiefen Temperaturen unterhalb von etwa 25 mK flacht die Kurve ab, sodass die Auflösung des Thermometers merklich sinkt. Bereits an dieser Stelle sei erwähnt, dass dies ein limitierender Faktor des Messaufbaus für Messungen bei tiefsten Temperaturen darstellt. Mit Hilfe des als Bandpassfilter fungierenden Lock-In-Verstärkers wird bei einer Temperatur $T_{Bad} = 50$ mK, einer Integrationszeit $t_{TC} = 20$ ms und einer Eingangsspannung $U_{in} = 0,9$ mV eine Auflösung ΔT_{Add} von $3 \cdot 10^{-5}$ K erreicht. Dies entspricht einer relativen Auflösung $\Delta T_{Add}/T_{Bad}$ von 0,07 %, sodass angestrebte Pulshübe $\Delta T_{max}/T_{Bad}$ im nied-

rigen Prozentbereich hinreichend genau aufgelöst werden können. Bei 20 mK beträgt die Auflösungsgrenze nur noch etwa $7,5 \cdot 10^{-5}$ K (entspricht $\Delta T_{\text{Add}}/T_{\text{Bad}} \approx 0,37\%$). Optimierungen, z.B. durch die Wahl einer längeren Integrationszeit bei geeigneten Relaxationszeiten τ_1 und τ_2 , sind hier für eine adäquate Temperaturentauung während der Messung nötig, jedoch teils nicht möglich. An dieser Stelle sei erwähnt, dass der durch die Auslese des Thermometers verursachte Wärmeeintrag bei tiefsten Temperaturen unter 0,15 pW liegt. Dies ist nötig, um Selbstheizungseffekte des Thermometers zu vermeiden, wie an anderer Stelle gezeigt wurde [Rei12].

Um den Einfluss von Alterungsprozessen, welche insbesondere durch das wiederholte Abkühlen von Raumtemperatur hervorgerufen werden [Goo98], sowie Einflüsse von veränderten Rahmenbedingungen, z.B. Labortemperatur, verwendete Kabelstränge und ähnliches, auf das Widerstandsthermometer auf der Plattform auszuschließen, wurde die entsprechende Kalibration nach jedem Abkühlvorgang des Kryostaten überprüft und aktualisiert. Die durchgeführte numerische Anpassung, welche in Abbildung 3.13 in rot dargestellt ist, dient dann als Referenz zur Bestimmung der Temperatur T_{Add} .

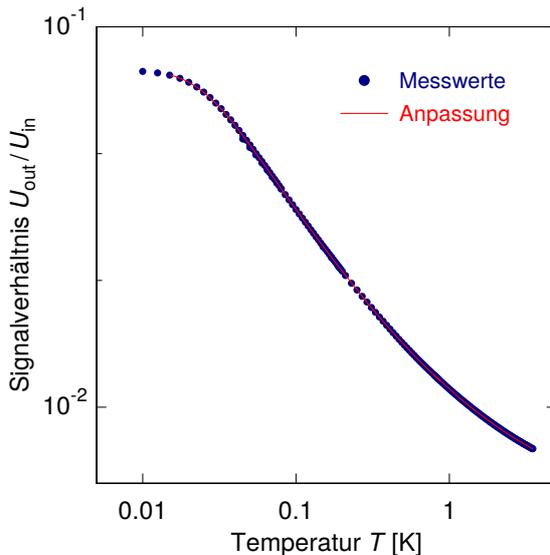


Abbildung 3.13: Ermittelter Temperaturverlauf des Spannungsverhältnisses $U_{\text{out}}/U_{\text{in}}$. Details sind dem Text zu entnehmen.

Ansteuerung des Heizers

Der auf der Plattform des Pucks befindliche Heizwiderstand wird mit Hilfe der in Abbildung 3.14 dargestellten Schaltung angesteuert. Als Pulsgenerator dient ein analoger Signalausgang eines Datenerfassungsgerätes²⁵, welcher als Digital-Analog-Wandler fungiert und mit einer Auflösung von 16 Bit angesteuert wird. Mittels eines

²⁵NI-USB 6251 der Firma National Instruments Germany GmbH, Ganghoferstraße 70b, 80339 München, Deutschland.

Instrumentenverstärkers²⁶, der eine Gleichtaktunterdrückung von 83 dB aufweist, sowie eines hohen Vorwiderstandes R_1 werden Störsignale, welche in die Signalleitungen einkoppeln, effizient unterdrückt. Der Vorwiderstand beträgt $R_1 = 4,72 \text{ M}\Omega$ und berücksichtigt auch Leitungs- und Filterwiderstände. Für Temperaturen oberhalb von 800 mK wurde $R_1 = 123,53 \text{ k}\Omega$ gewählt, um einen ausreichend großen Heizstrom bei Eingangsspannungen $U_H \leq 3 \text{ V}$ zu ermöglichen. Der sich ergebende Heizstrom $I_H = U_H / (R_1 + R_H)$ kann optional mit Hilfe eines rauscharmen Amperemeters²⁷ überprüft bzw. der Widerstand R_1 entsprechend kalibriert werden.

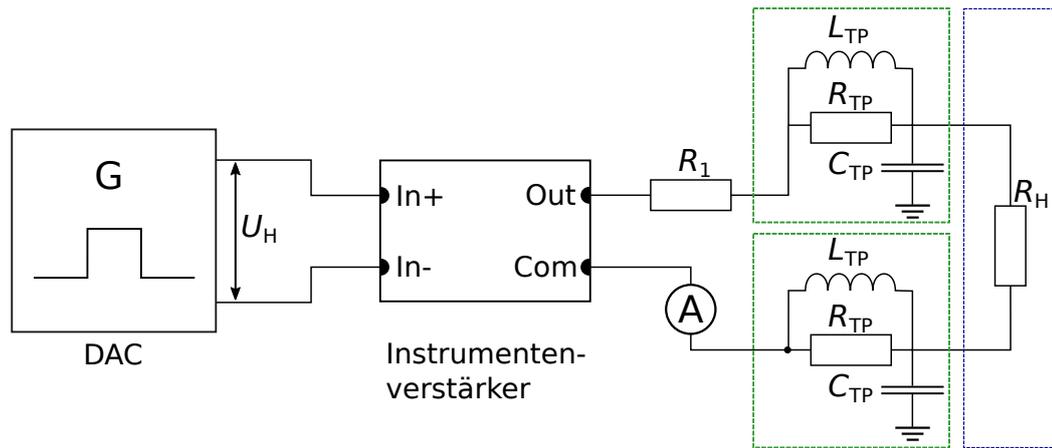


Abbildung 3.14: Schaltplan für die Ansteuerung des Heizwiderstandes R_H , welcher sich auf der Plattform des Pucks befindet. Ein Spannungspuls wird mittels eines Digital-Analog-Wandlers (gemäß der englische Abkürzung Digital-to-Analog-Converter mit DAC bezeichnet) erzeugt. Der Instrumentenverstärker, der durch zwei handelsübliche 9-V-Block-Batterien mit Spannung versorgt wird, erlaubt die galvanische Entkopplung des Pulsgenerators von der restlichen Schaltung. Über den Vorwiderstand R_1 fließt somit ein Strom $I_H = U_H / (R_1 + R_H)$ durch den Heizwiderstand, sodass eine Heizleistung $P_H = R_H I_H^2$ auf der Plattform deponiert wird. Die Baugruppen in den grün gekennzeichneten Boxen zur zusätzlichen Filterung von Störsignalen entsprechen denjenigen aus Abbildung 3.12.

In einer weiteren unabhängigen Messung wurde mit Hilfe einer Widerstandsmessbrücke²⁸ der Temperaturverlauf des Heizwiderstandes $R_H(T)$ ermittelt. Das Ergebnis dieser Messung ist in Abbildung 3.15 dargestellt. Im Gegensatz zum Thermowiderstand ist im Falle des Heizwiderstandes ein Temperaturgradient nicht erforderlich. Vielmehr ist durch die gegebene Temperaturabhängigkeit des Widerstandswertes eine entsprechende Korrektur während der Heizpulse nötig: Bei einem rechteckigen Spannungspuls $U_H(t)$ fällt die Heizleistung $P_H = R_H(T) I_H^2$ mit der Dauer des Pulses auf Grund des fallenden Widerstandswertes mit steigender Temperatur T_{Add}

²⁶INA116 der Firma Burr-Brown Corp., jetzt Texas Instruments Inc., 12500 TI Boulevard, Dallas, TX 75243, USA.

²⁷DLPCA-200 der Firma FEMTO Messtechnik GmbH, Klosterstraße 64, 10179 Berlin, Deutschland.

²⁸LR-700 der Fa. Linear Research Inc., 5231 Cushman Place, Suite 21, San Diego, CA, USA.

leicht ab. Die in Abschnitt 3.2.1 vorgestellte numerische Anpassung der Relaxationskurven zur Bestimmung der Wärmekapazität erlaubt prinzipiell eine beliebige Form des Heizpulses (vgl. Gleichung (3.14)). Zur Berechnung der Heizleistung wurde deshalb der ermittelte Temperaturverlauf des Heizwiderstandes durch die in Anhang A.1 angegebene empirische Anpassung beschrieben und Widerstandswerte während eines Pulses anhand der ermittelten Plattform-Temperatur T_{Add} entsprechend berechnet. Abschließend sei an dieser Stelle angemerkt, dass die alternative Bestimmung der Heizleistung mit Hilfe einer Vier-Draht-Messung, d.h. das simultane Messen des Heizstroms I_{H} sowie der über dem Widerstand R_{H} abfallenden Spannung, auf Grund von auftretenden Thermospannungen keine verlässlichen Ergebnisse lieferte [Rei12]. Bei der Entwicklung eines hochauflösenden Messaufbaus für tiefste Temperaturen, welcher in Kapitel 5 diskutiert wird, wurde angesichts dieser Problematik auf einen temperaturunabhängigen Heizwiderstand $R = \text{const.}$ gesetzt.

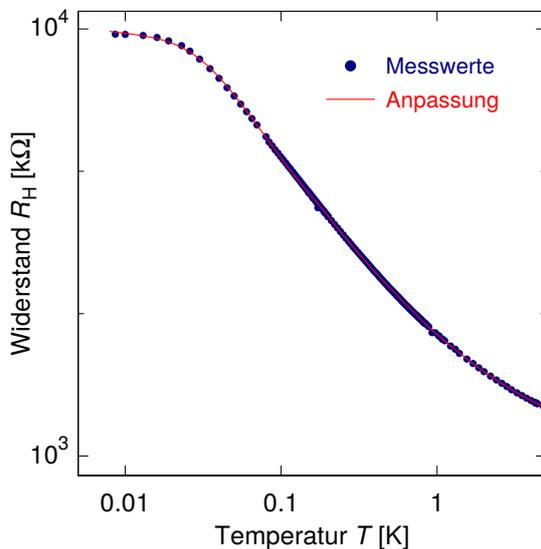


Abbildung 3.15: Ermittelter Temperaturverlauf des Heizwiderstandes R_{H} , welcher sich auf der Messplattform des Pucks befindet. In Grau ist eine Anpassung gemäß Gleichung (A.1) dargestellt.

Steuerungs- und Auswertesoftware

Die Ansteuerung der vorgestellten Hardware-Komponenten wurde mit Hilfe eines in der grafischen Programmiersprache LabView der Firma National Instruments²⁹ entwickelten Programms realisiert. Die grundlegenden Entwicklungen dieser Steuerungssoftware sind in vorangestellten Arbeiten erläutert [Rei12, Sch12b]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Software konsequent weiterentwickelt, sodass eine intuitive, benutzerfreundliche und gleichzeitig vielseitige Benutzeroberfläche zur Verfügung steht. Durch die Modularisierung der einzelnen Programm-Komponenten lassen sich Erweiterungen der Steuerungssoftware sowie Hardwareänderungen entsprechend leicht abbilden.

²⁹National Instruments Germany GmbH, Ganghoferstraße 70b, 80339 München, Deutschland.

Im Kern implementiert die Software den in Abschnitt 3.2.1 vorgestellten Messalgorithmus. Mit Hilfe von Benutzereingaben lässt sich eine Vielzahl von Parametern, beispielsweise die angestrebte Pulshöhe, die relative Pulslänge t_P/τ_1 oder die Anzahl durchzuführender Pulse je Temperaturschritt definieren. Desweiteren berücksichtigt die Software nötige Probenrelaxationszeiten zwischen den Heizpulsen anhand der ermittelten Fitparameter, bekannte externe Störungen wie den Füllvorgang des 1K-Topfes des Kryostaten und protokolliert alle nötigen Messwerte. Anhand der Fitqualität

$$\tilde{Q} = 1 - \frac{\sum_i (\Delta T(t_i) - \Delta T_{\text{Fit}}(t_i))^2}{\sum_i (\Delta T(t_i) - \Delta T_{\text{Avg}})^2} \quad (3.17)$$

können auch unvorhergesehene Störungen in gewissem Rahmen detektiert und kompensiert werden. Die Fitqualität setzt dabei die Abweichung zwischen Messwerten $\Delta T(t_i)$ und angepassten Temperaturwerten $\Delta T_{\text{Fit}}(t_i)$, welche sich gemäß Gleichung (3.13) berechnen, in Relation zur hubbedingten Temperaturänderung $\Delta T(t_i) - \Delta T_{\text{Avg}}$ mit $\Delta T_{\text{Avg}} = \sum (\Delta T(t_i)) / N$. Summiert wird jeweils über alle N aufgezeichneten Messwerte. Ermittelte Fitparameter von Pulsen, deren Fitqualität nicht einen definierten Mindestwert, typischerweise etwa 95 %, erreicht, werden verworfen, sodass die automatisierte Steuerung verlässlich arbeitet. Typischerweise wurden 15 Pulse bei jeder Temperatur T_{Bad} aufgezeichnet.

Für die Auswertung der Messdaten wurde eine entsprechende Software mit Hilfe der Programmierumgebung Mathematica der Firma Wolfram³⁰ entwickelt. Im Vergleich zur „Live-Auswertung“ durch LabView erlaubt diese nachträgliche Analyse von Datensätzen eine verfeinerte, optimierte Analyse. So können beispielsweise Software-Filter zur Rauschunterdrückung, Kalibrationskurven oder Ähnliches nachträglich optimiert werden und Schwellwerte für die Fitqualität sinnvoller, d.h. im Allgemeinen deutlich höher als die angesprochenen 95% angesetzt werden. Diese Implementierung erlaubt es weiterhin, die extrahierten Werte wie Wärmekapazität und thermische Leitfähigkeiten κ_1 bzw. κ_2 für jede Temperaturstufe zu mitteln, um statistische Fluktuationen zu minimieren.

Kalibrationsmessung

Zur Charakterisierung und Kalibrierung des Aufbaus wurde eine Referenzmessung an einer hochreinen Silberprobe durchgeführt. Die spezifische Wärme von Silber ist hinreichend bekannt und lässt sich unterhalb von 3 K im Einklang mit Vergleichsmessungen gemäß

$$C_{\text{Ag}}(T) = 640 \mu\text{J}/(\text{mol K}^2) \cdot T + 169 \mu\text{J}/(\text{mol K}^4) \cdot T^3 + \mathcal{O}(T^5) \quad (3.18)$$

³⁰Wolfram Research Europe Ltd., The Wolfram Centre, Lower Road, Long Hanborough, Oxfordshire OX29 8FD, UK.

beschreiben [Phi71, Mar73]. Der kubische Term entspricht gemäß Gleichung (2.9) einer Debye-Temperatur von $\Theta_D = 226,6$ K. Für nachfolgende Berechnungen wurden auch die in [Mar73] angegebenen Terme höherer Ordnung berücksichtigt.

Silber eignet sich gut als Referenzmaterial, weil auf Grund der verfügbaren Leitungselektronen die intrinsische Probenrelaxationsrate (in der Literatur als τ_3 -Effekt bezeichnet) im Vergleich zu τ_1 und τ_2 keine Rolle spielt. Des Weiteren besitzen die beiden einzigen stabilen Silberisotope ^{107}Ag und ^{109}Ag den Kernspin $I = 1/2$ und somit kein Kernquadrupolmoment. Ein Kernquadrupolmoment kann in Kombination mit Verunreinigungen oder Gitterdefekten im Material bei tiefsten Temperaturen zu zusätzlichen Schottky-artigen Beiträgen in der spezifischen Wärme führen, sodass beispielsweise Kupfer und Gold (jeweils $I = 3/2$) nur bedingt als Referenz geeignet sind [Pob07].

Die Messung diente als Aktualisierung einer bereits bestehenden Kalibration und wurde nach der in Abschnitt 3.1 beschriebenen Rekalibrierung der verwendeten Thermometer durchgeführt. Das Ausgangsmaterial der Silberprobe besitzt eine Reinheit von 99,9999 % (6N). Aus diesem wurde mittels einer Diamantdrahtsäge ein quaderförmiges Probenstück mit den geometrischen Abmessungen von $2\text{ mm} \cdot 2\text{ mm} \cdot 0,35\text{ mm}$ ausgesägt, sodass relativ zum Probenvolumen eine sehr große Kontaktfläche gegeben ist. Die Probe mit einem Gewicht von $m_{\text{Ag}} = 14,5\text{ mg}$ wurde mit etwa $m_{\text{Ap}} = 0,25\text{ mg}$ Apiezon N Vakuumfett³¹ auf der Plattform aufgebracht.

Beispielhaft sind in Abbildung 3.16 zwei Pulse bei einer Badtemperatur von 50 mK (links) bzw. 500 mK (rechts) dargestellt. Es wurde jeweils ein nahezu rechteckförmiger Heizpuls appliziert, wobei sich die Absolutwerte der Heizleistung um etwa zwei Größenordnungen unterscheiden. Die relativen Pulslängen t_P / τ_1 betragen jeweils etwa 140 % bei Relaxationszeiten von $\tau_1(50\text{ mK}) = 9,3\text{ s}$ bzw. $\tau_1(500\text{ mK}) = 2,2\text{ s}$. Die schlechtere Temperaturauflösung bei tiefen Temperaturen wurde durch eine längere Integrationszeit des Lock-In-Verstärkers von $t_{\text{TC}} = 50\text{ ms}$ und einen höheren Temperaturhub $\Delta T_{\text{max}}/T_{\text{Bad}} = 3,1\%$ im Vergleich zum Puls bei höheren Temperaturen ($t_{\text{TC}} = 20\text{ ms}$, $\Delta T_{\text{max}}/T_{\text{Bad}} = 2,1\%$) weitestgehend kompensiert. Es ist zu erkennen, dass die Anpassung gemäß des thermischen Modells (rot) die Messwerte jeweils sehr gut beschreibt. Dies äußert sich auch in den hohen Werten für die Fitqualität \tilde{Q} von über 99,5 %. Es mag zunächst überraschen, dass die Anpassung für ΔT_{Add} selbst einem Rauschen unterliegt. Mit Blick auf Gleichung (3.13) ist dies jedoch verständlich: Zwar werden die Parameter q , h und s angepasst, jedoch wird ΔT_{Add} als Produkt dieser Werte mit $Q(t)$, $H(t)$ und $S(t)$ berechnet – und diese aus Messdaten gewonnenen Kurven fluktuieren.

Im Zuge der Kalibrationsmessung wurden Pulse im Temperaturbereich zwischen 30 mK und 3 K gemessen. Auf jeder Temperaturstufe wurden 15 Pulse aufgezeichnet und das Ergebnis der Anpassungen gemittelt. Anhand der Messung ergibt sich jeweils

³¹Firma Cryoandmore Budzylek GbR, Fuggerstraße 9a, 41468 Neuss, Deutschland.

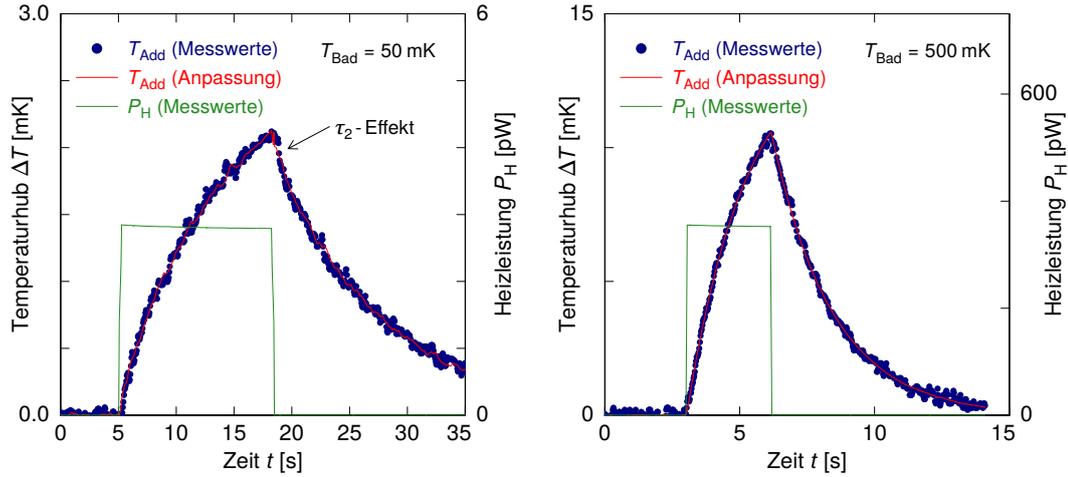


Abbildung 3.16: Zeitlicher Verlauf der Plattform-Temperatur T_{Add} bei Applikation eines nahezu rechteckigen Heizpulses bei einer Bad-Temperatur T_{Bad} von 50 mK (links) bzw. 500 mK (rechts). In rot ist eine Anpassung gemäß des thermischen Modells der Relaxationsmethode dargestellt. Bei tiefen Temperaturen ist ein schwach ausgeprägter τ_2 -Effekt zu beobachten.

die Gesamtwärmekapazität \mathcal{C}_{Ges} . Hiervon ist die Wärmekapazität des Vakuumsfetts \mathcal{C}_{Ap} zu subtrahieren, welche sich gemäß der empirischen Anpassung

$$\mathcal{C}_{\text{Ap}}(T) = m_{\text{Ap}} \left(aT + bT^3 + \frac{c}{T^2} \right) \quad (3.19)$$

mit $a = 1,32 \mu\text{J}/(\text{g K}^2)$, $b = 25,8 \mu\text{J}/(\text{g K}^4)$ und $c = 4,4 \text{ nJ K}^2/\text{g}$ beschreiben lässt [Sch81b]. Der lineare Term lässt sich auf die glasartige Struktur des Vakuumsfetts zurückführen, während der kubische Term den phononischen Beitrag berücksichtigt. Mit dem dritten Summanden wird ein Schottky-artiger Anstieg der spezifischen Wärme von Apiezon N berücksichtigt, der unterhalb von etwa 250 mK und auf Zeitskalen oberhalb einiger Sekunden einen relevanten Beitrag liefert. Der relative Beitrag des Vakuumsfetts zur Gesamtwärmekapazität $\mathcal{C}_{\text{Ges}} = \mathcal{C}_{\text{Ag}} + \mathcal{C}_{\text{Add}} + \mathcal{C}_{\text{Ap}}$ beträgt 5 % bei 50 mK und sinkt für höhere Temperaturen.

Nach Abzug der Literaturwerte für die Wärmekapazität der Silberprobe gemäß Gleichung (3.18) ergibt sich somit die Wärmekapazität der Plattform (Addenda), welche in Abbildung 3.17 dargestellt ist. Oberhalb von 100 mK steigt die Addenda monoton an, bei 3 K beträgt sie etwa 370 nJ/K. Die Unterabbildung zeigt die Ergebnisse unterhalb von 200 mK. Bei etwa 90 mK findet sich ein breites Minimum mit $\mathcal{C}_{\text{Add}} \approx 3,4 \text{ nJ/K}$. Bei noch tieferen Temperaturen erkennt man einen Anstieg der Addenda, der vermutlich auf eine Schottky-Anomalie zurückzuführen ist. Da die verwendeten Materialien in den RuOx-Widerständen nicht bekannt sind, ist die Ursache hierfür an dieser Stelle nicht abschließend aufklärbar. Im Vergleich zu einer zuvor durchgeführten Leermessung der Plattform in [Rei12] ergeben sich Änderungen der Addenda von etwa 15 %. Diese sind zum einen auf die Rekalibrierung der Thermo-

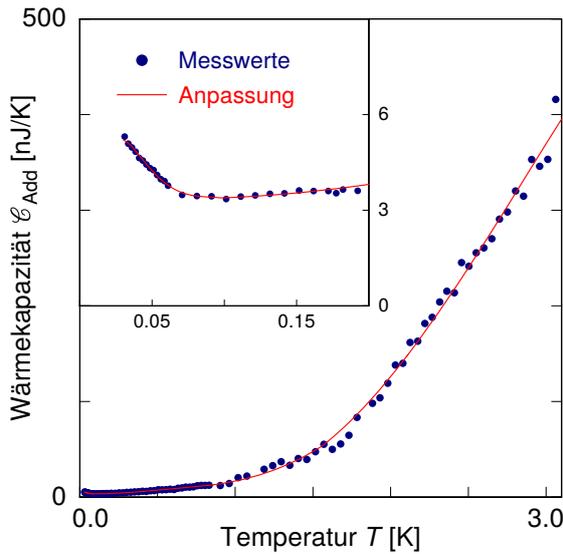


Abbildung 3.17: Wärmekapazität der Messplattform $\mathcal{C}_{\text{Add}}(T)$ unterhalb von 3 K. Neben den Messwerten ist auch die ermittelte empirische Anpassung dargestellt. Die Unterabbildung stellt die selben Ergebnisse im Temperaturbereich unterhalb von 200 mK dar.

meter und des Probenheizers zurückzuführen. Desweiteren bedingt die Leermessung sehr kleine Relaxationszeiten $\tau_1 \approx \mathcal{C}_{\text{Ges}}/\kappa_1$, was auf Grund der endlichen Integrationszeit t_{TC} des Lock-In-Verstärkers eine weitere Fehlerquelle in der ursprünglichen Leermessung darstellt. Auf diesen Umstand wird in der folgenden Fehlerdiskussion näher eingegangen. Für eine kontinuierliche Kalibration der Addenda wurden die ermittelten Messwerte durch eine empirische Anpassung beschrieben, die in Abbildung 3.17 in rot dargestellt ist. Details hierzu finden sich in Anhang A.1.

Charakterisierung der Messapparatur

Neben der Kalibration der Addenda erlaubt die Messung der Silberprobe auch die Charakterisierung der Messapparatur im Hinblick auf die Wahl verschiedener Parameter wie beispielsweise der Pulslänge, Pulshöhe oder der Integrationszeit. Aus Gründen der Vergleichbarkeit wird hierfür die auf die Stoffmenge bezogene spezifische Wärme von Silber C_{Ag} (vgl. Gleichung (2.3)) dargestellt.

Einfluss der Pulshöhe Um den Einfluss der Pulshöhe auf den ermittelten Wert der spezifischen Wärme zu charakterisieren, wurde bei einer Badtemperatur $T_{\text{Bad}} = 200$ mK der relative mittlere Temperaturhub $\Delta T_{\text{max}}/(2 T_{\text{Bad}})$ zwischen 0,25 % und 8 % variiert.

Man entnimmt Abbildung 3.18, dass die spezifische Wärme in etwa linear mit dem relativen mittleren Temperaturhub steigt. Das thermische Modell geht von einem konstanten Wert für die spezifischen Wärme während eines einzelnen Heizpulses aus, sodass mit dem Anstieg der mittleren Temperatur der Probe $T_{\text{Bad}} + \Delta T_{\text{max}}/2$ auch dessen mittlere Wärmekapazität gemäß $C_{\text{Ag}} \approx \gamma_{\text{el}} T$ linear steigt. Der Vergleich mit den zitierten Literaturwerten für die spezifischen Wärme zeigt, dass der beobachtete

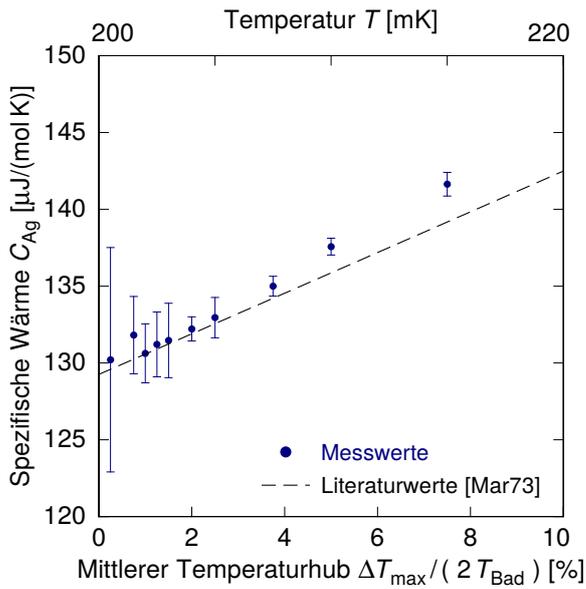


Abbildung 3.18: Gemessene spezifische Wärme der Silberprobe in Abhängigkeit des mittleren Temperaturhubs $\Delta T_{\max}/(2T_{\text{Bad}})$. Die beobachtete Steigung entspricht im wesentlichen dem linearen Anstieg der spezifischen Wärme mit der mittleren Temperatur $T = T_{\text{Bad}} + \Delta T_{\max}/2$, wie der Vergleich mit Literaturwerten aus [Mar73] zeigt.

Anstieg der Messwerte mit dieser Interpretation sehr gut in Einklang steht. Die beiden Abszissen wurden dabei äquivalent skaliert. Oberhalb eines relativen mittleren Temperaturhubs von etwa 4 % erkennt man eine leichte Abweichung vom linearen Verhalten. In diesem Bereich ist die Modell-Annahme eines nur kleinen Temperaturhubs nicht mehr hinreichend erfüllt. Alle in der Arbeit gezeigten Messwerte wurden, wenn nicht anders gekennzeichnet, mit einem mittleren Temperaturhub von unter 3 % (für $T > 50$ mK höchstens 1,5 %) aufgezeichnet. Der ermittelte Wert der spezifischen Wärme ist in den nachfolgenden Darstellungen jeweils gegen die mittlere Proben­temperatur aufgetragen. Zur Berechnung der mittleren Proben­temperatur wird ΔT_{\max} zum Zeitpunkt $t_{\text{end}} + 4\tau_2$ ermittelt. Dies kompensiert den Einflüsse des τ_2 -Effekts auf die ermittelte Proben­temperatur (vgl. auch Abbildung 3.10).

Einfluss der Puls­länge Die gemessene Wärmekapazität von millimetergroßen Silberproben ($I = 1/2$) sollte auf der Zeitskala von Sekunden unabhängig von der Wahl der relativen Puls­länge t_P / τ_1 sein, weil die intrinsischen Relaxationsraten der Probe um Größenordnungen darunter liegen sollten. Um den Messaufbau dahingehend zu untersuchen, wurde bei einer Badtemperatur $T_{\text{Bad}} = 150$ mK die relative Puls­länge zwischen 50 % und 400 % variiert. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3.19 dargestellt.

Innerhalb des statistischen Messfehlers ist die spezifische Wärme konstant. Eine lineare Anpassung lässt einen leicht negativen Gradienten erkennen, der einer Änderung von etwa 0,5 % in C_{Ag} je 100 % t_P / τ_1 entspricht. Dieses Verhalten lässt sich auf die endliche Integrationszeit t_{TC} des Lock-In-Verstärkers zurückführen und wurde durch entsprechende numerische Simulationen bestätigt. Ursache hierfür ist, dass eine Temperaturänderung auf der Plattform erst zeitverzögert durch den Lock-In-

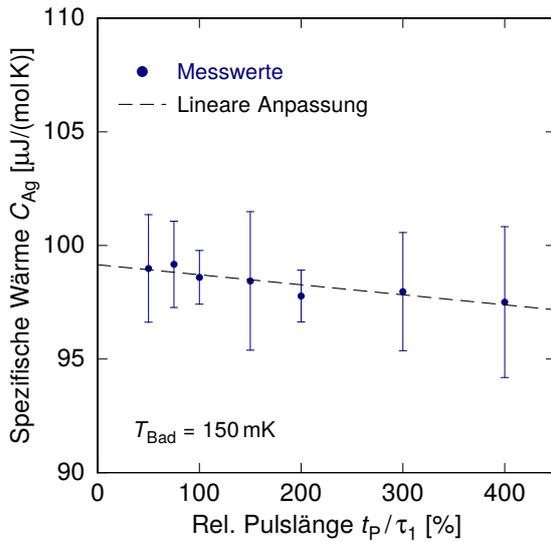


Abbildung 3.19: Gemessene spezifische Wärme der Silberprobe in Abhängigkeit der relativen Pulslänge t_P / τ_1 . Mit Hilfe einer linearen Anpassung lässt sich eine nicht-signifikante negative Steigung erkennen. Diese steht im Einklang mit numerischen Simulationsrechnungen, wie im Text näher erläutert wird.

Verstärker registriert wird, weil das entsprechende Signal zunächst aufintegriert wird. Als Folge berechnet sich ein etwas zu hoher Wert für die Wärmekapazität. Dieser Effekt lässt sich zum Großteil durch das Verschieben des Temperatursignals relativ zum Heizpulssignal um $1-3 t_{TC}$ kompensieren [Rei12]. Ein praktisches Kriterium für die Wahl der Zeitverschiebung ist die Fitqualität, welche bei optimaler Verschiebung ein Maximum aufweist, was vom implementierten Algorithmus zur Datenauswertung entsprechend berücksichtigt wird. Auf Grund von unterschiedlich stark ausgeprägten τ_2 -Effekten und der sich ändernden relativen Zeitauflösung t_{TC} / t_P kann die optimale Verschiebung variieren. Mit steigender relativer Pulslänge reduziert sich t_{TC} / t_P und somit der Einfluss des beschriebenen Effekts, sodass sich die beobachtete Wärmekapazität entsprechend reduziert. Die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse wurden meist mit einer relativen Pulslänge von 150 % durchgeführt. Der systematische Fehler in den ermittelten Wärmekapazitäten wird unter Zuhilfenahme von numerischen Simulationen auf etwa 0,5 % geschätzt, hängt aber wie betont von verschiedenen Einflussfaktoren wie der Pulslänge und der Wahl der Integrationszeit t_{TC} ab. Es sei abschließend noch erwähnt, dass der Effekt einer leicht sinkenden Wärmekapazität mit wachsender relativer Pulslänge bei verschiedenen Temperaturen reproduzierbar nachgewiesen werden konnte. Entsprechende Ergebnisse werden im Zusammenhang mit der Zeitabhängigkeit der spezifischen Wärme von Tunnelsystemen in Abschnitt 4.4.1 diskutiert.

Einfluss der Heizleistung Die berechnete Heizleistung fließt linear in die ermittelte spezifische Wärme ein. Auf Grundlage von Kalibrationsmessungen der Heizleistung sowie deren Überprüfung auf Reproduzierbarkeit kann der hierdurch bedingte Fehler auf 2 % abgeschätzt werden. Gleichwohl ist zu beachten, dass bei tiefsten Temperaturen wiederholt Einflüsse durch Thermospannungen beobachtet wurden, deren

Auftreten durch das Applizieren von sowohl negativen als auch positiven Heizspannungen U_P weitestgehend kompensiert wird. Dennoch ist dies einer der Gründe, die Messapparatur für Temperaturen unterhalb von 30 mK nicht einzusetzen.

Einfluss durch τ_2 -Effekt Anhand numerischer Simulationen sowie Messungen an Proben mit relativ schlechter thermischer Ankopplung konnte weiterhin gezeigt werden, dass auch ein zu großer τ_2 -Effekt den ermittelten Wert der spezifischen Wärme verfälscht. Ursache hierfür ist, dass sich die Leitwerte κ_1 bzw. κ_2 in Abhängigkeit der Temperatur ändern und für einen Puls nicht mehr als konstant angenommen werden können, wenn der durch den τ_2 -Effekt bedingte Temperaturhub zu groß wird. Das angenommene thermische Modell beschreibt dann die tatsächlichen Verhältnisse nicht mehr adäquat. Der Fehler beträgt weniger als 1 %, wenn für das Verhältnis der thermischen Leitfähigkeiten $\kappa_2 / \kappa_1 > 3$ gilt. Die ermittelten Werte für κ_1 und κ_2 sind exemplarisch für die gemessene Silberprobe im Anhang A.1 dargestellt.

Zusammenfassend lässt sagen, dass der entwickelte Aufbau die nötigen Kriterien für eine präzise Messung der spezifischen Wärme im Temperaturbereich zwischen 25 mK und 3 K erfüllt. Mit Hilfe der implementierten Algorithmen zur Auswertung der Rohdaten lässt sich eine Vielzahl von Pulsen in kurzer Zeit systematisch und computergestützt auswerten. Die Wärmekapazität der Proben sollte dabei wenigstens dem Doppelten der Wärmekapazität der Addenda entsprechen, sodass etwaige Ungenauigkeiten in \mathcal{C}_{Add} bzw. \mathcal{C}_{Ap} vernachlässigbar sind. Der systematische Gesamtfehler wird oberhalb von 50 mK auf 5 % abgeschätzt, wobei neben den diskutierten Einflüssen auch Fehler in der Thermometrie zu berücksichtigen sind. Bei tieferen Temperaturen können weitere Einflüsse wie die Wärmekapazität des Vakuumsfettes sowie die thermische Ankopplung der Probe limitierende Faktoren darstellen, sodass der systematische Fehler in diesem Temperaturbereich stark von der Probe abhängt.

3.2.3 Messmethode für Temperaturen von 2 K bis 300 K

Für Temperaturen im Bereich von 2 – 300 K steht mit dem PPMS System³² der Firma QuantumDesign eine kommerzielle Messapparatur bereit³³. Das System kann mit einer Einheit zur Messung der Wärmekapazität³⁴ ausgestattet werden und erlaubt eine weitestgehend vollautomatisierte Messung im Temperaturbereich oberhalb von 1,9 K. Der grundlegende Aufbau entspricht dabei dem in Abschnitt 3.2.2 vorgestellten Puck, wobei die einzelnen Komponenten wie das Thermometer oder der Heizwiderstand dem Temperaturbereich angepasst sind. Der Algorithmus zur Datenauswertung nutzt dabei die in Abschnitt 3.2.1 diskutierte Relaxationsmethode.

³²Ein Akronym für die englische Bezeichnung „Physical Property Measurement System“.

³³Ein Dank an dieser Stelle an Dr. Mahmoud Abdel-Hafez für die Bereitstellung der Apparatur.

³⁴Diese wird unter dem Namen „Heat Capacity Option“ vertrieben

Zu Kalibrationszwecken wurde vor der Messung jeder Probe eine Leermessung der Plattform sowie des Apiezon N Vakuumsfettes durchgeführt.

3.3 Untersuchte Glasproben

Bei sehr tiefen Temperaturen liegen nur wenige Messreihen physikalischer Größen massiver metallischer Gläser vor. Dem Autor sind insbesondere keinerlei Publikationen mit Messungen der spezifischen Wärme unterhalb von 100 mK bekannt. Dieser Temperaturbereich ist insbesondere für die Überprüfung des Standardtunnelmodells von Relevanz.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die drei Multikomponentengläser $\text{Zr}_{52,5}\text{Ti}_5\text{Cu}_{17,9}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{14,6}$ (Zr-BMG1), $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ (Zr-BMG2) und $\text{Au}_{49}\text{Ag}_{5,5}\text{Pd}_{2,3}\text{Cu}_{26,9}\text{Si}_{16,3}$ (Au-BMG) untersucht. Für Ersteres sowie für das Au-BMG liegen Messungen der thermischen Leitfähigkeit im Temperaturbereich zwischen 10 mK und 300 K vor [Rot13]. Für das zweite Zr-basierte Glas liegen unter anderem detaillierte Messwerte für die Schallgeschwindigkeitsänderung im selben Temperaturbereich vor [Hem15]. Dies motiviert die Wahl der untersuchten Proben, weil es in Kombination mit der spezifischen Wärme erstmals möglich ist, ein in sich konsistentes thermodynamisches Modell metallischer Gläser über einen Temperaturbereich von wenigstens 4 Größenordnungen zu etablieren. Nähere Informationen zu der Herkunft der Proben finden sich in Anhang A.3.

Strukturuntersuchung

Um sicherzustellen, dass die untersuchten Proben vollständig amorph vorliegen, wurde zunächst die vorliegende Struktur mit Hilfe von Röntgenbeugungsexperimenten (XRD) bestimmt. Die Proben wurden hierzu mit monochromatischer Cu-K_α -Strahlung (Wellenlänge: 0,154 050 nm) bestrahlt und die winkelabhängige Streuintensität aufgezeichnet [Küh04]. Die Messungen hierzu wurden extern durchgeführt und sind den Arbeiten von [Rot13, Hem15] entnommen, deren Proben aus dem selben Ausgangsmaterial präpariert wurden, welches auch im Rahmen dieser Arbeit genutzt wurde (vgl. Anhang A.3). Das Ergebnis dieser Messungen ist in Abbildung 3.20 dargestellt. Die Unterschiede in der Signalqualität sind auf die gewählte Integrationszeit zurückzuführen. Alle Proben zeigen einen breiten diffusen Beugungsreflex, wie er für amorphe Strukturen typisch ist. Es sind keinerlei diskrete Beugungsmaxima zu erkennen, sodass kristalline Teilbereiche ausgeschlossen werden können.

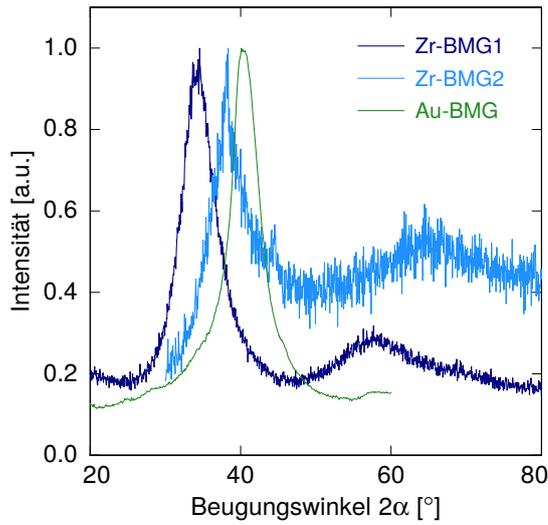


Abbildung 3.20: Die Röntgen-diffraktogramme der drei untersuchten BMGs zeigen einen breiten diffusen Reflex und keinerlei scharfe Beugungsmaxima. Dies lässt auf die amorphe Struktur der Proben schließen. Daten aus [Rot13, Hem15].

Thermische und mechanische Eigenschaften

Für die untersuchten Gläser sind grundlegende physikalische Eigenschaften wie Schallgeschwindigkeiten, die Dichte (jeweils bei Raumtemperatur) sowie charakteristische Temperaturen in der Literatur veröffentlicht. Einige der für diese Arbeit relevanten Parameter sind in Tabelle 3.4 zusammengefasst.

Eigenschaft		Zr-BMG1	Zr-BMG2	Au-BMG
Glasübergangstemperatur	T_g	675 K	683 K	401 K
Kristallisationstemperatur	T_x	727 K	760 K	459 K
Sprungtemperatur	T_C^x	1085 mK	900 mK	665 mK
Elastizitätsmodul	E	88,6 GPa	87,5 GPa	74,4 GPa
Poissonzahl	ν	0,37	0,362	0,406
long. Schallgeschwindigkeit	v_l	4833 m/s	4690 m/s	3506 m/s
trans. Schallgeschwindigkeit	v_t	2191 m/s	2200 m/s	1395 m/s
Debye-Geschwindigkeit	v_D	2470 m/s	2476 m/s	1580 m/s
Dichte	ρ	6730 kg/m ³	6785 kg/m ³	13 670 kg/m ³
Molmasse	m_{mol}	72,93 g/mol	74,87 g/mol	126,56 g/mol
spez. elektrischer Widerstand	ρ_{el}	199 $\mu\Omega$ m	-	123 $\mu\Omega$ m

Tabelle 3.4: Ausgewählte mechanische und thermische Eigenschaften der drei untersuchten metallischen Gläser. Werte für temperaturabhängige Messgrößen gelten bei 300 K. Die Glasübergangstemperatur wurde mittels dynamischer Differenzkalorimetrie bei unterschiedlichen Scanraten ermittelt, vgl. hierzu auch Abschnitt 2.1.1. Die Werte sind verschiedenen Veröffentlichungen entnommen [Gla00, Lin97, Mor08, Ino95b, Tam07, Sch05b, Wan12, Rot13, Hem15].

Die beiden Zr-basierten Gläser unterscheiden sich nur geringfügig in den aufgezählten Eigenschaften. Das Au-basierte Glas weist demgegenüber eine größere Dichte auf und verglast bei tieferen Temperaturen. Die Schallgeschwindigkeiten sind deutlich niedriger, woraus sich auch eine niedrigere Debye-Geschwindigkeit ergibt, welche sich gemäß Gleichung (2.6) berechnen lässt. Alle Proben weisen bei tiefen Temperaturen einen supraleitenden Phasenübergang auf. Die hierzu aufgeführten Messwerte für die Sprungtemperatur T_C^χ entstammen Messungen der magnetischen Suszeptibilität χ .

Magnetische Eigenschaften und Supraleitung

Für alle Proben wurde die Magnetisierung M im Bereich zwischen 2 K und 300 K bestimmt. Dabei zeigte sich ein nahezu konstantes Messsignal über den gesamten Temperaturbereich. Das Au-BMG zeigt ein diamagnetisches Verhalten ($M < 0$), während die beiden Zr-basierten Gläser ein paramagnetisches Verhalten aufweisen ($M > 0$) [Rot13]. Dies ist insbesondere mit Blick auf die Nickel-Konzentration von Zr-BMG1 von Relevanz.

Des Weiteren wurde bei tieferen Temperaturen die magnetische Suszeptibilität χ gemessen. Anhand dieser Messungen, welche detailliert in [Rot13, Hem15] dargestellt sind, lässt sich für alle Proben ein supraleitender Phasenübergang erkennen. Dieser äußert sich durch eine sprunghafte Änderung in χ , da Supraleiter für $T < T_C$ diamagnetisches Verhalten mit $\chi = -1$ aufweisen. Die ermittelten Sprungtemperaturen T_C^χ sind Tabelle 3.4 zu entnehmen.

Die Sprungtemperatur lässt sich unabhängig hiervon auch aus Messpulsen der spezifischen Wärme extrahieren. Die Pulse zeigen auf Grund der sich sprunghaft ändernden Wärmekapazität einen „Knick“ beim Durchlaufen von T_C sowohl während der Heiz- als auch der Relaxationsphase. Entsprechende Ergebnisse werden in Abschnitt 4.3.1 vorgestellt, die ermittelten Werte sind in Tabelle 4.5 zusammengefasst. Im Vorgriff auf diese Ergebnisse sei bereits an dieser Stelle angemerkt, dass beide Messmethoden zu nahezu identischen Werten für T_C führen. Die genaue Kenntnis von T_C ist von großer Relevanz bei der Interpretation des Temperaturverlaufs der spezifischen Wärme, insbesondere bei der Überprüfung von Vorhersagen der BCS-Theorie.

4. Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

Im vorangegangenen Kapitel wurde detailliert auf die experimentelle Bestimmung der spezifischen Wärme sowie die untersuchten Proben eingegangen. Hiesiges Kapitel stellt die Ergebnisse der Messungen an den drei untersuchten Gläsern vor. Hierzu wird zunächst der Verlauf der spezifischen Wärme über den gesamten gemessenen Temperaturbereich betrachtet, um einen ersten Überblick zu gewinnen. Der Verlauf lässt sich in verschiedene Temperaturregionen aufteilen: Bei hohen Temperaturen dominiert die phononische spezifische Wärme mit dem Boson-Peak, welcher in Abschnitt 4.2.2 analysiert wird. In Kombination mit Messungen der thermischen Leitfähigkeit lässt sich in diesem Temperaturbereich auch die phononische freie Weglänge bestimmen. Bei tieferen Temperaturen um etwa 1 K zeigen alle Proben einen supraleitenden Phasenübergang, sodass unterhalb von T_C Quasiteilchen die spezifische Wärme dominieren. Bei tiefsten Temperaturen werden diese auf Grund der hierfür nötigen Energie $2\Delta_s \gg k_B T$ nicht mehr thermisch angeregt und die Messreihen können mit Bezug auf das Standardtunnelmodell interpretiert und analysiert werden.

4.1 Gesamtverlauf der spezifischen Wärme

In diesem Abschnitt soll zunächst ein erster Überblick der ermittelten spezifischen Wärme ermöglicht werden, eine detaillierte Analyse folgt in den weiteren Abschnitten. Die spezifische Wärme der drei Proben Zr-BMG1 ($\text{Zr}_{52,5}\text{Ti}_5\text{Cu}_{17,9}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{14,6}$), Zr-BMG2 ($\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$) und Au-BMG ($\text{Au}_{49}\text{Ag}_{5,5}\text{Pd}_{2,3}\text{Cu}_{26,9}\text{Si}_{16,3}$) ist in Abbildung 4.1 in doppelt-logarithmischer Darstellung abgebildet. Die Werte für die beiden Zr-basierten Gläser sind als blaue Kreise bzw. grüne Dreiecke dargestellt, das Au-basierte Glas wird durch offene orangene Kreise repräsentiert.

An dieser Stelle soll zunächst auf ein wichtiges Detail hingewiesen werden: Über einen Temperaturbereich von 4 Dekaden variiert die spezifische Wärme der drei untersuchten Gläser um etwa 7 Größenordnungen. Dies ist aus experimenteller Sicht eine große Herausforderung, die im Rahmen dieser Arbeit durch die Nutzung zweier verschiedener Messaufbauten sowie Proben unterschiedlichen Gewichts gelöst wurde. Trotz dieser großen Spanne des Messbereichs ließen sich die verschiedenen Datensätze ohne Skalierung oder andere Korrekturen zu einem Gesamtdatensatz zusammenfügen. Im Bereich zwischen 2 K und 3 K liegen Messdaten beider diskutierter Messapparaturen vor. Die Abweichung zwischen diesen Messungen beträgt weniger als 2%, was angesichts eines abgeschätzten systematischen Fehlers von 5% bemerkenswert ist. Unterhalb der Sprungtemperatur T_C wurden typischerweise zwei Proben unter-

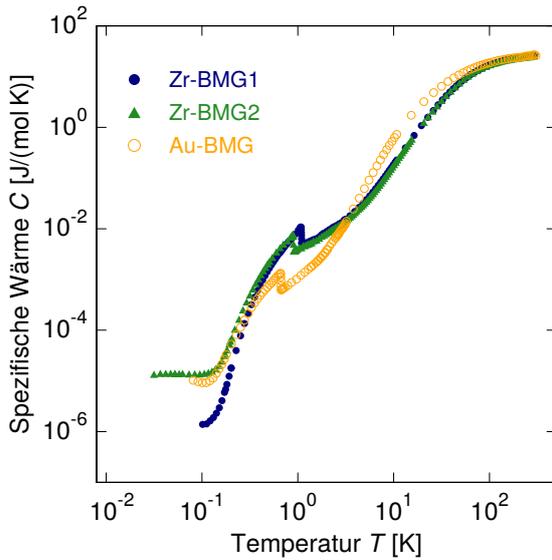


Abbildung 4.1: Spezifische Wärme der gemessenen BMGs zwischen Raumtemperatur und einigen 10 mK. Die Werte der beiden Zr-basierten BMGs liegen oberhalb einiger Kelvin annähernd deckungsgleich.

schiedlicher Masse gemessen (siehe hierzu auch Anhang A.3). Dies erlaubt bei hohen Temperaturen adäquate Messzeiten, weil mit einer kleineren Masse auch kürzere Relaxationszeiten τ_1 realisiert werden. Auf Grund des starken Abfalls der spezifischen Wärme zu tiefen Temperaturen hin wurden bei tiefsten Temperaturen schwerere Proben gemessen, um den Einfluss von Messfehlern wie den Beitrag der Addenda zu minimieren. Es konnten keinerlei Sprünge oder ähnliches festgestellt werden, welche auf den Probenwechsel zurückzuführen wären. Dies ist auch ein starker Hinweis auf die exzellente Reproduzierbarkeit der Messungen mit Hilfe des entwickelten Aufbaus.

Im Bereich um etwa 1 K zeigen alle Proben einen Sprung in der spezifischen Wärme, der auf den supraleitenden Phasenübergang zurückzuführen ist. Oberhalb der Sprungtemperatur zeigen die beiden Zr-BMGs einen linearen Anstieg, der mit steigender Temperatur auf Grund des phononischen Beitrags noch zunimmt. In diesem Bereich liegen die Daten der beiden Zr-BMGs deckungsgleich. Das Au-BMG zeigt einen ähnlichen Verlauf, der aber bereits unmittelbar oberhalb von T_C deutlich steiler als linear steigt. Für alle Gläser erkennt man im Bereich oberhalb von etwa 100 K ein deutliches Abflachen der spezifischen Wärme. Im Rahmen des Debye-Modells wird ein solcher Verlauf – der Annäherung an das Dulong-Petit-Limit – erwartet. Unterhalb der Sprungtemperatur fällt die spezifische Wärme stark ab, ehe sie bei etwa 150 mK für alle Proben gleichermaßen abflacht. Der steile Abfall ist für supraleitende Proben auf Grund der sich ausbildenden Energielücke für die Anregung von Cooper-Paaren zu erwarten. Eine Interpretation im Rahmen der BCS-Theorie wird in Abschnitt 4.3 vorgenommen. Das Abflachen bei tiefsten Temperaturen ist zunächst überraschend, da im Rahmen des Standardtunnelmodells ein linearer Verlauf für die spezifische Wärme vorhergesagt wird. Der beobachtete Verlauf kann jedoch durch einen Schottky-artigen Zusatzbeitrag erklärt werden. Details hierzu sind in Abschnitt 4.4 erarbeitet.

Gemäß Gleichung (2.4) setzt sich die spezifische Wärme bei einer definierten Temperatur aus allen zugänglichen Freiheitsgraden additiv zusammen. Für eine detaillierte Analyse ist es daher unabdingbar, mit Hilfe der unterschiedlichen Temperaturabhängigkeiten verschiedener Subensembles wie beispielsweise den Elektronen oder Phononen, die entsprechenden Beiträge zu separieren. Die dargestellte Analyse in den folgenden Abschnitten wird diese (Einzel-)Beiträge sukzessive herausarbeiten.

4.2 Analyse und Interpretation oberhalb der Sprungtemperatur T_C

4.2.1 Linearer Beitrag und Debye-Modell

Die Analyse der Messdaten beginnt bei Temperaturen oberhalb der Sprungtemperatur T_C . In diesem Temperaturbereich ist es möglich, den linearen Anteil der spezifischen Wärme γT von weiteren Beiträgen zu separieren. Dieser setzt sich gemäß den Gleichungen (2.10) und (2.52) aus dem elektronischen Anteil γ_{el} sowie einem deutlich kleineren Beitrag der Tunnelsysteme $\gamma_{\text{STM}} = \pi^2/6 k_B^2 D_0$ zusammen, d.h. $\gamma = \gamma_{\text{el}} + \gamma_{\text{STM}}$. Trägt man die spezifische Wärme dividiert durch die Temperatur T gegen die quadrierte Temperatur T^2 auf, so ergibt sich in Kombination mit dem Debye-Modell gemäß

$$\frac{C(T)}{T} = \gamma + \beta T^2 \quad (4.1)$$

eine lineare Funktion, aus deren Schnittpunkt mit der Ordinate der Wert für γ bestimmt werden kann. Eine solche Auftragung ist in Abbildung 4.2 dargestellt. Messungen der Zr-basierten Gläser sind dabei oberhalb einer Temperatur von 1,2 K dargestellt, für das Au-BMG sind Messdaten oberhalb von 0,7 K zu sehen, sodass sich die Materialien jeweils im normalleitenden Zustand befinden. Für die beiden Zr-BMGs ergibt sich ein Wert $\gamma \approx 4 \text{ mJ}/(\text{mol K}^2)$, das Au-BMG liegt etwa einen Faktor 5 darunter. Die genauen Werte der Anpassungen sind Tabelle 4.1 zu entnehmen.

Die gewählte Repräsentation der Messwerte erlaubt es im Rahmen des Debye-Modells auch, aus der linearen Steigung β im Rahmen des Debye-Modells gemäß

$$\Theta_D = \sqrt[3]{\frac{12\pi^4 R}{5\beta}} \quad (4.2)$$

die Debye-Temperatur zu extrahieren (vgl. Gleichung (2.9)). Der Abbildung 4.2 entnimmt man, dass die Messwerte oberhalb von etwa $T^2 = 10 \text{ K}^2$ (Zr-BMGs) bzw. $T^2 = 4 \text{ K}^2$ (Au-BMG) von dem linearen Anstieg abweichen, sodass die Anpassungen nur in einem relativen kleinen Temperaturbereich (durchgezogene Linien) Gültigkeit besitzen. Die Ursache für diese Abweichung liegt in den zusätzlich vorhandenen wei-

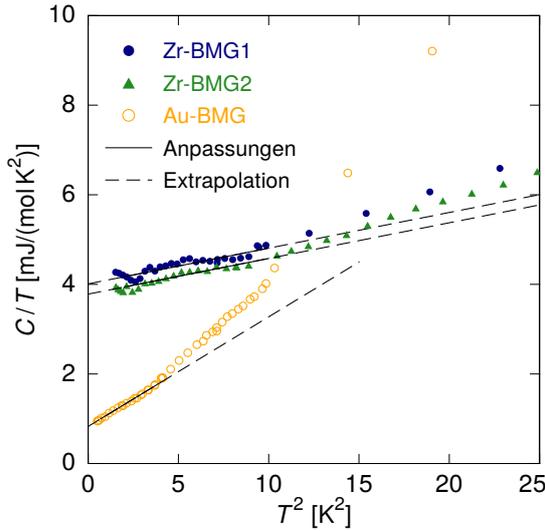


Abbildung 4.2: Verlauf der durch die Temperatur dividierten spezifischen Wärme C/T aufgetragen gegen die quadrierte Temperatur T^2 oberhalb der Sprungtemperatur T_C . Aus den Anpassungen (durchgezogene Linien) lassen sich gemäß $C/T = \gamma + \beta T^2$ Werte für γ und β extrahieren. Die gestrichelten Linien stellen Extrapolationen der zugehörigen Anpassung dar.

chen Moden, welche den sogenannten Boson-Peak hervorrufen und in Abschnitt 4.2.2 diskutiert werden.

Für das Au-basierte Glas wurde die Debye-Temperatur aus der dargestellten Anpassung zu $\Theta_D = 200$ K ermittelt. Die Messwerte der Zr-basierten Gläser fluktuieren im relevanten Messbereich etwas, sodass der genaue Wert der Anpassung für Θ_D mit dem gewählten Temperaturbereich der Anpassung um etwa 5 % variiert. Für beide Zr-BMGs wurde eine Debye-Temperatur von $\Theta_D = 290$ K ermittelt. Mit diesem Wert lässt sich sowohl der Verlauf bei tiefen Temperaturen als auch nahe Raumtemperatur gut beschreiben. Die ermittelten Werte für γ und Θ_D sind für die drei untersuchten Gläser in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Der dort angegebene Absolutfehler wurde auf Grundlage von beobachteten Fluktuationen der ermittelten Parameter bedingt durch die Wahl des zur Anpassung herangezogenen Temperaturbereichs abgeschätzt.

Für Zr-BMG2 liegen unabhängige Messungen sowohl an kristallinen als auch amorphen Proben oberhalb von etwa 4 K vor [Mor08]. Die dort ermittelten Werte $\gamma = 3,55$ mJ/(mol K²) und $\Theta_D = 257$ für die amorphe Probe liegen deutlich unterhalb der im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Werte. Die Ursache hierfür ist, dass in der zitierten Arbeit nur Messwerte oberhalb von 4 K vorliegen. Aus Abbildung 4.2 ist jedoch ersichtlich, dass in diesem Bereich die weichen Moden bereits einen signifikanten Beitrag zur spezifischen Wärme liefern, welcher in [Mor08] nicht mehr separat abgeschätzt wurde. Dies macht noch einmal deutlich, dass die Separation einzelner Beiträge zur spezifischen Wärme keineswegs trivial ist.

Material	γ [mJ/(mol K ²)]	Θ_D [K]
Zr-BMG1 (Zr _{52,5} Ti ₅ Cu _{17,9} Al ₁₀ Ni _{14,6})	4,01 ± 0,15	290 ± 15
Zr-BMG2 (Zr ₅₅ Cu ₃₀ Al ₁₀ Ni ₅)	3,78 ± 0,15	290 ± 15
Au-BMG (Au ₄₉ Ag _{5,5} Pd _{2,3} Cu _{26,9} Si _{16,3})	0,83 ± 0,08	200 ± 10
a-Zr ₅₅ Cu ₃₀ Al ₁₀ Ni ₅	3,55	257
c-Zr ₅₅ Cu ₃₀ Al ₁₀ Ni ₅	3,16	316
a-Zr ₄₁ Ti ₁₄ Cu _{12,5} Ni ₁₀ Be _{22,5}	4,06	286
c-Zr ₄₁ Ti ₁₄ Cu _{12,5} Ni ₁₀ Be _{22,5}	2,71	370
a-Zr ₇₀ Pd ₃₀ (Film)	4,66	180

Tabelle 4.1: Linearer Beitrag zur spezifischen Wärme sowie Debye-Temperatur für die untersuchten Gläser inklusive abgeschätzter Absolutfehler. Der untere Teil der Tabelle listet weitere publizierte Werte für amorphe (a) und kristalline (c) Proben auf. Daten aus [Gra77, Bai01, Mor08].

Einordnung der Sommerfeld-Koeffizienten

Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass der Beitrag der Tunnelsysteme γ_{STM} deutlich weniger als 10 % zu γ beiträgt, wie die entsprechende Analyse in Abschnitt 4.4 zeigen wird, und deshalb in der folgenden Diskussion vernachlässigt wird. In Tabelle 4.1 sind die Sommerfeld-Koeffizienten der untersuchten Proben sowie weiterer Zr-basierter Gläser aufgeführt. Sie weisen einen Wert von etwa 4 mJ/(mol K²) auf. Die relativ hohen Werte für γ sind auf die Sommerfeld-Koeffizienten der Nebengruppenelemente Zirkonium, Titan und Nickel zurückzuführen, deren Werte für γ_{el} in Tabelle 4.2 aufgelistet sind. Diese Elemente weisen teilweise gefüllte d-Schalen auf, sodass sich in deren Bandstruktur eine hohe Zustandsdichte $D_{\text{el}}(E_F)$ der Elektronen nahe der Fermi-Energie E_F ergibt. Die Zustandsdichte ist gemäß Gleichung (2.10) direkt proportional zum Sommerfeld-Koeffizienten. Diese Hybridisierungen tragen offenbar auch im amorphen Material signifikant zur Zustandsdichte bei [Bai01]. Im Gegensatz hierzu tragen im Fall des Au-basierten Glases hauptsächlich Elektronen aus der symmetrischen s-Schale (Gold, Silber, Kupfer) zur Besetzung des Leitungsbandes bei. Der Anteil an Elektronen aus der d-Schale (2,3 % Palladium) bzw. p-Schale (10 % Aluminium) ist deutlich reduziert. Folglich ergibt sich für das Au-BMG ein deutlich kleinerer Sommerfeld-Koeffizient.

Interessant ist, dass sich diese Beobachtung auch in Messungen der thermischen Leitfähigkeit wiederfindet. Knapp oberhalb der Sprungtemperatur T_C dominiert die Phonon-Elektron-Streuung die phononische Leitfähigkeit κ_{ph} . In diesem Temperaturregime lässt sich die Stärke der Wechselwirkung zwischen Phononen und Elektronen abschätzen. Für das untersuchte Glas Zr-BMG1 ergibt sich ein um den Faktor 4 größerer Wechselwirkungskoeffizient im Vergleich zum ebenfalls untersuchten Au-BMG [Rot13]. Nur ein geringer Teil dieses Unterschieds lässt sich auf andere Ein-

Material	γ_{el} [mJ/(mol K ²)]	Θ_{D} [K]	Konfiguration
Cu	0,69	344	[Ar] 3d10 4s1
Ag	0,64	227	[Kr] 4d10 5s1
Au	0,69	162	[Xe] 4f14 5d10 6s1
Al	1,36	426	[Ne] 3s2 3p1
Zr	3,03	310	[Kr] 4d2 5s2
Ni	7,28	440	[Ar] 3d8 4s2
Ti	3,31	412	[Ar] 3d2 4s2
Pd	9,31	274	[Kr] 4d10
Si	0	636	[Ne] 3s2 3p2

Tabelle 4.2: Sommerfeld-Koeffizienten γ_{el} und Debye-Temperaturen Θ_{D} ausgewählter Elemente. Des Weiteren ist die Elektronenkonfiguration der verschiedenen Atome angegeben. Daten aus [Mar73, Mor08, Dum68, Hoa57, Kee59].

flussgrößen wie der auf Grund der niedrigeren Debye-Temperatur höheren Phononen-Zahl zurückführen. Die Hauptursache für diese stark überhöhte Phonon-Elektron-Wechselwirkung in Zr-basierten Gläsern ist folglich in der großen elektronischen Zustandsdichte $D_{\text{el}}(E_{\text{F}})$ begründet.

Ein Vergleich der Sommerfeld-Koeffizienten amorpher und kristalliner Proben zeigt, dass Erstere eine höhere Zustandsdichte aufweisen. Dies ist intrinsisch mit der amorphen Struktur des Glases verknüpft. Auf Grund der ungeordneten Struktur ist die Stoßrate der Elektronen an Atomrümpfen erhöht, sodass den Elektronen eine höhere effektiv Masse m^* zugeschrieben werden kann. Diese trägt im Modell des freien Elektronengases linear zur Zustandsdichte an der Fermi-Kante $D_{\text{el}}(E_{\text{F}}) \propto m^*$ bei [Gro12].

Einordnung der Debye-Temperatur

Die gemäß Gleichung (4.1) ermittelte Debye-Temperatur aus den kalorischen Messungen sind, wie bereits erwähnt, in Tabelle 4.1 wiedergegeben. Auf Grund der amorphen Struktur ist die Debye-Temperatur für Gläser im Allgemeinen gegenüber ihrer kristallinen Pendant erniedrigt. Die Unordnung führt zu einer geringeren Materialdichte und somit einem größeren mittleren Abstand der Atome. Dies führt zu einer Reduktion der elastischen Kopplungskonstanten zwischen den Atomrümpfen und somit zu einer geringeren Debye-Temperatur.

Es existieren nur wenige kalorische Messungen metallischer Gläser bei hinreichend tiefen Temperaturen, welche eine Bestimmung der Debye-Temperatur erlauben

würden. Jedoch lässt sich die Debye-Temperatur auch anhand der Schallgeschwindigkeit v und Materialdichte ρ berechnen. Es gilt der Zusammenhang

$$\Theta_D^v = \frac{h}{k_B} v_D \left(\frac{3}{4\pi\Omega_0} \right)^{1/3}, \quad (4.3)$$

wobei neben der Debye-Geschwindigkeit v_D auch das mittlere Atomvolumen $\Omega_0 = m_{\text{mol}}/(\rho N_A)$ Berücksichtigung findet [Wan00]. Hierbei bezeichnet N_A die Avogadro-Konstante. Die zur Berechnung nötigen Werte, welche jeweils bei Raumtemperatur ermittelt wurden, sind in Tabelle 3.4 angegeben. Daraus ergibt sich $\Theta_D^v = 281$ K (Zr-BMG1), $\Theta_D^v = 280$ K (Zr-BMG2) und $\Theta_D^v = 189$ K (Au-BMG). Beachtet man, dass die jeweiligen Schallgeschwindigkeiten im Bereich zwischen Raumtemperatur und 1 K um etwa 2,5 % steigen und die Proben auch eine thermische Kontraktion durchführen und somit bei tiefen Temperaturen dichter sind, sind die Übereinstimmungen mit den in Tabelle 4.1 ermittelten Werten innerhalb des dort angegebenen Fehlers hervorragend.

Im Rahmen des Debye-Modells lässt sich mit Hilfe der extrahierten Parameter γ und Θ_D die spezifische Wärme bis hin zu höheren Temperaturen berechnen. Der Debyesche Anteil wurde gemäß Gleichung (2.8) numerisch berechnet. Das Modell berücksichtigt keine Korrekturen, welche auf Grund der Messung bei konstantem Druck durchzuführen wären. Mit Hilfe von Gleichung (2.2) schätzt man den Unterschied $C_p - C_V$ bei $T = 300$ K für alle untersuchten Gläser auf weniger als 0,1 J/(mol K) ab. Hierfür wurde der Ausdehnungskoeffizient $\alpha = 15 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ angenommen [Kat08]. Die Kompressibilität $\kappa = (3 - 6\nu)/E$ berechnet sich aus den in Tabelle 3.4 angegebenen Werten für das Elastizitätsmodul E sowie die Poissonzahl ν . Der relative Fehler $C_p - C_V/C_p$ liegt somit deutlich unter 0,5 %.

Eine doppelt-logarithmische Darstellung der Messdaten gemeinsam mit Berechnungen im Rahmen des Debye-Modells findet sich in Abbildung 4.3. In der linken Abbildung sind Ergebnisse für Zr-BMG2 dargestellt, welche im Bereich zwischen 4 K und T_g unabhängig von dieser Arbeit auch durch [Mor08] gemessen wurden. Dieser Datensatz, in der Abbildung durch hellgrüne offene Kreise dargestellt, erweitert den gemessenen Temperaturbereich für Zr-BMG2 bis hinauf zur Glasübergangstemperatur T_g . Auf eine Darstellung des Glases Zr-BMG1, dessen Verlauf nahezu identisch mit dem von Zr-BMG2 ist, wird an dieser Stelle aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet. Die rechte Abbildung zeigt Messwerte für das Au-BMG gemeinsam mit den Vorhersagen des Modells. Es ist zu erkennen, dass das Modell den Verlauf der Messdaten oberhalb der Sprungtemperatur T_C gut wiedergibt. Bei Temperaturen im zweistelligen Kelvin-Bereich ist jedoch eine signifikante Überhöhung der Messwerte im Vergleich zum Debye-Modell erkennbar. Dieser Zusatzbeitrag weicher Moden ist typisch für amorphe Proben und wird im folgenden Abschnitt 4.2.2 näher betrachtet. Bei Temperaturen oberhalb von 100 K beschreibt das Modell für das Zr-basierte

Glas die Messwerte akkurat, obgleich bei genauerer Betrachtung ein kleiner linearer Anstieg nicht vom Modell wiedergegeben wird. Das Au-basierte Glas zeigt in diesem Temperaturregime einen noch deutlicheren linearen Anstieg. Dieser lineare Anstieg ist im wesentlichen auf die thermische Ausdehnung sowie elektronische Beiträge zurückzuführen und ist in dieser Größenordnung auch in kristallinen Proben zu beobachten [Uch09, Gla00, Fon13]. Auch zusätzliche (Sekundär-)Relaxationsprozesse nahe T_g sind denkbar.

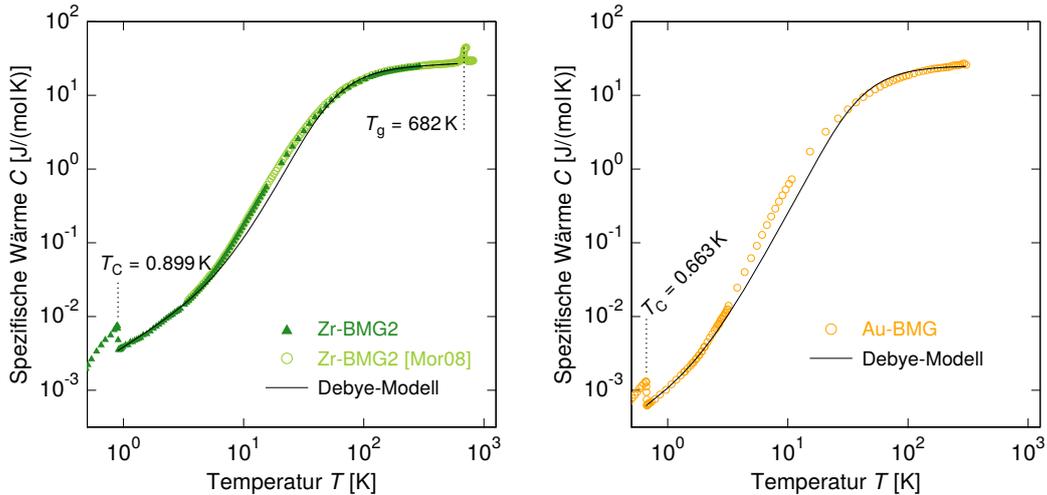


Abbildung 4.3: Spezifische Wärme der beiden metallischen Gläser Zr-BMG2 (links) und Au-BMG (rechts) im normalleitenden Regime. Publierte Messungen aus [Mor08] bis hin zu T_g sind für das Zr-basierte Glas in hellgrün unterlegt. Des Weiteren ist in beiden Abbildungen die spezifische Wärme im Debyeschen Modell mit dem Parameter $\Theta_D = 290 \text{ K}$ (Zr-BMG2) bzw. $\Theta_D = 200 \text{ K}$ (Au-BMG) als schwarze Kurve dargestellt.

4.2.2 Boson-Peak

Gläser weisen im Bereich oberhalb einiger Kelvin eine deutliche Überhöhung der phononischen spezifischen Wärme auf. In Abschnitt 2.2.5 wurde die Beschreibung dieser Moden in Form von Einstein-Oszillatoren motiviert. Trägt man die phononische spezifische Wärme $C_{\text{ph}} = C - \gamma T$ dividiert durch T^3 gegen die Temperatur auf, so erwartet man im Rahmen des Debye-Modells für $T \ll \Theta_D$ ein Plateau und ein Abflachen für höhere Temperaturen. Diese Vorhersage ist gemeinsam mit den entsprechend aufbereiteten Messdaten in Abbildung 4.4 dargestellt. In der linken Abbildung sind die beiden Gläser Zr-BMG1 (blaue Kreise) und Zr-BMG2 (grüne Dreiecke) sowie polykristallines $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ (lila offene Dreiecke) dargestellt, was der Stöchiometrie von Zr-BMG2 entspricht. Die rechte Abbildung stellt die entsprechenden Daten des Au-BMGs dar, wobei die unterschiedliche Skalierung der Ordinate zu beachten ist.

Abweichend vom Debye-Modell erkennt man ein deutliches Maximum bei etwa 13 K (Zr-BMGs) bzw. 9 K (Au-BMG). Auch der untersuchte Kristall, dessen Debye-

Temperatur $\Theta_D = 316$ K in der Auftragung berücksichtigt wurde, zeigt eine erhöhte spezifische Wärme. Das Maximum liegt jedoch bei etwas höheren Temperaturen und fällt breiter aus. Diese Überhöhung, welche in einer Vielzahl von Kristallen zu beobachten ist, lässt sich auf die Anregung niederfrequenter optischer Phononen sowie Grenzflächendefekte zurückführen [Mor08].

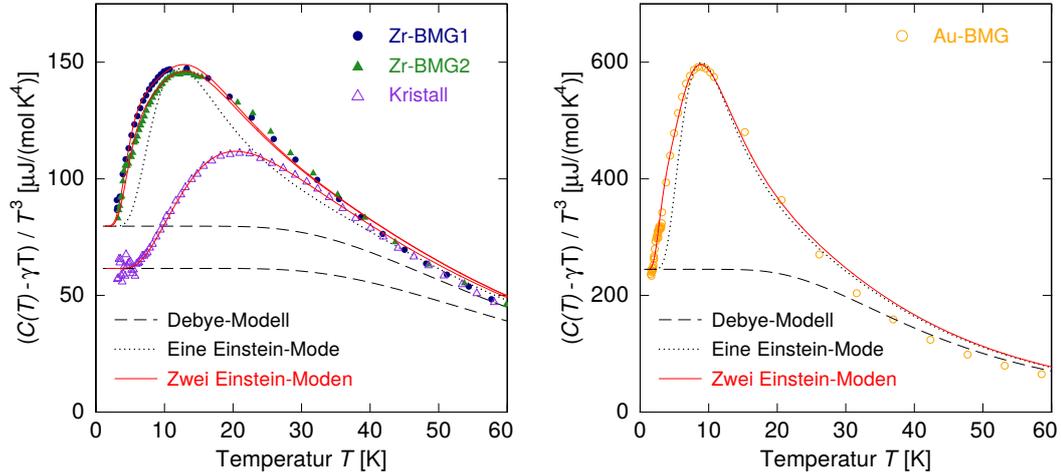


Abbildung 4.4: Die durch T^3 dividierte phononische spezifische Wärme C_{ph} der Zr-basierten Gläser (links) bzw. des Au-basierten Glases (rechts). Für Temperaturen $T \lesssim \Theta_D/10$ erwartet man im Rahmen des Debye-Modells in dieser Auftragung ein Plateau. Davon abweichend zeigen die Messungen einen ausgeprägten Boson-Peak, der durch zwei Einstein-Modellen (rote Linie) modelliert werden kann. Auch Messungen an kristallinem $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ (lila) zeigt eine Überhöhung, wenngleich etwas breiter und bei höheren Temperaturen.

Für die Erklärung des Boson-Peaks gibt es eine Vielzahl theoretischer Ansätze. Auf diese wurde bereits in Abschnitt 2.2.5 hingewiesen. An dieser Stelle sollen die Messdaten mit Hilfe des Einstein-Modells gemäß Gleichung (2.55) beschrieben werden. Diesem Modell liegt die Idee zu Grunde, dass sich einzelne Atomrümpfe oder auch Atomcluster, wie sie bereits oberhalb der Glasübergangstemperatur in der Schmelze vorliegen, in losen bzw. schwach gebundenen Zuständen befinden. In den vorhandenen Freiräumen des amorphen Systems können sie lokalisierte Schwingungen ausführen und resonant angeregt werden. In Abbildung 4.5 ist ein solches System am Beispiel von Zr-BMG2 in zweidimensionaler Darstellung angedeutet. Neben einzelnen Atomen bzw. Clustern sind auch Vibrationen linearer Ketten und dergleichen denkbar, wie numerische Simulationen zeigen [Oli93, Nak02]. Tatsächlich koppeln diese Moden an delokalisierte Phononen, sodass effektiv mehr oder weniger stark lokalisierte Moden vorliegen. Diese Hybridisierung limitiert letztlich auch das Einstein-Modell insbesondere bei höheren Temperaturen, da dieses von lokalisierten Moden ausgeht.

Der Abbildung 4.4 entnimmt man, dass eine einfache Einstein-Mode (gepunktete Linie) die Daten nur unzureichend beschreibt. Eine signifikante Verbesserung lässt sich erreichen, wenn man zwei unabhängige Einstein-Modellen mit den Einstein-

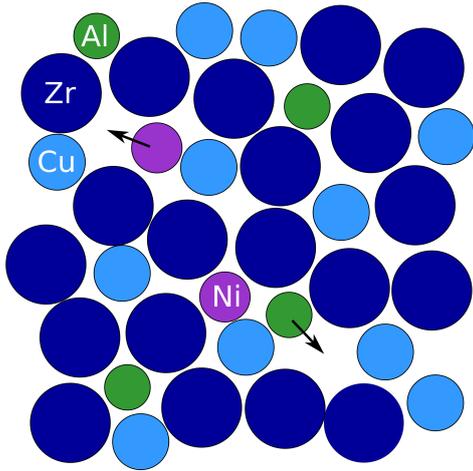


Abbildung 4.5: Zweidimensionale Darstellung einer ungeordneten dichten Kugelpackung am Beispiel von Zr-BMG2 ($\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$). Mögliche lokalisierte Schwingungsmoden sind exemplarisch mit einem Pfeil angedeutet.

Temperaturen $\Theta_{E,1}$ und $\Theta_{E,2}$ und deren Stoffmengenanteilen $n_{E,1}$ bzw. $n_{E,2}$ annimmt. Die entsprechenden Anpassungen sind als rote durchgezogene Linien in Abbildung 4.4 dargestellt. Für die spezifische Wärme ergibt sich der Ausdruck

$$C(T) = \gamma T + C_D(T) + C_{E,1}(T) + C_{E,2}(T) \quad , \quad (4.4)$$

wobei sich die spezifische Wärme der Einstein-Moden gemäß Gleichung (2.55) berechnet. Der Debyesche Anteil C_D ist in Gleichung (2.9) definiert. Die ermittelten Werte für die Einstein-Temperatur und weitere Parameter sind Tabelle 4.3 zu entnehmen. Für die beiden Zr-basierten Gläser ergeben sich sehr ähnliche Werte mit Einstein-Temperaturen im Bereich von 35 K bzw. 80 K. Ähnliche Werte wurden für Zr-BMG1 bereits publiziert [Hou15a]. Das Au-BMG weist dem gegenüber deutlich kleinere Anregungsenergien auf, was auf die schwächeren elastischen Kopplungen der Konstituenten zurückzuführen ist. Diese und weitere Parameter sind in Tabelle 4.3 zusammengefasst.

Es fällt auf, dass die Amplitude des Maximums $C_{ph}(T_{max})/T_{max}^3$ im Falle des Au-BMGs deutlich über jener der Zr-basierten Gläser liegt. Tatsächlich liegt dieser Beobachtung eine generelle Korrelation zu Grunde: Je niedriger der Temperaturwert T_{max} bei maximaler Amplitude, desto höher die Amplitude. Diese empirische Korrelation beobachtet man für Einstein-Moden universell sowohl in amorphen Dielektrika als auch Kristallen und weiteren metallischen Gläsern [Liu96]. Die hiesigen Werte fügen sich sehr gut in die in [Liu96] gegebene Gesamtübersicht ein.

Die vorgenommene Beschreibung durch zwei Einstein-Moden ist zunächst rein phänomenologischer Natur, kann jedoch durch experimentelle Befunde untermauert werden: So konnten bereits mit Hilfe von Neutronenstreuexperimenten zwei breite Resonanzen in den Spektren für amorphes Silizium nachgewiesen werden, welche nicht auf rein phononische Anregungen zurückzuführen sind [Wis98]. Auch in einem $\text{La}_{0,9}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$ -Kristall, bei dem die Lanthan-Atome lose gebunden vom Wirtskristall umgeben sind, konnten dem Lanthan-Atom zwei diskrete Einstein-Moden

Parameter	Zr-BMG1	Zr-BMG2	Au-BMG
$T_{E,1}$	35 K	37 K	23 K
$T_{E,2}$	79 K	80 K	49 K
$n_{E,1}$	$1,22 \cdot 10^{-2}$	$1,30 \cdot 10^{-2}$	$1,15 \cdot 10^{-2}$
$n_{E,2}$	$1,34 \cdot 10^{-1}$	$1,32 \cdot 10^{-1}$	$1,85 \cdot 10^{-1}$
T_{\max}	13 K	13 K	9 K
$C_{\text{ph}}(T_{\max})/T_{\max}^3$	147 $\mu\text{J}/(\text{mol K}^4)$	145 $\mu\text{J}/(\text{mol K}^4)$	595 $\mu\text{J}/(\text{mol K}^4)$
$C_{\text{ph}}(T_{\max})/C_{\text{D}}(T_{\max})$	1,87	1,84	2,43
$(C_{\text{ph}} - C_{\text{D}})/T^3 \big _{T=T_{\max}}$	69 $\mu\text{J}/(\text{mol K}^4)$	67 $\mu\text{J}/(\text{mol K}^4)$	350 $\mu\text{J}/(\text{mol K}^4)$

Tabelle 4.3: Parameter zur Beschreibung der spezifischen Wärme bei mittleren Temperaturen mit Hilfe des Einstein-Modells. Neben den Einstein-Temperaturen $T_{E,i}$ und deren Stoffmengenanteil $n_{E,i}$ sind auch verschiedene Parameter am Maximum des Boson-Peaks angegeben.

zugeordnet werden [Kep98]. Diese Moden werden jeweils mit einer Vorzugsrichtung der Vibration des La-Atoms relativ zum umgebenden Gitter assoziiert – die Bewegungsachse kann in Richtung einer Schnittstelle zwischen Atomen oder zentrisch auf ein Nachbaratom gerichtet sein. Auch computergestützte Simulationsrechnungen zeigen zwei Maxima in der phononischen Zustandsdichte $D_{\text{ph}}(\omega)$ für ein Modell-Glas [Gri03, Bri16].

Eine weitere interessante Feststellung ist, dass sich die Amplituden $n_{E,1}$ und $n_{E,2}$ um etwa eine Größenordnung unterscheiden. Ein ähnliches Verhältnis beobachtet man auch in einer Vielzahl weiterer metallischer Gläser und auch kristalliner Proben mit Einstein-Oszillatoren [Che72, Kep98]. Über mögliche Ursachen hierfür finden sich in den zitierten Veröffentlichungen keine Hinweise. Eine mögliche Erklärung könnte in der unterschiedlich starken Kopplung der beiden Moden an nicht-lokalisierte Phononen und der damit einhergehenden Hybridisierung begründet sein [Shi08]. Weitere Untersuchungen hierzu, insbesondere computergestützte Simulationen, sind für eine Klärung dieser Fragestellung nötig, sodass die angeführte Erklärung lediglich als Vermutung interpretiert werden sollte.

Bei Temperaturen deutlich oberhalb von etwa 40 K (Zr-BMG) bzw. 30 K (Au-BMG) weichen die vorgenommenen Anpassung im Vergleich zu den Messwerten systematisch ab. Ursächlich hierfür ist, dass das Einstein-Modell von lokalisierten Moden ausgeht. Insbesondere bei höheren Temperaturen müssten jedoch auch Hybridzustände als Kopplung aus lokalisierten Moden und langreichweitigen Phononen eine entsprechende Berücksichtigung finden. Diese Kopplung limitiert letztlich die Gültigkeit des Einstein-Modells bei höheren Temperaturen. Insbesondere ist unklar, ob bei Temperaturen oberhalb von 40 K die Gitterschwingungen noch als phononische Anregungen beschrieben werden können, da deren freie Weglänge durch die Wechselwirkung mit

den lokalisierten Einstein-Moden um Größenordnungen reduziert wird, wie in Abschnitt 4.2.4 dargelegt wird. Des Weiteren ist es denkbar, dass die vorhandene Nahordnung in den Proben zwar zwei bevorzugte Einstein-Moden generiert, die amorphe Struktur des Glases jedoch auch zu einem gewissen „Ausschmieren“ der Anregungsenergie führt. Dies müsste durch eine Verteilungsfunktion für die Einstein-Moden berücksichtigt werden. Eine auf theoretische Berechnungen oder Simulationen hinreichend gestützte Verteilungsfunktion liegt aktuell nicht vor.

4.2.3 Thermische Leitfähigkeit im Bereich des Boson-Peaks

Für die beiden metallischen Gläser Zr-BMG1 und Au-BMG wurde die thermische Leitfähigkeit κ im Temperaturbereich zwischen 10 mK und Raumtemperatur gemessen [Rot13]. Der folgende Abschnitt soll dazu dienen, das Modell zweier Einstein-Moden auf Ergebnisse der thermischen Leitfähigkeit in konsistenter Weise zu übertragen und dieses Modell somit weiter zu motivieren.

Der phononische Anteil κ_{ph} der thermischen Leitfähigkeit ist nicht direkt messbar, kann jedoch durch Subtraktion des elektronischen Anteils κ_{el} , d.h. $\kappa_{\text{ph}} = \kappa - \kappa_{\text{el}}$, bestimmt werden. Der elektrische Anteil ist über das Wiedemann-Franz-Gesetz gemäß Gleichung (2.53) mit dem spezifischen elektrischen Widerstand ρ_{el} verknüpft, welcher für Raumtemperatur Tabelle 3.4 zu entnehmen ist. In guter Näherung lässt sich dieser Wert für metallische Gläser als temperaturunabhängige Konstante nähern [Zho06, Kuo06], sodass sich unter diesen Annahmen κ_{ph} berechnen lässt. Das Ergebnis einer solchen Auswertung ist in Abbildung 4.6 für die beiden metallischen Gläser Zr-BMG1 und Au-BMG im Bereich mittlerer Temperaturen dargestellt.

Unter der Annahme der Gültigkeit der mit den Gleichungen (2.56) und (2.58) beschriebenen Physik lassen sich diese Messungen wie folgt interpretieren: Bei tiefen Temperaturen knapp oberhalb der Sprungtemperatur dominiert zunächst die Wechselwirkung der Phononen mit Elektronen. Im Bereich oberhalb von etwa 10 K flacht der Anstieg merklich ab, für Au-BMG findet sich sogar ein lokales Maximum bei etwa 8 K mit anschließendem Plateau. Ähnliches ist auch von amorphen Dielektrika bekannt, wie aus Abbildung 2.8 hervorgeht. Berücksichtigt man neben der Streuung an Elektronen auch die Rayleigh-artige Streuung der Phononen an Punktdefekten, welche auf Grund ihrer starken Frequenzabhängigkeit proportional zu ω^4 bei höheren Temperaturen dominiert, so ergibt sich die in der Abbildung gepunktet dargestellte Kurve. Es ist evident, dass durch die Nicht-Berücksichtigung von Einstein-Moden die Messdaten nur unzureichend beschrieben werden können. Anders verhält es sich, wenn man – analog zum Vorgehen in [Rot13] – eine einzelne Einstein-Mode berücksichtigt und die sich ergebende thermische Leitfähigkeit κ_{ph} gemäß Gleichung (2.58) modelliert. Die Ergebnisse dieser Rechnung werden durch die gestrichelte Linie repräsentiert und beschreiben die Messungen sehr präzise. Insbesondere kann die Berücksichtigung einer Einstein-Mode im Falle des Au-BMGs

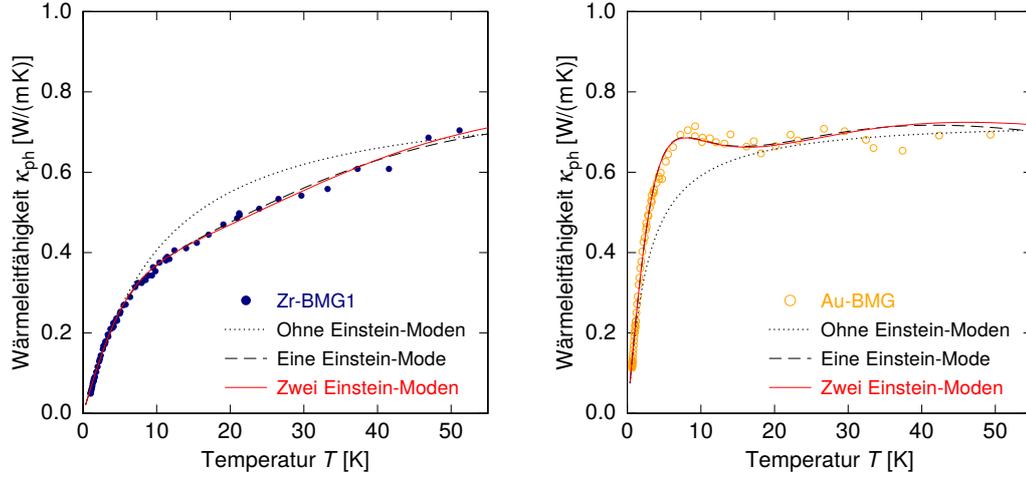


Abbildung 4.6: Der phononische Anteil der thermischen Leitfähigkeit κ_{ph} für das Zr-BMG1 (links) und das Au-BMG (rechts) zeigt im Bereich mittlerer Temperaturen einen Plateau-Bereich. Für das Au-BMG ist dieses Plateau besonders ausgeprägt erkennbar, Zr-BMG1 zeigt in diesem Bereich noch einen leichten Anstieg mit der Temperatur. Eine Anpassung im Rahmen des Einstein-Modells, welche eine bzw. zwei Einstein-Moden berücksichtigt, ist als gestrichelte bzw. durchgezogene Linie dargestellt. Des Weiteren ist jeweils eine Anpassung ohne Berücksichtigung von Einstein-Moden als gepunktete Linie dargestellt. Daten aus [Rot13].

das lokale Maximum modellieren. Die verwendeten Parameter sind in Tabelle 4.4 aufgelistet und entsprechen jenen aus [Rot13].

