

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

vorgelegt von
Dipl.-Phys. Daniel Simon Rothfuß
aus Weinsberg

Tag der mündlichen Prüfung: 06. November 2013

Thermische Eigenschaften von supraleitenden massiven metallischen Gläsern bei ultratiefen Temperaturen

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

Im Rahmen dieser Arbeit wurden erstmalig die thermischen Eigenschaften von supraleitenden massiven metallischen Gläsern im Temperaturbereich zwischen 6 mK und 300 K untersucht. Die Messung der Wärmeleitfähigkeit bietet die Möglichkeit fundamentale Wechselwirkungsmechanismen zu beobachten, die den Wärmetransport in Festkörpern bestimmen. Bei ultratiefen Temperaturen wurde hierfür eine neuartige berührungsfreie Messmethode verwendet. Diese basiert auf einer optischen Heiztechnik und paramagnetischen Temperatursensoren, die über SQUID-Magnetometer ausgelesen werden. Die Messergebnisse lassen sich weit unterhalb von T_c durch die resonante Streuung der Phononen an atomaren Tunnelsystemen beschreiben. Oberhalb von T_c kann der phononische Beitrag zur Wärmeleitfähigkeit mithilfe eines Modells erfolgreich beschrieben werden, das neben Elektronen und Defekten lokalisierte Moden als zusätzliche Streuzentren für Phononen berücksichtigt. Zur experimentellen Erschließung des Mikrokkelvinbereichs wurde ein adiabatischer Kernentmagnetisierungskryostat aufgebaut. Die Badtemperatur wurde mit einem neuartigen Rauschthermometer bestimmt, das zum ersten Mal eine kontinuierliche Temperaturmessung in diesem Bereich ermöglicht. Dafür wird das magnetische Johnson-Rauschen eines massiven Kupferzylinders gleichzeitig durch zwei SQUID-Magnetometer induktiv ausgelesen. Die anschließende Kreuzkorrelation unterdrückt das Verstärkerrauschen um mehr als eine Größenordnung. Das Thermometer wurde zwischen $42 \mu\text{K}$ und $0,8 \text{ K}$ charakterisiert, wobei keine Abweichungen vom erwarteten linearen Verhalten zwischen der Rauschleistung und der Temperatur festgestellt wurde.

Thermal properties of superconducting bulk metallic glasses at ultralow temperatures

This thesis describes the first investigation of thermal properties of superconducting bulk metallic glasses in the range between 6 mK and 300 K. Measuring the thermal conductivity provides the possibility to probe the fundamental interactions governing the heat flow in solids. At ultralow temperatures a novel contactless measuring technique was used, which is based on optical heating and paramagnetic temperature sensors that are read out by a SQUID magnetometer. Below the critical temperature T_c the results can be described by resonant scattering of phonons by tunneling systems. Above T_c the phonon contribution to the thermal conductivity can be described successfully within a model considering not only electrons and phonons but also localized modes as scattering centres. To expand the accessible temperature range for experiments an adiabatic nuclear demagnetization refrigerator was set up. For measuring the base temperature a novel noise thermometer was developed which enables continuous measuring of the temperature in this temperature range for the first time. Therefore the magnetic Johnson noise of a massive copper cylinder is simultaneously monitored by two SQUID magnetometers. A subsequent cross-correlation suppresses the amplifier noise by more than one order of magnitude. The thermometer was characterized between $42 \mu\text{K}$ and 0.8 K showing no deviation from the expected linear behaviour between the power spectral density of the thermal noise and the temperature.

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Einleitung | 1 |
| 2 | Physikalische Grundlagen | 5 |
| 2.1 | Tieftemperatureigenschaften von Gläsern | 5 |
| 2.2 | Das Standardtunnelmodell | 6 |
| 2.2.1 | Beschreibung als Zwei-Niveau-System | 7 |
| 2.2.2 | Besetzung und Zustandsdichte der Tunnelsysteme | 9 |
| 2.2.3 | Wechselwirkung der Tunnelsysteme mit Phononen | 11 |
| 2.2.4 | Wechselwirkung der Tunnelsysteme mit Elektronen | 14 |
| 2.2.5 | Wärmeleitfähigkeit von amorphen Dielektrika im Standardtunnelmodell | 16 |
| 2.3 | Metallische Gläser | 18 |
| 2.3.1 | Überblick | 18 |
| 2.3.2 | Struktur metallischer Gläser | 18 |
| 2.3.3 | Wärmeleitfähigkeit von metallischen Gläsern | 20 |
| 3 | Erzeugung ultratiefer Temperaturen und Thermometrie | 27 |
| 3.1 | Der adiabatische Kernentmagnetisierungskryostat | 27 |
| 3.1.1 | Kühlung durch adiabatische Kernentmagnetisierung | 29 |
| 3.1.2 | Charakterisierung des Kernentmagnetisierungskryostaten | 32 |
| 3.2 | Thermometrie | 34 |
| 3.2.1 | Fixpunkt-Thermometer | 34 |
| 3.2.2 | Rutheniumoxid-Widerstandsthermometer | 37 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 3.2.3 | Kernspinresonanzthermometer | 39 |
| 4 | Rauschthermometrie | 47 |
| 4.1 | Physikalische Grundlagen | 48 |
| 4.1.1 | Thermisches Johnson-Rauschen | 48 |
| 4.1.2 | Fluktuations-Dissipations-Theorem | 49 |
| 4.2 | Entwicklung und Probleme der Rauschthermometrie | 50 |
| 4.3 | Induktiv ausgelesenes Rauschthermometer | 52 |
| 4.3.1 | Theoretische Beschreibung des Rauschspektrums | 53 |
| 4.3.2 | Zusätzliche Rauschbeiträge und Limitierung des Messbereiches | 59 |
| 4.3.3 | Experimenteller Aufbau | 60 |
| 4.3.4 | Ausleseelektronik | 63 |
| 4.3.5 | Signalverarbeitung | 64 |
| 4.3.6 | dc-SQUID-Magnetometer | 67 |
| 4.4 | Charakterisierung des induktiv ausgelesenen Rauschthermometers | 69 |
| 4.4.1 | Kalibration des Rauschthermometers | 70 |
| 4.4.2 | Vergleich mit den Referenzthermometern | 73 |
| 4.4.3 | Vergleich mit der Simulation | 74 |
| 4.4.4 | Vergleich mit der Einzelkanal-Auslese | 75 |
| 4.4.5 | Externe Störungen | 76 |
| 4.4.6 | Parasitärer Wärmeeintrag und Limitierung des Messbereiches | 77 |
| 4.5 | Weiterentwicklung des Rauschthermometers | 78 |
| 5 | Messung der Wärmeleitfähigkeit | 79 |
| 5.1 | Wärmeleitfähigkeitsmessung | 79 |
| 5.1.1 | Allgemeines Messprinzip | 79 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 5.1.2 | Messmethode für Temperaturen von 2 K bis 300 K | 81 |
| 5.1.3 | Messmethode für Temperaturen von 100 mK bis 5 K | 83 |
| 5.1.4 | Berührungsfreie Messmethode für ultratiefe Temperaturen | 84 |
| 5.2 | Thermometrie mit paramagnetischen Sensoren | 90 |
| 5.2.1 | Eigenschaften paramagnetischer Materialien | 90 |
| 5.2.2 | Eigenschaften des Sensormaterials Au:Er | 90 |
| 5.3 | Durchführung des Experiments | 92 |
| 5.3.1 | Herstellung und Präparation der Proben | 92 |
| 5.3.2 | Messelektronik | 93 |
| 5.3.3 | Messprozedur | 95 |
| 5.3.4 | Thermometrie | 97 |
| 6 | Experimentelle Ergebnisse | 99 |
| 6.1 | Charakterisierung der Proben | 99 |
| 6.1.1 | Röntgenanalyse | 100 |
| 6.1.2 | Messung der Magnetisierung zwischen 2 K und 300 K | 101 |
| 6.1.3 | Messung der magnetischen Suszeptibilität zwischen 100 mK und 1,5 K . . | 102 |
| 6.2 | Experimentelle Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit | 105 |
| 6.2.1 | Kalibration der Thermometer | 105 |
| 6.2.2 | Berechnung der Wärmeleitfähigkeit | 110 |
| 6.2.3 | Grenzflächenwiderstand | 113 |
| 6.2.4 | Parasitäre Wärmeeinträge | 114 |
| 6.3 | Analyse und Interpretation | 116 |
| 6.3.1 | Gesamtverlauf der Wärmeleitfähigkeit und kritische Temperatur | 116 |
| 6.3.2 | Analyse der Wärmeleitfähigkeit | 118 |

| | |
|--|------------|
| 6.3.3 Vergleich mit verschiedenen amorphen Festkörpern | 131 |
| 7 Zusammenfassung und Ausblick | 135 |
| A Appendix | 139 |
| A.1 Thermometrie Verdünnungskryostat | 139 |
| A.2 Thermometrie Badkryostat | 140 |
| Literaturverzeichnis | 141 |
| Danksagung | 157 |

1. Einleitung

Beginnen wir diese Arbeit mit einer Frage zu einer Alltagserfahrung, die schon ein jeder in seinem Leben gemacht hat: Warum fühlt sich ein Kupferstab kälter an als ein Plexiglasstab, obwohl beide die selbe Temperatur besitzen? Die Antwort auf diese Frage liegt ganz einfach in der unterschiedlichen Wärmeleitfähigkeit dieser beiden Festkörper. Diese stehen hier stellvertretend für zwei fundamental unterschiedliche Stoffklassen, polykristalline Metalle und dielektrische Gläser, die sich im Allgemeinen in einer Vielzahl von Eigenschaften unterscheiden.

Der größte Unterschied zwischen diesen beiden Festkörpern besteht darin, dass Metalle im Gegensatz zu Kunststoffen elektrische Leiter sind, also delokalisierte Elektronen besitzen, die nicht nur für den Stromtransport eine zentrale Rolle spielen, sondern offensichtlich auch für den Wärmetransport. Im Gegensatz dazu können Kunststoffe den sogenannten Dielektrika, also elektrischen Nichtleitern zugeordnet werden. Ein weiterer ebenso grundsätzlicher Unterschied besteht in der atomaren Struktur. So zeichnen sich Metalle dadurch aus, dass sich ihre Atome auf regelmäßigen Gitterplätzen anordnen, die eine periodisch wiederholende, kristalline Struktur aufweisen. Kunststoffe hingegen zeigen im Allgemeinen eine unregelmäßige atomare Anordnung ohne jegliche weitreichende Ordnung oder Translationssymmetrie. Man spricht daher auch von einem amorphen Festkörper oder auch Glas. Auch die atomare Struktur, insbesondere jede Abweichung von der perfekten periodischen Anordnung, beeinflusst den Wärmetransport in einem Festkörper wegen der Streuung von Phononen und Elektronen an diesen Defekten. Daher bietet die Messungen der Wärmeleitfähigkeit eine ideale Möglichkeit Rückschlüsse auf die Streumechanismen in verschiedenen Materialien zu ziehen.

Im Rahmen dieser Arbeit betrachten wir hierbei metallische Gläser, deren Bezeichnung im ersten Moment nach der vorangegangenen Klassifizierung von Metallen und Gläsern eher verwirrend und widersprüchlich erscheint. Genauso ging es 1959 wohl P. Duwez *et al.* bei ihrer Entdeckung des ersten metallischen Glases $\text{Au}_{75}\text{Si}_{25}$, weswegen sie in ihrer ersten Veröffentlichung auch nur vorsichtig von „nicht-kristallinen Strukturen einer erstarrten Gold-Silizium Legierung“ sprachen [Kle60]. Definiert man aber ein Glas als einen amorphen Festkörper, der durch das schnelle Abkühlen einer Schmelze gewonnen wird, so kann in diesem Bild ein metallisches Glas als unterkühlte Flüssigkeit betrachtet werden, das durch das plötzliche Erstarren an der Kristallisation gehindert wird. Somit können metallische Gläser als eine neuartige amorphe Stoffklasse betrachtet werden. Innerhalb der letzten 50 Jahre entwickelten sich die amorphen Metalle von nur wenigen Mikrometern Größe zu modernen, kommerziell erhältlichen massiven metallischen Multikomponentenlegierungen mit Gussstärken bis zu 10 cm.

Metallische Gläser zeigen viele erstaunliche Eigenschaften, wie zum Beispiel eine hohe Elastizität und eine nahezu temperaturunabhängige elektrische Leitfähigkeit. Im Fokus der in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen stehen die Ähnlichkeiten zwischen den niederenergetischen Anregungen in metallischen und dielektrischen Gläsern. Diese Anregungen in dielektrischen Gläsern können mithilfe des Standardtunnelmodells beschrieben werden [And72b, Phi72]. In amorphen Metallen werden allerdings aufgrund der freien Elektronen Effekte beobachtet, die nicht länger im Rahmen dieses Modells erklärt werden können. Zur genaueren Untersuchung dieser Effekte eignen sich insbesondere supraleitende metallische Gläser, da diese die Möglichkeit bieten, in Experimenten gezielt die Wechselwirkung mit Elektron ein- und auszuschalten, indem man zwischen normal- und supraleitendem Zustand wechselt. Somit kann gezielt die Wechselwirkung von Elektronen mit Tunnelsystemen und Phononen untersucht werden. Dies ist vor allem mit Hinblick auf die Untersuchung von amorphen Systemen im Mikrokkelvinbereich von großer Bedeutung. Denn gerade der Übergangsbereich zwischen wenigen Millikelvin und Mikrokkelvin scheint eine wichtige Schwelle darzustellen, unterhalb derer neue physikalische Effekte in amorphen Materialien auftreten. So wurden zum Beispiel bei dielektrischen Messungen an einem Aluminium-Barium-Silikat-Glas um 5 mK Hinweise auf einen Phasenübergang der Tunnelsysteme in einen kollektiven Zustand gefunden [Str98]. Allerdings stellt dieser Temperaturbereich auf doppelte Weise eine experimentelle Grenze dar. Zum einen sind Temperaturen unterhalb 5 mK mit den in der Tieftemperaturphysik meist verwendeten $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verdünnungskryostaten nur schwer zu erreichen. Zum anderen ist dies aber auch der Temperaturbereich, in dem Messungen an dielektrischen Gläsern aufgrund ihrer Thermalisierungszeiten von mehreren Tagen experimentell nur schwer realisierbar sind. Metallische Gläser sind hierfür geeignete Systeme, da sie aufgrund der Leitungselektronen eine um bis zu vier Größenordnungen kürzere Relaxationszeit besitzen. Hierbei stellt sich natürlich auch die Frage, welchen Einfluss ein solcher Phasenübergang auf die Wärmeleitfähigkeit hätte und ob ein solcher auch in metallischen Gläsern zu erwarten ist.

Um der Beantwortung dieser Frage einen Schritt näher zu kommen, wurde im Rahmen dieser Arbeit ein adiabatischer Kernentmagnetisierungskryostat in Betrieb genommen, mit dem es möglich ist, Proben bis auf wenige Mikrokkelvin abzukühlen. Darüber hinaus wurde ein neuartiges Thermometer entwickelt, mit dem man erstmalig in der Lage ist, in diesem Temperaturbereich eine kontinuierliche Temperaturmessung durchzuführen. Dieses Thermometer basiert auf der kontaktlosen induktiven Messung des magnetischen Johnson-Rauschens eines elektrischen Leiters, das direkt mit der Temperatur des zu messenden Systems verknüpft ist.

Ziel dieser Arbeit war es unter anderem zu klären, in wieweit die Wärmeleitfähigkeit in supraleitenden massiven metallischen Gläsern im Rahmen des Standardtunnelmodells beschrieben werden kann. Darüber hinaus stellte sich die Frage, ob metallische Gläser auch eine ähnliche Universalität der thermischen Eigenschaften aufweisen wie dielektrische Gläser und ob eine solche mithilfe von theoretischen Modellen beschrieben werden

kann. Um diese Fragen zu klären, wurden im Rahmen dieser Arbeit zwei supraleitende massive metallische Gläser, die auf verschiedenen Multikomponentenlegierungen basieren, im Temperaturbereich zwischen wenigen Millikelvin und Raumtemperatur untersucht.

In Kapitel 2 der vorliegenden Arbeit werden die theoretischen Grundlagen behandelt, die zum Verständnis der Messdaten notwendig sind. Hierfür betrachten wir sowohl das phänomenologische Standardtunnelmodell, das ursprünglich für dielektrische Gläser entwickelt wurde, als auch weitere Modelle, die die Wechselwirkung der Tunnelsysteme mit Elektronen berücksichtigen. Kapitel 3 widmet sich der Erzeugung von ultratiefen Temperaturen unterhalb von wenigen Millikelvin und die hierfür notwendige Thermometrie. Im Anschluss daran wird in Kapitel 4 das neuartige Rauschthermometer vorgestellt und charakterisiert. Hierbei liegt der Fokus nicht nur auf der experimentellen Umsetzung, sondern auch auf der theoretischen Beschreibung der vorgestellten Messdaten. Kapitel 5 stellt die verwendeten experimentellen Versuchsaufbauten für die Messung der Wärmeleitfähigkeit vor. Anschließend folgt zu Beginn von Kapitel 6 eine Charakterisierung der untersuchten Proben. Darauf aufbauend werden die gewonnenen Ergebnisse vorgestellt und diskutiert. Kapitel 7 schließt diese Arbeit mit einer Zusammenfassung ab und gibt einen Ausblick auf zukünftige Projekte.

2. Physikalische Grundlagen

2.1 Tieftemperatureigenschaften von Gläsern

Im Jahre 1912 veröffentlichte Peter Debye seine berühmte *Theorie zur spezifischen Wärmen* [Deb12]. Diese Theorie, die heute als Debye-Modell bekannt ist, basiert auf der Einführung von kollektiven Schwingungsmoden, den sogenannten Phononen. Im Rahmen dieses Modells lassen sich die thermischen Eigenschaften von dielektrischen Kristallen erfolgreich beschreiben. Als Grundlage für seine Theorie betrachtet Debye einen Festkörper als ein homogenes, isotropes und elastisches Kontinuum ohne zusätzliche Annahmen zu dessen mikroskopischer Struktur zu machen. Allgemein wurde daher angenommen, dass das Debye-Modell auch die Tieftemperatureigenschaften von amorphen Festkörpern beschreiben sollte. Zumal im Bereich unterhalb von einem Kelvin die Wellenlänge der thermischen Phononen einige 1000 \AA beträgt und somit die Propagation der Phononen von der lokalen atomaren Struktur unbeeinflusst sein sollte.

Daher war es umso erstaunlicher, dass die ersten Messungen der spezifischen Wärme und der Wärmeleitfähigkeit an amorphen Substanzen bei tiefen Temperaturen nicht den erwarteten Verlauf zeigten [And63, Zel71]. Dieses vom Debye-Modell abweichende Verhalten wird als *Anomalie der Gläser* bezeichnet. So zeigt die Messung der Wärmekapazität von Gläsern unterhalb von etwa 1 K anstatt der Debyeschen T^3 -Abhängigkeit einen linearen Temperaturverlauf und einen viel größeren Absolutwert. Auch die Wärmeleitfähigkeit weicht deutlich von der für tiefe Temperaturen vorhergesagten T^3 -Abhängigkeit ab, wie in Abbildung 2.1 am Beispiel von Quarzglas und kristallinem Quarz (SiO_2) dargestellt ist [Zel71, Ste73, Poh02]. Offensichtlich verläuft die Wärmeleitfähigkeit für Quarzglas mit

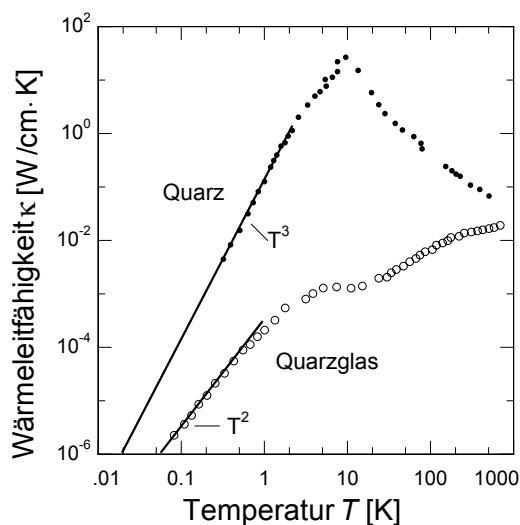


Abb. 2.1: Wärmeleitfähigkeit von kristallinem Quarz und Quarzglas als Funktion der Temperatur [Zel71].

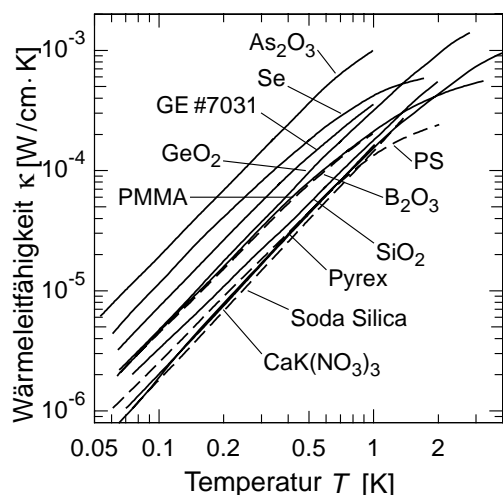


Abb. 2.2: Wärmeleitfähigkeit verschiedener Gläser in Abhängigkeit der Temperatur [Ste73].

einer quadratischen Temperaturabhängigkeit nicht nur flacher, sondern ist auch über den gesamten Temperaturbereich um mehrere Größenordnungen kleiner als die der kristallinen Modifikation. Diese Beobachtungen legen die Vermutung nahe, dass es in Gläsern niederenergetische Anregungen gibt, die einerseits zur Wärmekapazität beitragen und andererseits als zusätzliche Streuzentren für Phononen wirken, wodurch die Wärmeleitfähigkeit reduziert wird. Das im folgenden Kapitel vorgestellte Standardtunnelmodell liefert hierfür die theoretische Grundlage.

Abschließend soll in diesem einführenden Kapitel noch eine weitere bemerkenswerte Eigenschaft von Gläsern vorgestellt werden, die in Abbildung 2.2 dargestellt ist. In dieser ist die Wärmeleitfähigkeit von verschiedenen amorphen Substanzen in Abhängigkeit der Temperatur aufgetragen. Das Erstaunliche ist hierbei, dass die Wärmeleitfähigkeit unterhalb von etwa 1 K quantitativ und qualitativ einen sehr ähnlichen Temperaturverlauf aufweist. So liegen alle Werte innerhalb einer Größenordnung, unabhängig von der chemischen Zusammensetzung des Glases. Man spricht daher auch von der *Universalität der Gläser* [Ste73, Ber88, Leg91, Poh02]. Im Rahmen dieser Arbeit soll daher zusätzlich geklärt werden, ob auch massive metallische Gläser diesen universalen Verlauf aufzeigen.

2.2 Das Standardtunnelmodell

Das Standardtunnelmodell ist ein phänomenologisches Konzept, in dessen Rahmen sich viele Tieftemperatureigenschaften amorpher Festkörper beschreiben lassen. Es basiert auf den unabhängigen Vorschlägen von Anderson [And72b] und Philips [Phi72], in denen beide von atomaren Tunnelsystemen als zusätzliche lokalisierte Anregungen in amorphen Festkörpern ausgehen. Unter Einbeziehung dieser Anregungen lässt sich sowohl der beobachtete Zusatzbeitrag als auch der unerwartete Temperaturverlauf der Wärmekapazität beschreiben. Betrachtet man die Anregungen darüber hinaus noch als lokalisierte Streuzentren, die zur Reduktion der mittleren freien Weglänge der Phononen führen, lässt sich auch

die Wärmeleitfähigkeit in amorphen Systemen erfolgreich beschreiben, wie im Folgenden gezeigt werden soll.

2.2.1 Beschreibung als Zwei-Niveau-System

Um die Frage zu klären, wie die dem Standardtunnelmodell zugrunde liegenden lokalisierten Anregungen beschrieben werden können, muss der strukturelle Unterschied zwischen Kristallen und Gläsern betrachtet werden. Dieser kann anhand von Abbildung 2.3 erklärt werden, in der kristallines (links) und amorphes (rechts) Siliziumdioxid (SiO_2) schematisch in einer zweidimensionalen Darstellung skizziert ist. Aufgrund der chemischen Zusammensetzung aus Siliziumatomen, die mit je vier Sauerstoffatomen gebunden sind, bilden sich in beiden Konfigurationen SiO_4 -Tetraeder, wovon in Abbildung 2.3 nur drei Sauerstoffatome abgebildet sind. Das vierte Sauerstoffatom der tetraedrischen SiO_4 -Bausteine liegt jeweils ober- und unterhalb der Zeichenebene [Zac32, Hun74]. Allerdings variiert im amorphen Zustand die Anzahl der Atome pro Ringstruktur und damit auch der Bindungswinkel zwischen den Atomen. Folglich fehlt im amorphen Zustand die periodische Anordnung der Atome auf wohldefinierten Gitterplätzen und somit die Translationssymmetrie, wie sie im Kristall vorzufinden ist. Zudem existieren für einzelne Atome oder für ganze Atomgruppen und Moleküle mehrere energetisch nahezu äquivalente Gleichgewichtslagen, die durch eine Potentialbarriere getrennt sind. Diese Gleichgewichtslagen sind für amorphes Siliziumdioxid in Abbildung 2.3 für die Konfigurationen A, B und C angedeutet. Bei tiefen Temperaturen finden die Übergänge zwischen den Gleichgewichtslagen durch Tunnelprozesse statt, man spricht daher von Tunnelsystemen. Bei höheren Temperaturen dominieren thermisch aktivierte Übergänge.

Formal lässt sich ein solches Tunnelsystem durch ein Teilchen der Masse m in einem Doppelmuldenpotential beschreiben, wie es in Abbildung 2.4 illustriert ist. Dieses besteht nähe-

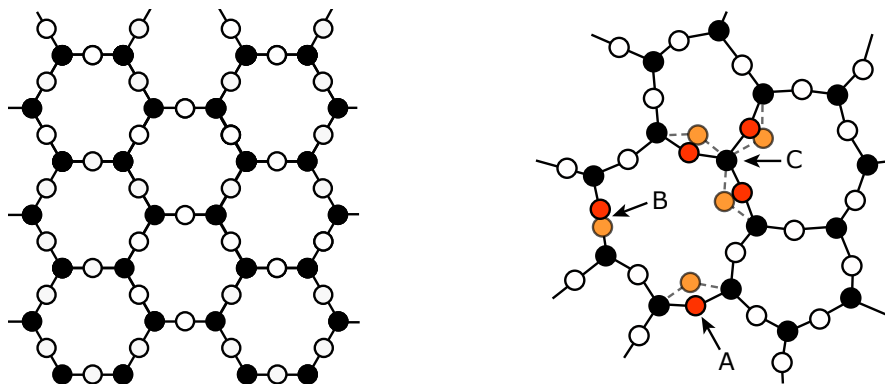


Abb. 2.3: Schematische, zweidimensionale Darstellung von kristallinem (links) und amorphem (rechts) SiO_2 , wobei durch die weißen Kreise Sauerstoff- und durch die schwarzen Siliziumatome dargestellt werden. In der amorphen Struktur sind mögliche lokale Konfigurationen gekennzeichnet, deren energetische Zustände nahezu äquivalent sind.

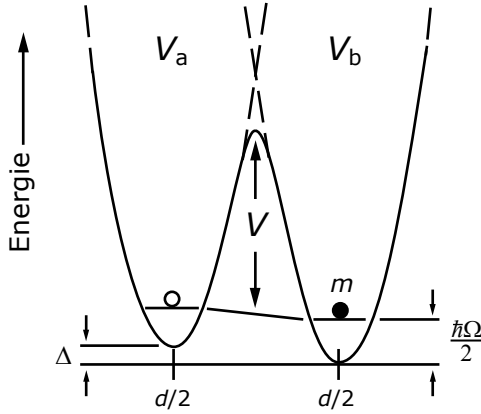


Abb. 2.4: Schematische Darstellung des Doppelmuldenpotentials, das durch die Potentialbarriere der Höhe V zwischen den beiden Einzelpotentialen V_a und V_b , den Abstand d der Minima, die Masse m des tunnelnden Teilchens, die Asymmetrieenergie Δ und durch die Grundzustandsenergie $\hbar\Omega/2$ charakterisiert wird.

rungsweise aus zwei identischen, harmonischen Einzelpotentialen V_a und V_b mit der Grundzustandsenergie $\hbar\Omega/2$, die durch die Potentialbarriere der Höhe V voneinander getrennt werden. Aus den unterschiedlichen Tiefen der Minima resultiert die Asymmetrieenergie Δ . Ferner beschreibt der Parameter d deren Abstand im $3N$ -dimensionalen Konfigurationsraum. Mathematisch lässt sich der Tunnelprozess im Rahmen der Quantenmechanik unter Verwendung der stationären Schrödingergleichung mit $H\Psi = E\Psi$ beschreiben. Die zugehörige Gesamtwellenfunktion Ψ ergibt sich aus der linearen Superposition der normierten Wellenfunktion der Einzelpotentiale zu

$$\Psi = a\Psi_a + b\Psi_b, \quad (2.1)$$

wobei die Koeffizienten a und b reelle Zahlen sind. Somit berechnet sich der Energieeigenwert des Systems zu

$$E = \frac{\int \Psi^* H \Psi d^3x}{\int \Psi^* \Psi d^3x} = \frac{a^2 H_{aa} + b^2 H_{bb} + 2ab H_{ab}}{a^2 + b^2 + 2abS}. \quad (2.2)$$

Die Größen $H_{aa} = \int \Psi_a^* H \Psi_a d^3x$ und $H_{bb} = \int \Psi_b^* H \Psi_b d^3x$ geben die Energieeigenwerte eines Teilchens in den isolierten Zuständen wieder. Der Energieaustausch zwischen diesen wird durch $H_{ab} = \int \Psi_a^* H \Psi_b d^3x$ ausgedrückt und $S = \int \Psi_a^* \Psi_b d^3x$ beschreibt deren Überlapp. Durch Anwendung eines Variationsprinzips können die Eigenwerte näherungsweise bestimmt werden und ergeben $H_{aa} = \frac{1}{2}(\hbar\Omega + \Delta)$ und $H_{bb} = \frac{1}{2}(\hbar\Omega - \Delta)$ [Ens05]. Daraus resultieren die Energieeigenwerte

$$E_{\pm} = \frac{1}{2} \left(\hbar\Omega \pm \sqrt{\Delta^2 + 4H_{ab}^2} \right). \quad (2.3)$$

Ferner lässt sich mithilfe der Störungsrechnung erster Ordnung das Austauschintegral zu $H_{ab} = -\Delta_0/2$ berechnen. Mit der Größe Δ_0 wird die Tunnelaufspaltung des Systems bezeichnet. Für diese gilt näherungsweise der Ausdruck

$$\Delta_0 \approx \hbar\Omega e^{-\lambda} \quad (2.4)$$

und ist ein Maß für den Überlapp der beiden Wellenfunktionen und somit auch für die Wahrscheinlichkeit des Tunnelprozesses. Die Größe λ ist der sogenannte Tunnelparameter und wird durch den Abstand d der Mulden, die Masse m des Teilchens und der Höhe der Potentialbarriere V charakterisiert und kann mithilfe der WKB-Methode näherungsweise bestimmt werden

$$\lambda \approx \frac{d}{2\hbar} \sqrt{2mV}. \quad (2.5)$$

Damit ergibt sich aus (2.3) die Energiedifferenz zwischen den beiden Niveaus des Grundzustandes

$$E = E_+ - E_- = \sqrt{\Delta^2 + 4H_{ab}^2} = \sqrt{\Delta^2 + \Delta_0^2}. \quad (2.6)$$

Das resultierende Zwei-Niveau-System wird in der Basis der Wellenfunktion der lokalisierten Zustände $\{\Psi_a, \Psi_b\}$ durch den Gesamthamiltonian

$$H'_0 = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \Delta & -\Delta_0 \\ -\Delta_0 & -\Delta \end{pmatrix} \quad (2.7)$$

beschrieben. Mittels Hauptachsentransformation wechselt man von H'_0 in die orthogonale Basis der Eigenfunktionen $\{\Psi_1, \Psi_2\}$ und erhält somit den in Diagonalfom gebrachten Hamiltonoperator der Eigenzustände

$$H_0 = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} E & 0 \\ 0 & -E \end{pmatrix}. \quad (2.8)$$

Die Tunnelsysteme in amorphen Festkörpern lassen sich somit als Zwei-Niveau-Systeme mit einer effektiven Energieaufspaltung E beschreiben und werden durch die Asymmetrienergie Δ und die Tunnelaufspaltung Δ_0 charakterisiert. Im Limes sehr kleiner Asymmetrienergien, das heißt für $\Delta \rightarrow 0$, erhält man ein symmetrisches Doppelmuldenpotential, dessen Energie nur noch durch Δ_0 gegeben ist. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für ein Teilchen ist im symmetrischen Fall in beiden Mulden gleich groß. Nimmt die Asymmetrienergie zu, zum Beispiel durch das Anlegen eines äußeren Feldes, führt dies zu einer immer stärkeren Lokalisierung des Teilchens in einer der beiden Mulden.

2.2.2 Besetzung und Zustandsdichte der Tunnelsysteme

Zur weiterführenden Untersuchung der Tunnelsysteme in amorphen Festkörpern und deren Wechselwirkung mit Phononen und Elektronen muss zunächst die Besetzung der Zwei-Niveau-Systeme untersucht werden. Anschließend wenden wir uns der Zustandsdichte der Tunnelsysteme zu.

Das Standardtunnelmodell beruht bei der Beschreibung der Tunnelprozesse auf einem abgeschlossenem System mit konstanter Teilchenzahl und Temperatur. Im Rahmen der statistischen Physik kann ein solches System als kanonisches Ensemble aus i Mikrozuständen behandelt werden. Da bei der vorangegangenen Beschreibung des Zwei-Niveau-Systems der Nullpunkt des Potentials genau zwischen die beiden Energieniveaus gelget

wurde, besteht das betrachtete System aus zwei Mikrozuständen mit den Energieniveaus $E_i = E_{\pm} = \pm \frac{1}{2}E$. Für die resultierende Zustandssumme des kanonischen Ensembles von identischen Zwei-Niveau-Systemen gilt dann

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

wobei E die Energieaufspaltung nach (2.6) angibt. Die Besetzung N_{\pm} des jeweiligen Energieniveaus berechnet sich danach zu

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

Daraus resultiert für identische Zwei-Niveau-Systeme die mittlere Besetzungszahldifferenz

$$\Delta N = N_- - N_+ = \frac{e^{E/2k_B T} - e^{-E/2k_B T}}{e^{E/2k_B T} + e^{-E/2k_B T}} = \tanh\left(\frac{E}{2k_B T}\right). \quad (2.11)$$

Zur Bestimmung der Zustandsdichte der Tunnelsysteme $D_{\text{TS}}(E)$ einer bestimmten Energieaufspaltung E betrachten wir zunächst die Verteilungsfunktion $P(\lambda, \Delta)$. Hierbei wird im Standardtunnelmodell die wichtige Annahme gemacht, dass die beiden charakteristischen Parameter Δ und λ unabhängig voneinander sind und alle Werte, die diese annehmen können, gleichwahrscheinlich sind. Dies wird in der Verteilungsfunktion

$$P(\lambda, \Delta) d\lambda d\Delta = \bar{P} d\lambda d\Delta, \quad (2.12)$$

zum Ausdruck gebracht, wobei \bar{P} eine materialabhängige Konstante ist. Für die weitere Diskussion und den Vergleich mit Experimenten ist es häufig hilfreich, (2.12) in Abhängigkeit der Energieaufspaltung E und dem Parameter λ anzugeben. Mit einer Jacobi-Transformation erhält man unter Verwendung von (2.6) und (2.4)

$$P(E, \lambda) dE d\lambda = \bar{P} E \frac{dE d\lambda}{\sqrt{E^2 - (\hbar\Omega e^{-\lambda})^2}}. \quad (2.13)$$

Die Zustandsdichte $D_{\text{TS}}(E)$ der Tunnelsysteme berechnet sich durch die Integration über alle Werte von λ zu

$$D_{\text{TS}}(E) = \int_0^{\lambda_{\max}} P(E, \lambda) d\lambda = \bar{P} \lambda_{\max} \ln\left(\frac{2E}{\hbar\Omega}\right). \quad (2.14)$$

Die schwache logarithmische Abhängigkeit der Zustandsdichte von der Energie wird häufig vernachlässigt und man setzt $D_{\text{TS}}(E) \approx D_0$. Es wird also näherungsweise von einer konstanten Zustandsdichte D_0 der Tunnelsysteme ausgegangen.

Abschließend sei noch erwähnt, dass es nicht nur mathematisch hilfreich, sondern auch physikalisch sinnvoll ist für die Berechnung der Zustandsdichte (2.14) eine obere Grenze

λ_{\max} für den Tunnelparameter anzunehmen, was gleichbedeutend mit einer maximalen Potentialbarriere ist. Dadurch beschränkt sich die Anzahl aller möglichen Zustände auf einen endlichen Wert, wodurch eine unphysikalische Divergenz der Zustandsdichte vermieden wird. Dies bedeutet allerdings auch, dass ein minimaler Wert für die Tunnelaufspaltung mit $\Delta_{0,\min} = \hbar\Omega e^{-\lambda_{\max}}$ existiert.

2.2.3 Wechselwirkung der Tunnelsysteme mit Phononen

Die Wärmeleitfähigkeit in amorphen Substanzen wird maßgeblich durch die Streuung der Phononen an den Tunnelsystemen bestimmt. Dabei liefert der Formalismus zur Beschreibung der Wechselwirkung zwischen Tunnelsystemen und externen Feldern den passenden Rahmen um diesen Streuprozess zu untersuchen.

In einem amorphen Festkörper verursachen elastische Verzerrungsfelder, magnetische oder elektrische Felder eine Änderung der Potentiale der Tunnelsysteme. Demzufolge ändert sich auch die Asymmetrieenergie Δ und die Tunnelaufspaltung Δ_0 um jeweils $\delta\Delta$ beziehungsweise $\delta\Delta_0$. Unter der Annahme, dass diese Werte klein im Vergleich zum Eigenwert des Tunnelsystems sind, kann die Wechselwirkung mit einem externen Feld mittels Störungsrechnung erster Ordnung gelöst werden. Für den Gesamthamiltonian H' in der Basis der Teilfunktionen $\{\Psi_a, \Psi_b\}$ folgt

$$H' = H'_0 + H'_1 = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \Delta & -\Delta_0 \\ -\Delta_0 & -\Delta \end{pmatrix} + \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \delta\Delta & -\delta\Delta_0 \\ -\delta\Delta_0 & -\delta\Delta \end{pmatrix}, \quad (2.15)$$

wobei der Term H'_0 der zuvor hergeleitete Hamiltonoperator (2.7) des ungestörten Tunnelsystems ist. Allgemein kann dabei die Änderung des Tunnelparameters $\delta\Delta_0$ im Vergleich zu $\delta\Delta$ der Asymmetrie in guter Näherung vernachlässigt werden [Jof75, Bla77]. Im Falle hinreichend kleiner elastischer Verzerrungen ergibt sich für die Änderung der Asymmetrieenergie die lineare Abhängigkeit

$$\delta\Delta = 2\gamma\tilde{e}. \quad (2.16)$$

Die Größen γ und \tilde{e} geben dabei das Deformationspotential und das Verzerrungsfeld wieder und sind im Allgemeinen Tensoren, werden aber der Einfachheit halber im weiteren Verlauf als Skalare betrachtet. Die anschließende Basistransformation des Hamiltonian H' in die Energiedarstellung der Eigenzustände $\{\Psi_1, \Psi_2\}$ führt zu dem Ausdruck

$$H = H_0 + H_1 = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} E & 0 \\ 0 & -E \end{pmatrix} + \frac{\gamma\tilde{e}}{E} \begin{pmatrix} \Delta & \Delta_0 \\ \Delta_0 & -\Delta \end{pmatrix}. \quad (2.17)$$

Der Term H_0 ist der Hamiltonoperator der Eigenzustände (2.8). Die beiden Diagonalterme des Störtermes H_1 beschreiben die Änderung der Energieaufspaltung des Systems, während durch die Nichtdiagonalterme die Übergänge zwischen den Niveaus wiedergegeben werden [Hun72, Jäc76]. An dieser Stelle sei noch angemerkt, dass die Dynamik der Tunnelsysteme in einem externen Feld auch mithilfe der Blochgleichungen für ein System mit

Spin $S = 1/2$ beschrieben werden kann [Jof75, Hun76, Hun81], in Analogie wie sie später in Kapitel 3.2.3 für die Wechselwirkung von Kernspins mit einem externen Magnetfeld verwendet wird.

Im Temperaturbereich unterhalb von einem Kelvin liegt die thermische Energie der Phononen in der selben Größenordnung wie die Energieaufspaltung der Tunnelsysteme. Durch Absorption und Emission von Phononen können Übergänge im Zwei-Niveau-Systemen initiiert werden. Die Wechselwirkung zwischen den lokalisierten Tunnelsystemen und den Phononen kann dabei in zwei getrennte Beiträge aufgeteilt und unabhängig voneinander betrachtet werden. Hierbei kann der eine Beitrag als Relaxationsprozess und der andere als resonanter Prozess zwischen den Phononen und den Tunnelsystemen behandelt werden.

Ein-Phonon-Prozess

Betrachtet man die Wechselwirkung zwischen Phononen und Tunnelsystemen bei tiefen Temperaturen, so ist im Bereich unterhalb von einem Kelvin nur noch der sogenannte Ein-Phonon-Prozess relevant, da aufgrund der abnehmenden Anzahl thermisch angeregter Phononen, Prozesse mit zwei oder mehr Phononen vernachlässigbar sind. Dieser auch direkter Prozess genannte Vorgang ist schematisch in Abbildung 2.5 dargestellt. Ändert



Abb. 2.5: Ein-Phonon-Prozess: Durch Absorption (links) oder Emission (rechts) eines thermischen Phonons erfolgt der Übergang zwischen den Niveaus.

sich unter dem Einfluss eines äußeren Feldes die Energieaufspaltung E der Tunnelsysteme, so befinden sich die Zustände mit veränderter Energieaufspaltung zunächst nicht mehr im thermischen Gleichgewicht. Durch Absorption oder Emission von thermischen Phononen versuchen die Tunnelsysteme, die Gleichgewichtsbesetzung wieder herzustellen. Die Übergangswahrscheinlichkeit W zwischen den beiden Niveaus und die damit verbundene Relaxationsrate $\tau^{-1} = W_{12} + W_{21}$ kann mithilfe von Fermis Goldener Regel berechnet werden:

$$W_{12} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\alpha} \langle |\Psi_2 | H_1 | \Psi_1 \rangle |_{\alpha}^2 D_{\text{ph},\alpha}(E) f_{\text{ph}}(E) \delta(\hbar\omega - E) . \quad (2.18)$$

Die Größe H_1 ist der Störterm aus (2.17), $D_{\text{ph},\alpha}(E)$ die Zustandsdichte der Phononen (2.27) in den jeweiligen Zweigen α und mit der Bose-Einstein-Verteilung $f_{\text{ph}}(E)$ (2.28) wird deren Besetzung berücksichtigt. Beim Übergang in den Grundzustand muss aufgrund der Emission des Phonons die Verteilung $f_{\text{ph}}(E)$ durch den Ausdruck $f_{\text{ph}}(E) + 1$ ersetzt werden. Unter Berücksichtigung der longitudinalen und transversalen Phononen ergibt sich für die Relaxationsrate [Jäc72, Jäc76]:

$$\tau_{\text{ph,rel}}^{-1}(E, T) = \left(\frac{\gamma_1^2}{v_1^5} + \frac{2\gamma_t^2}{v_t^5} \right) \left(\frac{\Delta_0}{E} \right)^2 \frac{E^3}{2\pi\rho\hbar^4} \coth \left(\frac{E}{2k_{\text{B}}T} \right) . \quad (2.19)$$

Mit γ_l und γ_t werden dabei die in (2.16) definierten Deformationspotentiale beziehungsweise mit v_l und v_t die Schallgeschwindigkeiten der unterschiedlichen Phononenzweige angegeben. Des Weiteren beschreibt ρ die Dichte des Glases und der Ausdruck $\coth(E/2k_B T)$ die thermische Besetzung der Zustände. Aus Gleichung (2.19) wird ersichtlich, dass die Relaxationsrate für symmetrische Tunnelsysteme mit $E = \Delta_0$ maximal wird. Dies führt zu einer minimalen Relaxationszeit τ_{\min} . Umgekehrt bedeutet dies allerdings, dass mit zunehmender Asymmetrieenergie Δ die Relaxationszeit eines Systems in den Grundzustand immer größer wird. Somit spielt der beschriebene Prozess gerade für die experimentelle Durchführung der Messung, wie sie in Abschnitt 5.3.3 vorgestellt wird, eine wichtige Rolle. Denn wie dort vorgestellt wird, muss bei jedem Messzyklus dem System genügend Zeit eingeräumt werden, damit es in seinen thermischen Gleichgewichtszustand gelangen kann. Interessant ist auch hier wieder die Analogie zum System der Kernspins in Kapitel 3.2.3. Unter Verwendung des zuvor angesprochenen Pseudo-Spins zur Beschreibung der Tunnelsysteme, kann τ_1 auch als Relaxationszeit der Spins interpretiert werden. Dies entspricht im Bild der Kernspins der longitudinalen Relaxation τ_1 über die Spin-Gitter-Wechselwirkung.

Resonanter Prozess

Der zweite Prozess zwischen Phononen und Tunnelsystemen tritt ein, wenn die Energie der thermischen Phononen mit der Energieaufspaltung der Tunnelsysteme mit $E_{\text{ph}} = \hbar\omega = E$ übereinstimmt. Dieser Prozess der resonanten Wechselwirkung ist schematisch in Abbildung 2.6 gezeigt. Dabei wird ein Phonon von einem Tunnelsystem entweder absorbiert

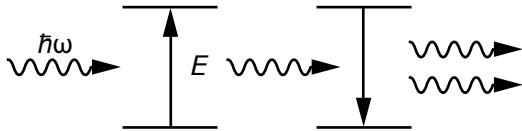


Abb. 2.6: Resonante Wechselwirkung: Absorption (links) und stimulierte Emission (rechts) durch Phononen mit $E_{\text{ph}} = E$.

oder durch stimulierte Emission eines schon angeregten Zustandes emittiert. Unter Verwendung von Fermis Goldener Regel kann auch für diesen Prozess analog zu (2.18) die Streurrate im Resonanzfall bestimmt werden [Jäc72, And72b]:

$$\tau_{\text{ph,res}}^{-1}(E, T) = \left(\frac{\gamma_l^2}{v_l^2} + \frac{2\gamma_t^2}{v_t^2} \right) \frac{D_0\pi}{\rho\hbar} E \tanh\left(\frac{E}{2k_B T}\right). \quad (2.20)$$

Die Größe D_0 steht für die konstante Zustandsdichte der Tunnelsysteme (2.14) und der Term $\tanh(E/2k_B T)$ entspricht der Besetzungszahldifferenz ΔN (2.11). Daraus folgt, dass die Wahrscheinlichkeit für die resonante Wechselwirkung mit abnehmender Temperatur zunimmt. Zusätzlich gilt es zu beachten, dass ein Phonon nur absorbiert werden kann, solange die Differenz ΔN signifikant größer ist als Null. So konnte zum Beispiel in Ultraschallexperimenten gezeigt werden, dass oberhalb einer kritischen Intensität die Absorption in Sättigung geht, da beide Niveaus gleichbesetzt sind [Hun72].

2.2.4 Wechselwirkung der Tunnelsysteme mit Elektronen

In metallischen Gläsern muss zusätzlich zur Wechselwirkung der Tunnelsysteme mit Phononen auch deren Wechselwirkung mit Elektronen berücksichtigt werden. Wie im Folgenden gezeigt wird, kann durch diese stärkere, zusätzliche Kopplung die Relaxationsrate im Vergleich zu dielektrischen Gläsern um bis zu vier Größenordnungen erhöht werden [Gol78, Dou78].

In metallischen Gläsern kann ein Tunnelsystem aus einem Atom oder Ion bestehen, das zwei leicht unterschiedliche Zustände einnehmen kann. Diese Situation ist schematisch in Abbildung 2.7 für zwei Ionen (d_1, d_2) dargestellt. Durch die leicht unterschiedliche Position der Ionen ändert sich das effektive Potential, in dem sich die freien Elektronen bewegen. Diese Wechselwirkung führt zu einer inelastischen Streuung der Elektronen an den Tunnelsystemen, wodurch ein zusätzlicher Relaxationskanal für angeregte Tunnelsysteme entsteht. Mit der Annahme, dass die Relaxationsprozesse durch Phononen und Elektronen parallel und unabhängig voneinander ablaufen, ergibt sich die Gesamtrate zu [Löh81a]

$$\tau_{\text{rel}}^{-1} = \tau_{\text{ph,rel}}^{-1} + \tau_{\text{e,rel}}^{-1}. \quad (2.21)$$

Hierbei beschreibt der erste Term $\tau_{\text{ph,rel}}^{-1}$ die Relaxation der angeregten Tunnelsysteme durch die Wechselwirkung mit Phononen (2.19) und der zweite Term durch die Wechselwirkung mit Elektronen. Wie in Abschnitt 2.2.3 erwähnt, lässt sich das Zwei-Niveau-System des Tunnelmodells alternativ mithilfe des Pseudo-Spins $S_i = \frac{1}{2}\sigma_i$ formulieren. Darin seien σ_i ($i = x, y, z$) die bekannten Pauli-Matrizen. Die Wechselwirkung zwischen den Tunnelsystemen und den Elektronen kann in dieser Darstellung in Analogie zur Korringa-Relaxation von Kernspins [Kor50, Gol78] formuliert werden. Eine ausführliche Behandlung dieses Problems findet sich in [Bla81]. Aus der Kopplung zwischen den Elektronen und den Tunnelsystemen folgt ein zusätzlicher Störterm für den Hamiltonian (2.17) eines einzelnen Tunnel-Systems mit

$$H_2 = \frac{1}{N} \sum_{k,k'} [V_{\perp} S_x + V_{\parallel} S_z] c_k^{\dagger} c_{k'}. \quad (2.22)$$

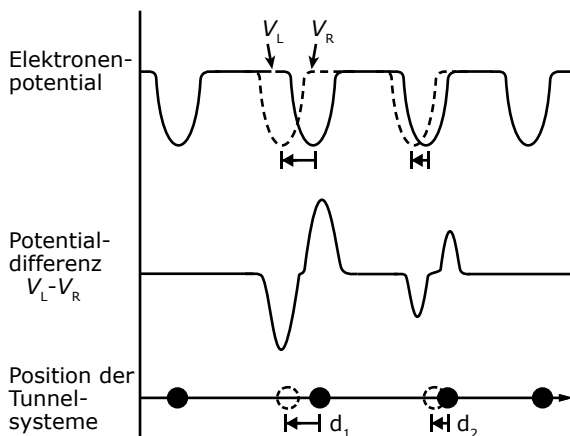


Abb. 2.7: Ursache der Wechselwirkung zwischen Elektronen und Tunnelsystemen: Nimmt ein Ion einen anderen Zustand (d_1, d_2) ein, ändert sich das Potential der Elektronen von V_L nach V_R . Die resultierende Potentialdifferenz führt zur Streuung der Elektronen an den Tunnelsystemen [Bla81].

Darin beschreibt N die Anzahl der tunnelnden Teilchen und die Operatoren $c_k^\dagger c_{k'}$ die Impulsänderung der Elektronen durch die inelastische Streuung. Die Elemente auf und außerhalb der Diagonalen der Kopplungsmatrix sind dabei durch $V_\perp = \xi_e \Delta_0 / E$ und $V_\parallel = \xi_e \Delta / E$ geben [Löh81a]. Analog zum Deformationspotential γ in (2.16) steht dabei die Größe ξ_e für die Stärke der Wechselwirkung.