Des Weiteren zeigt Abbildung 4.6 die berechneten phononischen thermischen Leitfähigkeiten κ_{ph} im Rahmen eines Modells zweier Einstein-Moden, sodass

$$\kappa_{\text{ph}}(T) = \frac{\hbar^2}{2\pi^2 v_{\text{D}} k_{\text{B}} T^2} \int_0^{\Theta_{\text{D}}} \frac{\omega^4 e^{\hbar\omega/(k_{\text{B}}T)} d\omega}{(e^{\hbar\omega/(k_{\text{B}}T)} - 1)^2 \left(a\omega^4 + b\omega^2 + \sum_{i=1,2} c_i \frac{\omega^2 T^2}{(\omega - \omega_{\text{E},i})^2 + \Lambda \omega_{\text{E},i}^2 \omega^2} \right)} \quad (4.5)$$

gilt. Der Einfluss einer weiteren Einstein-Mode wird hierbei durch die Summation einer entsprechenden Relaxationsrate (vgl. Gleichung (2.56)) berücksichtigt. Die ermittelten Ergebnisse sind als rote durchgezogene Linie abgebildet. Die genutzten Parameter der Anpassung finden sich in Tabelle 4.4. Es zeigt sich, dass die Modelle mit einer bzw. zwei Einstein-Moden nahezu äquivalente Temperaturverläufe für κ_{ph} liefern. Um dies würdigen zu können, müssen zunächst die Randbedingungen erläutert werden. Es ist keineswegs so, dass durch die Berücksichtigung einer weiteren Einstein-Mode dem Modell neue Freiheitsgrade hinzugefügt wurden. Vielmehr wurden Parameter aus den Anpassungen an die Messungen der spezifischen Wärme übertragen und konstant gehalten. Neben den Einstein-Temperaturen $\Theta_{\text{E},i}$ wurde

	a [s ³]	b [s]	c ₁ [K ⁻² s ⁻³]	c ₂ [K ⁻² s ⁻³]	$\Theta_{E,1}$	$\Theta_{E,2}$	Λ
Anpassung: Eine Einstein-Mode							
Au-BMG	$2,2 \cdot 10^{-41}$	$9,2 \cdot 10^{-14}$	$1,9 \cdot 10^{34}$	-	42	-	2,5
Zr-BMG1	$8,0 \cdot 10^{-41}$	$2,0 \cdot 10^{-15}$	$3,5 \cdot 10^{34}$	-	51	-	4,2
Anpassung: Zwei Einstein-Moden							
Au-BMG	$2,2 \cdot 10^{-41}$	$9,2 \cdot 10^{-14}$	$9,2 \cdot 10^{32}$	$1,48 \cdot 10^{34}$	23	49	1,5
Zr-BMG1	$5,0 \cdot 10^{-42}$	$2,0 \cdot 10^{-15}$	$5,1 \cdot 10^{33}$	$5,54 \cdot 10^{34}$	35	79	2,5

Tabelle 4.4: Parameter zur Beschreibung des phononischen Anteils der thermischen Leitfähigkeit κ_{ph} im Einstein-Modell. Die Parameter für eine Anpassung mit Hilfe einer einzelnen Einstein-Mode sind [Rot13] entnommen, wobei ein Tippfehler im Zahlenwert des Parameters a sowie in der Einheit für c_1 korrigiert wurde. Im Modell zweier Einstein-Moden wurden die Parameter c_2 und $\Theta_{E,i}$ gemäß den Anpassungen an die Daten der spezifischen Wärme fixiert. Details hierzu sind im Text erläutert.

auch das Verhältnis $n_{E,1}/n_{E,2}$ festgehalten. Dahinter verbirgt sich die Annahme, dass der Streuquerschnitt der Phononen für beide Einstein-Moden gleich groß ist und somit einzig die Anzahl der vorhandenen Einstein-Moden relevant ist. Die Einstein-Frequenz $\omega_{E,i}$ ist wie üblich mit der Einstein-Temperatur gemäß $\hbar\omega_{E,i} = k_B\Theta_{E,i}$ verknüpft. Während im ursprünglichen Modell einer Einstein-Mode fünf freie Parameter für die Anpassung zur Verfügung standen (a , b , c , Θ_E sowie Λ), konnte im Modell zweier Einstein-Moden diese Zahl auf vier reduziert werden (a , b , c_1 und Λ). Wie erwähnt wurden sowohl die Einstein-Temperaturen als auch $c_2 = c_1 n_{E,2}/n_{E,1}$ nicht angepasst.

Somit lässt sich zusammenfassend festhalten, dass der Modellierung sowohl der spezifischen Wärme als auch der thermischen Leitfähigkeit ein gemeinsames Modell zu Grunde gelegt werden kann: Die Messungen können adäquat im Modell zweier Einstein-Moden beschrieben werden. Deren Existenz kann durch die clusterartige Grundstruktur im amorphen Material und die daraus resultierenden Fluktuationen der Materialdichte auf kurz- und mittelreichweitiger Skala motiviert werden. Es zeigt sich weiterhin, dass die Leitfähigkeit κ_{ph} die Anzahl der Einstein-Moden nicht diskriminieren kann: In beiden Modellen werden bei entsprechender Wahl der Parameter nahezu identische Temperaturverläufe für κ_{ph} vorhergesagt, welche die Daten sehr gut beschreiben.

Mit [Zho06, Tia09] finden sich in der Literatur zwei weitere Beispiele für die kombinierte Analyse von Messungen der spezifischen Wärme und thermischen Leitfähigkeit an metallischen Gläsern. In diesen Arbeiten wurde der Analyse jedoch eine einzelne Einstein-Mode zu Grunde gelegt und folgerichtig können die Messungen nicht in ähnlich überzeugender und konsistenter Weise wie in der vorliegenden Arbeit modelliert werden. Insbesondere wird nicht auf den Umstand eingegangen, dass die Modellierung der thermischen Leitfähigkeit insensitive auf die Anzahl der Einstein-Moden

ist. Es sei des Weiteren noch einmal darauf hingewiesen, dass die Modellierung der spezifischen Wärme durch zwei Einstein-Moden auch Messungen an weiteren metallischen Gläsern adäquat beschreibt [Hou15a, Hou15b]. Neueste Untersuchungen an Zr-basierten metallischen Gläsern motivieren gar die Verwendung von bis zu fünf Einstein-Moden, wobei deren Energie-Eigenwerte $k_B \Theta_i$ mit dem Abstand r_i zum i -ten Nachbar korreliert werden können [Ahm17]. Weitere experimentelle und theoretische Anstrengungen auf diesem Gebiet sind daher nötig, um die Natur des Boson-Peaks detaillierter zu ergründen.

4.2.4 Phononische freie Weglänge

Aus den Messungen der thermischen Leitfähigkeit sowie der spezifischen Wärme lässt sich mit der mittleren freien Weglänge l_{ph} eines Phonons eine weitere interessante Größe extrahieren. Analog zur kinetischen Gastheorie ergibt sich in der dominanten Phononennäherung durch Umformen von Gleichung (2.14) der Ausdruck

$$l_{\text{ph}}(T) = \frac{3 m_{\text{mol}} \kappa_{\text{ph}}(T)}{v_{\text{D}} \rho C_{\text{ph}}(T)} . \quad (4.6)$$

Da die Messwerte für C_{ph} und κ_{ph} bei unterschiedlichen Temperaturpunkten vorliegen, wurde der Verlauf der spezifischen Wärme interpoliert und für Temperaturwerte, bei denen Messwerte für κ_{ph} vorliegen, ausgewertet. Die so ermittelten Werte für die mittlere freie Weglänge l_{ph} sind in Abbildung 4.6 für die beiden Gläser Zr-BMG1 (blau) und Au-BMG (orange) dargestellt. Des Weiteren sind Ergebnisse für das metallische Glas $\text{Ni}_{59,5}\text{Nb}_{33,6}\text{Sn}_{6,9}$ (Ni-BMG) dargestellt, welche auf die selbe Weise gewonnen wurden [Zho06].

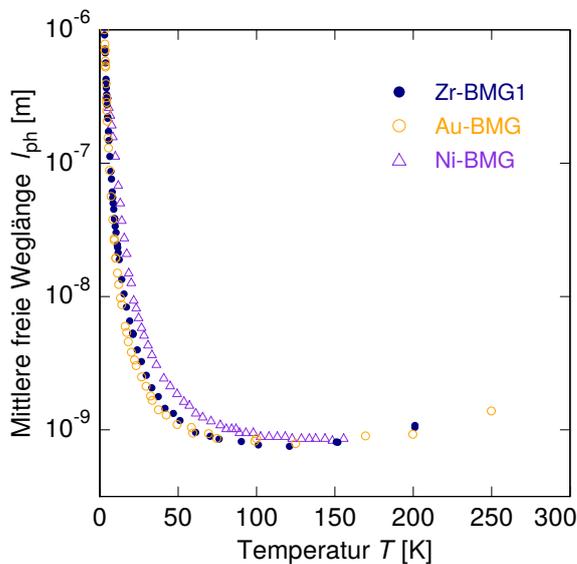


Abbildung 4.7: Phononische mittlere freie Weglänge l_{ph} für die beiden untersuchten Proben Zr-BMG1 (blau) und Au-BMG (orange) im normalleitenden Temperaturregime. Weiterhin sind veröffentlichte Messungen an dem metallischen Glas $\text{Ni}_{59,5}\text{Nb}_{33,6}\text{Sn}_{6,9}$ (Ni-BMG) aus [Zho06] in lila dargestellt.

Von tiefen Temperaturen kommend reduziert sich die freie Weglänge zunächst um mehrere Größenordnungen, bis sie ab etwa 70 K verflacht und einen nahezu konstanten Plateauwert von etwa 1 nm annimmt. Ähnliche Verläufe sind auch für dielektrische Gläser ermittelt worden [Orb93]. Das Einsetzen einer starken Dämpfung der phononischen freien Weglänge ist anscheinend mit der Anregbarkeit weicher Moden korreliert. Die relevante Energieskala vergleicht sich mit den ermittelten Einstein-Temperaturen. Empirisch beobachtet man weiterhin, dass die Dämpfung zunächst für das Au-BMG einsetzt und für Zr-BMG1 bzw. Ni-BMG bei etwas höheren Temperaturen einsetzt - diese Reihenfolge ergibt sich auch bei einer Sortierung der drei Materialien nach dem Auftreten des Maximums des Boson-Peaks T_{\max} bzw. den Einstein-Temperaturen $\Theta_{E,i}$ [Zho06]. Dies bestätigt, dass die Einstein-Moden in allen drei untersuchten Gläsern als hocheffiziente Streuzentren dienen.

Im Bereich oberhalb von 70 K nimmt die mittlere freie Weglänge einen temperaturunabhängigen Wert von etwa 1 nm an. Dies entspricht der Größenordnung, in der eine mittelreichweitige Ordnung (MRO) in den Materialien (siehe auch Abbildung 2.3) beobachtet werden kann. Offenbar fungieren die lokalen Cluster, die ursächlich für die MRO sind, bei höheren Temperaturen als äußerst effiziente Streuzentren: Durch diese Rayleigh-artige Streuung, welche bereits in Abschnitt 4.2.3 bei der Interpretation von Messungen der thermischen Leitfähigkeit angesprochen wurde, reduziert sich die freie Weglänge bei höheren Temperaturen auf etwa 1 nm. In diesem Limes können sich gemäß dem Ioffe-Regel-Kriterium Phononen mit einer Wellenlänge $\lambda \lesssim 2\pi l_{\text{ph}}$ nicht ausbreiten [Iof60]. Vielmehr führen Interferenz-Effekte zu einer Lokalisierung der Phononen mit höheren Energien, sodass sich eine sogenannte *Mobilitätskante* ausbildet [Ell92]. Für Temperaturen oberhalb der Einstein-Temperaturen $\Theta_{E,2}$ sind langreichweitige phononische Anregungen¹ offenbar gänzlich unterdrückt, sodass sich die thermische Leitfähigkeit in diesem Regime nicht mehr mittels thermischer Phononen modellieren lässt. Vielmehr kann die beobachtete lineare Temperaturabhängigkeit der thermischen Leitfähigkeit κ_{ph} durch einen diffusen *Hopping*-Prozess stark lokalisierter Moden beschrieben werden [Orb93, Kuo06, Rot13].

4.3 Analyse und Interpretation unterhalb der Sprungtemperatur T_C

In diesem Abschnitt werden die Proben im Hinblick auf ihre Eigenschaften in der supraleitenden Phase charakterisiert. Maßgeblich für den Vergleich sind die Vorhersagen der BCS-Theorie, welche in Abschnitt 2.2.3 detailliert eingeführt wurden. Des Weiteren wird ein Vergleich mit weiteren BCS-artigen Supraleitern vorgenommen.

¹Hiermit sind Phononen gemeint, welche eine definierte Dispersionsrelation besitzen und durch den Festkörper propagieren können.

4.3.1 Sprungtemperatur

Die kritische Temperatur T_C eines Materials lässt sich aus Messungen der spezifischen Wärme im Rahmen der Relaxationsmethode extrahieren. Exemplarisch ist hierfür in Abbildung 4.8 der Temperaturverlauf während der Applikation eines Heizpulses für eine Probe aus Zr-BMG1 dargestellt. Bei einer Temperatur $T = T_{\text{Bad}} + \Delta T \approx 1090 \text{ mK}$ ist bei konstanter Heizleistung ein *Knick* im zeitlichen Temperaturverlauf sowohl in der Heizphase als auch während der anschließenden Relaxation zu erkennen und durch Pfeile in der Abbildung entsprechend hervorgehoben. Diese abrupte Änderung der Temperaturanstiegsrate während der Erwärmung der Probe wird durch den Übertritt aus der supraleitenden in die normalleitenden Phase hervorgerufen. Oberhalb der Sprungtemperatur T_C verringert sich gemäß der BCS-Theorie die elektronische spezifische Wärme sprunghaft. Dies führt bei gleichbleibender Heizleistung zu einem steileren Verlauf des Temperaturanstiegs. Umgekehrt gelten diese Argumente äquivalent in der Relaxationsphase beim Übertritt in die supraleitende Phase.

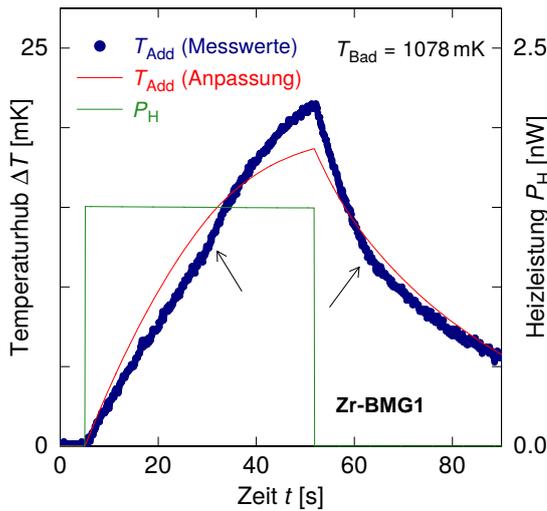


Abbildung 4.8: Temperaturverlauf bei Applikation eines Heizpulses für eine Probe aus Zr-BMG1. Das Durchlaufen des supraleitenden Phasenübergangs bei T_C ist durch einen *Knick* in der Steigung des Temperaturverlaufs sowohl in der Heiz- als auch der Relaxationsphase ersicht-lich.

Für Zr-BMG1 stimmt die Sprungtemperatur $T_C = 1090 \text{ mK}$ sehr gut mit einer unabhängigen Bestimmung der kritischen Temperatur $T_C^x = 1085 \text{ mK}$ aus Messungen der magnetischen Suszeptibilität überein (vgl. Tabelle 3.4). Ein analoges Vorgehen bei der Auswertung von Pulsen für die weiteren untersuchten Proben ergibt $T_C = 899 \text{ mK}$ für Zr-BMG2 und $T_C = 663 \text{ mK}$ für Au-BMG. Auch hier ist die Übereinstimmung mit $T_C^x = 900 \text{ mK}$ (Zr-BMG2) bzw. $T_C^x = 663 \text{ mK}$ (Au-BMG) hervorragend. Die Werte sind in Tabelle 4.5 zusammengefasst. Für Zr-BMG2 liegen Messungen der Schallgeschwindigkeitsänderung Δv vor, welche ebenfalls bei einer kritischen Temperatur von $T_C^{\Delta v} = 900 \text{ mK}$ eine Anomalie aufweisen [Hem15]. Für Zr-BMG1 und Au-BMG ergibt sich im Rahmen von Messungen der thermischen Leitfähigkeit ein Wert von $T_C^\kappa = 990 \text{ mK}$ (Zr-BMG1) bzw. $T_C^\kappa = 620 \text{ mK}$

(Au-BMG) [Rot13]. Die deutliche Diskrepanz von 9% (Zr-BMG1) bzw. 7% (Au-BMG) ist mit hoher Wahrscheinlichkeit auf Abweichungen in der Temperaturkalibration zurückzuführen - Messungen der thermischen Leitfähigkeit wurden in einem anderen Kryostaten durchgeführt. In [Rot13] wird des Weiteren die Möglichkeit der Oberflächensupraleitung als Ursache für die unterschiedlichen Werte von T_C^k und T_C^x diskutiert. In diesem Fall wäre nur eine dünne Schicht an der Probenoberfläche supraleitend, während das Probeninnere erst bei etwas tieferen Temperaturen den Phasenübergang durchläuft [Gin64]. Entsprechende Beobachtungen in verschiedenen Metallen sind in der Literatur beschrieben [Hop74, McE67]. Die sehr gute Übereinstimmung von T_C^x als oberflächensensitive Messgröße mit T_C ermittelt an Hand von Messungen der spezifischen Wärme (Volumen-sensitiv) schließt ein solches Szenario für die hiesigen Proben jedoch aus.

4.3.2 Spezifische Wärme in der supraleitenden Phase

Unterhalb der Sprungtemperatur T_C weisen die untersuchten Proben einen näherungsweise exponentiellen Verlauf der spezifischen Wärme auf. Um dies näher zu beleuchten ist in Abbildung 4.9 der Verlauf der reduzierten spezifischen Wärme $C_{el}/(\gamma_{el} T_C)$ gegen die inverse Temperatur T_C/T in halblogarithmischer Darstellung aufgetragen. Es wurde dabei angenommen, dass der phononische Beitrag der spezifischen Wärme unterhalb von T_C durch einen kubischen Term gemäß dem Debye-Modell beschreibbar ist und entsprechend subtrahiert. Die verwendeten Debye-Temperaturen sind in Tabelle 4.1 aufgeführt. Weiterhin wurde ein linearer Beitrag $\gamma_{STM} T$, welcher sich aus dem Standardtunnelmodell ergibt, subtrahiert. Dies geschieht im Vorgriff auf Abschnitt 4.4. Aus Abbildung 4.9 ergibt sich in der gewählten Darstellung ein universelles Verhalten für die drei untersuchten Gläser, wie es im Rahmen der BCS-Theorie vorhergesagt wird: Zunächst ist ein deutlicher Sprung ΔC_{BCS} in der spezifischen Wärme für $T_C/T = 1$ von $C_{el,n}/(\gamma_{el} T_C) = 1$ auf $C_{el,s}/(\gamma_{el} T_C) \approx 2,43$ erkennbar, wie es im Rahmen der BCS-Theorie vorhergesagt wird. Dieser Sprung ist, soweit dies aus dem zeitlichen Verlauf der aufgezeichneten Pulse hervorgeht, diskret. Die Breite des Sprungs, welche aus dem Temperaturverlauf der spezifischen Wärme scheinbar hervorgeht, ist messtechnisch bedingt: Durch den endlichen Temperaturhub ΔT ergibt sich im Rahmen der durchgeführten Anpassungen im Bereich des Phasenübergangs eine gemittelte spezifische Wärme. Der angepasste Temperaturverlauf, welcher in Abbildung 4.8 in rot dargestellt ist, mittelt den zeitlichen Temperaturverlauf sowohl im supraleitenden als auch normalleitenden Regime, sodass sich eine über die beiden Phasen gemittelte spezifische Wärme ergibt.

Eine Analyse der Messdaten im Bereich um T_C ergibt Sprunghöhen $\Delta C_{BCS}/(\gamma_{el} T_C)$ von 1,49 (Zr-BMG1), 1,36 (Zr-BMG2) und 1,35 (Au-BMG). Die Abweichung zur BCS-Theorie beträgt weniger als 6%. Typische experimentell ermittelte Werte für einfache Metalle liegen im Bereich zwischen 1,3 und 2 [Ens00b]. Für amorphes

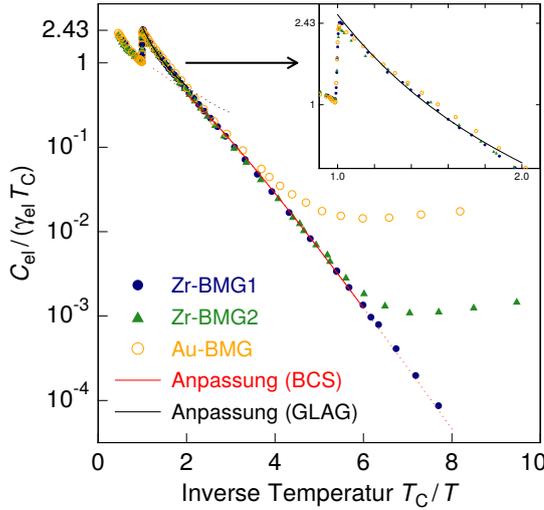


Abbildung 4.9: Reduzierte spezifische Wärme $C_{el}/(\gamma_{el} T_C)$ aufgetragen gegen die reduzierte inverse Temperatur T_C/T für die drei untersuchten Gläser Zr-BMG1 (blau), Zr-BMG2 (grün) und Au-BMG (orange). Im supraleitenden Regime ($T_C/T > 1$) sind Anpassungen gemäß der BCS-Theorie (rot) und GLAG-Theorie (schwarz) dargestellt. Die Unterabbildung stellt die selben Ergebnisse im Bereich $0.9 < T_C/T < 2.1$ dar.

Zr₇₀Pd₃₀ wurde ein Wert von 1,61 ermittelt [Gra77]. Die absoluten Sprunghöhen $\Delta C_{BCS}(T_C)$ sind gemeinsam mit weiteren Parametern in Tabelle 4.5 aufgeführt.

Im folgenden soll der Verlauf der spezifischen Wärme für $T_C/T > 1$ erörtert werden. Alle untersuchten Gläser weisen in der halb-logarithmischen Darstellung zunächst einen annähernd linearen Abfall in $C_{el}/(\gamma_{el} T_C)$ auf, welcher auf ein exponentielles Abfallen der spezifischen Wärme schließen lässt. Tatsächlich lassen sich im Bereich um $T_C/T \gtrsim 1$ minimale Abweichungen von diesem Verlauf feststellen. Diese können auf die temperaturabhängige Änderung der Energielücke zurückgeführt werden, welche in Abbildung 2.9 dargestellt ist. Gemeinsam mit der höheren thermischen Energie, die zur Verfügung steht, können in diesem Regime viele Quasiteilchen angeregt werden. Eine Anpassung im Rahmen der vorgestellten GLAG-Theorie gemäß Gleichung (2.24) mit $a = 0,53$ und $b = 2,13$ ergibt eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten in diesem Temperaturregime. Die Anpassung ist in Abbildung 4.9 durch eine schwarze Linie dargestellt.

Parameter	Zr-BMG1	Zr-BMG2	Au-BMG	BCS-Theorie
T_C [mK]	1090	899	663	-
ΔC_{BCS} [mJ/(mol K)]	6,50	4,51	0,72	-
$\Delta C_{BCS}/(\gamma_{el} T_C)$	1,49	1,36	1,36	1,43
$\Delta_{s,0}/(k_B T_C)$	1,857	1,857	1,857	1,764

Tabelle 4.5: Aus den Messungen der spezifische Wärme ergeben sich die in der Tabelle aufgeführten Werte für die Sprungtemperatur T_C und die Sprunghöhe ΔC_{BCS} beim durchlaufen des supraleitenden Phasenübergangs. Für die Größen $\Delta C_{BCS}/(\gamma_{el} T_C)$ und $\Delta_{s,0}/(k_B T_C)$ ermöglicht die vorgenommene Bestimmung der spezifischen Wärme im supraleitenden Regime einen Vergleich mit Vorhersagen im Rahmen der BCS-Theorie.

Für $T_C/T > 2$ lässt sich der Temperaturverlauf der elektronischen spezifischen Wärme im Rahmen der BCS-Theorie gemäß Gleichung (2.18) beschreiben. Die entsprechende Kurve ist in Abbildung 4.9 in rot dargestellt und beschreibt die Messdaten im exponentiellen Bereich adäquat. Aus dieser Anpassung lässt sich die Energielücke $\Delta_{s,0} = 1,857 k_B T_C$ bestimmen. Auch dieser Wert stimmt gut mit Vorhersagen der BCS-Theorie ($1,764 k_B T_C$) überein.

Häufig finden sich in der Literatur, abweichend von der hier genutzten Gleichung (2.18), Anpassungen gemäß der vereinfachten Form

$$\frac{C_{\text{el},s}}{(\gamma_{\text{el}} T_C)} = a \exp(-b T_C/T) \quad , \quad (4.7)$$

welche der Veröffentlichung von Bardeen *et al.* zu entnehmen ist [Bar57b]. Eine Anpassung gemäß dieser Funktion ergibt für die hier untersuchten Materialien $a = 8,641$ (Zr-BMG1), $8,54$ (Zr-BMG2) bzw. $9,417$ (Au-BMG) und $b = 1,45$. Diese Werte sollen an dieser Stelle aus Gründen der Vergleichbarkeit nicht unerwähnt bleiben. Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass aus dieser Anpassung im Allgemeinen ein Wert für b ermittelt wird, der mit einem niedrigeren Verhältnis $\Delta_{s,0}/(k_B T_C)$ assoziiert wird. Aus diesem Grund wurde die hiesige Auswertung mit Hilfe von Gleichung (2.18) durchgeführt. Diese führt zwar zu Abweichungen im Bereich $T_C/T < 2$ von experimentellen Daten, ergibt aber adäquate Zahlenwerte für $\Delta_{s,0}/(k_B T_C)$.

Alle drei untersuchten Gläser zeigen im Bereich unterhalb von etwa 200 mK ein Abweichen vom exponentiellen Verlauf der spezifischen Wärme. In der gewählten Darstellung wird dies auf Grund der unterschiedlichen Sprungtemperaturen für Au-BMG besonders früh deutlich, während Zr-BMG1 bis hin zu $T_C/T \approx 6$ mit der Vorhersage des BCS-Modells im Einklang steht. Ursächlich für diese Abweichung ist ein zusätzlicher, bisher nicht berücksichtigter Beitrag zur spezifischen Wärme in Form einer Schottky-Anomalie, welcher im folgenden Abschnitt 4.4 näher behandelt wird.

Es lässt sich zusammenfassend sagen, dass die gemessene spezifische Wärme der untersuchten Gläser hervorragend mit Vorhersagen der BCS-Theorie übereinstimmen. Sowohl der Sprung in der spezifischen Wärme für $T = T_C$ als auch der folgende exponentielle Abfall können im Einklang mit dem Modell adäquat beschrieben werden. Der extrahierte Wert $\Delta_{s,0} = 1,857 k_B T_C$ entspricht dabei dem eines sogenannten *schwach-koppelnden* Supraleiters. Im Einklang mit der amorphen Struktur darf somit in allen untersuchten Proben von Cooper-Paaren mit einer s-Wellensymmetrie ausgegangen werden, welche durch eine schwache phononische Kopplung wechselwirken. Eine schwache Kopplung wurde auf Grundlage von magnetfeldabhängigen Messungen auch in weiteren Zr-basierten Gläsern nachgewiesen [Li05].

4.4 Spezifische Wärme im Tunnelsystem-dominierten Temperaturregime

Wie schon zu Beginn des Kapitels beschrieben reduziert sich der Beitrag von BCS-artigen Quasiteilchen unterhalb von T_C signifikant, sodass ab etwa 150 mK der Beitrag der Tunnelsysteme die spezifische Wärme dominiert. Obgleich gemäß dem Standardtunnelmodell ein linearer Beitrag in der spezifischen Wärme erwartbar ist, beobachtet man in den untersuchten Proben bei tiefen Temperaturen einen etwa konstanten bzw. mit fallender Temperatur ansteigenden Verlauf der spezifische Wärme. Dies lässt sich mit der Existenz einer Schottky-Anomalie erklären, welche im hiesigen Kapitel gemeinsam mit Vorhersagen des Standardtunnelmodells für die spezifische Wärme diskutiert werden soll. Mit Blick auf den Beitrag der Tunnelsysteme wird in Abschnitt 4.4.1 auch die Zeitabhängigkeit der gemessenen spezifischen Wärme betrachtet, für die das Standardtunnelmodell einen logarithmischen Anstieg vorher-sagt.

Dieser Absatz soll dem Leser zunächst einen Überblick verschaffen. Anschließend folgt eine detaillierte Diskussion der einzelnen Aspekte. Der Verlauf der spezifischen Wärme unterhalb von 300 mK ist in Abbildung 4.10 für die drei untersuchten Gläser dargestellt. Von hohen Temperaturen kommend fällt die spezifische Wärme zunächst steil ab, was dem Aussterben von Quasiteilchen geschuldet ist. Die entsprechende Anpassung gemäß Gleichung (2.18) wurde im vorherigen Abschnitt diskutiert und ist jeweils als strich-punktierte Linie dargestellt. Der weitere Temperaturverlauf verflacht ab etwa 150 mK, was durch den linearen Beitrag der Tunnelsysteme erklärbar ist. Der entsprechende Beitrag $C_{\text{STM}}(T) = \gamma_{\text{STM}} T$ ist durch die gestrichelte Linie dargestellt. Für Zr-BMG2 und Au-BMG sind diese Beiträge zur Beschreibung der beobachteten Messwerte nicht ausreichend. Vielmehr beobachtet man einen nahezu konstanten Verlauf (Zr-BMG2) bzw. sogar einen Anstieg in der spezifischen Wärme (Au-BMG) unterhalb von etwa 100 mK. Die Messungen können durch eine Schottky-Anomalie plausibel erklärt werden, deren Beitrag als gepunktete Linie in Abbildung 4.10 dargestellt ist. Eine Summation aller genannten Beiträge sowie die Berücksichtigung eines (vernachlässigbar kleinen) kubischen Terms $C_{\text{ph}} \propto (T/\Theta_D)^3$ durch phononische Beiträge ergibt den als durchgezogene schwarze Linie gekennzeichneten Verlauf. Dieser beschreibt die Messwerte hervorragend. In den folgenden Abschnitten werden relevante Aspekte näher erläutert und insbesondere die Existenz einer zusätzlichen Schottky-Anomalie motiviert.

Zunächst soll an dieser Stelle jedoch noch auf den Umstand eingegangen werden, dass die Messkurven für die drei untersuchten Proben bei unterschiedlichen Temperaturen enden. Ursächlich hierfür ist die sehr kleine zu messende Wärmekapazität \mathcal{C} der Proben im Vergleich zur Addenda. So beträgt das Verhältnis $\mathcal{C}(T)/\mathcal{C}_{\text{Add}}(T)$ bei $T = 100$ mK für Zr-BMG1 nur 0,7 – ein ähnlich niedriger Wert ergibt sich auch für

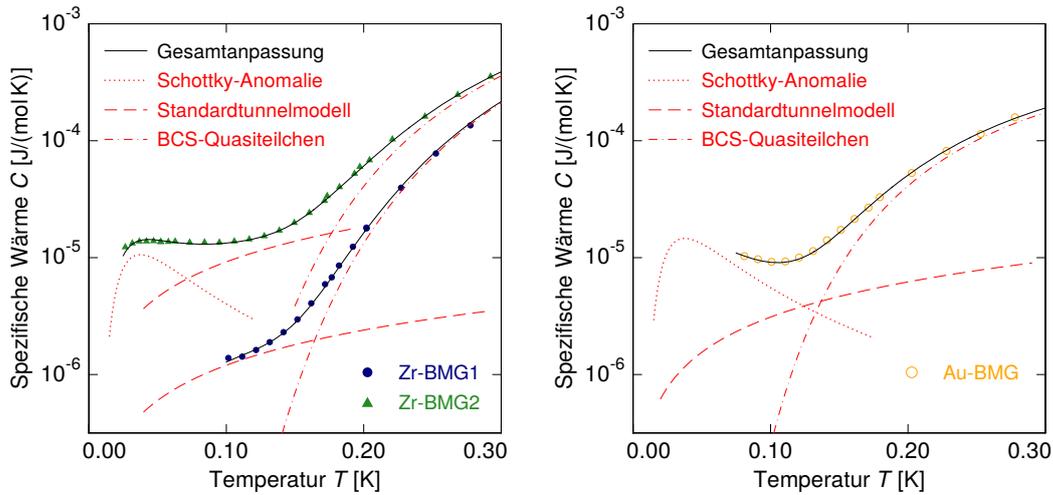


Abbildung 4.10: Spezifische Wärme der beiden Zr-BMGs (links) bzw. des Au-BMGs (rechts) bei Temperaturen unterhalb von 300 mK: Neben dem Beitrag von Quasiteilchen (strich-punktierte Linie) sind auch Beiträge gemäß des Standardtunnelmodells (gestrichelte Linie) sowie eine zusätzliche Schottky-Anomalie (gepunktete Linie) dargestellt. Die durchgezogene schwarze Linie entspricht der Summation aller genannten Beiträge inklusive eines (vernachlässigbar kleinen) phononischen Beitrags.

Au-BMG (1,0). Dahingegen weist Zr-BMG2 ein Verhältnis von 7,0 auf. Die Werte ergeben sich als Kombination aus der tatsächlichen spezifischen Wärme des Materials sowie den Gewichten der verwendeten Proben, welche im Anhang A.3 dokumentiert sind. Aus diesem Grund könnten die Ergebnisse für Zr-BMG1 und Au-BMG mit einem relativ großen systematischen Fehler behaftet sein, der auf bis zu 20% bei tiefsten Temperaturen abgeschätzt wird. Abweichungen in der Addenda oder der Wärmekapazität des Vakuumsfettes tragen in diesem Temperaturbereich signifikant zur Unsicherheit bei. Diese Limitierung ist ein generelles Problem für Messungen einer kleinen spezifischen Wärme bei tiefen Temperaturen, welche im Rahmen dieser Arbeit mit der Entwicklung eines neuartigen Aufbaus zur Messung der spezifischen Wärme gelöst werden soll. Messungen an den untersuchten Proben mit diesem Aufbau, der in Kapitel 5 vorgestellt wird, stehen derzeit noch aus, sollen aber in naher Zukunft zur Verifikation der hier vorgestellten Ergebnisse durchgeführt werden.

4.4.1 Tunnelsysteme

Der Beitrag der Tunnelsysteme zur spezifischen Wärme variiert innerhalb der untersuchten Materialien um etwa eine Größenordnung. Für Zr-BMG1 ergibt sich aus den in Abbildung 4.10 dargestellten Anpassungen ein Wert von $\gamma_{\text{STM}} = 12 \mu\text{J}/(\text{mol K}^2)$, die Werte für Au-BMG ($31 \mu\text{J}/(\text{mol K}^2)$) und Zr-BMG2 ($92 \mu\text{J}/(\text{mol K}^2)$) liegend einen Faktor 2,5 bzw. 7,6 darüber. Folglich ergibt sich gemäß Gleichung (2.52) eine höhere Tunnelsystemdichte $D_0 = 6\gamma_{\text{STM}}/(\pi^2 k_{\text{B}}^2)$. Die Tunnelsystemdichte kann in metallischen Gläsern durch diverse Faktoren beeinflusst werden. Ein großer Einfluss

geht beispielsweise von der Abkühlrate bei der Glasproduktion aus. Genaue Werte für die Kühlraten der untersuchten Gläser, welche aus unterschiedlichen Bezugsquellen stammen, liegen nicht vor. Des Weiteren beeinflusst auch die Komposition des Glases bzw. kleinere Änderungen der selbigen die Struktur des Glases maßgeblich [Vog92, Ino95a, Ino00]. Im direkten Vergleich der beiden Zr-basierten Gläser fällt insbesondere die Beimischung von Titan in Zr-BMG1 auf. Es ist bekannt, dass Ti-Zr-Systeme zur Bildung einer kristallinen kubisch raumzentrierten Mikrophase neigen, was die Glasbildungsfähigkeit und somit den Grad der Verglasung beeinflussen kann [Hay00, Hof08].

Die Tunnelsystemdichte der in dieser Arbeit untersuchten Gläser ist in Tabelle 4.6 aufgelistet. Ein Vergleich mit Werten für amorphes $Zr_{70}Pd_{30}$ und $Zr_{70}Cu_{30}$, welche ebenfalls gelistet sind, zeigt, dass die beobachtete Tunnelsystemdichte einen typischen Wert annimmt. Des Weiteren führt die Tabelle Werte für Suprasil I sowie PMMA als typische Vertreter dielektrischer Gläser auf. Auch hier zeigt sich, dass die Tunnelsystemdichte unabhängig von der Materialklasse in der selben Größenordnung liegt.

Material	γ_{STM} [$\mu J / (mol K^2)$]	D_0 [$J^{-1} mol^{-1}$]	Quelle
Zr-BMG1	12	$3,83 \cdot 10^{40}$	
Zr-BMG2	92	$2,94 \cdot 10^{41}$	
Au-BMG	31	$9,90 \cdot 10^{40}$	
a- $Zr_{70}Cu_{30}$	61	$1,95 \cdot 10^{41}$	[Sch81a]
a- $Zr_{70}Pd_{30}$	102	$3,24 \cdot 10^{41}$	[Gra77]
Suprasil I (a- SiO_2)	28,7	$9,16 \cdot 10^{40}$	[Str99]
PMMA (a- $C_5H_8O_2$)	20,0	$6,39 \cdot 10^{40}$	[Nit95]

Tabelle 4.6: Linearer Beitrag γ_{STM} und Tunnelsystemdichte D_0 für die drei im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Gläser sowie weiterer ausgewählter Modellgläser. Aus Gründen der Vergleichbarkeit ist D_0 jeweils auf die atomare Molmasse bezogen.

Zeitabhängige spezifische Wärme

Neben dem linearen Beitrag in der Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme zeigt sich der Einfluss der Tunnelsysteme auch in der zeitabhängigen spezifischen Wärme. Die Grundlagen hierfür wurden in Abschnitt 2.2.4 diskutiert. Der im Rahmen dieser Arbeit genutzte Aufbau ist nicht für die Messung der zeitabhängigen spezifischen Wärme optimiert, sodass eine Messung nur in einem relativ schmalen Zeitfenster möglich ist. Hierfür variiert man die relative Pulslänge t_P/τ_1 zwischen 50 – 400% bei konstanter Temperatur, was mit einer entsprechenden Änderung der Beobachtungszeit t_{exp} gleichzusetzen ist. Aus der Steigung der ermittelten Messwerte $C(T, t)$ lässt sich die zeitabhängige Komponente der spezifischen Wärme extrahieren.

Dieses Verfahren wurde bereits an anderer Stelle (vgl. Abbildung 3.19) am Beispiel von Silber dargestellt. Wiederholt man dieses Vorgehen für verschiedene Temperaturen, ergibt sich der in Abbildung 4.11 dargestellte Verlauf, der den aus der Steigung extrahierten Wert $C(2\tau_1)/C(\tau_1) - 1$ für verschiedene Temperaturen abbildet.

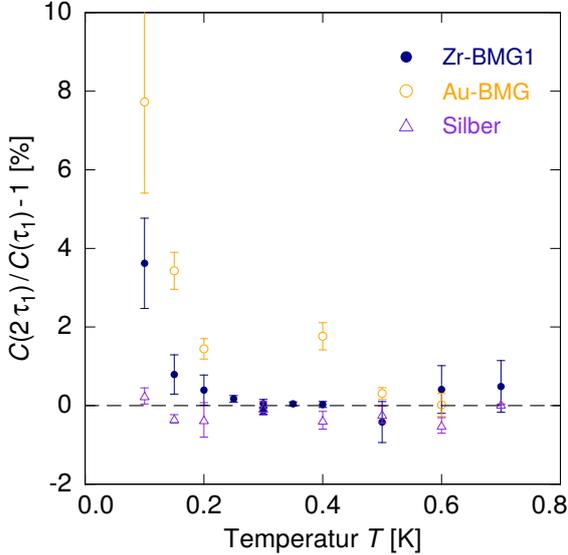


Abbildung 4.11: Relative Änderung in der spezifische Wärme $C(2\tau_1)/C(\tau_1) - 1$ bei verschiedenen Temperaturen. Neben Daten für die beiden metallischen Gläser Zr-BMG1 (blaue Punkte) und Au-BMG (orangefarbene offene Kreise) sind auch Referenzwerte für eine kristalline Silberprobe (lila Dreiecke) dargestellt. Der Einfluss von Tunnelsystemen und deren zeitabhängige Komponente macht sich bei tiefen Temperaturen bemerkbar.

Es ist ersichtlich, dass die Silberprobe, welche als annähernd tunnelsystemfreie Referenz zu betrachten ist, einen leicht negativen Gradienten aufweist, dessen Ursache bereits in Abschnitt 3.2.2 diskutiert wurde. Oberhalb von etwa 200 mK ergibt sich ein ähnliches Bild für Zr-BMG1 und Au-BMG. In diesem Temperaturregime ist – wie aus Abbildung 4.10 ersichtlich – der Beitrag der Tunnelsysteme vernachlässigbar klein und somit wird im Einklang mit den beobachteten Resultaten eine zeitunabhängige spezifische Wärme erwartet. Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass die übrigen Beiträge zur spezifischen Wärme auf der beobachteten Zeitskala in der Größenordnung von $t_{\text{exp}} \approx 10$ s keine zeitabhängige Komponente in der spezifischen Wärme erwarten lassen. Unterhalb von 200 mK tragen Tunnelsysteme relativ betrachtet mehr und mehr zur gesamten spezifischen Wärme bei, sodass sich deren zeitabhängige Komponente in den beobachteten Werten manifestiert. Bei 100 mK liegt der Einfluss im Bereich von 5%. Aus den in Abbildung 2.18 dargestellten Modellrechnungen der zeitabhängigen spezifischen Wärme von Tunnelsystemen ergeben sich Werte im Bereich von 4% für den Anstieg der spezifischen Wärme C_{STM} bei einer Verdoppelung der Beobachtungszeit von 10 s auf 20 s. Der Temperaturverlauf der zeitabhängigen Komponente der spezifischen Wärme steht somit im mit dem Messaufbau zugänglichen Messbereich in qualitativen und quantitativem Einklang mit dem Standardtunnelmodell.

4.4.2 Schottky-Anomalie

Wie aus Abbildung 4.10 ersichtlich wird, lässt sich die beobachtete spezifische Wärme für Zr-BMG2 und Au-BMG bei tiefsten Temperaturen sehr gut durch die Berücksichtigung einer Schottky-Anomalie beschreiben. Für Zr-BMG1 liegen für Temperaturen unterhalb von 100 mK keine Messwerte vor, sodass dieses Glas zunächst von der Diskussion ausgeklammert werden muss. Für Zr-BMG2 wurde eine Schottky-Anomalie der Form

$$C_S = N_S R \left(\frac{T_S}{T} \right)^2 \frac{e^{T_S/T}}{(e^{T_S/T} + 1)^2} \quad (4.8)$$

angenommen. Dabei bezeichnet N_S den auf die Stoffmenge bezogenen Anteil an Atomen, die zur beobachteten Amplitude der Schottky-Anomalie beitragen, und T_S die Schottky-Temperatur, welche gemäß $E = k_B T_S$ mit der Energieaufspaltung des Systems verknüpft ist. Mangels näherer Informationen über das der Schottky-Anomalie zu Grunde liegende Energieniveauschema sowie deren Entartungsgrade wird der Einfachheit halber von einem entartungsfreien Zwei-Niveau-System ausgegangen. Aus der Anpassung an die Messdaten ermittelt man $T_S = 90$ mK und $N_S = 2,9$ ppm. Der Beitrag der Schottky-Anomalie ist in Abbildung 4.10 als punktierte Linie dargestellt. Hiermit ergibt sich eine hervorragende Übereinstimmung der Gesamtanpassung mit den Daten. Ein ähnliches Bild ergibt sich für Au-BMG. Hier zeigt die spezifische Wärme im Bereich unterhalb von 100 mK einen Anstieg der spezifischen Wärme. Da das Schottky-bedingte Maximum nicht bestimmt werden konnte, sind die Parameter N_S und T_S stark korreliert. Daher wurde der Wert $T_S = 90$ mK festgehalten und nur N_S variiert. Eine Übersicht der ermittelten Parameter der Anpassung ist in Tabelle 4.7 dargestellt.

Material	T_S	N_S
Zr-BMG2	90 mK	2,9 ppm
Au-BMG	90 mK	4,0 ppm

Tabelle 4.7: Parameter der angepassten Schottky-Anomalie: Schottky-Temperatur T_S sowie der auf die Atomzahl bezogene Anteil N_S von Schottky-Systemen.

Bei den vorgestellten Messungen handelt es sich nach Wissen des Autors um die ersten publizierten Messdaten der spezifischen Wärme eines metallischen Glases unterhalb von 100 mK überhaupt. Die vorgefundene Schottky-Anomalie soll daher entsprechend ausführlich motiviert und mit weiteren Messgrößen verglichen werden.

Ursprung der Schottky-Anomalie Die vergleichsweise geringe Schottky-Temperatur T_S lässt auf eine Beteiligung von Energieniveaus der Atomkerne schließen – elektronische Anregungen liegen in der Regel bei deutlich höheren Temperaturen

[Dem16]. Diese Hypothese soll im folgenden anhand weiterer bekannter Messungen untermauert werden.

Die Hyperfeinaufspaltung der Atomkerne kann durch die Wechselwirkung von Bahn- bzw. Leitungselektronen mit dem magnetischen Dipolmoment des Kerns oder aber durch einen elektrischen Feldgradienten am Ort des Kerns hervorgerufen werden [Ens00b]. Für letzteres ist ein elektrisches Quadrupolmoment des Kerns notwendig. Die magnetische Wechselwirkung ist auf Grund der sehr kleinen magnetischen Kernmomente im Allgemeinen nur für Elemente mit hohen Magnetfeldern am Ort des Kerns relevant, welche beispielsweise durch die Bewegung von 4f-Elektronen generiert werden. Die Bestandteile der untersuchten BMGs lassen einen solchen Beitrag nicht erwarten (vgl. Tabelle 4.2), sodass an dieser Stelle nur die Wechselwirkung des elektrischen Quadrupolmoments mit einem Feldgradienten berücksichtigt wird. In Anhang A.2 sind die Quadrupolmomente verschiedener stabiler Isotope, insbesondere die der Komponenten der untersuchten Gläser, aufgeführt. Es zeigt sich, dass relevante Isotope in allen untersuchten Glasproben vorhanden sind. Beispielsweise seien die beiden Kupfer-Isotope ^{63}Cu und ^{65}Cu mit Quadrupolmomenten von etwa $Q = 0,2 \text{ b}$ oder ^{197}Au mit $Q = 0,55 \text{ b}$ erwähnt. Diese Isotope repräsentieren jeweils 100 % der natürlichen Häufigkeit des Elements.

Die Existenz eines Feldgradienten führt in diesen Fällen zu einer Aufspaltung der Energieniveaus der Atomkerne. Interessant ist in diesem Zusammenhang, dass die ermittelte Dichte von Schottky-Systemen im Bereich einiger ppm keineswegs alle vorhandenen Atome mit Kernquadrupolmoment repräsentiert. Gleichzeitig liegt die Anzahl der Tunnelsysteme N_{STM} unterhalb von 1 K auch in dieser Größenordnung. Sie lässt sich aus der Tunnelsystemdichte D_0 gemäß

$$N_{\text{STM}} = D_0 (1 \text{ K } k_{\text{B}}) / N_{\text{A}} \quad (4.9)$$

berechnen, wobei N_{A} die Avogadro-Konstante symbolisiert. Es ergibt sich $N_{\text{STM}} = 6,7 \text{ ppm}$ (Zr-BMG2) bzw. $2,3 \text{ ppm}$ (Au-BMG). Es lässt sich daher vermuten, dass nur Kern-Energieniveaus in der Umgebung von Tunnelsystemen angeregt werden. Ob nur diese eine entsprechende Energieaufspaltung aufweisen oder die übrigen Kerne auf den experimentellen Zeitskalen nicht anregbar sind, lässt sich anhand der Messungen nicht diskriminieren. Es ist jedoch ein interessanter Aspekt, dass die Wechselwirkung mit Tunnelsystemen anscheinend eine Voraussetzung für die Anregbarkeit der Hyperfeinaufspaltung darstellt. Dieses Zusammenspiel könnte durch die Existenz hoher Feldgradienten in der Umgebung von Tunnelsystemen verursacht werden. Diese werden benötigt, um eine entsprechend hohe Energieaufspaltung $E = T_{\text{S}}/k_{\text{B}}$ bei vergleichsweise kleinen Quadrupolmomenten $Q < 1 \text{ b}$ der involvierten Elemente zu erklären². In theoretischen Berechnungen konnte des weiteren gezeigt werden, dass

²Für eine quantitative Analyse müsste auch die Anzahl der Niveaus, welche vom Spin I abhängt, berücksichtigt werden.

die Schottky-Aufspaltung deutlich erhöht ist, wenn mehrere Quadrupolmomente an ein Tunnelsystem koppeln [Bur06]. Es sei an dieser Stelle jedoch auch darauf hingewiesen, dass die gleiche Größenordnung der Dichte von Schottky-Systemen N_S sowie der Tunnelsystemdichte N_{STM} auch rein zufälliger Natur sein könnte.