Da metallische Gläser bei tiefen Temperaturen auch supraleitend werden können, muss dies bei der Betrachtung des elektronischen Anteils zur Relaxationsrate (2.21) berücksichtigt werden.

Im normalleitenden Zustand berechnet sich der Relaxationsanteil der Elektronen aus (2.22) mithilfe der Bornschen Näherung zu [Bla81, Löh81a]

$$\tau_{e,n}^{-1}(E, T) = \frac{\pi}{4\hbar} (\rho_e \xi_e)^2 \left(\frac{\Delta_0}{E} \right)^2 E \coth \left(\frac{E}{2k_B T} \right). \quad (2.23)$$

In den Parameter $\rho_e = D_e(E_F) \Omega$ geht dabei neben der Zustandsdichte der Elektronen $D_e(E_F)$ an der Fermi-Kante auch das atomare Volumen Ω ein. Der entscheidende Unterschied zwischen (2.23) und der Relaxationsrate des Ein-Phonon-Prozesses (2.19) liegt in der stark unterschiedlichen Energieabhängigkeit der Zustandsdichte der Elektronen und der Phononen mit $D_e(E_F) \cong \text{konst.}$ und $D_{\text{ph}}(E) \propto T^2$. Hierauf lassen sich die experimentell gefundenen Abweichungen bezüglich der Relaxationsrate, Sättigung, Dämpfung und Schallgeschwindigkeit zwischen dielektrischen und metallischen Gläsern zurückführen. Dennoch muss erwähnt werden, dass die experimentell beobachtete größere Relaxationsrate in metallischen Systemen zumindest teilweise auch durch einen erhöhten phononischen Anteil verursacht werden kann. Denn dieser hängt mit $\tau_{\text{ph,rel}}^{-1} \propto v^{-5}$ stark von der Schallgeschwindigkeit ab, die in amorphen Metallen generell kleiner ist als in amorphen Dielektrika. In supraleitenden metallischen Gläsern nimmt die Anzahl der Quasi-Teilchen unterhalb der kritischen Temperatur T_c exponentiell ab, da diese in den BCS-Grundzustand übergehen und Cooper-Paare bilden. Im Energiespektrum der Elektronen bildet sich daher ein Lücke mit $E = 2\Delta_G$ aus. Die abnehmende Anzahl der Quasiteilchen hat zur Folge, dass auch die Relaxationsrate rapide abnimmt. Unter Einbindung der BCS-Theorie ergibt sich für die Korringa-artige Relaxation (2.23) in supraleitenden metallischen Gläsern [Bla79]:

$$\tau_{e,s}^{-1}(E, T) = \frac{\pi}{\hbar} (\rho_e \xi_e)^2 \left(\frac{\Delta_0}{E} \right)^2 \left(1 + e^{\frac{\Delta_G}{k_B T}} \right)^{-1}. \quad (2.24)$$

Für Tunnelsysteme mit einer Energie $E \ll 2\Delta_G$ kann eine Relaxation nur über die Streuung von thermisch angeregten Quasiteilchen stattfinden. Daher sollten sich metallische Gläser im Temperaturbereich unterhalb von T_c im Wesentlichen wie dielektrische Gläser verhalten und durch die Wechselwirkung der Tunnelsysteme mit Phononen beschreiben lassen. Jedoch kann ein angeregtes Tunnelsystem mit $E > 2\Delta_G$ ein Cooper-Paar aufbrechen und so zwei Quasiteilchen erzeugen, wodurch die Relaxationsrate sogar den Wert im normalleitenden Zustand übersteigen kann. Allerdings ist dieser zusätzliche Relaxationskanal bei tiefen Temperaturen stark unterdrückt.

Eine weiterführende Theorie zur Wechselwirkung zwischen Tunnelsystemen und Elektronen stammt von Kagan und Prokof'ev [Kag86, Kag87, Kag88], bei der der Einfluss des sogenannten Elektron-Polaron Effekts berücksichtigt wird. Dieser Effekt kommt dadurch zu Stande, dass das Elektronengas durch den Tunnelprozess eines im Vergleich zu den Elektronen schwereren Teilchens angeregt wird. Dabei entstehen virtuelle Elektron-Loch-Paare, deren Energie geringer ist als die charakteristische Energie des sich bewegenden Teilchens. Elektron-Loch-Paare mit einer Anregungsenergie größer als die Energieaufspaltung der Zwei-Niveau-Systeme können dem Tunnelvorgang adiabatisch folgen. Elektron-Loch-Paare, die eine Anregungsenergie besitzen, die kleiner ist als die Energieaufspaltung, sind langlebiger als der Tunnelvorgang selbst und führen zum Verlust der Adiabaticität [Kag87]. Die Elektronenwolke kann dem Tunnelvorgang somit nicht mehr instantan folgen. Als Konsequenz macht dies eine Renormierung der Tunnelaufspaltung Δ_0 nötig [Wei91]. Daraus folgt, dass diese charakteristische Größe im normal- und supraleitenden Zustand unterschiedlich ist. Dies ist vor allem für die Beschreibung von akustischen Messungen an metallischen Gläsern von großer Bedeutung. Im Rahmen dieser erweiterten Theorie, konnte gezeigt werden, dass sich verschiedene Effekte aus solchen Messungen erklären lassen, was mit dem Standardtunnelmodell nicht möglich war [Wei91, Bez00].

2.2.5 Wärmeleitfähigkeit von amorphen Dielektrika im Standardtunnelmodell

Mit den Ergebnissen aus den vorangegangenen Abschnitten soll im Folgenden die Vorhersage des Standardtunnelmodells für die Wärmeleitfähigkeit in amorphen Dielektrika diskutiert werden. Hiermit lässt sich auch die Wärmeleitfähigkeit von supraleitenden metallischen Gläsern beschreiben, wie im anschließenden Kapitel 2.3.3 gezeigt wird.

Zaitlin und Anderson [Zai75] zeigten mit ihren Messungen, dass der Wärmetransport in amorphen Dielektrika auch unterhalb von 20 K von Phononen getragen wird. Daher kann die Wärmeleitfähigkeit gemäß der kinetischen Gastheorie und analog zum Debye-Modell wie folgt beschrieben werden

$$\kappa_{\text{ph}} = \frac{1}{3} \sum_{\alpha} \int_0^{\omega_D} C_{\alpha}(\omega) l_{\alpha}(\omega) v_{\alpha}(\omega) d\omega . \quad (2.25)$$

Dabei steht $\omega_D = k_B \Theta_D / \hbar$ für die Debye-Frequenz, mit der materialspezifischen Debye-Temperatur Θ_D . Der Index α gibt die Polarisation der Phononen an, $C_{\alpha}(\omega)$ deren Wärmekapazität, $l_{\alpha}(\omega)$ die mittlere freie Weglänge und $v_{\alpha}(\omega)$ die Schallgeschwindigkeit. Da bei tiefen Temperaturen $\hbar\omega_D$ viel größer als die thermische Energie der Phononen ist, kann die obere Integrationsgrenze in (2.25) ins Unendliche geschoben werden. Die spektrale Wärmekapazität der Phononen berechnet sich aus der inneren Energie U_{ph} zu

$$C_V(\omega) = \left(\frac{\partial U_{\text{ph}}(T)}{\partial T} \right)_V , \quad \text{wobei } U_{\text{ph}}(T) = \sum_{\alpha} \int_0^{\infty} E_{\text{ph}} D_{\text{ph},\alpha}(\omega) f_{\text{ph}}(\omega, T) d\omega . \quad (2.26)$$

Für die darin enthaltene Zustandsdichte $D_{\text{ph},\alpha}$ der Phononen gilt nach der Debye-Näherung

$$D_{\text{ph},\alpha}(\omega) = \frac{\omega^2}{2\pi^2 v_\alpha^3}, \quad (2.27)$$

und die mittlere thermische Besetzung der phononischen Eigenzustände folgt der Bose-Einstein-Verteilung mit

$$f_{\text{ph}}(\omega, T) = \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_{\text{B}}T} - 1}. \quad (2.28)$$

Somit erhält man für die spezifische Wärme der Phononen mit der Energie $E_{\text{ph}} = \hbar\omega$ und unter der Verwendung der Substitution $x = \hbar\omega/k_{\text{B}}T$ den Ausdruck

$$C_\alpha(\omega) = \frac{k_{\text{B}}}{2\pi^2 v_\alpha^3} \left(\frac{k_{\text{B}}T}{\hbar} \right)^3 \int_0^\infty \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx. \quad (2.29)$$

Bei tiefen Temperaturen limitiert die resonante Wechselwirkung mit Tunnelsystemen die mittlere freie Weglänge $l_\alpha(\omega)$ der Phononen. Unter Verwendung der Relaxationsrate (2.20) und der dominanten Phononennäherung mit $E_{\text{ph}} \cong k_{\text{B}}T = \hbar\omega$ berechnet sich die mittlere freie Weglänge der Phononen aus $\tau_{\text{ph},\alpha}^{-1} = l_\alpha^{-1} v_\alpha$ zu

$$l_\alpha^{-1}(\omega) = \frac{\gamma_\alpha^2 D_0}{\rho v_\alpha^3(\omega)} \pi \omega \tanh\left(\frac{\hbar\omega}{2k_{\text{B}}T}\right). \quad (2.30)$$

Die Schallgeschwindigkeit $v_\alpha(\omega)$ kann im betrachteten Temperaturbereich als nahezu konstant angenommen werden [Cla00]. Durch Einsetzen von (2.29) und (2.30) in (2.25) folgt:

$$\kappa_{\text{ph}}(T) = \frac{k_{\text{B}}^3 \rho T^2}{6\pi^3 \hbar^2 D_0} \left(\frac{v_l}{\gamma_l^2} + 2 \frac{v_t}{\gamma_t^2} \right) \int_0^\infty \frac{x^3 e^x (e^x + 1)}{(e^x - 1)^3} dx. \quad (2.31)$$

Das obige Integral lässt sich analytisch lösen und ergibt gerade den Wert π^2 . Somit ergibt sich für die phononische Wärmeleitfähigkeit in amorphen Dielektrika der Ausdruck [Phi87]

$$\kappa_{\text{ph}}(T) = \left(\frac{v_l}{\gamma_l^2} + 2 \frac{v_t}{\gamma_t^2} \right) \frac{\rho k_{\text{B}}^3}{6\pi \hbar^2 D_0} T^{2+\delta}. \quad (2.32)$$

Diese vom Standardtunnelmodell vorausgesagte quadratische Temperaturabhängigkeit der phononischen Wärmeleitfähigkeit in dielektrischen Gläsern stimmt sehr gut innerhalb einer Abweichung von $\delta \pm 0,2$ mit den Ergebnissen von zahlreichen Experiment überein [Zel71, Ros00, Hao04a].

2.3 Metallische Gläser

2.3.1 Überblick

Die Entstehungsgeschichte metallischer Gläser begann eher zufällig im Jahre 1959 bei der Untersuchung von verschiedenen binären Legierungen und deren abweichendem Verhalten von theoretischen Vorhersagen [Duw81]. Hierbei versuchten Klement, Willens und Duwez die auftretende Mischungslücke durch rasches Abkühlen der Schmelze zu unterdrücken. Das Ergebnis war jedoch nicht die erhoffte regelmäßige Anordnung der Metallatome, sondern vielmehr das Fehlen jeglicher kristalliner Struktur. Die immense Kühlrate von 10^6 K/s des verwendeten Spin-Melting-Verfahrens, bei dem die Schmelze auf eine sich schnell rotierende Kupfertrommel gespritzt wird, hatte dazu geführt, dass die Legierung aus Gold und Silizium ($\text{Au}_{75}\text{Si}_{25}$) nicht auskristallisierte, sondern in einer ungeordneten Struktur erstarrte [Kle60, Duw60, Coh61]. Obwohl sich mit diesem Verfahren nur dünne Metallfilme mit einer Dicke von wenigen Mikrometern herstellen ließ, rückten die metallischen Gläser in den Fokus von vielen interessanten experimentellen und theoretischen Untersuchungen und sind dies bis heute.

In den letzten zwei Jahrzehnten vollzog die Materialklasse der metallischen Gläser nochmals einen enormen Fortschritt durch die Entwicklung neuer Gießtechniken [Kui84, Pek93, Sch10] und neuartiger Multikomponentenlegierungen [Löf03, Wan04, Hof13]. Durch die gewonnenen Erfahrungen konnten drei wichtige empirische Faktoren ausgemacht werden, die zu einer guten Glasbildungsfähigkeit der Legierung beitragen [Ino95, Ino00]. So muss erstens die Legierung aus mindestens vier Elementen bestehen. Zweitens müssen die drei Hauptelemente eine möglichst große negative Mischungsenthalpie in der flüssigen Phase aufweisen und drittens muss sich die Atomgröße der Elemente deutlich voneinander unterscheiden.

Hierauf basierend lassen sich heute massive metallische Gläser stabförmig mit über 10 cm im Durchmesser gießen [Löf03, Wan04, Hof13]. Diese sogenannten „bulk metallic glasses“ (BMG) variieren je nach Komposition in ihren physikalischen Eigenschaften, wie Korrosionsbeständigkeit, elektrisches und magnetisches Verhalten, Elastizität [Wan12] und Thermoplastizität [Zha09, Kum11], wodurch sie ein breites Anwendungsspektrum haben [Sch07, Sch09].

2.3.2 Struktur metallischer Gläser

Neuste Untersuchungen haben äußerst interessante Erkenntnisse über die atomare Struktur von metallischen Gläsern geliefert. Mit den bisherigen Modellen konnte nicht erklärt werden, warum amorphe Metalle keine Nah- und Fernordnung jedoch eine mittelreichweitige Ordnung (medium-range order, kurz: MRO) aufweisen. Erst mithilfe von computer-gestützten Modellrechnungen konnte gezeigt werden, dass Atome in metallischen Legierungen generell versuchen möglichst viele Bindungen mit ungleichen Atomen einzugehen

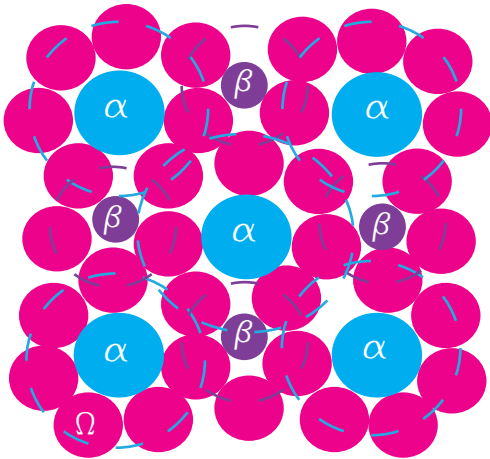


Abb. 2.8: Zweidimensionale Darstellung der überlappenden Cluster, die aus drei unterschiedlich großen Atomen α , β und Ω bestehen. Dabei ist gut zu erkennen, dass neben dem primären Clusterzentrum α ein zweites Zentrum β existiert, das zu der primären fcc-Struktur eine zusätzliche oktaedrische Struktur ausbildet [Mir04].

[Mir03]. Besitzen die Atomradien der legierten Elemente ein bestimmtes Verhältnis, bilden sich dadurch Cluster, welche zu der energetisch bevorzugten, dichtesten Packung der Atome führen. Diese Cluster bestehen aus einem „gelösten“ Atom im Zentrum (z.B. Be, Si oder Al), das in eine Matrix aus neun bis zehn nächsten Nachbarn eingebettet ist. Typischer Weise entsteht dabei eine ikosaedrische atomare Struktur [Kel03, Cic03, She06]. Unter der vereinfachenden Annahme von kugelförmigen Clustern konnte gezeigt werden, dass sich die Cluster wiederum regelmäßig anordnen [Mir04]. Aus energetischen Gründen wird dabei eine kubisch-flächenzentrierte (fcc) oder hexagonal dichteste (hcp) Kugelpackung bevorzugt. Da sich die gelösten Atome im Zentrum der Cluster befinden, zeigen diese die selbe Raumsymmetrie wie die Cluster. Eine zweidimensionale Darstellung der $\langle 100 \rangle$ -Ebene einer fcc-Struktur ist schematisch in Abbildung 2.8 wiedergegeben. Die Legierung besteht hierbei aus drei unterschiedlich großen Atomen α , β und Ω , wobei Elemente, deren Radien auf zwei Prozent übereinstimmen, als topologisch äquivalent betrachtet werden. Somit können die dargestellten Atome α , β und Ω verschiedene Elemente repräsentieren. Die gelösten Atome (α) sind dabei von den Matrixatomen (Ω) umgeben. Die benachbarten Cluster teilen sich hierbei die Matrixatome im Grenzbereich, so dass es zu einer Überlappung kommt. Darüber hinaus wird ersichtlich, dass in den Zwischenräumen der übergeordneten fcc-Struktur zu dem primären Clusterzentrum α ein zweites Zentrum β existiert, wodurch eine zusätzliche, oktaedrische Cluster-Struktur ausgebildet wird. Durch die Atome der Clusterzentren kann somit die beobachtete MRO¹ erklärt werden. Eine mögliche Fernordnung durch die Zentren wird allerdings durch starke interne Spannungen, die die fcc-Struktur schon nach wenigen Clustern zerstören, unterdrückt. Hinzu kommt, dass zwischen den Clustern keine räumliche Ausrichtung existiert, so dass die Matrixatome ungeordnet bleiben [Mir08].

Unter Berücksichtigung dieses Modells, konnten mechanische, elektrische und thermische Eigenschaften von einigen metallischen Gläsern erfolgreich interpretiert werden [Tan05b, Kuo06, Rou07, Li08, Wan12]. Dabei wurde die Annahme gemacht, dass den nur schwach gebundenen oder losen Atomen im Zentrum der Cluster eine bestimmte, stark

¹Für Zirkonium-basierte metallische Gläser liegt die beobachtete MRO in der Größenordnung von 0,7-1,0 nm.

lokalisierte Schwingungsmode zugeordnet werden kann. Dennoch existiert bis heute keine allgemeine theoretische Beschreibung zur Struktur amorpher Metalle, so dass das vorgestellte Modell nicht auf alle metallischen Gläser anwendbar ist.

2.3.3 Wärmeleitfähigkeit von metallischen Gläsern

In metallischen Gläsern basiert der Wärmefluss nicht nur auf den Phononen wie in dielektrischen Gläsern, sondern wird auch durch die Leitungselektronen der Metallatome getragen. Beide Mechanismen lassen sich als voneinander unabhängige Transportkanäle betrachten. Daher lässt sich der Gesamtwert der thermischen Leitfähigkeit in einem metallischen Glas als Summe aus diesen beiden Anteilen formulieren [Löh78, Wil85]

$$\kappa_{\text{tot}} = \kappa_{\text{ph}} + \kappa_{\text{e}} . \quad (2.33)$$

Der erste Term κ_{ph} entspricht dabei dem phononischen und der zweite Term κ_{e} dem elektronischen Beitrag. Da beide Anteile stark unterschiedliche Temperaturabhängigkeiten aufweisen, ist es für eine genauere Beschreibung der Wärmeleitfähigkeit hilfreich, diese getrennt von einander zu betrachten.

Elektronischer Beitrag zur Wärmeleitfähigkeit

Die auf den Elektronen basierende Wärmeleitfähigkeit in einem metallischen Glas wird durch unterschiedliche und voneinander unabhängige Streumechanismen bestimmt. Diese lassen sich durch temperaturabhängige thermische Widerstände $W = \kappa^{-1}$ ausdrücken. Folglich rechtfertigt dies die Verwendung der Matthiessen-Regel, womit sich der Gesamtwert des elektronischen Wärmewiderstandes bestimmen lässt [Lin65, Sam82].

$$\kappa_{\text{e}}^{-1} = W_{\text{e}}^{\text{D}} + W_{\text{e}}^{\text{ph}} . \quad (2.34)$$

Dabei beschreibt die Größe W_{e}^{D} den Wärmewiderstand durch Streuung der Elektronen an Defekten und W_{e}^{ph} durch Streuung an Phononen. Da die Wechselwirkung mit Defekten weitaus stärker ist als die mit Phononen, kann der zweite Beitrag in (2.34) in guter Näherung vernachlässigt werden [Lin65, Löh78]. Dies zeigt sich auch darin, dass der elektronische Widerstand in metallischen Gläsern über den gesamten Temperaturbereich auf etwa ein bis zwei Prozent konstant bleibt [Kuo06, Zho06, Wan07]. Daher kann mithilfe des Wiedemann-Franz-Gesetzes der elektronische Anteil zur Wärmeleitfähigkeit wie folgt berechnet werden:

$$\kappa_{\text{e}} = T \frac{L_0}{\rho_0} , \quad \text{mit } L_0 = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_{\text{B}}}{e} \right)^2 \cong 2,45 \cdot 10^{-8} \text{ W}\Omega/\text{K}^2 . \quad (2.35)$$

Dabei steht die Größe ρ_0 für den elektronischen Restwiderstand und L_0 für die Lorenz-Zahl für freie Elektronen mit der Elementarladung e . Aufgrund des großen spezifischen elektrischen Widerstandes von metallischen Gläsern ($\approx 100 \mu\Omega\text{cm}$) tragen die Elektronen

im Temperaturbereich weniger Kelvin somit nur zu einem geringen Teil (10% bis 30%) zum gesamten Wärmefluss bei [Ray80, Löh81a, Her81].

Für supraleitende metallische Gläser nimmt der elektronische Anteil der Wärmeleitfähigkeit im Temperaturbereich unterhalb der kritischen Temperatur T_c stark ab. Es wurde gezeigt, dass sich dieser Anteil erfolgreich im Rahmen der Theorie von Bardeen, Rickayzen und Tewordt (BRT) beschreiben lässt [Bar59, Ray80, Löh81b]. Die BRT-Theorie basiert dabei auf dem BCS-Modell [Bar57] und wurde ursprünglich für die Wärmeleitfähigkeit von supraleitenden Legierungen konzipiert, in denen der elektronische Wärmetransport durch Streuung an Defekten dominiert wird [And74, Kob74, Ike96, Sch99]. Mithilfe der BRT-Theorie kann das Verhältnis $R_e = \kappa_{e,s}/\kappa_{e,n}$ zwischen der elektronischen Wärmeleitfähigkeit im supraleitenden und normalleitenden Zustand berechnet werden:

$$R_e(y) = \frac{2F_1(-y) + 2y \ln [1 + e^{-y}] + y^2 / (1 + e^y)}{2F_1(0)}. \quad (2.36)$$

Die Funktion $F(-y)$ entspricht hierbei dem Fermi-Dirac-Integral mit

$$F_n(-y) = \int_0^\infty \frac{z^n}{1 + e^{z+y}} dz, \quad \text{mit } y = \frac{\Delta_G(T)}{k_B T}. \quad (2.37)$$

Für die Energielücke wird dabei die Annahme gemacht, dass diese mit $\Delta_G(0) \cong 1,76k_B T_c$ dem BCS-Modell folgt. Das aus dem BRT-Modell resultierende Verhältnis R_e ist in Abbildung 2.9 in Abhängigkeit von der reduzierten Temperatur T/T_c aufgetragen. Dabei ist der Verlauf für drei unterschiedliche Werte für das Verhältnis von der Energielücke zur kritischen Temperatur ($\Delta_G/k_B T_c$) mit 1.60, 1.76 und 1.90 dargestellt. Daraus wird ersichtlich, dass die auf den Elektronen basierende Wärmeleitfähigkeit im supraleitenden Zustand für kleinere Energielücken langsamer abnimmt.

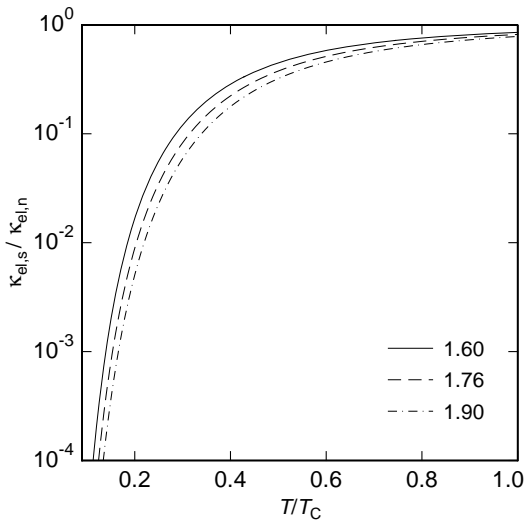


Abb. 2.9: Verlauf des Verhältnisses $R_e = \kappa_{e,s}/\kappa_{e,n}$ in Abhängigkeit der reduzierten Temperatur T/T_c nach dem BRT-Modell für drei verschiedene Werte von $\Delta_G/k_B T_c$ mit 1.60, 1.76 und 1.90.

Unter der Verwendung des Verhältnisses R_e und unter der Annahme, dass der normalleitende elektronische Wärmetransport unterhalb von T_c weiter linear mit der Temperatur abnimmt, kann auch der elektronische Wärmetransport im supraleitenden Zustand berechnet werden. Da dieser, wie in Abbildung 2.9 dargestellt, rapide mit der Temperatur abnimmt, kann der elektronische Beitrag κ_e genügend weit unterhalb der Sprungtemperatur in guter Näherung vernachlässigt werden. Für die Wärmeleitfähigkeit im supraleitenden Zustand ($T \ll T_c$) folgt daher [Sam82]

$$\kappa_s = \kappa_{\text{ph}} \propto T^2 . \quad (2.38)$$

Folglich lässt sich die Wärmeleitfähigkeit eines metallischen Glases tief im supraleitenden Zustand wie die eines dielektrischen Glases mithilfe der Phononen beschreiben. Der Wärmetransport durch die Phononen und deren unterschiedliche, temperaturabhängige Streumechanismen wird nun im folgenden Abschnitt genauer erläutert.

Phononischer Beitrag zur Wärmeleitfähigkeit

Der phononische Anteil zum Wärmetransport lässt sich unter Verwendung von Gleichung (2.33) und (2.35) bestimmen:

$$\kappa_{\text{ph}} = \kappa_{\text{tot}} - TL_0/\rho_0 . \quad (2.39)$$

Die phononische Wärmeleitfähigkeit κ_{ph} wird dabei je nach Temperaturbereich von verschiedenen Streuprozessen unterschiedlich stark limitiert. Dabei handelt es sich um Wechselwirkungen mit Tunnelsystemen, Elektronen, Punktdefekten und sogenannten Lokalisierungen, die auf der Cluster-artigen Struktur der BMGs beruhen. Der Einfluss durch die Streuung an der Probenoberfläche sowie mit anderen Phononen kann hierbei vernachlässigt werden [Zim60, Ray80]. Die relevanten Wechselwirkungsprozesse können dabei wie zuvor beim elektronischen Beitrag als unabhängig voneinander angenommen werden. Folglich lässt sich auch für die Phononen unter Verwendung der Matthiessen-Regel ein temperaturabhängiger Wärmewiderstand formulieren [Zim60, Löh78]

$$\kappa_{\text{ph}}^{-1} = W_{\text{ph}}^{\text{TS}} + W_{\text{ph}}^{\text{e}} + W_{\text{ph}}^{\text{D}} + W_{\text{ph}}^{\text{L}} . \quad (2.40)$$

Der Temperaturverlauf der Wärmeleitfähigkeit lässt sich dabei wie in dielektrischen Gläsern grob in drei unterschiedliche Bereiche einteilen, wie in Abbildung 2.10 schematisch dargestellt wird.

Im Bereich tiefer Temperaturen (A) unterhalb weniger Kelvin wird der phononische Anteil durch die Wechselwirkung der Phononen mit Tunnelsystemen und Elektronen bestimmt.

In normalleitenden metallischen Gläsern kann wegen der schwachen Elektron-Phonon-Kopplung zu tieferen Temperaturen hin der Einfluss durch die Elektronen vernachlässigt werden. Somit zeigt der phononische Beitrag den gleichen typischen Verlauf für die Wärmeleitfähigkeit wie in dielektrischen Gläsern, der in Abbildung 2.10 durch die gestrichelte

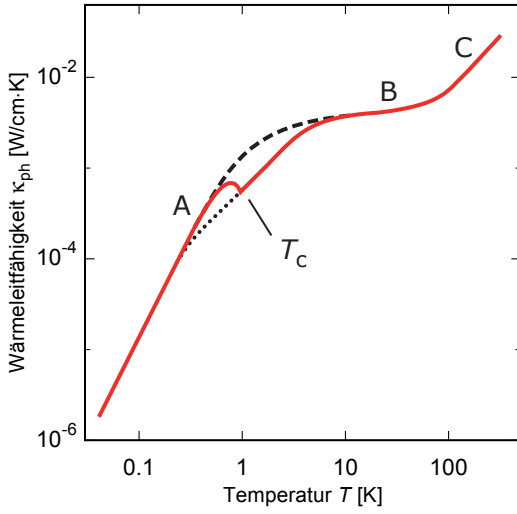


Abb. 2.10: Schematische Darstellung der phononischen Wärmeleitfähigkeit κ_{ph} in Abhängigkeit der Temperatur. Der Verlauf lässt sich dabei grob in drei Temperaturbereiche A, B und C einteilen. Die durchgezogene rote Linie gibt dabei den Verlauf für ein supraleitendes, die gestrichelte Linie für ein normalleitendes metallisches Glas wieder. Durch die gepunktete Linie wird die Temperaturabhängigkeit für ein supraleitendes Glas dargestellt, das sich in einem starken äußeren Magnetfeld ($B > B_c$) befindet, wodurch die Supraleitung unterdrückt wird.

Linie dargestellt wird. Folglich wird der Wärmetransport durch die resonante Streuung mit Tunnelsystemen limitiert und lässt sich durch Gleichung (2.32) beschreiben:

$$\kappa_{\text{ph}} = \kappa_{\text{ph}}^{\text{ts}} \propto T^2 \quad \text{für } T < 1 \text{ K} . \quad (2.41)$$

Die lineare Temperaturabhängigkeit der elektronischen Leitfähigkeit κ_e führt im Vergleich zu der quadratischen von κ_{ph} allerdings dazu, dass der relative Beitrag der Elektronen mit abnehmender Temperatur stetig zunimmt und im Bereich sehr tiefer Temperaturen schließlich dominiert [Her81, Wil85]. Für normalleitende metallische Gläser lässt sich daher der Gesamtwert der Wärmeleitfähigkeit in guter Näherung wie folgt wiedergeben:

$$\kappa_{\text{n}} \approx \kappa_e \propto T \quad \text{für } T < 1 \text{ K} . \quad (2.42)$$

In supraleitenden metallischen Gläsern beeinflusst die Wechselwirkung zwischen den Phononen und den Elektronen jedoch maßgeblich den phononischen Beitrag zur Wärmeleitfähigkeit und kann daher nicht länger vernachlässigt werden. Die phononische Wärmeleitfähigkeit wird in Abbildung 2.10 durch die durchgezogene rote Linie dargestellt. Diese zeigt im Vergleich zur gestrichelten Linie schon bei höheren Temperaturen ein Abknicken in einen nahezu linear abnehmenden Verlauf bis zur kritische Temperatur T_c . Hierbei konnte experimentell gezeigt werden, dass dieser Verlauf im Bereich oberhalb von T_c bis hin zu wenigen Kelvin ($T \ll \Theta_D$) durch die Streuung der Phononen mit Elektronen bestimmt wird [Lin65, And74]. Aus diesem Grund unterscheidet sich in diesem Bereich die phononische Wärmeleitfähigkeit in supraleitenden metallischen Gläsern signifikant von der in normalleitenden.

Wird ein supraleitendes metallische Glas einem starken Magnetfeld ausgesetzt, das den kritischen Wert B_c überschreitet, so wird die Supraleitung unterdrückt. Die phononische Wärmeleitfähigkeit wird in diesem Fall durch die gepunktete Linie in Abbildung 2.10 wiedergegeben. Es sei an dieser Stelle ausdrücklich darauf hingewiesen, dass diese nun eben nicht dem Verlauf in einem normalleitenden metallischen Glas entspricht, da die Phononen

aufgrund der unterdrückten Supraleitung wieder stark an den Elektronen gestreut werden. Die Wechselwirkung zwischen Phononen und Elektronen hängt empfindlich von der Größe der mittleren freien Weglänge der Elektronen l_e und der Wellenzahl der Phononen q_{ph} ab. Die Verwendung der freien Elektronen-Näherung und des Modells von Nagel und Tauc [Nag75] ergibt für die mittlere freie Weglänge in metallischen Gläsern Werte von $l_e \approx 1\text{-}6 \text{ \AA}$ [Ray80, Wil85]. Betrachtet man zusätzlich nur die dominanten Phononen mit $q_{\text{ph}} \cong 3k_{\text{B}}T/\hbar v_{\text{D}}$, folgt im Limes tiefer Temperaturen $q_{\text{ph}}l_e \ll 1$. In diesem Fall ergibt sich für die Wärmeleitfähigkeit [Mor77]

$$\kappa_{\text{ph}}^e = \frac{5}{\sqrt{3}} \left(\frac{1}{24} + \frac{1}{9} \right) \frac{\hbar^2 k_{\text{B}}^2 M v_{\text{D}} \Theta_{\text{D}}}{V_0 m^{*3/2} (2/3 E_{\text{F}})^{5/2} (l_e/v_{\text{F}})} \left(\frac{T}{\Theta_{\text{D}}} \right) J_2(\Theta_{\text{D}}/T) . \quad (2.43)$$

Die zwei Terme in der Klammer berücksichtigen hierbei die Beiträge der longitudinalen und transversalen Phononen und die Größen M und V_0 stehen für die mittlere Atommasse und das mittlere atomare Volumen, v_{D} für die Schallgeschwindigkeit, Θ_{D} für die Debye-Temperatur, m^* für die reduzierte Elektronenmasse, E_{F} für die Fermienergie, v_{F} für die Fermigeschwindigkeit und $J_2(\Theta_{\text{D}}/T)$ für das Integral

$$J_2(y') = \int_0^{y'} y^2 e^y (e^y - 1)^{-2} dy . \quad (2.44)$$

Im Limes tiefer Temperaturen ($\Theta_{\text{D}}/T \gg 1$) ergibt das Integral durch numerische Integration den Wert $J_2(\infty) = 3,25$. Hiermit und mithilfe der freien Elektronen-Näherung lässt sich Gleichung (2.43) vereinfachen und resultiert in einer linearen Temperaturabhängigkeit mit [Mor77, Ray80, Löh81b, Her87]

$$\kappa_{\text{ph}}^e = T/\gamma_{\text{ph}}^e , \quad \text{mit} \quad 1/\gamma_{\text{ph}}^e = (1,82 \cdot 10^{-9}) \rho_0 \Theta_{\text{D}} M n_0^{-2/3} [\text{cm K}^2/\text{W}] . \quad (2.45)$$

Dabei ist ρ_0 der elektrische Restwiderstand in $\mu\Omega\text{cm}$ und n_0 die mittlere Anzahl der Leitungselektronen pro Atom. Die Größe γ_{ph}^e gibt die Kopplungsstärke der Phonon-Elektron-Streuung an. Der Vergleich mit experimentellen Daten zeigt allerdings, dass die Messwerte γ_{ph}^e um einen Faktor 5-7 größer sind, als durch (2.45) vorhergesagt [Löh81a]. Dies liegt daran, dass mit den verwendeten Näherungen sowohl die Anzahl der Phononen als auch die Zustandsdichte $D_e(E_{\text{F}})$ der Elektronen unterschätzt wird. Somit gibt γ_{ph}^e nur eine untere Grenze an.

Wird nun, wie in Abbildung 2.10 gezeigt, die kritische Temperatur T_{C} unterschritten, beginnt die Kondensation der Elektronen zu Cooperpaaren, woraufhin diese nicht länger als Streuzentren zur Verfügung stehen. Daraus resultiert eine stark abfallende Phonon-Elektron-Streurate, was zu einem Anstieg der phononischen Leitfähigkeit führt. Diese Beobachtung lässt sich in guter Übereinstimmung mit dem zuvor vorgestellten BRT-Modell erklären [Tse77, Tew89]. Dabei steigt die phononische Wärmeleitfähigkeit solange an, bis die Streuung an Tunnelsystemen den weiteren Verlauf zu tieferen Temperaturen mit $\kappa_{\text{ph}} = \kappa_{\text{ph}}^{\text{ts}} \propto T^2$ bestimmt. Das Maximum in Abbildung 2.10 ist jedoch nicht bei allen

supraleitenden metallischen Gläsern vorhanden. So führt ein geringerer elektrischer Widerstand zu einem größeren Beitrag durch die Elektronen zur gesamten Wärmeleitfähigkeit im Temperaturbereich oberhalb T_c . Dieser elektronische Anteil kann die beobachtete Zunahme kompensieren, wodurch im Temperaturverlauf nur ein leichtes Abknicken bei T_c erkennbar wird [Sam82].

Im mittleren Temperaturbereich (B) zwischen wenigen Kelvin bis hin zu einigen zehn Kelvin erkennt man in Abbildung 2.10, dass die phononische Leitfähigkeit einen nahezu temperaturunabhängigen Verlauf aufweist. Dieses Plateau findet man in allen amorphen Festkörpern [Poh02]. Dieses Phänomen kann darauf zurückgeführt werden, dass in diesem Temperaturbereich mehrere Streumechanismen die mittlere freie Weglänge der Phononen drastisch reduzieren, wodurch der schnelle Anstieg der phononischen Wärmekapazität kompensiert wird. In metallischen Gläsern zählen hierzu die Streuung an Elektronen und die Rayleigh-artige Streuung an Defekten [Kle55]. Neuste Erkenntnisse aus der Messung der spezifischen Wärme von metallischen Gläsern, sowie aus dem im vorangegangenen Abschnitt 2.3.2 vorgestellten Strukturmodell, legen zudem noch einen weiteren Mechanismus nahe. Unter der Annahme, dass in metallischen Gläsern zusätzlich lokalisierte, harmonische Schwingungsmoden existieren, die durch Einstein-Oszillatoren beschrieben werden, kann der Verlauf der spezifischen Wärme qualitativ und quantitativ in sehr guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten erklärt werden [Tan05a, Zho06, Kep07, Tia09]. Hierbei ist es ausreichend, nur eine einzelne Einstein-Mode zu berücksichtigen. Diese unabhängige Mode wird auf die losen oder nur schwach gebundenen Metallatome in den Clustern zurückgeführt und ist daher stark lokalisiert. Ähnliche Beobachtungen wurden zuvor schon in anderen Legierungen gemacht [Kep98, Her03]. Die Lokalisierungen selbst tragen zwar nicht zum Wärmetransport bei, dienen aber als zusätzliche, resonante Streuzentren für die Phononen.

Unter der Annahme, dass in diesem Temperaturbereich der Energietransport weiterhin durch Phononen beschrieben werden kann, findet sich unter Verwendung von Gleichung (2.25) und (2.29) für die phononische Wärmeleitfähigkeit der Ausdruck [Cal59]

$$\kappa_{\text{ph}}(T, \omega) = \frac{\hbar^2}{2\pi^2 v_{\text{D}} k_{\text{B}} T^2} \int_0^{\omega_{\text{D}}} \frac{\omega^4 e^{\hbar\omega/k_{\text{B}}T}}{(e^{\hbar\omega/k_{\text{B}}T} - 1)^2 \tau^{-1}(T, \omega)} d\omega. \quad (2.46)$$

Über die Größe $\tau^{-1}(T, \omega) = \sum_i \tau_i^{-1}(T, \omega)$ wird hierin die resultierende Relaxationsrate der unterschiedlichen Streuprozesse berücksichtigt [Cal59, Wal63, Wag63, Tia09]

$$\tau^{-1}(T, \omega) = A\omega^4 + B\omega^2 + \frac{C\omega^2 T^2}{(\omega_{\text{E}}^2 - \omega^2)^2 + \Lambda\omega_{\text{E}}^2 \omega^2}. \quad (2.47)$$

Der erste Term beschreibt die elastische Streuung an Punktdefekten, wobei sich der Parameter A für eine Rayleigh-artige Wechselwirkung näherungsweise angeben lässt [Kle55, Cal59]

$$A = \frac{V_0}{4\pi v_{\text{D}}^3} \sum_i f_i [1 - M_i/M]^2. \quad (2.48)$$

Hierbei gibt V_0 das mittlere atomare Volumen und M die mittlere Atommasse wieder. Die Größe M_i beschreibt die Masse des i -ten Atoms und f_i die zugehörige Konzentration. Der zweite Term in Gleichung (2.47) berücksichtigt die Wechselwirkung der Phononen mit den Elektronen, wobei der Parameter B deren relative Stärke widerspiegelt. Die inelastische Streuung der Phononen an den Lokalisierungen wird durch den dritten Term beschrieben. Die Größe ω_E ist die Resonanzfrequenz des harmonischen Einstein-Oszillators, Λ das gemittelte Deformationspotential und C der Proportionalitätsfaktor, der die Konzentration der Oszillatoren berücksichtigt.

Obwohl sich mit dem hier vorgestellten Modell viele experimentelle Beobachtungen in metallischen Gläsern beschreiben lassen, sei an dieser Stelle explizit darauf hingewiesen, dass bis heute noch keine Erklärung allgemein anerkannt ist.

Im Bereich hoher Temperaturen (C) oberhalb von etwa 80 K liegt die Wellenlänge der dominanten Phononen mit etwa 10 \AA in der selben Größenordnung wie deren mittlere freie Weglänge. Die Phononen sind daher stark überdämpft und es ist daher fraglich, in wieweit diese noch im Sinne von Elementaranregungen definierbar sind.

Ein Ansatz, um den Wärmetransport in diesem Temperaturbereich zu beschreiben, wurde bereits im Jahre 1911 von Einstein [Ein11] vorgeschlagen. In diesem diffundieren die Schwingungsenergien von Atom zu Atom und führen so zu einem Wärmefluss in einem Festkörper. Ein neuerer Ansatz versucht den Wärmetransport durch sogenannte *hopping*-Prozesse zwischen den zuvor angesprochenen Lokalisierungen zu erklären [Jag89, Orb93, Böt94]. Im Rahmen dieses Modelles zeigt die Wärmeleitfähigkeit eine lineare Temperaturabhängigkeit, wie sie in Abbildung 2.10 angedeutet wird.

Eine endgültige Beschreibung der Wärmeleitfähigkeit existiert auch in diesem Temperaturbereich bisher noch nicht.

3. Erzeugung ultratiefer Temperaturen und Thermometrie

In diesem Kapitel wird das Kühlverfahren zum Erreichen von Temperaturen unterhalb von einem Millikelvin diskutiert. Die Darstellungen sind knapp gefasst und sollen lediglich der Verständlichkeit dieser Arbeit dienen. Eine ausführliche und umfassende Darstellung wird in der Literatur geboten [Lou74, Pic88, Ens05, Pob07, Str07].

Im Anschluss werden die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Thermometer vorgestellt. Ein Schwerpunkt wird hierbei auf die Thermometer gelegt, die essenziell zur Kalibrierung des entwickelten Rauschthermometers sind.

3.1 Der adiabatische Kernentmagnetisierungskryostat

Durch die Verwendung eines einfachen ^4He -Badkryostaten kann eine Temperatur von 4,2 K erreicht werden. Wird an dem Heliumbad kontinuierlich gepumpt, so kann die Temperatur auf knapp 1 K abgesenkt werden. Basierend auf diesen Vorkühlstufen können durch den zusätzlich Einsatz eines kontinuierlich arbeitenden $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verdünnungskryostaten Temperaturen bis etwa 2 mK erreicht werden [Fro92]. Noch tiefere Temperaturen bis hin zu wenigen Mikrokkelvin können bis heute nur durch die Entmagnetisierung von Kernspinsystemen technisch realisiert werden [Kur56]. Dabei wird eine sogenannte Kernstufe in einem starken äußeren Magnetfeld von einigen Tesla aufmagnetisiert. Die Kernstufe besteht typischerweise aus Kupfer oder PrNi_5 [Mue80] und wird mithilfe eines Verdünnungskryostaten vorgekühlt. Mittels eines supraleitenden Wärmeschalters [Mue78] wird die Kernstufe anschließend von der Mischkammer thermisch entkoppelt. Durch die Reduktion des Magnetfeldes erfolgt anschließend die Abkühlung des Kernspinsystems (siehe Abschnitt 3.1.1).

Der schematische Aufbau des verwendeten Kernentmagnetisierungskryostaten ist in Abbildung 3.1 dargestellt. Es handelt sich dabei um einen $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verdünnungskryostaten mit zwei Kernstufen, wobei im Rahmen dieser Arbeit nur die erste Kernstufe verwendet wurde. Diese ist nur über den supraleitenden Wärmeschalter und drei dünnwandige Keramikrohre mit der Mischkammer des Verdünnungskryostaten verbunden.

Der Wärmeschalter besteht aus neunzehn hochreinen Aluminiumfolien ($45 \times 20 \times 0,11 \text{ mm}^3$), welche von einer Magnetspule umgeben sind. Die vergoldeten Enden der Folien sind in Kupferhalterungen gepresst, die ihrerseits mit der Mischkammer beziehungsweise mit der Kernstufe verschraubt sind. Um den Wärmeschalter zu schließen und somit die Kernstufe mit der Mischkammer thermisch zu verbinden, wird mit dem Magneten ein Feld erzeugt, das den kritischen Wert von 11 mT übersteigt und die Supraleitung in den Aluminiumfolien

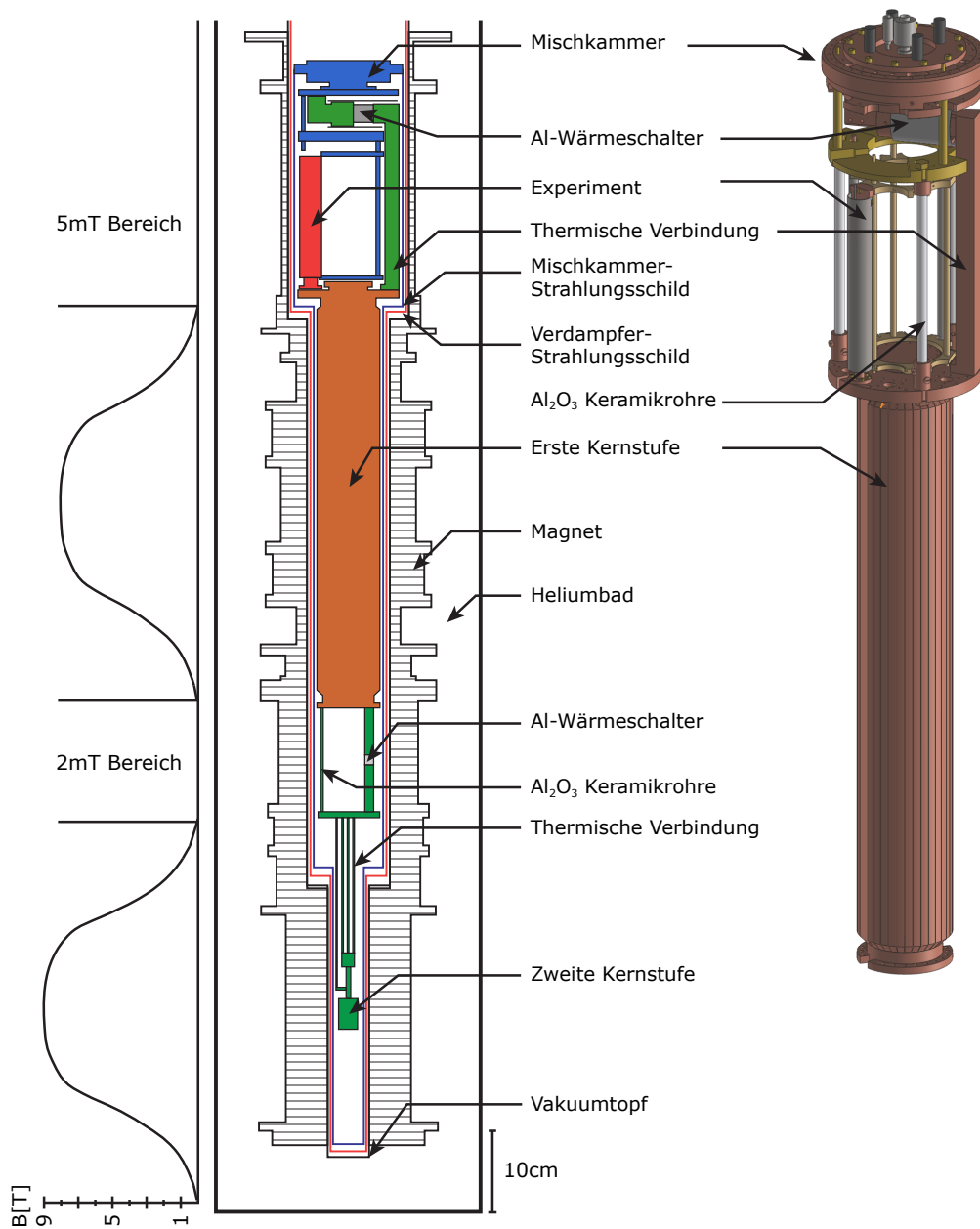


Abb. 3.1: Schematischer Aufbau des Kernentmagnetisierungskryostaten in der Schnittansicht nach [Glo88] und in dreidimensionaler Ansicht. Dargestellt ist der Tieftemperaturteil der Apparatur und die Magnetfeldprofile der supraleitenden Magnete. Zur besseren Übersichtlichkeit sind die verschiedenen Baugruppen in der Schnittansicht farblich kodiert. Die erste Kernstufe besteht aus 17,5 kg Kupfer, wobei sich 6,6 kg in einem effektiven Feld von bis zu 8 T befinden. Die zweite Kernstufe besteht aus 0,13 kg Kupfer in einem Feld von bis zu 9 T. Beide Kernstufen können jeweils durch einen supraleitenden Wärmeschalter aus Aluminiumfolien thermisch entkoppelt werden. In den feldkompensierten Bereichen befinden sich die Experimentierplattformen.

unterdrückt. Dadurch wird die Wärmeleitfähigkeit in den Folien, die zuvor hauptsächlich auf Phononen basierte, um bis zu fünf Größenordnungen besser, da im normalleitenden Zustand auch die Leitungselektronen zum Wärmefluss beitragen. Wird das Magnetfeld ausgeschaltet, so wird das Aluminium wieder supraleitend. Die Kernstufe ist somit thermisch vom Verdünnungskryostat entkoppelt, der Schalter ist geöffnet.

Die verwendete Kernstufe hat eine Länge von 52,5 cm und besteht aus 17,5 kg (275 mol) Reinstkupfer (6N), wobei sich 6,6 kg (104 mol) in einem effektiven Feld von bis zu 8 T befinden. Um parasitäre Wärmeeinträge durch Wirbelströme während der Entmagnetisierung zu unterdrücken, besitzt die Kernstufe entlang ihre Achse 36 Schlitze von je 0,4 mm Breite. Am oberen Ende der Kernstufe befindet sich im feldkompensierten Bereich die vergoldete Experimentierplattform. Auf dieser können bis zu acht Experimente montiert und abgekühlt werden. Eine weiterführende und detaillierte Beschreibung der hier verwendeten Kupferkernstufe und des Wärmeschalters findet sich in [Glo88].

3.1.1 Kühlung durch adiabatische Kernentmagnetisierung

Der Abkühlprozess durch die adiabatische Entmagnetisierung basiert auf der Magnetfeldabhängigkeit der Entropie von Spinsystemen und kann anhand von Abbildung 3.2 erklärt werden. Alle wichtigen Materialeigenschaften von Kupfer sind hierfür in Tabelle 3.1 zusammengefasst.