Einfluss der Schottky-Anomalie auf die thermische Leitfähigkeit Um die Präsenz der Schottky-Systeme zu untermauern, soll an dieser Stelle auch der Verlauf der thermischen Leitfähigkeit κ_{ph} betrachtet werden, welcher für Zr-BMG1 und Au-BMG vorliegt. Entsprechende Messdaten sind in Abbildung 4.12 dargestellt und der Arbeit von [Rot13] entnommen.

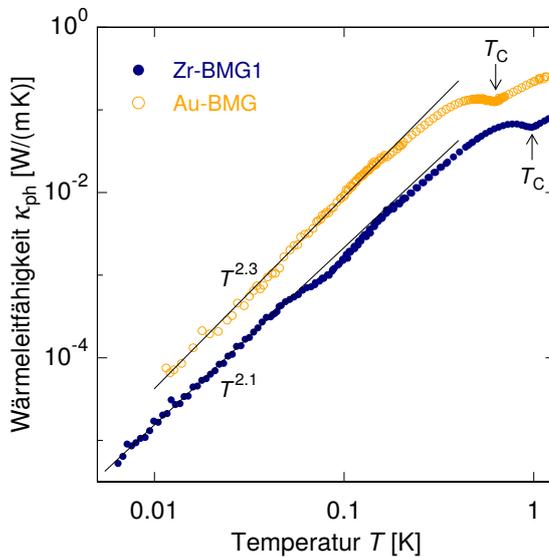


Abbildung 4.12: Temperaturabhängigkeit der thermischen Leitfähigkeit von Zr-BMG1 und Au-BMG im Bereich tiefer Temperaturen. Der Übergang in die supraleitende Phase ist durch ein lokales Minimum gekennzeichnet. Unterhalb von $T < T_C/2$ dominiert die phononische Streuung an Tunnelsystemen den annähernd quadratischen Verlauf $\kappa_{ph} \propto T^{2+\delta}$. Nach [Rot13].

Von hohen Temperaturen kommend ist zunächst ein lokales Minimum verursacht durch den supraleitenden Phasenübergang zu erkennen. Unterhalb von $T_C/2$ lässt sich die thermische Leitfähigkeit für beide Gläser annähernd mit einem quadratischen Verlauf beschreiben, wie er im Rahmen des Standardtunnelmodells erwartet wird. Für Zr-BMG1 beobachtet man im Temperaturbereich zwischen 45 mK und 150 mK eine deutliche Absenkung der thermischen Leitfähigkeit im Vergleich zum quadratischen Verlauf $\kappa \propto T^2$, welche ebenfalls mit der Schottky-Anomalie assoziiert werden kann: Die resonante Streuung von Phononen der Energie $E = k_B T_S$ führt zu einer Absenkung der freien Weglänge dieser Phononen und somit zu einer Reduktion der beobachteten thermischen Leitfähigkeit. Au-BMG zeigt eine solche Absenkung nicht, bei Temperaturen von etwa 120 mK ist jedoch eine Schulter in der thermischen Leitfähigkeit zu beobachten. Unterhalb von etwa 60 mK sind die Messungen zunehmend verrauscht. Es ist nicht auszuschließen, dass eine entsprechende Absenkung in der Wärmeleitfähigkeit in einem der genannten Temperaturbereiche bei einer detaillierteren Datenlage zum Vorschein treten könnte. Eine abschließende Beurteilung bedingt jedoch zunächst die Erhebung weiterer Messdaten, um beispielsweise den

Wert der Schottky-Temperatur T_S genauer zu bestimmen. Eine präzise Bestimmung der spezifischen Wärme aller untersuchten Proben bei tiefsten Temperaturen mit Hilfe eines neu entwickelten Messaufbaus ist daher in Planung.

Vergleich mit $\text{KCl}:\text{}^7\text{Li}$ Die vorangegangene Interpretation lässt sich durch einen Vergleich mit dem Modellsystem $\text{KCl}:\text{}^7\text{Li}$ motivieren. Es liegen Messungen sowohl der spezifischen Wärme als auch der thermischen Leitfähigkeit eines KCl -Kristalls vor, welcher optional mit ${}^7\text{Li}$ dotiert wurde. Entsprechende Ergebnisse sind den Arbeiten von [Har68, Per69] entnommen und in Abbildung 4.13 dargestellt.

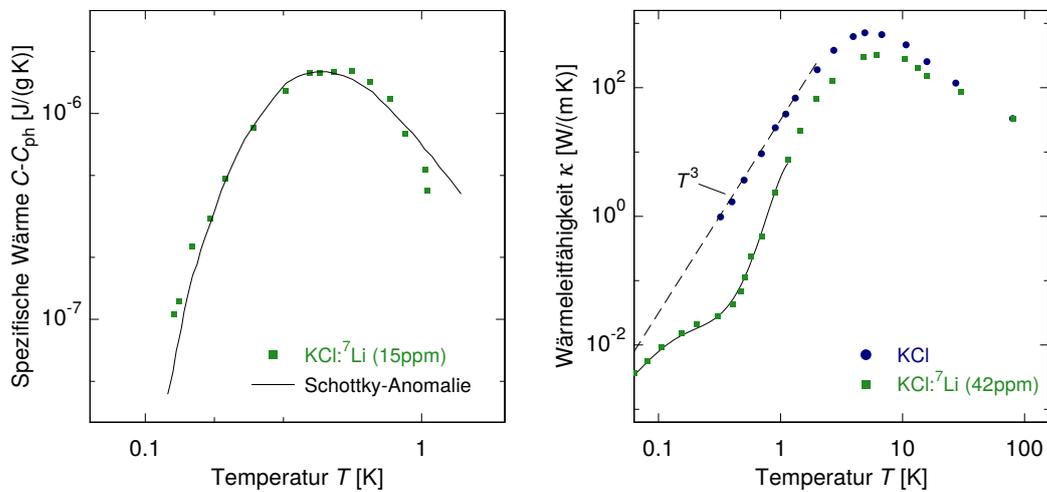


Abbildung 4.13: Spezifische Wärme (links) eines ${}^7\text{Li}$ -dotierten KCl -Kristalls nach Subtraktion des phononischen Anteils C_{ph} . Die durchgezogene Linie entspricht der Vorhersage gemäß einer Schottky-Anomalie. Durch die resonante Wechselwirkung des tunnelnden Li -Ions mit Phononen ergibt sich im Bereich der Schottky-Anomalie eine im Vergleich zu reinem KCl reduzierte thermische Leitfähigkeit κ (rechts). Eine Berechnung der thermische Leitfähigkeit unter Berücksichtigung der Tunnelsysteme als zusätzliche Streuzentren ergibt den als durchgezogene Linie dargestellten Verlauf. Aus [Har68, Per69].

Die Li^+ -Ionen werden anstelle von K^+ -Ionen im Kristall eingebettet. Der deutlich kleinere Atomradius des Substituenten $r_{\text{Li}} = 0,6 \text{ \AA}$ im Vergleich zu $r_{\text{K}} = 1,3 \text{ \AA}$ führt zu acht möglichen „off-center“-Lagen des Li^+ -Ions, welche durch eine entsprechend hohe Potentialbarriere von etwa 100 K separiert sind. Somit lässt sich das Li -Ion als Tunnelsystem beschreiben, wobei sich die Lage der vier entarteten Energieniveaus analytisch berechnen lässt [Ens00b]. Die kristalline Struktur des Wirtsmaterials erlaubt es, die spezifische Wärme der Gesamtheit aller Tunnelsysteme als einzige Schottky-Anomalie (unter Berücksichtigung der bekannten Energieniveaus und Entartungsgrade) zu beschreiben, wie die Anpassung in Abbildung 4.13 zeigt. Weiterhin zeigt ein Vergleich der thermischen Leitfähigkeit des dotierten mit dem undotierten Kristall eine Absenkung verursacht durch die resonante Wechselwirkung der Phono-

nen mit den Tunnelsystemen. Der Temperaturbereich, bei der die Absenkung beobachtet wird, entspricht jenem der Schottky-Anomalie.

Dieser Vergleich von Messungen sowohl der spezifischen Wärme als auch der thermischen Leitfähigkeit an $\text{KCl}:\text{}^7\text{Li}$ als Modell-System für Tunnelsysteme in Kristallen zeigt deutlich, dass das Auftreten einer Schottky-Anomalie zu einer Reduktion der thermischen Leitfähigkeit im relevanten Temperaturbereich führt. Während die Existenz einer Schottky-Anomalie in metallischen Gläser bei tiefsten Temperaturen in der Literatur nach Wissen des Autors bisher keinerlei Erwähnung findet, ist dessen Auftreten keineswegs überraschend und manifestiert sich mutmaßlich sowohl in Messungen der spezifischen Wärme als auch der thermischen Leitfähigkeit. Eine Messung sowohl der spezifischen Wärme als auch der thermischen Leitfähigkeit an einem *quadrupolfreien metallischen Glas* (d.h. die Atomkerne der beteiligten Elemente besitzen keine elektrischen Quadrupolmomente) bei tiefsten Temperaturen könnte die hiesige Interpretation untermauern. Dies würde auch eine genauere Bestimmung des Beitrags von Tunnelsystemen bei tiefsten Temperaturen ermöglichen. Trotz intensiver Recherche und regem Austausch mit Produzenten metallischer Gläser ist es jedoch bisher nicht gelungen, ein solches metallisches Glas zu entwickeln.

Es sei abschließend noch erwähnt, dass der Einfluss von Kernen auf Tunnelsysteme bereits in einigen anderen Untersuchungen in amorphen Dielektrika beobachtet wurde. So konnte durch die frequenzabhängige Messung der dielektrischen Konstante ein Einfluss von großen Quadrupolmomenten ($Q > 3\text{ b}$) auf die Wechselwirkung von Tunnelsystemen mit dem applizierten elektrischen Wechselfeld nachgewiesen werden [Luc16]. Untersucht wurden die Gläser HY-1, welches das Element Holmium (^{165}Ho mit $Q = 3,5\text{ b}$) enthält, sowie N-KZFS11 mit Tantal als Komponente (^{181}Ta mit $Q = 3,3\text{ b}$). In dieser Arbeit berichtet die Autorin weiterhin über eine nahezu temperaturunabhängige spezifische Wärme der untersuchten dielektrischen Gläser HY-1 und N-KZFS11 unterhalb von etwa 50 mK – im Einklang mit den hiesigen Messergebnissen von Zr-BMG2. Dies konnte auf die große spezifische Wärme in durch Holmium (HY-1) und Tantal (N-KZFS11) verursachte Schottky-Anomalien zurückgeführt werden. In diesen Experimenten, welche auf Zeitskalen von Stunden sensitiv auf die thermische Relaxation der nuklearen Anregungen waren, entsprach die Amplitude der Schottky-Anomalie dem Atomanteil von Holmium bzw. Tantal im jeweiligen Glas.

4.4.3 Ergebnisse in der Übersicht

Die im Verlauf dieses Kapitels entwickelten Ergebnisse sollen hier noch einmal abschließend in einer Übersicht zusammengefasst werden. Abbildung 4.14 stellt die ermittelten Messwerte für Zr-BMG2 (links) und Au-BMG (rechts) sowie die Beiträge der verschiedenen Freiheitsgrade separat da.

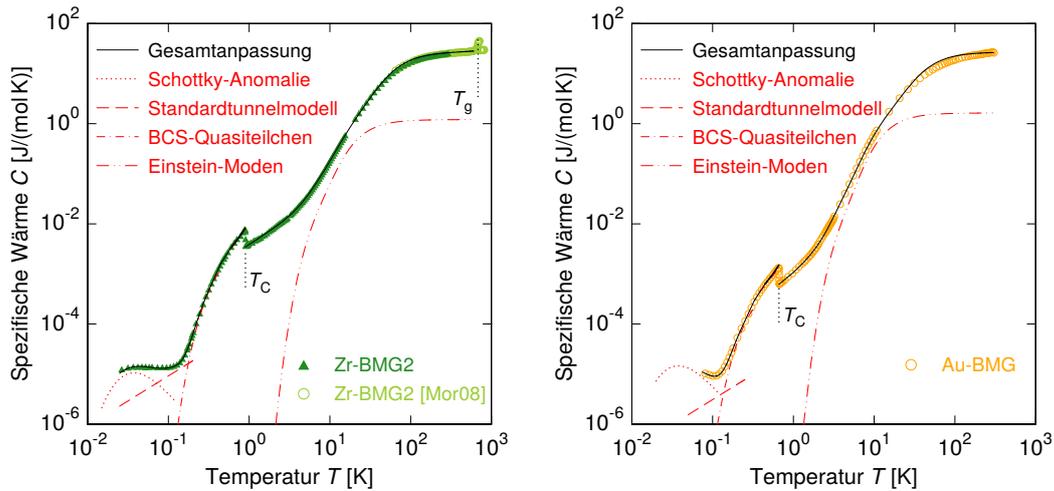


Abbildung 4.14: Überblick über die spezifische Wärme im gesamten untersuchten Temperaturbereich zwischen 25 mK und 300 K. Die Beiträge zur spezifischen Wärme der verschiedenen untersuchten Subsysteme sind in rot dargestellt. Von tiefen Temperaturen kommend sind dies die Schottky-Anomalie (gepunktete Linie), Tunnelsysteme (gestrichelte Linie) sowie BCS-artige Quasiteilchen in der supraleitenden Phase (strichpunktuelle Linie). Im normalleitenden Temperaturregime ist der Beitrag der Einstein-Moden separat als Strich-Zweipunktlinie dargestellt, die Einzelbeiträge der Debyeschen Moden und von Elektronen sind in diesem Temperaturregime nicht separat dargestellt. Die Summation aller Beiträge ergibt die als schwarze durchgezogene Linie dargestellte Gesamtanpassung.

Von tiefen Temperaturen kommend ist zunächst der soeben diskutierte Beitrag der Schottky-Anomalie von Relevanz (gepunktete Linie), ehe der lineare Beitrag von Tunnelsystemen (gestrichelte Linie) signifikant zur spezifischen Wärme beiträgt. Es sei in diesem Zusammenhang erwähnt, dass keine Abweichung von einem linearen Verlauf $C_{\text{STM}} \propto T$ erkennbar ist. Eine kleinere Abweichung in der Steigung, wie sie beispielsweise in SiO_2 ermittelt wurde (vgl. Abbildung 2.7), könnte auf Grund der überlagerten Schottky-Anomalie wohl nicht detektiert werden – wenngleich der Versuch, eine Anpassung der Form $C_{\text{STM}} \propto T^{1,3}$ an die hier vorgestellten Messwerte vorzunehmen, zu Abweichungen zwischen der Anpassung und den Messwerten führte.

Oberhalb von etwa 200 mK wird der Verlauf durch den Beitrag BCS-artiger Quasiteilchen bestimmt. Dieser lässt sich für $T < T_C/2$ sehr gut durch die im Rahmen der BCS-Theorie vorhergesagte Kurve gemäß Gleichung (2.18) beschreiben. Für $T \lesssim T_C$ beschreibt die in diesem Temperaturregime gültige GLAG-Theorie gemäß Gleichung (2.24) die Messwerte sehr gut. In der hier dargestellten Gesamtübersicht wurde der Übergang zwischen den Gleichungen (2.18) und (2.24) entsprechend geglättet dargestellt. Die Proben zeigen einen Sprung in der spezifischen Wärme für $T = T_C$ und lassen sich oberhalb dieser Temperatur durch den linearen Beitrag $C(T) = (\gamma_{\text{el}} + \gamma_{\text{STM}})T$ von Elektronen und Tunnelsystemen, der hier nicht separat dargestellt ist, sowie den phononischen Anteil beschreiben. Im Temperaturbereich

zwischen 2 K und 80 K konnte gezeigt werden, dass der Beitrag weicher Moden, wie er in Gläsern typischerweise zu finden ist, berücksichtigt werden muss. Dieser lässt sich durch zwei Einstein-Moden beschreiben, sodass sowohl die spezifische Wärme als auch Messungen der thermischen Leitfähigkeit im Einklang mit dem vorgestellten Modell interpretiert werden können.

Die als schwarze durchgezogene Linie dargestellte Gesamtanpassung, welche sich als Summation der genannten Beiträge ergibt, beschreibt die Messwerte über den gesamten untersuchten Temperaturbereich, welcher sich über 4,5 Größenordnungen erstreckt, für beide Zr-basierte Gläser sowie das Au-basierte Glas hervorragend.

5. Entwicklung eines hochauflösenden Kalorimeters für ultratiefe Temperaturen

Messungen der spezifischen Wärme kleiner Proben bei Temperaturen unterhalb von 50 mK sind trotz aller technischer und experimenteller Fortschritte nach wie vor eine Herausforderung. Im Rahmen dieser Arbeit wurde daher ein neues Konzept zum Aufbau eines Kalorimeters entwickelt und realisiert, welches für Proben mit einem Gewicht von nur wenigen Milligramm geeignet ist. Dabei flossen auch die Erfahrungen aus dem zur Messung der spezifischen Wärme der metallischen Gläser genutzten Aufbau in die Entwicklung mit ein – letztlich ist es das Ziel mit Hilfe dieses Aufbaus die Wärmekapazität solcher Proben auch noch bei wenigen Millikelvin zu bestimmen. Die Diskussion dieser Neuentwicklung darf gerne auch losgelöst von den Messungen an metallischen Gläsern betrachtet werden, da selbstverständlich auch Proben weiterer Materialklassen damit gemessen werden können. In Abschnitt 5.1 werden zunächst die ambitionierten Anforderungen angesprochen, die ein solcher Messaufbau erfüllen muss. Der entwickelte Aufbau wird detailliert in Abschnitt 5.2 vorgestellt, ehe in Abschnitt 5.3 erste Messergebnisse der zur Charakterisierung genutzten Silber-Probe diskutiert werden.

5.1 Anforderungen an die Messapparatur

Die Bestimmung der Wärmekapazität einer Probe mittels der Relaxationsmethode ist seit deren Entwicklung durch Bachmann *et al.* im Jahr 1972 etabliert [Bac72]. Trotz Fortschritten in den zu Grunde liegenden thermodynamischen Modellen, beispielsweise die Berücksichtigung des τ_2 -Effekts, und der Messmethodik [Reg86, Den94, Hwa97, Zin02, Rio97, DZ01] ist eine akkurate Messung im Bereich unterhalb von etwa 50 mK nach wie vor eine experimentelle Herausforderung. Dies ist im Wesentlichen den zur Verfügung stehenden Thermometern sowie der Wärmekapazität der Messplattform selbst, als auch der thermischen Ankopplung der Proben an diese geschuldet. In diesem Abschnitt sollen daher zunächst Limitierungen bestehender Aufbauten angesprochen werden. Diese werden im Hinblick auf das in Abschnitt 3.2.1 vorgestellte thermische Modell diskutiert, bevor im folgenden Abschnitt Lösungen präsentiert werden, um diese zu überwinden.

5.1.1 Thermometrie

Aktuelle Aufbauten nutzen Widerstandsthermometer zur Bestimmung der Temperatur der Plattformen [PE07, Coo08, Bra09, Sin14]. Hierzu zählt auch der für die Messungen an metallischen Gläsern bisher genutzte Aufbau. Diese Thermometer weisen bei Temperaturen unterhalb von 50 mK mehrere Eigenschaften auf, welche die Nutzung für kalorische Messungen bei tiefen Temperaturen erschweren bzw. zu systematischen Fehlern führen:

- Das Auslesen des Thermometers bedingt nach Abschnitt 3.2.2 einen Wärmeeintrag $P = I^2 R_{\text{th}}$ auf der Plattform, welcher bei tiefsten Temperaturen auf Grund der abnehmenden thermischen Leitfähigkeit κ_1 zu einem signifikanten Temperaturhub führt. Dieser Wärmeeintrag lässt sich nicht beliebig reduzieren, da dies die Messgenauigkeit reduziert. Im Rahmen dieser Arbeit konnte das verwendete Thermometer bei einem Wärmeeintrag von unter 0,15 pW mit einer Auflösung von etwa 0,1 mK bei $T_{\text{Bad}} = 20$ mK ausgelesen werden. Dies entspricht einer relativen Auflösung $\Delta T/T_{\text{Bad}}$ von etwa 0,5 % und genügt nicht mehr zur sauberen Detektion von Temperaturhüben. Des Weiteren wurde in [Ven98, Wat01] gezeigt, dass Widerstandsthermometer selbst bei diesen Leistungseinträgen bereits thermisch von ihrer Umgebung abkoppeln können.
- Ein ebenso wichtiger Punkt betrifft die intrinsische Thermalisierung von Widerstandsthermometern. Die verwendeten RuOx-Widerstände auf der Messplattform enthalten Atomkerne mit elektrischen Quadrupolmomenten. Beispielfhaft sei an dieser Stelle das Element ^{101}Ru mit einer natürlichen Häufigkeit von 17 % und einem Quadrupolmoment von 0,46 b genannt (vgl. Anhang A.2). Die tatsächliche atomare Zusammensetzung kommerzieller Widerstandsthermometer ist häufig ein gut gehütetes Firmengeheimnis, Zusammensetzungen aus Elementen, die kein Kernquadrupolmoment tragen, dürften aber die Ausnahme sein. Diese Kerne sowie magnetische Verunreinigungen können in Form einer Schottky-Anomalie signifikant zur Wärmekapazität des Thermometers bei tiefen Temperaturen beitragen [Pas69, Vol94].

Durch die schwache Ankopplung dieser Energiereservoirs an die anderen Freiheitsgrade der Messplattform liegt deren Relaxationsrate in der Größenordnung von Minuten, wie aus Abbildung 5.1 hervorgeht: Trotz der zügigen Auslese des RuOx-Widerstandsthermometers auf der Zeitskala weniger Sekunden relaxiert das exemplarisch untersuchte Thermometer nach einer Änderung der Badtemperatur von 50 mK auf 10 mK deutlich langsamer als ein Rauschthermometer. Dessen Sensor aus Silber, welches kein Kernmoment trägt, folgt der Temperatur der sich abkühlenden Experimentierplattform entsprechend schneller [Müc16]. Der Effekt ist insbesondere bei Temperaturen unterhalb von 30 mK deutlich ausgeprägt und kann bei Heizpuls-bedingten Temperaturanstiegen entsprechende systematische Fehler nach sich ziehen.

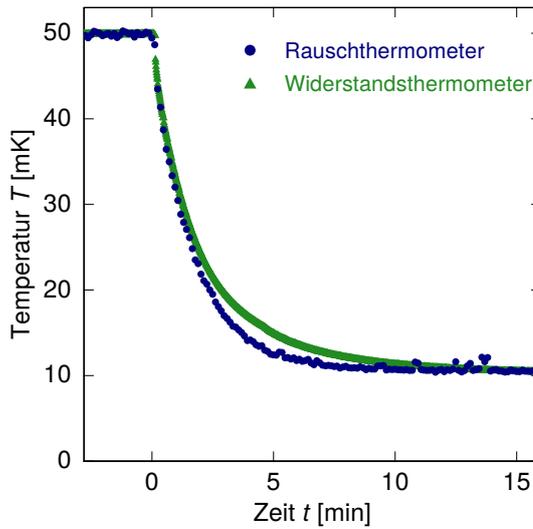


Abbildung 5.1: Zeitlicher Verlauf der Temperatur der Mischkammer nach einer Temperaturabsenkung von 50 mK auf 10 mK: Der gemessene Temperaturverlauf mit Hilfe eines RuOx-Widerstandsthermometers (grün) folgt dem durch ein Rauschthermometer ermittelten Verlauf nur zeitverzögert. Daten bereitgestellt von [Hem17].

Insbesondere die Tatsache, dass neben der Temperatur selbst auch die relative Temperaturänderung in die Berechnung der Wärmekapazität einfließt, bedingt den Einsatz eines hoch-präzisen Thermometers, welches auf Zeitskalen vergleichbar oder kleiner τ_2 ausgelesen werden kann. Gleichzeitig muss das Thermometer thermisch sehr gut an die Addenda gekoppelt sein, während die Kopplung der zur Auslese nötigen elektrischen Zuleitungen vernachlässigbar klein sein muss [Pob07]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde daher ein metallischer paramagnetischer Temperatursensor genutzt, welcher diese Bedingungen erfüllt.

5.1.2 Thermische Kontaktierung von Probe und Messplattform

Die thermische Kontaktierung der Probe wird üblicherweise mittels einer dünnen Schicht Vakuumpfett zwischen Probe und Addenda realisiert. Auf Grund von thermischen Grenzflächenwiderständen, die bei tiefsten Temperaturen kubisch mit der Temperatur wachsen und somit einen dominierenden Einfluss auf die thermische Leitfähigkeit nehmen, ist diese Kontaktierung unvorteilhaft. Zusätzlich führt die glasartige Struktur des Vakuumpfetts bei tiefen Temperaturen zu einer reduzierten thermischen Leitfähigkeit innerhalb dieser Schicht. Eine bessere Alternative erscheint – zumindest für elektrisch leitfähige Proben – eine elektronische Kontaktierung zu sein. Die thermische Leitfähigkeit κ_{el} der Elektronen in normalleitenden Materialien fällt im relevanten Temperaturbereich in etwa linear mit fallender Temperatur und kann somit zu deutlichen Verbesserungen bei der thermischen Kontaktierung der Probe führen.

Bei der Kontaktierung der Plattform insgesamt muss darauf geachtet werden, dass die Relaxationszeit $\tau_1 \approx \mathcal{C}_{Ges}/\kappa_1 \gg \tau_2$ eine detaillierte zeitliche Rekonstruktion des dem Heizpuls folgenden Temperaturprofils erlaubt. Typischerweise werden für τ_1 Zeitskalen im Bereich einiger 10s angestrebt, eine Entkopplung der Messplattform von

der Experimentierplattform ist somit zwingend erforderlich. Kaptonröhrchen, wie sie für den in Abschnitt 3.2.2 diskutierten Aufbau verwendet werden, oder ähnliche Konstruktionen sorgen für eine mechanische Aufhängung der Plattform. Dies kann jedoch zu Wärmeeinträgen auf Grund von Schwingungen – angeregt durch äußere Vibrationen – oder mechanischer Relaxationsprozesse der Aufhängungen selbst führen [Ros04], was sich insbesondere bei sehr tiefen Temperaturen bemerkbar macht. Der neu entwickelte Aufbau setzt daher auf eine mechanisch stabile Stelzen-Konstruktion, welche Schwingungen unterbindet.

5.1.3 Wärmekapazität der Addenda

Eine weitere Anforderung besteht darin, die Wärmekapazität der Addenda selbst gering zu halten. Letztlich bedingen die Art und Größe der untersuchten Probe sowie deren Wärmekapazität den Temperaturbereich, in dem die Größe der Addenda limitierend wirkt. Die im Rahmen dieser Arbeit genutzte Messplattform weist, wie in Abbildung 3.17 dargestellt, eine Addenda von einigen nJ/K bei 50 mK auf. Schottky-artige Beiträge bei noch tieferen Temperaturen, die vermutlich auf den Einsatz der RuOx-Widerstände zurückzuführen sind, sorgen für eine steigende Addenda mit fallender Temperatur. Bei der Untersuchung metallischer Gläser im supraleitenden Zustand war dies letztlich der limitierende Faktor bei der Bestimmung der Wärmekapazität von Zr-BMG1 und Au-BMG: Eine zu große Addenda führt gemäß $\mathcal{C}_P = \mathcal{C}_{\text{Ges}} - \mathcal{C}_{\text{Add}} - \mathcal{C}_{\text{Ap}}$ zu hohen Unsicherheiten in der berechneten Wärmekapazität der untersuchten Proben.

Um die Addenda des neu entwickelten Aufbaus gering zu halten, wurde daher konsequent auf ein Design Wert gelegt, welches eine mikrostrukturierte Realisierung des Wärmekapazitäts-Chips erlaubt. Dies erlaubt es, Beiträge normalleitender metallischer Schichten durch den Einsatz minimaler Stoffmengen gering zu halten. Der Einsatz supraleitender Materialien zur elektronischen Auslese des Thermometers und des Heizwiderstandes reduziert die Wärmekapazität der Addenda zusätzlich. Laut Berechnungen, die in den folgenden Abschnitten gemeinsam mit dem entwickelten Aufbau diskutiert werden, sollte dies die Addenda unterhalb von 300 mK auf Werte $\mathcal{C}_{\text{Add}} < 300$ pJ/K reduzieren.

Schließlich muss im Hinblick auf die Reduktion der Addenda auch der Versuch unternommen werden, Vakuumfett zur thermischen Kontaktierung der Probe zu ersetzen. In Abschnitt 5.1.2 wurden die für eine gute thermische Kontaktierung der Probe unvorteilhaften Eigenschaften des Vakuumfetts geschildert. Mit dafür verantwortlich ist insbesondere dessen glasartige Struktur bei tiefen Temperaturen. Auch im Hinblick auf eine geringe Addenda ist Vakuumfett (Apiezon N) unvorteilhaft, da es bei tiefsten Temperaturen und Zeitskalen im Bereich einiger Sekunden einen Schottky-artigen Anstieg der Wärmekapazität aufweist und somit zu signifikanten Beiträgen \mathcal{C}_{Ap} bei tiefsten Temperaturen führt [Sch81b, Vol94].

5.2 Entwurf eines hochauflösenden Kalorimeters

Der im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Aufbau zur Messung der Wärmekapazität soll nun vorgestellt werden. Ein besonderes Augenmerk wird auf das metallische magnetische Thermometer gelegt, dessen hohe Temporaturauflösung eine Schlüsselkomponente für die Leistungsfähigkeit des Aufbaus darstellt. Die Funktionsweise wird im folgenden Unterabschnitt zunächst einführend erläutert, bevor der Messaufbau in seiner Gesamtheit diskutiert wird.

5.2.1 Metallische magnetische Thermometrie

Die Bestimmung der Temperatur mittels magnetischer metallischer Materialien ist ein seit Jahrzehnten etabliertes Konzept, welches insbesondere für Tieftemperatur-Teilchendetektoren Anwendung findet. Erste Teilchendetektoren dieser Art (mit dielektrischen magnetischen Materialien) wurden bereits 1988 vorgestellt [Büh88]. In zahlreichen Arbeiten konnte die exzellente Temporaturauflösung bei Auslesegeschwindigkeiten auf der Zeitskala von 100 ns für metallische magnetische Temporatur Sensoren bewiesen werden [Ens00a, Sch00, Fle03, Fle05].

Im Rahmen dieser Arbeit diente Erbium-dotiertes Silber (Ag:Er) als paramagnetisches metallisches Sensormaterial, dessen Tieftemporeigenschaften im folgenden Abschnitt näher diskutiert werden. In einem geeignet gewählten äußeren Magnetfeld B und einer Erbium-Dotierung im Bereich einiger 100 ppm weist die Magnetisierung $M(T, B)$ dieses Materials eine sehr große Temporaturabhängigkeit unterhalb einiger 100 mK auf. Eine Temporaturerhöhung ΔT der Messplattform auf Grund eines Wärmeeintrages $P(t)$ resultiert somit in einer Änderung der Magnetisierung

$$\Delta M = \frac{\partial M}{\partial T} \Delta T \quad (5.1)$$

des Sensors, welcher sich auf der Messplattform befindet. Mittels einer geeigneten Detektionsspule, die in unmittelbarer Nachbarschaft zum Sensor platziert wird, ist die in der Spule hervorgerufene Flussänderung $\Delta \Phi_p \propto \Delta M$ präzise messbar.

Der folgende Abschnitt wird die wichtigsten Eigenschaften des Sensormaterials Ag:Er zusammenfassen, soweit sie für das Verständnis dieser Arbeit von Relevanz sind. Detaillierte Diskussionen finden sich beispielsweise in [Ens00a, Sch00, Fle03, Fle05, Bur08, Ran08, Pie12, Hen17], sodass hier nur auf wesentliche Aspekte eingegangen wird. Es sei insbesondere darauf hingewiesen, dass häufig auch Au:Er als Sensormaterial verwendet wird, dessen thermodynamische Eigenschaften im Wesentlichen denen von Ag:Er gleichen. Auf relevante Unterschiede wird im Rahmen der Diskussion hingewiesen, die Erkenntnisse aus den zitierten Arbeiten, welche sich mit Au:Er befassen, lassen sich aber im Wesentlichen übertragen.

Des Weiteren wird die SQUID-basierte Schaltung zur Detektion von Magnetisierungsänderungen erläutert. Es wird gezeigt, dass hiermit eine hochpräzise Bestimmung von Temperaturänderungen ($< 1 \mu\text{K}$) auf sehr kurzen Zeitskalen ($< 1 \mu\text{s}$) möglich ist, während der Beitrag zur Wärmekapazität der Addenda ($< 100 \text{ pJ/K}$) äußerst gering gehalten werden kann.

Eigenschaften des Sensormaterials Ag:Er

Wie erwähnt wurde Silber, dotiert mit einigen 100 ppm Erbium, als paramagnetisches Sensormaterial für den entwickelten Aufbau genutzt. Reines Silber ist diamagnetisch [Foi76], die Dotierung mit Erbium bewirkt das gewünschte temperaturabhängige paramagnetische Verhalten. Atomares Erbium liegt in der Konfiguration $[\text{Xe}] 4f^{12}6s^2$ vor. Eingebettet im kubisch flächenzentrierten Kristallgitter von Silber, welches als Wirtsmetall dient, nimmt es einen regulären Gitterplatz ein und gibt drei Valenzelektronen an das Leitungsband ab. Die beschriebene Konfiguration ist in Abbildung 5.2 schematisch dargestellt. Das resultierende Er^{3+} -Ion liegt in der Konfiguration $[\text{Xe}] 4f^{11}$ vor und besitzt somit eine nicht vollständig gefüllte 4f-Schale, welche ursächlich für das paramagnetische Verhalten ist. Das 4f-Orbital liegt mit einem Radius von $r_{4f} \approx 0,3 \text{ \AA}$ im Innern des Ions, während die äußeren 5s- und 5p-Orbitale ($r_{\text{Ion}} \approx 1 \text{ \AA}$) das äußere Kristallfeld effizient abschirmen.

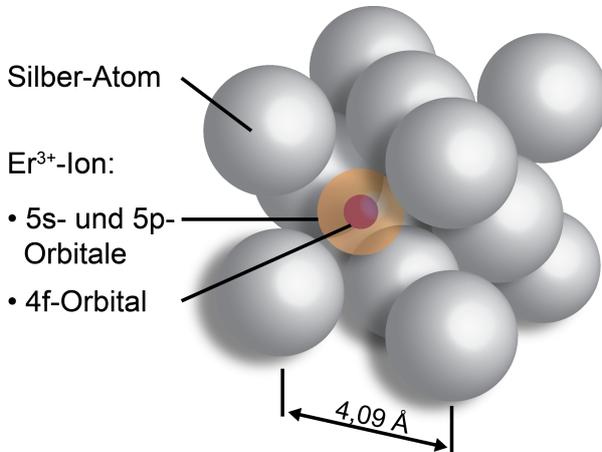


Abbildung 5.2: Schematische Darstellung eines Erbium³⁺-Ions eingebettet im kubisch flächenzentrierten Gitter von Silber, welches als Wirtsmetall fungiert. Nach [Fle03].

Oberhalb von etwa 100 K kann das Kristallfeld in guter Näherung vernachlässigt werden und das magnetische Moment $\vec{\mu} = g_B g_J \vec{J}$ lässt sich gemäß den Hundschen Regeln ermitteln [Abr70]. Dabei bezeichnet g_B das Bohrsche Magneton. Mit einem Bahndrehpuls von $L = 6$ und einem Spin von $S = 3/2$ ergibt sich der Gesamtdrehimpuls $J = 15/2$. Hieraus berechnet sich der Landé-Faktor zu

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} = 6/5 . \quad (5.2)$$

in guter Übereinstimmung mit experimentellen Daten [Wil69].

Unterhalb von 100 K muss der Einfluss des Kristallfelds berücksichtigt werden. Dies führt zu einer Aufhebung der Entartung des Grundzustandes und die $2J + 1 = 16$ Zustände spalten auf in eine Reihe verschiedener Multipletts. Das niedrigste Niveau, ein Γ_7 -Kramers-Doublett, weist im Nullfeld einen Abstand von etwa $25 \text{ K } k_B$ zum nächsthöheren Energieniveau auf [Hah92]. Folglich lässt sich das System unterhalb von 1 K und für kleine externe Magnetfelder durch ein Zwei-Niveau-System mit Quasi-Spin $\tilde{S} = 1/2$ und einem effektivem, isotropen Landé-Faktor $\tilde{g} = 34/5$ beschreiben [Abr70].

In einem kleinen, äußeren Magnetfeld lässt sich die Magnetisierung näherungsweise durch eine Ansammlung wechselwirkungsfreier Spins beschreiben, sodass das Curie-Gesetz $M \propto 1/T$ Gültigkeit besitzt. Unterhalb von etwa 100 mK muss darüber hinaus auch die Dipol-Dipol-Wechselwirkung sowie die RKKY-Wechselwirkung¹ berücksichtigt werden [Fle03]. Mittels numerischer Simulationen lassen sich diese Einflüsse zuverlässig berechnen [Sch00, Fle03, Bur08, Hen17] und der Sensor unter Berücksichtigung der geplanten Betriebstemperatur bezüglich dem Beitrag zur Addenda sowie der Temporauflösung optimieren. Im hiesigen Fall kam ein Sensor mit einer Erbium-Konzentration von etwa $x_{Er} \approx 350 \text{ ppm}$ zum Einsatz. Für tiefere Temperaturen und nicht zu große magnetische Felder B lässt sich die Magnetisierung des Sensormaterials, wie in [Fle05] diskutiert, über ein Curie-Weiß-Gesetz $M \propto 1/(T + \Theta_{CW})$ beschreiben.

Die RKKY-Wechselwirkung, welche zu einer reduzierten Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung bei tiefsten Temperaturen führt, ist in Ag:Er im Vergleich zu Au:Er etwa 2-3 mal stärker [Bur08]. Dieser Vorteil von Au:Er wird jedoch dadurch wieder aufgehoben, dass Gold-Atome in unmittelbarer Nähe der Erbium-Ionen eine Kern-Quadrupolaufspaltung aufweisen, welche zu einem Schottky-artigen Beitrag in der spezifischen Wärme führt [Fle03, Fle05]. Bei Temperaturen unterhalb von 25 mK ist dieser Zusatzbeitrag besonders ausgeprägt. Aus diesem Grund wurde Ag:Er der Vorzug als Sensormaterial gegeben.

Zum Abschluss dieser einführenden Erläuterungen über das Sensormaterial sei noch erwähnt, dass in der natürlichen Zusammensetzung von Erbium das Isotop ^{167}Er mit einer natürlichen Häufigkeit von 23 % auf Grund seines Kernspins $I = 7/2$ eine Sonderrolle einnimmt (siehe auch Anhang A.2). Die zusätzlichen Freiheitsgrade dieser Kerne sorgen für eine Hyperfeinaufspaltung des Γ_7 -Kramers-Doubletts [Sjö75]. Dies würde unterhalb von 100 mK sowohl den Verlauf der Magnetisierung als auch den der spezifischen Wärme des Sensormaterials Ag:Er signifikant beeinflussen und insgesamt zu einer reduzierten Temporauflösung sowie einer erhöhten Wärmekapazität der Addenda führen [Fle03]. Aus diesem Grund wurde für die Herstellung des Sensormaterials angereichertes Erbium mit einem ^{167}Er -Anteil von unter 3 % genutzt.

¹Eine indirekt über die Spineinstellung der Leitungselektronen vermittelte Wechselwirkung, deren Stärke folglich vom Wirtsmetall abhängt.

Detektorgeometrie und Magnetometer

Eine Änderung der Magnetisierung des Sensors, hervorgerufen durch eine Temperaturänderung, kann experimentell mittels der in Abbildung 5.3 dargestellten Schaltung detektiert werden. Zur Generierung des externen Magnetfeldes, in dem sich der Sensor befindet, wird eine planare, mäanderförmige Spule aus Niob verwendet, welche sich unmittelbar unter diesem befindet. Niob wird unterhalb von 9,2 K supraleitend, sodass ein in die Spule eingepprägter Dauerstrom I_0 ein inhomogenes Magnetfeld $B \propto I_0$ in dem darüber befindlichen Sensorvolumen generiert. Dies geschieht dissipationsfrei. Eine dünne isolierende Schicht aus SiO_2 , in der Querschnittsansicht in grün dargestellt, dient der galvanischen Entkopplung.

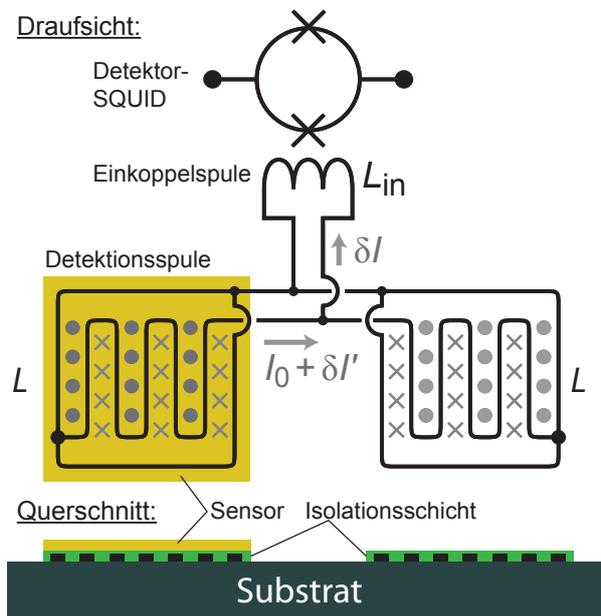


Abbildung 5.3: Schematische Darstellung der zur Auslese des Temperatursignals genutzten Schaltung: Ein in zwei gradiometrisch verschalteten mäanderförmigen Spulen mit Induktivität L präparierter Dauerstrom I_0 generiert ein inhomogenes Magnetfeld $B \propto I_0$ im Sensorvolumen, welches durch eine dünne Isolationschicht (grün) galvanisch entkoppelt ist. Gleichzeitig erlaubt ein parallel geschaltetes SQUID die Detektion eines Kompensationsstroms $\delta I'$, der durch eine Temperaturänderung des Sensors hervorgerufen wird. Nach [Fle05].

Die unter dem Sensor befindliche Spule dient neben der Generierung des Magnetfeldes gleichzeitig der Detektion einer Temperaturänderung des Sensormaterials. Gemäß Gleichung (5.1) führt eine Änderung der Sensortemperatur zu einer Änderung der Magnetisierung, welche in einer normalleitenden Detektionsspule zu einer Flussänderung $\Delta\Phi_p$ (Index gemäß der englischen Bezeichnung „pick-up“) führen würde. Da der magnetische Fluss, der die geschlossene supraleitende Spule durchdringt, erhalten bleibt und einen Wert $n\Phi_0$ ($n \in \mathbb{N}$) annimmt, führt diese Änderung der Magnetisierung zu einem Kompensationsstrom $\delta I' \propto \Delta\Phi_p$ in der Detektionsspule. Ein Teil dieses Kompensationsstroms fließt durch die parallel geschaltete Einkoppelspule L_{in} eines SQUIDs und kann sehr präzise detektiert werden. Unter Berücksichtigung der Kirchhoffschen Regeln sowie der Flusserhaltung in den drei möglichen geschlossenen Strompfaden ergibt sich für die Flusskopplung $\Delta\Phi/\Delta\Phi_p$ der Ausdruck

$$\frac{\Delta\Phi}{\Delta\Phi_p} = \frac{M_{in}}{L + 2(L_{in} + L_w)} \quad (5.3)$$

wobei neben der Induktivität L_{in} der Einkoppelspule des SQUIDs auch Streuinduktivitäten L_{w} der Verbindungsleitungen (Index gemäß der englischen Bezeichnung „wire“) Berücksichtigung finden müssen. Der Parameter $1/M_{\text{in}}$ bezeichnet die Gegeninduktivität zwischen Einkoppelspule und SQUID. Die Verwendung eines einzelnen Mäanders (statt des Doppelmäanders) würde die detektierbare Flussänderung im SQUID deutlich vergrößern und erscheint somit zunächst vorteilhaft. Der gradiometrisch verschaltete Doppelmäander bewirkt hingegen, dass der Aufbau insensitiv gegenüber externen magnetischen Störfeldern ist, da sich die hierdurch erzeugten Kompensationsströme in den beiden Mäandern gerade kompensieren. Dies erlaubt eine deutlich präzisere und rauschärmere Temperaturbestimmung unter realen Laborbedingungen.

Für die Auslese des Messsignals wurde ein zweistufiges dc-SQUID mit Flussrückkopplung genutzt, welches sich durch eine hohe Bandbreite (> 1 MHz), ein niedriges Flussrauschen ($< 5 \mu\Phi_0/\sqrt{\text{Hz}}$) sowie eine äußerst geringe Leistungsdissipation (< 50 pW) des Detektor-SQUIDs auszeichnet [Cla04]. Die Funktionsweise eines einzelnen dc-SQUIDs wurde bereits in Abschnitt 3.1.2 erläutert, sodass darauf aufbauend die in Abbildung 5.4 dargestellte Anordnung eines zweistufigen dc-SQUIDs erläutert werden kann.

Das Detektor-SQUID befindet sich, um Streuinduktivitäten und parasitäre Flusseinkopplungen zu minimieren, in direkter Nachbarschaft zur Messplattform, ist von dieser jedoch thermisch entkoppelt. Ein zweites dc-SQUID – hier angedeutet durch eine Serienschaltung mehrerer SQUID-Schleifen, wie es für ein Verstärker-SQUID üblich ist – befindet sich ebenfalls auf der Experimentierplattform des Kryostaten. Beide SQUIDs werden jeweils mit einem konstanten Strom I_{b1} bzw. I_{b2} betrieben. Im Gegensatz zum einstufigen dc-SQUID wird das Detektor-SQUID in diesem Fall im sogenannten Spannungs-Bias betrieben, da die über dem SQUID abfallende Spannung U_{S} an dessen Arbeitspunkt gemäß

$$U_{\text{S}} = (I_{\text{b1}} - I_{\text{S}}) R_{\text{b}} \quad (5.4)$$

für den Fall $\partial U_{\text{S}}/\partial I_{\text{S}} \gg R_{\text{b}}$ näherungsweise konstant ist. Dabei bezeichnet I_{S} den durch das Detektor-SQUID fließende Strom.

Eine Flussänderung $\Delta\Phi$ im Detektor-SQUID führt zu einer Änderung des Spannungsabfalls ΔU_{S} und bedingt somit eine Änderung des Stroms $I_{\text{vs}} = I_{\text{b1}} - I_{\text{S}}$, welcher den Widerstand R_{b} sowie die Einkoppelspule L_{vs} des Verstärker-SQUIDs durchfließt. Dieser Strom bewirkt eine mittels der Gegeninduktivität $1/M_{\text{vs}}$ definierte Flussänderung $\Delta\Phi_{\text{vs}}$ im Verstärker-SQUID, welches im Strom-Bias betrieben wird und somit als Fluss-Spannungs-Wandler fungiert. Diese Änderung wird mit Hilfe einer Elektronik, welche sich außerhalb des Kryostaten befindet, durch eine Änderung des Spannungsabfalls ΔU_{out} detektiert. Proportional zu diesem Spannungsabfall wird auch ein Rückkoppelstrom $I_{\text{f}} = U_{\text{out}}/R_{\text{f}}$ generiert, der die ur-

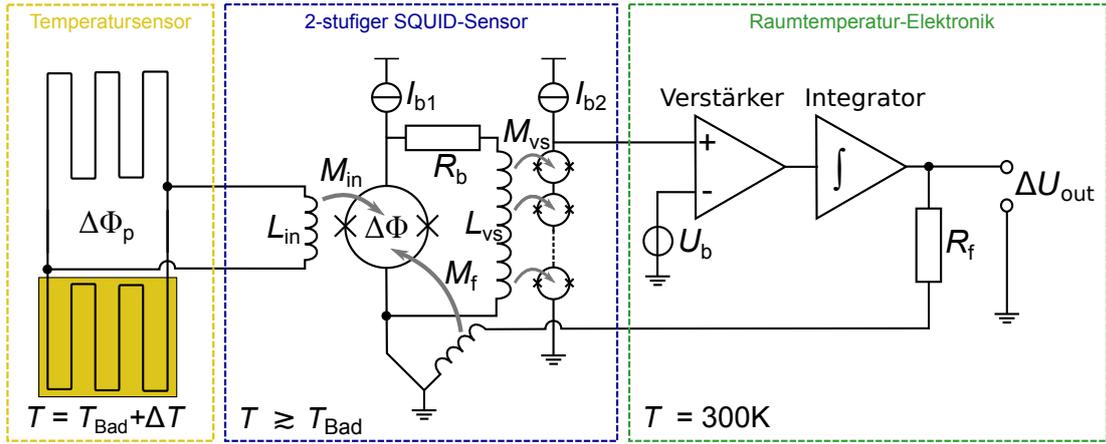


Abbildung 5.4: Aufbau einer zweistufigen SQUID-Auslese zur Detektion des Spannungssignals ΔU_{out} , welches durch eine Änderung der Sensortemperatur hervorgerufen wird. Erläuterungen siehe Text.

sprüngliche Flussänderung $\Delta\Phi$ kompensiert und somit das zunächst periodische SQUID-Signal linearisiert. Details zur Raumtemperatur-Elektronik sowie zur Linearisierung des Signals wurden bereits in Abschnitt 3.1.2 erläutert und gelten entsprechend.

Die Nutzung eines zweistufigen SQUID-Aufbaus mit Rückkopplung hat im Vergleich zu einer einstufigen Auslese drei entscheidende Vorteile:

- Die zweistufige Anordnung führt zu einer Fluss-zu-Fluss-Verstärkung zwischen dem Detektor- und dem Verstärker-SQUID und bewirkt somit eine effiziente und rauscharme Verstärkung des Messsignals um den Faktor

$$G_{\text{vs}} = \frac{\partial\Phi_{\text{vs}}}{\partial\Phi} = M_{\text{vs}} \left(\frac{\partial I_{\text{vs}}}{\partial\Phi} \right) . \quad (5.5)$$

Typischerweise ist G_{vs} auf einen Wert von etwa 3 beschränkt, um mit Hilfe der Rückkoppelelektronik einen stabilen und eindeutigen Arbeitspunkt zu definieren [Fle03]. Diese SQUID-basierte Verstärkung des Messsignals reduziert den relativen Einfluss des Rauschens der Raumtemperatur-Elektronik signifikant.

- Als Verstärker-SQUID wurde ein SQUID-Serien-Array bestehend aus $N = 16$ in Serienschaltung angeordneten SQUID-Zellen genutzt (HDSQ5w1.2A22). Befinden sich diese SQUID-Zellen identischen Typs am selben Arbeitspunkt, so ergibt sich insgesamt ein um den Faktor N vergrößerter Fluss-zu-Spannungskoeffizient $\partial U / \partial\Phi_{\text{vs}}$ am Arbeitspunkt. Gleichzeitig addieren sich die unkorrelierten Rauschbeiträge der einzelnen SQUID-Zellen inkohärent, sodass das Flussrauschen des SQUID-Arrays nur proportional zu \sqrt{N} anwächst. Somit kann der relative Einfluss der Rauschbeiträge der Ausleseelektronik, welche sich bei Raumtemperatur befindet, zum Gesamtsignal noch einmal signifikant reduziert werden.

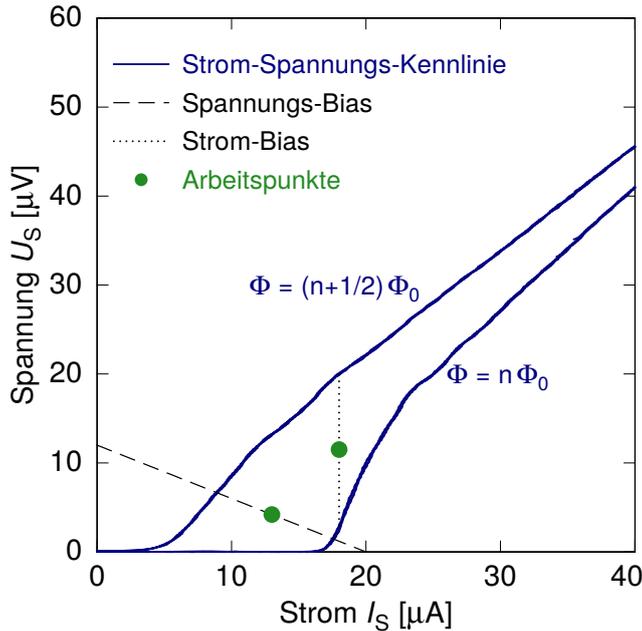


Abbildung 5.5: Strom-Spannungs-Kennlinie des Detektor-SQUIDs, welches im Rahmen dieser Arbeit genutzt wurde. Weiterhin sind mögliche Arbeitspunkte im ein- bzw. zweistufigen Betrieb entsprechend markiert.

- Die Leistungsdissipation im Detektor-SQUID wird signifikant reduziert. In Abbildung 5.5 sind für das Detektor-SQUID HDSQ1_w3.L15, welches im Rahmen dieser Arbeit genutzt wurde, mögliche Arbeitspunkte im ein- bzw. zweistufigen Betrieb dargestellt. Im einstufigen Betrieb (Detektor-SQUID im Strom-Bias) ist die Lage des Arbeitspunktes gemäß den Erläuterungen zu Abbildung 3.3 durch die Wahl des Betriebsstroms $I_b = I_S$ definiert. Im zweistufigen Betrieb (Detektor-SQUID im Spannungs-Bias) ist die Lage des Arbeitspunktes durch die in Gleichung (5.4) gegebene Lastgerade definiert, welche in Abbildung 5.5 für den Fall $R_b = 0,6 \Omega$ und $I_{b1} = 20 \mu\text{A}$ eingezeichnet ist. Dies entspricht den Werten der hier verwendeten SQUIDs. Es ist ersichtlich, dass die im Detektor-SQUID dissipierte Leistung $P = I_S U_S$ im Falle des zweistufigen Aufbaus signifikant reduziert werden kann. Im dargestellten Beispiel ergibt sich eine Reduktion von 200 pW auf 50 pW. Wählt man einen noch geringeren Widerstand R_b und minimiert den Strom I_{b1} zusätzlich, lässt sich die dissipierte Leistung bei Bedarf noch stärker reduzieren. Experimentell konnte im Rahmen dieser Arbeit gezeigt werden, dass eine zweistufige Auslese für die Thermalisierung des Aufbaus bei Temperaturen unterhalb von 50 mK essentiell ist, wobei auf die entsprechenden Ergebnisse hier nicht näher eingegangen wird.

Nachdem die Funktionsweise des genutzten Temperatursensors in diesem Abschnitt einführend erläutert wurde, folgt im nächsten Abschnitt die detaillierte Beschreibung des experimentellen Aufbaus.

5.2.2 Experimentelle Realisierung des Kalorimeters

Wie bereits erwähnt wurde zur Messung der spezifischen Wärme ein mikrostrukturierter Chip entwickelt, der in Abbildung 5.6 schematisch dargestellt ist und eine Fläche von $5\text{ mm} \cdot 5\text{ mm}$ besitzt. Es sei vorangestellt, dass die einzelnen Prozessschritte zur Herstellung des Chips, welche im institutseigenen Reinraum durchgeführt wurden, an dieser Stelle nicht weiter vertieft werden sollen. Eine detaillierte Beschreibung der standardisierten Prozessierung findet sich beispielsweise in [Kem12].

Der Chip wurde auf einem etwa $0,3\text{ mm}$ dicken Substrat aus Saphir bzw. hochreinem Silizium hergestellt. Saphir zeichnet sich durch seine hohe mechanische Belastbarkeit und seinen geringen phononischen Beitrag zur Wärmekapazität der Addenda aus. Um Beiträge zur Addenda durch etwaige Verunreinigungen im Saphir-Kristall auszuschließen, wurden auch Chips auf einem hochreinem Silizium-Substrat prozessiert, wobei keine signifikanten Unterschiede der Addenda ermittelt werden konnten. Details hierzu werden in Abschnitt 5.3 diskutiert.

In der rechten Hälfte des in Abbildung 5.6 schematisch dargestellten Chips befindet sich der aus Ag:Er bestehende Temperatursensor \textcircled{A} , welcher eine Fläche von $1,95\text{ mm} \cdot 0,37\text{ mm}$ und eine Höhe von etwa $1,8\text{ }\mu\text{m}$ besitzt. Diese Dimensionen versprechen ein hinreichend großes Messsignal und gleichzeitig einen nicht all zu großen Beitrag des Materials zur Wärmekapazität der Addenda. Abschätzungen hierzu sind gemeinsam mit experimentellen Ergebnissen im weiteren Verlauf des Kapitels zu finden. Die mäanderförmige Detektionsspule befindet sich unmittelbar unter dem Sensor und formt mit einer weiteren Spule \textcircled{B} eine geschlossene supraleitende Schleife. Die $n = 75$ Einzelbahnen der Mäander sind jeweils $l = 1,95\text{ mm}$ lang und $w = 2,5\text{ }\mu\text{m}$ breit, sodass der Sensor die Spule gerade vollständig überdeckt. Der Mitte-zu-Mitte-Abstand der Einzelbahnen beträgt $p = 5\text{ }\mu\text{m}$. Die zu erwartende Induktivität L lässt sich an Hand der Näherungsformel

$$L = 1,3 f \mu_0 \frac{A}{p} \quad (5.6)$$

abschätzen [Rei12, Fle05], wobei die Spulenfläche $A = n l p$ berücksichtigt werden muss. Mit μ_0 wird die magnetische Feldkonstante bezeichnet und f ist ein empirischer Vorfaktor, der für das gewählte Verhältnis $p/w = 2$ einen Wert von etwa $0,25$ annimmt [Fle05]. Hieraus ergibt sich ein Designwert von $L \approx 60\text{ nH}$. Beide Spulen sind – aus Gründen der Übersicht hier nicht dargestellt – durch eine etwa 300 nm dicke Isolationsschicht aus SiO_2 galvanisch von den darüber liegenden Schichten getrennt.

Die Spuleninduktivität wurde im Hinblick auf die zur Verfügung stehenden Detektor-SQUIDs optimiert. Die Flusskopplung $\Delta\Phi/\Delta\Phi_p$, welche in Gleichung (5.3) definiert wurde, wird für $L_{\text{in}} = L/2 - L_w$ maximal, wenn man $M_{\text{in}} \propto \sqrt{L_{\text{in}}}$ annimmt [Fle05,

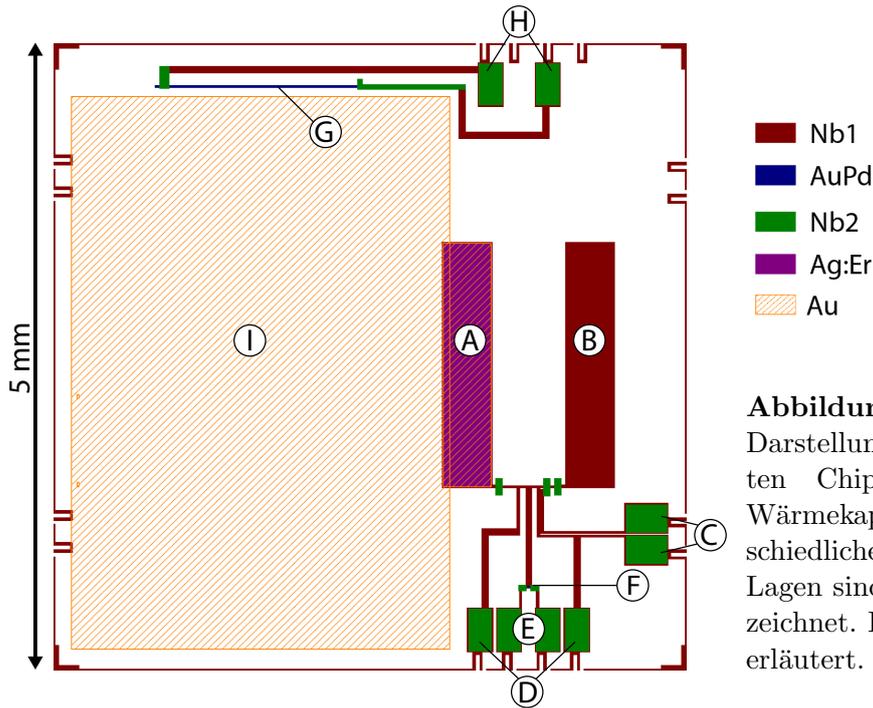


Abbildung 5.6: Schematische Darstellung des entwickelten Chips zur Messung der Wärmekapazität. Die unterschiedlichen mikrostrukturierten Schichten sind jeweils farblich gekennzeichnet. Details werden im Text erläutert.

Kem12]. Die parasitäre Induktivität L_w beträgt im hiesigen Aufbau etwa 12 nH und wird maßgeblich durch einen Tiefpassfilter (vgl. Abbildung 5.7 (b)) definiert, welcher zwischen dem Wärmekapazitäts-Chip und dem Detektor-SQUID integriert wurde. Das im Rahmen dieser Arbeit verwendete Detektor-SQUID mit der Bezeichnung HDSQ1_w3_L15 verfügt über eine Eingangsinduktivität von $L_{in} \approx 1,6$ nH [Kem15].

Von den beiden Mäandern führen zwei Leitungen zu entsprechenden Bondpads (C) am Rand des Chips. Diese erlauben die elektrische Verbindung zum Detektor-SQUID mittels 25 μm dicken, ultraschall-verschweißten Aluminium-Drähten, sodass für $T < 1,2$ K eine supraleitende Verbindung gewährleistet ist. In Anlehnung an die englische Bezeichnung werden diese auch als Bond-Drähte bezeichnet.

Um ein schwaches Magnetfeld B im Sensor zu erzeugen, muss ein Dauerstrom I_0 im Doppelmäander präpariert werden. Zur Anbringung der hierfür nötigen Zuleitungen stehen die Bondpads (D) und (E) zur Verfügung, sodass ein Teil der geschlossenen Spule am Ort (F) mittels eines lokalen Wärmeeintrages in den normalleitenden Zustand überführt werden kann. Das genaue Vorgehen zur Präparation eines Dauerstroms ist in Anhang A.4.2 erläutert.

Im oberen Teil des Chips erkennt man in Abbildung 5.6 einen Probenheizer (G), welcher ebenfalls mittels zweier Bondpads (H) sowie supraleitender Zuleitungen aus Niob kontaktiert wird. Dieser Heizwiderstand besteht ebenso wie der zur Präparation des Dauerstroms genutzte Heizwiderstand aus einem AuPd-Film, welcher mittels eines Kathodenzerstäubungsverfahrens (*Sputtern*) aufgetragen wird. Der Probenheizer ist 1,5 mm lang und 10 μm breit. Seine Dicke beträgt etwa 80 nm. Der AuPd-

Film weist ein sehr niedriges Restwiderstandsverhältnis von $R_{300\text{K}}/R_{4\text{K}} \approx 1,35$ auf, sodass der Film für tiefe Temperaturen einen nahezu konstanten Widerstandswert von $R_{\text{H}} \approx 500\ \Omega$ aufweist². Dies erlaubt die genaue Berechnung der dem System zugeführten Wärmemenge $P_{\text{H}} = R_{\text{H}}I_{\text{H}}^2$ auch dann, wenn der Heizfilm selbst lokal überheizen sollte. Ein solcher Effekt konnte für den zuvor eingesetzten Messaufbau nicht ausgeschlossen werden und würde gerade bei tiefen Temperaturen zum Tragen kommen [Rei12]. Der Probenheizer wurde mittels der bereits in Abschnitt 3.2.2 beschriebenen Schaltung angesteuert.

Im linken Bereich des Chips ist eine $3\text{ mm} \cdot 4,4\text{ mm}$ große Fläche aus galvanisch abgeschiedenem Gold ① zu erkennen, welche eine Dicke von etwa 700 nm besitzt³. Diese Struktur dient als Probenaufgabefläche und soll die rasche Thermalisierung zwischen den einzelnen Komponenten des Chips unterstützen. Eine darauf befindliche Probe kann wahlweise mittels Vakuumfett oder durch Diffusionsschweißen kontaktiert werden. Letzteres erlaubt einen elektronischen Wärmetransport, der bei tiefen Temperaturen eine deutliche Verbesserung der thermischen Leitfähigkeit κ_2 verspricht und somit zu einer Reduktion des τ_2 -Effekts führen sollte. Eine dahingehende Analyse des Aufbaus findet sich in Abschnitt 5.3.2. Die Goldfläche wurde auch genutzt, um ein Filament aus gesputtertem Gold als definierte thermische Ankopplung κ_1 zwischen Plattform und Wärmebad anzubringen. Details hierzu gehen aus den Erläuterungen zu Abbildung 5.7 hervor.

In Abbildung 5.7 ist der Chip selbst sowie sein gesamtes Umfeld dargestellt. In Teil a) ist das gesamte Experiment in einer isometrischen Perspektive dargestellt, während in b) und c) das selbe Experiment in einer seitliche Ansicht sowie einer Draufsicht abgebildet ist. In den folgenden Absätzen sollen die einzelnen Komponenten näher erläutert werden.

Die Hauptkomponenten befinden sich auf der Stirnseite eines 55 mm hohen, zylinderförmigen Kupferkörpers. Zwischen dem Chip ① und dem Detektor-SQUID ③ befindet sich, wie bereits angedeutet, ein Tiefpassfilter ②. Dieser besteht aus zwei parallel verlaufenden, $32\ \mu\text{m}$ breiten Niob-Leitungen, welche an drei Stellen durch AuPd-Widerstandsfilme ($R \approx 36\ \Omega$) miteinander verbunden sind. Gemeinsam mit der Induktivität $L/2$ des Doppelmäander bilden diese Widerstände einen Tiefpassfilter mit einer Abschneidefrequenz von etwa 70 MHz . Hochfrequente Signale im GHz-Bereich, welche im Detektor-SQUID auf Grund des Wechselstrom-Josephson-Effekts auftreten [Jos62, Jos65, Cla04], können somit effizient gedämpft werden. Andernfalls könnten diese hochfrequenten Signale zu einer unerwünschten Wärmelast des Wärmekapazitäts-Chips führen. Gleichzeitig erlaubt die hohe Abschneidefrequenz

²Der genaue Widerstandswert variiert produktionsbedingt von Chip zu Chip und wurde jeweils mit Hilfe einer Widerstandsmessbrücke bestimmt. Der Temperaturverlauf einer solchen Messung ist in Anhang A.4.1 exemplarisch für einen Chip wiedergegeben.

³Es wurden zunächst eine 200 nm dicke Goldschicht gesputtert, anschließend wurde eine weitere, 500 nm dicke Schicht aufgalvanisiert.

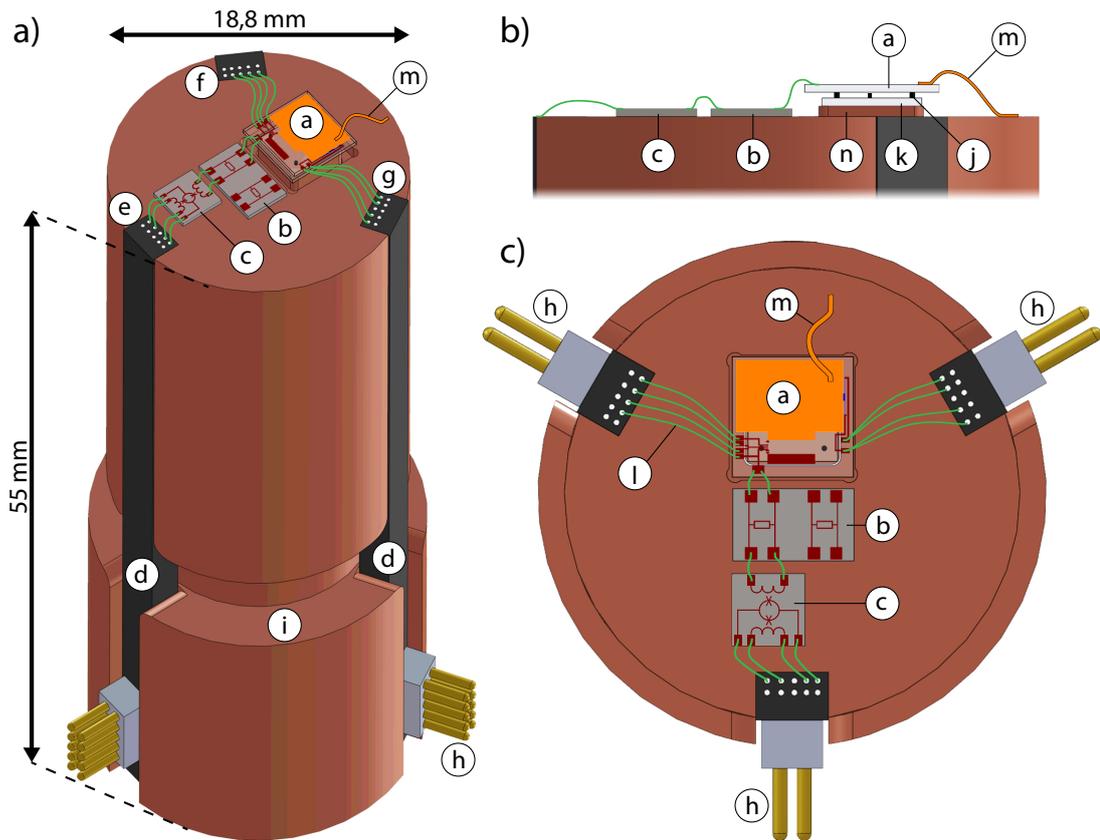


Abbildung 5.7: Experimentelle Anordnung des hochauflösenden Kalorimeters: Neben der isometrischen Perspektive (a) ist eine Seitenansicht (b) und eine Draufsicht (c) dargestellt. Details sind im Text erläutert.

eine zügige Detektion etwaiger Flussänderungen. In der Abbildung sind neben den drei Chips auch die Aluminium-Bond-Drähte in grün dargestellt, welche zur elektronischen Kontaktierung genutzt wurden. In drei senkrecht verlaufenden Nuten wurden die nötigen Zuleitungen in tieftemperaturgeeignetem Epoxykleber⁴ (d) jeweils paarweise verdreht vergossen. Die Leitungen, welche jeweils 200 μm dick sind, bestehen aus NbTi-Multifilament, welches sich in einer CuNi-Matrix befindet. Dieses Material ist unterhalb von 9 K supraleitend und weist gleichzeitig eine schlechte elektronische und phononische Wärmeleitfähigkeit auf, sodass dessen Einbettung in den Epoxykleber eine effiziente thermische Ankopplung der Zuleitungen an den Experimentierhalter darstellt. Die jeweiligen Drahtenden wurden auf der Stirnseite des Experimentierhalters freigelegt und konnten als Schweißpunkte für die Anbringung der Aluminium-Bonddrähte genutzt werden. Auf diese Weise können Kontakte für das Detektor-SQUID (e), die für die Präparation des Dauerstroms I_0 nötigen Zuleitungen für I_F und I_H (f) sowie den Probenheizer (g) realisiert werden. Am unteren Ende der Experimentierplattform münden die Leitungen in standardisierte Pfostenstecker (h). 20 mm oberhalb des unteren Endes der Experimentierplattform befindet

⁴Stycast 2850 FT der Firma Henkel, Henkel-Teroson-Straße 57, 69123 Heidelberg, Deutschland.

sich ein Sockel (i), sodass eine Niob-Hülle (hier nicht dargestellt) über den gesamten Aufbau gestülpt werden kann. Diese Hülle sorgt für eine Schirmung äußerer magnetischer Felder.

In der Seitenansicht in Abbildung 5.7b) erkennt man, dass der Wärmekapazitäts-Chip selbst auf 3 Stelzen aus Fotolack (j) aufliegt, welche wiederum auf einen 4 mm · 4 mm großen Chip (k) aus Saphir strukturiert wurden. Diese wenigen 10 µm hohen und breiten Stelzen erlauben es, den Wärmekapazitäts-Chip mechanisch stabil zu lagern und gleichzeitig thermisch von seiner Umgebung zu entkoppeln. Ursächlich hierfür ist der hohe Grenzflächenwiderstand (Kapitza-Widerstand) zwischen Chip-Substrat und Stelzen. Für die von Phononen getragene Wärmeleitung zwischen zwei Materialien mit Schallgeschwindigkeiten v_1 und v_2 sowie Dichten ρ_1 und ρ_2 tritt ein temperaturabhängiger Grenzflächenwiderstand

$$\frac{1}{\kappa_K} = \frac{R_K}{AT^3} \quad \text{mit} \quad R_K = \frac{15\hbar^3 \rho_1 v_2^3}{2\pi^2 k_B^4 \rho_1 v_1} \quad (5.7)$$

auf, welcher auf große Unterschiede der akustischen Impedanzen $Z = \rho v$ zwischen den Materialien sowie der Brechung von Phononen an der Grenzfläche zurückzuführen ist [Pol69, Ens00b]. Dabei bezeichnet A die Kontaktfläche der beiden Materialien. Für Fotolack-Saphir-Grenzflächen liegen keinerlei Messungen des Kapitza-Widerstands vor. Ein Vergleich mit ähnlichen Materialkombinationen⁵ lässt bei tiefen Temperaturen eine große Dominanz des Kapitza-Widerstands für den Wärmefluss durch die Stelzen mit $A \approx 10^{-9} \text{ m}^2$ erwarten: Für 100 mK ergibt sich beispielsweise $\kappa_K = A/R_K T^3 \approx 5 \text{ nW/K}$. Die Wärmeleitfähigkeit zwischen dem Wärmekapazitäts-Chip und dem Wärmebad wird vielmehr durch die Aluminium-Zuleitungen sowie den Gold-Bond dominiert, wie auch Ergebnisse in Abschnitt 5.3.2 zeigen.

Tatsächlich dominiert unterhalb von 1 K der Wärmefluss der insgesamt 10 Aluminium-Drähte (l), welche am Wärmekapazitäts-Chip angebracht sind, die thermische Ankopplung κ_1 . Während dieser Beitrag beispielsweise bei $T = 400 \text{ mK}$ auf einige 100 nW/K abgeschätzt werden kann und somit dominiert, nimmt er im supraleitenden Zustand zu tiefen Temperaturen hin exponentiell ab [Woo05]. Ein Filament aus gesputtertem Gold (m) mit einer Dicke von etwa 225 nm und einer Breite von etwa 0,5 mm definiert in diesem Temperaturregime die thermische Leitfähigkeit κ_1 zwischen Chip und Wärmebad. Das wenige Millimeter lange Filament besitzt bei Raumtemperatur einen Widerstandswert von etwa 1Ω , sodass sich nach dem Wiedemann-Franz-Gesetz aus Gleichung (2.53) ein Wert von etwa $\kappa_{\text{Au}}(T = 0,1 \text{ K}) \approx 20 \text{ nW/K}$ ergibt. Hierbei wurde ein Restwiderstandsverhältnis von 2 berücksichtigt.

⁵Auswahl bekannter Grenzflächenwiderstände: Vakuumfett-Cu: $R_K T^3 \approx 6,7 \text{ cm}^2 \text{ K}^4/\text{W}$ [And70]; Epoxy-Cu: $R_K T^3 \approx 11 \text{ cm}^2 \text{ K}^4/\text{W}$ [Mat77]; Au-Saphir: $R_K T^3 = 18,9 \text{ cm}^2 \text{ K}^4/\text{W}$ [Swa89].

Abschließend sei noch auf eine Besonderheit in der mechanischen Realisierung des Aufbaus hingewiesen. Während der Prozedur des Ultraschallschweißens des Gold-Filaments und der Aluminium-Bonddrähte mit dem Chip unter hohem Anpressdruck darf der Chip nicht durch die drei Stelzen aus Fotolack gestützt werden. Diese würden unter dem Druck nachgeben. Um dieses Problem zu umgehen, wurde das Saphir-Substrat (k), auf welchem die drei Stelzen mikrostrukturiert wurden, auf die Stirnseite eines beweglichen Kupferquaders (n) geklebt. Dieser Quader ist mittels einer Madenschraube, welche sich von der Unterseite des Kupferzylinders dem Kupferquader nähert, höhenverstellbar. Während des Ultraschallschweißens werden die Stelzen abgesenkt und der Wärmekapazitäts-Chip liegt auf einem in den Kupferzylinder gefrästen Sockel. Nach dem Anbringen der Bond-Drähte werden die Stelzen wieder angehoben, sodass der Wärmekapazitäts-Chip auf diesen ruht und thermisch vom Kupferzylinder isoliert ist. Die damit einhergehende Verspannung der Aluminium-Drähte sorgt für eine zusätzliche Anpresskraft, sodass der Wärmekapazitäts-Chip sicher auf den 3 Stelzen ruht und nicht verkippen, rasseln oder vibrieren kann.

5.3 Charakterisierung der Messapparatur

Der im letzten Abschnitt vorgestellte Aufbau soll in diesem Kapitel charakterisiert werden. Hierfür wird zunächst die Temperaturauflösung des magnetischen metallischen Temperatursensors analysiert. Mit Hilfe zweier Messungen an Silber-Proben bekannter Masse und einer Reinheit von 99,9999 % (6N) wurde der Aufbau auch hinsichtlich seiner Wärmeleitfähigkeiten κ_1 bzw. κ_2 charakterisiert: Die Proben wurden wahlweise mittels Vakuummfett oder durch Diffusionsschweißen thermisch kontaktiert. Des Weiteren werden Einflüsse der Pulslänge und Pulshöhe betrachtet. Zum Abschluss wird die ermittelte Wärmekapazität der Addenda diskutiert, welche äußerst gering ausfällt und nur leicht über den theoretischen Erwartungen liegt.

Insgesamt wurden die hier vorgestellten Messungen an vier verschiedenen Wärmekapazitäts-Chips vorgenommen. Die Chips v3w2D5 und v3w2E7 wurden gemeinsam auf dem selben Saphir-Substrat gefertigt⁶. Weiterhin wurden die Chips v4w1K9 und v5w2M4, gefertigt auf Wafern aus hochreinem Silizium-Substrat, entsprechend analysiert. Für Letzteren wurde die isolierende SiO₂-Schicht, welche die Mäander bedeckt, in einer anderen Sputteranlage aufgetragen⁷. Alle dargestellten Messungen wurden mit Hilfe des Detektor-SQUIDs HDSQ1_w3_L15 durchgeführt. Dessen Strom-Spannungs-Kennlinie ist in Abbildung 5.5 dargestellt. Das genutzte Verstärker-SQUID HDSQ2d_w1.3A15 wurde separat vom hier vorgestellten Aufbau auf der Experimentierplattform des Kryostaten betrieben und befand sich zur Abschirmung ebenfalls in einer Niob-Hülle.

⁶Insgesamt können auf einem Wafer mit einer typischen Größe von 3 Zoll etwa 100 Wärmekapazitäts-Chips platziert und hergestellt werden.

⁷Dieses Vorgehen wird im Laufe des Abschnitts motiviert.

5.3.1 Thermometer

Rauschspektren bei 4,2 K

Um die Wärmekapazitäts-Chips zu charakterisieren, wurden diese vor ihrem Einsatz zunächst bei einer Temperatur von $T = 4,2\text{ K}$ untersucht. Neben der Bestimmung der Widerstandswerte des Probenheizers erlaubt die Aufzeichnung eines Rauschspektrums Rückschlüsse auf die Induktivität der Doppelmäander zu ziehen. Diese wurden über die hierfür vorgesehenen Kontaktflächen mittels Aluminium-Bonddrähten mit einem dc-SQUID⁸ verbunden und deren Rauschspektren gemessen. Das Ergebnis einer solchen Messung ist in Abbildung 5.8 dargestellt.

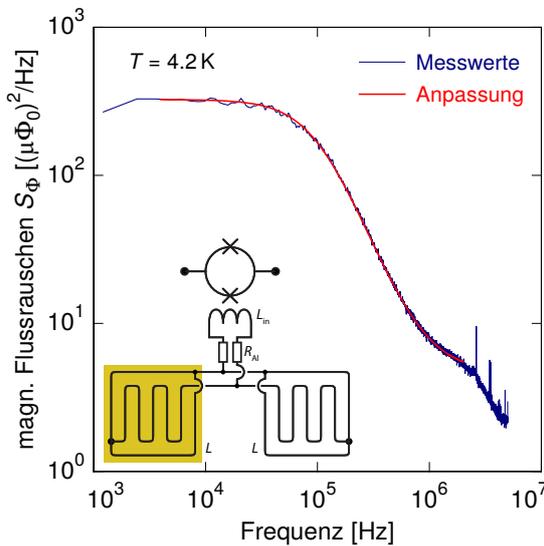


Abbildung 5.8: Rauschspektrum eines Detektor-SQUIDs bei 4,2 K, an dessen Einkoppelspule die beiden mäanderförmigen Spulen des Wärmekapazitäts-Chips angeschlossen sind. Das Rauschspektrum wird maßgeblich durch das Stromrauschen der normalleitenden Aluminium-Bonddrähte sowie die vorhandenen Induktivitäten definiert.

Während die Mäanderstrukturen aus Niob bei 4,2 K bereits supraleitend sind, weisen die Aluminium-Bonddrähte einen Widerstandswert R_{Al} von einigen $\text{m}\Omega$ auf. Das resultierende thermisches Rauschen lässt sich analog zu Gleichung (3.6) in Abschnitt 3.1.2 charakterisieren. Die Spuleninduktivitäten sorgen gemäß

$$S_{\Phi}(T, f) = \frac{4 k_{\text{B}} T}{R_{\text{Al}}} \frac{M_{\text{in}}^2}{1 + \left(\frac{f}{f_{\text{g}}}\right)^2} + S_{\Phi, \text{w}} \quad (5.8)$$

für einen tiefpassartigen Verlauf des detektierten Rauschspektrums. Dabei bezeichnet $f_{\text{g}} = R_{\text{Al}}/(2\pi L_{\text{ges}})$ die Grenzfrequenz, bei der sich die Leistungsdichte des magnetischen Flussrauschens S_{Φ} im Vergleich zum Plateau-Wert bei niedrigen Frequenzen halbiert hat.

⁸Die dargestellte Messung wurde mit Hilfe des SQUIDs PTB-C633.I03-C6X1NM aufgezeichnet. Für dieses SQUID gilt $L_{\text{in}} \approx 1,6\text{ nH}$ und $1/M_{\text{in}} = 5,5\text{ }\mu\text{A}/\Phi_0$.

Eine Anpassung gemäß obiger Gleichung, in Abbildung 5.8 als rote Kurve dargestellt, erlaubt es, die Werte für R_{Al} und $L_{ges} = L_w + L_{in} + L/2$ zu extrahieren. Subtrahiert man die Induktivität der Einkoppelspule L_{in} des SQUIDs sowie die abgeschätzte Streuinduktivität $L_w = 0,1 \text{ nH/m}\Omega \cdot R_{Al} \approx 3 \text{ nH}$ [Pie12], so ergibt sich $L = 65 \text{ nH}$. Dies stimmt gut mit dem aus Gleichung (5.6) berechneten Wert von 60 nH überein. Darüber hinaus wurde die Messung mit dem zuvor diskutierten Tiefpassfilter zwischen dem SQUID und dem Wärmekapazitäts-Chip wiederholt, sodass die Induktivität der auf dem Tiefpassfilter befindlichen Niob-Bahnen auf $L_{lp} = (10 \pm 2) \text{ nH}$ (Index gemäß der englischen Bezeichnung Low-Pass-Filter) bestimmt werden konnte. Es sei noch angemerkt, dass das Abflachen des Rauschspektrums bei etwa 1 MHz durch das Rauschen $\sqrt{S_{\Phi,w}} \approx 2,2 \mu\Phi_0/\sqrt{\text{Hz}}$ des SQUIDs selbst verursacht wird. Noch höhere Frequenzen liegen außerhalb der zur Verfügung stehenden Bandbreite des einstufigen Messaufbaus und das detektierte Flussrauschen fällt stark ab.

Magnetisierung des Ag:Er-Sensors

Um mit Hilfe des vorgestellten Aufbaus die Wärmekapazität einer Probe bestimmen zu können, muss die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung $M(T, B)$ des Ag:Er-Sensors bekannt sein. Für den hiesigen Zweck ist es hinreichend, die Änderung des magnetischen Flusses $\Delta\Phi$ im Detektor-SQUID in Abhängigkeit der Temperatur bei konstantem Dauerstrom I_0 zu bestimmen⁹. In der Abbildung 5.9 ist links die Änderung des magnetischen Flusses in Abhängigkeit der inversen Temperatur¹⁰ für verschiedene Dauerströme I_0 dargestellt. Die durchgezogenen Kurven entsprechen einer kontinuierlichen Aufzeichnung des magnetischen Flusses Φ im Detektor-SQUID bei fallender Temperatur T_{Bad} . Um die hinreichend zügige Thermalisierung des Wärmekapazitäts-Chips während dieser Messung zu überprüfen, wurden Einzelmessungen bei stabilisierter Temperatur für $I_0 = 60 \text{ mA}$ durchgeführt und sind als schwarze Kreise zusätzlich dargestellt. Bei hinreichend hohen Temperaturen ($T > 50 \text{ mK}$) verhält sich die Änderung des magnetischen Flusses entsprechend dem Curie-Gesetz, d.h. $\Delta\Phi \propto B/T$. Sie nimmt wegen $B \propto I_0$ proportional zum Feldstrom I_0 und zur inversen Temperatur $1/T$ zu. Trägt man die auf den Dauerstrom I_0 skalierte Änderung der Magnetisierung gegen die Temperatur auf, so fallen die verschiedenen Kurven für hohe Temperaturen folglich zusammen, wie im rechten Teil von Abbildung 5.9 deutlich wird.

Für tiefere Temperaturen und hohe Magnetfelder muss, wie bereits erwähnt, die Sättigung berücksichtigt werden. Mehr und mehr Spins befinden sich im

⁹Mittels der Näherungsformel $\Delta\Phi_p = \mu_0 \bar{G} V_s / p \Delta M$ (mit dem Sensorvolumen V_s und einem Geometriefaktor \bar{G}) sowie unter Ausnutzung von Gleichung (5.3) ergibt sich näherungsweise $\Delta M = 8,8 \text{ A}/(\Phi_0 \text{ m}) \cdot \Delta\Phi$.

¹⁰Die Temperatur wurde mit Hilfe des in Abschnitt 3.1.3 diskutierten Kohlethermometers bestimmt.

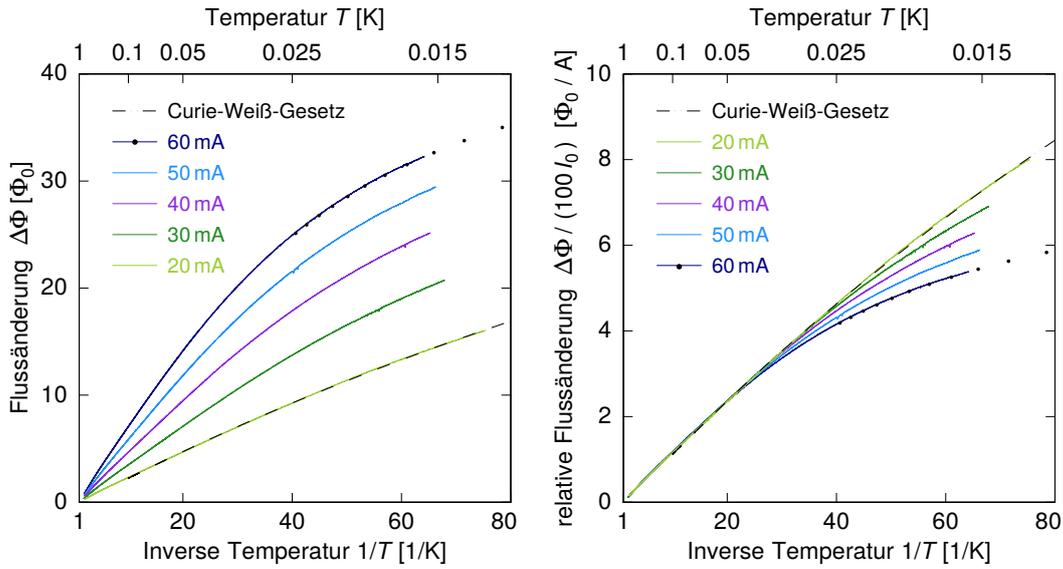


Abbildung 5.9: Detektierte Flussänderung $\Delta\Phi$ im Detektor-SQUID, hervorgerufen durch eine Magnetisierungsänderung des Ag:Er-Sensors, in Abhängigkeit des eingepprägten Dauerstroms I_0 . Links: Absolute Auftragung der Flussänderung in Einheiten des Flussquants Φ_0 . Rechts: Kurven mit dem Wert des Dauerstroms I_0 skaliert. Des Weiteren ist für $I_0 = 20$ mA eine Anpassung gemäß des Curie-Weiß-Gesetzes als strichpunktierte Linie dargestellt.

Grundzustand des Zwei-Niveau-Systems, sodass sich ein Abflachen der relativen Flussänderung $\Delta\Phi/I_0$ im Vergleich zum Verlauf des Curie-Gesetzes ergibt. Mit größerem Dauerstrom I_0 ist dieser Effekt immer ausgeprägter zu erkennen. Das Abflachen bei tiefen Temperaturen und kleinen Feldern ($I_0 = 20$ mA) wird durch die Wechselwirkung zwischen den magnetischen Momenten verursacht und lässt sich im Limes kleiner Felder gut durch ein Curie-Weiß-Gesetz $\Delta\Phi \propto 1/(T + \Theta_{CW})$ beschreiben¹¹. Ähnliche Ergebnisse sind bereits für Au:Er-Sensoren publiziert und lassen sich an Hand von computergestützten Simulationsrechnungen auch quantitativ voraussagen [Fle03, Pie12]. Analoge Simulationen für Ag:Er, welche unter anderem die stärkere RKKY-Wechselwirkung im Vergleich zu Au:Er berücksichtigen, werden derzeit vorbereitet [Hen17]. Ein Vergleich zwischen dieser Anpassung und den Messwerten zeigt, dass der Wärmekapazitäts-Chip bis hin zu tiefsten Temperaturen thermalisiert ist – eine wichtige Voraussetzung für die korrekte Bestimmung der Wärmekapazität. Da der Dauerstrom dissipationfrei fließt, lässt sich diese Erkenntnis auf beliebige Dauerströme I_0 übertragen.

Für $T = 50$ mK und $I_0 = 50$ mA ergibt sich eine Temperaturabhängigkeit der magnetischen Flussänderung von $\partial\Phi/\partial T = -225 \Phi_0/K$. Das Detektor-SQUID besitzt

¹¹Aus der Anpassung extrahiert man $\Theta_{CW} \approx (3,3 \pm 0,5)$ mK. Mit $\Theta_{CW} = \alpha x_{Er} 1,1$ K (entnommen aus [Fle05]) und einer Erbium-Konzentration von $x_{Er} \approx (350 \pm 50)$ ppm ergibt sich hieraus im Einklang mit Literaturwerten für Erbium-dotiertes Silber ein Wert von $\alpha = 8,5 \pm 3$ als Maß für die Stärke der RKKY-Wechselwirkung (vgl. [Bur08, Hen17]).

die Gegeninduktivitäten $1/M_f = 36,4 \mu\text{A}/\Phi_0$ und $1/M_{in} = 12,6 \mu\text{A}/\Phi_0$. Unter der konservativen Abschätzung, dass sich das von der Raumtemperatur-Elektronik bereitgestellte Spannungssignal ΔU_{out} (vgl. Abbildung 5.4) mit einer Genauigkeit von $\Delta U = 1 \text{ mV}$ auslesen lässt und über einem Rückkoppelwiderstand $R_f = 100 \text{ k}\Omega$ abfällt, ergibt sich eine hervorragende Temperaturlösung von

$$\Delta T = \frac{\partial T}{\partial U} \Delta U = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)^{-1} \frac{M_f}{R_f} \Delta U \approx 1 \mu\text{K} . \quad (5.9)$$

Hierfür wurde die Identität $\partial U / \partial \Phi = R_f / M_f$ genutzt.

Die beeindruckende Temperaturlösung wird durch die Gegenüberstellung zweier Pulse ersichtlich, welche in Abbildung 5.10 dargestellt sind. In der rechten Abbildung ist ein Puls mit dem neu entwickelten Aufbau dargestellt, während im Bild links ein Puls dargestellt ist, der mit dem zuvor genutzten Aufbau aufgezeichnet wurde. Für beide Pulse beträgt der zeitliche Abstand zwischen den einzelnen Messpunkten jeweils 20 ms. Aus dem konstanten Verlauf des Temperatursignals vor Beginn des Heizpulses lässt sich für die Streuung der einzelnen Temperaturpunkte ein Wert von $\Delta T = 0,3 \mu\text{K}$ für die Neuentwicklung bestimmen. Dieser Wert übertrifft die konservative Abschätzung gemäß Gleichung (5.9) noch einmal, insgesamt ergibt sich hieraus eine hervorragende Temperaturlösung von $30 \text{ nK}/\sqrt{\text{Hz}}$. Man beachte des Weiteren die unterschiedliche Skalierung der Ordinate bei der Auftragung der gemessenen Pulse. Im Vergleich hierzu extrahiert man aus dem links dargestellten Puls eine Streuung von $\Delta T \approx 3 \mu\text{K}$. Der paramagnetische metallische Temperatursensor zeigt somit im Vergleich zum Widerstandsthermometer eine um eine Größenordnung verbesserte Auflösung. Desweiteren wurde bereits in Abschnitt 3.2.2 dargelegt, dass sich die relative Auflösung des dissipativen Widerstandsthermometers zu tieferen Temperaturen hin verschlechtert. Dahingegen steigt die relative Temperaturlösung des neu entwickelten Wärmekapazitäts-Chips zu tiefen Temperaturen hin kontinuierlich an, da sich aus dem in guter Näherung gültigen Curie-Weiß-Gesetz $\partial M / \partial T \propto 1/T^2$ ergibt.