Unter der Annahme, dass die magnetische Energie mit $\mu B \ll k_B T$ vernachlässigbar klein gegenüber der thermischen Energie ist, folgt für die Entropie des Spinsystems

$$S(B, T) = R \left[\ln(2I + 1) - \frac{g_n^2 \mu_n^2 I(I + 1)}{6k_B^2} \frac{B^2 + B_{\text{int}}^2}{T^2} \right]. \quad (3.1)$$

Hierbei beschreibt die Größe R die ideale Gaskonstante, μ_n das Kernmagneton und g_n den Kern- g -Faktor. Durch das interne Magnetfeld B_{int} , wird die Wechselwirkung zwischen den magnetischen Kernmomenten berücksichtigt. Im Nullfeld kann die Entropie des

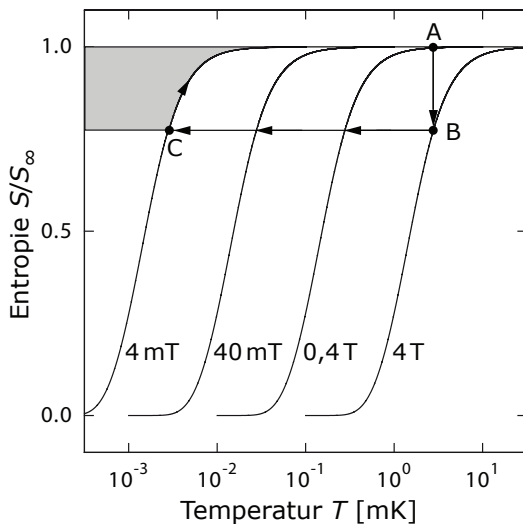


Abb. 3.2: Entropie der Kernspins von Kupfer mit $I = 3/2$ als Funktion der Temperatur für die Magnetfelder $B = 4 \text{ mT}, 40 \text{ mT}, 0,4 \text{ T}, 4 \text{ T}$. Hierbei ist die auf den Maximalwert $S_\infty = R \ln(4)$ normierte Entropie dargestellt. Die grau eingefärbte Fläche entspricht der verbleibenden Kühlkapazität der Kernspins nach der adiabatischen Entmagnetisierung.

| Isotop | Anteil [%] | I | μ [μ_n] | $\gamma/2\pi$ [kHz/mT] | k [Ks] | τ_2 [ms] | B_{int} [mT] |
|------------------|------------|-----|-------------------|------------------------|----------|---------------|-----------------------|
| ^{63}Cu | 69,1 | 3/2 | 2,22 | 11,31 | 1.27 | 0,15 | 0,36 |
| ^{65}Cu | 30,9 | 3/2 | 2,38 | 12,12 | 1.09 | 0,15 | 0,36 |

Tab. 3.1: Spezifische Parameter von Kupfer: Isotopenzusammensetzung, Kernspin I , magnetisches Moment μ , γ -Faktor mit $\gamma = \mu_n g_n / \hbar$, Korringa-Konstante k , Spin-Spin-Relaxationszeit τ_2 und das interne Magnetfeld B_{int} .

Kernspinsystems anhand des Maximalwertes mit $S_\infty = R \ln(2I + 1)$ wiedergegeben werden. Wird nun ein starkes externes Magnetfeld angelegt, so wird die Entropie des Systems durch die teilweise Ausrichtung der Kernspins reduziert (A→B). Die dabei entstehende Magnetisierungswärme wird über den geschlossenen Wärmeschalter durch den Verdünnungskryostaten abgeführt, so dass die Aufmagnetisierung isotherm erfolgt. Danach wird die Kernstufe durch Öffnen des Wärmeschalters thermisch isoliert. Nun erfolgt die adiabatische Entmagnetisierung, indem das externe Magnetfeld langsam vom Startwert B_s auf den Endwert B_e reduziert wird (B→C). Unter der Annahme $S_s = S_e$ kann die dabei erreichte Endtemperatur T_e anhand der Startparameter T_s und B_s bestimmt werden:

$$T_e = T_s \sqrt{\frac{B_e^2 + B_{\text{int}}^2}{B_s^2 + B_{\text{int}}^2}}. \quad (3.2)$$

Das interne Feld B_{int} limitiert hierbei die minimal erreichbare Temperatur $T_{e,\text{min}}$, die bei $B_e = 0$ T erreicht werden kann.

Unter der Annahme, dass die Relaxationszeit τ_1 der Kernspins länger oder vergleichbar ist mit der Dauer der Entmagnetisierung, bleibt ein Großteil der Spins ausgerichtet. Das heißt, die Besetzung der verschiedenen Energieniveaus im Kernspinsystem bleibt nahezu konstant, nur die Energieaufspaltung zwischen den Niveaus wird mit abnehmenden Magnetfeld kleiner [Pob07]. Über die Spin-Spin-Wechselwirkung erreicht das Spinsystem nach der Relaxationszeit τ_2 , die in Metallen sehr kurz ist, $\tau_2 \ll \tau_1$, sein thermisches Gleichgewicht. Daraus folgt, dass die Spins nach dem Herunterfahren des Magnetfeldes eine sehr niedrige Besetzungstemperatur aufweisen. Durch die Wechselwirkung der Elektronen und Phononen mit den Kernen kommt es dabei zu einer allmählichen Reduktion der Ausrichtung der Spins, wobei die direkte Wechselwirkung zwischen den Phononen und den Kernspins extrem schwach ist und nur indirekt über die Leitungselektronen des Kupfers stattfindet. Da das ganze System thermisch isoliert ist, verlieren die Elektronen und Phononen dabei Energie, werden also abgekühlt.

Der Thermalisierungsprozess zwischen den Kernspins und den Elektronen kann über den Relaxationsansatz

$$\frac{dT_n^{-1}}{dt} = -\frac{T_n^{-1} - T_{\text{el}}^{-1}}{\tau_1} \quad (3.3)$$

beschrieben werden. Die sogenannte Spin-Gitter-Relaxationszeit τ_1 definiert hierin die Dauer, die die Kernspins mit der Temperatur T_n benötigen, um in das thermische Gleichgewicht mit den Elektronen der Temperatur T_{el} zu gelangen. Dabei gilt es zu berücksichtigen,

dass nur Leitungselektronen nahe der Fermi-Kante mit den Kernen wechselwirken können. Diese Hyperfein-Wechselwirkung wird durch Korringa-Relation beschrieben [Kor50]

$$\tau_1 = kT_{\text{el}}^{-1}, \quad (3.4)$$

wobei die materialspezifische Korringa-Konstante k ein Maß für die Kopplungsstärke zwischen den Elektronen und den Kernen darstellt. Die Wechselwirkung zwischen den beiden Systemen führt zur Thermalisierung der Elektronen, wobei der daraus resultierende Wärmefluss durch

$$\dot{Q} = \dot{C}_{\text{el}}T_{\text{el}} = -\dot{C}_{\text{n}}T_{\text{n}} \quad (3.5)$$

beschrieben werden kann. Hierbei steht die Größe C_{n} für die Wärmekapazität der Kernspins im angelegten Magnetfeld und C_{el} für die der Elektronen. Mithilfe dieses Ausdrucks, des Ansatzes (3.3) und unter Verwendung der Korringa-Relation (3.4) kann für einen adiabatischen Entmagnetisierungsprozess ($\dot{Q} = 0$) die effektive Relaxationszeit bestimmt werden, die die Elektronen benötigen, um in das thermische Gleichgewicht mit den Kernen zu gelangen

$$\tau_{\text{eff}} = \tau_1 \frac{C_{\text{el}}}{C_{\text{n}} + C_{\text{el}}}. \quad (3.6)$$

Die für die Thermalisierung der Elektronen benötigte Kühlkapazität der Kernspins ergibt sich aus der Energie, die das Spinsystem im externen Magnetfeld B aufnehmen

$$Q_{\text{n}}(B_{\text{e}}) = \int_{T_{\text{e}}}^{T_{\text{s}}} C_{\text{n}}(B, T) dT = \int_{T_{\text{e}}}^{T_{\text{s}}} T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{B_{\text{e}}} dT. \quad (3.7)$$

Dieser Ausdruck entspricht gerade der grau schattierten Fläche in Abbildung 3.2. Da die Wärmekapazität der Kernspins in einem externen Magnetfeld im Allgemeinen um mehrere Größenordnungen größer ist als die der Elektronen¹, lässt sich Gleichung (3.6) in guter Näherung vereinfacht durch den Ausdruck

$$\tau_{\text{eff}} \cong \tau_1 C_{\text{el}}/C_{\text{n}} \quad (3.8)$$

wiedergeben. Somit ist die effektive Relaxationszeit τ_{eff} um ein Vielfaches kleiner als die Spin-Gitter-Relaxationszeit τ_1 , was zur Folge hat, dass die Elektronen der Temperatur T_{n} der Kerne schnell folgen können, wohingegen die Kerntemperatur nahezu unverändert bleibt.

Nachdem sich die minimale Gleichgewichtstemperatur eingestellt hat, erwärmt sich die Kernstufe langsam wieder entlang der Entropiekurve (C→A) aufgrund von externen und internen Wärmeeinträgen.

¹Für Kupfer berechnet sich bei einer Temperatur von $T = 100 \mu\text{K}$ und einem Magnetfeld von $T = 10 \text{mT}$ die Wärmekapazität der Elektronen zu $C_{\text{el}} = 69 \text{nJ/molK}$ und die der Kernspins zu $C_{\text{n}} = 32 \text{mJ/molK}$.

3.1.2 Charakterisierung des Kernentmagnetisierungskryostaten

In diesem Abschnitt wird der im Rahmen dieser Arbeit in Betrieb genommene adiabatische Kernentmagnetisierungskryostat charakterisiert. Hierfür werden wichtige Kenngrößen und Betriebsparameter für den zuvor diskutierten Entmagnetisierungsprozess gegeben.

Zu Beginn des Abkühlprozesses ist Kupferkernstufe über den geschlossenen Wärmeschalter mit der Mischkammer thermisch verbunden und wird mithilfe des supraleitenden Magneten mit einer Rate von $R_{\max} = 20 \text{ T/h}$ aufmagnetisiert. Damit das Magnetfeld über einen langen Zeitraum stabil bleibt, wird der Feldstrom in den Magneten eingefroren [Uch87]. Dieser sogenannte Dauerstrom generiert bei einem Wert von 40 A im Magneten der ersten Kernstufe ein Feld von $B_s = 3,96 \text{ T}$. Die beim Aufmagnetisieren entstehende Wärme führt zu einem Temperaturanstieg in der Kernstufe auf knapp 50 mK. Diese wird durch den $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verdünnungskryostaten wieder abgekühlt. Die gemessene Kühlleistung des Verdünnungskryostaten ist als Funktion der Temperatur in Abbildung 3.3 dargestellt und variiert erwartungsgemäß mit T^2 [Ens05]. Bei einer Heizleistung von 10 mW am Verdampfer und der entsprechenden Zirkulationsrate von $370 \mu\text{mol/s}$ beträgt die Kühlleistung bei 100 mK etwa $210 \mu\text{W}$. Der in Abbildung 3.4 aufgetragene Thermalisierungsverlauf der aufmagnetisierten Kupferkernstufe zeigt eine Zeitabhängigkeit proportional zu $t^{-1/3}$. Dieser Verlauf ist zu erwarten, solange die Kühlleistung des Verdünnungskryostaten mit T^2 , die Wärmekapazität der Kupferkernspins mit T^{-2} und Wärmeleitfähigkeit des metallischen Wärmeschalters mit T skaliert [Glo88]. Durch die Vorkühlung der Kernstufe auf die Starttemperatur $T_s = 12 \text{ mK}$ reduziert sich die Entropie der Kupferkernspins im Magnetfeld

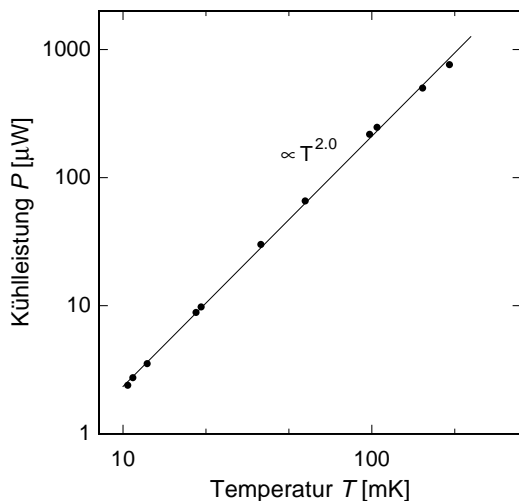


Abb. 3.3: Die Kühlleistung des $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verdünnungskryostaten bei einer Heizleistung von 10 mW am Verdampfer und einer Zirkulationsrate von $370 \mu\text{mol/s}$.

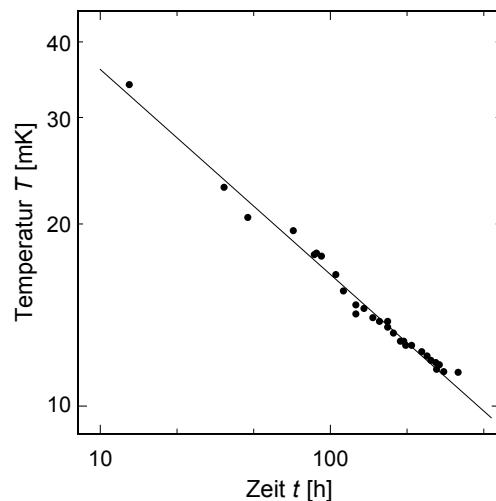


Abb. 3.4: Thermalisierungsverlauf der zuvor in einem Magnetfeld von 3,96 T aufmagnetisierten Kernstufe. Die eingezeichnete Linie zeigt einen Verlauf proportional zu $t^{-1/3}$.

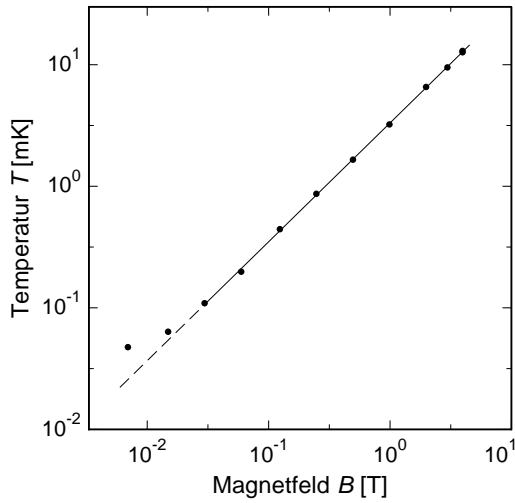


Abb. 3.5: Temperatur der Kernstufe in Abhängigkeit des externen Magnetfeldes während der Entmagnetisierung gemessen mit dem Rauschthermometer.

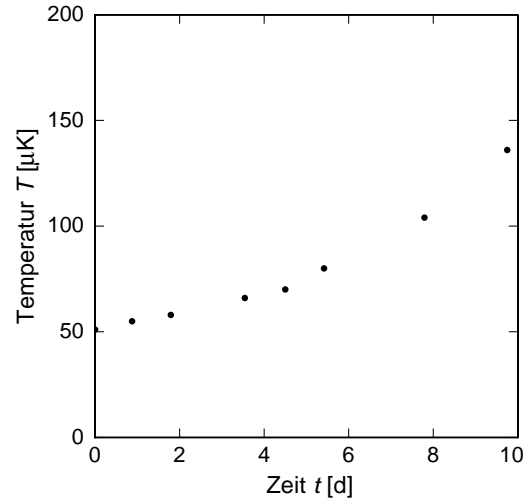


Abb. 3.6: Zeitlicher Temperaturverlauf der Kernstufe nach der Entmagnetisierung auf eine Endtemperatur von etwa $50 \mu\text{K}$. Das Restfeld beträgt $B_e = 7,92 \text{ mT}$.

von $B_s = 4 \text{ T}$ nach Gleichung (3.1) um etwa 3%.

Nach Öffnen des Wärmeschalters erfolgt die adiabatische Entmagnetisierung, indem das Feld mit einer Rate von $R_{\text{max}} = 1,9 \text{ T/h}$ reduziert wird. Für Felder kleiner als $B = 0,5 \text{ T}$ wird die Rate proportional zum Feld verringert. Eine weiterführende Betrachtung zur Optimierung des Entmagnetisierungsprozesses findet sich in [Nuz05, Str06].

In Abbildung 3.5 ist der Temperaturverlauf während der Entmagnetisierung der Kernstufe dargestellt. Der Verlauf entspricht bis etwa $100 \mu\text{K}$ mit $B/T = \text{konst.}$ einem adiabatischen Prozess, der unter idealen Bedingungen abläuft. Die Abweichung zu kleineren Feldern beruht hauptsächlich auf der geringer werdenden Kühlleistung des Entmagnetisierungsprozesses dem ein endlicher Wärmeeintrag in die Kernstufe entgegenwirkt. Mithilfe des in Abschnitt 4.4 vorgestellten Rauschthermometers wurde bei der in dieser Abbildung dargestellten Entmagnetisierung eine Endtemperatur der Kernstufe von $50 \mu\text{K}$ gemessen. Die langsame Erwärmung der Kernstufe nach Erreichen des Endfeldes $B_e = 7,92 \text{ mT}$ ist in Abbildung 3.6 aufgetragen. Die Kernstufe blieb dabei für mehr als 1 Woche unterhalb von $100 \mu\text{K}$. Aus dem Temperaturanstieg auf $136 \mu\text{K}$ nach einer Dauer von 234 h lässt sich der parasitäre Wärmeeintrag in die Kernstufe auf $\dot{Q}_{\text{par}} = 0,31 \text{ nW}$ bestimmen. Dieser Wärmeeintrag ist klein genug, dass sich damit bei einem Startfeld von 8 T und einem Restfeld von 20 mT eine weitaus längere Standzeit von knapp drei Wochen unterhalb von $100 \mu\text{K}$ realisieren lässt.

Unter Berücksichtigung der Relaxationszeiten von metallischen Gläsern sollte diese Standzeit ausreichend sein und es prinzipiell ermöglichen diese im Temperaturbereich von wenigen hundert Mikrokkelvin zu untersuchen.

3.2 Thermometrie

In diesem Kapitel werden die im Verlauf dieser Arbeit verwendeten Thermometer beschrieben und charakterisiert. Dabei unterscheiden sich die Thermometer grundlegend in der gemessenen physikalischen Größe, über die die Temperatur ermittelt wird. So wird als Primärthermometer ein supraleitendes Fixpunkt-Thermometer verwendet, mit dem ein Rutheniumoxid-Widerstandsthermometer kalibriert wird. Mit dessen Hilfe wird im weiteren Verlauf das magnetische Kernspinresonanzthermometer und das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Rauschthermometer kalibriert.

3.2.1 Fixpunkt-Thermometer

Für alle Messungen, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, wurde ein supraleitendes Fixpunkt-Thermometer als Referenzthermometer verwendet. Dieses erlaubt einen exakten Temperaturwert anzugeben und weitere Thermometer zu kalibrieren.

Bei einem supraleitenden Fixpunkt-Thermometer (kurz: FPD für englisch *Fix-Point Device*) handelt es sich um ein sogenanntes Primärthermometer. Diese Klasse von Thermometern zeichnet sich dadurch aus, dass man mit ihnen direkt und ohne vorherige Kalibration die Temperatur messen kann. Dies ist nur dann möglich, wenn die Temperaturabhängigkeit der relevanten Materialeigenschaft durch eine grundlegende physikalische Gesetzmäßigkeit beschrieben werden kann oder wenn die Messung dieser Eigenschaft unabhängig vom Messaufbau reproduzierbar ist.

Im Falle eines FPD basiert die Thermometrie auf der präzisen Messung der Übergangstemperatur verschiedener Supraleiter. Die Übergangstemperatur, die auch kritische Temperatur T_C genannt wird, wird durch die Messung der magnetischen Suszeptibilität unter Ausnutzung des Meißner-Effekts beobachtet. Experimentell wird hierfür die Änderung der Gegeninduktivität eines Spulenpaares gemessen. Die Primärspule erzeugt dabei ein oszillierendes Magnetfeld, das von der Sekundärspule, in der sich die supraleitenden

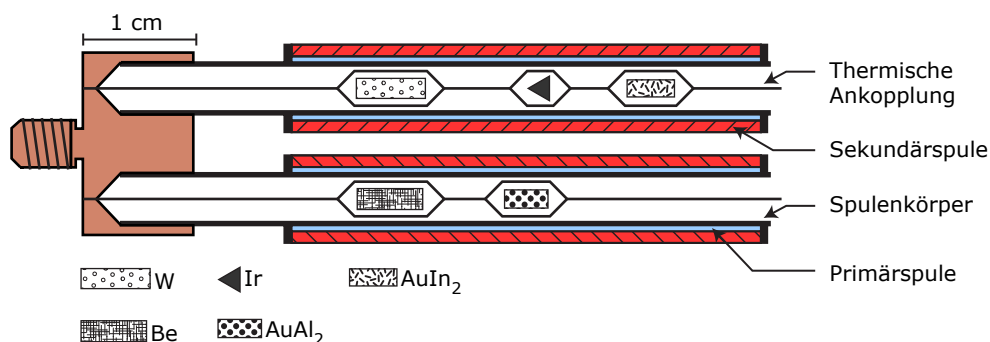


Abb. 3.7: Schematische Darstellung des Fixpunkt-Thermometers vom Typ SRM 768 nach [Sou79]. Zur besseren Übersicht ist die Primärspule blau und die Sekundärspule rot eingefärbt

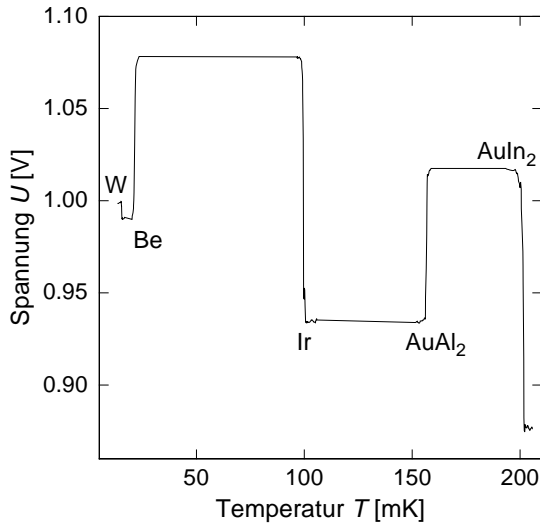


Abb. 3.8: Typischer Verlauf der Ausgangsspannung des Lock-In Verstärkers U aufgetragen gegen die Mischkammertemperatur T , die mit dem Rutheniumoxid-Widerstandsthermometer gemessen wurde. Auf Grund des unterschiedlichen Windungssinns der beiden Teilspulen wechselt sich die Richtung der Spannungsänderung bei jedem Fixpunkt.

Proben befinden, detektiert wird. Beim Unterschreiten der kritischen Temperatur einer der Proben wird das Magnetfeld aufgrund des Meißner-Effekts aus der Probe verdrängt, wodurch sich die Gegeninduktivität der Spulen ändert.

Bei dem FPD, das im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurde, handelt es sich um ein kommerzielles Thermometer des Typs SRM 768, das vom *National Bureau of Standards* (NBS, heute NIST) hergestellt und vertrieben wurde [Sou79]. Eine schematische Abbildung des Thermometers ist in Abbildung 3.7 dargestellt. Das Fixpunkt-Thermometer besteht aus insgesamt vier zylindrische Spulen, wobei jeweils zwei Spulen ein konzentrisch angeordnetes Paar aus Primär- und Sekundärspule bilden. Beide Spulenpaare stecken in einer Ausbohrung des vergoldeten Halters, der aus sauerstofffreiem und getempertem Kupfer hergestellt wurde. Auf der Zylinderachse der Spulenpaare befinden sich drei beziehungsweise zwei der supraleitenden Proben. Beide Spulenpaare sind dabei mit gegenläufigem Windungssinn in Serie mit einander verbunden. In Kombination mit der Probenanordnung in den Teilspulen hat dies den Vorteil, dass sich das gemessene Signal beim Durchfahren der Temperatur mit abwechselndem Vorzeichen ändert, wie in Abbildung 3.8 zu erkennen ist.

Das Fixpunkt-Thermometer SRM 768 besitzt fünf supraleitende Proben im Temperaturbereich von 16 mK bis 210 mK. Eine genauere Spezifizierung der Proben findet sich in Tabelle 3.2. Zur thermischen Ankopplung der Supraleiter ist ein Bündel aus 300 vergoldeten Kupferdrähten mit je $80\ \mu\text{m}$ Durchmesser in die Ausbohrung im Kupferhalter geschweißt. Die Proben sind mit dem Lack GE7031 auf das Bündel geklebt und mit Baumwollfaden fixiert. Da die Sprungtemperaturen der Supraleiter eine sehr starke Magnetfeldabhängigkeit aufweisen, befindet sich das gesamte Fixpunkt-Thermometer zur magnetischen Abschirmung in einem Niobzylinder, der wiederum koaxial in einem einseitig verschlossenen Zylinder aus Cryoperm steckt. Das Fixpunkt-Thermometer ist an der Experimentierplattform die Mischkammer montiert.

| Material | T_C [mK] | W_C [mK] | ΔU [nV] | Probengeometrie | Reinheit |
|-------------------|------------|------------|-----------------|--|----------------|
| W | 15,56 | 0,7 | 40 | Zylindrischer Einkristall, $\varnothing = 0,13$ cm, $l = 0,64$ cm | 5N |
| Be | 22,60 | 0,2 | 450 | Unregelmäßiges Nugget, $0,64 \times 0,4 \times 0,4$ cm ³ | 5N |
| Ir | 100,7 | 0,8 | 800 | Viertelscheibe $\varnothing = 0,64$ cm, $d = 0,23$ cm | 80% Ir, 20% Ru |
| AuAl ₂ | 162,1 | 0,3 | 400 | Parallelepiped, $0,66 \times 0,22 \times 0,22$ cm ³ | 5N Au, 5N Al |
| AuIn ₂ | 207,9 | 0,4 | 700 | Parallelepiped, $0,66 \times 0,22 \times 0,22$ cm ³ | 5N Au, 5N In |

Tab. 3.2: Spezifizierung der verwendeten Materialien im Fixpunkt-Thermometer SRM 768 [Sou79]. Angegeben wird die Sprungtemperatur T_C , die typische Breite W_C des Überganges, die relative Spannungsänderung ΔU beim Phasenübergang der Probe, sowie die Probengeometrie und deren Reinheit.

Zur Auslese des FPD wird ein analoger Lock-In Verstärker² verwendet. Dabei gilt es zu beachten, dass die Anregung durch den Generator an der Primärspule nicht zu stark gewählt wird und die Empfindlichkeit der Sekundärseite entsprechend angepasst wird. Durch eine zu starke Anregung kann ansonsten das Magnetfeld der Primärspule den Phasenübergang vom supraleitenden in den normalleitenden Zustand bei einer höheren Temperatur hervorrufen, was zu einem systematischen Fehler in der Auslese des Thermometers führt. Als geeignete Einstellung für die Anregung hat sich eine Frequenz von 400 Hz mit einer Spannung von $U_{pp} = 70$ mV herausgestellt. Ein typischer Verlauf des Spannungssignals des Lock-In Verstärkers in Abhängigkeit der Mischkammertemperatur ist in Abbildung 3.8 dargestellt. Dabei ist der Vorzeichenwechsel der Spannungsänderung beim Erreichen der kritischen Temperatur eines Supraleiters gut zu erkennen. Offensichtlich ist auch die viel kleinere relative Spannungsänderung von Wolfram im Vergleich zu den restlichen Supraleitern. Dieser deutlich kleinere Signalhub macht die Bestimmung des Wolfram-Fixpunktes experimentell anspruchsvoll.

Obwohl ein supraleitendes Fixpunkt-Thermometer eine gute Reproduzierbarkeit der Messwerte aufweist und somit einen zuverlässigen Temperaturstandard gewährleistet, ist dessen praktische Verwendung zur Steuerung eines Kryostaten nur eingeschränkt möglich, da aufgrund der begrenzten Anzahl von Fixpunkten keine kontinuierliche Temperaturinformation zur Verfügung steht. Hierfür wird ein Widerstandsthermometer verwendet, das im nächsten Kapitel beschrieben wird.

²ITHACO INC., Typ: DYNATRAC 393

3.2.2 Rutheniumoxid-Widerstandsthermometer

Das Rutheniumoxidthermometer (RuO_2) gehört zur Klasse der Widerstandsthermometer und ist ein Sekundärthermometer. Dies bedeutet, dass das Thermometer einen temperaturabhängigen Widerstand aufweist, der zu tieferen Temperaturen hin stark ansteigt, und dass dieser zuerst gegen ein weiteres Thermometer kalibriert werden muss, um daraus die Temperatur bestimmen zu können. Idealerweise wird für die Kalibration ein Primärthermometer verwendet.

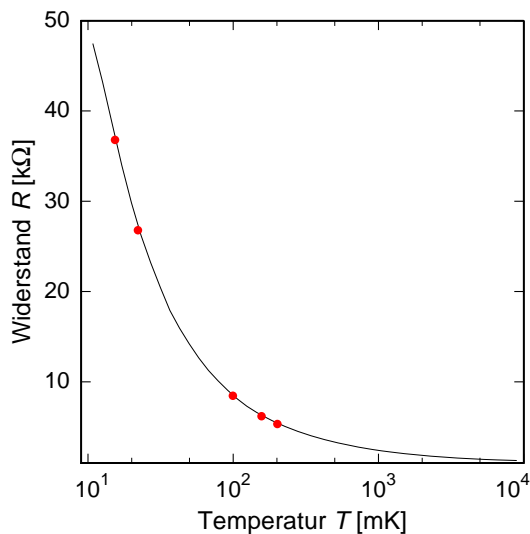


Abb. 3.9: Kalibrationskurve des verwendeten RuO_2 -Thermometers. Abgebildet ist der Widerstand in Abhängigkeit zu der logarithmisch aufgetragenen Mischkammertemperatur. Zusätzlich sind die supraleitenden Fixpunkte des zuvor vorgestellten SRM 768 als rote Punkte dargestellt.

Bei dem in dieser Arbeit verwendeten RuO_2 -Thermometer kam dafür das im vorherigen Abschnitt vorgestellte supraleitende Fixpunkt-Thermometer SRM 768 zum Einsatz. Darüber hinaus wurde das Thermometer zuvor in einem weiteren $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verdünnungskryostaten gegen ein zweites Fixpunkt-Thermometer vom Typ SRD1000 [Bos05, Sch05b] der Firma HDL³ kalibriert. Die Abbildung 3.9 zeigt die dabei erstellte Kalibrationskurve für den Temperaturbereich von 10 mK bis 10 K. Der Vergleich mit den zusätzlich eingetragenen Fixpunkten des SRM 768 zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit einer Abweichung von weniger als 4%. Die Kalibrationskurve zeigt für den Widerstand eine monoton zunehmende Abhängigkeit für kleiner werdende Temperaturen. Unterhalb von etwa 300 mK steigt der Verlauf stark an, wodurch sich die Sensitivität und Auflösung des Thermometers erhöht. Allerdings führt dies auch zur Limitierung des Temperaturbereiches, in dem das RuO_2 -Thermometer verwendet werden kann. Denn durch den zunehmenden Widerstandswert erhöht sich gleichzeitig auch der parasitäre Wärmeeintrag durch den Widerstand selbst. Um diesen Eintrag zu minimieren, muss unterhalb von etwa 30 mK die Anregungsspannung der Widerstandsmessbrücke⁴ auf wenige Mikrovolt reduziert werden. Um dennoch einen exakten Temperaturwert zu erhalten, wird eine Mittlung über ein entsprechend lan-

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

⁴LR-700 AC Gegeninduktivitätsmessbrücke, Linear Research Inc., San Diego, CA, USA.

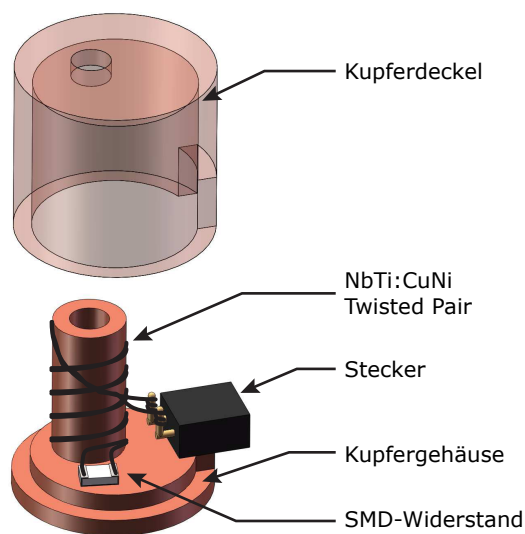


Abb. 3.10: Schematische Abbildung des verwendeten RuO_2 -Thermometers. Das zylinderförmige Gehäuse hat mit Deckel eine Höhe von 11 mm und einen Durchmesser von 10 mm und besteht aus getempertem Kupfer. Der RuO_2 -Widerstand hat eine Bauform nach SMD-Standard und ist mit dem resistiven Element kopfüber auf den Halter geklebt. Die Kontaktierung erfolgt über supraleitende NbTi-Drähte in einer CuNi-Matrix mit einem Durchmesser von $90 \mu\text{m}$.

ges Zeitintervall notwendig. Dadurch verliert das RuO-Thermometer allerdings stark an zeitlicher Auflösung. Im Temperaturbereich unterhalb von 10 mK kann der Wärmeeintrag nicht mehr vernachlässigt werden, so dass das RuO_2 -Thermometer für noch tiefere Temperaturen nicht verwendbar ist. Für diesen Temperaturbereich bis hin zu wenigen zehn Mikrokkelvin wird im Rahmen dieser Arbeit ein magnetisches Kernspinresonanzthermometer eingesetzt, das im folgenden Kapitel genauer beschrieben wird.

Das RuO_2 -Thermometer ist an der Experimentierplattform der Mischkammer montiert und befindet sich in einem Gehäuse aus getempertem und wasserstofffreiem Kupfer. Hierfür wurde das zweiteilige Kupfergehäuse in einem Vakuumofen für 72 Stunden bei 800°C ausgeheizt. Der RuO_2 -Widerstand ist ein sogenannter Dickschichtwiderstand⁵ und besteht aus einem nichtleitenden quaderförmigen Keramiksubstrat, auf dem eine leitfähige Schicht aufgedruckt ist, die das resistive Element bildet und RuO_2 enthält. Zur elektrischen Kontaktierung ist das Substrat mit zwei metallischen Endkappen versehen. Der Widerstand entspricht der SMD-Bauform⁶ und ist wie in Abbildung 3.10 dargestellt, kopfüber mit einer dünnen Schicht Epoxidharz STYCAST 2850FT⁷ auf den Gehäuseboden geklebt, um so einen guten thermischen Kontakt zwischen dem resistiven Element und dem Gehäuse zu gewährleisten. Zur elektronischen Auslese ist der Widerstand über ein supraleitendes Twisted Pair aus $90 \mu\text{m}$ dicken NbTi-Drähten in einer CuNi-Matrix kontaktiert. Das Twisted Pair ist anschlussseitig an einen Stecker gelötet und ist dann, um mögliche Wärmeeinträge über die Kabel abzufangen, um die zylindrische Verschraubungsdurchführung gewickelt und mit GE7031 fixiert.

Die Thermometrie mit RuO-Widerständen bietet eine gute Alternative zu den sonst üblichen Kohlewiderständen, da sie eine weitaus bessere Reproduzierbarkeit aufweisen. Dar-

⁵Vishay, Typ: RCWP-575.

⁶SMD, kurz für englisch: *surface-mounted device*, deutsch: *oberflächenmontiertes Bauelement*. SMD-Bauelemente besitzen keine Drahtanschlüsse, sondern werden über Anschlussflächen oberseitig auf eine Platine verlötet.

⁷STYCAST 2850FT, Hersteller: Emerson and Cuming, 26 Manning Road, Billerica MA, USA.

über hinaus zeigen einige Baureihen eine universelle Temperaturabhängigkeit, die in der Literatur detailliert diskutiert wird [Bos86, Li86, Sch90, Goo98].

3.2.3 Kernspinresonanzthermometer

Die magnetische Kernspinresonanz (englisch: nuclear magnetic resonance, kurz: NMR) ist bisher die einzige Methode zur Temperaturbestimmung bis hin zu wenigen Mikrokkelvin [Pob92] und wurde erstmals von R. E. Walstedt [Wal62] vorgeschlagen. Grundsätzlich unterscheidet man hierbei zwischen der kontinuierlichen und der gepulsten NMR-Methode, wobei sich letztere für die Thermometrie bei ultratiefen Temperaturen, $T < 1$ mK, als die geeignetere herausgestellt hat. Eine weiterführende Diskussion über Vor- und Nachteile beider Methoden findet sich in [Fuk81, Sli96, Ens05, Pob07].

Bei der gepulsten Methode werden zuerst die Kernspins einer metallischen Probe, deren Temperatur bestimmt werden soll, in einem statisches Magnetfeld ausgerichtet. Durch ein zweites, gepulstes Magnetfeld werden die Spins anschließend aus ihrer statischen Orientierung ausgelenkt. Hierdurch wird ein Magnetisierungssignal in der zum statischen Feld orthogonalen Ebene erzeugt, das zur Temperaturbestimmung herangezogen wird. Als Probenmaterial für die NMR-Thermometrie wird im Allgemeinen hochreines Platin verwendet, wobei nur das Isotop ^{195}Pt mit $I = 1/2$ einen von Null verschiedenen Kernspin besitzt.

Eine genauere Beschreibung der NMR-Thermometrie erfolgt im weiteren Verlauf dieses Abschnitts. Hierbei werden zunächst die Kernspins in einem statischen Magnetfeld und anschließend in einem Wechselfeld betrachtet.

Spin-Paramagnetismus der Atomkerne

Atomkerne besitzen aufgrund ihres Drehimpulses \mathbf{I} , auch Kernspin genannt, ein magnetisches Moment $\boldsymbol{\mu}_I = \gamma \mathbf{I}$, mit $\gamma = \mu_n g_n / \hbar$, wobei γ das gyromagnetische Verhältnis zwischen Drehimpuls und Spin beschreibt und in Einheiten des Kernmagnetons μ_n angegeben wird. Mit dem dimensionslosen Kern- g -Faktor g_n werden magnetische Eigenschaften von Kernen beschrieben, wobei dieser im Gegensatz zum Landé- g -Faktor der Elektronen nicht berechnet werden kann, sondern eine empirische Messgröße ist. Somit ist der Faktor g_n beziehungsweise γ eine charakteristische Größe für jedes Nuklid mit einem von Null verschiedenen Kernspin.

In einem externen statischen Magnetfeld B_0 erfolgt eine Ausrichtung des Kernspins. Im Rahmen der statistischen Physik kann die daraus resultierende Magnetisierung durch ein System mit dem Volumen V beschrieben werden, das N identische und unabhängige magnetische Momente $\mu = g_n \mu_n I$ bei der Temperatur T_n mit dem Spin I enthält und der Boltzmann-Verteilung folgt:

$$M_0 = \frac{N}{V} \mu B_I(x), \text{ mit } x = \mu B_0 / k_B T_n. \quad (3.9)$$

Über das Argument x der Brillouin-Funktion $B_I(x)$ geht das Verhältnis zwischen magnetischer zu thermischer Energie in die Beschreibung der Magnetisierung mit ein:

$$B_I(x) = \frac{2I+1}{2I} \coth\left(\frac{(2I+1)x}{2I}\right) - \frac{1}{2I} \coth\left(\frac{x}{2I}\right). \quad (3.10)$$

Dabei gilt es zu beachten, dass Gleichung 3.9 nur solange gültig ist, wie etwaige Ordnungsphänomene der Kernspins vernachlässigbar bleiben. Dies ist erfüllt für den Bereich kleiner Felder oder hoher Temperaturen. Man spricht daher auch vom sogenannten Hochtemperaturlimes mit $x \ll 1$. Betrachtet man nun die Reihenentwicklung der Brillouin-Funktion

$$B_I(x) = \frac{I+1}{3I} x \left(1 - \frac{2I^2 + I + 1}{30I^2} x^2 + \dots \right), \quad (3.11)$$

so erkennt man, dass im Gültigkeitsbereich des Hochtemperaturlimes nur der erste, lineare Term relevant ist. Selbst im Bereich weniger Mikrokkelvin beträgt die Abweichung von dieser Näherung weniger als 10^{-2} [Esk88]. Berücksichtigt man zusätzlich, dass ^{195}Pt einen Kernspin von $I = 1/2$ besitzt, ergibt sich nach Gleichung (3.9) für die Magnetisierung

$$M_0(T_n) = \frac{N g_n^2 \mu_n^2 B_0}{V 4k_B T_n} = \frac{\lambda_n B_0}{\mu_0 T_n}, \quad \text{mit } \lambda_n = \frac{N g_n^2 \mu_n^2 \mu_0}{V 4k_B}. \quad (3.12)$$

Die Größe λ_n bezeichnet darin die materialspezifische Curie-Konstante. Die thermische Zustandsgleichung (3.12) der Magnetisierung zeigt eine Curie-artige Temperaturabhängigkeit und bildet die Grundlage der NMR-Thermometrie.

Betrachtet man die Nettomagnetisierung im thermodynamischen Gleichgewicht für ^{195}Pt in einem Feld von $B_0 = 14,3 \text{ mT}$ und der Temperatur $T_n = 10 \text{ mK}$, so erkennt man, dass mit $x \approx 3 \cdot 10^{-4}$ die Bedingung des Hochtemperaturlimes zwar erfüllt ist, die Magnetisierung jedoch so klein ist, dass diese mit den herkömmlichen Methoden nicht mehr messbar ist. Erschwerend kommt hinzu, dass der Dia- oder Paramagnetismus der Elektronenhülle zu Werten führt, die um mindestens drei Größenordnungen größer sind als die des Kernsystems. Durch die resonante Anregung der Kernspins ist es dennoch möglich eine messbare Größe zu erhalten. Für ein genaueres Verständnis muss dazu die Dynamik von Kernspins in Magnetfeldern betrachtet werden.

Dynamik der Kernspins

Bei der gepulsten Kernresonanz wird die makroskopische Magnetisierung M_0 der Kerne durch ein hochfrequentes magnetisches Wechselfeld aus der Ausgangslage ausgelenkt. Das kurze, pulsartige Wechselfeld steht dabei orthogonal zum statischen Magnetfeld B_0 . Durch die Auslenkung der Magnetisierung um den Winkel θ von ihrer Ausgangslage parallel zur z -Achse beginnen die Kernspins um diese kohärent zu präzedieren (forced precession). Die Dynamik der Kernspins und die damit verbundene zeitliche Magnetisierungsänderung

wird mit den Bloch-Gleichungen beschrieben [Blo46]

$$\begin{aligned}\frac{dM_x}{dt} &= \gamma [\mathbf{M} \times \mathbf{B}]_x - \frac{M_x}{\tau_2}, \\ \frac{dM_y}{dt} &= \gamma [\mathbf{M} \times \mathbf{B}]_y - \frac{M_y}{\tau_2}, \\ \frac{dM_z}{dt} &= \gamma [\mathbf{M} \times \mathbf{B}]_z - \frac{M_z - M_0}{\tau_1}.\end{aligned}\tag{3.13}$$

Der erste Term der Bewegungsgleichungen beschreibt die Wechselwirkung der magnetischen Momente $\boldsymbol{\mu}$ und damit die Ausrichtung der makroskopischen Magnetisierung \mathbf{M} mit einem externen Magnetfeld \mathbf{B} . Der zweite Term beschreibt Relaxationseffekte durch Wechselwirkungen der Spins untereinander oder mit dem Gitter.

Die Wechselwirkung der Kernspins mit dem Gitter wird dabei durch die charakteristische Größe τ_1 beschrieben. Bei diesem Prozess geben die Spins die Energie, die sie durch die Auslenkung aus dem thermodynamischen Gleichgewicht aufgenommen haben, an das Gitter ab und gelangen so wieder in die ursprünglichen Gleichgewichtsmagnetisierung M_0 . Daher wird τ_1 auch *thermische* oder *longitudinale* Relaxationszeit genannt und kann in Metallen nach Gleichung (3.4) mithilfe der materialspezifischen Korringa-Konstante k beschrieben werden. Allerdings weist die Korringa-Konstante bei tiefen Temperaturen eine Temperaturabhängigkeit auf [Wal62, Esk88]. Folglich ist eine Temperaturbestimmung über die Messung von τ_1 nur begrenzt möglich.

Die zweite charakteristische Zeitkonstante τ_2 beschreibt die zeitliche Änderung der makroskopischen Magnetisierung in der xy -Ebene, die durch phasenzerstörende Prozesse verursacht wird. Diese können zum Beispiel durch Wechselwirkungen der Spins untereinander oder auch durch Inhomogenitäten des statischen Magnetfeldes B_0 hervorgerufen werden, indem sie zu einer effektiven Störung des Feldes am Ort der Kernspins führen. Die Zeitkonstante τ_2 wird daher *transversale* oder auch *Spin-Spin-Relaxationszeit* genannt.

In einem konstanten Magnetfeld $\mathbf{B}_0 = B_0 \mathbf{e}_z$ und unter Vernachlässigung der Relaxationseffekte in den Bloch-Gleichungen (3.13) reduzieren sich diese auf den Ausdruck

$$d\mathbf{M}/dt = \gamma [\mathbf{M} \times \mathbf{B}_0].\tag{3.14}$$

Das bedeutet, dass die Magnetisierungsänderung orthogonal auf der von \mathbf{M} und \mathbf{B}_0 aufgespannten Ebene steht. Wie in Abbildung 3.11 dargestellt beschreibt die Magnetisierung durch die resultierende Präzession um die z -Achse einen Kreiskegel mit der konstanten Winkelgeschwindigkeit

$$\boldsymbol{\Omega} = \gamma B_0 \mathbf{e}_z = \omega_0 \mathbf{e}_z,\tag{3.15}$$

wobei $\omega_0 = \gamma B_0$ die Larmorfrequenz des Systems beschreibt.

Durch das statische Feld \mathbf{B}_0 ist allerdings nur die Magnetisierung in \mathbf{e}_z -Richtung messbar. Der Grund dafür liegt darin, dass sich die einzelnen Spins isoliert und unabhängig von einander bewegen. Durch die fehlende Kohärenz löschen sich deren xy -Komponenten während der Präzession um die z -Achse gegenseitig aus. Um diese wichtige Kohärenz zu erzeugen

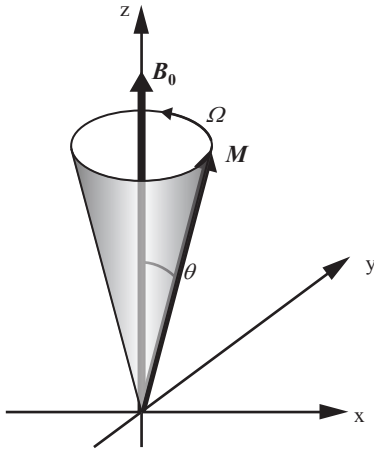


Abb. 3.11: Schematische Abbildung des Kreiskegels, der durch die Präzession der Magnetisierung \mathbf{M} um die Ausrichtung des Magnetfeldes \mathbf{B}_0 parallel zur z -Achse entsteht. Da das äußere Feld konstant ist, bleibt auch der eingeschlossene Winkel θ und die Winkelgeschwindigkeit Ω der Präzession zeitunabhängig.

wird orthogonal zu dem konstanten Feld \mathbf{B}_0 ein zusätzliches hochfrequentes Wechselfeld \mathbf{B}_1 angelegt, welches die Form hat

$$\mathbf{B}_1(t) = 2B_1 \cos(\omega_1 t) \mathbf{e}_x . \quad (3.16)$$

Dabei handelt es sich um eine linear polarisierte Welle, die sich auch als Superposition zweier entgegengesetzt zirkular polarisierter Felder gleicher Amplitude B_1 ausdrücken lässt:

$$\begin{aligned} \mathbf{B}_1(t) &= \mathbf{B}_R(t) + \mathbf{B}_L(t) , \text{ mit} \\ \mathbf{B}_R(t) &= B_1 [\cos(\omega_1 t) \mathbf{e}_x + \sin(\omega_1 t) \mathbf{e}_y] , \\ \mathbf{B}_L(t) &= B_1 [\cos(\omega_1 t) \mathbf{e}_x - \sin(\omega_1 t) \mathbf{e}_y] . \end{aligned} \quad (3.17)$$

Da das links drehende Feld \mathbf{B}_L entgegen der Präzession der Kernspins rotiert, kann sein Einfluss auf das Spinsystem für Frequenzen nahe der Resonanz $|\omega_1 - \omega_0| \ll \omega_0$ vernachlässigt werden [Sli96, Fuk81]. Folglich lässt sich das hochfrequente Magnetfeld durch ein rechts drehendes, zirkular polarisiertes Feld darstellen:

$$\mathbf{B}_1(t) = B_1 [\cos(\omega_1 t) \mathbf{e}_x + \sin(\omega_1 t) \mathbf{e}_y] . \quad (3.18)$$

Zusammen mit dem statischen Feld \mathbf{B}_0 ergibt sich nun ein neues Gesamtfeld

$$\mathbf{B} = \mathbf{B}_1(t) + \mathbf{B}_0 = B_1 [\cos(\omega_1 t) \mathbf{e}_x + \sin(\omega_1 t) \mathbf{e}_y] + B_0 \mathbf{e}_z \quad (3.19)$$

Unter Verwendung des neuen Feldes folgt für die Bloch-Gleichung (3.14)

$$d\mathbf{M}(t)/dt = \gamma [\mathbf{M} \times \mathbf{B}] = \mathbf{M} \times \gamma [\mathbf{B}_0 + \mathbf{B}_1(t)] . \quad (3.20)$$

Eine geeignete Methode obige Bewegungsgleichung zu lösen besteht darin, anstatt des ruhenden Laborsystems $(\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y, \mathbf{e}_z)$ ein rotierendes Bezugssystem $(\mathbf{e}_x^*, \mathbf{e}_y^*, \mathbf{e}_z^*)$ zu wählen, das sich mit der konstanten Winkelgeschwindigkeit Ω um die z -Achse des Laborsystems dreht. Durch diese Transformation kann die Zeitabhängigkeit des magnetischen Feldes

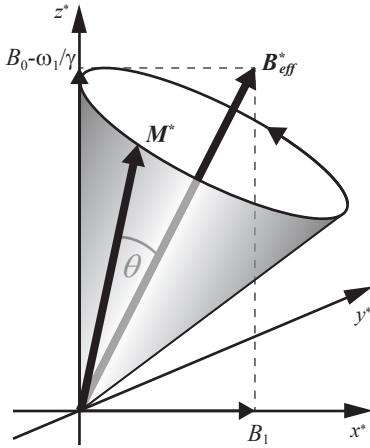


Abb. 3.12: Schematische Darstellung des raumfesten effektiven Magnetfeldes $\mathbf{B}_{\text{eff}}^*$ und der Präzession von \mathbf{M}^* im rotierenden Bezugssystem.

beseitigt werden. Im Allgemeinen wird eine solche Transformation für eine zeitabhängige Vektorgröße $\mathbf{F}(t)$ durch folgende Funktion beschrieben:

$$\delta \mathbf{F}^* / \delta t = d\mathbf{F} / dt + \mathbf{F} \times \boldsymbol{\Omega}. \quad (3.21)$$

Unter Anwendung dieser Funktion ergibt sich für Bloch-Gleichung (3.20)

$$\delta \mathbf{M}^* / \delta t = \mathbf{M} \times [\gamma \mathbf{B} + \boldsymbol{\Omega}] = \mathbf{M} \times \gamma [\mathbf{B}_0 + \mathbf{B}_1(t) + \boldsymbol{\Omega}] = \mathbf{M} \times \gamma \mathbf{B}_{\text{eff}}^*. \quad (3.22)$$

Im rotierenden Bezugssystem soll nun $\mathbf{B}_1(t)$ konstant auf der x^* -Achse liegen, so dass $\mathbf{B}_1^* = B_1 \mathbf{e}_x^*$ gilt. Um diese Bedingung zu erfüllen folgt für die Winkelgeschwindigkeit des rotierenden Bezugssystem $\boldsymbol{\Omega} = -\omega_1 \mathbf{e}_z^*$. Damit ergibt sich für das effektive Magnetfeld

$$\mathbf{B}_{\text{eff}}^* = B_1 \mathbf{e}_x^* + \left(B_0 - \frac{\omega_1}{\gamma} \right) \mathbf{e}_z^*. \quad (3.23)$$

Das bedeutet, dass das effektive Feld fest im Raum steht und bezüglich der z -Achse um einen konstanten Winkel verkippt ist, während die Magnetisierung \mathbf{M}^* um das effektive Magnetfeld $\mathbf{B}_{\text{eff}}^*$ präzediert, wie in Abbildung 3.12 dargestellt. Die Winkelgeschwindigkeit der Präzession berechnet sich wie zuvor zu $\omega = \gamma B_{\text{eff}}^*$.