Auch die statistische Schwankung der ermittelten Wärmekapazität bei der Aufzeichnung mehrerer Pulse bei selber Badtemperatur T_{Bad} konnte auf Grund der verbesserten Temperaturlösung um etwa zwei Größenordnungen gesteigert werden. Bei 50 mK wurde für die Silberprobe eine relative Schwankung von $\Delta C / C = 0,02\%$ ermittelt. Im zuvor genutzten Aufbau wurden statistische Schwankungen im Prozentbereich beobachtet.

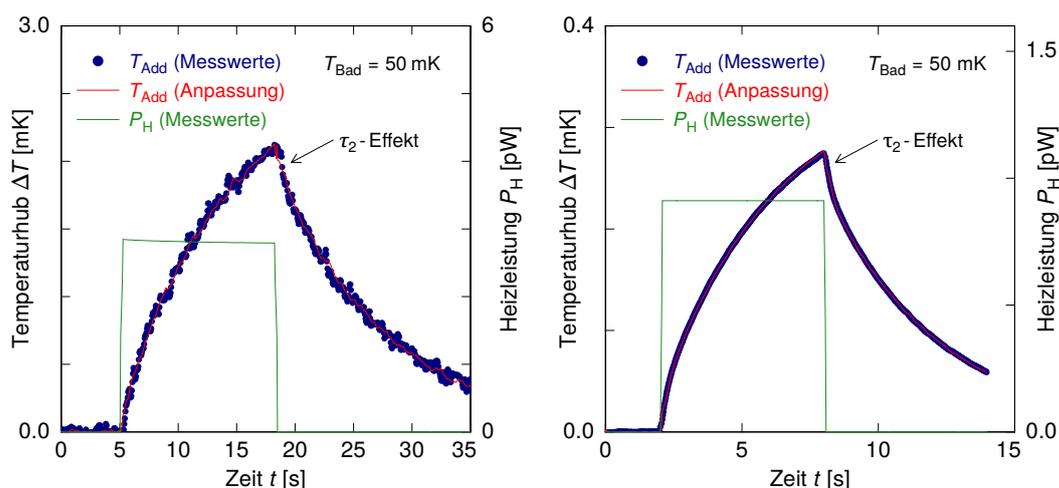


Abbildung 5.10: Zeitlicher Verlauf der Plattform-Temperatur T_{Add} (blau) bei Applikation eines nahezu rechteckigen Heizpulses (grün) bei $T_{\text{Bad}} = 50$ mK. Die Anpassungen gemäß des thermischen Modells sind in rot dargestellt. Die Darstellung erlaubt den direkten Vergleich zweier Pulse, welche mit dem neu entwickelten Wärmekapazitäts-Chip (rechts) bzw. dem in Abschnitt 3.2.2 diskutierten Aufbau (links) aufgezeichnet wurden. Die Neuentwicklung zeigt – man beachte neben dem Signal-zu-Rauschen-Verhältnis der Messkurven auch die Skalierung der Ordinate – eine um eine Größenordnung verbesserte Temporauflösung.

5.3.2 Thermische Leitfähigkeit

Eine wichtige charakteristische Kenngröße des entwickelten Aufbaus stellen die thermischen Leitfähigkeiten¹² κ_1 und κ_2 dar. Wie bereits erwähnt wurde eine hochreine Silberprobe bei einer Messserie durch Vakuumfett sowie bei einer anderen Messserie durch Diffusionsschweißen kontaktiert. Für letzteren Fall wurde die 16 mg schwere, hochreine Silberprobe einseitig mit einer etwa 25 nm dicken Goldschicht versehen. Unter hohem Druck¹³ wurde die Probe bei einer Temperatur von 200 °C mit der goldenen Probenaufgabe des Wärmekapazitäts-Chips verschweißt.

Die aus den Pulsen extrahierten thermischen Leitfähigkeiten κ_1 und κ_2 sind in Abbildung 5.11 dargestellt. Zunächst sollen die unterschiedlichen Temperaturverläufe von κ_2 diskutiert werden. Eine Ankopplung mittels Vakuumfett bedingt einen phononischen Wärmetransport zwischen Chip und Probe. Der entsprechende Verlauf ist in der Abbildung durch gelbe offene Kreise dargestellt und zeigt unterhalb von 0,5 K eine näherungsweise kubische Temperaturabhängigkeit $\kappa_2 \propto T^3$. Die Kontaktierung der Probe mittels Vakuumfett lässt sich als Serienschaltung zweier Grenz-

¹²Es sei an dieser Stelle noch einmal daran erinnert, dass aus Gründen der sprachlichen Klarheit nicht zwischen der (spezifischen) thermischen Leitfähigkeit und dem (absolute) Leitwert (entspricht dem inversen Wärmewiderstand) unterschieden wird.

¹³Die Probe wurde mit einem Gewicht von etwa 2 kg beschwert. Zusätzlich wurde die Goldschicht der Probe angekratzt, um die Kontaktfläche zu minimieren.

flächenwiderstände¹⁴ R_K modellieren, deren Widerstand durch Gleichung (5.7) definiert ist. Zusätzlich muss der intrinsische Wärmewiderstand R_{Ap} des bei tiefen Temperaturen glasartigen Vakuumsfetts gemäß Gleichung (2.54) berücksichtigt werden. Hieraus ergibt sich mit

$$\frac{1}{\kappa_2(T)} = \frac{2 R_K}{A} \frac{1}{T^3} + \frac{l R_{Ap}}{A} \frac{1}{T^2} , \quad (5.10)$$

ein Temperaturverlauf für κ_2 , der in Abbildung 5.11 als punkt-gestrichelte Kurve dargestellt ist und gut mit den ermittelten Messwerten übereinstimmt. Für die Anpassung wurde die Kontaktfläche $A = 4(\text{mm})^2$ festgehalten und die Dicke des Apiezon N-Films auf $l = 0,1\text{mm}$ abgeschätzt. Es ergibt sich in guter Übereinstimmung mit publizierten Daten $R_{Ap} \approx 635 \text{K}^3 \text{m/W}$ und $R_K \approx 9,5 \cdot 10^{-3} \text{K}^4 \text{m}^2/\text{W}$ [And70, Swa89].

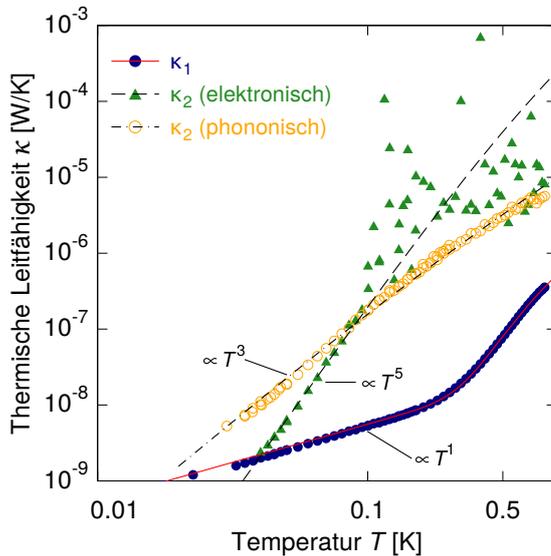


Abbildung 5.11: Thermische Leitfähigkeit zwischen dem Wärmekapazitäts-Chip und dem Wärmebad (κ_1) sowie zwischen Chip und Probe (κ_2). Letztere wurde einmal mittels Vakuumsfett (phononisch) und einmal mittels Diffusionsschweißens (elektronisch) kontaktiert.

In Abbildung 5.11 ist des Weiteren die thermische Leitfähigkeit κ_2 für die Messung an jener Probe aufgetragen, welche durch Diffusionsschweißen aufgebracht wurde. Diese Kontaktierung wurde realisiert, da die elektronische Leitfähigkeit gemäß dem Wiedemann-Franz-Gesetz einen dominanten linearen Term $\kappa_2 \propto T$ verspricht. Die Ergebnisse zeigen jedoch mit $\kappa_2 \propto T^5$ eine bei tiefen Temperaturen drastisch reduzierte thermische Kopplung. Bei hohen Temperaturen konnte der τ_2 -Effekt nicht aufgelöst werden, weshalb die ermittelten Werte für κ_2 für $T > 150 \text{mK}$ stark streuen.

Das beobachtete Verhalten ist zunächst überraschend und die Ursache hierfür konnte bisher nicht abschließend geklärt werden, weshalb an dieser Stelle zwei mögliche Erklärungsansätze diskutiert werden sollen. Beiden Ansätzen gemein ist, dass sie als limitierenden Wärmetransportmechanismus die Elektron-Phonon-

¹⁴Der Einfachheit halber wird für die Grenzflächen Gold-Vakuumsfett sowie Vakuumsfett-Silberprobe der selbe Grenzflächenwiderstand angenommen.

Kopplung bemühen. Für diese Kopplung wurde bereits in früheren Publikationen eine Temperaturabhängigkeit $\kappa_{\text{el-ph}} \propto T^5$ ermittelt [And72a, Kar04]. Gleichwohl berichten viele Publikationen auch von einer Abhängigkeit der Form $\kappa_{\text{el-ph}} \propto T^4$ [Kom94, Wel94, Kim04]. Eine Anpassung gemäß der Form

$$\frac{1}{\kappa_2(T)} = \frac{R_{\text{el-ph}}}{V} \frac{1}{T^5} + \frac{R_K}{A} \frac{1}{T^3} , \quad (5.11)$$

welche als gestrichelte Kurve in Abbildung 5.11 dargestellt ist, beschreibt die Daten sehr gut. Mit V wird das Volumen des Materials bezeichnet, welches die Limitierung in κ_2 bewirkt, und $1/R_{\text{el-ph}}$ ist ein Maß für die Stärke der diskutierten Elektron-Phonon-Kopplung. Konkrete Zahlenwerte für $R_{\text{el-ph}}$ werden im Rahmen der beiden vorgeschlagenen Erklärungen diskutiert. Des Weiteren berücksichtigt obige Formel noch den Grenzflächenwiderstand $R_K = 1,89 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2 \text{ K}^4/\text{W}$ zwischen dem Saphir-Substrat und der Goldfläche [Swa89], welcher bei höheren Temperaturen zu einem leichten Abflachen der dargestellten Kurve führt. Ausgehend von diesen Annahmen lassen sich folgende Erklärungsansätze darlegen:

- Innerhalb des Substrats wird die durch einen Heizpuls erzeugte Wärme mittels Phononen transportiert. Die effektive Kontaktfläche zwischen der goldenen Probenauflagefläche des Chips (vgl. Abbildung 5.6 ①) und der Probe ist durch das Anrauen¹⁵ der Kontaktfläche drastisch reduziert, sodass die phononische Wärmeleitung im Vergleich zu einer Kontaktierung mittels Vakuumfett sehr gering ausfällt. Für den Wärmefluss in die Probe könnte somit die Elektron-Phonon-Kopplung in der Goldschicht den limitierenden Faktor darstellen, bevor die Wärme via Elektronen in die Probe transportiert werden kann. Aus der Anpassung gemäß Gleichung (5.11) ergibt sich unter Berücksichtigung des Volumens der Goldfläche somit $R_{\text{el-ph}} = 4,5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^3 \text{ K}^6/\text{W}$. Im Vergleich zu publizierten Messwerten entspricht dies einer um mehrere Größenordnungen schwächeren Elektron-Phonon-Kopplung [And72a, Kim04, Kar04]. Auch müsste in diesem Szenario die elektronische Kopplung κ_3 zwischen dem Sensormaterial Ag:Er und der Goldfläche geringer als der beobachtete Werte für κ_2 ausfallen, da sonst der beobachtete τ_2 -Effekt, dem schnellen Anstieg der Temperatur im Sensormaterial, nicht erklärt werden könnte. Dies ist jedoch nicht zu erwarten, für 100 mK ergibt eine konservative Abschätzung $\kappa_3 \gtrsim 10^{-6} \text{ W/K}$, da der elektrische Widerstand von Ag:Er (gesputtert) und Goldkontaktfläche (gesputtert und galvanisiert) wenige $\text{m}\Omega$ betragen sollte. Auch ist nach dem Wiedemann-Franz-Gesetz ein *nur* linearer Abfall hin zu tieferen Temperaturen zu erwarten, ein im Vergleich zum beobachteten κ_2 niedrigeres κ_3 wird also zunehmend unrealistisch.

¹⁵Ohne dieses Schritt, die Oberfläche durch Einkerbungen und Kratzer mittels eines Skalpell anzurauen, war es nicht möglich, die Probe durch Diffusionsschweißen mit dem Chip dauerhaft zu kontaktieren.

- Eine weitere mögliche Erklärung wäre, dass sich zwischen dem 25 nm dicken Goldfilm, welcher vor dem Diffusionsschweißen auf die Silberprobe gesputtert wurde, und der Silberprobe eine dünne, elektrisch isolierende Schicht befindet. Dies könnte beispielsweise eine wenige Nanometer dicke Silberoxidschicht sein, wie sie Silber in Luft ausbildet [Roo89]. Nimmt man analog zum zuvor geschilderten Szenario an, dass die Wärme zwischen den beiden diffusionsverschweißten Goldflächen maßgeblich durch Elektronen transportiert wird, so muss diese Energie in der probenseitig nur 25 nm dünnen Goldschicht in das phononische Wärmereservoir transferiert werden¹⁶. Hieraus ergibt sich auf Grund des kleinen Volumens $V \approx 1,5 \cdot 10^{-13} \text{ m}^3$ eine Kopplungsstärke $R_{\text{el-ph}} = 7,4 \cdot 10^{-12} \text{ m}^3 \text{ K}^6/\text{W}$ für eine Anpassung gemäß Gleichung (5.11) – publizierte Werte sind nur etwa drei mal kleiner¹⁷ [Kar04]. Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass im Prozess eigentlich versucht wurde eine etwaige Oxidschicht auf der Oberfläche der Silberprobe unmittelbar vor der Auftragung des Goldfilms durch Plasmaätzen mittels Argonionen abzutragen. Auch würden die vor dem Diffusionsschweißen erzeugten Einkerbungen (für das zuvor beschriebene Anrauen) und das folgende Anpressen während dieses Prozessschrittes eine etwaige Oxidschicht wohl durchtrennen. Aus diesen Gründen erscheint die zentrale Annahme in diesem Szenario – die Existenz einer solchen Oxidschicht – zunächst zweifelhaft. Gleichwohl ergibt sich in diesem Erklärungsansatz eine sinnvoll erscheinende Stärke der Elektron-Phonon-Kopplung.

Aus den genannten Gründen kann letztlich nicht ausgeschlossen werden, dass andere Ursachen für die Limitierung von κ_2 verantwortlich sind. Denkbar wäre beispielsweise auch, dass das thermische Modell zur Beschreibung der beobachteten Pulse nicht korrekt ist. Im Vorgriff auf die Diskussion der beobachteten Wärmekapazität der Addenda in Abschnitt 5.3.4 sei erwähnt, dass durch Verunreinigungen in der die beiden Mäander bedeckenden SiO_2 -Schicht ein weiteres Wärmereservoir zur Verfügung steht, über dessen Kopplungsstärke mit seiner Umgebung keine Details bekannt sind. Diese Verunreinigungen konnten jedoch mittlerweile beseitigt werden, sodass ein etwaiger Einfluss dieser Freiheitsgrade in zukünftigen Messungen ausgeschlossen werden kann. Auch in Versuchen, diesen zusätzlichen Einfluss in einem erweiterten thermischen Modell zu modellieren und gleichzeitig die experimentell beobachteten Pulsformen zu generieren, konnte keine Wärmeleitfähigkeit $\kappa_2 \propto T^5$ ermittelt werden.

Eine Überwindung dieser Limitierung würde eine entsprechend gute thermische Kontaktierung metallischer Proben erlauben. Deshalb sind weitere Materialtests sowie eine Optimierung des Diffusionsschweißens hinsichtlich einer Maximierung der effek-

¹⁶Diese Goldschicht hat eine Fläche von etwa $6 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2$.

¹⁷In [Kar04] wird (in der dort gewählten Notation) ein Wert $\Sigma = 7,5 \cdot 10^{10} \text{ W K}^{-6} \text{ m}^{-3}$ für die Elektron-Phonon-Kopplung in Gold angegeben. Dies lässt sich gemäß $R_{\text{el-ph}} = 1/(6\Sigma)$ auf die hiesige Notation umrechnen.

tiven Kontaktfläche für eine Eingrenzung des Problems wünschenswert und zukünftig geplant.

Zuletzt soll an dieser Stelle noch die thermische Leitfähigkeit κ_1 diskutiert werden, welche die Ankopplung des Wärmekapazitäts-Chips an das Wärmebad definiert. Diese Messergebnisse sind ebenfalls in Abbildung 5.11 dargestellt. Von hohen Temperaturen kommend fällt κ_1 zunächst steil ab, ehe es für Temperaturen $T < 200$ mK linear abflacht. Wie zuvor diskutiert definiert die Wärmeleitung der supraleitenden Aluminium-Bonddrähte bei hohen Temperaturen die thermische Ankopplung. Mit dem exponentiellen Aussterben von Quasiteilchen sinkt auch die thermische Leitfähigkeit, sodass diese bei tieferen Temperaturen durch jene des Gold-Filaments definiert wird. Sie lässt sich unter Berücksichtigung des niedrigen Restwiderstandsverhältnisses von etwa 2 durch das Wiedemann-Franz-Gesetz beschreiben, welches in Gleichung (2.53) definiert wurde. Insgesamt ergibt sich somit

$$\kappa_1(T) = \frac{\mathcal{L}}{R} T + \kappa_{\text{Al},0} e^{b(1-T_C/T)} , \quad (5.12)$$

wobei sich der zweite Summand (mit $T_C = 1,2$ K) in einer Vielzahl von Experimenten als gute Beschreibung der thermischen Leitfähigkeit von supraleitendem Aluminium erwiesen hat [Woo05]. Aus der Anpassung, welche die Messwerte sehr gut beschreibt, ergibt sich $R = 0,48 \Omega$. Dieser Wert ist konsistent mit Messungen des Widerstandswertes des Gold-Filaments. Auch die Parameter $\kappa_{\text{Al},0} = 3,7 \mu\text{W/K}$ und $b = 1,5$ decken sich mit Beobachtungen anderer Experimente (siehe Referenzen in [Woo05]), wenn man für die zehn Aluminium-Bonddrähte einen Radius von $25 \mu\text{m}$ sowie eine durchschnittliche Länge von etwa 5 mm berücksichtigt. Zuletzt sei noch angemerkt, dass sich unter Berücksichtigung eines weiteren Summanden proportional zu T^3 keine signifikante Verbesserung in der Anpassung ergibt. Dies bestätigt, dass die thermische Ankopplung durch die Stelzen, auf welchen der Wärmekapazitäts-Chip aufliegt, wie erwartet zu vernachlässigen ist.

5.3.3 Einfluss der Pulslänge und Pulshöhe

Die Messapparatur wurde analog zum in Abschnitt 3.2.2 beschriebenen Vorgehen auch bezüglich des Einflusses der Pulshöhe und Pulslänge auf die ermittelte Wärmekapazität untersucht. Im referenzierten Abschnitt wird bereits ausführlich auf die Methodik der Datenerhebung eingegangen, sodass an dieser Stelle nur die entsprechenden Resultate diskutiert werden sollen. Diese sind in den Abbildungen 5.12 und 5.13 dargestellt.

Die spezifische Wärme steigt linear mit der mittleren Pulshöhe $\Delta T_{\text{max}}/(2T_{\text{Bad}})$ an. Ursächlich hierfür ist die mit der Pulshöhe steigende durchschnittliche Proben temperatur während des Pulses, welche auf der oberen Abszisse aufgetragen ist. Daraus

resultiert für die Silberprobe gemäß Gleichung (3.18) ein linearer Anstieg $C_{\text{Ag}} = \gamma_{\text{el}}T$ in der spezifischen Wärme. Die in Abbildung 5.12 als gestrichelte Linie dargestellten Literaturwerte für Silber aus [Mar73] stimmen hervorragend mit den Resultaten überein.

Wie der Abbildung 5.13 zu entnehmen ist, konnte keine Abhängigkeit der spezifischen Wärme von der relativen Pulslänge beobachtet werden. Neben den Messwerten, die mit dem neu entwickelten Wärmekapazitäts-Chip erhoben wurden, sind als Referenz die Resultate des zuvor genutzten *klassischen* Aufbaus dargestellt. Die leicht negativen Werte für $C_{\text{Ag}}(2\tau_1)/C_{\text{Ag}}(\tau_1) - 1$ bei höheren Temperaturen wurden im Zusammenhang mit der endlichen Integrationszeit des zur Auslese genutzten Lock-In-Verstärkers diskutiert (siehe Erläuterungen zu Abbildung 3.19.). Die SQUID-basierte Auslese der Temperatur des Wärmekapazitäts-Chips weist eine deutlich höhere Bandbreite auf, sodass dieser Effekt innerhalb des Messfehlers nicht mehr beobachtet wird.

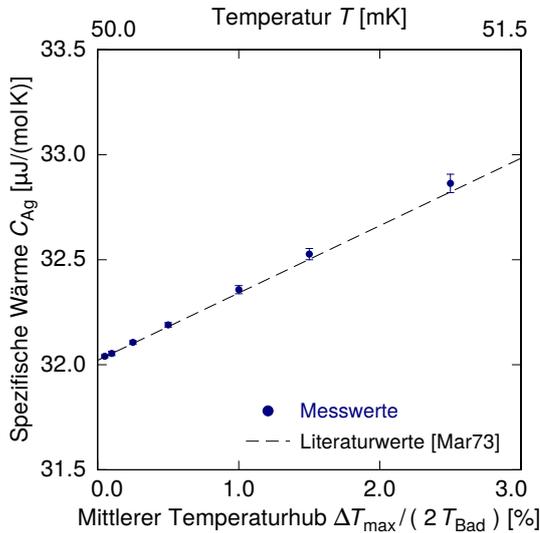


Abbildung 5.12: Spezifische Wärme einer Silberprobe in Abhängigkeit des mittleren Temperaturhubs $\Delta T_{\text{max}}/(2T_{\text{Bad}})$. Der Vergleich mit Literaturdaten zeigt, dass die beobachtete Steigung aus einem Anstieg der mittleren Temperatur $T = T_{\text{Bad}} + \Delta T_{\text{max}}/2$ resultiert.

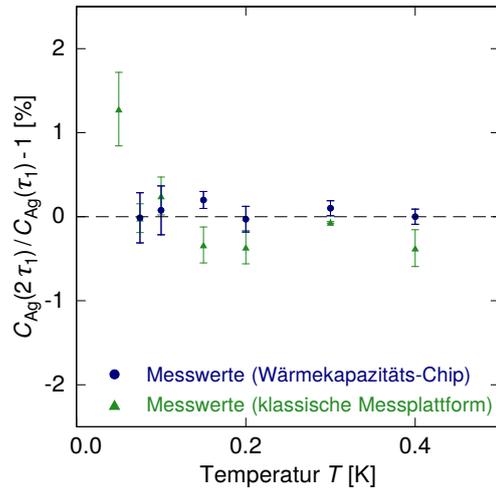


Abbildung 5.13: Relative Änderung der spezifischen Wärme $C_{\text{Ag}}(2\tau_1)/C_{\text{Ag}}(\tau_1) - 1$ in Abhängigkeit der Temperatur. Es ist keinerlei Einfluss der relativen Pulslänge t_{exp}/τ_1 auf die ermittelte spezifische Wärme erkennbar.

5.3.4 Wärmekapazität der Addenda

In diesem Abschnitt soll abschließend die Wärmekapazität des Chips selbst diskutiert werden. Diese muss für die Messung von Proben mit geringer Wärmekapazität im Bereich weniger nJ/K selbst sehr klein ausfallen oder zumindest einen gut reproduzierbaren Wert aufweisen. In Abschnitt 5.1 wurde bereits angekündigt, dass eine Wärmekapazität von unter 300 pJ/K für Temperaturen unterhalb von 0,3 K erwartet wird. Dies lässt sich im wesentlichen auf den geringen Materialeinsatz des mikrostrukturierten Aufbaus sowie die geschickte Wahl supraleitender Materialien zur elektrischen Kontaktierung entsprechender Komponenten zurückführen. In Tabelle 5.1 sind die zur Herstellung des Wärmekapazitäts-Chips genutzten Materialien gemeinsam mit deren Masse (je Chip) aufgelistet. Des Weiteren ist auch Aluminium aufgeführt, welches für die elektrische Kontaktierung des Chips verwendet wird¹⁸. Für einen ersten Überblick bezüglich der jeweiligen Beiträge zur Addenda ist zusätzlich die gemessene Wärmekapazität bei 100 mK aufgelistet. Für diese Berechnung wurde die spezifische Wärme der jeweiligen Materialien aus den aufgeführten Quellen herangezogen. Es zeigt sich, dass einzig die Wärmekapazität des Goldes und des Sensormaterials Ag:Er signifikant zur Wärmekapazität der Addenda beiträgt, die übrigen Materialien spielen eine untergeordnete Rolle und werden im Folgenden vernachlässigt. Insbesondere ist die Wärmekapazität des Substrats, wahlweise Saphir (c-Al₂O₃) oder Silizium (c-Si), trotz dessen großen Masseanteils auf Grund des rein phononischen Beitrags bei tiefen Temperaturen nominell vernachlässigbar.

Material	m [μg]	$\mathcal{C}(0,1\text{ K})$ [pJ/K]	Quelle
Nb	5,5	3	[Sel74]
AuPd	0,02	< 0,1	[Mar73, Hoa57]
<u>Ag:Er</u>	14,2	40	[Fle03]
Au	190	79	[Mar73, Fle09]
Al	8,9	3	[Phi59]
a-SiO ₂	5,7	< 1	[Zel71]
c-Al ₂ O ₃	30000	< 3	[Fug69]
c-Si	17500	5	[Kee59]

Tabelle 5.1: Auflistung der für den Wärmekapazitäts-Chip verwendeten Materialien: Neben der verwendeten Materialmenge ist auch deren Wärmekapazität exemplarisch für $T = 100\text{ mK}$ angegeben. Diese wurde anhand publizierter Daten, auf welche jeweils verwiesen wird, berechnet. Aluminium ist gelistet, da auch die Bonddrähte zur Wärmekapazität beitragen.

¹⁸Eine Zuleitung trägt mit etwa 1/3 seiner Gesamtwärmekapazität zur Addenda bei [Bac72]. Die entsprechende Massenangabe in Tabelle 5.1 berücksichtigt diesen Umstand bereits.

Die Wärmekapazität von Gold lässt sich bei tiefen Temperaturen gemäß

$$\mathcal{C}_{\text{Au}}(T) = \frac{m_{\text{Au}}}{m_{\text{mol,Au}}} (689 \mu\text{J}/(\text{mol K}^2) \cdot T + 464 \mu\text{J}/(\text{mol K}^4) \cdot T^3) \quad (5.13)$$

beschreiben [Mar73]. Die Stoffmenge von Gold $m_{\text{mol,Au}}$ beträgt 197 g/mol und die Masse $m_{\text{Au}} = 190 \mu\text{g}$ ist Tabelle 5.1 zu entnehmen. Bei der Herstellung der Chips wurde typischerweise eine 200 nm dicke Goldschicht gesputtert und anschließend weitere 500 nm aufgalvanisiert. Für die gesputterten Schichten, welche eine Vielzahl von Defekten im Kristallgitter aufweisen, wurde als Korrektur ein zusätzlicher, konstanter Beitrag in Höhe von $5 \text{ J}/(\text{m}^3 \text{ K})$ berücksichtigt – dies entspricht Beobachtungen aus früheren Arbeiten [Fle09, Heu11]. Der Verlauf der Kurve ist in Abbildung 5.14 als gepunktete Linie dargestellt.

Im Falle von Ag:Er tragen neben den Leitungselektronen insbesondere Schottky-artige Zusatzterme zur Wärmekapazität bei. Deren Ursprung liegt in den in Abschnitt 5.2.1 diskutierten Zwei-Niveau-Systemen begründet, welche sich auch für die Magnetisierung verantwortlich zeigen. Berechnungen der spezifischen Wärme dieses Materials sind derzeit in Vorbereitung [Hen17], sodass an dieser Stelle auf die bekannte Wärmekapazität von Au:Er zurückgegriffen wird. Da die Wärmekapazität des Sensors durch die Erbium-Spins dominiert wird, lässt sich für Ag:Er und Au:Er trotz des unterschiedlichen Wirtsmetalls ein sehr ähnlicher Verlauf, sowohl qualitativ als auch quantitativ, in der spezifischen Wärme erwarten.

Die Wärmekapazität des Sensors¹⁹ ist abhängig vom Magnetfeld $B \propto I_0$, in welchem sich dieser befindet. Im linken Teil von Abbildung 5.14 sind exemplarisch entsprechende Resultate für $I_0 = 50 \text{ mA}$ und $I_0 = 100 \text{ mA}$ dargestellt. Für letzteren Fall erkennt man ein Maximum in der spezifischen Wärme bei etwa 20 mK. Typischerweise wurde der Temperatursensor mit einem Dauerstrom von $I_0 = 50 \text{ mA}$ betrieben. Bei diesem Strom ist die Schottky-Anomalie zu tieferen Temperaturen verschoben, da die Zeeman-Aufspaltung der Spin-Systeme entsprechend kleiner ist. Summiert man diese Beiträge zur Wärmekapazität auf, ergibt sich der als grüne durchgezogene Linie dargestellte Temperaturverlauf der berechneten Addenda. Während bei tiefen Temperaturen die Schottky-Anomalie den Verlauf definiert, dominiert oberhalb von etwa 60 mK die elektronische Wärmekapazität. Insgesamt erwartet man eine sehr kleine Addenda unter 300 pJ/K für Temperaturen unterhalb von 300 mK.

Zur Bestimmung der Addenda wurde eine 16,2 mg schwere, hochreine Silberprobe gemessen, deren spezifische Wärme bekannt ist [Mar73]. Dieses Vorgehen sowie die Probenwahl wurde bereits in Abschnitt 3.2.2 motiviert. Die Ergebnisse dieser Messung sind im rechten Teil von Abbildung 5.14 dargestellt. Zusätzlich sind die zuvor disku-

¹⁹Für $T < 100 \text{ mK}$ wurden die Werte unter Zuhilfenahme der in [Fle03] vorgestellten Methodik berechnet, wobei eine Erbium-Konzentration von 350 ppm angenommen wurde. Für höhere Temperaturen wurde der lineare Anteil, welcher durch die Leitungselektronen im Sensor hervorgerufen wird, entsprechend extrapoliert.

tierten Berechnungen, zur besseren Erkennbarkeit um den Faktor 25 skaliert, aufgetragen. Von hohen Temperaturen kommend fällt die gemessene Addenda zunächst in etwa linear ab, ehe sie im Bereich um 100 mK ein Minimum durchläuft und zu tieferen Temperaturen hin wieder ansteigt. Die ermittelte Wärmekapazität der Addenda liegt jedoch im Bereich einiger nJ/K und somit etwa 1,5 Größenordnungen über der Erwartung. Diese große Diskrepanz war zunächst überraschend und wird daher im folgenden näher erörtert. Es sei jedoch vorangestellt, dass dieses Problem mittlerweile behoben ist und in den jüngst hergestellten Wärmekapazitäts-Chips deutlich kleinere Wärmekapazitäten beobachtet werden konnten.

Die durchgeführten Berechnungen zur Bestimmung der Wärmekapazität des Sensormaterials sowie der Goldfläche, welche bei einer Vielzahl weiterer Detektoren genutzt werden, liefern im Allgemeinen verlässliche Ergebnisse [Fle03, Fle05, Sch12a, Pie12, Kem12]. Experimentelle Abweichungen im Bereich von etwa 25 % sind dokumentiert [Kem12], wobei dies nicht die große Diskrepanz erklären kann. Aus diesen Gründen muss die große gemessene Wärmekapazität durch zusätzliche, bisher nicht berücksichtigte Freiheitsgrade in Form von Verunreinigungen oder dergleichen verursacht werden.

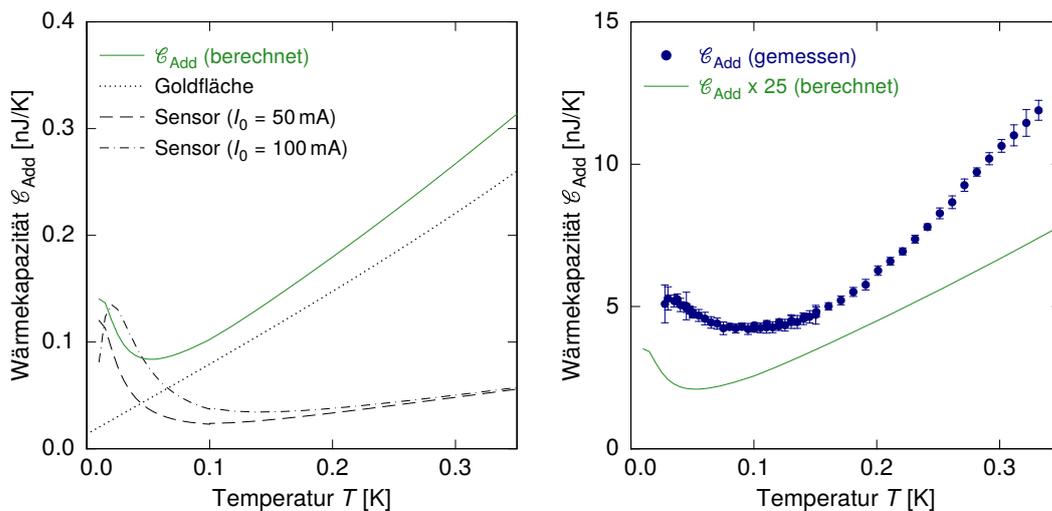


Abbildung 5.14: Wärmekapazität der Addenda: In der Abbildung links ist der berechnete Verlauf als durchgezogene Linie dargestellt. Zusätzlich sind die dominierenden Einzelbeiträge der Probenaufgabenfläche aus Gold (gepunktete Linie) sowie des Sensormaterials Ag:Er (für zwei verschiedene Dauerströme I_0) dargestellt. Rechts sind die berechneten Werte, um den Faktor 25 vergrößert, gemeinsam mit den gemessenen Werten für \mathcal{C}_{Add} aufgetragen. Man beachte die unterschiedliche Skalierung der Ordinate.

Als Ursache kommen somit (magnetische) Verunreinigungen der Silberprobe sowie der für den Wärmekapazitäts-Chip verwendeten Materialien in Betracht. Durch das Messen einer weiteren Silberprobe mit einer Masse von $m = 34,2$ mg konnte eine Verunreinigung der Probe ausgeschlossen werden. Wäre dies die Ursache, so müsste die „überschüssige“ Wärmekapazität mit der Masse der Silberprobe skalie-

ren. Tatsächlich wurde eine unveränderte Überhöhung nach Abzug der erwarteten Beiträge beobachtet.

In mehreren Veröffentlichungen wird auch die Möglichkeit einer deutlich erhöhten Wärmekapazität von Saphir ($c\text{-Al}_2\text{O}_3$) im Vergleich zum Debye-Modell diskutiert [Sei90, Rot94, Bas96, Cha07]. Verunreinigungen des Materials sowie Schottky-Beiträge des Aluminium-Kerns, welcher einen Kernspin von $I = 5/2$ besitzt und in einer rhomboedrischen Kristallmatrix angeordnet ist, konnten jedoch im hiesigen Fall ausgeschlossen werden: Es wurde ein äquivalent aufgebauter Wärmekapazitäts-Chip (v4w1K9) auf einem Substrat aus hochreinem Silizium gemessen. Die ermittelte Wärmekapazität \mathcal{C}_{Add} entsprach, mit einer Abweichung von etwa 25 %, jener eines Chips auf Basis des Saphir-Substrats.

Da des Weiteren Verunreinigungen in der Goldstruktur sowie des Sensormaterials ausgeschlossen wurden²⁰, wurde im Anschluss an diese Untersuchungen der Fokus auf mögliche Verunreinigungen in der die Niob-Strukturen überdeckende Isolations-schicht gelegt. Tatsächlich zeigte sich bei Messungen des Chips v4w1K9 eine scheinbar negative Temperaturänderung als Folge der Heizpulse, was wie folgt interpretiert werden kann: Magnetische Verunreinigungen in der $\alpha\text{-SiO}_2$ -Schicht, welche sich oberhalb des Doppelmäanders befindet, koppeln mit diesem analog zum Sensormaterial. Diese Kopplung bedingt eine Flussänderung, welche auf Grund des gradiometrischen Aufbaus im Allgemeinen kompensiert wird und nicht durch das Detektor-SQUID beobachtet werden kann: Eine positive Flussänderung $\Delta\Phi_p$ in Mäander (A) (vgl. Abbildung 5.6) wird durch eine ebenso große, negative Flussänderung $-\Delta\Phi_p$ in Mäander (B) kompensiert. Beim vorliegenden Chip war diese symmetrische Kopplung auf Grund eines Kurzschlusses in einer der Mäanderspulen aufgehoben, sodass die Induktivitäten L der beiden Mäander verschieden waren. Ein Temperaturanstieg des Wärmekapazitäts-Chips auf Grund der Heizpulse führte zu einer Änderung der Magnetisierung der verunreinigten $\alpha\text{-SiO}_2$ -Struktur. Die stärkere Kopplung mit Mäander (B) führte in der Folge zu einem negativen Signal im Detektor-SQUID, was als „Temperatursenkung“ wahrgenommen wird. Als Zeitkonstante für diese Spingitter-Kopplung innerhalb des SiO_2 -Films wurde bei $T = 33\text{ mK}$ ein Wert von $\tau_{\text{SG}} = 0,6\text{ s}$ ermittelt. Diese Beobachtung erlaubt es, den *eigentlichen* τ_2 -Effekt und den hierdurch hervorgerufenen Temperaturanstieg mit einer Zeitkonstanten von etwa 60 ms separat von dem Beitrag der Verunreinigungen zu betrachten. Schätzt man hieraus die Addenda im adiabatischen Limes für den diskutierten Puls mit $\mathcal{C}_{\text{Add}}(33\text{ mK}) = P_H \tau_2 / \Delta T (3\tau_2) \approx 0,5\text{ nJ/K}$ grob ab, so ergibt sich ein Wert, welcher nur leicht über den Erwartungen liegt. Mit $\Delta T(3\tau_2)$ ist der Temperaturhub zur Zeit $t_{\text{start}} + 3\tau_2 \ll \tau_{\text{SG}}$ bezeichnet (vgl. Abbildung 3.10).

²⁰Wie erwähnt werden diese Materialien für eine Vielzahl von Teilchendetektoren, welche im selben Reinraum gefertigt werden, verwendet. Entsprechende Experimente mit diesen Teilchendetektoren zeigten keine Indizien für eine solch massive Verunreinigung.

Die Ursache für die Verunreinigungen konnte mittlerweile innerhalb der genutzten Kathodenzerstäubungsanlage²¹, welche zur Auftragung der entsprechenden mikrostrukturierten Schichten genutzt wird, lokalisiert und behoben werden: Im Nachgang an die beschriebenen Beobachtungen konnte anhand von Messungen der Magnetisierung gezeigt werden, dass die hergestellten a-SiO₂-Schichten tatsächlich ein ausgeprägtes paramagnetisches Curie-Verhalten aufweisen, obwohl dieses Material nominell diamagnetisch sein sollte. Offenbar sorgen magnetische Verunreinigungen (Edelstahlabtragungen in der Kathodenzerstäubungsanlage sowie Fehler des SiO₂-Netzwerks, sogenannte *Dangling Bonds*) zu einer massiven Überhöhung der Wärmekapazität von SiO₂. Abschätzungen legen nahe, dass eine Konzentration solcher Verunreinigungen in der Größenordnung von etwa 1 % ausreicht, um die beobachtete Zunahme in der Wärmekapazität der Addenda erklären können.

Kurz vor der Fertigstellung dieser Arbeit konnten erste Messungen an einem weiteren Chip (v5w2M4) durchgeführt werden²². Für diesen Chip wurde bei der Auftragung der isolierenden a-SiO₂-Schicht auf den Wafer aus hochreinem Silizium eine andere Kathodenzerstäubungsanlage²³ genutzt. Diese besitzt ein größeres Sputtertarget und eine andere Halterung für selbiges, sodass von der metallenen Umgebung des Targets während des Prozesses weniger Material abgetragen wird. Somit werden deutlich weniger Verunreinigungen in der SiO₂-Schicht erwartet, sodass eine signifikant reduzierte Addenda (im Vergleich zu den in Abbildung 5.14 dargestellten Ergebnissen) erwartet wird. Um auch die zuvor angesprochenen Spin-Gitter-Relaxationen detailliert untersuchen zu können, wurde der Chip ohne Probe abgekühlt. Um dennoch ausreichend lange Relaxationsraten τ_1 zu gewährleisten, wurde kein Gold-Bond zur thermischen Kontaktierung genutzt, sodass einzig die Aluminium-Bonddrähte die thermische Leitfähigkeit κ_1 definieren. In dieser Konstellation waren Messungen zwischen 400 mK und 50 mK möglich.

Die aufgezeichneten Pulse zeigen im Bereich unterhalb von 200 mK zwei klar unterscheidbare Relaxationszeiten. Um diesen Effekt zu berücksichtigen, wurde der Chip mit Hilfe des in Abbildung 3.9 dargestellte thermische Modells durch zwei über den thermischen Link κ_2 gekoppelte Wärmereservoirs beschrieben. Unter der Annahme, dass die Wärmekapazität des ersten Wärmereservoir durch die berechnete Addenda – in Abbildung 5.14 als grün dargestellte Linie aufgetragen – beschreibbar ist, ergeben sich Anpassungen, welche die gemessenen Pulse sehr gut beschreiben. In diesem Zusammenhang wurde auch ersichtlich, dass für kurze Pulszeiten $t_P \leq 100$ ms kaum Wärme in das zweite Wärmereservoir abfließt, wohingegen dies bei längeren Pulszeiten zunehmend der Fall ist. Für $t_P \gtrsim 2$ s wurde ein Sättigungsverhalten beobachtet. Alle genannten Aspekte sind stimmig erklärbar, wenn man annimmt, dass ein Teil

²¹UHV-Sputteranlage der Firma DCA Instruments Oy, Vajossuonkatu 8, 20360 Turku, Finnland.

²²Abweichend von den vorherigen Messungen wurde für dieses Experiment das Detektor-SQUID HDSQ5_w1.4A3 (mit $L_{in} \approx 1,0$ nH [Ric17]) und das SQUID-Array HDSQ5_w1.2A22 genutzt.

²³HV-Sputteranlage SCM 601 der Firma Alcatel.

der Wärme auf einer Zeitskala von $t_{SG} \approx 600$ ms in ein weiteres Wärmereservoir – z.B. noch verbliebene magnetische Verunreinigungen und *Dangling Bonds* im SiO_2 – abfließt.

Neben dieser qualitativen Analyse wurden die Pulse auch genutzt, um die Wärmekapazität $\mathcal{C}_{\text{Add}}(T)$ zu bestimmen, entsprechende Ergebnisse sind in Abbildung 5.15 dargestellt. Die gemessene Addenda zeigt im untersuchten Temperaturbereich einen monoton ansteigenden Verlauf, wobei der Absolutwert in etwa um den Faktor 2 höher liegt als dies die berechneten Werte erwarten lassen würden. Nichts desto trotz liegt die Wärmekapazität dieses Chips um den Faktor 20 niedriger als dies bei zuvor untersuchten Chips der Fall war. Dies zeigt deutlich, dass der Einfluss von Defekten und Fremdatomen in der a- SiO_2 -Schicht durch den Wechsel der Kathodenzerstäubungsanlage um mehr als eine Größenordnung reduziert werden konnte. Die verbleibende Diskrepanz zwischen berechneten und ermittelten Werten für die Addenda lässt sich durch die vermutlich noch vorhandenen Verunreinigungen (in einer signifikant reduzierten Anzahl) sowie *Dangling Bonds* in der gesputterten a- SiO_2 -Schicht begründen. Mit einer Addenda im Bereich von unter 500 pJ/K für Temperaturen unterhalb von 300 mK konnte somit das Designziel, die Wärmekapazität des Messaufbaus selbst auf Werte deutlich unterhalb von 1 nJ/K zu reduzieren, erfüllt werden. Dies eröffnet zukünftig erstmalig die Möglichkeit, äußerst geringe Wärmekapazitäten im Bereich weniger nJ/K von massiven Proben mit Massen im Bereich einiger 10 mg zu messen. Messungen an den in den vorherigen Kapiteln vorgestellten metallischen Gläsern sind derzeit in Planung.

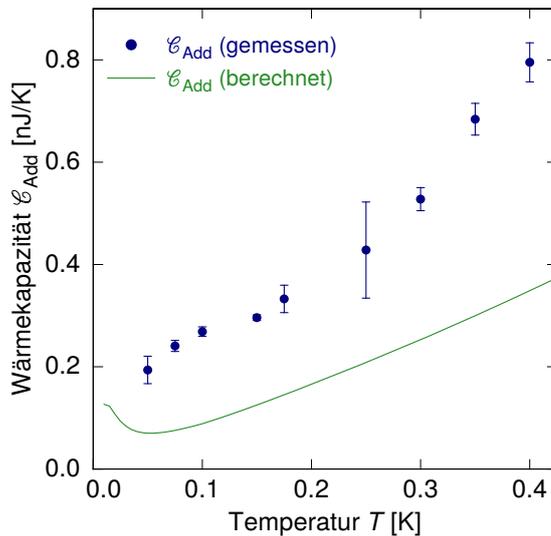


Abbildung 5.15: Gemessene Wärmekapazität der Addenda sowie der theoretisch erwartete Beitrag. Die Überhöhung kann durch Defekte und Fremdatome in der SiO_2 -Schicht erklärt werden.