Im Resonanzfall zwischen dem statischen und dem Wechselfeld, $\omega_0 = \omega_1$, reduziert sich das effektive Magnetfeld auf $\mathbf{B}_{\text{eff}}^* = B_1 \mathbf{e}_x^*$. Die Magnetisierung, die im rotierenden Bezugssystem zu Beginn parallel zu dem konstanten Feld $B_0 \mathbf{e}_z$ ausgerichtet war, klappt durch den resonanten Puls zuerst auf die \mathbf{e}_y^* -Achse und präzediert dann in der y^*z^* -Ebene. Für die Magnetisierungsänderung (3.22) folgt daraus

$$\begin{aligned} \delta M_x^* / \delta t &= \gamma [M_y B_z^* - M_z B_y^*] = 0, \\ \delta M_y^* / \delta t &= \gamma [M_z B_x^* - M_x B_z^*] = \gamma M_z B_1, \\ \delta M_z^* / \delta t &= \gamma [M_x B_y^* - M_y B_x^*] = -\gamma M_y B_1. \end{aligned} \quad (3.24)$$

Unter Berücksichtigung der Anfangsbedingungen bei $t = 0$ mit $M_x(0) = M_y(0) = 0$ und

$M_z(0) = M_0$ lautet die Lösung der obigen Gleichung

$$\begin{aligned} M_x^*(t) &= 0, \\ M_y^*(t) &= M_0 \sin(\gamma B_1 t), \\ M_z^*(t) &= M_0 \cos(\gamma B_1 t). \end{aligned} \quad (3.25)$$

Somit präzediert die Magnetisierung mit der Winkelgeschwindigkeit $\omega_1 = \gamma B_1$. Die Auslenkung der Magnetisierung von der e_z^* -Achse um den Winkel Θ wird durch die Dauer t_p des Pulses bestimmt

$$\Theta = \int_0^{t_p} \gamma B_1 dt = \gamma B_1 t_p. \quad (3.26)$$

Durch die Rücktransformation aus dem rotierenden in das ruhende Bezugssystem oszilliert die Magnetisierung aus Gleichung (3.25) zusätzlich mit der Winkelgeschwindigkeit Ω des rotierenden Koordinatensystem. Im Resonanzfall $\omega_1 = \omega_0$ und unter der Annahme, dass für $t < t_p$ Relaxationseffekte vernachlässigbar sind, ergeben sich für die Bloch-Gleichungen (3.13)

$$\begin{aligned} M_x(t) &= M_0 \sin(\Theta) \sin(\omega_0 t) e^{-t/\tau_2}, \\ M_y(t) &= M_0 \sin(\Theta) \cos(\omega_0 t) e^{-t/\tau_2}, \\ M_z(t) &= M_0 \cos(\Theta) (1 - e^{-t/\tau_1}). \end{aligned} \quad (3.27)$$

Die obigen Gleichungen beschreiben die Abnahme der Magnetisierung in der xy -Ebene mit der charakteristischen transversalen Relaxationszeit τ_2 . Dieser Zerfall wird auch *free induction decay* (FID) genannt. Im Gegensatz dazu zeigt die Magnetisierung entlang der z -Achse eine Zunahme, die wiederum durch die longitudinale Relaxationszeit τ_1 definiert wird.

Die zeitliche Änderung der Probenmagnetisierung in der xy -Ebene induziert während des FIDs ein Spannungssignal in eine in x -Richtung ausgerichtete Detektionsspule [Hec03]

$$U(T, t) \propto M_0(T) \sin(\Theta) \sin(\omega_0 t) e^{-t/\tau_2}. \quad (3.28)$$

Die NMR-Thermometrie basiert auf der Temperaturabhängigkeit des Spannungssignals $U(T, t)$, dessen Maximalwert nach Gleichung (3.12) durch die Anfangsmagnetisierung M_0 zum Zeitpunkt $t < t_p$ bestimmt wird. In der Praxis wird dabei aber nicht die Amplitude des Spannungssignals gemessen, sondern das zeitliche Integral über ein festes Zeitintervall des FIDs ermittelt.

Platin Kernspinresonanzthermometer

Das Pt-NMR-Thermometer, das im Rahmen dieser Arbeit verwendet wird, ist schematisch in Abbildung 3.13 dargestellt und wurde in Bayreuth konstruiert und zuvor erfolgreich betrieben [Buc78, Mue80, Glo91]. Die Platinprobe besteht dabei aus etwa 3000 Platindrähten mit 25 μm Durchmesser, die zur elektrischen Isolation mit einer dünnen Schicht aus SiO_2

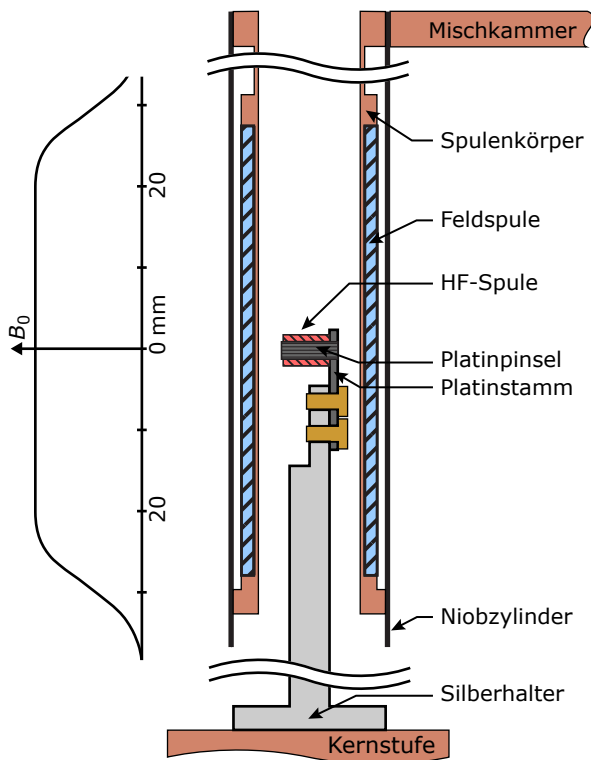


Abb. 3.13: Schematische Abbildung des verwendeten Pt-NMR-Thermometers. In der linken Hälfte der Abbildung ist die Feldverteilung entlang der z -Achse des statischen Magnetfeldes dargestellt.

bedampft wurden. Das Pinsel-artige Bündel aus Platindrähten wurde anschließend an einem Ende mit einem Platinstamm verschweißt, der wiederum mit zwei Schrauben an einen Halter aus Silber befestigt wurde. Dieser Halter wurde dann auf die Experimentierplattform der Kernstufe montiert, deren Temperatur gemessen werden soll. Der Halter und der daran befestigt Platinpinsel befinden sich einer supraleitenden Feldspule, die das statische Magnetfeld B_0 erzeugt. Um ein konstantes Feld zu gewährleisten, wird der dafür notwendige Feldstrom in die supraleitende Spule eingefroren. Der Platinpinsel und die supraleitende Feldspule befinden sich innerhalb eines Niob-Rohrs, um mögliche magnetische Störfelder abzuschirmen und um ein homogenes Feld zu gewährleisten. Die Feldspule und das Niob-Rohr sind nur mit der Experimentierplattform der Mischkammer verbunden und haben keinen thermischen Kontakt zum Silberhalter, dem Platinpinsel oder zur Kernstufe. Zur Erzeugung und Detektion des hochfrequenten magnetischen Wechselfeldes B_1 wird in diesem Aufbau die selbe Spule verwendet. Diese HF-Spule besteht aus etwa 1000 Windungen aus $25\ \mu\text{m}$ dickem Kupferdraht auf einem Spulenkörper aus $6\ \mu\text{m}$ dickem Mylar, der direkt über den Platinpinsel geschoben wurde. Mit einer geringen Menge GE7031 wurde der Kupferdraht und die HF-Spule anschließend am Platinstamm fixiert.

Für das magnetische Wechselfeld B_1 wird eine möglichst kleine Frequenz von $\omega_1 = 125\ \text{kHz}$ gewählt, um sowohl parasitäre Wärmeeinträge durch Wirbelströme zu reduzieren, als auch die Eindringtiefe in die Platinprobe zu erhöhen, die durch den Skin-Effekt limitiert wird. Durch eine höhere Eindringtiefe können mehr Kernspins angeregt werden, was zu einem größeren Messsignal führt. Um die Resonanzbedingung gemäß Gleichung (3.15) zu erfüllen, wird in die supraleitende Feldspule ein Dauerstrom von $I_M = 1,46\ \text{A}$ eingefroren,

wodurch ein Magnetfeld mit $B_0 = 14,24 \text{ mT}$ erzeugt wird. Zur Auslenkung der Magnetisierung wurde eine Pulslänge von $t_p = 24 \mu\text{s}$ gewählt, was einem Winkel von etwa 30° entspricht. Die gemessene transversale Relaxationszeit ist mit $\tau_2^* \approx 900 \mu\text{s}$ etwas kleiner als die Spin-Spin-Relaxationszeit von ^{195}Pt mit $\tau_2 = 1 \text{ ms}$. Diese Abweichung kann auf leichte Inhomogenitäten des statischen Magnetfelds zurückgeführt werden, die zu einer schnelleren Zerstörung der Phasenkohärenz führen.

Zur Ansteuerung und Auslese des Platin NMR-Thermometers wurde das gepulste NMR-System PLM-4 ⁸ verwendet und im Curie-Modus betrieben [Buc78, Esk88, Pob92, Hec03, Str09]. Hierbei wurden die systeminternen Vorverstärkerwerte der Hardware modifiziert, da das Spannungssignal unterhalb von $100 \mu\text{K}$ den Messbereich überschritten hatte. Das Magnetisierungssignal wurde mithilfe eines an das PLM-4 angeschlossenen Computers ausgelesen und gespeichert. Die Iterationszeiten zwischen den einzelnen Messpulsen betragen dabei je nach Temperatur zwischen zwei Minuten im Millikelvinbereich und bis zu zwei Stunden unterhalb von $100 \mu\text{K}$. Dabei musste vor jedem Puls sichergestellt sein, dass die Kernspins wieder vollkommen relaxiert waren.

Die Kalibration des Pt-NMR Thermometers erfolgte im Temperaturbereich oberhalb von 11 mK gegen das im vorherigen Abschnitt 3.2.2 vorgestellte RuO_2 -Thermometer. Dabei zeigte das gemessene Magnetisierungssignal gemäß Gleichung (3.12) einen Curie-artigen Temperaturverlauf mit $M(T) \propto 1/T$. Durch Bestimmung einer einfachen Proportionalitätskonstante lässt sich das Signal in die Temperatur umrechnen. Die Konstante entspricht dabei nicht der wahren Curie-Konstante von Platin mit $\lambda_n = 19 \text{ nK}$ [Hec03], sondern hängt von der Konfiguration der Messelektronik ab. Für ein gewähltes Setup hat die berechnete Konstante einen festen Wert, woraus sich die Temperatur des Pt-NMR Thermometers bis hin zu der tiefsten Temperatur von $42 \mu\text{K}$ bestimmen lässt, die Rahmen dieser Arbeit erzielt wurden.

⁸PLM-4, RV-Elektroniikka, Vantaa, Finland.

4. Rauschthermometrie

Das thermische Strom- oder Spannungsrauschen eines elektrischen Widerstandes und anderer elektronischer Bauteile steht seit den Pionierarbeiten von Johnson [Joh27] und Nyquist [Nyq28] im Fokus von vielfältigen und interessanten experimentellen und theoretischen Arbeiten. Hierbei konzentrierte sich die Forschung lange auf zwei Aspekte. Zum einen wollte man ein besseres Verständnis des thermischen Rauschens selbst erlangen und zum anderen wurde untersucht, wie der störende Einfluss dieses Rauschens in elektrischen Bauteilen und bei Messungen minimiert werden konnte.

Das thermische Rauschen wurde somit in den allermeisten Fällen nur als unvermeidbare Störung betrachtet, ungeachtet den Informationen, die hierin verborgen liegen. Dies ist bemerkenswert, da es Johnson selbst war, der schon aus dem thermischen Rauschen die Boltzmann-Konstante k_B bestimmen konnte [Joh28]. Dennoch dauerte es noch etwa 20 Jahre bis die Idee formuliert wurde aus dem thermischen Rauschen die absolute Temperatur zu bestimmen [Law46] und weitere drei Jahre bis das erste Rauschthermometer experimentell realisiert war [Gar49]. Allerdings stieß man hierbei schnell an experimentelle Grenzen, da das damals betrachtete Spannungsrauschen zu tiefen Temperaturen, das heißt unterhalb weniger Kelvin, sehr klein wird ($\approx 10^{-7}$ V) und es hierfür einen beachtlichen apparativen Aufwand bedurfte [ETP59]. Hierbei liegt das Hauptproblem darin, dass das gemessene Rauschsignal nicht nur aus dem gewollten Beitrag des als Temperatursensor verwendeten Widerstandes besteht, sondern eine Superposition aus weiteren Rauschbeiträgen ist, die sich unweigerlich ergibt, sobald man den Sensor mit elektrischen Leitern kontaktiert und mit weiterer Elektronik ausliest. Somit bestimmt letztendlich das Eigenrauschen der Messapparatur die untere Auflösungsgrenze eines Rauschthermometers. Um diese Grenze zu tieferen Temperaturen zu verschieben ist es notwendig einen möglichst rauscharmen Verstärker zu entwickeln und zu verwenden. Im Rahmen dieser Arbeit wird dieser Ansatz mit einer weiteren Methode kombiniert, die es ermöglicht die ungewollten Rauschbeiträge der Apparatur weiter zu reduzieren. Diese Methode basiert auf der Kreuzkorrelation von kleinen Signalen [Bro65], wodurch sich die Auflösung im Idealfall um bis zu zwei bis drei Größenordnungen verbessern lässt und erstmals von F. J. Shore für die Verwendung in Rauschthermometern vorgeschlagen wurde [Sho66, Sto69, Kra72, Kle79]. Mithilfe der Kreuzkorrelation können somit Rauschspannungen gemessen werden, die weit unterhalb des Eigenrauschens der Verstärker liegen.

In diesem Kapitel wird das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Rauschthermometer vorgestellt und charakterisiert, mit dem es zum ersten mal möglich war Temperaturen bis etwa $45 \mu\text{K}$ zu messen. Hierbei werden im ersten Unterkapitel die physikalischen Grundlagen des thermischen Rauschens vorgestellt. Danach folgt eine kurze Übersicht über die

bisher gängige Technik der Rauschthermometrie basierend auf der Messung des Strom- oder Spannungsrauschens eines elektrischen Widerstandes. Im Anschluss daran wird die Methode und der Aufbau des induktiv ausgelesenen Rauschthermometer ausführlich vorgestellt und die in dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse präsentiert und diskutiert.

4.1 Physikalische Grundlagen

4.1.1 Thermisches Johnson-Rauschen

Die erste experimentelle Untersuchung von Ladungsfluktuationen in elektrischen Leitern wurde 1928 von J. B. Johnson veröffentlicht [Joh28]. Hierin erkannte er, dass die assoziierten Spannungsfluktuationen proportional mit dem Widerstandswert und der absoluten Temperatur des Leiters skalierte, jedoch unabhängig von dessen Material war. Die theoretische Beschreibung zu Johnsons Beobachtung lieferte noch im selben Jahr H. Nyquist basierend auf einem Gedankenexperiment [Nyq28]. In diesem bilden zwei durch ideale elektrische Leiter kurzgeschlossene Widerstände ein passives elektrisches Netzwerk. Die Widerstände haben dabei die gleiche Impedanz und Temperatur. Durch Spannungsfluktuationen in einem der Widerstände wird nun ein Strom generiert, der seinerseits zu einer Dissipation im zweiten Widerstand führt. Das gleiche gilt natürlich auch für den umgekehrten Fall. Folglich kommt es zwischen beiden Widerständen zu einem Energietransport. Dieser Energietransport lässt sich durch die Superposition einzelner Schwingungsmoden im elektrischen Netzwerk beschreiben, wobei jeder Mode die Energie $E(f) = hf / [\exp(hf/k_B T) - 1]$ zugeordnet ist. Hierauf basierend berechnet sich die spektrale Leistungsdichte der Spannungsfluktuationen S_U über der Impedanz $Z(f)$ zu

$$S_U(f) = \frac{d\langle U^2 \rangle}{df} = 4hf \operatorname{Re}\{Z(f)\} \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp(hf/k_B T) - 1} \right]. \quad (4.1)$$

Die Größe h ist hierbei das Plancksche Wirkungsquantum, f die Frequenz, k_B die Boltzmann-Konstante und $\operatorname{Re}\{Z(f)\}$ der Realteil der komplexwertigen Impedanz $Z(f)$.

Für den Grenzfall hoher Temperaturen und kleiner Frequenzen ($hf/k_B T \gg 1$) lässt sich Gleichung (4.1) in sehr guter Näherung durch das erste Glied der Taylor-Entwicklung beschreiben. Dies ist die klassische und allgemein bekannte Formulierung der Nyquist-Formel:

$$\langle U^2 \rangle = 4k_B T R \Delta f. \quad (4.2)$$

Dabei beschreibt Δf die Bandbreite, in der das Spannungsrauschen gemessen wird, und R den ohmschen Widerstand, als Realteil der Impedanz. Im Falle des hier angenommenen idealisierten Widerstandes R zeigt das thermische Spannungsrauschen keine Frequenzabhängigkeit sondern eine konstante spektrale Leistungsdichte. Man spricht hierbei in Analogie zum optischen Frequenzbereich auch vom *weißen Rauschen*, bei dem alle Frequenzen

in gleicher Intensität vertreten sind. Der Ausdruck (4.2) wurde dabei unabhängig voneinander sowohl von Nyquist als auch von Johnson hergeleitet. Man spricht daher auch vom thermischen Johnson- oder Nyquist-Rauschen. Hierbei ist bemerkenswert, dass Nyquist zur Herleitung seiner Formel keinerlei Annahmen zur physikalischen Beschaffenheit der Widerstände und der elektrischen Leiter vorausgesetzt hat. Somit ist die spektrale Leistungsdichte der Spannungsfluktuation nur von der Temperatur, dem Widerstandswert und der ausgewählten Bandbreite abhängig.

Abschließend sei noch drauf hingewiesen, dass die Näherung, die zu Gleichung (4.2) geführt hat, auch für den Messbereich gültig ist, den wir im Rahmen dieser Arbeit betrachten. So beträgt die Abweichung im Temperaturbereich bis $10 \mu\text{K}$ und für Frequenzen bis 100 kHz lediglich 0,1 Prozent.

4.1.2 Fluktuations-Dissipations-Theorem

Ein verallgemeinerter Ansatz zur Beschreibung von Fluktuation in einem thermodynamischen Gleichgewichtssystem wurde 1951 von H. B. Callen formuliert [Ca51], das als Fluktuations-Dissipations-Theorem bekannt ist. Das Bemerkenswerte dieses Theorems ist, dass es die Gleichgewichtsgrößen mit charakteristischen Parametern irreversibler Prozesse in Verbindung setzt, wie zum Beispiel der Dissipation von Energie. Diese Relation lässt sich formal als Wechselwirkung zwischen zwei virtuellen Untersystemen des Gleichgewichtssystems beschreiben. Das eine Untersystem dient dabei als Quelle, die eine generalisierte periodische Kraft der Form $V = V_0 \sin(2\pi ft)$ zur Verfügung stellt. Das zweite Untersystem ist das dissipative System, welches eine hohe Dichte an energetischen Freiheitsgraden besitzt, wodurch es die von der Quelle gelieferte Energie absorbieren kann. Für kleine periodische Störungen V sei \dot{Q} die assoziierte Antwort des dissipativen Systems. Das Verhältnis beider Größen lässt sich durch eine komplexwertige, generalisierte Impedanz $Z(f)$ definieren:

$$V = Z(f)\dot{Q}. \quad (4.3)$$

Diese Relation gilt nur für lineare, dissipative Systeme. Das bedeutet, dass die absorbierte Leistung quadratisch mit der angelegten Störung skaliert. Unter Verwendung eines störungstheoretischen Ansatzes lässt sich dies zeigen und man erhält für die mittlere Leistung

$$\langle P \rangle = \frac{1}{2} V_0^2 \frac{\text{Re} \{Z(f)\}}{|Z(f)|^2}. \quad (4.4)$$

Betrachtet man nun ein System im thermodynamischen Gleichgewicht, das keiner externen Störung ausgesetzt ist, so existieren dennoch spontane Fluktuationen \dot{Q} . Unter der Annahme, dass diese Fluktuationen \dot{Q} die Antwort des Systems auf eine Anregung darstellen, lassen sich diese mit einer spontan fluktuierenden, internen Kraft V in Verbindung bringen [Kub66]. Mittels quantenmechanischer Störungstheorie erster Ordnung berechnet

sich diese zu

$$\langle V^2 \rangle = 4 \int_0^\infty \operatorname{Re} \{ Z(f) \} E(f, T) df. \quad (4.5)$$

Die Energie entspricht dabei dem Erwartungswert eines thermisch angeregten harmonischen Oszillators mit

$$E(f, T) = hf \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp(hf/k_B T) - 1} \right] \quad (4.6)$$

und ergibt für $T = 0$ die Nullpunktsfluktuation des Systems. Obwohl Gleichung (4.5) nur mit störungstheoretischen Methoden erster Ordnung hergeleitet wurde, gilt dieser Ausdruck exakt für alle linearen Systeme [Web56].

Durch Einsetzen von Gleichung (4.6) in (4.5) erhält man die Nyquist-Formel (4.1) in ihrer allgemeinen Form. Im Limes hoher Temperaturen ($k_B T \gg hf$) folgt für die Energie $E(f, T) \cong k_B T$. Daraus ergibt sich für den Ausdruck (4.5) der generalisierten Kraft:

$$\langle V^2 \rangle = 4k_B T \int_0^\infty \operatorname{Re} \{ Z(\omega) \} df. \quad (4.7)$$

Ersetzt man die generalisierte Kraft V in dieser Darstellung durch die elektrische Spannung U ist die Analogie zur bekannten Nyquist-Formel (4.2) offensichtlich.

Das Fluktuations-Dissipations-Theorem lässt sich aber nicht nur auf Spannungsfluktuation übertragen, sondern auf jedes lineare dissipative System, wie zum Beispiel die brownische Bewegung, Druckfluktuationen in Gasen und Ladungsfluktuationen im Vakuum [Cal51].

4.2 Entwicklung und Probleme der Rauschthermometrie

Von den frühen Anfängen der Rauschthermometrie, die auf dem Spannungsrauschen von elektrischen Widerständen basiert, bis hin zur induktiven Methode [Var93, Sep93], die im folgenden Abschnitt genauer betrachtet wird, hat sich die Rauschthermometrie hauptsächlich auf den Temperaturbereich oberhalb von 300 K konzentriert. Dies liegt an der zu Beginn erwähnten Tatsache, dass es lange Zeit lang nur wenige Verstärker gab, die ein so geringes Eigenrauschen aufweisen, um damit auch bei Temperaturen im Bereich unterhalb von 1 K zu messen. Erst durch die Entwicklung der rf-SQUIDs standen geeignete Verstärker zur Verfügung, mit denen man in der Lage war, den Millikelvinbereich zu erschließen [JB94, RJS94]. Ein großer Nachteil dieser Methode lag jedoch in der beachtlichen Messzeit von fast einer Stunde, um eine Genauigkeit von wenigen Prozent zu erlangen. Für eine weiterführende Übersicht über die Entwicklung der Rauschthermometrie bis zu diesem Zeitpunkt sei an dieser Stelle auf [Whi96] verwiesen.

Durch die Verwendung eines weitaus rauschärmeren dc-SQUIDs gelang C. P. Lusher [Lus01, Cas03] diese lange Messzeit auf wenige zehn Sekunden zu reduzieren, um eine

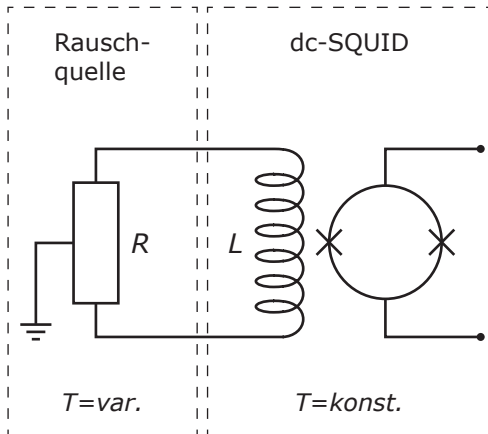


Abb. 4.1: Schematische Darstellung des Rauschthermometers. Das dc-SQUID befindet sich bei einer konstanten Temperatur und verstärkt das thermische Stromrauschen des Widerstandes R , das über die Einkoppelpule mit der Induktivität L an das dc-SQUID übertragen wird. Der räumlich vom dc-SQUID getrennte Widerstand befindet sich bei einer variablen Temperatur und ist über supraleitende Drähte mit der Einkoppelpule des dc-SQUIDs verbunden.

Genauigkeit von etwa 1 % zu erreichen. Der dabei verwendete Aufbau wird im Folgenden anhand der schematischen Darstellung in Abbildung 4.1 in knapper Form erläutert. Das verwendete dc-SQUID misst hierbei das Stromrauschen eines elektrischen Widerstandes, der als thermische Rauschquelle dient. Der Widerstand besteht aus einer $25\ \mu\text{m}$ dicken Kupferfolie mit einer Reinheit von 99,9 % und ist über supraleitende Niob-Drähte mit der Einkoppelpule des dc-SQUIDs verbunden. Hierdurch wird ein geschlossener Stromkreis gebildet, was zu Folge hat, dass das Stromrauschen des Widerstandes durch die Einkoppelpule des SQUIDs fließt und als Flussrauschen im SQUID detektiert werden kann. Mit der im späteren Abschnitt 4.3.4 vorgestellten Ausleselektronik kann dieses Flussrauschen in ein Spannungssignal umgewandelt und weiterverarbeitet werden.

Das Stromrauschen eines kurzgeschlossenen Widerstand berechnet sich nach (4.2) zu

$$S_1 = \frac{4k_B T}{R}. \quad (4.8)$$

Durch den Widerstand R und der Induktivität L der Einkoppelpule ergibt sich für den Frequenzgang der spektralen Leistungsdichte eine tiefpassartige Charakteristik

$$S_1 = \frac{4k_B T}{R} \frac{1}{1 + (f/f_c)^2} \quad (4.9)$$

mit der Abschneidefrequenz $f_c = R/(2\pi L)$. Da dc-SQUIDs ein sehr geringes magnetisches Flussrauschen besitzen, kann ein relativ großer Widerstand verwendet werden (hier $\approx 1\ \text{m}\Omega$), was zu einer größeren Abschneidefrequenz und somit zu einer kürzeren Mittelungszeit führt.

Bei der Entwicklung eines Rauschthermometers für ultratiefe Temperaturen, $T < 1\ \text{mK}$, ergibt sich ein weiteres Problem. Dort können schon sehr kleine parasitäre Wärmeeinträge in die Rauschquelle dazu führen, dass die Temperatur der Elektronen T_{el} signifikant höher ist als die der Phononen T_{ph} . Bei diesem sogenannten *hot-electron effect* können angeregte, heiße Elektronen aufgrund der sehr schwachen Elektron-Phonon-Kopplung ihre Energie

nur sehr langsam an die Phononen abgeben. Bei sehr tiefen Temperaturen gilt für den Wärmefluss \dot{Q} zwischen den Elektronen und Phononen [Wel94]

$$\dot{Q} = \Sigma \Omega (T_{\text{el}}^5 - T_{\text{ph}}^5) . \quad (4.10)$$

Hierbei steht die Größe Ω für das Sensorvolumen und Σ für einen experimentell bestimmten Materialparameter [And72a, Rou85]. Dieser Effekt hat dazu geführt, dass in einer ersten Variante dieses Thermometers, bei der die Rauschquelle nur phononisch mit dem Wärmebad gekoppelt war, die Temperatur des Widerstandes und somit die der Rauschquelle signifikant höher war als die der zu messenden Experimentierplattform T_0 . In einer zweiten Variante wurde der Widerstand an seiner Mitte elektronisch mit der Masse der Experimentierplattform verbunden, wie in Abbildung 4.1 angedeutet ist. Durch die elektronische Kopplung erhöht sich der Wärmefluss zum Bad und kann durch

$$\dot{Q} = \frac{L_0}{R} (T_{\text{el}}^2 - T_0^2) \quad (4.11)$$

beschrieben werden, wobei die Größe L_0 für die Lorenz-Zahl steht. Hiermit war es möglich bis $T \approx 300\mu\text{K}$ die Temperatur zu bestimmen. Daraus wird ersichtlich, dass der untere Messbereich eines Rauschthermometers nicht nur durch das Eigenrauschen des Verstärkers limitiert wird, sondern vor allem bei sehr tiefen Temperaturen aufgrund des endlichen parasitären Wärmeeintrags auch durch den Widerstand der Rauschquelle.

4.3 Induktiv ausgelesenes Rauschthermometer

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Rauschthermometer für den Bereich ultratiefer Temperaturen entwickelt, das darauf hin optimiert ist alle zuvor angesprochenen Probleme zu vermeiden oder zu minimieren. Dabei besteht der Unterschied zu den bisher entwickelten Thermometern zum einen in der induktiven Detektion des Rauschsignals und zum anderen in der Verwendung von zwei dc-SQUIDs, die das aufgenommene Rauschen parallel verstärken [Net05, Rot13]. Durch die anschließende Kreuzkorrelation der beiden Ausgangssignale wird das Verstärkerrauschen unterdrückt, wodurch sich die Auflösung um mehr als eine Größenordnungen verbessert. Die induktive Auslese bietet mehrere Vorteile. So gibt es keinen direkten elektrischen Kontakt zwischen der Rauschquelle und den Zuleitungen, wodurch der parasitäre Wärmeeintrag stark reduziert wird. Zusätzlich ermöglicht die induktive Auslesung die Verwendung eines kompakten Sensors aus Vollmaterial als Rauschquelle.

In diesem Abschnitt erfolgt eine genaue Betrachtung des induktiv ausgelesenen Rauschthermometers. Dabei konzentrieren wir uns zuerst auf die theoretischen Grundlagen zur Beschreibung des induktiv detektierten Rauschspektrums. Danach wird der experimentelle Aufbau sowie die Signalauslesung und -verarbeitung vorgestellt. Anschließend erfolgt die Charakterisierung des Rauschthermometers.

4.3.1 Theoretische Beschreibung des Rauschspektrums

In einem elektrischen Leiter verursacht die ungerichtete thermische Bewegung der Elektronen nicht nur ein Strom- oder Spannungsrauschen, sondern äußert sich auch als magnetisches Flussrauschen. Dieses magnetische Johnsons-Rauschen wird in dem hier vorgestellten Aufbau durch Detektionsspulen aufgenommen.

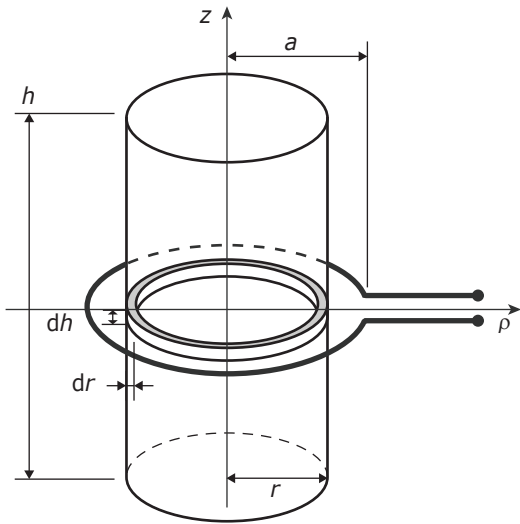


Abb. 4.2: Schematische Darstellung der koaxialen Anordnung des zylindrischen Sensors mit der Höhe h und dem Radius r und der Detektionsspule mit dem Radius a . Im Rahmen der theoretischen Beschreibung wird der Zylinder aus Ringen mit der Höhe dh und der Breite dr zusammengesetzt.

Zur Beschreibung der dabei in den Spulen detektierten spektralen Leistungsdichte des Flussrauschens betrachten wir eine zylinderförmige Rauschquelle, um die koaxial eine Detektionsspule gewickelt ist. Dieser axialsymmetrische Aufbau ist in Abbildung 4.2 skizziert. Hierbei handelt es sich um einen metallischen Zylinder der Höhe h , dem Radius r und der elektrischen Leitfähigkeit σ . Die Detektionsspule besteht in dieser vereinfachten Darstellung zunächst aus nur einer ringförmigen Schleife mit Radius a und liegt in der xy -Ebene ($z = 0$). Aufgrund der Axialsymmetrie des Aufbaus tragen nur die Tangentialkomponenten des Stromes zu einem magnetischen Fluss durch die Spule bei. Für die weitere Betrachtung des Problems kann daher der Zylinder aufgeteilt in Ringe der Höhe dh , dem Radius r und der Breite dr betrachtet werden. Die Problemstellung vereinfacht sich damit auf zwei Leiterschleifen, die über die Gegeninduktivität M mit einander gekoppelt sind. Dabei generiert das mittlere Stromrauschen dS_1 im ringförmigen Volumenelement ein magnetisches Flussrauschen in der Sensorschleife

$$dS_{\Phi} = M^2 dS_1. \quad (4.12)$$

Für den elektrischen Widerstand dR im Volumenelement der Rauschquelle gilt hierbei

$$dR = \frac{l}{\sigma dA} = \frac{2\pi r}{\sigma dr dh}, \quad (4.13)$$

somit folgt nach (4.8) für die spektrale Leistungsdichte des Stromrauschens in der ringförmigen Rauschquelle

$$dS_1 = 4k_B T \sigma \frac{dr dh}{2\pi r}. \quad (4.14)$$

Für die in Gleichung (4.12) eingeführte Gegeninduktivität zwischen zwei Leiterschleifen im Abstand d und mit den Radien a und r gilt (siehe zum Beispiel [Jac06])

$$M = \frac{2\mu_0\sqrt{ar}}{k} \left[\left(1 - \frac{k^2}{2}\right) K(k) - E(k) \right]. \quad (4.15)$$

Hierin sind die Funktionen $K(k)$ und $E(k)$ vollständige elliptische Integrale erster und zweiter Art in ihrer Legendre-Darstellung

$$K(k) = \int_0^{\pi/2} [1 - k^2 \sin^2 \alpha]^{-1/2} d\alpha, \quad (4.16)$$

$$E(k) = \int_0^{\pi/2} [1 - k^2 \sin^2 \alpha]^{1/2} d\alpha.$$

mit dem Argument

$$k^2 = \frac{4ar}{d^2 + (a+r)^2}. \quad (4.17)$$

Somit folgt unter Verwendung von Gleichung (4.14) und (4.15) für die spektrale Leistungsdichte des gesamten magnetischen Flussrauschens (4.12) in der Detektionsspule das durch den Zylinder erzeugt wird

$$S_\Phi = \frac{4k_B T \sigma}{2\pi} \mu_0^2 a \int_0^h dz \int_0^r \left(\frac{2}{k}\right)^2 \left[\left(1 - \frac{k^2}{2}\right) K(k) - E(k) \right]^2 d\rho. \quad (4.18)$$

Zur weiteren Betrachtung des Problems führen wir an dieser Stelle die auf den Radius a der Detektionsspule reduzierten Längenskalen mit $\hat{r} = r/a$, $\hat{h} = h/r$ und $\hat{a} = 1$ ein. Hierdurch lässt sich das Flussrauschen (4.18) in der Spule wie folgt ausdrücken:

$$S_\Phi = \frac{4k_B T \sigma}{2\pi} \mu_0^2 a^3 \int_0^{\hat{h}} d\hat{z} \int_0^{\hat{r}} \left(\frac{2}{k}\right)^2 \left[\left(1 - \frac{k^2}{2}\right) K(k) - E(k) \right]^2 d\hat{\rho}. \quad (4.19)$$

In einem weiteren Schritt wird zur Vereinfachung der Darstellung die dimensionslose spektrale Leistungsdichte eingeführt

$$s_\Phi = \frac{S_\Phi}{4k_B T \sigma \mu_0^2 a^3} = \frac{1}{2\pi} \int_0^{\hat{h}} d\hat{z} \int_0^{\hat{r}} \left(\frac{2}{k}\right)^2 \left[\left(1 - \frac{k^2}{2}\right) K(k) - E(k) \right]^2 d\hat{\rho}, \quad (4.20)$$

wobei zur Diskussion deren Ableitung

$$\frac{s_\Phi}{d\hat{z}} = \frac{1}{2\pi} \int_0^{\hat{r}} \left(\frac{2}{k}\right)^2 \left[\left(1 - \frac{k^2}{2}\right) K(k) - E(k) \right]^2 d\hat{\rho} \quad (4.21)$$

notwendig ist. Für eine Schleife, die eng um einen unendlich langen Zylinder gewickelt ist, kann in guter Näherung angenommen werden, dass $a = r$ gilt. Daraus ergibt sich für das dimensionslose magnetische Flussrauschen

$$ds_\phi = \int_{-\infty}^{\infty} d\hat{z} \frac{ds_\Phi}{d\hat{z}}. \quad (4.22)$$

Unter Einführung des Geometriefaktors G

$$G \equiv \frac{1}{2\pi} \int_0^{\hat{r}} d\hat{z} \frac{ds_\Phi}{d\hat{z}}, \quad (4.23)$$

der sich für die hier vorgestellte Geometrie näherungsweise zu $G \cong 0,916$ berechnet, ergibt sich für das Flussrauschen in der in der Detektionsspule

$$S_\phi = 4k_B T \mu_0^2 \sigma r^3 \frac{G}{2\pi}. \quad (4.24)$$

Hieraus wird ersichtlich, dass die frequenzunabhängige Amplitude des magnetische Flussrauschen unter Kenntnis des Geometriefaktors für jede beliebige Temperatur berechnet werden kann.

Allerdings beschreibt (4.18) das magnetische Flussrauschen in einem Rauschthermometer nur im Limes tiefer Frequenzen, da die induktive Kopplung zwischen den betrachteten ringförmigen Sensorbereichen vernachlässigt wurde. Für Frequenzen mit $f > 0$ Hz gilt dies näherungsweise nur solange, wie der Radius der zylinderförmigen Rauschquelle viel kleiner ist als die Eindringtiefe magnetischer Felder. Diese sogenannte Skin-Tiefe $\delta = 1/\sqrt{\mu\pi f\sigma}$ beschreibt, dass bei hohen Frequenzen äußere magnetische Wechselfelder aufgrund der induzierten Wirbelströme abgeschirmt werden. Zum Inneren hin nimmt die Amplitude des Magnetfeldes exponentiell ab. Der Durchmesser des hier verwendeten Rauschsensors und der dabei betrachtete Frequenzbereich führen dazu, dass der Einfluss des Skin-Effekts nicht mehr vernachlässigt werden kann und die daraus resultierende frequenzabhängige Impedanz des Sensors mit $Z(f) = R + i2\pi fL$ berücksichtigt werden muss. Hieraus ergibt sich für die in der Spule detektierte spektrale Leistungsdichte des magnetischen Flussrauschen eine tiefpassartige Charakteristik, die von der Geometrie des Rauschsensors bestimmt wird. Die Abschneidefrequenz f_c im Rauschspektrum, bei dem die spektrale Leistungsdichte auf die Hälfte ihres Wertes bei $f = 0$ Hz abgefallen ist, lässt sich unter Berücksichtigung des Skin-Effekts und der Geometrie des Rauschsensors näherungsweise bestimmen:

$$f_c \cong 4,5/\pi\mu_0\sigma r^2. \quad (4.25)$$

Da der Frequenzverlauf des magnetischen Flussrauschen analytisch nur schwer berechenbar ist, wird zur Lösung des Problems eine numerische Methode verwendet. Hierzu

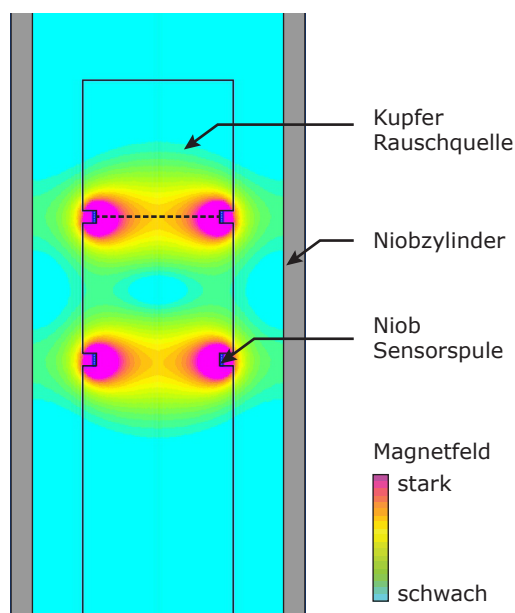


Abb. 4.3: Darstellung der Magnetfeldverteilung für $f = 0$ Hz, die mithilfe der FEMM-Simulation numerisch berechnet wurde. Der gezeigte Querschnitt beschränkt sich auf die Rauschquelle des Rauschthermometers. Um diesen sind in zwei Nuten jeweils die Detektionsspulen aus supraleitendem Niobdraht gewickelt. Zur magnetischen Abschirmung befindet sich der Sensor in einem Niobzylinder.

benutzen wir ein Computerprogramm¹ basierend auf der Methode der finiten Elemente. Jedoch lässt sich die Problemstellung nicht direkt in das verwendete Programm übertragen. Stattdessen bedienen wir uns der Inversion des Problems. Das bedeutet, dass nicht das thermische Rauschen im Sensor simuliert wird, sondern dass durch die Detektionsspule ein Wechselstrom mit der Frequenzen f getrieben wird, der im Sensor eine Wirbelstromverteilung erzeugt. Diese Wirbelströme entsprechen dem thermischen Stromrauschen, das bei den entsprechenden Frequenzen zu der spektralen Leistungsdichte des magnetischen Flussrauschen beiträgt.

Für die Simulation wurde die axialsymmetrische Geometrie des Rauschthermometers zugrunde gelegt, wie es im folgenden Abschnitt 4.3.3 genauer beschrieben wird. Dabei soll der Rauschsensoren aus Kupfer mit einem Restwiderstandsverhältnis von $RRR = 28$ (kurz für englisch: *Residual Resistance Ratio*) bestehen. Die Detektionsspule aus supraleitendem Niobdraht ist in zwei Nuten gradiometrisch um die Rauschquelle gewickelt. Zur magnetischen Abschirmung wird der Aufbau von einem Niob-Rohr umgeben. In Abbildung 4.3 ist als Ergebnis der Simulation, die Magnetfeldverteilung für einen Gleichstrom ($f = 0$ Hz) in der Detektionsspule dargestellt. Hierbei überlappen sich die Magnetfelder der Teilspulen nur gering und werden am Rand der Nuten maximal. Für den Gleichstromfall lässt sich zusätzlich mithilfe der FEMM-Simulation die Leer-Induktivität L_P der Spule bestimmen.

Zur Berechnung der Wirbelstromverteilung in der Rauschquelle wird ein Wechselstrom ($f \neq 0$ Hz) durch den Detektionsspulen getrieben. In Abbildung 4.4 ist als Ergebnis dieser Berechnung der Realteil und der Imaginärteil der Stromdichte entlang der in Abbildung 4.3 gestrichelt eingezeichneten Linie durch die obere Detektionsspule dargestellt. Hierbei ist in der Abbildung die Stromdichte in Abhängigkeit des Sensorradius für zwei unterschiedliche Frequenz in der Detektionsspule bei 50 Hz und 500 Hz aufgetragen. Dabei wird der Einfluss

¹FEMM: Finite Element Method Magnetics (v4.2) by David Meeke, <http://www.femm.info>.

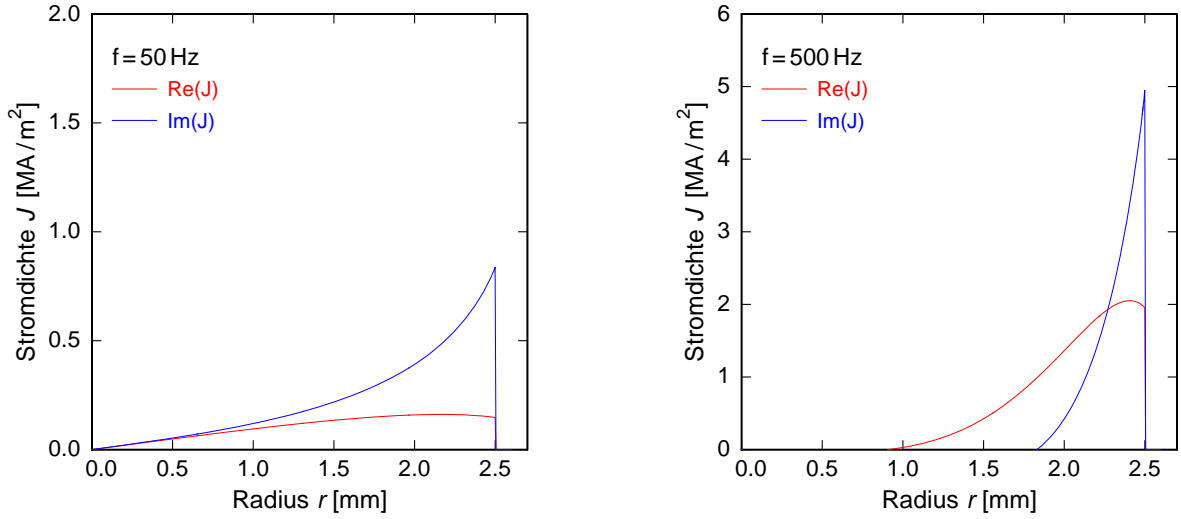


Abb. 4.4: Darstellung der Stromdichte im Sensor in Abhängigkeit vom Radius für einen Wechselstrom in der Spule von $f = 50$ Hz (*links*) und $f = 500$ Hz (*rechts*).

des Skin-Effekts offensichtlich. So trägt bei hohen Frequenzen nur noch der äußere Rand des Sensors zu den Wirbelströmen bei, wohingegen das Innere nahezu stromfrei ist. Somit dominieren die Beiträge der oberflächennahen Kreisströme das detektierte magnetische Flussrauschen.

Zur Bestimmung der Impedanz $Z(f)$ wird die komplexwertige Induktivität $L_P(f) = L'_P + iL''_P$ der Spule mithilfe des FEMM-Programms berechnet. Hierfür lässt sich das Integral über das Sensorvolumen bilden, aus dem sich die Induktivität ergibt

$$L = \frac{1}{I_0^2} \int \mathbf{A} \cdot \mathbf{J} dV. \quad (4.26)$$

Dabei ist I_0 die Amplitude des gewählten Wechselstromes, der in der Simulation durch die Spule fließt und die Größe \mathbf{A} das Vektorpotential der erzeugten Magnetfelder. Aus obiger Integration erhält man den Realteil L'_P und den Imaginärteil L''_P , wobei der erste die Induktivität der Spule und der zweite den Verlust in dieser beschreibt. Da das magnetische Flussrauschen in der Detektionsspule durch den Realteil der Impedanz $\text{Re}\{Z(f)\} = 2\pi f L'_P$ berechnet wird, ist hierfür nur der Imaginärteil der Induktivität relevant. Dessen Frequenzabhängigkeit ist in Abbildung 4.5 dargestellt. Dabei durchläuft der Verlust mit zunehmender Frequenz ein Maximum und fällt danach wieder ab. Unter Verwendung des Faradayschen Induktionsgesetzes in der Frequenzdomäne $\tilde{U}(f) = 2\pi f \tilde{\Phi}$ kann die Spannungsfluktuation in der Nyquist-Formel (4.2) als magnetisches Flussrauschen in der Detektionsspule interpretiert werden

$$S_{\Phi,P}(T, f) = \frac{\langle \Phi^2 \rangle}{\Delta f} = \frac{4k_B T \text{Re}\{Z(f)\}}{(2\pi f)^2} = \frac{4k_B T}{2\pi f} L''_P. \quad (4.27)$$

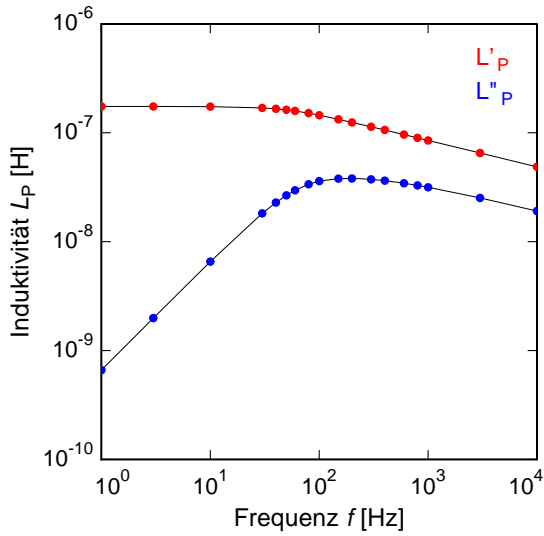


Abb. 4.5: Frequenzverlauf des Realteils L'_P und des Imaginärteils L''_P der Induktivität. Die aufgetragenen Punkte sind das Ergebnis der Simulation, die durch eine Führungslinie verbunden sind.

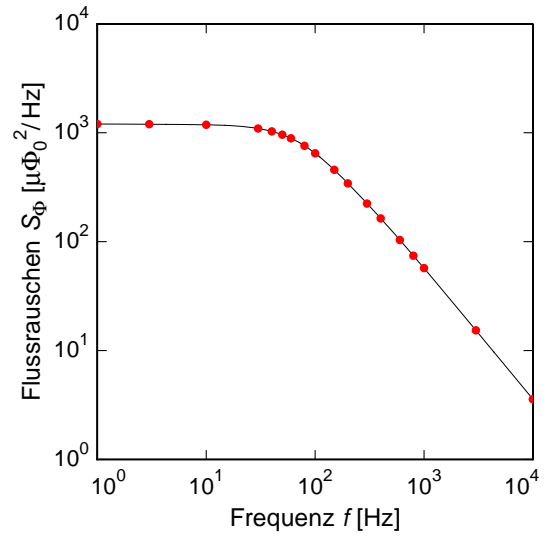


Abb. 4.6: Berechnetes magnetisches Flussrauschen im SQUID bei einer Sensortemperatur von $T = 20$ mK. Die aufgetragenen Punkte sind das Ergebnis der numerischen Berechnung.

Für das im SQUID detektierte magnetische Flussrauschen folgt nach Gleichung (4.36)

$$S_\Phi(f) = \left(\frac{M_{IS}}{L'_P(f) + L_W + L_I} \right)^2 S_{\Phi,P}(T, f). \quad (4.28)$$

Die Größe M_{IS} beschreibt dabei die Gegeninduktivität zwischen SQUID und Einkoppelspule, $L'_P(f)$, L_W und L_I die Induktivitäten der Detektionsspule, der Leitungen und der SQUID-Einkoppelspule. Die Frequenzabhängigkeit der Induktivität der Detektionsspule, die durch den Realteil $L'_P(f)$ beschrieben wird, ist zusätzlich in Abbildung 4.5 aufgetragen. Die Induktivität zeigt bei niedrigen Frequenzen zunächst einen konstanten Verlauf, der zu hohen Frequenzen hin abfällt. Unter Verwendung von Gleichung (4.28) lässt sich somit das detektierte magnetische Flussrauschen im SQUID als Funktion der Frequenz für beliebige Temperaturen berechnen. Die Form des Verlaufs ist dabei temperaturunabhängig. Abbildung 4.6 zeigt das berechnete magnetische Flussrauschen im SQUID als Funktion der Frequenz für eine Sensortemperatur von 20 mK. Für die Simulation des Verlaufs wurde ein SQUID mit einer Einkoppelinduktivität von $L_I = 150$ nH, einer Spuleninduktivität von $L_P = 174$ nH, einer Leitungsinduktivität von $L_W = 23$ nH und einer Gegeninduktivität von $M_{IS} = 2,3$ nH vorausgesetzt. Der Verlauf zeigt dabei eine tiefpassartige Charakteristik mit einem konstanten weißen Rauschen bis etwa 50 Hz und einer Abnahme der Amplitude zu höheren Frequenzen.

4.3.2 Zusätzliche Rauschbeiträge und Limitierung des Messbereiches

Bei der bisherigen Diskussion wurden nur das magnetische Flussrauschen des Temperatursensors als Beitrag zum Rauschspektrum berücksichtigt. Es existieren jedoch noch zusätzliche Beiträge, die vor allem bei ultratiefen Temperaturen, $T < 1$ mK, das Spektrum maßgeblich beeinflussen und letztendlich die Auflösungsgrenze des Rauschthermometers bestimmen können. Der große zusätzliche Rauschbeitrag stammt vom SQUID, $S_{\Phi, \text{SQ}} = S_{\Phi, \text{w}} + S_{\Phi, 1/f}$, welches sich aus einem weißen Rauschen $S_{\Phi, \text{w}}$ und einem sogenannten $1/f$ -Rauschen zusammensetzt.

Das weiße Rauschen $S_{\Phi, \text{w}}$ eines dc-SQUID-Magnetometers wird dadurch bedingt, dass parallel zu den beiden Josephson-Kontakten sogenannte Shunt-Widerstände verschaltet sind. Diese unterdrücken das hysteretische Verhalten des SQUIDs [Cla04], verursachen allerdings auch ein thermisches Stromrauschen, das über die Eigeninduktivität des SQUIDs in ein Flussrauschen übersetzt wird und als zusätzlicher weißer Beitrag im Gesamtrauschen erscheint. Dieser Beitrag ist temperaturabhängig, da er auf dem thermischen Stromrauschen basiert. Allerdings konnte gezeigt werden [Dru11], dass die Shunt-Widerstände bei tiefen Temperaturen aufgrund des zuvor diskutierten *hot-electron-effects* (4.10) eine gleichbleibende Temperatur von knapp 300 mK aufweisen. Somit kann $S_{\Phi, \text{w}}$ für sehr tiefe Temperaturen als temperaturunabhängig betrachtet werden. Typische Werte für das weiße Flussrauschen der verwendeten SQUIDs liegen bei $\sqrt{S_{\Phi, \text{w}}} \approx 0,4 \mu\Phi_0/\sqrt{\text{Hz}}$. Die Ursache für den niederfrequenten Beitrag $S_{\Phi, 1/f}$, das sogenannte $1/f$ -Rauschen, ist nicht vollständig geklärt. Eine mögliche Erklärung führt diesen im Wesentlichen auf zwei Prozesse zurück [Wel87, Koc07]. Zum einen können Defekte in den Josephson-Kontakten Elektronen einfangen und wieder frei lassen, was zu einem fluktuierendem kritischen Strom führt. Zum anderen kann es an Defekten in den supraleitenden Strukturen der SQUIDs zu ungepaarten Elektronen und somit zu magnetischen Momenten kommen, die in das SQUID einkoppeln und fluktuieren können. Für die SQUIDs der verwendeten Baureihe zeigt das $1/f$ -Rauschen bei 1 Hz einen typischen Wert von $2 \mu\Phi_0/\sqrt{\text{Hz}}$ und eine Frequenzverlauf von $S_{\Phi, 1/f} \propto 1/f^\alpha$, wobei der Exponent α im Bereich zwischen 0,6 und 1 liegt [Dru11].

Das Gesamtrauschen im SQUID kann durch die Addition aller Beiträge bestimmt werden, da die Einzelbeiträge unkorreliert sind:

$$S_{\Phi, \text{ges}}(T, f) = S_{\Phi}(T, f) + S_{\Phi, 1/f}(f) + S_{\Phi, \text{w}} = S_{\Phi}(T, f) + S_{\Phi, \text{SQ}}(f). \quad (4.29)$$

Abbildung 4.7 zeigt das berechnete Gesamtrauschen im SQUID für zwei unterschiedliche Temperaturen der Rauschquelle. Für die Zusatzbeiträge des SQUIDs wurden die zuvor genannten typischen Werte angenommen. Allerdings liefert nur $S_{\Phi, \text{SQ}}$ die gewünschte Temperaturinformation, wohingegen die beiden temperaturunabhängigen Anteile lediglich einen konstanten Wert zum Gesamtrauschen beitragen. Da die Amplitude des magnetischen Johnson-Rauschens des Sensors nach (4.27) direkt mit der Temperatur skaliert, kann aus dem Gesamtrauschen nur direkt die Temperatur bestimmt werden, solange die Beiträge des SQUIDs vernachlässigbar klein gegenüber dem des Sensors ist. Wie Abbildung 4.7

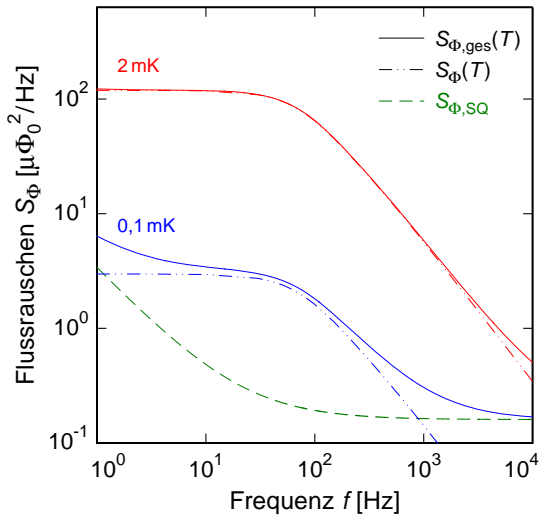


Abb. 4.7: Ergebnis des numerisch berechneten magnetischen Flussrauschens. Die durchgezogenen Linien beschreiben das Gesamtrauschen $S_{\Phi, \text{ges}}$ für 2 mK und 0,1 mK als Summe aus dem temperaturabhängigen Beitrag des vom SQUID detektierten Sensorrauschens $S_{\Phi}(T)$ (strich punktiert) und dem konstanten Beitrag des SQUID-Rauschens $S_{\Phi, \text{SQ}}$ (gestrichelt).

dargestellt wird, reduziert sich der Anteil des Sensor am Gesamtrauschen zu ultratiefen Temperaturen, so dass dieser vergleichbar mit dem Beitrag des SQUIDS und letztendlich sogar kleiner wird. Im Limes tiefster Temperaturen bestimmt das konstante Flussrauschen des SQUIDS das untere Ende des Messbereiches. Es lässt sich somit nicht mehr auf einfache Weise aus dem Gesamtrauschen die Temperatur des Sensors extrahieren. Eine Möglichkeit dieses Problem zu umgehen, besteht darin das SQUID-Rauschen im Vorfeld ohne angeschlossene Detektionsspule zu bestimmen und diesen Beitrag nachträglich vom gemessenen Gesamtspektrum abzuziehen. Jedoch ist das SQUID-Rauschen nicht notwendigerweise bei jeder Messung komplett identisch, wodurch sich ein systematischer Fehler in der Temperaturbestimmung ergibt.

Im Rahmen dieser Arbeit wird ein neues Verfahren vorgestellt mit dessen Hilfe die Auflösungsgrenze um mehr als eine Größenordnungen verbessert wurde. Hiermit war es erstmalig möglich mithilfe eines Rauschthermometers die Temperatur bis zu dem tiefsten Wert von $43 \mu\text{K}$ zu bestimmen, der bisher mit dem hier verwendeten adiabatischen Kernentmagnetisierungskryostaten erzeugt wurde.

4.3.3 Experimenteller Aufbau

In Abbildung 4.8 ist eine dreidimensionale Schnittansicht des Rauschthermometers dargestellt. Es besteht aus zwei getrennten Kupferteilen und insgesamt drei Niob-Rohren, die der magnetischen Abschirmung dienen.

Das obere Kupferteil ist thermisch und mechanisch nur mit der Experimentierplattform an der Mischkammer verbunden und trägt die beiden verwendeten dc-SQUIDS. Zur Gewährleistung einer guten thermischen Leitfähigkeit und um möglichen Wasserstoff aus dem Kupfer zu entfernen [Pob07] wurde der Kupferhalter in einem Vakuumofen für 72 Stunden bei 800°C ausgeheizt. Der Bereich, auf dem die SQUIDS platziert wurden, wurde

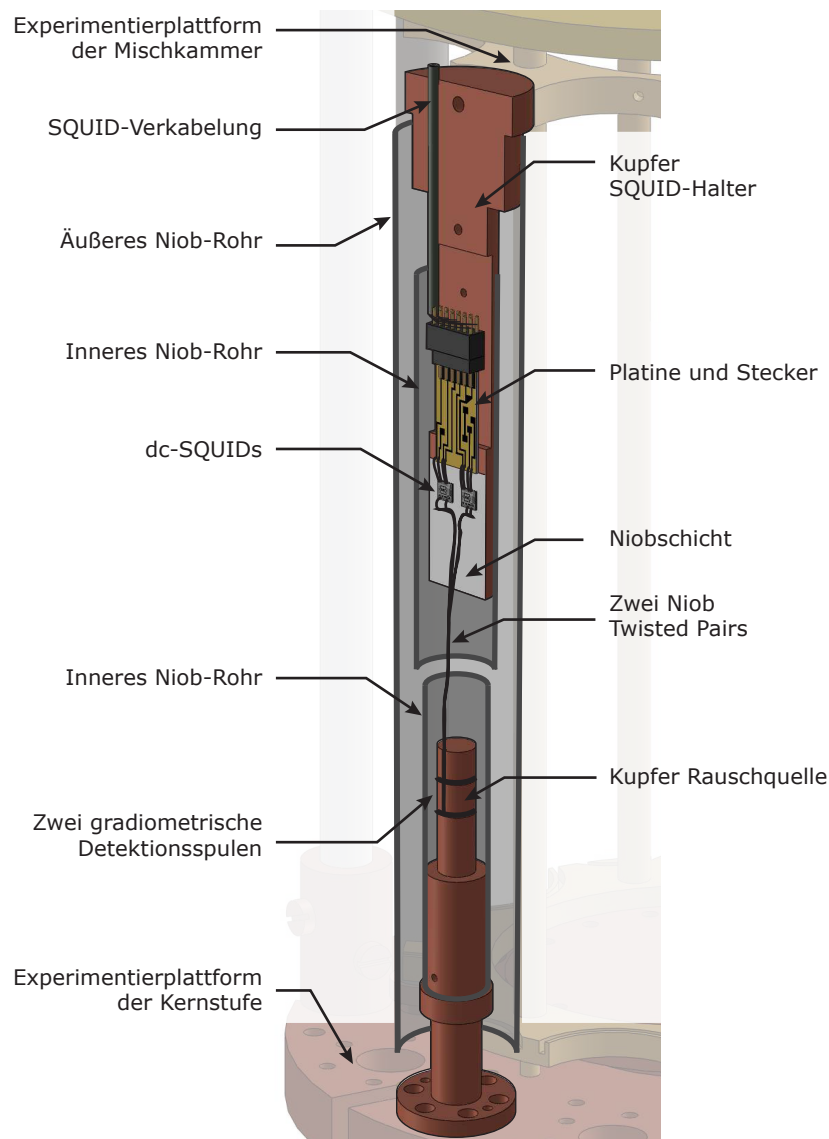


Abb. 4.8: Dreidimensionale Schnittansicht des induktiv ausgelesenen Rauschthermometers. Das Thermometer besteht aus zwei Hälften. Der obere Hälfte ist thermisch und mechanisch nur mit der Experimentierplattform der Mischkammer verbunden und trägt die beiden dc-SQUIDs. Die untere Hälfte stellt die Rauschquelle dar, die als Temperatursensor dient. Diese ist fest mit der Kernstufe verschraubt und besteht aus Reinstkupfer. Zur magnetischen Abschirmung sind beide Bauteile jeweils von einem inneren und zusätzlich von einem gemeinsamen äußeren Niobzylinder umgeben.

um das magnetische Johnson-Rauschen des Kupferhalters von den SQUIDs abzuschirmen mit einer Schicht aus supraleitenden Niob bedeckt. Die Niobschicht hat eine Dicke von etwa $1\ \mu\text{m}$ und wurde mittels Kathodenzerstäubung aufgebracht. Die beiden dc-SQUIDs wurden mit dem Spulack GE7031² auf der Niobschicht befestigt und zur elektrischen

²Spulack GE7031. Für Tieftemperatureigenschaften siehe [Ste75], Hersteller: General Electric Co.

Kontaktierung über $25\ \mu\text{m}$ dicke, ultraschallverschweißte Aluminiumdrähte mit Kupferleiterbahnen einer Platine verbunden. Über diese Platine und die daran angeschlossene Verkabelung werden die SQUIDs angesteuert und ausgelesen.

Das untere Kupferteil ist der Temperatursensor, also die Rauschquelle, und ist auf der Experimentierplattform der Kernstufe montiert. Die massive, zylinderförmige Rauschquelle wurde aus hochreinem Kupfer³ mit einem Reinheitsgrad von 5N hergestellt. Die hohe Reinheit des Sensormaterials ist notwendig, damit das Kupfer ein konstantes Restwiderstandsverhältnis im Temperaturbereich unterhalb weniger Kelvin besitzt und von diesem Plateauwert weniger als 10^{-3} abweicht. Hierbei muss vor allem gewährleistet sein, dass der Anteil magnetischer Verunreinigungen weniger als 1 ppm beträgt [Lor70], da diese über den Kondo-Effekt eine Temperaturabhängigkeit des Widerstandes verursachen können [Kon64]. Des Weiteren soll das Restwiderstandsverhältnis nicht zu hoch sein, zum Beispiel $RRR < 100$, damit das Plateau bereits bis 4K mit $\Delta\rho/\rho < 1\%$ sehr konstant ist [Kho79]. Der Temperatursensor wurde ebenso wie der SQUID-Halter in einem Vakuumofen für 72 Stunden bei 800°C ausgeheizt. Hierdurch steigt allerdings das Restwiderstandsverhältnis auf einen Wert von $RRR \approx 10^4$, der zu solch einer hohen elektrischen Leitfähigkeit im Tieftemperaturbereich führt, so dass bei dem hier diskutierten Aufbau die Abschneidefrequenz weit unter dem gewünschten Bereich von einigen 10 Hz liegen würde. Eine hohe Abschneidefrequenz ist jedoch hilfreich für die Geschwindigkeit, mit der die Temperatur aus dem gemessenen Spektrum ermittelt werden kann, weshalb nach Gleichung (4.25) mit $f_c \propto 1/\sigma$ eine niedrige Leitfähigkeit favorisiert wird. Dem steht jedoch die Amplitude der spektralen Leistungsdichte gegenüber, die nach (4.24) mit $S_\Phi \propto \sigma$ skaliert. Es muss daher ein Kompromiss gefunden werden, der sowohl ein gut messbares magnetisches Flussrauschen ermöglicht und gleichzeitig eine ausreichende Bandbreite garantiert. Aus diesem Grund wurde das Sensormaterial nach dem Ausheizen kaltverformt, um das Restwiderstandsverhältnis wieder zu reduzieren. Hierbei wurde nur das obere Drittel des Temperatursensors, in dem das Rauschen detektiert wird, etwa einhundert mal in flüssigen Stickstoff auf knapp 77K abgekühlt und anschließend mit einer Stempelpresse kaltverformt. Mithilfe dieses Verfahrens wurde ein Wert von $RRR \approx 28$ erzielt. Dies entspricht einer elektrischen Leitfähigkeit von $\sigma \cong 1640\ \text{MS/m}$ beziehungsweise einem Restwiderstand von $\rho = 6 \cdot 10^{-2}\ \mu\Omega\text{cm}$, womit sich nach (4.25) die Abschneidefrequenz zu $f_c \cong 110\ \text{Hz}$ bestimmt lässt.

Das magnetische Flussrauschen wird parallel durch zwei supraleitende Detektionsspulen aufgenommen, die aus $90\ \mu\text{m}$ dickem Niobdraht bestehen. Jede dieser Spulen hat die Geometrie eines koaxialen Gradiometers erster Ordnung, wodurch Signale homogener Magnetfelder unterdrückt werden, die nicht von der Rauschquelle selbst verursacht werden. Die gegenläufigen Teilspulen des Gradiometers haben dabei einen Durchmesser von 5 mm und sind in zwei Nuten im Abstand von 5,5 mm um den Sensor gewickelt. Die beiden

Insulating Materials Dept, Schenectady, New York, USA.

³Puratronic, Fe: 0,009 ppm, Alfa Aesar, 26 Parkridge Rd, Ward Hill, MA 01835, USA

Drahtenden der jeweiligen Detektionsspule verlaufen als Twisted Pair vom Rauschsensor über eine Distanz von circa 30 mm durch das im Kryostaten herrschende Vakuum, bis sie auf den kupfernen SQUID-Halter gelangen, auf den diese mit dem Epoxidharz Stycast 2850FT angeklebt wurden. Anschließend wurde mit feinem Schmirgelpapier überflüssiger Epoxidharz vom dem Ende der Niobdrähte entfernt, genauso wie deren Isolierung und Teile des Drahts selbst. Hierdurch ist es möglich, die Drahtenden über ultraschallverschweißte, 25 μm dicke Aluminium-Bonddrähte mit je einer Einkoppelpule der beiden dc-SQUIDS zu verbinden, so dass jeweils ein geschlossener Stromkreis entsteht. Unterhalb von 1,1 K werden die Aluminiumdrähte supraleitend, was dazu führt, dass diese Stromkreise einen supraleitenden Flusstransformator bilden (siehe hierzu Abschnitt 4.3.6). Die Windungszahl der Detektionsspulen wurde dabei so gewählt, dass deren Induktivität mit der der Einkoppelpule des jeweiligen SQUIDS übereinstimmt, um eine maximale Sensitivität zu erzielen [Kir08]. In unserem Fall wurde die Induktivität mithilfe des in Abschnitt 4.3.1 vorgestellten numerischen Verfahrens berechnet. Für die gegebene Geometrie und die jeweilige Einkoppelininduktivität der SQUIDS von 75 nH beziehungsweise 150 nH resultiert die Optimierung in zwei gradiometrischen Spulen mit jeweils zwei mal zwei beziehungsweise zwei mal drei Windungen.

Das Rauschthermometer befindet sich in dem feldkompensierten Experimentierbereich ($B < 5 \text{ mT}$) des adiabatischen Kernentmagnetisierungskryostaten zwischen der Kernstufe und der Mischkammer (siehe Abbildung 3.1). Zur magnetischen Abschirmung des Restfelds sowie von weiteren Störfeldern wurden insgesamt drei Niob-Rohre verwendet. Jeweils ein inneres Niob-Rohr umschließt den SQUID-Halter und den Rauschsensor. Ein drittes, äußeres Rohr, das mit dem oberen Kupferhalter verschraubt ist, ist koaxial zu den beiden inneren angeordnet und umgibt das komplette Rauschthermometer.

4.3.4 Ausleseelektronik

Eine schematische Darstellung des Rauschthermometers sowie der verwendeten Ausleseelektronik und der anschließenden Signalverarbeitung ist in Abbildung 4.9 skizziert.

Wie im vorherigen Abschnitt beschrieben wurde, wird das detektierte magnetische Flussrauschen parallel in zwei dc-SQUID-Magnetometer eingekoppelt [Dru07]. Die beiden verwendeten SQUIDS vom Typ C6S1 und C6M1 sind mit Ausnahme der Induktivität der Einkoppelpule nahezu identisch und wurden an der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt (PTB) in Berlin entwickelt und hergestellt. Ihre Spezifikationen sind in Tabelle 4.1 am Ende dieses Unterkapitels zusammengefasst. Über eine Platine und die daran angeschlossene Verkabelung sind die SQUIDS mit der Elektronik bei Raumtemperatur verbunden. Die Verkabelung im Kryostaten besteht aus supraleitenden NbTi-Drähten in einer CuNi-Matrix, die mehrmals zwischen der Mischkammer und dem Heliumbad bei 4,2 K thermisch abgefangen werden und zur magnetischen Abschirmung in supraleitenden PbSn-Kapillaren verlaufen. Vom Heliumbad aus bis zur Raumtemperatur ist die weitere Verkabelung mit

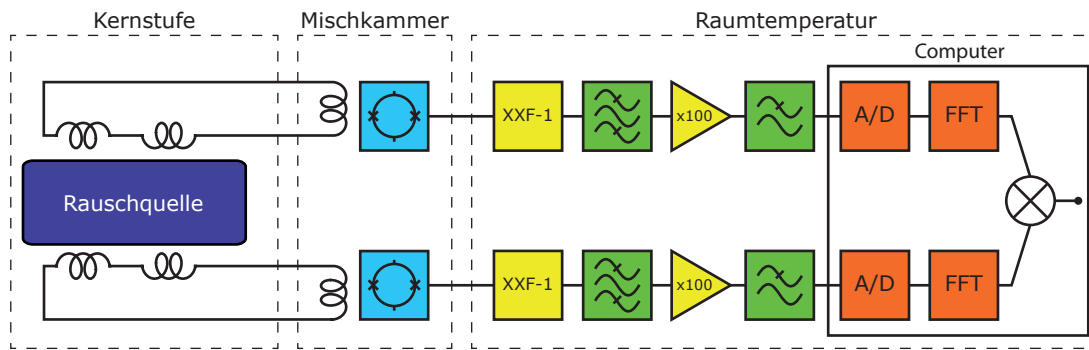


Abb. 4.9: Ersatzschaltbild der elektronischen Auslese und der Signalverarbeitung des Rauschthermometers.

Cu-Drähten ausgeführt .

Zur Steuerung und Auslese der SQUIDs werden sehr rauscharme und schnelle SQUID-Elektroniken⁴ eingesetzt [Dru06], durch die die detektierten magnetischen Flusssignale in dazu proportionale Spannungssignale transformiert werden (siehe Abschnitt 4.3.6). Bei Raumtemperatur durchläuft jedes Signal anschließend einen Tiefpassfilter, bevor es durch einen batteriebetriebenen und ac-gekoppelten Operationsverstärker⁵ weiter verstärkt wird. Die Kombination aus dem verwendeten Tiefpassfilter und dem ac-gekoppelten Verstärker entspricht der Funktion eines Bandpassfilters, wie er im Ersatzschaltbild in Abbildung 4.9 eingezeichnet ist. Dieser hat im hier diskutierten Fall einen Durchlassbereich von 0,1 Hz bis 145 kHz. Da der verwendete Operationsverstärker OP27 ein Verstärkungsbandbreitenprodukt von 8 MHz besitzt, wirkt dieser bei einer Verstärkung von $G = 100$ zusätzlich als Tiefpassfilter mit einer Abschneidefrequenz von etwa 80 kHz. Nach Durchlaufen dieser Signalkette werden die beiden analogen Spannungssignale der SQUID-Elektronik mit einem A/D-Wandler⁶ digitalisiert und weiterverarbeitet. Die anschließende Signalverarbeitung erfolgt mit einem Standard-PC und wird im nachfolgenden Abschnitt genauer betrachtet. Eine Erklärung der Funktionsweise der verwendeten dc-SQUIDs erfolgt im Abschnitt 4.3.6.

4.3.5 Signalverarbeitung

Digitalisierung

Zur weiteren Signalverarbeitung werden die analogen Spannungssignale der SQUID-Elektronik $s_1(t)$ und $s_2(t)$ zuerst digitalisiert. Als Analog-Digital-Wandler wird eine PCI-Einsteckkarte mit 16 bit Auflösung und einer maximalen Samplingrate von 500 kHz verwendet. Da die Daten jedoch nicht mit dieser Maximalrate in den Arbeitsspeicher geschrieben werden können, ist die Samplingrate, mit der eine stabile Datenaufzeichnung garantiert

⁴XXF-1, Magnicon GmbH, Lemsahler Landstr. 17, Hamburg, Germany.

⁵OP27, Analog Devices, Inc., 3 Technology Way, Norwood, MA 02062, USA.

⁶ME-4610, Rev. 1.2D: 16 bit, 500 kHz, ± 10 V. Meilhaus Electronic GmbH, Puchheim, Germany.

ist, auf 300 kHz limitiert. Für die Digitalisierung der beiden Spannungssignale ergibt sich somit eine Samplingrate von je $f_s = 150$ kHz, mit der die Analogsignale abgetastet werden. Die diskrete Abtastung erfordert die Einhaltung des Nyquist-Shannon-Theorems [Sha49]. Das Theorem besagt, dass ein kontinuierliches und bandbegrenzttes Signal $s(t)$ mit der Maximalfrequenz f_{\max} durch eine diskrete Folge aus den Abtastwerten exakt beschrieben wird, wenn für die Abtastrate f_s die Bedingung $f_s \geq 2f_{\max}$ gilt.

Durch die gegebene Abtastrate von $f_s = 150$ kHz pro Kanal ergibt sich somit die maximal darstellbare Frequenz zu $f_{\max} = 75$ kHz. Da das analoge Messsignal auch höherfrequente Anteile besitzt, müssen diese unter Verwendung eines Tiefpasses herausgefiltert werden, um Aliasing-Effekte bei der Digitalisierung zu vermeiden. Im hier vorgestellten Aufbau wird dies durch die tiefpassartige Durchlasscharakteristik des Operationsverstärkers mit $f_c = 80$ kHz realisiert. Die leicht zu hohe Abschneidefrequenz führte dabei im relevanten Frequenzbereich zu keinem erkennbaren Einfluss durch einen möglichen Aliasing-Effekt, was durch eine Überprüfung mit einem zusätzlichen Tiefpassfilter bestätigt wurde.

Fourier-Transformation

Die statistische Weiterverarbeitung der digitalisierten Signale erfolgt unter Verwendung von in der Programmiersprache Python⁷ geschriebenen Computer-Programmen.

Zur Berechnung der spektralen Leistungsdichte des detektierten magnetischen Flussrauschens werden die digitalisierten Signale zuerst mit der \cos^2 -Fensterfunktion multipliziert⁸ und anschließend fourier-transformiert. Die Gewichtung mit einer Fensterfunktion hilft die sonst für jede Fourier-Komponente auftretenden Nebenbänder zu unterdrücken. Die resultierende spektrale Leistungsdichte berechnet sich mithilfe der Fast-Fourier-Transformation (FFT⁹) aus der Folge $s(t)$ der Abtastwerte

$$S(f) = \frac{2\tau}{N^2} \frac{1}{\sum_k |w_k|^2} |\tilde{s}|^2. \quad (4.30)$$

Hierbei ist τ das Zeitintervall der Messdauer und \tilde{s} die Fourier-Transformierte von $s(t)$. Die Normierung erfolgt auf die Anzahl der Messpunkte N und die Fourierkoeffizienten der Fensterfunktion w_k . Zur Reduktion des statistischen Rauschens werden die berechneten Werte in der Frequenzdomäne anschließend gemittelt, indem je nach Frequenzbereich eine unterschiedliche Anzahl von aufeinander folgenden Punkten zu einem einzelnen Frequenz-Kanal zusammengefasst werden. Danach erfolgt die Berechnung der Kreuzkorrelation, die im nächsten Abschnitt genauer betrachtet wird.

⁷Python 2.5, <http://www.python.org>. Für schnelle Rechnungen mit großen Zahlenreihen wurde das Erweiterungspaket NumPy verwendet.

⁸In der Literatur findet man für das \cos^2 -Fenster auch die Bezeichnung von-Hann-Fenster oder Hanning-Fenster [Har78]. Eine anschauliche Diskussion über Fensterfunktionen findet man in [But11].

⁹FFT, kurz für englisch *Fast Fourier Transform*, ist ein Algorithmus zur schnellen Berechnung der Fourier-Transformation von zeitdiskreten Folgen [Coo65].

Kreuzkorrelation

Die beiden Ausgangssignale der SQUID-Elektroniken $s_1(t)$ und $s_2(t)$ setzen sich jeweils aus zwei Beiträgen zusammen, dem gewünschten Signal des Temperatursensors $a(t)$ und den ungewollten Rauschbeiträgen der einzelnen SQUID-Verstärker $n_1(t)$ und $n_2(t)$:

$$\begin{aligned} s_1(t) &= a(t) + n_1(t) \\ s_2(t) &= a(t) + n_2(t) . \end{aligned} \quad (4.31)$$

Durch die Kreuzkorrelation der parallel gemessenen Signale ist es möglich, die unkorrelierten Beiträge des Rauschens der SQUIDS herauszurechnen. Der Erwartungswert der Kreuzleistungsdichte ergibt unter der Annahme, dass die Beiträge der Verstärker unkorreliert sind und dass der Erwartungswert des Verstärkerrauschens jeweils Null ist, folgenden Ausdruck:

$$\begin{aligned} \langle s_1(t)s_2(t+t') \rangle &= \langle a(t)a(t+t') \rangle + \langle n_1(t)n_2(t+t') \rangle + \langle a(t)n_2(t+t') \rangle \\ &\quad + \langle a(t+t')n_1(t) \rangle \\ &= \langle a(t)a(t+t') \rangle . \end{aligned} \quad (4.32)$$

Somit ergibt die Kreuzkorrelation der beiden Spannungssignale

$$s_1 * s_2(t) = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau s_1(t)s_2(t+t')dt = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau a(t)a(t+t')dt . \quad (4.33)$$

Die Größe τ beschreibt wie zuvor in (4.30) die Zeitfensterlänge der Messung. Der letzte Ausdruck in obiger Gleichung entspricht dabei der Autokorrelationsfunktion $A(t) = a*a(t)$ des Sensorsignals. Aus der Fourier-Transformation der Autokorrelationsfunktion lässt sich mithilfe des Wiener-Chintchin-Theorems die korrespondierende spektrale Leistungsdichte $S_a(f)$ für Frequenzen $f > 0$ berechnen:

$$S_a(f) = 2 \int_{-\infty}^{\infty} A(t)e^{-i2\pi ft}dt . \quad (4.34)$$

Die Berechnung der spektralen Leistungsdichte kann mithilfe des Faltungstheorems in der Praxis jedoch schneller ausgeführt werden. So lässt sich die Autokorrelation beziehungsweise die Kreuzkorrelation in der Zeitdomäne als Produkt des fourier-transformierten Signals \tilde{s}_1 und des komplex konjugierten Signals \tilde{s}_2^* im Frequenzraum ausführen

$$S_s(f) = \frac{2\tau}{N^2} \frac{1}{\sum_k |w_k|^2} \text{Re} \{ \tilde{s}_1 \cdot \tilde{s}_2^* \} . \quad (4.35)$$

Die Größe N beschreibt hierbei wieder die Anzahl der Datenpunkte und w_k die Fourierkoeffizienten der Fensterfunktion. Der Vorteil bei der Berechnung der spektralen Leistungsdichte über die Fouriertransformation liegt darin, dass der Rechenaufwand des FFT-Algorithmus für N Datenpunkte mit $N \cdot \log(N)$ skaliert. Eine Berechnung nach (4.33) würde hingegen mit N^2 skalieren.

4.3.6 dc-SQUID-Magnetometer

Das magnetische Johnson-Rauschen des Temperatursensors wird mithilfe von supraleitenden Quanteninterferenz-Detektoren, sogenannten SQUIDs, gemessen. SQUIDs zählen zu den derzeit empfindlichsten Messgeräten für magnetische Flussänderungen und besitzen darüber hinaus eine hohe Bandbreite, niedriges magnetisches Flussrauschen und eine geringe Leistungsdissipation [Dru07]. Ihre Funktionsweise soll in diesem Abschnitt kurz erläutert werden. Für eine ausführliche Diskussion siehe [Cla04].

Abbildung 4.10 (a) zeigt den schematischen Aufbau eines dc-SQUIDs. Dieses besteht aus einer supraleitenden Schleife, die an zwei Stellen durch eine dünne Isolationsschicht unterbrochen ist, den Josephson-Kontakten. Durch diese Kontakte kann magnetischer Fluss in das Innere der Schleife eindringen und auch wieder austreten. Parallel zu den Josephson-Kontakten sind Shunt-Widerstände angebracht, um das hysteretische Verhalten der SQUIDs zu vermeiden. Fließt durch die supraleitende Schleife ein konstanter Betriebsstrom I_B , können die Cooper-Paare verlustfrei durch die Kontakte tunneln, solange der Strom kleiner ist als der kritischer Wert I_C [Jos62]. Somit gibt es keinen Spannungsabfall über dem SQUID. Übersteigt der Strom I_B den kritischen Strom, werden Cooper-Paare aufgebrochen und tunneln als Quasiteilchen durch die Kontakte. Es kommt zu einem Spannungsabfall U_S über dem SQUID, der zunächst steil ansteigt und sich dann asymptotisch einem ohmschen Verhalten entsprechend der zwei parallelgeschalteten Shunt-Widerständen annähert, wie in Abbildung 4.10 (b) zu erkennen ist. Der Wert des kritischen Stromes I_C ist hierbei periodisch von dem von der SQUID-Schleife umschlossenen magnetischen Fluss abhängig und wird für $\Phi = n\Phi_0$ maximal und für $\Phi = (n + 1/2)\Phi_0$ minimal, wobei n eine ganze Zahl und $\Phi_0 = 2,067 \cdot 10^{-15}$ Vs das magnetische Flussquant beschreibt. Wird das SQUID mit einem festen Betriebsstrom $I_B > I_C(n\Phi_0)$ betrieben, hängt die Spannung U_S empfindlich vom Fluss im SQUID ab. Abbildung 4.10 (c) zeigt die daraus resultierende Fluss-Spannungs-Kennlinie. Diese periodische Abhängigkeit macht das SQUID zunächst

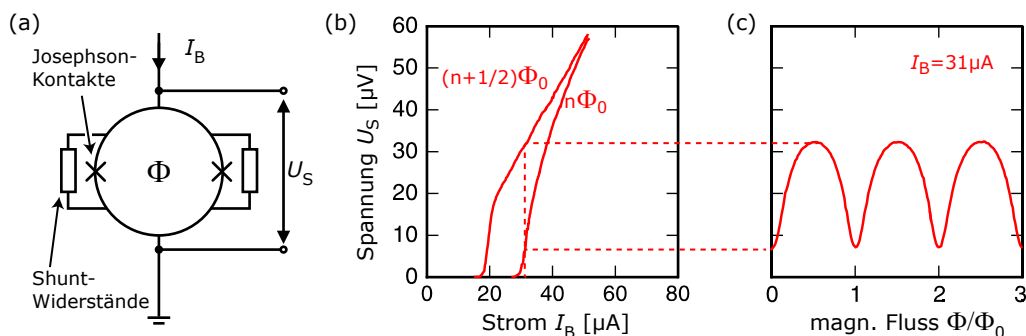


Abb. 4.10: (a) Schematische Darstellung eines dc-SQUIDs und dessen charakteristische Strom-Spannungs-Kennlinien (b) für $\Phi = n\Phi_0$ und $\Phi = (n + 1/2)\Phi_0$ und die Fluss-Spannungs-Kennlinie (c) für den in (b) markierten Betriebsstrom I_B als Funktion des magnetischen Flusses Φ/Φ_0 . (Abbildung nach [Wei96]).

zu einem stark nicht-linearen Fluss-Spannungs-Wandler, dessen linearer Anteil auf etwa $\Phi_0/4$ beschränkt ist. Um das Ausgangssignal zu linearisieren und somit den Messbereich zu vergrößern, wird eine zusätzliche Elektronik benötigt, die im folgenden Abschnitt genauer erklärt wird.

Linearisierung des SQUID-Signals und Flusstransformator

Die Linearisierung wird unter Verwendung der sogenannten Flux-Locked-Loop-Schaltung (FLL) realisiert, die in Abbildung 4.11 skizziert ist. Die dafür benötigte Rückkoppelelektronik befindet sich außerhalb des Kryostaten bei Raumtemperatur, wie zuvor in Abbildung 4.9 dargestellt wurde. Diese verstärkt und integriert die Spannungsänderung δU , die über dem SQUID durch eine Flussänderung $\delta\Phi_S$ verursacht wird. Das resultierende Spannungssignal U ist einerseits das Messsignal und andererseits auch die Spannung, die über den Rückkoppelwiderstand R_{FB} einen Strom durch die Rückkoppelpule treibt. Über die Gegeninduktivität M_{FS} wird so die ursprüngliche Flussänderung $\delta\Phi_S$ im SQUID durch eine negative Rückkopplung kompensiert. Dadurch kann das SQUID auf einem festen Arbeitspunkt in der Fluss-Spannungs-Kennlinie mit maximaler Steigung stabilisiert werden. Für die Ausgangsspannung der FLL-Elektronik folgt dementsprechend

$$\delta U = \frac{R_{FB}}{M_{FS}} \cdot \delta\Phi_S \quad (4.36)$$

und zeigt damit eine lineare Abhängigkeit zur detektierten Flussänderung $\delta\Phi_S$ im SQUID.

Im vorgestellten Aufbau des hier verwendeten Rauschthermometers sind die beiden SQUIDs und die jeweiligen Detektionsspulen räumlich von einander getrennt und nur über die supraleitenden Zuleitungen zu den Spulen miteinander verbunden. Die Kombination aus der jeweiligen Zuleitung, der Detektionsspule an der Rauschquelle und der Einkoppelpule am SQUID bildet hierbei einen supraleitenden Flusstransformator, in dem der magnetische Fluss eine Erhaltungsgröße darstellt. Die in den Detektionsspulen aufgenommene Flussänderung $\delta\Phi_P$, die durch die Rauschquelle verursacht wird, wird mithilfe dieses supraleitenden Flusstransformators über die Einkoppelpule als Änderung $\delta\Phi_S$ an

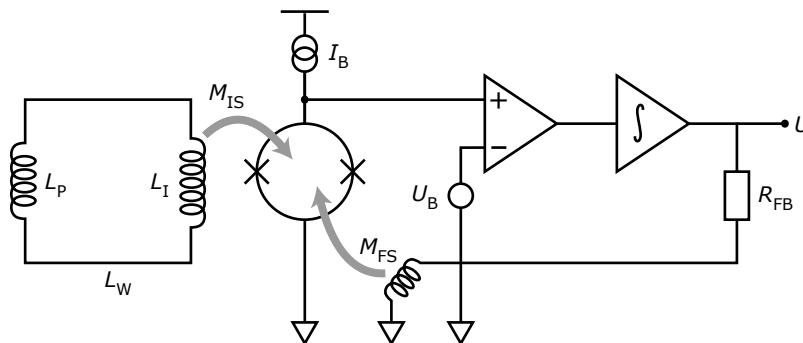


Abb. 4.11: Schematische Darstellung eines dc-SQUIDs mit Flussrückkopplung zur Auslese des induktiv gekoppelten Rauschthermometers. Die eingezeichneten Größen sind im Text erklärt.

das SQUID übertragen. Die Flusskopplung $\delta\Phi_S/\delta\Phi_P$ wird durch die im Flusstransformator auftretenden Induktivitäten bestimmt. Wie in Abbildung 4.11 skizziert, zählen hierzu die Induktivität L_P der Detektionsspule, die parasitären Leitungsinduktivitäten L_W der Twisted Pair zwischen Detektions- und Einkoppelspule, die Einkoppelinduktivität L_I des SQUIDs und die Gegeninduktivität M_{IS} zwischen der Einkoppelspule und dem SQUID. Unter Berücksichtigung der Flussershaltung im supraleitenden Transformator erhält man für die Flusskopplung folgenden Ausdruck:

$$\delta\Phi_S/\delta\Phi_P = \frac{M_{IS}}{L_P + L_W + L_I}. \quad (4.37)$$

Somit bleibt auch unter Verwendung eines Flusstransformators die lineare Abhängigkeit der gemessenen Spannung U nach Gleichung (4.36) von der Änderung des magnetischen Flusses $\delta\Phi_P$ in der Detektionsspule erhalten.

Beide verwendete dc-SQUIDs sind bis auf die Induktivitäten der Einkoppelspule nominal nahezu identisch. Ihre Spezifikation ist in Tabelle 4.1 zusammengefasst.

| Typ | L_I [nH] | M_{IS} [nH] | M_{FS} [pH] |
|------|------------|---------------|---------------|
| C6M1 | 150 | 2,297 | 45,95 |
| C6S1 | 75 | 1,591 | 46,30 |

Tab. 4.1: Spezifikation der im Rauschthermometer verwendeten dc-SQUIDs. Die angegebenen Größen sind im Text erklärt.

4.4 Charakterisierung des induktiv ausgelesenen Rauschthermometers

Im Mittelpunkt der Entwicklung des hier diskutierten induktiv ausgelesenen Rauschthermometers stand dabei die Erweiterung des bisher mit Rauschthermometern zugänglichen Messbereiches zu Temperaturen unterhalb von wenigen hundert Mikrokkelvin. Im Folgenden soll zuerst die Kalibration des Rauschthermometers und die daraus folgende Umrechnung des gemessenen magnetischen Flussrauschens in einen Temperaturwert erläutert werden. Diese Temperaturen werden daraufhin mit denen der Referenzthermometer verglichen. Im Anschluss daran folgt ein Vergleich mit den numerisch berechneten Simulationen für das magnetische Flussrauschen bei verschiedenen Temperaturen. Abschließend wird auf die verbesserte Temperaturentauung eingegangen, die durch den Einsatz der Korrelationsmethode im Vergleich mit der Einzel-Kanalauslese erzielt wurde und welche Möglichkeiten sich daraus für zukünftige Projekte ergeben.

4.4.1 Kalibration des Rauschthermometers

Im Verlauf dieses Abschnitts wird die Kalibration des induktiv ausgelesenen Rauschthermometers erläutert und diskutiert. Hierbei wird gezeigt, wie das gemessene Flussrauschen mithilfe der in Kapitel 3.2 vorgestellten Thermometer in eine Temperatur umgerechnet werden kann. Die Temperatur der Experimentierplattform der Kernstufe wird dabei je nach Temperaturbereich entweder durch das Rutheniumoxid-Widerstandsthermometer bei $T > 12$ mK oder das Pt-Kernspinresonanzthermometer bei $T \leq 12$ mK bestimmt. Die zur Kalibration herangezogenen Frequenzspektren des magnetischen Flussrauschen werden durch die Kreuzkorrelation der Einzelspektren der SQUIDs gewonnen, wie im Abschnitt 4.3.5 beschrieben wurde.

Aus diesem Grund betrachten wir zunächst die Rauschspektren von SQUID #1 und SQUID #2. Wie in Abschnitt 4.3.2 diskutiert wurde, setzt sich die gemessene Rauschleistung $S_{\Phi, \text{ges}} = S_{\Phi} + S_{\Phi, \text{SQ}}$ des einzelnen SQUIDs nach Gleichung (4.29) aus dem zu messenden Beitrag der Rauschquelle S_{Φ} und dem Eigenrauschen des SQUIDs $S_{\Phi, \text{SQ}}$ zusammen. Zur Veranschaulichung ist hierfür in Abbildung 4.12 exemplarisch das bei einer Temperatur von $T = 3$ mK gewonnene Einzelspektrum von SQUID #2 als Punkte und zusätzlich dessen ermitteltes Eigenrauschen durch die gestrichelte Kurve dargestellt. Das Spektrum zeigt dabei ein niederfrequentes Plateau bis circa 60 Hz, das durch die Rauschquelle bestimmt wird. Zur höheren Frequenzen knickt der Verlauf ab, bis er bei ungefähr 1 kHz wieder abflacht. In diesem Frequenzbereich ist der Beitrag der Rauschquelle zum Gesamtrauschen auf das des SQUIDs gesunken und der dominante Beitrag zum Rauschen bei noch höheren Frequenzen ist der des SQUIDs. Der weiße Rauschbeitrag des SQUIDs beträgt hierbei circa $\sqrt{S_{\Phi, \text{SQ}}} \cong 4 \mu\Phi_0/\sqrt{\text{Hz}}$, ein Wert der für ein einstufiges SQUID dieses Typs in Kombination mit der verwendeten Ausselektronik um einen Faktor 8 größer ist als zu erwarten wäre. Ein genauer Grund für diesen zu großen Wert konnte im Rahmen der Messung nicht gefunden werden. Eine mögliche Ursache hierfür könnte magnetischer Fluss sein, der in den Josephson-Kontakten gefangen ist. Dieses erhöhte Flussrauschen des SQUIDs ist in der Messung natürlich unerwünscht, da es zu einer schlechteren Auflösung des Thermometers führt. Allerdings kann anhand dieses Beispiels eindrucksvoll gezeigt werden, dass durch die Anwendung der nachfolgenden Kreuzkorrelation selbst dieses hohe Rauschen in den dadurch gewonnenen Spektren nicht mehr zu beobachten ist. An dieser Stelle wollen wir uns allerdings zunächst nur auf das Ergebnis der Kreuzkorrelation konzentrieren. Eine ausführliche Betrachtung der erzielten Signalverbesserung erfolgt in Abschnitt 4.4.4.

In Abbildung 4.13 ist das gemessene Rauschspektrum von SQUID #1, das soeben diskutierte Rauschen in SQUID #2 sowie das daraus berechnete kreuzkorrelierte Spektrum (K.K.) aufgetragen. Hierbei fällt auf, dass das SQUID-Rauschen von SQUID #1, das in einer separaten Messung auf $\sqrt{S_{\Phi, \text{SQ}}} \cong 0,3 \mu\Phi_0/\sqrt{\text{Hz}}$ bestimmt wurde, um ein vielfaches kleiner ist als das von SQUID #2, so dass das SQUID-Rauschen bei einer Temperatur von 3 mK in dem gezeigten Frequenzbereich nicht erkennbar ist. In dem kreuzkorrelierten ma-

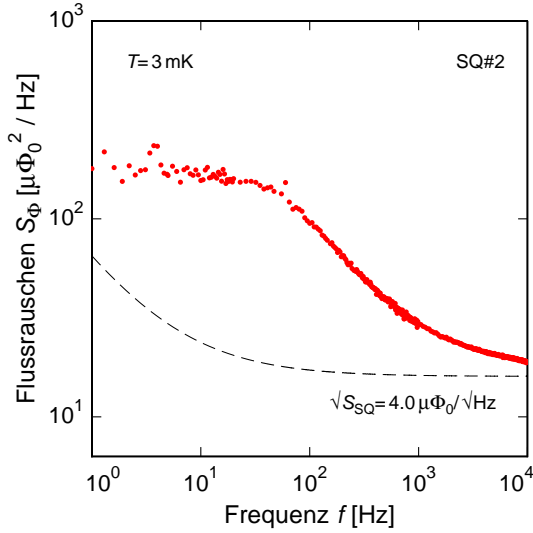


Abb. 4.12: Frequenzspektrum des gemessenen magnetischen Flussrauschens von SQUID #2 bei $T = 3\text{ mK}$. Durch die gestrichelte Kurve ist zusätzlich das ermittelte Eigenrauschen von SQUID #2 dargestellt.

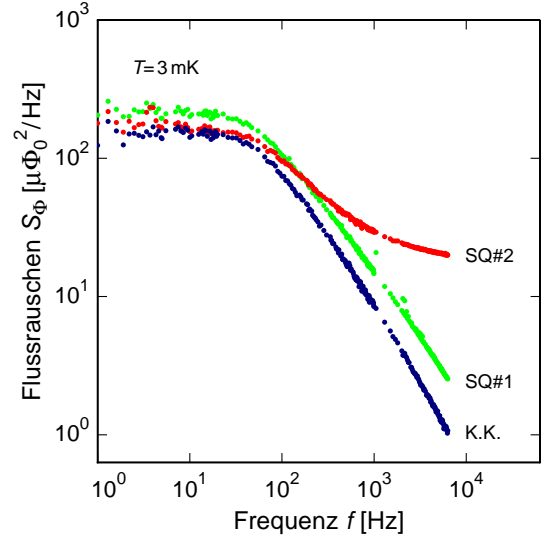


Abb. 4.13: Magnetisches Flussrauschen von SQUID #1 und SQUID #2 sowie das kreuzkorrelierte Rauschspektrum (K.K.) bei einer Temperatur von $T = 3\text{ mK}$.

netischen Flussrauschen ist deutlich das niederfrequente Plateau und das Abknicken im Verlauf zu höheren Frequenzen zu erkennen. Da bei der Kreuzkorrelation die Rauschbeiträge der SQUIDS stark unterdrückt werden, weist der Gesamtverlauf im Vergleich zu den Einzelspektren einen niedrigeren Absolutwert auf. Dies wird vor allem im Bereich hoher Frequenzen deutlich, der ansonsten durch das SQUID-Rauschen dominiert wird.

In Abbildung 4.14 ist der gewonnene Frequenzverlauf des kreuzkorrelierten magnetischen Flussrauschens bei verschiedenen Temperaturen zwischen $42\ \mu\text{K}$ und $800\ \text{mK}$ aufgetragen und zur besseren Übersicht jeweils mit einer Führungslinie dargestellt. Die angegebenen Temperaturen wurden hierbei mit den Referenzthermometern bestimmt. Wie in der Abbildung gut zu erkennen ist, ist die spektrale Form unabhängig von der Temperatur des Rauschensors. Dies zeigt, dass sich der spezifische elektrische Widerstand des Sensors nicht mit der Temperatur ändert und wie geplant die temperaturunabhängige Defektstreuung dominiert. Darüber hinaus lässt sich in dieser Darstellung die Abschneidefrequenz f_c des tiefpassartigen Verlaufs auf $f_c \cong 105\text{ Hz}$ bestimmen und zeigt somit eine sehr gute Übereinstimmung mit dem Wert von 110 Hz , der mithilfe von (4.25) berechnet werden kann.

Prinzipiell könnte für die anschließende Kalibration des Rauschthermometers der gesamte hier dargestellte Frequenzbereich herangezogen werden. Dennoch beschränken wir uns hierfür auf den niederfrequenten Plateaubereich zwischen 1 Hz und 55 Hz , der in Abbildung 4.14 durch die gestrichelte Linie markiert ist. Dies hat vor allem zwei Gründe. Zum

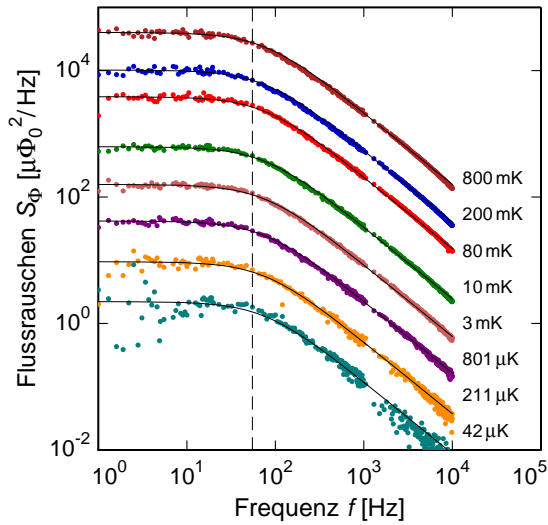


Abb. 4.14: Frequenzverlauf der kreuzkorrelierten Rauschspektren bei Temperaturen zwischen $42 \mu\text{K}$ und 800mK . Die durchgezogenen Kurven dienen als Führungslinien. Die gestrichelte Linie markiert den ausgewählten Plateaubereich zwischen 1Hz und 55Hz .