Der Vollständigkeit halber sei an dieser Stelle noch erwähnt, dass sich mit Hilfe dieses Aufbaus die Wärmekapazität bis hinauf zu Temperaturen in der Nähe der Sprungtemperatur T_C der Aluminium-Bonddrähte beziehungsweise etwas darunter messen lässt. Für $T \gtrsim T_C/2$ steigt die Londonsche Eindringtiefe der Bonddrähte drastisch. Mit dem Eindringen magnetischer Felder in diese ändert sich auch die Kopplung zwischen den beiden Mäandern und dem Detektor-SQUID, sodass die Flussänderung $\Delta\Phi$ nicht mehr sinnvoll als Temperatursignal genutzt werden kann. Möchte man den Aufbau bei höheren Temperaturen nutzen, kann man die Aluminium-Bonddrähte beispielsweise durch Niob-Bonddrähte ersetzen, welche eine deutlich höhere Sprungtemperatur aufweisen. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, parallel zum bestehenden Temperatursensor ein mikrostrukturiertes Widerstandsthermometer auf dem Wärmekapazitäts-Chip zu platzieren, welches für den entsprechenden Temperaturbereich optimiert werden kann.

Zum Abschluss dieses Kapitels sollen die wichtigsten Ergebnisse noch einmal zusammengefasst werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein neuartiger Aufbau zur Messung der Wärmekapazität mit Hilfe der Relaxationsmethode bei tiefsten Temperaturen entwickelt. Auf dem Wärmekapazitäts-Chip befindet sich ein mikrostrukturierter, metallischer paramagnetischer Temperatursensor (Ag:Er). Dieser wird mittels einer supraleitenden Spule mit einem Detektor-SQUID gekoppelt, sodass eine hervorragende Temperaturauflösung von $30 \text{ nK}/\sqrt{\text{Hz}}$ bei 50 mK erreicht wurde. Bei einer mit 20 ms aufgelösten Pulsaufzeichnung entspricht dies einer Temperaturauflösung von $0,3 \text{ } \mu\text{K}$. Eine zweistufige SQUID-Auslese erlaubt es, parasitäre Wärmeeinträge auf ein Minimum zu reduzieren. Des Weiteren befindet sich eine $3 \text{ mm} \cdot 4,4 \text{ mm}$ große Goldfläche auf dem Chip, welche die thermische Kontaktierung der Probe verbessert. Sowohl phononische als auch elektronische Kopplungen konnten realisiert werden. Deren Temperaturabhängigkeit wurde ebenso wie die thermische Ankopplung an das Wärmebad diskutiert. Es konnte gezeigt werden, dass die mechanisch stabile Lagerung des Wärmekapazitäts-Chips auf drei Stelzen keinen messbaren Einfluss auf die thermische Ankopplung hat. Des Weiteren zeigt der mikrostrukturierte Wärmekapazitäts-Chip eine sehr kleine Addenda \mathcal{C}_{Add} von unter 500 pJ/W für Temperaturen unterhalb von 300 mK . Der Aufbau erfüllt somit alle Voraussetzungen, um Proben mit Wärmekapazitäten im Bereich weniger nJ/K sehr präzise bis hin zu wenigen mK messen zu können.

6. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde erstmals die spezifische Wärme dreier massiver metallischer Gläser im Temperaturbereich zwischen 25 mK und 300 K bestimmt. Gemeinsam mit der thermischen Leitfähigkeit [Rot13] liegen somit zentrale Messgrößen zum Verständnis dieser Festkörper vor, sodass sowohl die Zustandsdichten relevanter Freiheitsgrade als auch der Wärmetransport erforscht werden konnten. Für die untersuchten Gläser konnte ein thermisches Modell entwickelt werden, welches eine in sich schlüssige Modellierung beider Messgrößen über den gesamten Temperaturbereich erlaubt. Des Weiteren wurde im Rahmen dieser Arbeit ein hochauflösendes Kalorimeter entwickelt, welches eine präzise Bestimmung der spezifischen Wärme von Proben mit Wärmekapazitäten von nur wenigen nJ/K auch noch bei Temperaturen von wenigen mK erlaubt.

Die spezifische Wärme wurde durch die etablierte Relaxationsmethode nach [Hwa97] ermittelt. Hierfür werden die Proben thermisch an eine Plattform gekoppelt, welche einen Heizer sowie ein Thermometer beherbergt. Der Temperaturverlauf dieser Plattform, die schwach an ein thermisches Bad gekoppelt ist, wird während und nach der Applikation eines Heizpulses mit bekannter Heizleistung aufgezeichnet. Hieraus lässt sich bei bekannter Wärmekapazität der Plattform (*Addenda*) und Masse der Probe die spezifische Wärme extrahieren. Die automatisierte Steuerung der Messprozedur sowie eine computergestützte numerische Anpassung des ermittelten Temperaturverlaufs erlauben die Implementation Software-gestützter Filter, sodass statistische Schwankungen minimiert und die Reproduzierbarkeit optimiert werden konnten.

Im Temperaturbereich zwischen 300 K und 30 mK variiert die spezifische Wärme der drei massiven metallischen Gläser Zr-BMG1 ($\text{Zr}_{52,5}\text{Ti}_5\text{Cu}_{17,9}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{14,6}$), Zr-BMG2 ($\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$) und Au-BMG ($\text{Au}_{49}\text{Ag}_{5,5}\text{Pd}_{2,3}\text{Cu}_{26,9}\text{Si}_{16,3}$), welche in dieser Arbeit untersucht wurden, um etwa 7 Größenordnungen. Für eine präzise Datenerhebung wurde daher auf zwei verschiedene Messapparaturen sowie Proben unterschiedlicher Masse zurückgegriffen. Eine besondere Herausforderung war zudem die präzise Kalibrierung der verwendeten Thermometer, da sich etwaige Abweichungen δT unmittelbar in der ermittelten Wärmekapazität $\delta C \propto \delta T$ widerspiegeln. Um mögliche systematische Fehler zu minimieren, wurde daher das auf der Mischkammer befindliche Kohlethermometer sowie das RuOx-Widerstandsthermometer auf der Messplattform mit Hilfe eines induktiv ausgelesenen Rauschthermometers kalibriert. Der Vergleich dieses Thermometers mit einem gemäß der PLTS-2000-Temperaturskala kalibrierten Fixpunkt-Thermometer zeigt unterhalb von 1 K eine sehr gute Übereinstimmung mit Abweichungen von unter 2% und beweist die hervorragende Linearität des Rauschthermometers bis hin zur Basistemperatur des Kryostaten.

Die Analyse der Messdaten wurde für verschiedene Temperaturbereiche separat vorgenommen, da in diesen jeweils unterschiedliche Effekte den Verlauf sowohl der spezifischen Wärme als auch der thermischen Leitfähigkeit dominieren. Alle untersuchten metallischen Gläser weisen bei niedrigen Temperaturen einen supraleitenden Phasenübergang auf. Im Einklang mit Messungen der magnetischen Suszeptibilität wurden aus Messungen der spezifischen Wärme die Sprungtemperaturen $T_C = 1089$ mK (Zr-BMG1), 899 mK (Zr-BMG2) sowie 663 mK (Au-BMG) ermittelt.

Oberhalb der Sprungtemperatur lässt sich für $T \gtrsim T_C$ ein im Wesentlichen durch die Leitungselektronen hervorgerufener linearer Beitrag in der spezifischen Wärme $C_{\text{el}} = \gamma T$ extrahieren. In den Zr-basierten Gläsern konnte mit $\gamma \approx 4$ mJ/(mol K²) ein im Vergleich zum Au-basierten Glas (0,8 mJ/(mol K²)) deutlich höherer elektronischer Beitrag ermittelt werden. Dies lässt sich auf den Beitrag der Nebengruppenelemente Zirkonium, Titan und Nickel zurückführen, welche bedingt durch ihre teilweise gefüllten d-Schalen eine große elektronische Zustandsdichte $D_{\text{el}}(E_F)$ an der Fermi-Kante aufweisen. Durch die große Streurate der Phononen an involvierten Leitungselektronen beeinflusst dieser Effekt auch die phononische thermische Leitfähigkeit κ_{ph} für Temperaturen leicht oberhalb der Sprungtemperatur merklich.

Im Bereich oberhalb von 2 K zeigt sich der Einfluss sogenannter *weicher Moden*, sodass die hierdurch hervorgerufenen Freiheitsgrade neben den phononischen Beiträgen im Rahmen des Debye-Modells berücksichtigt werden müssen. Dieser für Gläser typische Boson-Peak konnte für die untersuchten Gläser durch zwei diskrete Einstein-Moden beschrieben werden, deren Existenz auf mikroskopischer Skala durch die Oszillation kleinerer clusterartiger Gruppen von Atomen motiviert sein könnte. Die ermittelten Einstein-Temperaturen dieser Moden lagen für die beiden Zr-basierten Gläser bei etwa $T_{\text{E},1} = 35$ K und $T_{\text{E},2} = 80$ K, während die ermittelten Temperaturen des weicheren Au-BMGs mit $T_{\text{E},1} = 23$ K und $T_{\text{E},2} = 49$ K niedriger liegen. Das entwickelte Modell liefert auch in diesem Temperaturbereich eine akkurate Beschreibung der spezifischen Wärme und erklärt den in der thermischen Leitfähigkeit beobachteten Plateau-Bereich bis hinauf zu einigen 10 K. In diesem Temperaturbereich beobachtet man auch eine drastische Reduktion der mittleren freien Weglänge von Phononen um mehrere Größenordnungen, da diese an den atomaren Clustern effizient streuen. Für Temperaturen oberhalb von etwa 70 K beobachtet man daher gemäß dem Ioffe-Regel-Kriterium keine langreichweitigen phononischen Anregungen mehr.

Unterhalb der Sprungtemperatur T_C zeigen alle drei untersuchten Gläser zunächst einen deutlichen Abfall der spezifischen Wärme, welcher im Einklang mit Erwartungen der GLAG-Theorie (für Temperaturen $T > T_C/2$) bzw. der BCS-Theorie (für $T < T_C/2$) steht. Sowohl die Größe der ermittelten Diskontinuität $\Delta C_{\text{BCS}}/(\gamma_{\text{el}} T_C) = 1,49$ (Zr-BMG1) bzw. 1,36 (Zr-BMG2, Au-BMG) in der spezifischen Wärme als auch die Energielücke $\Delta_{\text{s},0} = 1,857 k_B T_C$, welche den exponentiellen Abfall für $T < T_C/2$

definiert, lassen im Einklang mit der amorphen Struktur der Materialien jeweils auf einen schwach-koppelnden, BCS-artigen Supraleiter schließen.

Durch das annähernd exponentielle Aussterben von BCS-Quasiteilchen wird sowohl die spezifische Wärme als auch die thermische Leitfähigkeit bei tiefsten Temperaturen durch Zwei-Niveau-Systeme definiert, welche im Rahmen des Standardtunnelmodells diskutiert werden. Hierbei zeigt sich, dass neben dem erwarteten, linearen Beitrag $C_{\text{STM}} = \gamma_{\text{STM}}T$, welcher für alle Proben einen typischen Wert für $\gamma_{\text{STM}} \approx 5 - 100 \mu\text{J}/(\text{mol K}^2)$ ergab, auch eine Schottky-artige Überhöhung in der spezifischen Wärme beobachtet wird. Deren Lage und Höhe lässt darauf schließen, dass Wechselwirkungen der Tunnelsysteme mit Atomkernen, welche ein Quadrupolmoment tragen und sich in unmittelbarer Nachbarschaft dieser Tunnelsysteme befinden, ursächlich für diese Beobachtung sind. Diese Wechselwirkung könnte auch beobachtete Abweichung vom quadratischen Verhalten der Wärmeleitfähigkeit $\kappa_{\text{ph}} \propto T^2$ im Tunnelsystem-dominierten Temperaturregime erklären, was insbesondere durch einen Vergleich mit dem vollständig beschreibbaren Modell-System $\text{KCl}:\text{}^7\text{Li}$ motiviert werden konnte. Weitere Messungen mit einem neu-entwickelten Aufbau zur hochpräzisen Bestimmung der spezifischen Wärme in diesem Bereich werden derzeit vorbereitet, um den Messbereich hin zu geringeren Temperaturen zu erweitern.

Bei der Entwicklung dieses hochauflösenden Kalorimeters für Temperaturen im Bereich unter 300 mK wurden diverse Anforderungen berücksichtigt, welche in allen bisher verfügbaren Aufbauten letztlich limitierende Faktoren darstellen. Der neu entwickelte Wärmekapazitäts-Chip wird auf einem dielektrischen Substrat, wahlweise auf Saphir oder auf hochreinem Silizium, mikrostrukturiert, sodass durch den sehr geringen Materialeinsatz sowie supraleitende Zuleitungen eine äußerst geringe Adenda von unter 500 pJ/K für Temperaturen unterhalb von 300 mK erreicht werden konnte. Herzstück der Plattform ist ein Erbium-dotierter Silberfilm (Ag:Er), dessen Magnetisierung näherungsweise durch einen paramagnetischen Verlauf beschreibbar ist. Mit Hilfe einer supraleitenden geschlossenen Schleife in gradiometrischer Ausführung wird dieses Signal in ein dc-SQUID gekoppelt, welches im Spannungs-Bias betrieben wird. Dies erlaubt eine breitbandige ($> 1 \text{ MHz}$), dissipationsarme ($< 50 \text{ pW}$ im SQUID) und äußerst rauscharme ($< 2,2 \mu\Phi_0/\sqrt{\text{Hz}}$) Signalauslese, sodass das Thermometer insgesamt mit einer äußerst hohen Auflösung von $30 \text{ nK}/\sqrt{\text{Hz}}$ bei $T = 50 \text{ mK}$ ausgelesen werden kann. Es konnte gezeigt werden, dass der Chip, welcher auf drei mikrostrukturierten Stelzen aus Fotolack gelagert ist, bis hin zu Temperaturen unterhalb von 10 mK thermalisiert. Eine Probenaufgabe fläche aus galvanisch abgeschiedenem Gold erlaubt wahlweise sowohl eine elektronische als auch phononische Kontaktierung der Probe, sodass der τ_2 -Effekt entsprechend reduziert werden kann. Ein gesputtertes Gold-Filament sowie Aluminium-Bonddrähte definieren die thermische Ankopplung an das Wärmebad. Erste Kalibrations-Messungen an hochreinem Silber zeigen das Potential dieses Ansatzes eindrucksvoll.

Mit der Verfügbarkeit dieses neuartigen Wärmekapazitäts-Chips können zukünftig eine Vielzahl interessanter Fragestellungen im Temperaturbereich unterhalb von 50 mK erforscht werden. Beispielsweise sind Untersuchungen an Schwerfermionensystemen, unkonventionellen Supraleitern wie den Eisenpniktiden oder an Systemen, welche einen Quantenphasenübergang aufweisen, denkbare Einsatzfelder für das Messinstrument. Auch im Hinblick auf die Eigenschaften dünner gesputterter Metallfilme, wie sie im vorliegenden Design ebenso wie beispielsweise in SQUIDs und Qubits Verwendung finden, können durch die Bestimmung der spezifischen Wärme massiver metallischer Gläser bei ultratiefen Temperaturen weitere grundlegende Erkenntnisgewinne erwartet werden.

A. Appendix

A.1 Details zur Messapparatur der Fa. Quantum Design

Dargestellt sind die Temperaturverläufe der Widerstandswerte der beiden RuOx-Widerstände, welche sich auf der Messplattform des Pucks der Firma Quantum Design befinden. Diese werden zum Heizen bzw. für die Thermometrie benötigt. Details in Abschnitt 3.2.2

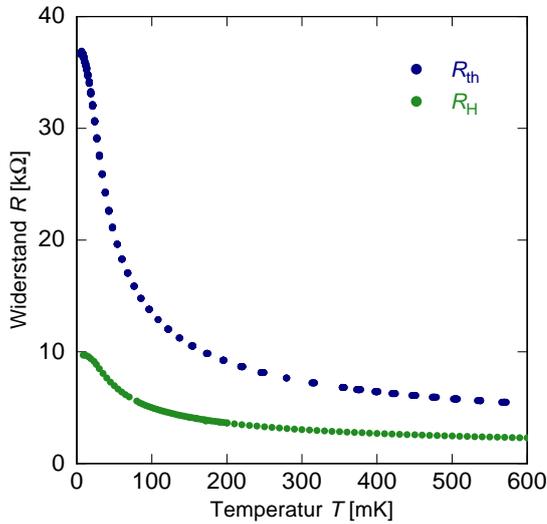


Abbildung A.1: Ermittelter Temperaturverlauf des Thermowiderstandes R_{th} bzw. des Heizwiderstandes R_H , welcher sich auf der verwendeten Messplattform des Pucks befindet.

Der Heizwiderstand lässt sich durch die empirische Anpassung

$$R_H(T) = \begin{cases} a_0 + a_1T + a_2T^2 + a_3T^3 + a_4 \tanh [a_5/(a_6 + T)] & \text{für } T > 0,9175 \text{ K} \\ (b_0 + b_1 \tanh [b_2/(b_3 + T)]) / \sqrt{1 + b_4 T^{b_5}} & \text{für } 0,1912 \text{ K} < T < 0,9175 \text{ K} \\ (c_0 + c_1 \tanh [c_2/(c_3 + T)]) / \sqrt{1 + c_4 T^{c_5}} & \text{für } T < 0,1912 \text{ K} \end{cases} \quad (\text{A.1})$$

beschreiben (siehe auch Abbildung 3.15). Temperaturen sind in Kelvin einzusetzen, es ergibt sich R_H in Einheiten von Ω . Die entsprechenden Parameter sind Tabelle A.1 zu entnehmen.

i	a_i	b_i	c_i
0	7625,462 774 640	3541,898 188 066	3760,850 487 462
1	-1530,439 458 881	9505,447 250 791	6972,799 670 467
2	182,524 069 930	0,033 133 615	0,040 990 638
3	-8,702 226 880	$-4,091 693 580 \cdot 10^{-9}$	-0,001 027 474
4	-4659,385 057 676	3,044 834 537	2,336 240 607
5	2,841 204 601	0,718 804 906	0,526 308 271
6	0,697 104 688	-	-

Tabelle A.1: Anpassungsparameter für Gleichung (A.1) in gerundeter Form.

Die in Abschnitt 3.2.2 ermittelte Wärmekapazität der Messplattform (Addenda) lässt sich durch die empirische Anpassung

$$\mathcal{C}_{\text{Add}}(T) = \begin{cases} a_0 + a_1 T + a_2 T^2 + a_3 T^3 + a_4 T^{-1} & \text{für } 0,03 \text{ K} < T < 0,097 489 \text{ K} \\ b_0 + b_1 T + b_2 T^2 + b_3 T^3 & \text{für } 0,097 489 \text{ K} < T < 0,8 \text{ K} \\ c_0 + c_1 T + c_2 T^2 + c_3 T^3 & \text{für } 0,8 \text{ K} < T < 1,556 946 6 \text{ K} \\ d_0 + d_1 T + d_2 T^2 + d_4 T^4 & \text{für } 1,556 946 6 \text{ K} < T < 3,2 \text{ K} \end{cases} \quad (\text{A.2})$$

abschnittsweise beschreiben. Temperaturen sind in Kelvin einzusetzen, es ergibt sich \mathcal{C}_{Add} in Einheiten von J/K. Die Parameter der Anpassung sind Tabelle A.2 zu entnehmen.

i	a_i	b_i	c_i	d_i
0	$2,306 386 \cdot 10^{-8}$	$3,494 172 \cdot 10^{-9}$	$1,561 681 \cdot 10^{-8}$	$1,332 043 \cdot 10^{-7}$
1	$4,960 879 \cdot 10^{-7}$	$-3,975 129 \cdot 10^{-9}$	$-1,510 469 \cdot 10^{-8}$	$-2,489 331 \cdot 10^{-7}$
2	$4,914 495 \cdot 10^{-6}$	$3,108 184 \cdot 10^{-8}$	0	$1,334 118 \cdot 10^{-7}$
3	$1,714 693 \cdot 10^{-5}$	$-1,636 645 \cdot 10^{-8}$	$1,619 876 \cdot 10^{-8}$	-
4	$-2,080 733 \cdot 10^{-10}$	-	-	$-2,687 732 \cdot 10^{-9}$

Tabelle A.2: Anpassungsparameter für Gleichung (A.2) in gerundeter Form.

Die thermische Leitfähigkeiten κ_1 zwischen Plattform und Bad sowie κ_2 zwischen Plattform und Probe sind in Abbildung A.1 für die Messung der als Referenz genutzten Silberprobe dargestellt. Für die Kopplung zwischen Plattform und Bad κ_1 dominieren die verwendeten Zuleitungsdrähte aus Pt₉₂W₈ die thermische Leitfähigkeit, welche sich für Legierungen üblicherweise aus einem linearen und einem quadratischen Term zusammensetzen lässt. Zu höheren Temperaturen flacht die Kurve etwas ab. Die thermische Ankopplung der Probe wird durch den Kapitza-Widerstand zwischen Saphir und Vakuumfett limitiert. Bei höheren Temperaturen ist der τ_2 -Effekt mit der Apparatur nicht mehr auflösbar, weshalb die Werte für κ_2 stark streuen. Unterhalb von etwa 50 mK (probenabhängig) dominieren systematische Fehler den

ermittelten Wert für κ_2 , weshalb er hier nicht dargestellt wird. Näheres hierzu in Abschnitt 5.

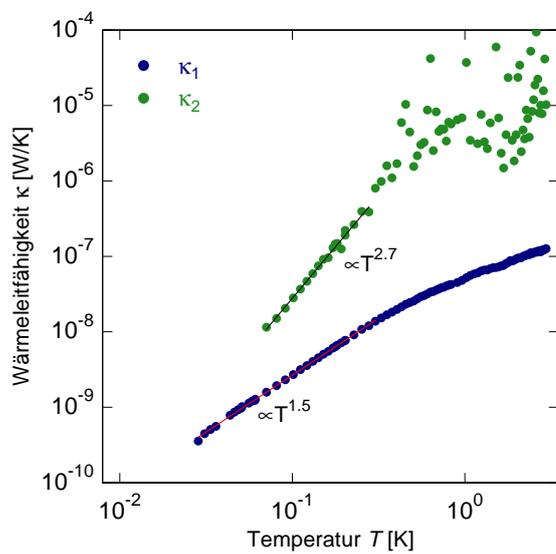


Abbildung A.2: Thermische Wärmeleitfähigkeiten κ_1 und κ_2 der Messplattform bei Messung der in der Arbeit diskutierten Silberprobe.

A.2 Eigenschaften ausgewählter Elemente und Isotope

Die folgende Tabelle A.3 listet den Atomradius in kovalenter Bindung, die natürliche Isotopenzusammensetzung sowie Kernspin und nukleares elektrisches Quadrupolmoment ausgewählter Elemente bzw. stabiler Isotope auf. Die aufgelisteten Elemente sind Bestandteil der untersuchten Multikomponentengläser Zr-BMG1, Zr-BMG2 bzw. Au-BMG oder sind von sonstigem Interesse für diese Arbeit.

Isotop	Atomradius	nat. Häufigkeit	Kernspin	el. Quadrupolmom.
¹⁶ O	0,66 Å	99,8 %	0 +	-
¹⁷ O	0,66 Å	< 0,1 %	5/2 +	-0,03 b
¹⁸ O	0,66 Å	0,2 %	0 +	-
²⁷ Al	1,21 Å	100,0 %	5/2 +	+0,15 b
²⁸ Si	1,11 Å	92,2 %	0 +	-
²⁹ Si	1,11 Å	4,7 %	1/2 +	-
³⁰ Si	1,11 Å	3,1 %	0 +	-
⁴⁶ Ti	1,60 Å	8,3 %	0 +	-
⁴⁷ Ti	1,60 Å	7,4 %	5/2 -	+0,30 b
⁴⁸ Ti	1,60 Å	73,7 %	0 +	-
⁴⁹ Ti	1,60 Å	5,4 %	7/2 -	+0,24 b
⁵⁰ Ti	1,60 Å	5,2 %	0 +	-
⁵⁸ Ni	1,24 Å	68,1 %	0 +	-
⁶⁰ Ni	1,24 Å	26,2 %	0 +	-
⁶¹ Ni	1,24 Å	1,1 %	3/2 -	+0,16 b
⁶² Ni	1,24 Å	3,6 %	0 +	+0,16 b
⁶⁴ Ni	1,24 Å	0,9 %	0 +	+0,16 b
⁶³ Cu	1,32 Å	69,2 %	3/2 -	-0,211 b
⁶⁵ Cu	1,32 Å	30,8 %	3/2 -	-0,195 b
⁹⁰ Zr	1,75 Å	51,5 %	0 +	-
⁹¹ Zr	1,75 Å	11,2 %	5/2 +	-0,21 b
⁹² Zr	1,75 Å	17,2 %	0 +	-
⁹⁴ Zr	1,75 Å	17,4 %	0 +	-
⁹⁶ Zr	1,75 Å	2,8 %	0 +	-
⁹³ Nb	1,64 Å	100,0 %	9/2 +	-0,32 b

Fortsetzung: nächste Seite

Isotop	Atomradius	nat. Häufigkeit	Kernspin	el. Quadrupolmom.
Fortsetzung:				
⁹⁸ Ru	1,46 Å	1,9 %	0+	-
⁹⁹ Ru	1,46 Å	12,8 %	5/2+	+0,079 b
¹⁰⁰ Ru	1,46 Å	12,6 %	0+	-
¹⁰¹ Ru	1,46 Å	17,1 %	5/2+	+0,46 b
¹⁰² Ru	1,46 Å	31,6 %	0+	-
¹⁰⁴ Ru	1,46 Å	18,6 %	0+	-
¹⁰² Pd	1,39 Å	1,0 %	0+	-
¹⁰⁴ Pd	1,39 Å	11,1 %	0+	-
¹⁰⁵ Pd	1,39 Å	22,3 %	5/2+	+0,66 b
¹⁰⁶ Pd	1,39 Å	27,3 %	0+	-
¹⁰⁸ Pd	1,39 Å	26,5 %	0+	-
¹¹⁰ Pd	1,39 Å	11,7 %	0+	-
¹⁰⁷ Ag	1,45 Å	51,8 %	1/2-	-
¹⁰⁹ Ag	1,45 Å	48,2 %	1/2-	-
¹⁶² Er	1,89 Å	0,1 %	0+	-
¹⁶⁴ Er	1,89 Å	1,6 %	0+	-
¹⁶⁶ Er	1,89 Å	33,6 %	0+	-
¹⁶⁷ Er	1,89 Å	23,0 %	7/2+	+3,57 b
¹⁶⁸ Er	1,89 Å	26,8 %	0+	-
¹⁷⁰ Er	1,89 Å	14,9 %	0+	-
¹⁹⁷ Au	1,36 Å	100,0 %	3/2+	+0,55 b

Tabelle A.3: Auflistung physikalischer Eigenschaften ausgewählter Element bzw. Isotope: Neben dem kovalenten Atomradius ist auch die natürliche Häufigkeit stabiler Isotope sowie deren Kernspin und, falls vorhanden, deren nukleares elektrisches Quadrupolmoment (el. Quadrupolmom.) aufgeführt. Für die Einheit Barn gilt die Umrechnung $1 \text{ b} = 10^{-28} \text{ m}^2$. Angaben aus [Lid05, Cor08].

A.3 Details zu den untersuchten Proben

Für die Messung der spezifischen Wärme wurden verschiedene Proben präpariert und in unterschiedlichen Temperaturbereichen gemessen. Informationen zur Chargennummer und weitere Informationen sind Tabelle A.4 zu entnehmen. Mit Hilfe dieser Informationen lassen sich die einzelnen Proben identifizieren sowie die Verknüpfung zu anderen Messreihen wie der Messung der thermischen Leitfähigkeit, der Magnetisierung usw. herstellen, für die solche Angaben in den entsprechenden Arbeiten ebenfalls vorliegen.

Die ersten beiden Spalten geben die Charge- und Stückbezeichnungen der verwendeten Proben an. Die Charge „Sep2008“ bezeichnet die vom Unternehmen YKK (YKK Corp., Yoshida Kurobe City, Toyama, Japan) im September 2008 bereitgestellte Charge.

Zylindersegmente (ZS) wurden aus einem Zylinder (Z) mit Durchmesser \varnothing und Höhe h geschnitten, sodass sich eine Sekante mit Länge l ergibt. Die Abkürzung Q bezeichnet eine quaderförmige Geometrie.

Charge	Stück	Gewicht	Messbereich	Geometrie (Zahlen in [mm])
Zr-BMG1: $\text{Zr}_{52,5}\text{Ti}_5\text{Cu}_{17,9}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{14,6}$				
L1056-2	3a	15.05 mg	> 3 K	ZS (ca. $\varnothing = 3, l = 2,7, h = 1,25$)
L1056-2	3b	15.76 mg	200 mK - 3 K	ZS (ca. $\varnothing = 3, l = 2,6, h = 1,4$)
L1056-2	6a	124.5 mg	< 200 mK	Z (ca. $\varnothing = 2,93, h = 2,8$)
Zr-BMG2: $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$				
Sep2008	3x	11,87 mg	> 2.8 K	Q
Sep2008	5b	20.35 mg	700 mK - 3 K	Q (ca. $3,02 \cdot 2,63 \cdot 0,3$)
Sep2008	5a	121,3 mg	< 700 mK	Q (ca. $2,95 \cdot 2,95 \cdot 2,05$)
Au-BMG: $\text{Au}_{49}\text{Ag}_{5,5}\text{Pd}_{2,3}\text{Cu}_{26,9}\text{Si}_{16,3}$				
SG-511	-	17,57 mg	> 2 K	Q (ca. $1,9 \cdot 2,03 \cdot 0,3$)
K-345	3	48,06 mg	< 3 K	Z (ca. $\varnothing = 3, h = 0,45$)

Tabelle A.4: Herkunftsangaben der verwendeten Proben (Chargen- und Stückbezeichnung) sowie Informationen bezüglich Gewicht, verwendetem Messbereich und Probengeometrie. Die in der Spalte Geometrie genutzten Abkürzungen stehen für Zylindersegment (ZS), Zylinder (Z) bzw. Quader (Q).

A.4 Details zum entwickelten Wärmekapazitäts-Chip

A.4.1 Probenheizer

Für den AuPd-Widerstand, welcher sich auf dem Wärmekapazitäts-Chip befindet und als Probenheizer fungiert, wurde der Widerstandswert im Bereich zwischen 300 K und 10 mK gemessen. Entsprechende Messergebnisse sind exemplarisch für den Chip v4w1K9 in Abbildung A.3 dargestellt. Es konnte ein Restwiderstandsverhältnis von $RRR = 1,4$ ermittelt werden. Bei 9 K zeigen die Messwerte einen Sprung, da für tiefere Temperaturen die Niob-Struktur, welche für die Kontaktierung des Heizers auf dem Chip genutzt wurde, supraleitend wird. Darunter ist der Widerstandswert des AuPd-Films auf Grund des kleinen Restwiderstandsverhältnisses konstant. Weitere Details sind in Abschnitt 5.2.2 beschrieben.

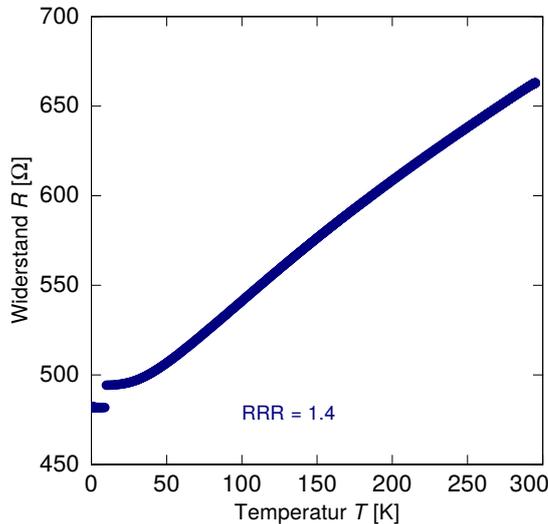


Abbildung A.3: Temperaturverlauf des AuPd-Widerstands, welcher als Probenheizer auf dem Wärmekapazitäts-Chip fungiert.

A.4.2 Präparation eines Dauerstroms in den Mäandern

Das Vorgehen zur Präparation des Dauerstroms I_0 , der ein schwaches Magnetfeld $B \propto I_0$ im darüber befindlichen Sensor erzeugt, ist in Abbildung A.4 veranschaulicht. Zunächst wird über zwei Feldleitungen (Abbildung 5.6 ①) ein Strom I_F durch einen kleinen Teil des geschlossenen supraleitenden Spulenpaars getrieben (Abbildung A.4 a), welcher eine im Vergleich zu den Mäandern geringe Induktivität $L_{DS} \ll L$ aufweist. Über zwei weitere Zuleitungen (Abbildung 5.6 ②) treibt man nun kurzzeitig einen Heizstrom I_H über einen unmittelbar darüber befindlichen Heizwiderstand (Abbildung 5.6 ③), sodass die darunter befindliche Niob-Struktur bei $T > 9,25$ K auf Grund der lokalen Wärmeentwicklung in den normalleitenden Zustand übergeht. Parallel hierzu erwärmt sich der gesamte Chip auf über 1,2 K und die Aluminium-Verbindungen zum SQUID werden ebenfalls normalleitend. Auf

Grund dessen durchfließt der angelegte Feldstrom I_F nun den Doppelmäander, welcher den letzten verfügbaren supraleitenden Pfad darstellt. Dieser Sachverhalt wird in Abbildung A.4 b) durch den hellblauen Strompfad angedeutet. Der Doppelmäander wird von einem magnetischen Fluss $\Phi = 2LI_F$ durchdrungen. Nach dem Ende des Heizpulses kühlt der normalleitende Teilpfad wieder ab und ein geschlossener supraleitender Kreis entsteht, in dem der Fluss Φ erhalten sein muss [Tin04]. Daraus folgt, dass ein Dauerstrom

$$I_0 = \frac{2L}{2L + L_{DS}} I_F \approx I_F \quad (\text{A.3})$$

den Doppelmäander durchfließt [Pie12]. Typischerweise wird der Dauerstrom nach dem Abkühlen des Experiments präpariert und für die gesamte Dauer des Experiments, teilweise mehrere Wochen, nicht mehr verändert.

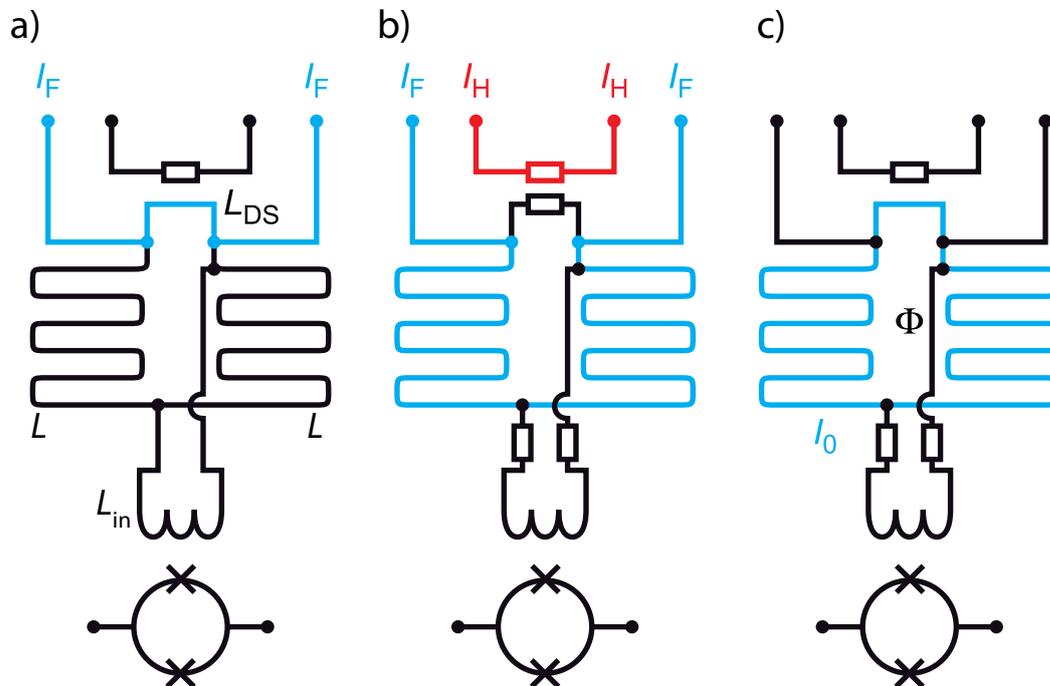


Abbildung A.4: Schematische Darstellung der Vorgehensweise zur Präparation eines Dauerstroms I_0 im Doppelmäander. Details werden im Text erläutert. Darstellung aus [Pie12].

Literaturverzeichnis

- [Abr70] A. Abragam und B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Metals*, Clarendon Press, Oxford, 1970.
- [Ahm17] A. S. Ahmad, X. Zhao, M. Xu, D. Zhang, J. Hu, H. J. Fecht, X. Wang, Q. Cao, und J. Z. Jiang, Correlation Between Local Structure and Boson Peak in Metallic Glasses, *J. Low Temp. Phys.*, **186**(1-2), 172–181, 2017.
- [Ale86] S. Alexander, O. Entin-Wohlman, und R. Orbach, Phonon-fracton anharmonic interactions: The thermal conductivity of amorphous materials, *Phys. Rev. B*, **34**(4), 2726–2734, 1986.
- [And63] A. C. Anderson, W. Reese, und J. C. Wheatley, Thermal conductivity of some amorphous dielectric solids below 1°K, *Rev. Sci. Instrum.*, **34**(12), 1386–1390, 1963.
- [And70] A. Anderson und R. Peterson, Selection of a thermal bonding agent for temperatures below 1 K, *Cryogenics*, **10**(5), 430–433, 1970.
- [And72a] A. C. Anderson und R. E. Peterson, The thermal resistance between electrons and phonons in copper, *Phys. Lett. A*, **38**(7), 519–520, 1972.
- [And72b] P. W. Anderson, B. I. Halperin, und C. M. Varma, Anomalous low-temperature thermal properties of glasses and spin glasses, *Philos. Mag.*, **25**(1), 1–9, 1972.
- [Ang88] C. A. Angell, Structural instability and relaxation in liquid and glassy phases near the fragile liquid limit, *J. Non. Cryst. Solids*, **102**(1-3), 205–221, 1988.
- [Ans11] M. H. Ansari und F. K. Wilhelm, Noise and microresonance of critical current in Josephson junction induced by Kondo trap states, *Phys. Rev. B*, **84**(23), 235102, 2011.
- [Bac72] R. Bachmann, Heat Capacity Measurements on Small Samples at Low Temperatures, *Rev. Sci. Instrum.*, **43**(2), 205, 1972.
- [Bai01] H. Y. Bai, J. L. Luo, Z. J. Chen, und W. H. Wang, Low temperature specific heat of bulk glassy and crystalline Zr₄₁Ti₁₄Cu_{12.5}Ni₁₀Be_{22.5} alloys, *Appl. Phys. Lett.*, **78**(18), 2697–2699, 2001.

- [Bar57a] J. Bardeen, L. N. Cooper, und J. R. Schrieffer, Microscopic Theory of Superconductivity, *Phys. Rev.*, **106**(5), 162–163, 1957.
- [Bar57b] J. Bardeen, L. N. Cooper, und J. R. Schrieffer, Theory of Superconductivity, *Phys. Rev.*, **108**(5), 1175, 1957.
- [Bar59] J. Bardeen, G. Rickayzen, und L. Tewordt, Theory of the Thermal Conductivity of Superconductors, *Phys. Rev.*, **113**(4), 982, 1959.
- [Bar13] M. Bartkowiak, M. Bazrafshan, C. Fischer, A. Fleischmann, und C. Enss, Nuclear quadrupole moments as a microscopic probe to study the motion of atomic tunneling systems in amorphous solids, *Phys. Rev. Lett.*, **110**(20), 1–5, 2013.
- [Bas96] M. Bassou, M. Rotter, M. Bernier, und M. Chapellier, Quadrupolar interactions in non-cubic crystal and related extra heat capacities. Possible effects on a sapphire bolometer, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.*, **370**(1), 198–199, 1996.
- [Bep11] T. Beppler, Persönliche Mitteilung, 2011.
- [Ber88] J. F. Berret und M. Meißner, How universal are the low temperature acoustic properties of glasses?, *Zeitschrift für Phys. B Condens. Matter*, **70**(1), 65–72, 1988.
- [Bla78] J. L. Black und B. L. Gyorffy, Interaction of the conduction electrons with tunneling states in metallic glasses, 1978.
- [Bos03] W. A. Bosch, J. Flokstra, G. E. D. Groot, M. J. D. Groot, R. Jochemsen, F. Mathu, A. Peruzzi, und D. Veldhuis, First Prototypes of the Superconductive Reference Device SRD1000, *AIP Conf. Proc.*, **684**(1), 155, 2003.
- [Bos05] W. A. Bosch, J. Hark, J. Pöll, und R. Jochemsen, SRD1000 with improved reference points for thermometry below 1K, *J. Low Temp. Phys.*, **138**(3-4), 935–940, 2005.
- [Bos06] W. A. Bosch, J. Engert, J. J. M. van der Hark, X. Z. Liu, und R. Jochemsen, SRD1000 Pilot Series For Transferring The PLTS-2000, *AIP Conf. Proc.*, **850**, 1589–1590, 2006.
- [Bra09] M. Brando, Development of a relaxation calorimeter for temperatures between 0.05 and 4 K., *Rev. Sci. Instrum.*, **80**(9), 095112, 2009.
- [Bri16] T. Brink, L. Koch, und K. Albe, Structural origins of the boson peak in metals: From high-entropy alloys to metallic glasses, *Phys. Rev. B*, **94**(22), 1–9, 2016.

-
- [Buc88] U. Buchenau, H. M. Zhou, N. Nucker, K. S. Gilroy, und W. A. Phillips, Structural Relaxation in Vitreous Silica, *Phys. Rev. Lett.*, **60**(13), 1318–1321, 1988.
- [Büh88] M. Bühler und E. Umlauf, A Magnetic Bolometer for Single-Particle Detection, *Europhys. Lett.*, **5**(4), 297–301, 1988.
- [Bur95] A. L. Burin und Y. Kagan, Low-energy collective excitations in glasses. New relaxation mechanism for ultralow temperatures, *J. Exp. Theor. Phys.*, **80**(4), 761–768, 1995.
- [Bur06] A. L. Burin, I. Y. Polishchuk, P. Fulde, und Y. Sereda, Low-temperature breakdown of coherent tunneling in amorphous solids induced by the nuclear quadrupole interaction, *Phys. Rev. B*, **73**(1), 1–17, 2006.
- [Bur08] A. Burck, Entwicklung großflächiger mikrostrukturierter magnetischer Kalorimeter mit Au:Er- und Ag:Er-Sensoren für den energieaufgelösten Nachweis von Röntgenquanten und hochenergetischen Teilchen, Dissertation, Universität Heidelberg, 2008.
- [Cah88] D. Cahill und R. Pohl, Lattice Vibrations And Heat Transport In Crystals And Glasses, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **39**(2), 93–121, 1988.
- [Cal51] H. B. Callen und T. A. Welton, Irreversibility and generalized noise, *Phys. Rev.*, **83**(1), 34–40, 1951.
- [Cal59] J. Callaway, Model for lattice Thermal Conductivity at Low Temperatures, *Phys. Rev.*, **113**(4), 1046–1051, 1959.
- [Car70] G. S. Cargill, Dense Random Packing of Hard Spheres as a Structural Model for Noncrystalline Metallic Solids, *J. Appl. Phys.*, **41**(5), 2248, 1970.
- [Car13] G. Carini, G. Carini, G. D’Angelo, G. Tripodo, G. Di Marco, C. Vasi, und E. Gilioli, Influence of packing on low energy vibrations of densified glasses, *Phys. Rev. Lett.*, **111**(24), 1–5, 2013.
- [Cha07] M. P. Chapellier, Phonons and low temperature detectors: what is understood?, *J. Phys. Conf. Ser.*, **92**, 012003, 2007.
- [Cha14] P. Charbonneau, J. Kurchan, G. Parisi, P. Urbani, und F. Zamponi, Fractal free energy landscapes in structural glasses, *Nat. Commun.*, **5**, 1–6, 2014.
- [Che72] H. Chen und W. Haemmerle, Excess specific heat of a glassy Pd_{0.775}Cu_{0.06}Si_{0.165} alloy at low temperature, *J. Non. Cryst. Solids*, **11**(2), 161–169, 1972.

- [Che09] Y. Q. Cheng, E. Ma, und H. W. Sheng, Atomic Level Structure in Multi-component Bulk Metallic Glass, *Phys. Rev. Lett.*, **102**(24), 245501, 2009.
- [Cla00] J. Classen, T. Burkert, C. Enss, und S. Hunklinger, Anomalous frequency dependence of the internal friction of vitreous silica, *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 2176–2179, 2000.
- [Cla04] J. Clarke und A. I. Braginski (Ed.), The SQUID Handbook: Fundamentals and Technology of SQUIDS and SQUID Systems, WILEY-VCH, Weinheim, 2004.
- [Coh59] M. H. Cohen und D. Turnbull, Molecular Transport in Liquids and Glasses, *J. Chem. Phys.*, **31**(1959), 1164–1169, 1959.
- [Col73] M. M. Collver und R. H. Hammond, Superconductivity in “Amorphous“ Transition-Metal Alloy Films, *Phys. Rev. Lett.*, **30**(3), 92–95, 1973.
- [Coo56] L. N. Cooper, Bound Electron Pairs in a Degenerate Fermi Gas, *Phys. Rev.*, **104**(4), 1189–1190, 1956.
- [Coo08] D. W. Cooke, K. J. Michel, und F. Hellman, Thermodynamic measurements of submilligram bulk samples using a membrane-based ”calorimeter on a chip“, *Rev. Sci. Instrum.*, **79**(5), 053902, 2008.
- [Cor56] W. S. Corak, B. B. Goodman, C. B. Satterthwaite, und A. Wexler, Atomic Heats of Normal and Superconducting Vanadium, *Phys. Rev.*, **102**(3), 656, 1956.
- [Cor08] B. Cordero, V. Gómez, A. E. Platero-Prats, M. Revés, J. Echeverría, E. Cremades, F. Barragán, und S. Alvarez, Covalent radii revisited, *Dalt. Trans.*, (21), 2832, 2008.
- [D’A09] G. D’Angelo, G. Carini, C. Crupi, M. Koza, G. Tripodo, und C. Vasi, Boson peak in alkaline borate glasses: Raman spectroscopy, neutron scattering, and specific-heat measurements, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, **79**(1), 1–9, 2009.
- [Deb12] P. Debye, Zur Theorie der spezifischen Wärmen, *Ann. Phys.*, **344**(14), 789–839, 1912.
- [Dem16] W. Demtröder, Experimentalphysik 3: Atome, Moleküle und Festkörper, Springer, Berlin, Heidelberg, 2016.
- [Den94] D. W. Denlinger, E. N. Abarra, K. Allen, P. W. Rooney, M. T. Messer, S. K. Watson, und F. Hellman, Thin film microcalorimeter for heat capacity measurements from 1.5 to 800 K, *Rev. Sci. Instrum.*, **65**(4), 946, 1994.