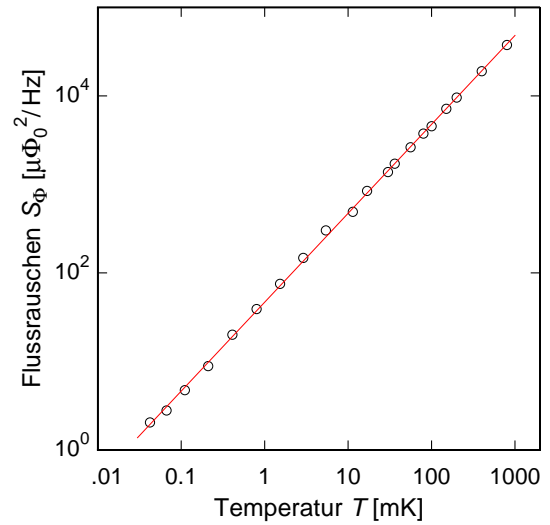


Abb. 4.15: Plateauwert \bar{S}_Φ des magnetischen Flussrauschens zwischen 1Hz und 55Hz gegenüber der mit den Referenzthermometern gemessenen Temperatur. Die rote Linie beschreibt mit $\bar{S}_\Phi \propto T$ eine lineare Regression.

einen weist dieser Bereich den größten Absolutwert im Spektrum auf und ist somit am einfachsten und mit dem kleinsten relativen Fehler zu messen. Dies ist ein wichtiger Punkt vor allem im Bereich ultratiefer Temperaturen. Denn wie in Abbildung 4.14 gut zu erkennen ist, variiert der Absolutwert des Plateaus beim Überstreichen des Temperaturbereichs um nahezu fünf Größenordnungen. Zum anderen, so hat sich im Verlauf der Messreihe herausgestellt, wird das Frequenzspektrum besonders im Bereich oberhalb einiger Kilohertz in unregelmäßigen zeitlichen Abständen durch externe Störungen stark beeinflusst (siehe Abschnitt 4.4.5), wohingegen der Plateaubereich hiervon weitgehend unbeeinträchtigt bleibt.

Der aus dem konstanten niederfrequenten Bereich der kreuzkorrelierten Frequenzspektren resultierende Plateauwert $\bar{S}_\Phi(T)$ ist in Abbildung 4.15 gegen die Temperatur aufgetragen, die mithilfe der Referenzthermometer bestimmt worden ist. Die durch die rote Linie dargestellte lineare Regression bestätigt mit $\bar{S}_\Phi \propto T$ den nach (4.27) erwarteten linearen Zusammenhang zwischen der spektralen Leistungsdichte des gemessenen magnetischen Flussrauschens und der Temperatur des Rauschsensors unter der Annahme, dass diese mit den Werten der Referenzthermometer übereinstimmen. Somit lässt sich unter Verwendung von

$$T = \frac{\bar{S}_\Phi(T)}{\bar{S}_\Phi(T_{\text{cal}})} T_{\text{cal}} \quad (4.38)$$

die Temperatur des Rauschthermometers anhand einer Ein-Punkt-Kalibration direkt aus

dem Plateauwert $\overline{S}_\Phi(T)$ des kreuzkorrelierten magnetischen Flussrauschens berechnen. Für die Kalibration wurde im Rahmen dieser Arbeit der Plateauwert $\overline{S}_\Phi(T_{\text{cal}})$ aus der Messung des magnetischen Flussrauschens bei einer Temperatur der Kernstufe von $T_{\text{cal}} = 200$ mK verwendet. Diese Temperatur wurde aus mehreren Gründen ausgewählt. So wurde das Rutheniumoxid-Widerstandsthermometer, das sowohl zur Temperaturregelung des Kryostaten verwendet wird, als auch als Referenzthermometer in diesem Temperaturbereich dient, gegen das Fixpunkt-Thermometer kalibriert und stimmt mit dessen höchstem Fixpunkt bei circa 208 mK auf besser als 4% überein. Daher kann davon ausgegangen werden, dass die etwas geringere Kalibrationstemperatur T_{cal} des Rauschthermometers die gleiche Übereinstimmung mit dem Fixpunkt-Thermometer aufweist wie das RuO₂-Thermometer. Ein weiterer Grund ist, dass diese Temperatur mit dem Verdünnungskryostaten und der über den geschlossenen Wärmeschalter thermisch verbundenen Kernstufe über einen langen Zeitraum sehr stabil eingestellt werden konnte. Dies ist zum einen notwendig, damit die Kernstufe ausreichend Zeit hat um vollständig zu thermalisieren. Zum anderen kann bei dieser Temperatur ein möglicher Temperaturgradient entlang des Wärmeschalters vernachlässigt werden, weshalb davon ausgegangen werden kann, dass sowohl die Kernstufe als auch die Rauschquelle die selbe Temperatur wie die Mischkammer besitzen. Zusätzlich folgt aus der stabilen Temperaturregelung, dass der Einfluss von Temperaturschwankungen während der Aufzeichnung der Spektren auf die Genauigkeit der Kalibration vernachlässigt werden kann.

Zur Überprüfung der Genauigkeit dieser Kalibration des Rauschthermometers und den daraus gewonnen Temperaturen werden wir diese in den folgenden Abschnitten zuerst mit den Werten der beiden Referenzthermometern und anschließend mit den Ergebnissen der numerischen Berechnungen vergleichen.

4.4.2 Vergleich mit den Referenzthermometern

Aus der im vorherigen Abschnitt vorgestellten Kalibration kann jedem gemessenen Spektrum des magnetischen Flussrauschens über dessen Plateauwert $\overline{S}_\Phi(T)$ nach Gleichung (4.38) eine Temperatur T_{RT} zugeordnet werden. Die auf diese Weise berechneten Temperaturen T_{RT} des Rauschthermometers sind in Abbildung 4.16 gegen die Werte der beiden Referenzthermometer aufgetragen. Hierbei wird der Temperaturbereich von 12 mK bis 800 mK durch das RuO₂-Thermometer abgedeckt. Im Bereich unterhalb von 12 mK dient das Pt-Kernspinresonanzthermometer (Pt-NMR) als Referenz. Die durchgezogene Linie in der Abbildung beschreibt den Fall, wenn die Temperaturen des Rauschthermometers mit denen der Referenzthermometer exakt übereinstimmen. Die beiden gestrichelten Linien sind hierzu um je 5% versetzt aufgetragen. Daraus lässt sich erkennen, dass die Thermometer über den kompletten Temperaturbereich von fast fünf Größenordnungen innerhalb von 5% übereinstimmen. Die tiefste hier mit dem verwendeten adiabatischen Kernentmagnetisierungskryostaten erzielte Temperatur wurde mithilfe des Pt-NMR Thermometers auf $42 \mu\text{K}$ und mit dem hier diskutierten Rauschthermometer auf $43 \mu\text{K}$ bestimmt.

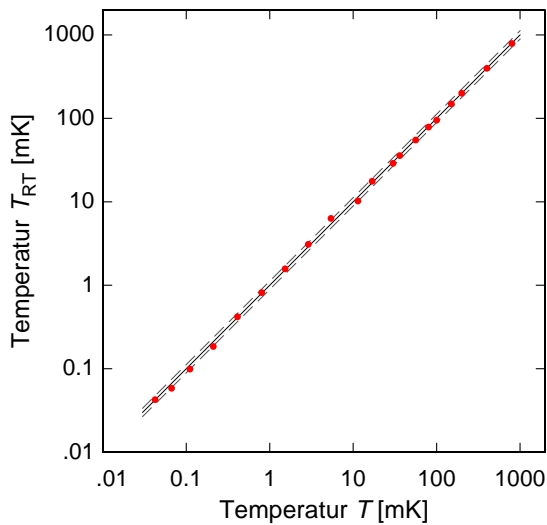


Abb. 4.16: Vergleich der Temperatur des Rauschthermometers T_{RT} mit der der Referenzthermometer. Die durchgezogene Linie entspräche einer exakten Übereinstimmung von Rausch- und Referenztemperatur. Die gestrichelten Linien sind hierzu um je 5% verschoben.

4.4.3 Vergleich mit der Simulation

Zur weiterführenden Charakterisierung des Rauschthermometers werden die experimentell gewonnenen Ergebnisse mit denen der Simulation, die in Abschnitt 4.3.1 diskutiert wurde, verglichen. Für die Geometrie des hier vorgestellten Aufbaus und unter Verwendung der SQUID-Parameter aus Tabelle 4.1 kann die Frequenzabhängigkeit des im SQUID detektierten magnetischen Flussrauschens nach Gleichung (4.28) numerisch berechnet werden. Für ein angenommenes Restwiderstandsverhältnis von $RRR = 28$ ergibt sich für den Temperatursensor ein elektrischer Leitwert von $\sigma = 1,65 \cdot 10^9$ S/m, der für die Berechnungen im relevanten Temperaturbereich als konstant vorausgesetzt wird. Somit bleibt die Temperatur als einzig freier Parameter für die Simulation. Diese simulierten Frequenzabhängigkeiten werden nun mit den gemessenen kreuzkorrelierten Spektren verglichen, deren Temperatur zuvor über die Ein-Punkt-Kalibration gewonnen wurde.

In Abbildung 4.17 werden die gemessenen kreuzkorrelierten Rauschspektren mit den berechneten Werten der Simulation verglichen. Dabei sind die experimentellen Werte durch schwarze Punkte und die Ergebnisse der numerischen Berechnung durch rote Quadrate dargestellt. Die angegebenen Temperaturen wurden mit der in Abschnitt 4.4.1 diskutierten Kalibration des Rauschthermometers bestimmt. Es zeigt sich, dass die Werte der Simulation und die experimentellen Werte sehr gut über den gesamten Temperatur- und Frequenzbereich übereinstimmen. Für die Simulation wurde dabei nur der Rauschbeiträge $S_{\Phi}(T, f)$ des Temperatursensors berücksichtigt. Aufgrund des übereinstimmenden Verlaufs in dem hier betrachteten Frequenzbereich kann davon ausgegangen werden, dass das Flussrauschen der SQUIDs $S_{\Phi, SQ}$ nahezu vollständig unterdrückt wird.

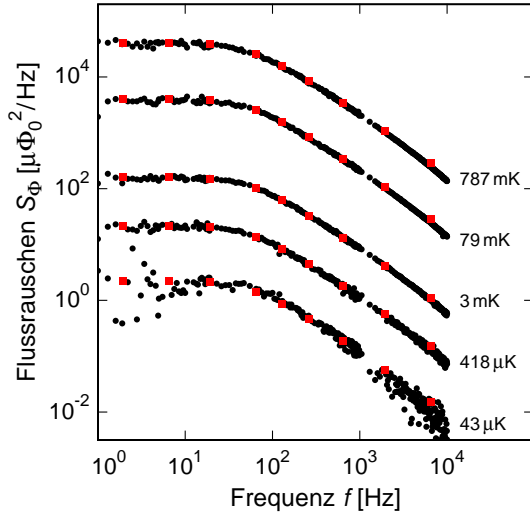


Abb. 4.17: Vergleich der kreuzkorrelierten Rauschspektren (schwarze Punkte) mit dem Ergebnis der numerischen Berechnung (rote Quadrate) für die angegebenen Temperaturwerte, die mit dem Rauschthermometer bestimmt worden sind.

4.4.4 Vergleich mit der Einzelkanal-Auslese

Durch den Vergleich der Einzelspektren von SQUID #1 und SQUID #2 mit dem kreuzkorrelierten Spektrum wird in diesem Abschnitt die erzielte Verbesserung der Signalaufösung und der damit verbundenen Temperaturauösung diskutiert. Hierfür werden im Folgenden die Spektren des gemessenen magnetischen Flussrauschens und im Speziellen die Werte bei $f = 10$ kHz betrachtet, die bei der Temperatur $T_{\text{RT}} = 99 \mu\text{K}$ gemessen wurden.

In Abbildung 4.18 sind sowohl die Rauschspektren von SQUID #1 und SQUID #2 als auch das kreuzkorrelierte Spektrum aufgetragen. Dabei ist wieder deutlich das hochfrequente weiße Flussrauschen von SQUID #2 zu erkennen, das mit einem Wert von $S_{\Phi, \text{SQ}} \cong 16 \mu\Phi_0^2/\text{Hz}$ um ein Vielfaches größer ist, als es für ein SQUID dieses Typs erwartet wird. Im dem für die Temperaturbestimmung relevanten niederfrequenten Bereich zeigt das magnetische Flussrauschen zwar noch ein leicht höheres Plateau, allerdings wird auch dieser Bereich fast ausschließlich vom Flussrauschen des SQUIDs dominiert. Darüber hinaus ist unterhalb von 10 Hz ein leichter Anstieg zu erkennen, der durch das $1/f$ -Rauschen verursacht wird. Es ist somit offensichtlich, dass aus dem Spektrum des magnetischen Flussrauschens von SQUID #2 keine zuverlässige Temperaturinformation extrahierbar ist. Das von SQUID #1 detektierte magnetische Flussrauschen weist hingegen einen weitaus niedrigeren Wert für das Flussrauschen bei 10 kHz mit einem Wert von $S_{\Phi, \text{SQ}} \cong 0,23 \mu\Phi_0^2/\text{Hz}$ auf. Allerdings ist auch hier im niederfrequenten Bereich der Einfluss des $1/f$ -Rauschens durch den Anstieg zu kleineren Frequenzen, $f < 10$ Hz, deutlich erkennbar, so dass auch aus diesem Einzelspektrum die Temperatur nicht direkt bestimmt werden kann. Im Spektrum von SQUID #1 ist zudem im Bereich zwischen 1 kHz und 3 kHz der Einfluss durch externe Störungen zu beobachten, die im anschließenden Abschnitt 4.4.5 diskutiert werden.

Im kreuzkorrelierten Spektrum des magnetischen Flussrauschens ist das für die Temperaturbestimmung relevante niederfrequente Plateau klar erkennbar. Darüber hinaus ist sogar

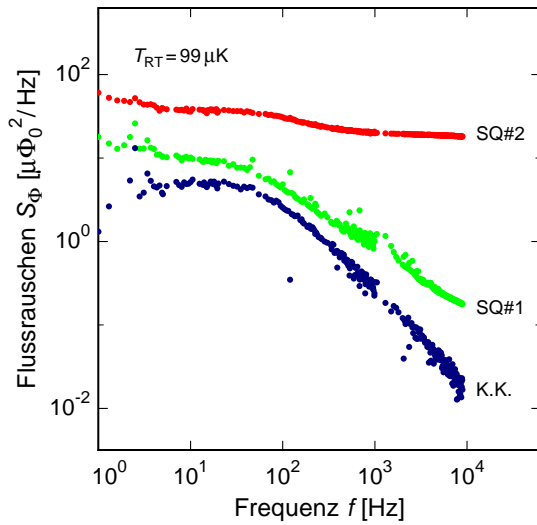


Abb. 4.18: Vergleich der beiden Einzelspektren von SQUID #1 und SQUID #2 mit dem kreuzkorrelierten Spektrum bei $T_{RT} = 99 \mu\text{K}$.

bei 10 kHz noch kein Abflachen der spektralen Rauschleistungsdichte zu beobachten, was darauf hindeutet, dass selbst bei dem hier ermittelten Wert von nur $0,015 \mu\Phi_0^2/\text{Hz}$ das Flussrauschen der beiden Einzelkanäle sehr gut unterdrückt wird. Somit kann dieser Wert zur Abschätzung der erzielten Verbesserung der Signalauflösung herangezogen werden und mit denen der Einzelkanal-Auslese verglichen werden. Da allerdings das SQUID #2 in keinem optimalen Modus betrieben werden konnte, ist ein Vergleich mit diesem nur bedingt aussagekräftig. Für eine realistischere Abschätzung betrachten wir daher nur den Wert von SQUID #1, woraus sich eine Verbesserung in der Signalauflösung um einen Faktor von $\frac{0,23}{0,015} > 15$ ergibt. Vergleicht man nun diesen durch die verbesserte Auflösung der Kreuzkorrelation gewonnenen Wert von $0,015 \mu\Phi_0^2/\text{Hz}$ mit dem Plateauwert $\bar{S}_\Phi(99 \mu\text{K}) \cong 5 \mu\Phi_0^2/\text{Hz}$ des kreuzkorrelierten Spektrums, so sollte es aufgrund der Signalauflösung prinzipiell möglich sein bis zu einer Temperatur von $T = 1 \mu\text{K}$ gut messen zu können.

4.4.5 Externe Störungen

Während der Datenaufnahme kam es wiederholt zur Beeinflussung des gemessenen Spektrums durch externe Störsignale. Diese Störungen traten in unregelmäßigen zeitlichen Abständen auf und koppelten in die Signalketten beider SQUIDs ein, sodass diese Störung nicht durch die anschließende Kreuzkorrelation behoben werden konnte. Der Frequenzbereich, in dem die Störsignale im Spektrum sichtbar waren, lag hauptsächlich im Bereich oberhalb von 1 kHz, wo diese in Form von diskreten Linien im Rauschspektrum auftraten. Für die genaue Analyse des magnetischen Flussrauschen wurden diese Frequenzen im Vorfeld bestimmt und aus den berechneten Spektren entfernt.

Neben diesen Störsignalen wurden auch die Beiträge durch die 50 Hz-Netzfrequenz und deren Oberschwingungen in der hier vorgestellten Auswertung nicht berücksichtigt.

4.4.6 Parasitärer Wärmeeintrag und Limitierung des Messbereiches

Aufgrund der Tatsache, dass das im Rahmen dieser Arbeit vorgestellte Rauschthermometer induktiv ausgelesen wird, gibt es keinen direkten elektrischen Kontakt zwischen dem Rauschsensoren auf der Kernstufe des Kryostaten und den SQUIDs, die thermisch an die Mischkammer ($T \cong 5 \text{ mK}$) angekoppelt sind. Der einzige Kontakt zwischen diesen beiden Bauelementen besteht aus den isolierten supraleitenden Niob-Drähten der Detektionsspulen, die mit der Einkoppelspule des jeweiligen SQUIDs verbunden sind, wie in Abschnitt 4.3.3 beschrieben wurde. Der parasitäre Wärmeeintrag über diese Drähte kann bei der tiefsten hier gemessenen Temperatur von $T_{\text{RT}} = 43 \mu\text{K}$ aus deren Wärmeleitfähigkeit auf circa $0,5 \text{ fW}$ abgeschätzt werden [Con62]. Für den zusätzlichen elektromagnetischen Beitrag, das heißt die Rückwirkung (*Back-action*) der SQUIDs auf den Temperatursensoren durch das Rauschen der Shunt-Widerstände sowie durch den Josephson-Wechselstrom, lässt sich grob ein vergleichbarer Wert abschätzen [Hao04b], wodurch sich ein gesamter parasitärer Wärmeeintrag von vermutlich $\dot{Q}_{\text{par}} \approx 1 \text{ fW}$ ergibt.

Für eine Abschätzung, in welchem Maß es durch diesen parasitären Wärmeeintrag zu einer Erwärmung des Temperatursensors kommt, muss sowohl der elektrische Widerstand des Sensors als auch der zwischen diesem und der Kernstufe berücksichtigt werden. Der letztgenannte wird dabei durch den Grenzflächenwiderstand zwischen der polierten Kontaktfläche des kupfernen Temperatursensors und der vergoldeten Experimentierplattform der Kupferkernstufe bestimmt. Für diese Art der Verbindung zweier Bauteile aus Kupfer, die über mehrere Schrauben fest miteinander verbunden sind, lässt sich der resultierende Widerstand zu $10 \text{ n}\Omega$ abschätzen, wobei die Unsicherheit hier mindestens eine Größenordnung beträgt [Did04, Pob07]. Der elektrische Widerstand des Temperatursensors selbst wird durch den kaltverformten Teil der Rauschquelle dominiert und lässt sich zu $R_{\text{RT}} \approx 1 \mu\Omega$ berechnen, woraus ersichtlich wird, dass der Beitrag des Grenzflächenwiderstandes vermutlich vernachlässigt werden kann. Bei einer Temperatur von $50 \mu\text{K}$ beträgt daher die durch einen parasitären Wärmeeintrag von 1 fW verursachte relative Temperaturerhöhung in der Rauschquelle weniger als $\Delta T/T < 2 \cdot 10^{-5}$. Somit stellt der Widerstand der Rauschquelle in dem hier betrachteten Temperaturbereich keine Limitierung des Messbereichs dar und würde erst bei $T = 1 \mu\text{K}$ mit $\Delta T/T \approx 4\%$ zu einer nennenswerten Temperaturerhöhung in der Rauschquelle führen.

Der elektrische Widerstand des Temperatursensors ist mit $1 \mu\Omega$ um mehr als zwei Größenordnungen kleiner als der des im Abschnitt 4.2 diskutierten Rauschthermometers. Das dortige Thermometer basiert auf der Messung des Stromrauschens eines elektrischen Widerstandes, wobei die parasitären Wärmeeinträge in diesen Widerstand bereits bei $T = 1 \text{ mK}$ eine Temperaturerhöhung von 4% verursachten [Lus01].

Abschließend lässt sich somit zusammenfassen, dass es mit dem im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Rauschthermometer durch die Kombination der induktiven Detektion des magnetischen Flussrauschens mit der anschließenden Kreuzkorrelation der Einzelkanä-

le prinzipiell möglich ist, Temperaturen zwischen der Temperatur von flüssigem Helium, 4,2 K, bis einschließlich einem Mikrokkelvin mit hoher Genauigkeit zu messen.

4.5 Weiterentwicklung des Rauschthermometers

Für die Weiterentwicklung des hier diskutierten induktiv ausgelesenen Rauschthermometers kann in einem ersten Schritt der obere Messbereich erweitert werden. Dieser ist zum jetzigen Zeitpunkt auf knapp 1 K beschränkt. Dies liegt daran, dass sowohl zur elektrischen Kontaktierung der SQUIDs als auch zur Verbindung der beiden Detektionsspulen mit den Einkoppelspulen Aluminium-Bonddrähte mit einer kritischen Temperatur von $T_c \cong 1,1$ K verwendet wurden (siehe Abschnitt 4.3.3). Ersetzt man diese durch Niob-Bonddrähte, kann der Messbereich bis auf über 4,2 K erweitert werden.

Ein weiterer Schritt zur Optimierung des Rauschthermometers wäre Silber anstatt Kupfer als Material für die Rauschquelle zu verwenden. Der Grund hierfür ist, dass für das hier vorgestellte Rauschthermometer im Temperaturbereich unterhalb von $100 \mu\text{K}$ Thermalisierungszeiten von mehreren Stunden beobachtet wurden und somit der Temperatur der Kernstufe nur verzögert folgen kann. Ein möglicher Grund könnte das zur Abschirmung von Magnetfeldern dienende Niob-Rohr sein, das mechanisch und thermisch am Temperatursensor befestigt ist. Unter Umständen liegt das langsame Thermalisieren jedoch nicht am Niob-Rohr, sondern an der Wärmekapazität, die von den elektrischen Quadrupolmomenten der Cu-Kerne auf Gitterplätzen mit nicht-kubischem elektrischen Feldgradienten getragen wird. Eine ungewöhnlich große Zahl solcher Gitterplätze könnte durch das Kaltverformen erzeugt worden sein, das beim Einstellen des Restwiderstandverhältnisses auf $RRR \approx 28$ nötig war. Im Gegensatz zu Kupfer ($I = 3/2$) hat Silber einen Kernspin von nur $I = 1/2$. Daher kann Silber kein elektrisches Kernquadrupolmoment tragen und besitzt somit keinen solchen Beitrag zur Wärmekapazität.

Ein weiterentwickelter Aufbau mit einem Temperatursensor aus Silber ist bereits geplant.

5. Messung der Wärmeleitfähigkeit

5.1 Wärmeleitfähigkeitsmessung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Temperaturabhängigkeit der thermischen Leitfähigkeit von zwei metallischen Gläsern gemessen. Bei den untersuchten Proben handelt es sich um zwei unterschiedliche, auf Zirkonium beziehungsweise Gold basierende Multikomponentenlegierungen. Der Verlauf der Wärmeleitfähigkeit wurde dabei über nahezu fünf Größenordnungen von wenigen Milikelvin (6 mK) bis hin zur Raumtemperatur (300 K) ermittelt. Da sich die Wärmeleitfähigkeit im untersuchten Temperaturbereich um mehr als sechs Größenordnungen ändert und um den experimentellen Anforderungen der unterschiedlichen Temperaturbereiche gerecht zu werden, wurden insgesamt drei verschiedene Messaufbauten verwendet. Da sich die Messbereiche der einzelnen Aufbauten überlappen, können die gewonnenen Werte für die thermische Leitfähigkeit ohne Versatz zusammengefügt werden.

Im folgenden Abschnitt soll nun zuerst auf das allgemeine Messprinzip der Wärmeleitfähigkeit und die damit verbundenen experimentellen Herausforderungen eingegangen werden. Danach werden speziell die hier verwendeten Methoden vorgestellt. Ein Schwerpunkt der Betrachtung liegt dabei auf der berührungsfreien Messmethode für sehr tiefe Temperaturen. Die Eigenschaften der dabei verwendeten paramagnetischen Thermometer werden daher in einem eigenen Abschnitt genauer betrachtet. Zum Abschluss dieses Kapitels werden die untersuchten Proben vorgestellt und eine Übersicht über die Messelektronik und die Messprozedur gegeben.

5.1.1 Allgemeines Messprinzip

Das allgemeine Messprinzip, auf dem die durchgeführten Wärmeleitungsexperimente basieren, ist schematisch in Abbildung 5.1 dargestellt. Die zu untersuchende Probe wird hierfür an einem Ende über einen guten thermischen Kontakt mit einem Wärmebad verbunden, das die konstante und bekannte Temperatur T_0 besitzt. Über das freie Ende wird der Probe kontinuierlich die Heizleistung \dot{Q} zugeführt. Dadurch bildet sich nach einer gewissen Thermalisierungszeit ein konstanter Temperaturgradient $\Delta T = T_2 - T_1$ zwischen den beiden Thermometern aus. Unter der Annahme, dass die deponierte Heizleistung hinreichend klein und ΔT viel kleiner als die Badtemperatur T_0 ist, kann die Wärmeleitfähigkeit über

$$\kappa = \frac{\dot{Q}}{\Delta T} \frac{\Delta x}{A} \quad (5.1)$$

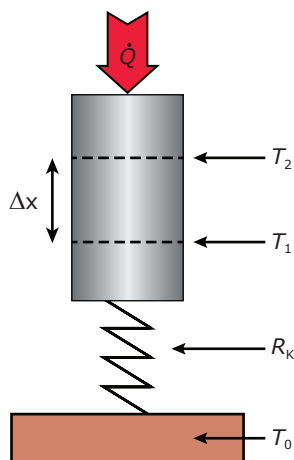


Abb. 5.1: Schematische Darstellung des allgemeinen Messprinzips, auf dem die durchgeführten Messungen der Wärmeleitfähigkeit beruhen. Die zu untersuchende Probe ist dabei an ein Wärmebad mit der Temperatur T_0 über einen Wärmewiderstand R_K gekoppelt. Durch die kontinuierlich eingebrachte Heizleistung \dot{Q} am freien Ende der Probe bildet sich zwischen den beiden durch die gestrichelten Linien angedeuteten Positionen im Abstand Δx ein konstanter Temperaturgradient mit $\Delta T = T_2 - T_1$ aus.

berechnet werden. Dabei beschreibt die Größe Δx den Abstand zwischen den beiden Thermometern und A die Querschnittsfläche der Probe senkrecht zum Wärmefluss.

Das vorgestellte Messprinzip würde es generell auch ermöglichen, die Wärmeleitfähigkeit mit nur einem Thermometer auf der Probe zu bestimmen. Der Temperaturgradient ΔT würde sich in diesem Fall aus dem Wert dieses Thermometers und der Badtemperatur T_0 berechnen. Jedoch tritt an jeder Kontaktfläche ein Grenzflächenwiderstand auf, der Kapitawiderstand R_K genannt wird. Dieser verursacht einen zusätzlichen Temperaturgradienten δT , welcher aufgrund der T^{-3} -Abhängigkeit des Widerstandes gerade im Bereich unterhalb von einem Kelvin nicht mehr vernachlässigbar ist [Swa89]

$$\delta T = R_K \dot{Q}, \quad (5.2)$$

wobei die Größe \dot{Q} den Wärmefluss durch die Kontaktfläche beschreibt. Es ist daher essenziell, für jeden Versuchsaufbau einen bestmöglichen thermischen Kontakt zwischen Probe und Probenhalter herzustellen, um den Wärmewiderstand möglichst klein zu halten. Die Verwendung von zwei Thermometern bietet daher den Vorteil, dass durch diese Messmethode des Temperaturgradienten ΔT der Grenzflächenwiderstand zwischen der Probe und dem Wärmebad keinen Einfluss auf die Messung hat. Somit kann die Problematik des Kapitawiderstandes umgangen werden und muss daher in der Auswertung der Messdaten nicht berücksichtigt werden.

Einen weiteren Einfluss auf die Messung der Wärmeleitfähigkeit haben sowohl die Zuleitungen der Thermometer und des Heizers als auch die Thermometer selbst. Durch die Drähte der Zuleitungen werden besonders im Limes tiefer Temperaturen ungewollte, parasitäre Wärmeeinträge in die Probe eingebracht. Aus diesem Grunde werden alle Zuleitungen thermisch abgefangen, um den Einfluss durch parasitäre Wärmeeinträge zu minimieren. Zusätzlich kann über die Drähte ein Teil der eingebrachten Heizleistung \dot{Q} abfließen. Diese parasitäre Wärmeleitung parallel zur Probe kann vor allem bei Proben mit sehr geringer Wärmeleitfähigkeit, wie supraleitenden metallischen Gläsern oder dielektrischen Gläsern, zu einer signifikanten Verfälschung der Messdaten führen. Um die parasitäre Wärmeleitfä-

higkeit zu reduzieren, müssen die Zuleitungen eine möglichst geringe Wärmeleitfähigkeit aufweisen. In der Praxis wird dies dadurch realisiert, dass man entweder supraleitende Zuleitungen verwendet oder Drähte mit einem großen elektrischen Widerstand, wie zum Beispiel Manganin- oder Konstantan-Drähte¹.

Der Einfluss der Thermometer beruht darauf, dass im Bereich tiefer Temperaturen meist Widerstandsthermometer eingesetzt werden. Bedingt durch die verlustbehaftete Auslese dieser Widerstände kommt es zu einer Eigenerwärmung der Thermometer, die ab einer gewissen Temperatur zu einem nicht mehr vernachlässigbaren parasitären Wärmeeintrag in der Probe führt.

Letztendlich wird somit der experimentell zugängliche Messbereich durch die verwendeten Thermometer und die Summe der parasitären Wärmeeinträge limitiert. Daher wird für den Bereich sehr tiefer Temperaturen eine kontaktlose Messmethode verwendet, die im Abschnitt 5.1.4 vorgestellt wird.

5.1.2 Messmethode für Temperaturen von 2 K bis 300 K

Die Messung der Wärmeleitfähigkeit im Temperaturbereich zwischen 2 K und 300 K wurde mit einem separaten Versuchsaufbau durchgeführt. Eine schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus ist in Abbildung 5.2 gezeigt. Eine Übersicht über die verwendeten Proben und deren Spezifikation findet sich in Tabelle 5.1. Die Messungen wurden in einem ⁴He-Badkryostaten mit einem 1K-Topf durchgeführt. Somit können Temperaturen bis knapp unter 2 K erreicht werden. Eine ausführliche Beschreibung und Charakterisie-

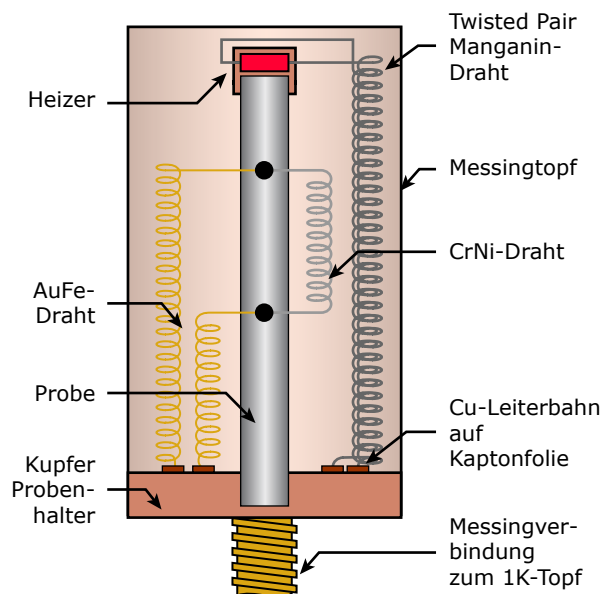


Abb. 5.2: Schnittbild des Messaufbaus für den Temperaturbereich von 2 K bis 300 K. Um die parasitäre Wärmeleitfähigkeit über die Zuleitungen zu minimieren sind diese spiralförmig aufgewickelt, wodurch deren Länge etwa versiebenfacht wird. Der Heizer befindet sich auf der Stirnseite der stabförmigen Probe und ist in ein Kupfergehäuse eingeklebt. Der komplette Messaufbau ist von einem Messingtopf umgeben, der als Strahlungsschild dient. Über eine Gewindestange aus Messing ist der Probenhalter thermisch und mechanisch mit dem 1K-Topf verbunden.

¹Manganin und Konstantan sind Markennamen für verschiedene Kupfer-Mangan-Nickel-Legierung und zeichnen sich durch einen hohen elektrischen Widerstand ($\rho \approx 50 \mu\Omega\text{cm}$) aus, der überdies nahezu temperaturunabhängig ist.

rung des verwendeten Badkryostaten findet sich in [Lay04].

Wie in Abbildung 5.2 dargestellt ist, ist die zylinderförmige Probe in eine kupferne Experimentierplattform eingepasst und mit Epoxidharz fixiert. Über eine etwa 3 cm lange M3 Gewindestange aus Messing ist die Plattform thermisch und mechanisch mit dem 1K-Topf verbunden. Der komplette Aufbau befindet sich in einer Messinghülse, die die gleiche Temperatur aufweist wie die Experimentierplattform und somit als Strahlungsschild dient. Der zylindersymmetrische Messaufbau hat eine Gesamthöhe von 70 mm und einen Durchmesser von 32 mm.

Am freien Ende der Probe befindet sich der Heizer, der aus einem mit Epoxidharz in ein Kupfergehäuse eingeklebten Metallfilmwiderstand besteht ($R_H = 100 \text{ k}\Omega$). Die Zuleitungen zum Heizer bestehen aus einem Twisted Pair aus Manganindraht ($\varnothing = 100 \mu\text{m}$) und sind auf der Experimentierplattform über Kupferbahnen auf einer Kaptonfolie thermisch an diese angekoppelt. Der Temperaturgradient, der sich beim Heizen entlang der Probe ausbildet, wird mithilfe eines Thermopaars bestimmt. Hierbei handelt es sich zum einen um eine Gold-Eisen Legierung ($\text{AuFe}_{0.07}$) und zum anderen um eine Chrom-Nickel Legierung (*Chromel*, $\text{Cr}_{10}\text{Ni}_{90}$), wobei beide Drähte einen Durchmesser von je $127 \mu\text{m}$ haben. Wie in Abbildung 5.2 dargestellt, wird zur differentiellen Messung des Temperaturgradienten eine Kombination aus drei Teilstücken verwendet. Diese werden miteinander verlötet, wobei Indium als Lot verwendet wird. Bei der Verwendung von konventionellem Lötzinn ($\text{Sn}_{60}\text{Pb}_{40}$) legiert der Golddraht vollständig mit dem Lot, wodurch sich das Thermoelement partiell auflösen würde. Die beiden verlöteten Enden werden im Abstand Δx mit Epoxidharz auf der Probe fixiert. Die temperaturabhängige Thermospannung zwischen den beiden Legierungen beträgt etwa $10 \mu\text{V}/\text{K}$. Die durch den Temperaturgradient verursachte Spannung liegt bei dem hier vorgestellten Aufbau in der Größenordnung von einigen hundert Nanovolt und wird mittels eines Präzisionsvoltmeters ausgelesen.

Um den parasitären Wärmefluss parallel zur Probe über die Zuleitungen möglichst gering zu halten, werden alle Drähte spiralförmig aufgewickelt. Hierdurch ist deren Länge um einen Faktor sechs bis sieben größer als die kürzeste Verbindung, wodurch sich der Wärmefluss durch diese um denselben Faktor verringert. Dies ist besonders wichtig, um einen thermischen Kurzschluss zwischen den beiden Positionen der angebrachten Thermoelemente an der Probe zu vermeiden. Aus diesem Grund wird an dieser Stelle der Chromel-Draht verwendet, da er im Vergleich zum AuFe-Draht eine bis zu 25-fach kleinere Wärmeleitfähigkeit aufweist [Sla61, Ber64]. Über den kompletten Temperaturbereich reduziert sich

| Probe | $\text{Zr}_{52,5}\text{Ti}_5\text{Cu}_{17,9}\text{Ni}_{14,6}\text{Al}_{10}$ | $\text{Au}_{49}\text{Ag}_{5,5}\text{Pd}_{2,3}\text{Cu}_{26,9}\text{Si}_{16,3}$ |
|--------------------|---|--|
| Charge | SG638(1) | K-344 |
| l [mm] | 39,5 | 24,8 |
| \varnothing [mm] | 2,95 | 2,95 |
| Δx [mm] | 18,5 | 8,15 |

Tab. 5.1: Spezifizierung der untersuchten Proben. Hierbei ist l die Gesamtlänge der Probe, \varnothing der Durchmesser und Δx der Abstand zwischen den beiden Thermoelementen auf der Probe.

dadurch der Anteil des Chromel- und Manganindrahts am gesamten Wärmefluss auf weit weniger als 1% [Cor76, Per99]. Auch der parasitäre Anteil der AuFe-Drähte ist je nach Temperaturbereich mit 1-4% vernachlässigbar klein und braucht in der späteren Auswertung nicht betrachtet zu werden.

Eine weiterführende Beschreibung des Versuchsaufbaus und der Messdurchführung findet sich in [Uhr13, Sch13].

5.1.3 Messmethode für Temperaturen von 100 mK bis 5 K

Die Wärmeleitfähigkeit im Temperaturbereich zwischen 100 mK und 5 K wurde mithilfe eines weiteren Messaufbaus bestimmt, der in Abbildung 5.3 schematisch abgebildet ist. Die Messungen wurden in einem $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verdünnungskryostaten durchgeführt. Eine Übersicht und genauere Spezifikation der untersuchten Proben befindet sich in Tabelle 5.2 am Ende dieses Abschnitts.

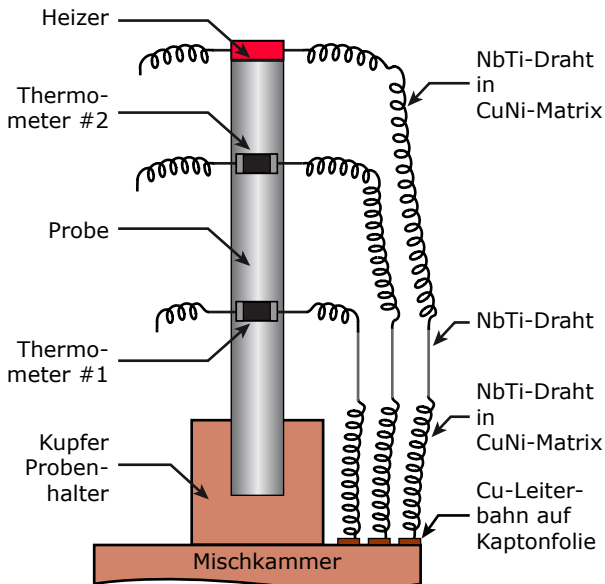


Abb. 5.3: Schematische Abbildung des Messaufbaus. Zur besseren Übersichtlichkeit sind die Zuleitungen zum Heizer und den beiden Rutheniumoxid-Widerstandsthermometern nur einseitig vollständig dargestellt. Diese sind zur Minimierung der parasitären Wärmeleitung spiralförmig aufgewickelt. Zusätzlich ist über eine Länge von knapp 5 cm die CuNi-Matrix der verwendeten Drähte abgeätzt, so dass dieses Teilstück nur noch aus NbTi besteht.

Zur Messung der Wärmeleitfähigkeit ist die stabförmige Probe fest in einen Probenhalter aus Kupfer eingepasst und zusätzlich mit dem Epoxidharz STYCAST 2850FT verklebt. Der Probenhalter ist für einen guten thermischen Kontakt fest mit der Experimentierplattform der Mischkammer verschraubt. Am freistehende Ende der Probe befindet sich der Heizer. Dieser besteht aus einem Metallfilmwiderstand ($R_H = 10 \text{ k}\Omega$), der mit Epoxidharz direkt auf die Probe geklebt ist. Als Thermometer werden in diesem Aufbau zwei baugleiche Rutheniumoxidwiderstände verwendet. Diese sind vom gleichen Typ², wie die in Abschnitt 3.2.2 vorgestellten Widerstände des Rutheniumoxid-Widerstandsthermometers. Um einen möglichen parasitären Wärmeeintrag in die Probe, sowie eine parasitäre Wärmeleitung parallel zur Probe zu vermeiden, bestehen die Zuleitungen zu den Thermometern

²Vishay, Typ: RCWP-575.

und zum Heizer aus Niob-Titan-Draht, der in eine Kupfer-Nickel-Matrix eingelassen ist und einen Durchmesser von $80\ \mu\text{m}$ hat. Der NbTi-Draht wird hierbei unterhalb von etwa 9 K supraleitend, wodurch dessen Wärmeleitfähigkeit stark abnimmt [Ols93]. Darüber hinaus wurde auf einer Länge von circa 5 cm die CuNi-Matrix mithilfe verdünnter Salpetersäure (HNO_3) abgeätzt, sodass die komplette Wärmeleitfähigkeit der knapp 20 cm langen, spiralförmig gewickelten Zuleitungen durch dieses Teilstück limitiert wird. Hierdurch ergibt sich ein vernachlässigbarer parasitärer Anteil der Zuleitungen von weniger als 1 % am gesamten Wärmefluss. Zudem sind zur Minimierung des parasitären Wärmeeintrags alle Zuleitung über Kupferbahnen auf Kaptonfolie thermisch an die Temperatur des Probenhalters angekoppelt.

Die beiden Thermometer werden jeweils durch eine Widerstandsmessbrücke ausgelesen, die Ansteuerung des Heizers erfolgt über eine Präzisionsstromquelle. Die gesamte Messprozedur sowie die gemessenen Widerstandswerte der Thermometer, die Temperatur des Kryostaten und die eingebrachte Heizleistung werden über ein Computerprogramm kontrolliert und protokolliert. Eine ausführliche Beschreibung der anschließenden Datenauswertung und Berechnung der Wärmeleitfähigkeit erfolgt in Kapitel 6.2.

Die obere Messbereichsgrenze dieses Aufbaus liegt bei circa 5 K und ist auf die supraleitenden Zuleitungen zurückzuführen, die in diesem Bereich normalleitend werden. Hierbei ändert sich der elektrische Widerstand der Zuleitungen ungleichmäßig in den verschiedenen Drähten, was zu einer Verfälschung der ausgelesenen Widerstände führt. Die untere Messbereichsgrenze wird durch die Thermometer bestimmt, die unterhalb von 70 mK einen signifikanten parasitären Heizeffekt aufweisen. Dieser kann oberhalb von 100 mK allerdings vernachlässigt werden.

| Probe | $\text{Zr}_{52,5}\text{Ti}_5\text{Cu}_{17,9}\text{Ni}_{14,6}\text{Al}_{10}$ | $\text{Au}_{49}\text{Ag}_{5,5}\text{Pd}_{2,3}\text{Cu}_{26,9}\text{Si}_{16,3}$ |
|--------------------|---|--|
| Charge | L1056-2 | K-345 |
| l [mm] | 23,55 | 23,05 |
| \varnothing [mm] | 2,95 | 2,95 |
| Δx [mm] | 10,5 | 8,5 |

Tab. 5.2: Spezifizierung der untersuchten Proben. Hierbei ist l die Gesamtlänge der Probe, \varnothing der Durchmesser und Δx der Abstand zwischen den beiden Thermometern auf der Probe.

5.1.4 Berührungsfreie Messmethode für ultratiefe Temperaturen

Für die Messung der Wärmeleitfähigkeit im Bereich ultratiefer Temperaturen von 200 mK bis hin zu 6 mK wurde im Rahmen dieser Arbeit eine berührungsfreie Messmethode verwendet. Diese wurde zur Wärmeleitfähigkeitsmessung von dielektrischen Gläsern entwickelt [Neu03, Hao04b] und auf die Minimierung parasitärer Wärmeeinträge optimiert, um selbst Heizleistungen von wenigen Femtowatt gezielt in der Probe deponieren und detektieren zu können [Wol05, Net07]. Alle Messungen wurden im selben Verdünnungskryostaten

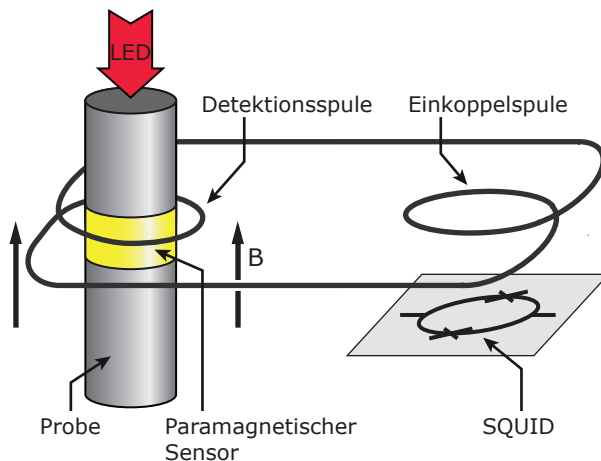


Abb. 5.4: Schematische Darstellung der berührungsfreien Messmethode. Mittels einer Detektionsspule wird die temperaturabhängige Magnetisierung des paramagnetischen Sensors, der sich in einem schwachen äußeren Magnetfeld befindet, ausgelesen und als Flussänderung über die Einkoppelspule an ein dc-SQUID übermittelt. Das Heizen der Probe erfolgt optisch über eine Leuchtdiode.

durchgeführt wie jene, die im vorherigen Abschnitt beschrieben worden sind.

Das Prinzip der berührungsfreien Messmethode lässt sich anhand Abbildung 5.4 erklären. Eine genaue Beschreibung der experimentellen Umsetzung erfolgt im anschließenden Abschnitt. Das Heizen der Probe erfolgt optisch über das emittierte Licht einer Leuchtdiode (LED) und somit ohne jeglichen thermischen oder mechanischen Kontakt. Als Thermometer wird ein paramagnetischer Sensor verwendet, der thermisch gut angekoppelt an der Probe angebracht ist. Zusätzlich befindet sich der Sensor in einem schwachen äußeren Magnetfeld. Ändert sich nun die Temperatur der Probe, so führt dies zu einer Magnetisierungsänderung des paramagnetischen Sensormaterials. Diese Änderung wird von der Detektionsspule induktiv, also berührungsfrei, als Flussänderung aufgenommen und über die Einkoppelspule an ein dc-SQUID übermittelt. Die Detektionsspule bildet zusammen mit der Einkoppelspule einen supraleitenden Flusstransformator, in dem der magnetische Fluss erhalten bleibt. Die detektierte Flussänderung im SQUID steht also in einer direkten Abhängigkeit zur Temperaturänderung in der Probe und kann somit als Messgröße verwendet werden.

Versuchsaufbau

Im Folgenden wird der experimentelle Aufbau der berührungsfreien Messmethode beschrieben. Hierzu wird zunächst ein Überblick über den Gesamtaufbau gegeben, gefolgt von einer genaueren Beschreibung der einzelnen Komponenten. Die verwendete Elektronik sowie Messprozedur wird in den Abschnitten 5.3.2 und 5.3.3 beschrieben.

In Abbildung 5.5 ist die Schnittansicht des zylinderförmigen Aufbaus schematisch dargestellt. Dieser hat eine Höhe von 66 mm und einen Durchmesser von 27 mm und ist auf der Experimentierplattform der Mischkammer montiert. Die stabförmige Probe ist in den kupfernen Probenhalter eingepasst und zusätzlich mit Epoxidharz vergossen, um einen guten thermischen Kontakt bis hin zu tiefsten Temperaturen zu gewährleisten. Um die Absorption des von der LED emittierten Lichtes zu verbessern, ist auf der Stirnseite der Probe eine dünne Schicht aus schwarzem Kupferoxid (CuO) mittels Kathodenzerstäubung (Sputtern) aufgebracht. Das Licht gelangt über eine Glasfaser von der LED, die auf Höhe des 1K-

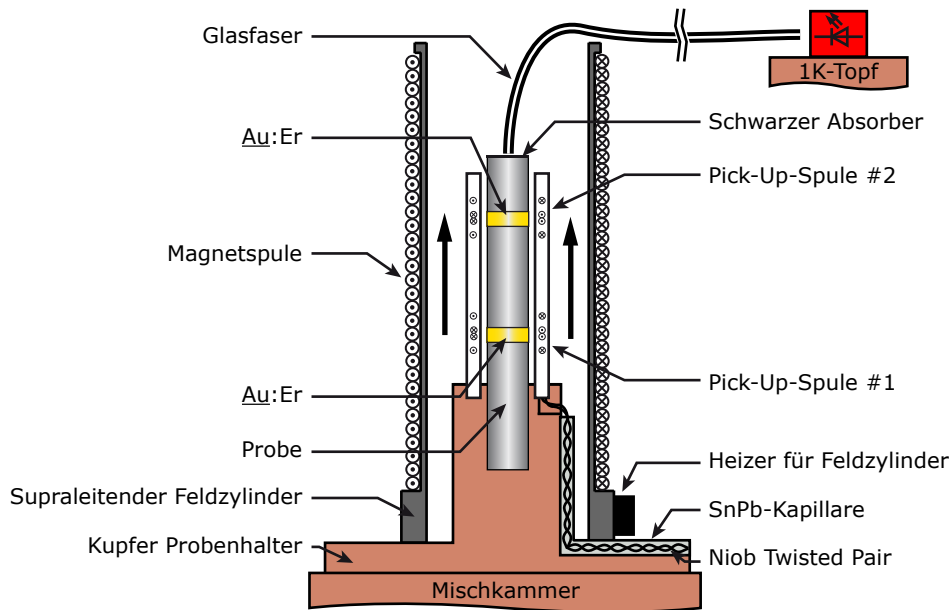


Abb. 5.5: Schematische Abbildung der berührungsfreien Messmethode in der Schnittansicht. Die Pfeile geben die Richtung des Magnetfeldes an, in dem sich die Au:Er-Sensoren befinden.

Topfes montiert ist zum Messaufbau auf der Experimentierplattform der Mischkammer. Die Kombination aus LED, Lichtleiter und Absorber bilden somit den berührungsfreien Heizer.

Die zur berührungsfreien Thermometrie benötigten paramagnetischen Sensoren werden an zwei definierten Stellen ebenfalls durch Sputtern ringsum aufgebracht. Die so hergestellten Filme haben eine Dicke von $3\ \mu\text{m}$, sind 1 mm breit und haben einen Mitte-zu-Mitte-Abstand von 8,5 mm. Als paramagnetisches Material wird hierbei eine Legierung aus Gold verwendet, das mit 750 ppm Erbium dotiert wurde. Auf die speziellen Eigenschaften des verwendeten Sensormaterials wird in Abschnitt 5.2 eingegangen. Zur Aufnahme der Magnetisierungsänderung befinden sich um die Sensoren Detektionsspulen, die im Folgenden auch Pick-Up-Spulen genannt werden. Diese sind in einen Hohlzylinder aus transparentem Epoxidharz³ eingegossen. Das benötigte Magnetfeld wird mithilfe einer zylindrischen Magnetspule und eines supraleitenden Feldzylinders erzeugt. Diese bilden ein gemeinsames Bauteil, das mit dem Probenhalter verschraubt wird. Somit bilden die Sensoren in Verbindung mit den Detektionsspulen und dem Magnetfeld die berührungsfreien Thermometer.

Leuchtdiode

Das berührungsfreie Heizen der Probe erfolgt über das emittierte Licht einer LED. Deren Intensitätsmaximum wurde bei Raumtemperatur mittels eines VIS-Spektrometers⁴ ausgemessen und liegt bei einer Wellenlänge von 660 nm. Die LED ist mit dem Epoxidharz

³STYCAST 1266, Hersteller: Emerson and Cuming, 26 Manning Road, Billerica, MA, USA.

⁴USB2000 Miniature Fiber Optic Spectrometer, Ocean Optics, 830 Douglas Ave., Dunedin, FL 34698, USA.

STYCAST 2850FT in einen SMA-Stecker eingegossen und über eine Kupferhalterung auf dem 1K-Topf im Kryostaten montiert. Das emittierte Licht wird in eine Glasfaser eingekoppelt, deren Ende in das entsprechende Gegenstück des SMA-Steckers eingeklebt ist. Durch die Schraubverbindung der LED mit dem Lichtleiter wird gewährleistet, dass kein Streulicht in den Kryostaten gelangt. Der Lichtleiter wird auf dem Weg zur Mischkammer mehrmals thermisch abgefangen und verläuft zum mechanischen Schutz in einem Textilschlauch. Über eine kleine Öffnung an der Oberseite des Versuchsaufbaus wird die Glasfaser in das Innere der Magnetspule geführt. Dort ist diese in eine spezielle Halterung eingeklebt, wodurch die Faser mittig über dem schwarzen Absorber auf der Stirnseite der Probe in einem Abstand von etwa 1 mm endet. Zusätzlich ist das Ende der Glasfaser von einem schwarz gefärbten Kupferzylinder umgeben, um parasitäres Heizen durch Streulicht zu vermeiden.

Üblicherweise besitzt die emittierte Lichtleistung von Leuchtdioden keine lineare Abhängigkeit vom Betriebsstrom. Um die mittlere Lichtleistung dennoch über einen großen Bereich linear variieren zu können, wird die LED gepulst betrieben. Mithilfe eines Funktionsgenerators wird hierfür ein Rechtecksignal mit einer Spannungsamplitude von 4 V und einer konstanten Pulsdauer t_p generiert. Die Anzahl der Pulse pro Sekunde kann über die Repetitionsfrequenz ν_{rep} eingestellt werden. Daraus folgt, dass die emittierte Lichtleistung der LED linear mit der Repetitionsfrequenz skaliert. Da jedoch nicht bekannt ist, wie viel des emittierten Lichtes in die Glasfaser einkoppelt, wie stark das Licht in der Faser gedämpft und wie viel vom Absorber reflektiert wird, ist der Absolutwert der in der Probe eingebrachten Heizleistung \dot{Q} unbekannt. Die Änderung dieser Heizleistung kann aber über die exakte Steuerung der Repetitionsrate sehr präzise festgelegt werden. Hieraus folgt für die Heizleistung die Linearität $\dot{Q} \propto \nu_{\text{rep}}$. Daher kann nur eine relative Änderung der Wärmeleitfähigkeit mit dieser Messmethode ermittelt werden. Wie aber im späteren Kapitel 6.2.2 gezeigt wird, kann mithilfe der konventionell gemessenen Daten den relativen Werten ein Absolutwert zugeordnet werden.

Über eine entsprechende Anpassung der konstanten Pulsdauer t_p mit Werten zwischen $30 \mu\text{s}$ und $80 \mu\text{s}$ und der korrespondierenden Repetitionsfrequenzen zwischen 5 Hz und 16 kHz, beziehungsweise 6 kHz, konnten im Rahmen dieser Arbeit zwei Proben in einem Temperaturbereich von knapp 6 mK bis 200 mK mit der berührungsfreien Messmethode untersucht werden. Dabei muss insbesondere darauf geachtet werden, dass die thermische Relaxationszeit der Probe weitaus länger ist als die zeitliche Differenz zwischen zwei Heizpulsen.

Magnetspule und Feldzylinder

Für die berührungsfreie Thermometrie mit den paramagnetischen Au:Er-Sensoren ist ein schwaches äußeres Magnetfeld notwendig, das über einen langen Zeitraum konstant bleiben muss. Dieses wird mithilfe der Magnetspule und des Feldzylinders erzeugt. Wie in Abbildung 5.5 dargestellt, ist hierbei die Spule aus supraleitendem NbTi-Draht um den ebenso supraleitenden Zylinder gewickelt.

Wird nun ein Strom in die Spule eingespeist, entsteht dadurch ein Magnetfeld. Mittels eines angebrachten Heizers wird anschließend der supraleitende Feldzylinder über seine kritische Temperatur T_C erwärmt, worauf hin das Magnetfeld in dessen Inneres eindringt. Wird danach der Heizer wieder abgeschaltet, fällt die Temperatur wieder unter T_C . Der eingeschlossene magnetische Fluss des Feldes kann daher nicht mehr aus dem Inneren des supraleitenden Zylinders austreten. Hierdurch wird dauerhaft ein Kompensationsstrom im Feldzylinder induziert. Dieser Dauerstrom erzeugt das benötigte konstante Magnetfeld, welches erhalten bleibt nachdem der Strom aus der Feldspule abgeschaltet worden ist.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei unterschiedliche Feldzylinder verwendet. Dabei handelt es sich zum einen um einen Zylinder aus Aluminium ($T_C = 1,12\text{ K}$) und zum anderen aus Niob ($T_C = 9,25\text{ K}$). Die zugehörigen Magnetspulen besitzen eine leicht unterschiedliche Windungszahl und erzeugen im homogenen Bereich ein Feld von 2 mT bei einem eingespeisten Strom von 42,3 mA (Al-Zylinder), beziehungsweise 43,9 mA (Nb-Zylinder).

Detektionsspule

Die Magnetisierungsänderung der beiden paramagnetischen Sensoren wird induktiv über zwei Detektionsspulen aufgenommen. Einen schematischen Überblick über die Anordnung dieser Pick-Up-Spulen und den Sensoren ist in Abbildung 5.6 geben. Im Bildausschnitt ist die Geometrie der Spulen dargestellt, die als koaxiale Gradiometer zweiter Ordnung aufgebaut sind. Ein Gradiometer dieser Art besteht aus insgesamt vier Windungen, wobei die zwei äußeren gegenüber den beiden inneren einen gegenläufigen Windungssinn besitzen. Dies führt zu einer Kompensation aller Flussänderungen in der Spule, die von homogenen

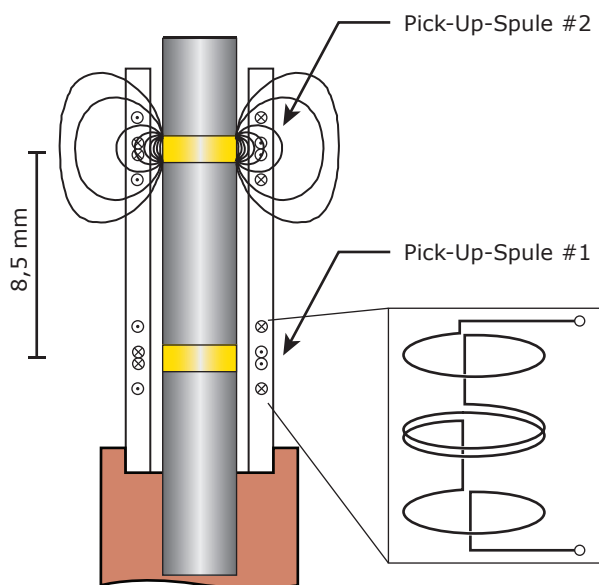


Abb. 5.6: Schematische Darstellung des gradiometrischen Aufbaus der beiden Detektionsspulen. Der Windungssinn der einzelnen Schlaufen wird durch die Punkte und Kreuze in den Kreisen symbolisiert, wobei der Punkt aus der Zeichenebene hinaus und das Kreuz hinein zeigt. In dem Bildausschnitt ist beispielhaft für beide Spulen deren Aufbau als koaxiale Gradiometer zweiter Ordnung dargestellt. Die schwarzen Linien geben die Magnetfelder des oberen Sensors wieder.

Magnetfeldern und Magnetfeldern mit konstanten Gradienten verursacht werden. Die Detektionsspule ist somit nur auf Magnetfelder mit gekrümmten Feldlinien empfindlich. Wie in Abbildung 5.6 dargestellt ist, ist das Spulenpaar so angeordnet, dass sich die innere Doppelwindung direkt über den Sensoren befinden. Diese haben einen Mitte-zu-Mitte-Abstand

von 8,5 mm, der groß genug ist, um ein mögliches magnetisches Übersprechen gering zu halten. Unter Verwendung von numerischen Finite-Elemente-Rechnungen konnte gezeigt werden, dass das Übersprechen in dieser Konfiguration mit knapp 0,02% vernachlässigbar klein ist [Rot08]. Somit muss dieser Effekt bei der Auswertung der Daten nicht berücksichtigt werden.

Die Pick-Up-Spulen in diesem Aufbau wurden aus supraleitendem Niob-Draht mit $125\ \mu\text{m}$ Durchmesser gewickelt und in einem Zylinder aus STYCAST 1266 Epoxidharz vergossen, der eine Höhe von 16,5 mm und einen Innendurchmesser von 3,9 mm aufweist. Der Durchmesser der Detektionsspulen beträgt 4 mm, die Höhe 2,5 mm und deren Mitte-zu-Mitte-Abstand 8,5 mm.

dc-SQUID-Magnetometer und Flusstransformator

Die Magnetisierungsänderung der beiden paramagnetischen Sensoren wird mithilfe von zwei dc-SQUID-Magnetometern bestimmt. Hierfür wird die von den Pick-Up-Spulen detektierte Flussänderung in jeweils ein dc-SQUID eingekoppelt. Im verwendeten Versuchsaufbau sind die SQUIDs und die Probe räumlich voneinander getrennt. So sind die SQUIDs auf dem 1K-Topf montiert, wohingegen sich der eigentliche Messaufbau mit den Detektionsspulen auf der Experimentierplattform der Mischkammer befindet. Um das detektierte Signal von den Pick-Up-Spulen an die SQUIDs weiterzuleiten, sind diese über supraleitende Niob-Drähte miteinander verbunden. Zur Abschirmung gegen magnetische Störfelder verlaufen die Niobleitungen in supraleitenden SnPb-Kapillaren. Diese Zuleitungen bilden in Kombination mit der Detektionsspule und der Einkoppelspule des SQUIDs einen supraleitenden Flusstransformator. Über diesen wird die gemessene magnetische Flussänderung an das SQUID übertragen. Eine ausführliche Beschreibung der Funktionsweise eines Flusstransformators sowie eines dc-SQUID-Magnetometers findet sich im vorangegangenen Kapitel zum Rauschthermometer in Abschnitt 4.3.6.

Die beiden im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten SQUIDs für die Messung der Wärmeleitfähigkeit sind nahezu identisch und gehören in Kombination mit der Rückkoppel elektronik zu einem SQUID-System mit einer Bandbreite von circa 100 kHz. Ihre Spezifikationen sind in Tabelle 5.3 zusammengefasst. Vor Beginn der Messung werden die beiden SQUIDs so eingestellt, dass der Spannungsabfall über den SQUIDs maximal sensitiv auf Flussänderungen reagiert.

| L_I [nH] | M_{IS} [nH] | U_{Φ_0}/R_{FB} [μA] |
|------------|---------------|---------------------------------------|
| 620 | 10 | 5,50 |

Tab. 5.3: Spezifikationen der im Wärmeleitungsexperiment verwendeten dc-SQUID-Magnetometer. Hierbei steht L_I für die Induktivität der Einkoppelspule, M_{IS} für die Gegeninduktivität zwischen Einkoppelspule und SQUID und U_{Φ_0}/R_{FB} für den Spannungsabfall über dem Rückkoppelwiderstand R_{FB} pro detektiertem Flussquant.

5.2 Thermometrie mit paramagnetischen Sensoren

In diesem Abschnitt sollen die Eigenschaften des zuvor schon angesprochenen paramagnetischen Sensormaterials genauer erklärt werden. Dieses wird für die Thermometrie der berührungsfreien Messmethode benötigt. Dabei handelt es sich um eine Legierung aus Gold und einigen hundert ppm Erbium.

5.2.1 Eigenschaften paramagnetischer Materialien

Wie bereits in Kapitel 3.2.3 für Kernspins gezeigt wurde, lässt sich die Magnetisierung eines Systems, das aus untereinander nicht wechselwirkenden magnetischen Momenten besteht, in einem externen Magnetfeld mithilfe der Brillouin-Funktion (3.10) beschreiben. Auch für Elektronen lässt sich dieser Ausdruck im Limes hoher Temperaturen oder kleiner Felder für ein Spin- $1/2$ -System vereinfacht durch das Curie-Gesetz ausdrücken:

$$M(T) = \frac{\lambda_e B}{\mu_0 T}, \quad \text{mit } \lambda_e = \frac{N g^2 \mu_B^2 \mu_0}{V 4k_B}. \quad (5.3)$$

Die Größe λ_e gibt hierbei die Curie-Konstante des Elektronensystems wieder. Der Unterschied zum Paramagnetismus der Kernsysteme besteht darin, dass hier anstatt des Kernmagnetons μ_n und des Kern- g -Faktors das Bohrsche Magneton μ_B und der Landé-Faktor g eingehen. Der Landé-Faktor ist hierbei keine charakteristische Messgröße mehr, sondern kann berechnet werden [Abr70]. Aus dem $1/T$ -Verlauf der Magnetisierung folgt das vorteilhafte Verhalten, dass mit sinkender Temperatur eine verbesserte absolute Temperaturentauflösung erzielt wird.

5.2.2 Eigenschaften des Sensormaterials Au:Er

Gold besitzt als Festkörper eine kubisch-flächenzentrierte Kristallstruktur mit einer Gitterkonstanten von $4,1 \text{ \AA}$. Wird in einer Goldschmelze eine geringe Menge Erbium gelöst, setzt sich dieses in der Legierung auf einen regulären Gitterplatz der Gold-Matrix. Dabei gibt das Erbium Atom drei Elektronen an das System der delokalisierten Elektronen ab und liegt somit als Er^{3+} -Ion mit der Elektronenkonfiguration $[\text{Kr}]4d^{10}4f^{11}5s^25p^2$ vor. Die $4f$ -Schale des Er-Ions ist hierbei nicht vollständig gefüllt, was zu einem permanenten magnetischen Moment führt.

Die $4f$ -Schale liegt tief im Inneren des Ions und ist von den äußeren $5s$ - und $5p$ -Orbitalen weitgehend gegen das Kristallfeld des Goldes abgeschirmt. Dies hat zur Folge, dass die Spin-Bahn-Kopplung der Elektronen erhalten bleibt. Somit kann unter Verwendung der Hundschen Regel der Spin zu $S = 3/2$, der Bahndrehimpuls zu $L = 6$ und der Gesamtdrehimpuls zu $J = 15/2$ berechnet werden. Für den Landé-Faktor ergibt sich hieraus der Wert $g = 6/5$.

Die Abbildung 5.7 zeigt die magnetische Suszeptibilität einer Au:Er-Legierung (600 ppm)

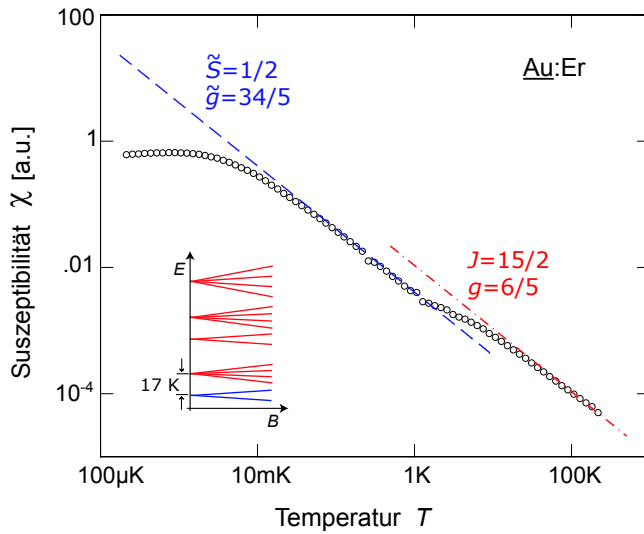


Abb. 5.7: Magnetische Suszeptibilität einer Au:Er-Legierung (600 ppm) als Funktion der Temperatur [Fle03]. Der diamagnetische Anteil von Gold wurde zuvor abgezogen. Für den Hochtemperaturbereich oberhalb 100 K und den Bereich unterhalb von 1 K sind die Curie-Geraden mit $J = 15/2$ und $g = 6/5$ bzw. $\tilde{S} = 1/2$ und $\tilde{g} = 34/5$ eingezeichnet. Im Bildausschnitt sind die Multipletts im Kristallfeld und deren Aufspaltung in einem äußeren Magnetfeld dargestellt.

als Funktion der Temperatur [Fle03]. Wie man sieht, lässt sich mit den obigen Werten die Suszeptibilität bis knapp 100 K durch das $1/T$ -Verhalten des Curie-Gesetzes beschreiben. Unterhalb dieser Temperatur kann der Einfluss des Kristallfelds nicht mehr vernachlässigt werden. Als Folge hiervon hebt sich die Entartung des Grundzustandes in eine Reihe von Multipletts auf, die sich in einem äußeren Magnetfeld gemäß des Zeeman-Effekts in 16 Energieniveaus aufspalten. Dieses Verhalten ist im Bildausschnitt von Abbildung 5.7 skizziert. Die Energieaufspaltung im Nullfeld zwischen dem energetisch günstigsten Multiplett, einem Γ_7 -Kramers-Doublett, und dem nächsthöheren Multiplett beträgt $\Delta E = k_B 17$ K [Dav73, Sjö75, Hah92]. Daher kann davon ausgegangen werden, dass bei Temperaturen weit unterhalb von einem Kelvin und in hinreichend kleinen Magnetfeldern nur das Γ_7 -Kramers-Doublett besetzt ist. Dieses lässt sich als Zwei-Niveau-System mit dem Quasispin $\tilde{S} = 1/2$ und dem Landé-Faktor $\tilde{g} = 34/5$ beschreiben.

Unterhalb von etwa 50 mK weicht die Suszeptibilität vom vorhergesagten Curie-Verlauf ab. Dies ist auf die zunehmende Wechselwirkung zwischen den magnetischen Momenten zurückzuführen. Das sanfte Maximum bei 0,9 mK deutet auf einen Übergang in einen Spinglaszustand hin.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Wärmeleitfähigkeit mit der kontaktfreien Methode im Temperaturbereich zwischen 6 mK und 300 mK gemessen. In diesem Bereich wird die Magnetisierung vom paramagnetischen Verhalten der Er-Ionen bestimmt. In Abbildung 5.8 ist die gemessene Magnetisierung von Au:Er (300 ppm) in Abhängigkeit der inversen Temperatur für eine Reihe von Magnetfeldern aufgetragen [Fle03]. Der dargestellte Verlauf der Magnetisierung lässt sich zwar qualitativ durch die Brillouin-Funktion beschreiben, für eine quantitative Beschreibung müssen allerdings Wechselwirkungen zwischen den Er-Ionen berücksichtigt werden. Hierzu gehört die direkte Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen den magnetischen Momenten, als auch die indirekte RKKY-Wechselwirkung über die Leitungselektronen der Goldmatrix. Die durchgezogenen Kurven in Abbildung 5.8 sind das

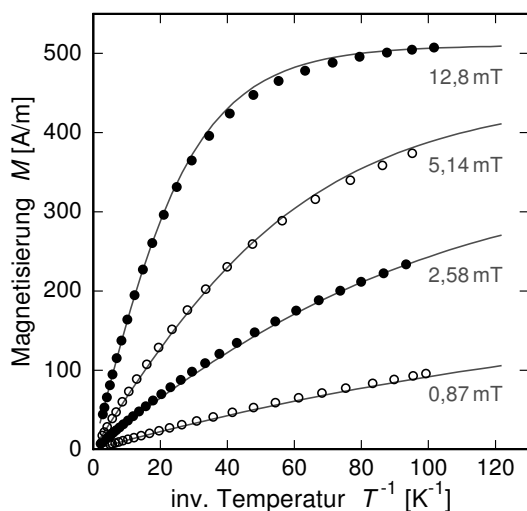


Abb. 5.8: Magnetisierungsverlauf von Au:Er mit einer Konzentration von 300 ppm Erbium in Abhängigkeit der inversen Temperatur für verschiedene Magnetfelder. Die durchgezogene Linie beschreibt das Ergebnis einer numerischen Rechnung [Fle03].

Ergebnis von numerischen Berechnungen, die diese Mechanismen miteinbeziehen. Die Tatsache, dass der Verlauf der Magnetisierung so präzise berechenbar ist, ist bei der Diskussion der gewonnenen Messdaten von großer Bedeutung.

5.3 Durchführung des Experiments

5.3.1 Herstellung und Präparation der Proben

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten massiven metallischen Gläser (BMG) wurden im Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung (IFW) in Dresden hergestellt. Dabei handelt es sich um die beiden Multikomponentenlegierungen $\text{Zr}_{52,5}\text{Ti}_5\text{Cu}_{17,9}\text{Ni}_{14,6}\text{Al}_{10}$ [Xin97, Lin97, Mol99] und $\text{Au}_{49}\text{Ag}_{5,5}\text{Pd}_{2,3}\text{Cu}_{26,9}\text{Si}_{16,3}$ [Sch05a, Zha09].

Zur Herstellung massiver Probenkörper hat sich das Kupferkokillengießverfahren, das auch Injection-Verfahren genannt wird, als optimal erwiesen. Die Vorlegierung wird hierbei in einer Argon-Schutzgasatmosphäre (450 mbar) in einem Induktionsofen aufgeschmolzen. Danach wird durch eine Düse an der Oberseite des Tiegels stoßartig Argon mit knapp 600 mbar eingelassen. Der mit Bornitrid beschichtete Schmelztiegel besitzt dabei eine Öffnung am Boden, durch die die flüssige Legierung in eine wassergekühlte Kupferkokille gepresst wird. Hier erstarrt die Schmelze aufgrund der großen Wärmeleitfähigkeit und Kühlleistung der Kokille nahezu instantan. Mit diesem Verfahren wurden jeweils zwei stabförmige Proben der untersuchten metallischen Gläser gegossen. Die Spezifikation des auf Zirkonium basierenden (Zr-BMG) und des auf Gold basierenden (Au-BMG) Glases ist in Tabelle 5.4 aufgelistet. Die beiden Au-BMGs wurden dabei aus der gleichen Vorlegierung gegossen, wohingegen die beiden Zr-BMGs aus verschiedenen Vorlegierungen hergestellt wurde.

Für die durchgeführten Experimente wurden die Proben entsprechend abgelängt. Anschließend wurde die Mantelfläche des Stabes vorsichtig überschliffen, um etwaige Oberflächenstrukturen, wie leichte Schlieren oder Gussgrate zu entfernen. Danach wurde die Probe für das jeweilige Experiment präpariert.

Für die Messungen der Wärmeleitfähigkeit im Bereich von 100 mK bis 5 K beziehungsweise von 2 K bis 300 K wurden die Proben zuerst mit dem Probenhalter verbunden. Anschließend wurde der Heizer und die beiden Widerstandsthermometer, beziehungsweise Thermoelemente mit dem Epoxidharz STYCAST 2850FT aufgeklebt.

Bei der kontaktlosen Messmethode wurden zuerst die paramagnetischen Au:Er-Sensoren durch einen Sputterprozess ringsum auf die Probe aufgebracht. Die deponierten Filme haben dabei eine Breite von 1 mm, eine Dicke von $1\ \mu\text{m}$ und einen Mitte-zu-Mitte-Abstand von 8,5 mm. Die Erbiumkonzentration der Legierung beträgt 750 ppm. Anschließend wurde die nur wenige hundert Nanometer dicke schwarze Absorberschicht aus Kupferoxid auf die Stirnseite der Probe aufgesputtert.

| Probe | Zr-BMG | | Au-BMG | |
|--------------------|---------|-------|--------|-------|
| Charge | L1056-2 | SG638 | K-344 | K-345 |
| L [mm] | 100,0 | 100,0 | 22,7 | 25,3 |
| \varnothing [mm] | 3,00 | 3,00 | 3,00 | 3,00 |

Tab. 5.4: Spezifikation der gegossenen BMGs. Hierbei ist L die Gesamtlänge und \varnothing der Durchmesser des metallischen Glases.

5.3.2 Messelektronik

Messaufbau für die Temperaturbereiche von 100 mK bis 300 K

Die verwendete Messelektronik für die beiden Messaufbauten im Temperaturbereich von 100 mK bis 5 K beziehungsweise von 2 K bis 300 K sind in Abbildung 5.9 schematisch dargestellt.

Die wesentlichen Komponenten des Messaufbaus für den Temperaturbereich zwischen 2 K und 300 K sind die Thermoelemente, deren Thermospannung von einem hochpräzisen Präzisionsvoltmeter⁵ ausgelesen wird, und der Heizer, der von einer Konstantstromquelle⁶ angesteuert wird. Zur Unterdrückung von hochfrequenten Störsignalen durchlaufen alle Zuleitungen außerhalb des Kryostaten Tiefpassfilter mit einer Abschneidefrequenz von $f_c \cong 400\ \text{kHz}$. Dies soll verhindern, dass Störsignale die Messsignale verfälschen oder sogar durch Einkoppeln in die Probe parasitäre Wärmeeinträge verursachen.

Der Messaufbau für den Temperaturbereich von 100 mK bis 5 K verwendet zur Thermometrie die bereits besprochenen Rutheniumoxidwiderstände. Diese werden jeweils durch eine Widerstandsmessbrücke⁷ ausgelesen. Auch hier durchlaufen alle Zuleitungen Tiefpassfilter

⁵7061 Systems Voltmeter, Solatron Instr., Victoria Road, Farnborough Hampshire, GU147PW, UK.

⁶SourceMeter 2600A, Keithley Instruments Inc., 28775 Aurora Road, Cleveland, OH 44139, USA.

⁷LR-700 AC Gegeninduktivitätsmessbrücke, Linear Research Inc., San Diego, CA, USA.

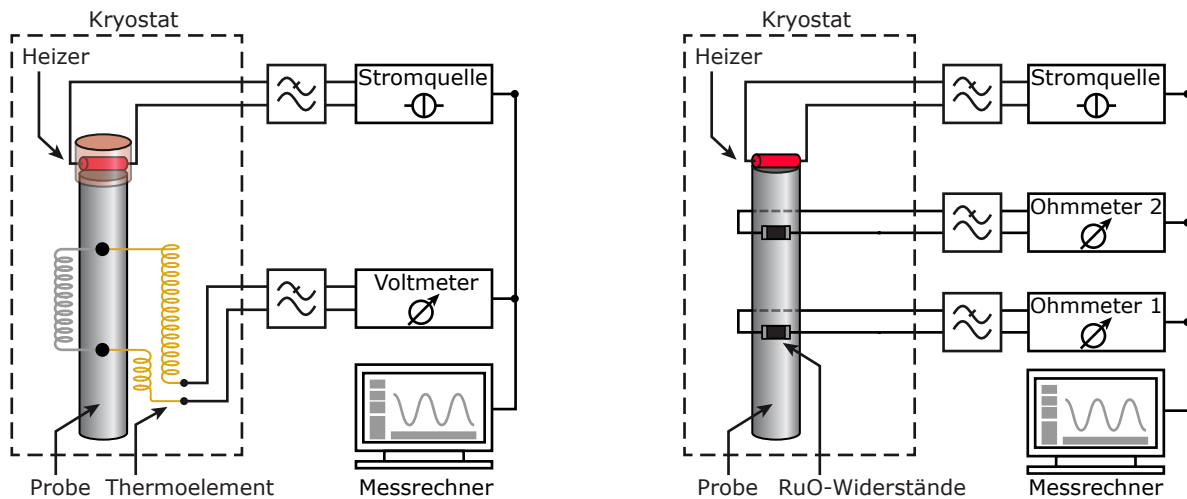


Abb. 5.9: Schematische Darstellung der Messelektronik des Aufbaus für Temperaturen zwischen 2 K und 300 K (links) und zwischen 100 mK und 5 K (rechts). Der gestrichelte Rahmen markiert den Teil des Aufbaus, der sich im Kryostaten befindet.

mit einer Abschneidefrequenz von $f_c \cong 400$ kHz.

Die Datenaufnahme sowie die Steuerung der gesamten Messelektronik erfolgt in beiden Messaufbauten über ein Computerprogramm, das mit LabView⁸ programmiert wurde. Das Programm regelt dabei die Temperatur der Experimentierplattform, berechnet und setzt den zu applizierenden Heizstrom und speichert die Messdaten für die anschließende Datenanalyse auf dem Computer ab.

Berührungsfreier Messaufbau für ultratiefe Temperaturen

Der Aufbau der Messelektronik für die berührungsfreie Methode ist in Abbildung 5.10 skizziert. Die zentralen Bestandteile sind die bereits besprochenen dc-SQUIDs und die zugehörige Elektronik, ein nachgeschalteter Verstärker mit Tiefpass, ein weiterer Tiefpass und ein Analog-Digital-Wandler (A/D), der das Signal an den Messrechner weiterleitet. Die dc-SQUID-Magnetometer sowie die zugehörige Elektronik gehören zu einem kommerziellen SQUID-System⁹. Zudem ermöglicht es die SQUID-Elektronik, das Ausgangssignal zusätzlich durch einen variablen Tiefpass zu filtern. Dieser wurde für beide SQUID-Kanäle auf eine Abschneidefrequenz von $f_c = 3$ kHz gesetzt. Der nachfolgende RC-Tiefpass schneidet bei 16 Hz ab, um das 50 Hz Netzbrummen zu unterdrücken. Anschließend werden die beiden Messsignale mit einem A/D-Wandler¹⁰ digitalisiert und an den Messrechner weitergeleitet.

Die LED wird, wie zuvor beschrieben, über einen Funktionsgenerator¹¹ angesteuert. Um den Stromfluss durch die LED kontrolliert schalten zu können, ist eine Relaisbox zwischen

⁸LabView. National Instruments Corp., 11500 N Mopac Expwy, Austin TX, USA.

⁹pcSQUID PCI-100, STAR Cryoelectronics, 25-A Bisbee Court, Santa Fee, NM, USA.

¹⁰NI USB-6361, 16 Bit, National Instruments Corp., 11500 N Mopac Expwy, Austin TX, USA.

¹¹SRS DS345, Stanford Research Systems Inc., 1290-D Reamwood Avenue, Sunnyvale, CA 94089, USA.

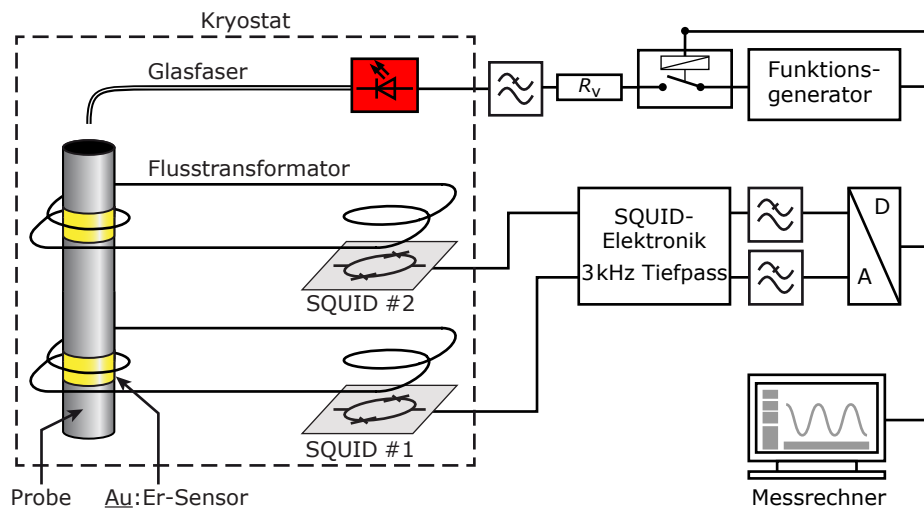


Abb. 5.10: Schematische Darstellung der Ausleseelektronik der berührungsfreien Messmethode.

dem Ausgang des Frequenzgenerators und der LED eingebaut. So kann sichergestellt werden, dass nur in den Messphasen Strom durch die LED fließt, in denen die Probe geheizt werden soll. Darüber hinaus ist der LED ein $10\text{ k}\Omega$ -Widerstand vorgeschaltet, um den Stromfluss durch die Diode zu definieren.

Genau wie bei der vorherigen Messmethode für höhere Temperaturen erfolgt die Steuerung und Datenaufnahme über ein in LabView geschriebenes Computerprogramm. Dieses schaltet auch die schon erwähnte Relaisbox, berechnet und setzt die Repetitionsfrequenz am Frequenzgenerator.

5.3.3 Messprozedur

Die im Rahmen dieser Arbeit angewandte Prozedur zur Messung der Wärmeleitfähigkeit ist für die alle drei Messaufbau nahezu identisch. Sie unterscheidet sich nur in Details, welche auf den unterschiedlichen experimentellen Umsetzungen beruhen. Die angewandte Messprozedur basiert dabei auf dem in Abschnitt 5.1.1 vorgestellten Prinzip, bei dem eine kontinuierlich eingebrachte Heizleistung einen konstanten Temperaturgradienten in der Probe verursacht, über den sich die Wärmeleitfähigkeit berechnen lässt. Experimentell wird die Heizleistung für den berührungsfreien Aufbau durch die Repetitionsfrequenz und für die weiteren Aufbauten durch den Heizstrom gesteuert. Zur Bestimmung des Temperaturgradienten erfolgt entweder über die detektierte Flussänderung in den dc-SQUIDs, über den Widerstandswert der Rutheniumoxidwiderstände oder über die Spannungsänderung des Thermopaars.

Das Prinzip der Messprozedur soll im Folgenden am Beispiel des kontaktlosen Messaufbaus erklärt werden. Hierfür ist in Abbildung 5.11 die Standardroutine für zwei Messzyklen dargestellt. Ein Messzyklus besteht dabei aus insgesamt drei unterschiedlichen Phasen.

In der ersten Phase wird eine feste Badtemperatur angefahren, bei der die Wärmeleitfähig-

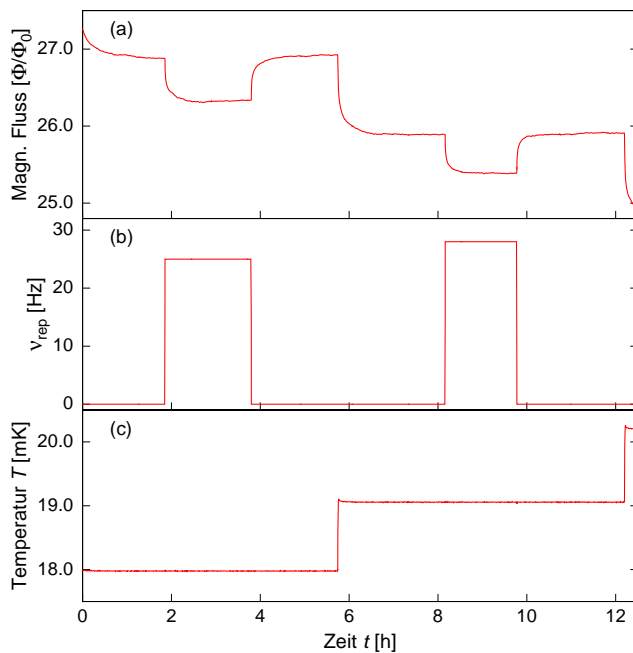


Abb. 5.11: Zeitlicher Verlauf der Messprozedur für zwei Temperaturstufen. In Teilabbildung (a) ist die gemessene magnetische Flussänderung des Au:Er-Sensors #2 als Antwort auf die Temperaturänderung in der Probe aufgetragen. In (b) ist die Repetitionsfrequenz der LED dargestellt, deren Wert mit der Mischkammertemperatur (c) skaliert wird.

keit der Probe bestimmt werden soll. Die Badtemperatur wird dabei, wie in Teilabbildung (c) aufgetragen, stufenartig variiert und für die Dauer eines Zyklus konstant gehalten. Die Dauer der ersten Phase wird dabei derart gewählt, dass die Probe ausreichend Zeit hat zu thermalisieren. Dies wird durch einen konstanten Signalverlauf der gemessenen Flussänderung angezeigt, der in Teilabbildung (a) exemplarisch nur für SQUID #2 wiedergegeben ist.

Danach startet die zweite Phase, in der die Probe geheizt wird. Dies wird durch die Repetitionsfrequenz, mit der die LED betrieben wird, in Teilabbildung (b) verdeutlicht. Da die Heizleistung \dot{Q} proportional zur applizierten Repetitionsrate ist, dient die Höhe der Rate als Maß für die deponierte Heizleistung. Die Reaktion der Probestemperatur auf die eingebrachte Wärmemenge kann in Teilabbildung (a) beobachtet werden.

Dabei ist deutlich die Korrelation zwischen der magnetischen Flussänderung während der Heizphase und dem Verlauf der Badtemperatur zu erkennen. So nimmt der Fluss mit fallender Badtemperatur zu, wohingegen er während der Heizphase abnimmt. Somit spiegelt die dargestellte Flussänderung den erwarteten qualitativen Temperaturverlauf eines Au:Er-Sensors auf der Probe wider. Die Polarität des Flusssignales, also ob der magnetische Fluss im SQUID mit steigender Temperatur ab- oder zunimmt, ist willkürlich und hängt unter anderem von der Richtung des Magnetfeldes und dem Windungssinn der Pick-Up-Spulen ab. Dies ist für die Analyse der Messdaten jedoch ohne Belang.

In der dritten und letzten Phase eines Messzyklus wird der Heizer wieder ausgeschaltet und die Probe kann zurück in die vorherige Ausgangslage thermalisieren. Danach wird eine weitere Badtemperatur angefahren, wo der hier vorgestellte Messzyklus erneut durchgeführt wird.

Abschließend sei nochmals darauf hingewiesen, dass vor dem Start einer neuen Messphase

stets gewährleistet sein muss, dass die Probe thermalisiert ist. Bei den Messungen wurde stets darauf geachtet, dass erst nach vollständiger Thermalisierung eine Heizphase begonnen oder beendet wurde oder eine neue Temperaturstufe angefahren wurde.

5.3.4 Thermometrie

Da im Rahmen dieser Arbeit die Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit gemessen wurde, ist die exakte und reproduzierbare Bestimmung der Temperatur für die Interpretation der Daten von äußerster Wichtigkeit. In Kapitel 3.2 wurde schon ein Überblick über verschiedene Thermometern gegeben, die zur Kalibration des Rauschthermometers wichtig sind. Aus diesem Grund werden hier nur die für die Messung der Wärmeleitfähigkeit verwendeten Thermometer vorgestellt. Die Kalibrationskurven sind im Anhang A.1 und A.2 abgebildet.

Badkryostat

Die Thermometrie zur Bestimmung der Temperatur der Experimentierplattform des Badkryostaten basiert auf der Auslese eines hochdotierten Halbleiters. Hierbei handelt es sich um eine Silizium-Diode¹², durch die ein Konstantstrom von $10 \mu\text{A}$ geschickt wird. Der temperaturabhängige Spannungsabfall über der Diode wird mit einem präzisen Voltmeter¹³ ausgelesen und anhand der Eichkurve A.2 in eine Temperatur umgerechnet.

Verdünnungskryostat

Die Temperatur für die durchgeführten Messungen im $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verdünnungskryostaten wurden über den gesamten Temperaturbereich von 6 mK bis 5 K mithilfe eines Kohlethermometers bestimmt. Das Kohlethermometer besitzt einen temperaturabhängigen Widerstand, der zu tiefen Temperaturen hin zunimmt und mit einer Widerstandsmessbrücke¹⁴ ausgelesen wird. Ursprünglich wurde das hier verwendete Thermometer am Walther-Meißner-Institut in München für einen Temperaturbereich zwischen 18 mK bis 4 K kalibriert. Mithilfe eines ^{60}Co Kernspinresonanzthermometer auf 5 mK extrapoliert und überprüft [Wei95, Fle98]. Eine erneute Überprüfung der Kalibration mit einem Rauschthermometer ergab bei 5 mK eine Übereinstimmung auf einem Niveau von 2%. Mithilfe eines Rhodium-Eisen-Thermometers wurde die Kalibrationskurve A.1 bis 30 K erweitert.

¹²Sensor Model: DT-670CU-1.4L, Seriennummer: D6036087, Lake Shore Cryotronics Inc, 575 McCorkle Boulevard, Westerville, OH 43082, USA.

¹³Model 330, Lake Shore Cryotronics Inc, 575 McCorkle Boulevard, Westerville, OH 43082, USA.

¹⁴AVS47 Resistance Bridge, Oxford Instruments, Tubney Woods Abingdon, Oxfordshire OX13 5QX, UK.

6. Experimentelle Ergebnisse

Bei der Diskussion der im Rahmen dieser Arbeit erzielten Ergebnisse werden zunächst die generellen Eigenschaften der untersuchten massiven metallischen Gläser genauer betrachtet. Hierbei steht die Amorphizität sowie das elektrische und magnetische Verhalten bei tiefen Temperaturen im Mittelpunkt. Danach folgt die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit aus den aufgenommenen Messdaten. Mit den Erkenntnissen aus der Charakterisierung der Probe und der Auswertung der Messdaten folgt zum Abschluss dieses Kapitels die Analyse und Interpretation der gewonnenen Ergebnisse.

Bei den untersuchten massiven metallischen Gläsern handelt sich um die Multikomponentenlegierungen $\text{Zr}_{52,5}\text{Ti}_5\text{Cu}_{17,9}\text{Ni}_{14,6}\text{Al}_{10}$ und $\text{Au}_{49}\text{Ag}_{5,5}\text{Pd}_{2,3}\text{Cu}_{26,9}\text{Si}_{16,3}$, die im weiteren Verlauf mit Zr-BMG und Au-BMG abgekürzt werden.

6.1 Charakterisierung der Proben

Da die Materialklasse der massiven metallischen Gläser noch relativ jung ist, sind nahezu alle Materialeigenschaften der untersuchten Proben unbekannt. Dies macht es notwendig die Proben auf verschiedene Eigenschaften zu untersuchen, die auf den ersten Blick über die eigentliche Fragestellung der Wärmeleitfähigkeit hinaus gehen. Jedoch ist eine Interpretation der Wärmeleitfähigkeit ohne Kenntnis der hier zusätzlich gemessenen Materialeigenschaften nur begrenzt möglich.

Zur Charakterisierung der untersuchten Proben wurden mehrere Verfahren angewendet, die im Folgenden genauer betrachtet werden. In einer zusätzlich durchgeführten Vierleiter-Widerstandsmessung, die hier nicht näher beschrieben werden soll, wurde der spezifische Widerstand ρ_0 bei Raumtemperatur für das Au-BMG auf $123 \mu\Omega\text{cm}$ und für das Zr-BMG auf $199 \mu\Omega\text{cm}$ bestimmt.

In Tabelle 6.1 ist eine Übersicht über die verschiedenen durchgeführten Messungen und die Chargennummer der dabei untersuchten Proben gegeben.

| | $\kappa(\text{TT})$ | $\kappa(\text{MT})$ | $\kappa(\text{HT})$ | Susz. χ | Magn. M | XRD | ρ_0 |
|--------|---------------------|---------------------|---------------------|--------------|-----------|----------|----------|
| Zr-BMG | L1056-2 | L1056-2 | SG638(1) | L1056-2 | L1056-2 | SG638(1) | SG638(1) |
| Au-BMG | K-345 | K-345 | K-344 | K-344 | K-345 | K-345 | K-344 |

Tab. 6.1: Probenübersicht: Die Abkürzungen für die Wärmeleitfähigkeitsmessungen $\kappa(\text{XX})$ stehen für die Temperaturbereiche der verschiedenen Messaufbauten: TT= 5 mK–300 mK, MT= 0,1 K–5 K, HT= 2 K–300 K. Die Größe χ steht für die magnetische Suszeptibilität, M für die Magnetisierung, XRD für die Röntgendiffraktometrie und ρ_0 für den spezifischen Widerstand. Die aufgelisteten Buchstaben-Zahlenkombinationen stehen für die jeweilige Probencharge.

6.1.1 Röntgenanalyse

Die Methode der Röntgenbeugung, die auch Röntgendiffraktometrie (XRD)¹ genannt wird [Spi09], dient der Strukturbestimmung von Festkörpern. Das Diffraktogramm einer einphasig amorphen Probe zeigt ein Spektrum aus breiten Beugungsreflexen. Treten in der untersuchten Probe mehrere amorphe Phasen auf, so besteht das Spektrum aus mehreren sich überlagernden diffusen Beugungsreflexen. Ist die Probe teilkristallin, beziehungsweise teilamorph werden die breiten und diffusen Reflexe von scharfen, diskreten Beugungsreflexen der kristallinen Phase überlagert [Küh04].

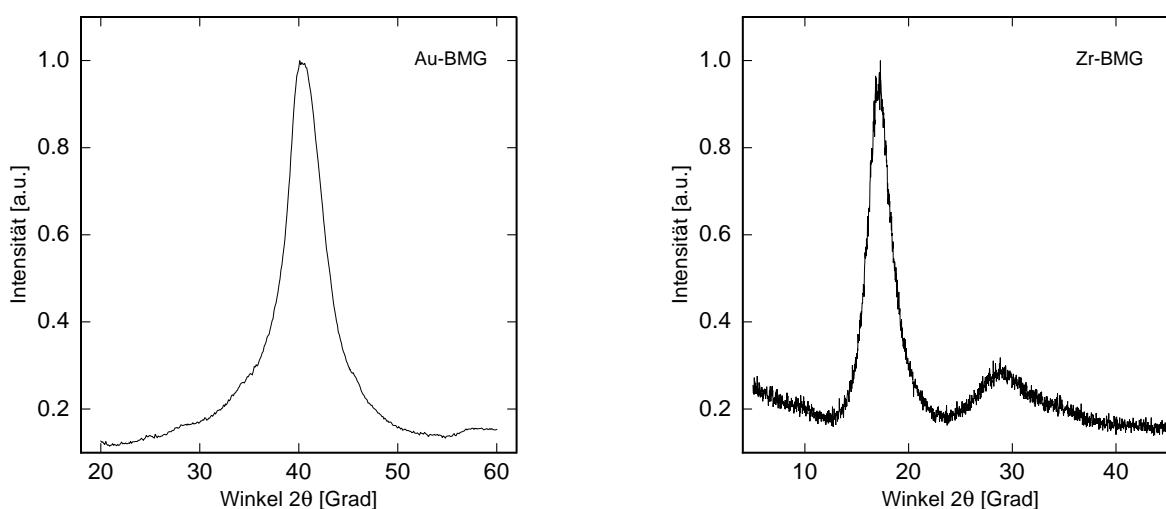


Abb. 6.1: Röntgendiffraktogramm des Au-BMGs (links) als auch des Zr-BMGs (rechts). Beide Proben sind vollständig amorph.

In Abbildung 6.1 sind die Röntgendiffraktogramme der beiden untersuchten metallischen Gläser gezeigt. Beide Spektren wurden am IFW Dresden mithilfe der Cu- K_{α} -Strahlung gemessen ($\lambda = 0,154$ nm). In den dargestellten Röntgendiffraktogrammen ist jeweils nur der Bereich um den Beugungsreflex aufgetragen. Die unterschiedliche Signalqualität beruht auf der Tatsache, dass im Vergleich zum Au-BMG beim Spektrum des Zr-BMGs eine kürzere Integrationszeit gewählt wurde, bevor der nächste Beugungswinkel angefahren wurde. Beide Diffraktogramme zeigen keine diskreten Reflexe. Im Falle des Au-Glases ist nur ein breiter Beugungsreflex zu erkennen. Auch im Spektrum des Zr-Glases zeigt sich ein breiter und diffuser Reflex. Darüber hinaus ist noch ein zweiter und viel kleinerer Reflex bei einem etwas größeren Beugungswinkel zu erkennen. Dieser ist aber deutlich vom ersten getrennt, so dass es zu keiner Überlagerung im Spektrum kommt. Daraus lässt sich folgern, dass beide Proben keine kristallinen Anteile besitzen und amorph sind.

¹XRD, englisch *X-Ray diffraction*.

6.1.2 Messung der Magnetisierung zwischen 2 K und 300 K

Der Bestimmung der magnetischen Eigenschaften der untersuchten metallischen Gläser kommt eine besondere Bedeutung zu. Denn die Verwendung der paramagnetischen Au:Er-Sensoren für die berührungsfreie Messmethode der Wärmeleitfähigkeit setzt voraus, dass die untersuchte Probe kein zusätzliches temperaturabhängiges Magnetisierungssignal liefert. Wäre dies der Fall, müsste der Magnetisierungsverlauf der Probe bei der Auswertung der Messdaten berücksichtigt werden. Darüber hinaus kann durch die Magnetisierungsmessung überprüft werden, ob die Probe im untersuchten Temperaturbereich supraleitend wird. Die Untersuchung auf supraleitende Eigenschaften ist außerordentlich wichtig, da die Wärmeleitfähigkeit von metallischen Gläsern grundlegend davon abhängt, ob das Glas normal- oder supraleitend ist.

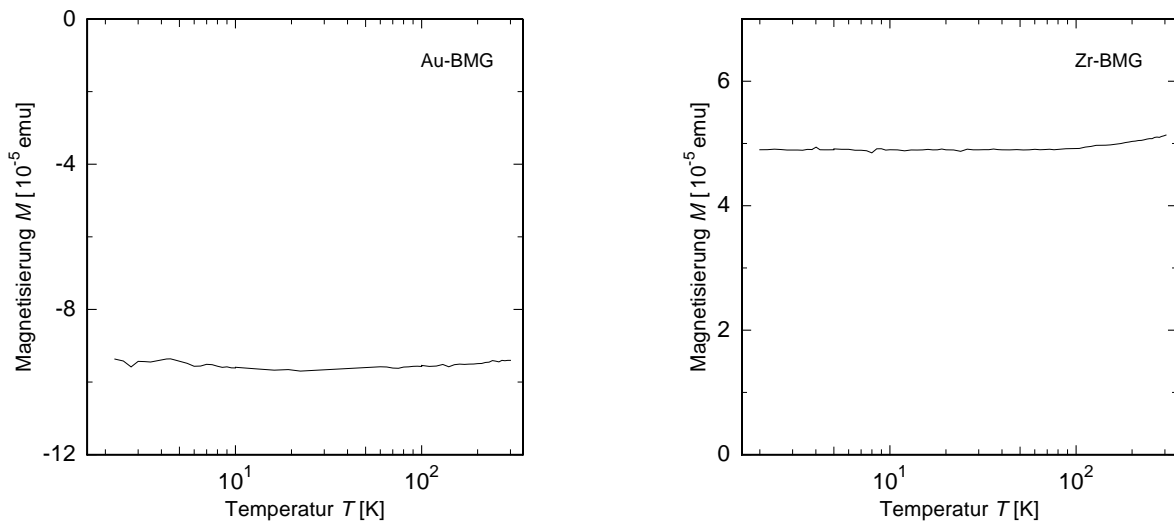


Abb. 6.2: Temperaturverlauf der Magnetisierung des Au-BMGs (links) in einem Magnetfeld von 1 T und des Zr-BMGs (rechts) in einem Feld von 0,01 T. Die Messungen wurden im Bereich von 2 K bis 300 K durchgeführt.