-
- [Des86] P. D. Desai, Thermodynamic Properties of Vanadium, *Int. J. Thermophys.*, **7**(1), 213, 1986.
- [Dey89] M. Deye und P. Esquinazi, Time and temperature dependence of the specific heat of non-crystalline solids within the tunneling model, *Z. Phys. B*, **76**, 283, 1989.
- [DL 16] DL Instruments, Datenblatt: *Itaco Model 1201 Low Noise Voltage Preamplifier*, 2016.
- [Dul18] P. L. Dulong und A. T. Petit, Recherches sur la mesure de temperatures et sur les lois de la communication de la chaleur, *Ann. Chim. Phys.*, **76**(395), 1818.
- [Dum68] G. Dummer und E. Oftedal, Supraleitung und spezifische Wärme von Titan-Rhodium-Legierungen, *Zeitschrift für Phys.*, **208**(3), 238–248, 1968.
- [Duw60] P. Duwez, R. H. Willens, und W. Klement, Continuous series of metastable solid solutions in silver-copper alloys, *J. Appl. Phys.*, **31**(6), 1136–1137, 1960.
- [DZ01] S. G. Doettinger-Zech, M. Uhl, D. L. Sisson, und A. Kapitulnik, Simple microcalorimeter for measuring microgram samples at low temperatures, *Rev. Sci. Instrum.*, **72**(5), 2398, 2001.
- [Ein07] A. Einstein, Die Plancksche Theorie der Strahlung und die Theorie der spezifischen Wärme, *Ann. Phys.*, **327**(1), 180–190, 1907.
- [Ein11] A. Einstein, Elementare Betrachtungen über die thermische Molekularbewegung in festen Körpern, *Ann. Phys.*, **340**(9), 679–694, 1911.
- [Ell92] S. R. Elliott, A Unified Model for the Low-Energy Vibrational Behaviour of Amorphous Solids, *Europhys. Lett.*, **19**(7), 660–660, 1992.
- [Ens89] C. Enss, C. Bechinger, und M. v. Schickfuss, Dynamics of Tunneling States in Borosilicate Glass, in G. W. S. Hunklinger, W. Ludwig (Ed.), *Phonons*, 474, 1989.
- [Ens00a] C. Enss, A. Fleischmann, K. Horst, J. Scho, J. Sollner, J. S. Adams, Y. H. Huang, Y. H. Kim, und G. M. Seidel, Metallic Magnetic Calorimeters for Particle Detection, *J. Low Temp. Phys.*, **121**(3-4), 137–176, 2000.
- [Ens00b] C. Enss und S. Hunklinger, *Tieftemperaturphysik*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2000.
- [Esq98] P. Esquinazi (Ed.), *Tunneling Systems in Amorphous and Crystalline Solids*, Springer, Berlin, Heidelberg, 1998.

- [Fau03] F. Faupel, W. Frank, M.-P. Macht, H. Mehrer, V. Naundorf, K. Rätzke, H. R. Schober, S. K. Sharma, und H. Teichler, Diffusion in metallic glasses and undercooled melts, *Rev. Mod. Phys.*, **75**, 237, 2003.
- [Fin70] J. L. Finney, Random Packings and the Structure of Simple Liquids. II. The Molecular Geometry of Simple Liquids, *Proc. R. Soc. London A Math. Phys. Eng. Sci.*, **319**(1539), 495–507, 1970.
- [Fle03] A. Fleischmann, Magnetische Mikrokalorimeter: Hochauflösende Röntgenspektroskopie mit energiedispersiven Detektoren, Dissertation, Universität Heidelberg, 2003.
- [Fle05] A. Fleischmann, C. Enss, und G. Seidel, Metallic Magnetic Calorimeters, in *Cryog. Part. Detect.*, 151–216, Springer, Berlin, Heidelberg, 2005.
- [Fle09] A. Fleischmann, L. Gastaldo, S. Kempf, A. Kirsch, A. Pabinger, C. Pies, P. Ranitzsch, S. Schäfer, F. Seggern, T. Wolf, und C. Enss, Metallic magnetic calorimeters, *AIP Conf. Proc.*, **1185**, 571–578, 2009.
- [Foi76] C. Foiles, Comments on the magnetic susceptibility of silver, *Phys. Rev. B*, **13**(12), 5606–5609, 1976.
- [Fon13] G. D. Fontana, G. Fiore, und L. Battezzati, Thermodynamics of the $\text{Au}_{49}\text{Ag}_{5.5}\text{Pd}_{2.3}\text{Cu}_{26.9}\text{Si}_{16.3}$ glass-forming alloy, *J. Non. Cryst. Solids*, **382**, 95–98, 2013.
- [Fra52] F. C. Frank, Supercooling of Liquids, *Proc. R. Soc. London A Math. Phys. Eng. Sci.*, **215**, 43–46, 1952.
- [Fro77] G. Frossati, J. le G. Gilchrist, J. C. Lasjaunias, und W. Meyer, Spectrum of low-energy dipolar states in hydrated vitreous silica, *J. Phys. C*, **10**, L515, 1977.
- [Fug69] R. Q. Fugate und C. A. Swenson, Specific heat of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ from 2 to 25 K, *J. Appl. Phys.*, **40**(7), 3034–3036, 1969.
- [Gia61] I. Giaever und K. Megerle, Study of Superconductors by Electron Tunneling, *Phys. Rev.*, **122**(1101), 1961.
- [Gil93] L. Gil, M. Ramos, A. Bringer, und U. Buchenau, Low-temperature specific heat and thermal conductivity of glasses, *Phys. Rev. Lett.*, **70**(2), 2–5, 1993.
- [Gin64] V. Ginzburg, On surface superconductivity, *Phys. Lett.*, **13**(2), 101–102, 1964.

-
- [Gla00] S. C. Glade, R. Busch, D. S. Lee, W. L. Johnson, R. K. Wunderlich, and H. J. Fecht, Thermodynamics of $\text{Cu}_{47}\text{Ti}_{34}\text{Zr}_{11}\text{Ni}_8, \text{Zr}_{52.5}\text{Cu}_{17.9}\text{Ni}_{14.6}\text{Al}_{10}\text{Ti}_5$ and $\text{Zr}_{57}\text{Cu}_{15.4}\text{Ni}_{12.6}\text{Al}_{10}\text{Nb}_5$ bulk metallic glass forming alloys, *J. Appl. Phys.*, **87**(10), 7242–7248, 2000.
- [Gol69] M. Goldstein, Viscous Liquids and the Glass Transition: A Potential Energy Barrier Picture, *J. Chem. Phys.*, **51**(9), 3728–3739, 1969.
- [Gol78] B. Golding, J. E. Graebner, A. B. Kane, and J. L. Black, Relaxation of Tunneling Systems by Conduction Electrons in a Metallic Glass, *Phys. Rev. Lett.*, **41**(21), 1487, 1978.
- [Goo98] R. G. Goodrich, D. Hall, E. Palm, and T. Murphy, Magnetoresistance below 1K and temperature cycling of ruthenium oxide - bismuth ruthenate cryogenic thermometers, *Cryogenics*, **38**, 221–225, 1998.
- [Gra77] J. E. Graebner, B. Golding, R. J. Schutz, F. S. L. Hsu, and H. S. Chen, Low-Temperature Properties of a Superconducting Disordered Metal, *Phys. Rev. Lett.*, **39**(23), 1977.
- [Gri03] T. S. Grigera, V. Martín-Mayor, G. Parisi, and P. Verrocchio, Phonon interpretation of the 'boson peak' in supercooled liquids., *Nature*, **422**, 289–292, 2003.
- [Gro12] R. Gross und A. Marx, Festkörperphysik, Oldenbourg Wissenschaftsverlag, München, 2012.
- [Gue08] M. Guerdane und H. Teichler, Short-range-order lifetime and the "boson peak" in a metallic glass model, *Phys. Rev. Lett.*, **101**(6), 8–11, 2008.
- [Hah92] W. Hahn, M. Loewenhaupt, und B. Frick, Crystal field excitations in dilute rare earth noble metal alloys, *Phys. B Condens. Matter*, **180-181**(PART 1), 176–178, 1992.
- [Har68] J. P. Harrison, P. P. Peressini, und R. O. Pohl, Study of an Impurity Mode Using Specific-Heat Measurements, *Phys. Rev.*, **171**(3), 1037–1046, 1968.
- [Hay00] C. C. Hays, C. P. Kim, und W. L. Johnson, Microstructure controlled shear band pattern formation and enhanced plasticity of bulk metallic glasses containing in situ formed ductile phase dendrite dispersions, *Phys. Rev. Lett.*, **84**(13), 2901–2904, 2000.
- [Hem15] M. Hempel, Elastische Eigenschaften von supraleitenden massiven metallischen Gläsern, Dissertation, Universität Heidelberg, 2015.
- [Hem17] M. Hempel und F. Mücke, Nicht-publizierte Daten, 2017.

- [Hen17] D. Hengstler, (in Vorbereitung), Dissertation, Universität Heidelberg, 2017.
- [Her88] A. Hernando, M. Vázquez, und J. M. Barandiarán, Metallic glasses and sensing applications, *J. Phys. E Sci. Instrum.*, **21**, 1129–1139, 1988.
- [Heu11] S. Heuser, Entwicklung mikrostrukturierter magnetischer Kalorimeter mit verbesserter magnetischer Flusskopplung für die hochauflösende Röntgenspektroskopie, Diplomarbeit, Universität Heidelberg, 2011.
- [Hir13] A. Hirata, L. J. Kang, T. Fujita, B. Klumov, K. Matsue, M. Kotani, A. R. Yavari, und M. W. Chen, Geometric Frustration of Icosahedron in Metallic Glasses, *Science (80-.)*, **341**(6144), 376–379, 2013.
- [Hir16] A. Hirata, K. Matsue, und M. Chen, Structural Analysis of Metallic Glasses with Computational Homology, SpringerBriefs in the Mathematics of Materials, Springer Japan, Tokyo, 2016.
- [Ho65] J. C. Ho und N. E. Phillips, Tungsten-Platinum Alloy for Heater Wire in Calorimetry below 0.1°K, *Rev. Sci. Instrum.*, **36**(9), 1382, 1965.
- [Hoa57] F. E. Hoare und B. Yates, The Low-Temperature (2 to 4.2 K) Specific Heats of Palladium-Silver Alloys, *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, **240**(1220), 42–53, 1957.
- [Hof08] D. C. Hofmann, J.-Y. Suh, A. Wiest, M.-L. Lind, M. D. Demetriou, und W. L. Johnson, Development of tough, low-density titanium-based bulk metallic glass matrix composites with tensile ductility, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **105**(51), 20136–20140, 2008.
- [Hop74] J. R. Hopkins und D. K. Finnemore, Surface superconductivity in niobium and niobium-tantalum alloys, *Phys. Rev. B*, **9**(1), 108–114, 1974.
- [Hou15a] L. Hou, H. Liu, Q. Liu, C. Dun, W. Yang, J. Huo, und L. Dou, Effects of Crystallization on Boson Peak of $\text{Zr}_{52.5}\text{Cu}_{17.9}\text{Ni}_{14.6}\text{Al}_{10}\text{Ti}_5$ Bulk Metallic Glass, *J. Low Temp. Phys.*, **178**(1-2), 11–17, 2015.
- [Hou15b] L. Hou, W. Yang, H. Liu, J. Huo, Y. Jiao, und Q. Liu, Effects of Annealing on the Specific Heat and Boson Peak for $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}\text{B}_{20}\text{Si}_4\text{Nb}_4$ Bulk Metallic Glass, *J. Low Temp. Phys.*, **179**(5-6), 343–349, 2015.
- [Hu15] Y. J. Hu, D. D. Wen, Y. Q. Jiang, Y. H. Deng, und P. Peng, Effect of cooling rates on clustering towards icosahedra in rapidly solidified $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$ alloy, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, **25**(2), 533–543, 2015.
- [Hui09] X. Hui, H. Fang, G. Chen, S. Shang, Y. Wang, J. Qin, und Z. Liu, Atomic structure of $\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$ bulk metallic glass alloy, *Acta Mater.*, **57**(2), 376–391, 2009.

-
- [Hun74] S. Hunklinger, Ultrasonics in Amorphous Materials, in *1974 Ultrason. Symp.*, 493–501, 1974.
- [Hun86] S. Hunklinger und A. K. Raychaudhuri, Chapter 3: Thermal and Elastic Anomalies in Glasses at Low Temperatures, *Prog. Low Temp. Phys.*, **9**(C), 265–344, 1986.
- [Hun09] S. Hunklinger, Festkörperphysik, Oldenbourg Wissenschaftsverlag, München, 2. Auflage, 2009.
- [Hwa97] J. S. Hwang, K. J. Lin, und C. Tien, Measurement of heat capacity by fitting the whole temperature response of a heat-pulse calorimeter, *Rev. Sci. Instrum.*, **68**(1), 94, 1997.
- [Ino95a] A. Inoue, High Strength Bulk Amorphous Alloys with Low Critical Cooling Rates (Overview), *Mater. Trans.*, **36**(7), 866–875, 1995.
- [Ino95b] A. Inoue und T. Zhang, Fabrication of Bulky Zr-Based Glassy Alloys by Suction Casting into Copper Mold, *Mater. Trans. JIM*, **36**(9), 1184–1187, 1995.
- [Ino00] A. Inoue, Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys, *Acta Mater.*, **48**(1), 279–306, 2000.
- [Iof60] F. Ioffe und A. Regel, Non-crystalline, amorphous, and liquid electronic semiconductors, *Prog. Semicond.*, **4**, 237, 1960.
- [Jäc72] J. Jäckle, On the ultrasonic attenuation in glasses at low temperatures, *Zeitschrift für Phys.*, **257**(3), 212–223, 1972.
- [Jäc76] J. Jäckle, L. Piché, W. Arnold, und S. Hunklinger, Elastic effects of structural relaxation in glasses at low temperatures, *J. Non. Cryst. Solids*, **20**(3), 365–391, 1976.
- [Jag89] A. Jagannathan, R. Orbach, und O. Entin-Wohlman, Thermal conductivity of amorphous materials above the plateau, *Phys. Rev. B*, **39**(18), 13465, 1989.
- [Joh28] J. B. Johnson, Thermal Agitation of Electricity in Conductors, *Phys. Rev.*, **32**(1), 97–109, 1928.
- [Jos62] B. Josephson, Possible New Effects in Superconductive Tunnelling, *Phys. Lett.*, **1**(7), 251, 1962.
- [Jos65] B. Josephson, Supercurrents through barriers, *Adv. Phys.*, **14**(56), 419–451, 1965.

- [Kar04] J. T. Karvonen, L. J. Taskinen, und I. J. Maasilta, Electron–phonon interaction in thin copper and gold films, *Phys. Status Solidi C*, **1**(11), 2799–2802, 2004.
- [Kat08] H. Kato, H. S. Chen, und A. Inoue, Relationship between thermal expansion coefficient and glass transition temperature in metallic glasses, *Scr. Mater.*, **58**(12), 1106–1109, 2008.
- [Kee59] P. H. Keesom und G. Seidel, Specific heat of germanium and silicon at low temperatures, *Phys. Rev.*, **113**(1), 33–39, 1959.
- [Kem12] S. Kempf, Entwicklung eines Mikrowellen-SQUID-Multiplexers auf der Grundlage nicht-hysteretischer rf-SQUIDs zur Auslesung metallischer magnetischer Kalorimeter, Dissertation, Universität Heidelberg, 2012.
- [Kem15] S. Kempf, A. Ferring, A. Fleischmann, und C. Enss, Direct-current superconducting quantum interference devices for the readout of metallic magnetic calorimeters, *Supercond. Sci. Technol.*, **28**(4), 045008, 2015.
- [Kep98] V. Keppens, D. Mandrus, B. C. Sales, B. C. Chakoumakos, P. Dai, R. Coldea, M. B. Maple, D. A. Gajewski, E. J. Freeman, und S. Bennington, Localized vibrational modes in metallic solids, *Nature*, **395**(6705), 876–878, 1998.
- [Kep07] V. Keppens, Z. Zhang, O. N. Senkov, und D. B. Miracle, Localized Einstein modes in Ca-based bulk metallic glasses, *Philos. Mag.*, **87**(3-5), 503–508, 2007.
- [Kim04] Y. H. Kim, H. Eguchi, C. Enss, Y. H. Huang, R. E. Lanou, H. J. Maris, A. N. Mocharnuk-Macchia, G. M. Seidel, B. Sethumadhavan, und W. Yao, Measurements and modeling of the thermal properties of a calorimeter having a sapphire absorber, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. A*, **520**(1-3), 208–211, 2004.
- [Kin08] M. Kinzer, Untersuchung der dielektrischen Funktion von Gläsern bei sehr tiefen Temperaturen, Diplomarbeit, Universität Heidelberg, 2008.
- [Kir16] A. Kirste und J. Engert, A SQUID-based primary noise thermometer for low-temperature metrology, *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, **374**(2064), 20150050, 2016.
- [Kle55] P. G. Klemens, The Scattering of Low-Frequency Lattice Waves by Static Imperfections, *Proc. Phys. Soc. Sect. A*, **68**(12), 1113–1128, 1955.
- [Kle60] W. Klement, R. H. Willens, und P. Duwez, Non-crystalline Structure in Solidified Gold–Silicon Alloys, *Nature*, **187**(4740), 869–870, 1960.

-
- [Kle16] R. Kleiner und W. Buckel, Superconductivity, WILEY-VCH, Weinheim, third, upd Auflage, 2016.
- [Kom94] Y. F. Komnik, V. Y. Kashirin, B. I. Belevtsev, und E. Y. Beliaev, Temperature variation of the time of inelastic electron relaxation in disordered bismuth films, *Phys. Rev. B*, **50**(20), 15298–15303, 1994.
- [Kon64] J. Kondo, Resistance Minimum in Dilute Magnetic Alloys, *Prog. Theor. Phys.*, **32**(1), 37–49, 1964.
- [Kov01] N. P. Kovalenko, Y. P. Krasny, und U. Krey, Physics of Amorphous Metals, WILEY-VCH, Berlin, 2001.
- [Küh04] U. Kühn, Strukturelle und mechanische Charakterisierung von vielkomponentigen amorphen, teilamorphen und kristallinen Zirkon-Basislegierungen, Dissertation, Technische Universität Dresden, 2004.
- [Kui84] H. W. Kui, A. L. Greer, und D. Turnbull, Formation of bulk metallic glass by fluxing, *Appl. Phys. Lett.*, **45**(6), 615–616, 1984.
- [Kuo06] Y. K. Kuo, K. M. Sivakumar, C. A. Su, C. N. Ku, S. T. Lin, A. B. Kaiser, J. B. Qiang, Q. Wang, und C. Dong, Measurement of low-temperature transport properties of Cu-based Cu-Zr-Ti bulk metallic glass, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, **74**(1), 1–7, 2006.
- [Las75] J. Lasjaunias, A. Ravex, und S. Hunklinger, The density of low energy states in vitreous silica: Specific heat and thermal conductivity down to 25 mK, *Solid State Commun.*, **17**, 1045–1049, 1975.
- [Leg91] A. J. Leggett, Amorphous materials at low temperatures. Why are they so similar?, *Phys. B Condens. Matter*, **169**(1- 4 pt 3), 322–327, 1991.
- [Li05] Y. Li und H. Y. Bai, Superconductivity in a representative Zr-based bulk metallic glass, *J. Non. Cryst. Solids*, **351**(30-32), 2378–2382, 2005.
- [Li06] Y. Li, H. Y. Bai, W. Wang, und K. Samwer, Low-temperature specific-heat anomalies associated with the boson peak in CuZr-based bulk metallic glasses, *Phys. Rev. B*, **74**(5), 052201, 2006.
- [Li14] F. Li, X. J. Liu, und Z. P. Lu, Atomic structural evolution during glass formation of a Cu-Zr binary metallic glass, *Comput. Mater. Sci.*, **85**, 147–153, 2014.
- [Lid05] D. R. Lide (Ed.), CRC Handbook of Chemistry and Physics, Internet Version 2005, CRC Press, Boca Raton, 2005.

- [Lin97] X. H. Lin, W. L. Johnson, und W. K. Rhim, Effect of Oxygen Impurity on Crystallization of an Undercooled Bulk Glass Forming Zr-Ti-Cu-Ni-Al Alloy, 1997.
- [Lis10] J. Lisenfeld, C. Müller, J. H. Cole, P. Bushev, a. Lukashenko, a. Shnirman, und a. V. Ustinov, Measuring the Temperature Dependence of Individual Two-Level Systems by Direct Coherent Control, *Phys. Rev. Lett.*, **105**(23), 230504, 2010.
- [Liu96] X. Liu und H. V. Löhneysen, Specific-heat anomaly of amorphous solids at intermediate temperatures (1 to 30 K), *Europhys. Lett.*, **33**(8), 617–622, 1996.
- [Löf03] J. F. Löffler, Bulk metallic glasses, *Intermetallics*, **11**(6), 529–540, 2003.
- [Löh81] H. v. Löhneysen, Low Energy Excitations In Amorphous Metals, *Phys. Rep.*, **79**(3), 161–212, 1981.
- [Luc16] A. Luck, Nuclear spin dominated relaxation of atomic tunneling systems in glasses, Dissertation, Universität Heidelberg, 2016.
- [Lus01] C. P. Lusher, J. Li, V. a. Maidanov, M. E. Digby, H. Dyball, A. Casey, J. Nyéki, V. V. Dmitriev, B. P. Cowan, und J. Saunders, Current sensing noise thermometry using a low T_C DC SQUID preamplifier, *Meas. Sci. Technol.*, **12**(1), 1, 2001.
- [Mar73] D. L. Martin, Specific Heat of Copper, Silver, and Gold below 30 K, *Phys. Rev. B*, **8**(12), 5357–6360, 1973.
- [Mar05] J. Martinis, K. Cooper, R. McDermott, M. Steffen, M. Ansmann, K. Osborn, K. Cicak, S. Oh, D. Pappas, R. Simmonds, und C. Yu, Decoherence in Josephson Qubits from Dielectric Loss, *Phys. Rev. Lett.*, **95**(21), 210503, 2005.
- [Mat77] D. S. Matsumoto, C. L. Reynolds, und A. C. Anderson, Thermal boundary resistance at metal-epoxy interfaces, *Phys. Rev. B*, **16**(8), 3303–3307, 1977.
- [McE67] J. McEvoy, D. Jones, und J. Park, Supercooling of superconductors below the surface nucleation field, *Solid State Commun.*, **5**(8), 641–644, 1967.
- [Mey96] A. Meyer, J. Wuttke, W. Petry, A. Peker, R. Bormann, G. Coddens, L. Kranich, O. G. Randl, und H. Schober, Harmonic behavior of metallic glasses up to the metastable melt, *Phys. Rev. B*, **53**(18), 12107–12111, 1996.
- [Mor08] Y. Moriya, T. Yoshida, H. Kawaji, T. Atake, M. Fukuhara, H. Kimura, und A. Inoue, Heat capacity of glassy and crystalline $Zr_{0.55}Al_{0.10}Ni_{0.05}Cu_{0.30}$, *Mater. Sci. Eng. B*, **148**(1-3), 207–210, 2008.

-
- [Müc16] J. F. Mücke, Entwicklung eines Rauschthermometers mit kreuzkorrelierter Auslese für Temperaturen von 4 K bis unter 1 mK, Masterarbeit, Universität Heidelberg, 2016.
- [Nak02] T. Nakayama, Boson peak and terahertz frequency dynamics of vitreous silica, *Reports Prog. Phys.*, **65**(8), 1195–1242, 2002.
- [Nal04] P. Nalbach, D. Osheroff, und S. Ludwig, Non-equilibrium Dynamics of Interacting Tunneling States in Glasses, *J. Low Temp. Phys.*, **137**(3), 395–452, 2004.
- [Net07] A. Netsch, Suche nach einem neuartigen, auf wechselwirkenden atomaren Tunnelsystemen basierenden Wärmediffusionsprozess in Gläsern bei ultratiefen Temperaturen, Dissertation, Universität Heidelberg, 2007.
- [Nis12] N. Nishiyama, K. Takenaka, H. Miura, N. Saidoh, Y. Zeng, und A. Inoue, The world’s biggest glassy alloy ever made, *Intermetallics*, **30**, 19–24, 2012.
- [Nit95] A. Nittke, M. Scherl, P. Esquinazi, W. Lorenz, J. Li, und F. Pobell, Low temperature heat release, sound velocity and attenuation, specific heat and thermal conductivity in polymers.pdf, *J. Low Temp. Phys.*, **98**, 1995.
- [Nyq28] H. Nyquist, Thermal agitation of electric charge in conductors, *Phys. Rev.*, **32**(1), 110–113, 1928.
- [O’H87] R. C. O’Handley, Physics of ferromagnetic amorphous alloys, *J. Appl. Phys.*, **62**(10), 1987.
- [Oli93] C. Oligschleger und H. R. Schober, Dynamics of Se glasses, *Phys. A Stat. Mech. its Appl.*, **201**(1-3), 391–394, 1993.
- [Orb93] R. Orbach, Phonon localization and transport in disordered systems, *J. Non. Cryst. Solids*, **164-166**(PART 2), 917–922, 1993.
- [Pas69] B. C. Passenheim, Heat Capacity of RuO₂ and IrO₂ between 0.54° and 10°K, *J. Chem. Phys.*, **51**(1), 320, 1969.
- [PC13] T. Pérez-Castañeda, R. J. Jiménez Riobóo, und M. A. Ramos, Low-temperature thermal properties of a hyperaged geological glass., *J. Phys. Condens. Matter*, **25**(29), 295402, 2013.
- [PE07] E. Pérez-Enciso und M. A. Ramos, Low-temperature calorimetry on molecular glasses and crystals, *Thermochim. Acta*, **461**(1-2), 50–56, 2007.
- [Per69] P. P. Peressini, J. P. Harrison, und R. O. Pohl, Thermal Conductivity of KCl: Li. Isotope and Electric Field Effects, *Phys. Rev.*, **180**(3), 926–930, 1969.

- [Phi59] N. E. Phillips, Heat Capacity of Aluminum between 0.1°K and 4.0°K, *Phys. Rev.*, **114**(3), 676–685, 1959.
- [Phi71] N. E. Phillips, Low-temperature heat capacity of metals, *Crit. Rev. Solid State Sci.*, **2**(4), 467–553, 1971.
- [Phi72] W. A. Phillips, Tunneling states in amorphous solids, *J. Low Temp. Phys.*, **7**(3-4), 351–360, 1972.
- [Pie12] C. Pies, maXs-200: Entwicklung und Charakterisierung eines Röntgendetektors basierend auf magnetischen Kalorimetern für die hochauflösende Spektroskopie hochgeladener Ionen, Dissertation, Universität Heidelberg, 2012.
- [Pob07] F. Pobell, Matter and Methods at Low Temperatures, Springer, Berlin, Heidelberg, 2007.
- [Pol69] G. L. Pollack, Kapitza Resistance, *Rev. Mod. Phys.*, **41**(1), 1969.
- [Ram15] M. A. Ramos, T. Pérez-Castañeda, R. J. Jiménez-Riobóo, C. Rodríguez-Tinoco, und J. Rodríguez-Viejo, Do tunneling states and boson peak persist or disappear in extremely stabilized glasses?, *Fiz. Nizk. Temp.*, **41**(6), 533–540, 2015.
- [Ran08] P. Ranitzsch, Charakterisierung eines induktiv ausgelesenen Rauschthermometers bei Millikelvin-Temperaturen, Miniforschung, Universität Heidelberg, Heidelberg, 2008.
- [Rau95] S. Rau, C. Enss, S. Hunklinger, P. Neu, und A. Würger, Acoustic properties of oxide glasses at low temperatures, *Phys. Rev. B*, **52**(10), 1995.
- [Reg86] M. Regelsberger, R. Wernhardt, und R. M., Fully automated calorimeter for small samples with improved sensitivity, *J. Phys. E*, **19**, 525, 1986.
- [Rei12] A. Reifenberger, Entwicklung, Aufbau und Kalibration einer Messapparatur zur Kalorimetrie bei ultratiefen Temperaturen, Diplomarbeit, Universität Heidelberg, 2012.
- [Ric17] D. P. Richter, Auslesung von SQUIDs mittels Flussrampenmodulation, Masterarbeit, Universität Heidelberg, 2017.
- [Rio97] O. Riou, P. Gandit, M. Charalambous, und J. Chaussy, A very sensitive microcalorimetry technique for measuring specific heat of μg single crystals, *Rev. Sci. Instrum.*, **68**(3), 1501–1509, 1997.
- [Roo89] A. D. Rooij, The Oxidation of Silver by Atomic Oxygen, *ESA J.*, **13**, 363–382, 1989.

-
- [Ros04] A. Rost, Development of a Setup to Measure the Heat Capacity of Amorphous Dielectrics at Very Low Temperature, Diplomarbeit, Universität Heidelberg, 2004.
- [Rot94] M. Rotter, M. Bernier, M. Bassou, und M. Chapellier, Effect of Quadrupolar Heat Capacity on the performance of Bolometers with Sapphire as absorber, *Phys. B*, **194-196**, 455–456, 1994.
- [Rot13] D. Rothfuß, Thermische Eigenschaften von supraleitenden massiven metallischen Gläsern bei ultratiefen Temperaturen, Dissertation, Universität Heidelberg, 2013.
- [Rot16] D. Rothfuss, A. Reiser, A. Fleischmann, und C. Enss, Noise thermometry at ultra-low temperatures, *Phil. Trans. R. Soc. A*, **374**(2064), 20150051, 2016.
- [Roy15] C. P. Royall und S. R. Williams, The role of local structure in dynamical arrest, *Phys. Rep.*, **560**, 1–75, 2015.
- [Rus02] R. Rusby, M. Durieux, A. Reesink, R. Hudson, G. Schuster, M. Kühne, W. Fogle, R. Soulen, und E. Adams, The Provisional Low Temperature Scale from 0.9 mK to 1 K, PLTS-2000, *J. Low Temp. Phys.*, **126**(January), 633–642, 2002.
- [Rut34] A. Rutgers, Note on supraconductivity, *Physica*, **1**(7-12), 1055–1058, 1934.
- [Sai01] J. Saida, M. Matsushita, und A. Inoue, Direct observation of icosahedral cluster in Zr₇₀Pd₃₀ binary glassy alloy, *Appl. Phys. Lett.*, **79**(3), 412–414, 2001.
- [Sam94] N. Sampat und M. Meissner, Time-dependent specific heat of crystals and glasses at low temperatures, in T. Paszkiewicz und K. Rapcewicz (Ed.), *Die Kunst Phonons*, 105–112, Plenum Press, New York, 1994.
- [Sch81a] H. J. Schink, H. v. Löhneysen, W. Sander, und K. Samwer, Low energy excitations in amorphous superconducting ZrCu alloys, *Phys. B+C*, **107**(1), 389–390, 1981.
- [Sch81b] H. Schink und H. v. Löhneysen, Specific heat of Apiezon N grease at very low temperatures, *Cryogenics*, **21**(10), 591–592, 1981.
- [Sch00] J. Schönefeld, Entwicklung eines mikrostrukturierten magnetischen Tieftemperatur-Kalorimeters zum hochauflösenden Nachweis von einzelnen Röntgenquanten, Dissertation, Universität Heidelberg, 2000.

- [Sch02] T. Schenk, D. Holland-Moritz, V. Simonet, R. Bellissent, und D. M. Herlach, Icosahedral short-range order in deeply undercooled metallic melts, *Phys. Rev. Lett.*, **89**, 075507, 2002.
- [Sch05a] S. Schöttl, R. Rusby, H. Godfrin, M. Meschke, V. Goudon, S. Triqueneaux, A. Peruzzi, M. J. de Groot, R. Jochemsen, W. Bosch, Y. Hermier, L. Pitre, C. Rives, B. Fellmuth, und J. Engert, Evaluation of SRD1000 Superconductive Reference Devices, *J. Low Temp. Phys.*, **138**(3-4), 941–946, 2005.
- [Sch05b] J. Schroers, B. Lohwongwatana, W. L. Johnson, und A. Peker, Gold based bulk metallic glass, *Appl. Phys. Lett.*, **87**(6), 2003–2006, 2005.
- [Sch06] W. Schirmacher, Thermal conductivity of glassy materials and the "boson peak", *Europhys. Lett.*, **73**(6), 892–898, 2006.
- [Sch10] J. Schroers, Processing of bulk metallic glass, *Adv. Mater.*, **22**(14), 1566–1597, 2010.
- [Sch12a] S. Schäfer, Entwicklung einer Detektorzeile aus metallischen magnetischen Kalorimetern zur hochauflösenden Röntgenspektroskopie an hochgeladenen Ionen, Dissertation, Universität Heidelberg, 2012.
- [Sch12b] G. Schönhoff, Softwareimplementierung und Kalibration eines mK-Kalorimeters, Bachelorarbeit, Universität Heidelberg, 2012.
- [Sch15] W. Schirmacher, G. Ruocco, und V. Mazzone, Heterogeneous Viscoelasticity: A Combined Theory of Dynamic and Elastic Heterogeneity, *Phys. Rev. Lett.*, **115**(1), 015901, 2015.
- [Sei90] W. Seidel, G. Forster, W. Christen, F. von Feilitzsch, H. Göbel, F. Pröbst, und R. Mößbauer, Phase Transition Thermometers with High Temperature Resolution for Calorimetric Particle Detectors Employing Dielectric Absorbers, *Phys. Lett. B*, **236**(4), 483–487, 1990.
- [Sel74] G. J. Sellers, A. C. Anderson, und H. K. Birnbaum, Anomalous heat capacities of niobium and tantalum below 1 K, *Phys. Rev. B*, **10**(7), 2771–2776, 1974.
- [She06] H. W. Sheng, W. K. Luo, F. M. Alamgir, J. M. Bai, und E. Ma, Atomic packing and short-to-medium-range order in metallic glasses., *Nature*, **439**(7075), 419–425, 2006.
- [Shi08] H. Shintani und H. Tanaka, Universal link between the boson peak and transverse phonons in glass, *Nat Mater*, **7**(11), 870–877, 2008.

-
- [Shi16] A. Shibahara, O. Hahtela, J. Engert, H. van der Vliet, L. V. Levitin, A. Casey, C. P. Lusher, J. Saunders, D. Drung, und T. Schurig, Primary current-sensing noise thermometry in the millikelvin regime, *Philos. Trans. R. Soc. A*, **374**(2064), 20150054, 2016.
- [Sin14] V. Singh, S. Mathimalar, N. Dokania, V. Nanal, R. G. Pillay, und S. Ramakrishnan, Heat Capacity Setup for Superconducting Bolometer Absorbers below 400 mK, *J. Low Temp. Phys.*, 604–613, 2014.
- [Sjö75] M. E. Sjöstrand und G. Seidel, Hyperfine resonance properties of Er^{3+} in Au, *Phys. Rev. B*, **11**(9), 3292–3297, 1975.
- [Som27] A. Sommerfeld, Zur Elektronentheorie in Metallen, *Naturwissenschaften*, **15**, 825, 1927.
- [Som28] A. Sommerfeld, Zur Elektronentheorie der Metalle auf Grund der Fermischen Statistik, *Zeitschrift für Phys.*, **47**(1), 1–32, 1928.
- [Ste73] R. B. Stephens, Low-Temperature Specific heat and Thermal Conductivity of Noncrystalline Dielectric Solids, *Phys. Rev. B*, **8**(6), 2896–2905, 1973.
- [Ste76] R. B. Stephens, Intrinsic low-temperature thermal properties of glasses, *Phys. Rev. B*, **13**(2), 852–865, 1976.
- [Str98] P. Strehlow, C. Enss, und S. Hunklinger, Evidence for a Phase Transition in Glasses at Very Low Temperature: A Macroscopic Quantum State of Tunneling Systems?, *Phys. Rev. Lett.*, **80**(24), 5361–5364, 1998.
- [Str99] P. Strehlow und M. Meissner, Thermodynamically consistent determination of the specific heat of vitreous silica down to 15mK, *Phys. B*, **263–264**, 273–275, 1999.
- [Swa89] E. Swartz und R. Pohl, Thermal boundary resistance, *Rev. Mod. Physics*, **61**(3), 605–668, 1989.
- [Tal02] C. Talón, M. A. Ramos, und S. Vieira, Low-temperature specific heat of amorphous, orientational glass, and crystal phases of ethanol, *Phys. Rev. B*, **66**(1), 1–4, 2002.
- [Tam07] S. Tamura, M. Fukuhara, und a. Inoue, Changes in mechanical properties of Zr-based bulk metallic glass under linear heating and cooling, *J. Appl. Phys.*, **101**(7), 073520, 2007.
- [Tel04] M. Telford, The case for bulk metallic glass, *Mater. today*, **7**(3), 36–43, 2004.

- [Tia09] Y. Tian, Z. Q. Li, und E. Y. Jiang, Low temperature specific heat and thermal conductivity of bulk metallic glass $(\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50})_{94}\text{Al}_6$, *Solid State Commun.*, **149**(37-38), 1527–1530, 2009.
- [Tin04] M. Tinkham, Introduction to Superconductivity, Dover Books on Physics, Mineola (New York), 2. Auflage, 2004.
- [Uch09] A. Uchida, Y. Moriya, H. Kawaji, T. Atake, M. Fukuhara, H. Kimura, und A. Inoue, Low Temperature Heat Capacity and Thermodynamic Functions of $\text{Zr}_{0.55}\text{Al}_{0.10}\text{Ni}_{0.05}\text{Cu}_{0.30}$, *J. Chem. Eng. Data*, **54**(7), 2033–2037, 2009.
- [Vas09] A. N. Vasiliev, T. N. Voloshok, A. V. Granato, D. M. Joncich, Y. P. Mitrofanov, und V. A. Khonik, Relationship between low-temperature boson heat capacity peak and high-temperature shear modulus relaxation in a metallic glass, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, **80**(17), 3–6, 2009.
- [Ven98] G. Ventura, L. Lanzi, I. Peroni, und G. Ponti, Thermal impedance of thick-film resistance thermometers below 0.2 K, *J. Low Temp. Phys.*, **37**(12), 877–878, 1998.
- [vL81] H. v. Löhneysen, D. Herlach, und E. Wassermann, Phonon Scattering by Electrons and Low Energy Excitations in a metallic Glass, *Solid State Commun.*, **39**, 591–594, 1981.
- [Vog92] W. Vogel, Glaschemie, Springer, Berlin, Heidelberg, 3. Auflage, 1992.
- [Vol94] Y. E. Volokitin, R. C. Thiel, und L. J. de Jongh, Heat capacity of thick-film resistor thermometers and pure RuO_2 at low temperatures, *Cryogenics*, **34**(9), 771–773, 1994.
- [vR98] R. van Rooijen, A. Marchenkov, H. Akimoto, R. Jochemsen, und G. Frossati, Dielectric Properties of Vitreous Silica with Various Hydroxyl Concentrations, *J. Low*, **110**(1), 269–274, 1998.
- [Wan00] W. H. Wang, H. Y. Bai, J. L. Luo, R. J. Wang, und D. Jin, Supersoftening of transverse phonons in $\text{Zr}_{41}\text{Ti}_{14}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$ bulk metallic glass, *Phys. Rev. B*, **62**(1), 25–28, 2000.
- [Wan04] W. H. Wang, C. Dong, und C. H. Shek, Bulk metallic glasses, *Mater. Sci. Eng. R Reports*, **44**(2-3), 45–90, 2004.
- [Wan07] K. Wang, T. Fujita, M. W. Chen, T. G. Nieh, H. Okada, K. Koyama, W. Zhang, und A. Inoue, Electrical conductivity of a bulk metallic glass composite, *Appl. Phys. Lett.*, **91**(15), 2007.

-
- [Wan11] X. D. Wang, Q. P. Cao, J. Z. Jiang, H. Franz, J. Schroers, R. Z. Valiev, Y. Ivanisenko, H. Gleiter, and H. J. Fecht, Atomic-level structural modifications induced by severe plastic shear deformation in bulk metallic glasses, *Scr. Mater.*, **64**(1), 81–84, 2011.
- [Wan12] W. H. Wang, The elastic properties, elastic models and elastic perspectives of metallic glasses, *Prog. Mater. Sci.*, **57**(3), 487–656, 2012.
- [Wat01] M. Watanabe, M. Morishita, and Y. Ootuka, Magnetoresistance of RuO₂-based resistance thermometers below 0.3 K, *Appl. Phys.*, 2–7, 2001.
- [Wei96] H. Weinstock, SQUID Sensors: Fundamentals, Fabrication and Applications, Kluwer Academic Publishers, 1996.
- [Wel94] F. C. Wellstood, C. Urbina, and J. Clarke, Hot-electron effects in metals, *Phys. Rev. B*, **49**(9), 5942–5955, 1994.
- [Wil69] G. Williams und L. L. Hirst, Crystal-Field Effects, *Phys. Rev.*, **185**(2), 407–415, 1969.
- [Wis98] A. Wischnewski, U. Buchenau, A. Dianoux, W. Kamitakahara, and J. Zarestky, Sound-wave scattering in silica, *Phys. Rev. B*, **57**(5), 2663–2666, 1998.
- [Woo05] A. L. Woodcraft, Recommended values for the thermal conductivity of aluminium of different purities in the cryogenic to room temperature range, and a comparison with copper, *Cryogenics*, **45**(9), 626–636, 2005.
- [Zac32] W. H. Zachariasen, The Atomic Arrangement in Glass, *J. Am. Chem. Soc.*, **196**(1), 3841–3851, 1932.
- [Zel71] R. C. Zeller und R. O. Pohl, Thermal Conductivity and Specific Heat of Noncrystalline Solids, *Phys. Rev. B*, **4**(6), 2029, 1971.
- [Zem15] J. Zemp, Atomic arrangements in copper–zirconium metallic glasses, Dissertation, ETH Zürich, 2015.
- [Zho06] Z. Zhou, C. Uher, D. Xu, W. L. Johnson, W. Gannon, and M. C. Aronson, On the existence of Einstein oscillators and thermal conductivity in bulk metallic glass, *Appl. Phys. Lett.*, **89**(3), 31924, 2006.
- [Zhu09] V. Zhukova, M. Ipatov, and A. Zhukov, Thin magnetically soft wires for magnetic microsensors, *Sensors*, **9**(11), 9216–9240, 2009.
- [Zin02] B. L. Zink, B. Revaz, R. Sappey, and F. Hellman, Thin film microcalorimeter for heat capacity measurements in high magnetic fields, *Rev. Sci. Instrum.*, **73**(4), 1841, 2002.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all jenen bedanken, die mich in den letzten Jahren bei der Erstellung dieser Arbeit auf vielfältige Weise unterstützt und motiviert haben. Mein besonderer Dank gilt:

PROF. CHRISTIAN ENSS für die freundliche Aufnahme in seine Arbeitsgruppe und die Möglichkeit, diese interessante und sehr abwechslungsreiche Fragestellung zu bearbeiten. Auch für die ermöglichte Chance, die Ergebnisse im Rahmen der LT28 und der ULT2017 präsentieren zu können, bedanke ich mich herzlich.

PROF. RÜDIGER KLINGELER für die Übernahme der Zweitbetreuung dieser Arbeit und die stets offene Tür für anregungsreiche Diskussionen. Auch danke ich für die Vermittlung von MAHMOUD ABDEL-HAFIEZ, dem ich für seine Unterstützung und Durchführung von Wärmekapazitäts-Messungen bei höheren Temperaturen ebenfalls zu großem Dank verpflichtet bin.

ANDREAS FLEISCHMANN für seinen unerschütterlichen Optimismus und Glauben daran, experimentelle Grenzen immer wieder aufs Neue verschieben zu können sowie für zahlreiche Diskussionen, welche auf vielfältige Weise mein Verständnis der Physik erweitert haben. Auch für die kritische Durchsicht des Manuskripts und diverse *Telefonate für den letzten Feinschliff* danke ich herzlich.

PRIV.-DOZ. SEBASTIAN KEMPF für seine tatkräftige Unterstützung bei der Realisierung des Wärmekapazitäts-Chips, sein stetes Interesse am Fortschritt dieser Arbeit sowie unermüdliche Hilfe bei Fragen rund um die Benutzung der SQUIDs. Auch danke ich für die eingebrachte Erfahrung und die große Hilfsbereitschaft insbesondere in der *heißen* Phase.

ANDREAS REISER für unzählige praktische Ratschläge im Laboralltag (gefolgt von ebenso vielen humorvollen Ratschlägen in der mittäglichen Kaffeerunde) sowie für seine Unterstützung bei der Instandhaltung und diversen Reparaturen des Kryostaten. Auch danke ich für diverse Anmerkungen und Hinweise im Hinblick auf dieses Manuskript.

MARIUS HEMPEL für zahlreiche Tipps bei der Einführung in die Laborwelt, wertvolle Hilfestellungen bei der Entwicklung der Mess-Software und für die gewissenhafte Durchsicht dieses Manuskripts. Ganz besonders danke ich aber für die tolle gemeinsame Zeit in *unserem* Labor. Vielen, vielen Dank!

Dem Reinraum-Team um ANNA FERRING, LISA GAMER, JESCHUA GEIST, CLEMENS HASSEL, DANIEL HENGSTLER, MATTHÄUS KRANTZ, CHRISTIAN SCHÖTZ, DENNIS SCHULZ und MATHIAS WEGNER für die Produktion der Wärmekapazitäts-Chips, ohne die diese Arbeit so nicht möglich gewesen wäre. Mein Dank für diese Arbeiten und für die kollegiale Unterstützung im Laboralltag kann nicht mit (natürlich gesputtertem und galvanisiertem!) Gold aufgewogen werden!

Meinen Büro- und Laborkollegen, ganz besonders ANNINA LUCK (Danke fürs Feedback beim Zusammenschreiben!), BENEDIKT FREY, FELIX MÜCKE, DANIEL ROTHFUSS und ANDREAS SCHALLER, für die gute Arbeitsatmosphäre, gegenseitige Unterstützung und die Akzeptanz von Ironie und Sarkasmus als einzig wahres Kommunikationstool.

Allen weiteren aktuellen und ehemaligen MITGLIEDERN DER ARBEITSGRUPPE sowie meinen Studienfreunden JOCHEN VOGT und CHRISTIAN HUCK für viele schöne Erlebnisse und die gemeinsamen Stunden im KIP, welche diese Zeit für mich unvergesslich machen werden.

Der Technik- und IT-Crew für deren vielfältige Unterstützung, die freundliche Zusammenarbeit und das Interesse am Gelingen dieser Arbeit, ganz besonders RALF ACHENBACH, KNUT AZEROTH, RUDI EITEL, LESZEK KATTINGER, SIEGFRIED SPIEGEL, ROBERT WEIS und THOMAS WOLF.

Ganz herzlich möchte ich auch meinen ELTERN und meiner FAMILIE danken, welche mich während meiner Studienzeit auf vielfältige Weise unterstützt haben und mir immer mit Rat und Tat zur Seite stehen.

Zuletzt gebührt MARIANN und MANINA ein ganz besonderes Dankeschön für einfach alles. Ihr wart mir immer eine große Unterstützung und Motivation. ჩემო საყვარელო ადამიანებო, თქვენს გარეშე ეს საქმე არასოდეს გამოვიდოდა. დიდი მადლობა!