Die magnetischen Eigenschaften der untersuchten Proben wurden mithilfe eines kommerziellen SQUID-Magnetometers² im Temperaturbereich zwischen 2 K und 300 K bestimmt. Hierzu wurde von den stabförmigen Glasproben ein Stück von wenigen Millimetern Länge abgetrennt und in einem Magnetfeld vermessen.

Das Ergebnis der Messungen ist in Abbildung 6.2 aufgetragen. Das Au-BMG hatte hierbei eine Masse von 47 mg und wurde zuerst in einem Magnetfeld von 0,01 T untersucht. Allerdings zeigte die Probe nur ein sehr schwaches Magnetisierungssignal, das sich in diesem Feld nur knapp von der Auflösungsgrenze des Magnetometers unterschied. Eine zweite Messung in einem Magnetfeld von 1 T lieferte die dargestellten Daten. Die gemessene Magnetisierung zeigt hierbei einen nahezu konstanten Verlauf über den gesamten untersuchten

²MPMS XL, Quantum Design Inc., 6325 Lusk Boulevard, San Diego, CA 92121, USA.

Temperaturbereich. Anhand des negativen Werts der Magnetisierung ist zu erkennen, dass die Probe diamagnetisch ist. Die Probe des Zr-BMGs hatte eine Masse von 280 mg und wurde in einem Feld von 0,01 T untersucht, das in diesem Fall ein gutes Messsignal lieferte. Dieses Glas zeigt im Gegensatz zur vorherigen Probe ein paramagnetisches Verhalten ($M > 0$). Im Verlauf der Magnetisierung ist dabei ein leichtes Abschwächen um wenige Prozent im Temperaturbereich von 300 K bis 100 K erkennbar. Unterhalb dieses Bereiches zeigt aber auch das Zr-BMG trotz des relativ großen Nickelanteils von 14,6 at.% ein nahezu konstantes Plateau bis 2 K.

Als wichtige Erkenntnis für die berührungsfreie Messmethode der Wärmeleitfähigkeit folgt hieraus, dass beide Proben keinen temperaturabhängigen Magnetisierungsverlauf im Bereich bis zu 2 K aufweisen und somit auch keinen temperaturabhängigen Extrabeitrag zum Magnetisierungssignal der Au:Er-Sensoren verursachen. Des Weiteren lässt sich aus dem konstanten Magnetisierungsverlauf folgern, dass beide metallischen Gläser in diesem Temperaturbereich normalleitend bleiben. Um dennoch Aufschluss über einen möglichen Phasenübergang vom normalleitenden in den supraleitenden Zustand in den untersuchten metallischen Gläser zu bekommen, wurde eine weiterführende Messung der magnetischen Suszeptibilität durchgeführt, die im nächsten Abschnitt genauer betrachtet wird.

6.1.3 Messung der magnetischen Suszeptibilität zwischen 100 mK und 1,5 K

Bei tiefen Temperaturen wird die Wärmeleitfähigkeit von metallischen Gläsern maßgeblich dadurch bestimmt, ob das Glas normalleitend bleibt oder supraleitend wird. Wie in Kapitel 2.3.3 beschrieben wurde, unterscheidet sich der Temperaturverlauf der Wärmeleitfähigkeit hierfür nicht nur quantitativ, sondern auch qualitativ.

Aus diesem Grunde wurde im Rahmen dieser Arbeit ein weiterer Messaufbau erstellt, mit dem die magnetische Suszeptibilität der metallischen Gläser im Temperaturbereich zwischen 100 mK und 1,5 K untersucht werden konnte. Der zylinderförmige Aufbau ist in Abbildung 6.3 schematisch dargestellt. Dieser hat einen Durchmesser von 15 mm und eine Höhe von insgesamt 51 mm.

Experimentell wird die Messung der Suszeptibilität durch die Messung der Gegeninduktivität zweier Spulen umgesetzt, und basiert auf dem gleichen Prinzip, wie das in Kapitel 3.2.1 vorgestellte Fixpunkt-Thermometer. Die Spulenanordnung hierfür ist im Bildausschnitt von Abbildung 6.3 skizziert. Zur besseren Übersicht sind die Primär- und Sekundärspule nebeneinander dargestellt, im realen Aufbau ist die Primärspule jedoch um die Sekundärspule gewickelt. Letztere besteht dabei aus zwei Teilstücken mit gegenläufigem Windungssinn. In der unteren Hälfte befindet sich dabei die zu vermessende Probe, während die obere leer ist. Diese Anordnung entspricht einem Gradiometer erster Ordnung. Hierdurch werden Beiträge kompensiert, die in beide Teilspulen gleich stark einkoppeln und somit nicht von der Probe selbst stammen. Hierzu zählt auch das Magnetfeld, das durch die Primärspule erzeugt wird. Die magnetische Suszeptibilität wurde im verwendeten Aufbau mit

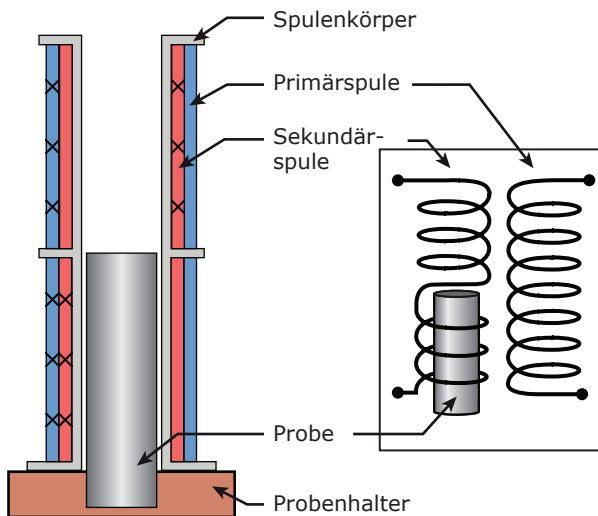


Abb. 6.3: Schematische Schnittansicht des Aufbaus zur Messung der magnetischen Suszeptibilität. Zur besseren Unterscheidbarkeit sind die Primär- und Sekundärspulen in dieser Darstellung blau und rot eingefärbt. Die Kreuze geben hierbei die Richtung des Windungssinns in die Zeichenebene an. Zur Verdeutlichung der Spulenordnung ist diese zusätzlich im Bildausschnitt skizziert. Der zylinderförmige Aufbau hat einen Durchmesser von 15 mm und eine Gesamthöhe von 51 mm.

einer Anregungsfrequenz von 16 Hz mit einer Gegeninduktivitätsmessbrücke³ bestimmt. Die Messung wurde in einem $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verdünnungskryostaten im Temperaturbereich von 100 mK bis 1,5 K durchgeführt.

Das Ziel der Messung war dabei nicht, den Absolutwert der magnetischen Suszeptibilität zu bestimmen, sondern nur deren qualitativen Verlauf bis hin zu sehr tiefen Temperaturen. Das Ergebnis dieser Messung ist für beide metallischen Gläser in Abbildung 6.4 aufgetragen. Wie anhand der dargestellten Messkurven zu erkennen ist, zeigen beide Proben bei einer spezifischen Temperatur eine stufenartige Änderung in der gemessenen Suszeptibilität. Hierbei ist nur der Bereich um die Signaländerung dargestellt, da beide Gläser im untersuchten Temperaturbereich unterhalb und oberhalb dieses unstetigen Verhaltens einen nahezu temperaturunabhängigen Signalverlauf aufweisen. Das plateauartige Verhalten bei höheren Temperaturen ist dabei in Übereinstimmung mit der im vorherigen Abschnitt 6.1.2 gemachten Magnetisierungsmessung. Darüber hinaus liefert der konstante Verlauf bei tieferen Temperaturen die wichtige Erkenntnis, dass durch die Probe kein zusätzliches temperaturabhängiges Magnetisierungssignal die Thermometrie mit den paramagnetischen Sensoren beeinträchtigt.

Der stufenartige Signalhub der magnetischen Suszeptibilität zu tieferen Temperaturen hin wird dadurch verursacht, dass das metallische Glas beim Unterschreiten der kritischen Temperatur T_c supraleitend wird. Dabei wird aufgrund des Meißner-Ochsenfeld-Effekts das von der Primärspule erzeugte Feld, das bei höheren Temperaturen ungehindert das Glas durchdringen kann, aus der Probe verdrängt. Dies führt zu der beobachteten Änderung in der Gegeninduktivität zwischen Primär- und Sekundärspule. Interessant ist hierbei auch der Vorzeichenwechsel in der Suszeptibilität beim Phasenübergang des Zr-BMGs im Vergleich zum Au-BMG. Da Supraleiter unterhalb der kritischen Temperatur aufgrund der erwähnten Feldverdrängung ein ideales diamagnetisches Verhalten aufweisen, wird durch den Vorzeichenwechsel ersichtlich, dass das Zr-BMG beim Unterschreiten von T_c von ei-

³LR-700 AC Gegeninduktivitätsmessbrücke, Linear Research Inc., San Diego, CA, USA.

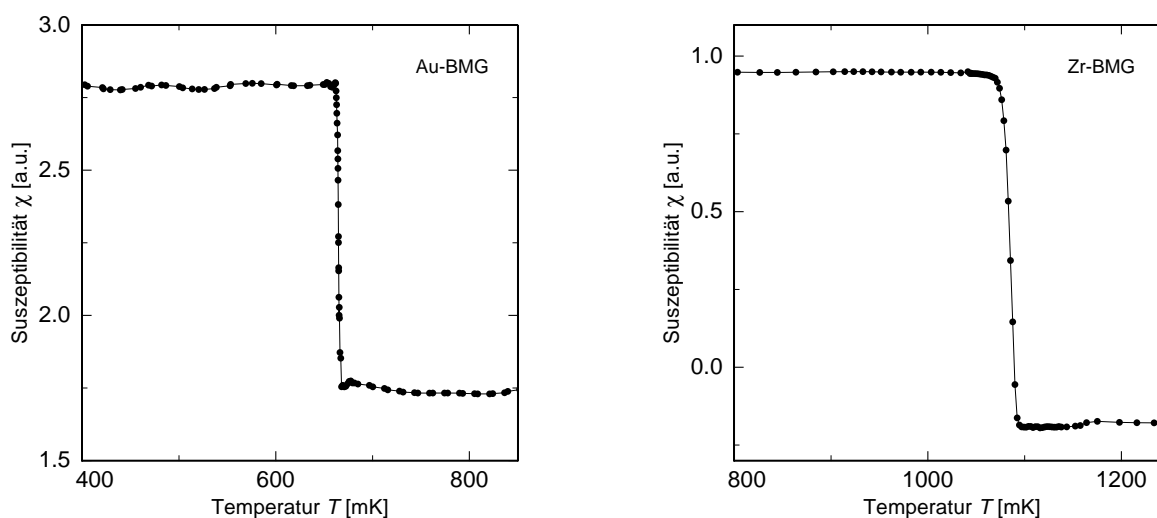


Abb. 6.4: Temperaturverlauf der magnetischen Suszeptibilität des Au-BMGs (links) und des Zr-BMGs (rechts). Dargestellt ist jeweils nur der Bereich um die kritische Temperatur T_C der Proben. Diese liegt für das Au-Glas bei 665 mK und für das Zr-Glas bei 1085 mK.

nem paramagnetischen in einen diamagnetischen Zustand übergeht. Dies bestätigt das zuvor schon beobachtete magnetische Verhalten beider Proben im Bereich zwischen 2 K und 300 K.

Mithilfe der hier vorgestellten Methode zur Messung der magnetischen Suszeptibilität konnte ein Phasenübergang vom normalleitenden in den supraleitenden Zustand für beide untersuchten Proben nachgewiesen werden. Dies war vor allem für das auf Gold basierende metallische Glas unerwartet, denn kein Element, das in dieser Legierung vorkommt, wird in seinem Reinzustand supraleitend. Die kritische Temperatur für das Au-BMG konnte im Rahmen dieser Messung auf $T_C = 665$ mK bestimmt werden. Der Phasenübergang zeigt dabei eine Breite⁴ von $W_C = 4$ mK. Im Falle des Zr-BMGs wurde die Temperatur des Phasenübergangs auf $T_C = 1085$ mK bestimmt, mit einer Breite von $W_C = 8$ mK.

Abschließend lässt sich sagen, dass die Messung der magnetischen Eigenschaften der untersuchten metallischen Gläser einen essentiellen Beitrag zur richtigen Interpretation der Wärmeleitfähigkeitsmessung liefert. Wie im späteren Kapitel 6.3 zu sehen ist, spielt dabei vor allem die kritische Temperatur des Phasenübergangs von dem normalleitenden in den supraleitenden Zustand eine zentrale Rolle.

⁴Die Breite W_C wird durch die Temperaturbereich gegeben, in der sich das Signal beim Phasenübergang im normal- und supraleitenden Zustand um jeweils 10% ändert.

6.2 Experimentelle Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit

In diesem Kapitel werden die Daten der Wärmeleitfähigkeitsmessung vorgestellt und analysiert. Zunächst konzentrieren wir uns hierbei auf die Kalibration der verschiedenen Messaufbauten, die im vorangegangenen Kapitel 5.1 vorgestellt wurden. Mithilfe der gewonnenen Kalibrationskurven wird anschließend die Wärmeleitfähigkeit der untersuchten Proben berechnet.

6.2.1 Kalibration der Thermometer

Im Rahmen dieser Arbeit werden insgesamt drei unterschiedliche Messaufbauten zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit eingesetzt. Um den konstanten Temperaturgradienten, der während der Heizphase in der Probe entsteht, zu messen, finden hierbei drei grundlegend verschiedene Thermometer Verwendung. Da es sich dabei um Sekundärthermometer handelt, müssen diese zuerst kalibriert werden, um aus den gemessenen Signalen eine Temperaturinformation zu erhalten. Das Prinzip der hierbei angewandten Kalibration resultiert aus der in Abschnitt 5.3.3 vorgestellten Messprozedur und soll im Folgenden am Beispiel der berührungsfreien Methode ausführlich erklärt werden. Hieran anknüpfend werden für die beiden konventionellen Messungen nur das Ergebnis der Kalibration präsentiert und gegebenenfalls auf wichtige experimentelle Unterschiede hingewiesen.

Kalibration der paramagnetischen Au:Er-Sensoren

Die Thermometrie der berührungsfreien Messmethode beruht auf der induktiven Auslese der temperaturabhängigen Magnetisierung von zwei paramagnetischen Au:Er-Sensoren. Die dabei von den dc-SQUIDs detektierte Flussänderung wird von der SQUID-Elektronik als Spannungssignal an den Messrechner weitergegeben und gespeichert. Aus diesem Grund müssen in einem ersten Schritt die gemessenen Spannungswerte der SQUID-Elektronik wieder in die entsprechende Flussänderung im SQUID umgerechnet werden. Dabei gibt es allerdings eine Besonderheit zu beachten. Denn wie in Kapitel 4.3.6 beschrieben wurde, kommt es bei Messungen über einen großen Flussbereich zu Flusssprüngen um ganzzahlige Vielfache des magnetischen Flussquants Φ_0 . Nach Bereinigung der Datensätze von diesen Sprüngen ergibt sich ein stetiger Spannungsverlauf. Der magnetische Fluss in den beiden SQUIDs lässt sich nun mithilfe des Spannungswertes pro Flussquant U_{Φ_0} berechnen⁵, woraus sich ein Verlauf des Flusses in Einheiten des magnetischen Flussquants U_{Φ_0} ergibt. In Abbildung 6.5 ist exemplarisch für SQUID #2 die magnetische Flussänderung Φ/Φ_0 gegen die relative Zeit t_{rel} aufgetragen, die beim Überstreichen des Temperaturbereichs von 16 mK bis 28 mK detektiert wurde. Diese Auftragung ist der Tatsache geschuldet, dass die Thermalisierungszeiten zu tieferen Temperaturen immer länger werden. So dauert ein Messzyklus bei bei 100 mK etwa eine Stunde, bei 10 mK schon länger als ein Tag. Hinzu-

⁵SQUID #1: $U_{\Phi_0} = 14,8 \text{ V}/\Phi_0$, SQUID #2: $U_{\Phi_0} = 15,3 \text{ V}/\Phi_0$.

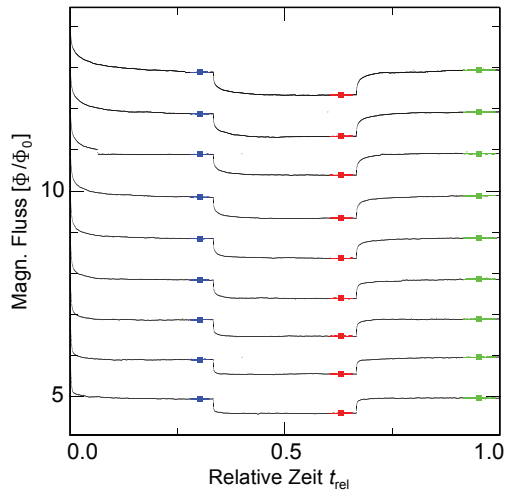


Abb. 6.5: Auf die relative Zeit t_{rel} skalierte Flussänderung im SQUID #2, die im Bereich von 16 mK (oben) bis 28 mK (unten) detektiert wurde. Die blau und grün markierten Bereiche zeigen die Thermalisierungsphasen an, der rot markierte Bereich die Heizphase.

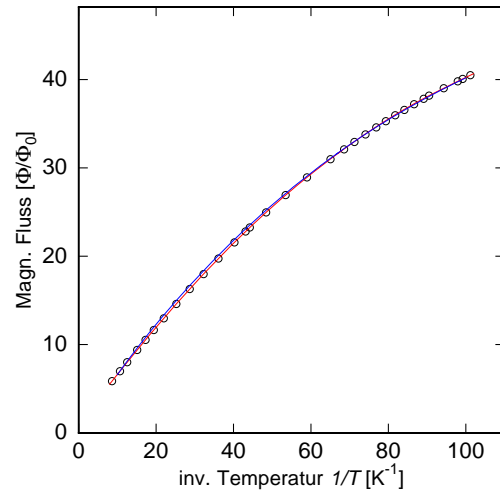


Abb. 6.6: Kalibrationskurve des Au:Er-Sensor #2 aufgetragen gegen die inverse Temperatur. Basierend auf den Messpunkten wird mit dem rot eingezeichneten kubischen Splines eine kontinuierliche Kalibrationskurve erstellt. Die blaue Kurve entspricht einem numerisch berechneten Magnetisierungsverlauf.

kommt, dass die Messprozedur automatisch für etwa eine halbe Stunde pausiert, wenn der 1K-Topf des Kryostaten gefüllt wird, um störende Einflüsse durch Vibrationen zu vermeiden. Um daher eine übersichtliche Darstellung aus den stark unterschiedlichen Messzeiten zu erhalten, ist eine Skalierung der Zyklen auf die relative Zeitskala notwendig. Hierfür wird bei jeder Temperaturstufe der Messzyklus auf seine Gesamtdauer t_{ges} normiert, was in einer Darstellung resultiert, in der alle Zyklen die gleiche relative Messzeit $t_{\text{rel}} = t/t_{\text{ges}}$ haben. In Abbildung 6.5 sind dadurch die in Kapitel 5.3.3 vorgestellten drei Phasen eines jeden Messzyklus klar erkennbar. Hierbei entsprechen die blau und grün markierten Bereiche den Thermalisierungsphasen nach Anfahren einer neuen Temperatur beziehungsweise nach Beendigung der rot markierten Heizphase. Daraus wird ersichtlich, dass in der dargestellten Abbildung eine negative Flussänderung einer Temperaturerhöhung entspricht. Zur Erstellung der Kalibrationskurve werden im nächsten Schritt die Werte des magnetischen Flusses in den blau und grün markierten Bereichen bestimmt und anschließend gemittelt, um das statistische Rauschen zu reduzieren. Unter der Annahme, dass die Probe vollständig thermalisiert ist und sich somit im thermischen Gleichgewicht mit dem Wärmebad befindet, entspricht der Fluss in diesen Bereichen der Mischkammertemperatur T_0 . Es folgt daher für die Temperatur der Sensoren $T_2 = T_1 = T_0$. Somit ergibt sich für jeden Sensor pro Temperaturstufe ein Datenpaar $(\Phi|T_0)$, aus denen eine Kalibrationstabelle erstellt wird. Die Datenpunkte der resultierende Tabelle sind in Abbildung 6.6 am Beispiel des Au:Er-Sensors #2 aufgetragen. Unter Verwendung eines kubischen Splines, der

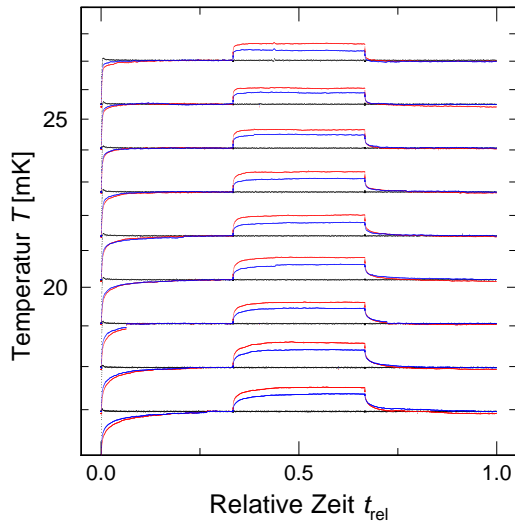


Abb. 6.7: Temperaturverlauf der beiden Au:Er-Thermometer auf dem Au-BMG, aufgetragen gegenüber der relativen Zeit. Der rot eingezeichnete Verlauf entspricht dem Thermometer, das sich näher am Heizer befindet und der blau eingezeichnete Verlauf dem, das sich näher am Wärmebad befindet. Die Temperatur der Mischkammer wird durch die schwarze Linie wiedergegeben.

durch die rote Linie wiedergegeben wird, erhält man eine kontinuierliche Kalibrationskurve, mit der sich die Flussänderung während der Heizphase in eine Temperaturänderung umrechnen lässt.

Da das SQUID nur relative Flussänderungen detektieren kann, wurde in Abbildung 6.6 zu den gemessenen Flusswerten des Au:Er-Sensors ein konstanter Wert addiert, um dem Curie-Gesetz mit $\Phi/\Phi_0 \rightarrow 0$ für $1/T \rightarrow 0$ zu genügen. Das Signal verläuft im Bereich oberhalb von 40 mK ($T^{-1} < 25 \text{ K}^{-1}$) proportional zu $1/T$ gemäß dem Curie-Verhalten, wohingegen es zu tieferen Temperaturen leicht abflacht. Die Steigung der Kurve ist diesem Bereich dennoch groß genug, um daraus ein hochaufgelöstes Temperatursignal bestimmen zu können. Das Abflachen wird durch die in Abschnitt 5.2.2 angesprochene Wechselwirkung zwischen den Erbiumionen verursacht, die in diesem Temperaturbereich nicht länger vernachlässigt werden kann. Diese Wechselwirkung, sowie die Geometrie des Sensors, dessen Kopplung zur Detektionsspule und die Induktivitäten des supraleitenden Flusstransformators, werden in einer numerischen Berechnung des Magnetisierungsverlaufs berücksichtigt. Dabei wird ein äußeres Magnetfeld von 2 mT und eine Erbiumkonzentration von 750 ppm angenommen. Der berechnete Magnetisierungsverlauf ist in Abbildung 6.6 durch die blaue Linie dargestellt. Die Messwerte zeigen dabei eine sehr gute Übereinstimmung mit dem berechneten Verlauf des magnetischen Flusses. Hieraus lässt sich für das Experiment die äußerst wichtige Schlussfolgerung ziehen, dass die Temperatur der Sensoren bis hin zu tiefsten Temperaturen mit der Temperatur der Mischkammer übereinstimmt und es somit zu keinem thermischen Abkoppeln der Probe und den darauf befindlichen Thermometern kommt. Somit können die dargestellten Messdaten zur Kalibration der Au:Er-Sensoren verwendet werden.

Unter Verwendung der Kalibrationskurven lassen sich nun die Messdaten in eine Temperatur umrechnen. Für den in Abbildung 6.5 aufgetragen zeitlichen Verlauf der Flussänderung ergibt sich damit der Temperaturverlauf, wie in Abbildung 6.7 dargestellt. Die drei Messphasen der einzelnen Zyklen sind dabei wieder deutlich erkennbar. Der rot auf-

getragene Verlauf entspricht dabei der Temperatur von Thermometers #2, das sich näher am Heizer befindet, und der blau aufgetragene dem von Thermometer #1, das sich näher am Wärmebad befindet. Zusätzlich wird in dieser Abbildung durch die schwarze Kurve die Temperatur der Mischkammer dargestellt, die mit dem Kohlethermometer gemessen wurde. Der konstante Verlauf auch während der Heizphase zeigt, dass die Heizleistung der Leuchtdiode keinen Einfluss auf die Temperaturregulierung des Kryostaten hat.

In Abbildung 6.7 beträgt die Temperaturdifferenz zwischen den einzelnen Temperaturstufen jeweils 6 %. Die Heizleistung wird dabei so gewählt, dass die Temperaturerhöhung am Thermometer #2 gegenüber der Badtemperatur T_0 circa 3,5 % entspricht. Damit die Erhöhung bei jeder Temperaturstufe gleich bleibt, wird die Heizleistung mit der Temperatur gemäß $\nu_{\text{rep}} \propto T^\eta$ skaliert. In der abgebildeten Messung ist der Exponent η mit 2,5 etwas zu klein gewählt, da die Differenz zwischen Thermometer #2 und der Badtemperatur zu höheren Temperaturen geringer wird.

Betrachtet man nun in Abbildung 6.7 den Verlauf beider Sensoren während der Heizphase, so ist ein deutlicher Unterschied der angezeigten Temperaturen erkennbar. Dies entspricht dem erwarteten konstanten Temperaturgradienten in der Probe. Zur Überprüfung der Linearität kann der Quotient der Temperaturdifferenzen zwischen den Thermometern T_1 , T_2 und der Badtemperatur T_0 mit dem Quotienten der Abstände x_1 , x_2 zum Wärmebad verglichen werden:

$$\frac{x_2}{x_1} = 1,75 \cong \frac{T_2 - T_0}{T_1 - T_0} . \quad (6.1)$$

Hierbei wurden die Werte des berührungsfreien Messaufbaus mit $x_1 = 10,0$ mm und $x_2 = 17,5$ mm eingesetzt. Aus dem ermittelten Temperaturgradienten kann die Wärmeleitfähigkeit berechnet werden, wie im folgenden Abschnitt 6.2.2 genauer erläutert werden soll.

Kalibration der Rutheniumoxidwiderstände

Bei der Messmethode zur Messung der Wärmeleitfähigkeit im Bereich von 100 mK bis 5 K basiert die Thermometrie auf der Auslese von zwei Rutheniumoxidwiderständen. Diese zeigen einen temperaturabhängigen Widerstand, wie das in Kapitel 3.2.2 vorgestellte Rutheniumoxid-Widerstandsthermometer. Die im Aufbau verwendeten Widerstandsmessbrücken übertragen bei der computergestützten Auslese die Widerstandswerte an den Messrechner. Aus dem abgespeicherten Datensatz ergibt sich somit auf direktem Wege eine Darstellung der Widerstandswerte analog zu Abbildung 6.5. Hieraus lässt sich mit der im vorangegangenen Abschnitt über die Kalibration der Au:Er-Sensoren vorgestellten Methode eine Kalibrationstabelle pro Widerstand erstellen. Diese ist in Abbildung 6.8 für das Thermometer #2 aufgetragen. Um aus den diskreten Einzelwerten eine kontinuierliche Kalibrationskurve zu bekommen, wird auch hier ein kubischer Spline verwendet, der in der Abbildung durch die rote Linie beschrieben wird.

Der Temperaturverlauf des gemessenen Widerstandes zeigt eine qualitative und quantitative Übereinstimmung mit dem in Kapitel 3.2.2 vorgestellten Thermometer. Es ist somit

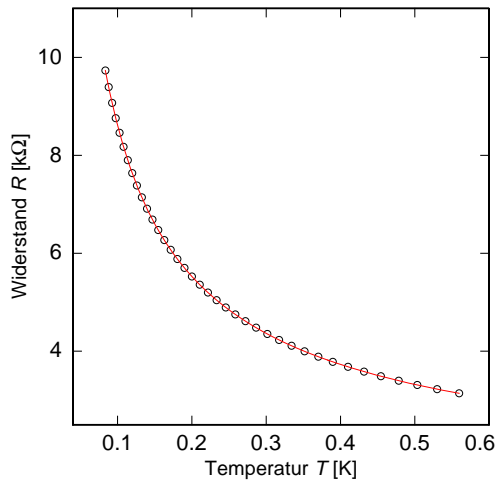


Abb. 6.8: Kalibrationskurve des Rutheniumoxidwiderstandes #2 aufgetragen gegen die Temperatur. Die eingezeichneten Punkte geben die gemessenen Datenpaare wieder. Auf diesen basierend lässt sich mithilfe des rot eingezeichneten kubischen Splines jedem gemessenen Widerstand eine Temperatur zuordnen.

kein thermisches Abkoppeln der Probe und der Temperatursensoren von der Mischkammer über den dargestellten Temperaturbereich zu erkennen. Hieraus folgt wie zuvor schon für die paramagnetischen Sensoren, dass die gewonnenen Daten zur Kalibration der Widerstände herangezogen werden können.

Kalibration der Thermopaare

Für die Thermometrie des Messaufbaus der Wärmeleitfähigkeit im Temperaturbereich zwischen 2 K und 300 K wird ein Paar aus Thermoelementen verwendet. Diese Thermoelemente sind aus genormten Legierungen hergestellt, deren thermoelektrische Spannung bekannt und tabelliert ist [Whi02]. Daher stellt die Thermometrie dieses Aufbaus eine Ausnahme dar, denn im Gegensatz zu den Thermometern der beiden anderen Messaufbauten bedarf es hier keiner eigenen Kalibrierung. Somit kann bei gegebener Badtemperatur die gemessene Thermospannung ΔU , die während der Heizphase durch den Temperaturgradienten

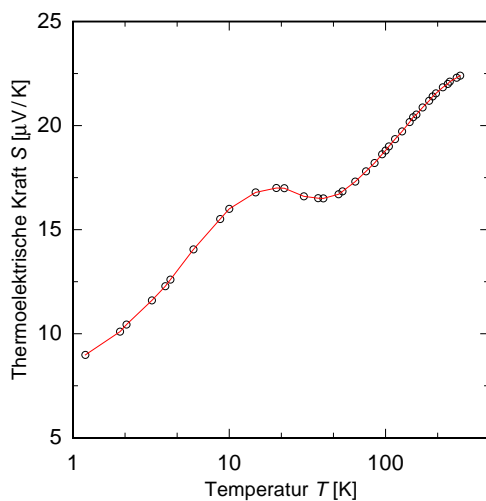


Abb. 6.9: Kalibrationskurve des verwendeten Thermopaars $\text{AuFe}_{0,07}$ und Chromel im Temperaturbereich von $1,2 \text{ K}$ bis 300 K . Die aufgetragenen Kalibrationswerte sind durch den rot eingezeichneten Verlauf eines kubischen Splines verbunden, um eine kontinuierliche Kalibrationskurve zu erhalten.

in der Probe verursacht wird, direkt in eine Temperaturdifferenz umgerechnet werden:

$$\Delta T = \Delta U / S. \quad (6.2)$$

Die Größe S beschreibt hierbei den temperaturabhängigen Umrechnungsfaktor, die sogenannte thermoelektrische Kraft. Diese ist für den hier diskutierten Aufbau mit einem Thermopaar aus $\text{AuFe}_{0.07}$ und Chromel in Abbildung 6.9 aufgetragen [Ros68]. Die rot eingezeichnete Linie beschreibt einen kubischen Spline zur Berechnung einer kontinuierlichen Kalibrationskurve. Hiermit lässt sich der Temperaturgradient $\Delta T = T_2 - T_1$ zwischen den beiden Thermometern an der Probe bestimmen.

6.2.2 Berechnung der Wärmeleitfähigkeit

Die Wärmeleitfähigkeit in den Temperaturbereichen der jeweiligen Messaufbauten kann nun aus den gewonnenen Temperaturgradienten $\Delta T = T_2 - T_1$ während der Heizphase berechnet werden. Als weitere Information wird hierfür neben der Querschnittsfläche der Probe A und dem Abstand Δx zwischen den Thermometern noch die eingebrachte Heizleistung \dot{Q} benötigt, um nach Gleichung (5.1) die Wärmeleitfähigkeit für die gemittelte Temperatur $\bar{T} = \frac{1}{2}(T_2 + T_1)$ zu bestimmen:

$$\kappa(\bar{T}) = \frac{\dot{Q}}{\Delta T} \frac{\Delta x}{A}. \quad (6.3)$$

Im Falle des berührungsfreien Aufbaus lässt sich aufgrund des in Kapitel 5.1.4 vorgestellten Messprinzips der Absolutwert der Heizleistung \dot{Q} , die in die Probe eingebracht wird, nicht bestimmen. Somit lässt sich auch für die Wärmeleitfähigkeit kein Absolutwert angeben. Allerdings kann unter Zuhilfenahme der Proportionalität $\dot{Q} \propto \nu_{\text{rep}}$ zwischen der Heizleistung und der Repetitionsfrequenz der LED ν_{rep} die relative Änderung der Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit der Temperatur nach Gleichung (6.3) angegeben werden:

$$\kappa(\bar{T}) \propto \frac{\nu_{\text{rep}}}{\Delta T} \frac{\Delta x}{A}. \quad (6.4)$$

Da sowohl der Temperaturgradient ΔT als auch die Repetitionsfrequenz bekannte experimentelle Größen sind, lässt sich aus (6.4) der relative Verlauf der Wärmeleitfähigkeit beider metallischen Gläser im untersuchten Temperaturbereich berechnen. Dieser ist in Abbildung 6.10 für beide Gläser durch die blauen Punkte dargestellt. Die aufgetragenen Datenpunkte stammen dabei aus mehreren stark überlappenden Einzelmessungen. Diese decken im Falle des Au-BMGs einen Temperaturbereich von 11 mK bis 163 mK und für das Zr-BMG von 6 mK bis 205 mK ab.

Für die beiden konventionellen Messaufbauten kann die Heizleistung direkt aus dem applizierten Heizstrom I_{H} und dem bekannten Wert des Heizwiderstand R_{H} berechnet werden:

$$\kappa(\bar{T}) = \frac{R_{\text{H}} I_{\text{H}}^2}{\Delta T} \frac{\Delta x}{A}. \quad (6.5)$$

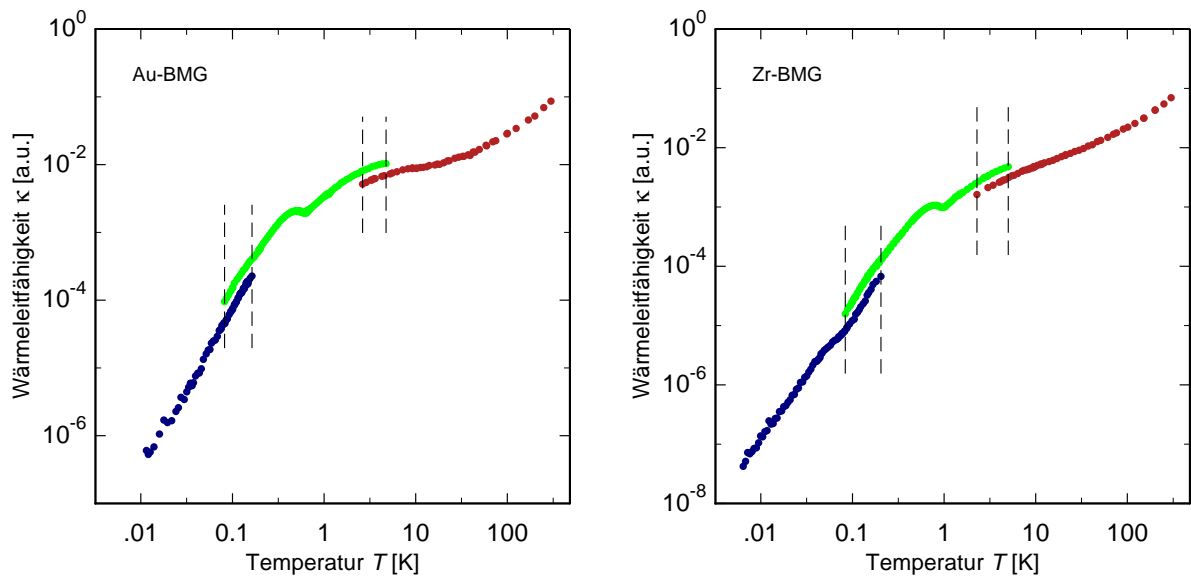


Abb. 6.10: Temperaturverlauf der Wärmeleitfähigkeit in den einzelnen Messbereichen der drei verschiedenen Messaufbauten, die für das Au-BMG (*links*) und das Zr-BMG (*rechts*) ermittelt worden sind. Die jeweiligen Bereiche sind zu einander versetzt aufgetragen und durch verschiedene Farben dargestellt: Die blauen Punkte geben den Bereich der berührungsfreien Methode an, die grünen den der Methode von 100 mK bis 5 K und die roten den der Methode von 2 K bis 300 K. Die Überlappungsbereiche sind zusätzlich durch die gestrichelten Linien gekennzeichnet.

Der resultierende Temperaturverlauf der Wärmeleitfähigkeit beider Glasproben ist für die konventionellen Messmethoden ebenfalls in Abbildung 6.10 aufgetragen. Hierbei werden die gewonnenen Messdaten vom Aufbau, der den Temperaturbereich zwischen 100 mK und 5 K abdeckt, durch die grünen Punkte wiedergegeben. Der Messbereich von 2 K bis 300 K wird durch die roten Punkte beschrieben. Auch hier stammen die dargestellten Datenpunkte jeweils aus verschiedenen stark überlappenden Einzelmessungen. In Abbildung 6.10 gilt es zu beachten, dass in dieser Darstellung die gewonnenen Messdaten durch eine zusätzliche Verschiebung entlang der Ordinate aufgetragen sind. Hierdurch lassen sich die Temperaturbereiche, in denen sich die drei Messaufbauten überlappen, besser erkennen. Zusätzlich sind diese in der Abbildung durch gestrichelte vertikale Linien angezeigt. Aufgrund der teilweisen Überlappung der einzelnen Messbereiche können diese in einem nächsten Schritt aneinander angepasst werden. Als Referenzbereich wird im Rahmen dieser Arbeit die Messung zwischen 2 K und 300 K verwendet. Denn im Vergleich zum Aufbau für den mittleren Temperaturbereich von 100 mK bis 5 K wurde hier die eingebrachte Heizleistung über eine Vierleitermessung bestimmt. Diese Art der Messung bietet den Vorteil, dass hierbei der Heizstrom und der Spannungsabfall über dem Heizwiderstand gleichzeitig gemessen werden können. Somit hat ein möglicher temperaturabhängiger Widerstandswert keinen Einfluss auf die Bestimmung der Heizleistung.

Im Überlappungsbereich der beiden konventionellen Methoden von 2 K bis 5 K zeigt die berechnete Wärmeleitfähigkeit, die mit dem Messaufbau im Bereich von 100 mK bis 5 K

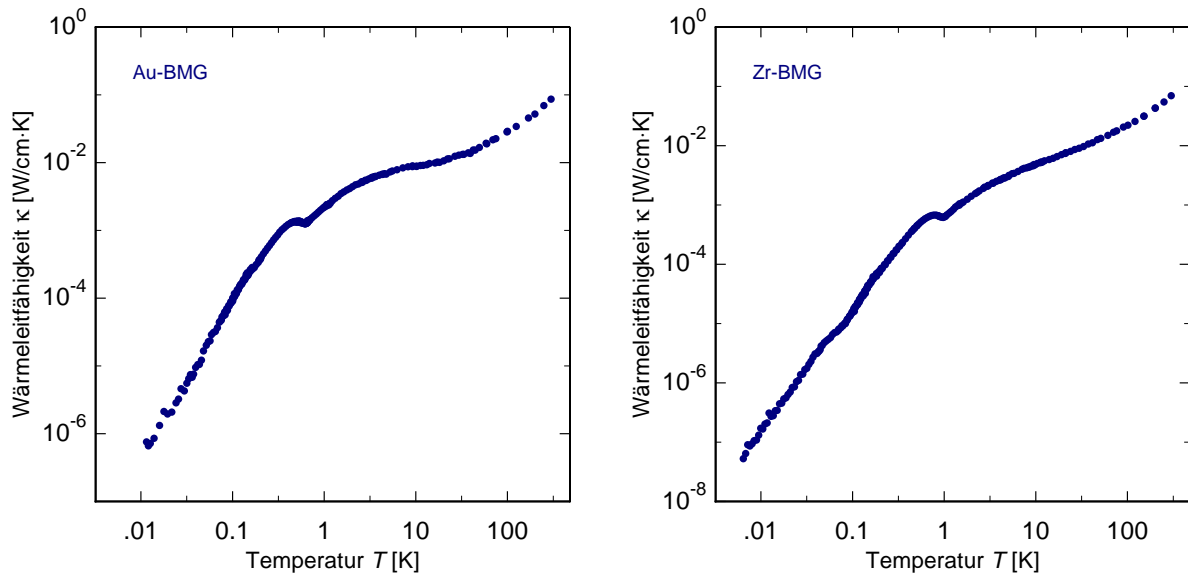


Abb. 6.11: Kombiniertes Verhalten der Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit der Temperatur über den gesamten Messbereich von 11 mK bis 300 K für das Au-BMG (*links*) und 6 mK bis 300 K für das Zr-BMG (*rechts*).

bestimmt worden ist, für beide Proben einen um circa 10 % zu großen Wert an. Diese Abweichung liegt im Rahmen der Messgenauigkeit beider Aufbauten. Hauptsächlich wird diese durch die Probengeometrie bestimmt, die eine Ungenauigkeit von circa 8 % aufweist. Dieser Wert basiert darauf, dass zum einen die Querschnittsfläche beider Gläser nicht ideal kreisförmig und konstant ist, der Probendurchmesser variiert zwischen 2,9 mm und 3,0 mm, und zum anderen der Abstand zwischen den Thermometern nur auf eine Genauigkeit von etwa 0,5 mm bestimmt werden kann. Da aber der qualitative Temperaturverlauf der Wärmeleitfähigkeit im Überlappungsbereich der konventionellen Messmethoden eine sehr gute Übereinstimmung aufweist, rechtfertigt dies die Behebung des beobachteten Versatzes. Wie in Abbildung 6.11 zu erkennen ist, zeigen beide Gläser nach dieser Korrektur einen stetigen und deckungsgleichen Verlauf.

Die relativen Werte der Wärmeleitfähigkeit, die mit dem berührungsfreien Aufbau ermittelt worden sind, können nun an die Absolutwerte des kombinierten Verlaufs der konventionellen Messmethoden angepasst werden. Auch hier weisen beide Proben einen übereinstimmenden qualitativen Verlauf der Wärmeleitfähigkeit im Bereich des Überlapps auf.

In Abbildung 6.11 ist der kombinierte Verlauf der Wärmeleitfähigkeit aus allen drei Messmethoden sowohl für das Au-BMG als auch für das Zr-BMG dargestellt. Der gesamte Messbereich deckt mit 11 mK bis 300 K für das Au-BMG und mit 6 mK bis 300 K für das Zr-BMG eine Temperaturspanne von nahezu fünf Größenordnungen ab. Die thermische Leitfähigkeit überstreicht dabei einen Wertebereich von $5 \cdot 10^{-8} \text{ W/cm K}$ bis $7 \cdot 10^{-2} \text{ W/cm K}$. Die Heizleistung die dabei benötigt wird, um einen Temperaturgradienten von 5 % zwischen dem Thermometer #2 und der Badtemperatur zu erzeugen, beträgt beim niedrigsten Messpunkt von knapp 6 mK ungefähr 1 pW. Im Vergleich dazu muss bei Raumtemperatur

um einen Temperaturgradienten der selben relativen Größe zu verursachen eine Heizleistung von nahezu 100 mW in die Probe eingebracht werden.

Bevor wir nun im anschließenden Kapitel 6.3 den Verlauf der Wärmeleitfähigkeit qualitativ und quantitativ für beide metallischen Gläser analysieren und diskutieren wollen, betrachten wir zuvor noch mögliche Fehlerquellen, wie parasitäre Wärmeeinträge und systematische Fehler die die gewonnen Messdaten beeinflussen könnten.

6.2.3 Grenzflächenwiderstand

Die thermische Ankopplung der untersuchten Proben an das Wärmebad ist von besonderer Bedeutung für die Durchführung des Experiments. Die Güte dieser Kopplung wird durch den in Abschnitt 5.1.1 vorgestellten Grenzflächenwiderstand zwischen der Probe und dem Probenhalter bestimmt. Aufgrund der T^{-3} -Skalierung des Widerstandes würde sich ein möglicher Einfluss vor allem bei sehr tiefen Temperaturen weit unterhalb von 1 K bemerkbar machen. Daher wird im Folgenden der Temperaturverlauf der Wärmeleitfähigkeit, die mit dem berührungsfreien Messaufbau gemessen wurde, auf eine mögliche thermische Abkopplung der Probe untersucht. Hierbei wird der Temperaturgradient ΔT nicht nur aus der Differenz der beiden Thermometer an der Probe bestimmt, sondern auch unter Einbeziehung der Badtemperatur.

In Abbildung 6.12 ist das Ergebnis dieser Auswertung für das Au-BMG aufgetragen. Die grünen Datenpunkte entsprechen dabei der Methode, die im vorangegangenen Abschnitt vorgestellt wurde. In blau und rot ist das Ergebnis der Differenzbildung aus den Temperaturwerten des Thermometers #1 (T_1) beziehungsweise des Thermometers #2 (T_2) und der Badtemperatur T_0 aufgetragen. Dabei steht das Thermometer #2 für den Au:Er-Sensor, der näher am Heizer angebracht ist. Zur besseren Übersicht sind die aufgetragenen Werte des jeweiligen Temperaturverlaufs der Wärmeleitfähigkeit entlang der Ordinate gegeneinander

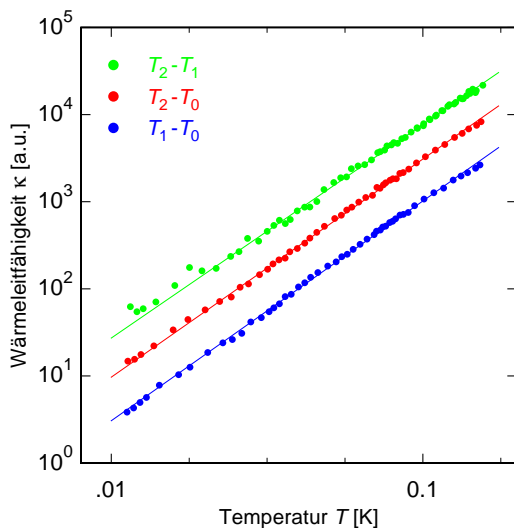


Abb. 6.12: Temperaturverlauf der Wärmeleitfähigkeit des Au-BMGs für drei unterschiedliche Temperaturgradienten im Bereich von 11 K bis 164 mK. Für die grünen Punkte wurde der Gradient aus beiden Thermometern auf der Probe berechnet, für die blauen und roten Punkte aus Thermometer #1 beziehungsweise Thermometer #2 und der Badtemperatur T_0 . Hierbei befindet sich das Thermometer #2 näher am Heizer. Die durchgezogenen Linien geben die Ausgleichsgerade durch die jeweiligen Datenpunkte wieder.

der verschoben. An dem nahezu parallelen Verlauf der eingezeichneten Ausgleichsgeraden lässt sich erkennen, dass der Grenzflächenwiderstand zwischen Probe und Probenhalter vernachlässigbar klein ist und keinen relevanten Einfluss auf die Messung hat.

Dieses Ergebnis ist in guter Übereinstimmung mit Untersuchung die in [Rot08] für das Zr-BMG bei sehr tiefen Temperaturen gemacht worden sind. Hieraus folgt die wichtige Erkenntnis, dass beide Proben eine sehr gute thermische Ankopplung an die Experimentierplattform der Mischkammer besitzen.

6.2.4 Parasitäre Wärmeeinträge

Im Bereich sehr tiefer Temperaturen zeigt eine genaue Analyse der magnetischen Flussänderung, die mit dem berührungsfreien Messaufbau detektiert wird, auf der Zeitskala kleine Spitzen im Signalverlauf. Diese Spitzen besitzen eine zu tiefen Temperaturen hin zunehmende Amplitude und sind bei der Messung der Wärmeleitfähigkeit am Au-BMG ab 40 mK und am Zr-BMG ab etwa 60 mK erkennbar. In Abbildung 6.13 ist die mit dem SQUID #1 aufgenommene magnetische Flussänderung während einer Messung bei der konstanten Badtemperatur von 33,7 mK für beide untersuchte Glasproben aufgetragen. In dieser Darstellung entspricht eine positive Änderung der Flusses einer Temperaturzunahme. Der direkte Vergleich beider Verläufe zeigt eine nahezu zehnfache Anzahl von Spitzen im Flusssignal des Zr-BMGs, die darüber hinaus auch eine weitaus höhere Amplitude aufweisen als im Au-BMG. Der qualitative Verlauf dieser Signaländerung, die durch einen pulsartigen Anstieg und ein rasches Abklingen charakterisiert wird, legt die Vermutung nahe, dass es sich hierbei um die Absorption hochenergetischer Teilchen in der Probe handeln könnte. Eine genaue Analyse der Pulsform ist allerdings nicht möglich, da die Zeitauflösung der detektierten Flussänderung zu gering ist.

Geht man dennoch davon aus, dass es sich bei den Spitzen um Wärmeeinträge handelt, so lässt sich die in der Probe dissipierte Energie ΔE abschätzen. Diese ist über $\Delta E = C\Delta T$ mit der Wärmekapazität C und der Temperaturänderung ΔT der jeweiligen Probe verknüpft. Im ersten Schritt wird daher die verursachte mittlere Flussänderung $\overline{\Delta\Phi}$ in einen Temperaturwert umgerechnet. Anhand der zuvor erstellten Kalibrationskurven für die jeweiligen Au:Er-Sensoren ergibt sich für das Au-BMG aus $\overline{\Delta\Phi} = 0,004 \Phi_0$ eine Temperaturzunahme um $\Delta T = 7,7 \mu\text{K}$ und für das Zr-BMG aus $\overline{\Delta\Phi} = 0,014 \Phi_0$ eine Änderung um $\Delta T = 30 \mu\text{K}$. Da für massive metallische Gläser keine Messungen zur spezifischen Wärme unterhalb von 1,5 K existieren, muss diese aus der Messung an dem supraleitenden amorphen Metallfilm $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{35}$ ($T_c = 1,7 \text{ K}$) [Löh81a] abgeschätzt werden. Unter der Annahme, dass nur Energieeinträge in der direkten Umgebung der Au:Er-Sensoren detektiert werden, berechnet sich die Wärmekapazität C bei der Temperatur von 33,7 mK und unter Berücksichtigung der jeweiligen Dichte und kritischen Temperatur T_c für das Au-BMG zu einem Wert von circa 38 nJ/K und für das Zr-BMG zu 13 nJ/K. Der Gesamtbeitrag der Au:Er-Sensoren von weniger als 1 nJ/K kann hierbei vernachlässigt werden. Daraus ergibt sich für das Au-BMG im Rahmen dieser Abschätzung eine eingebrachte Energie pro Puls

von $\Delta E \approx 293$ fJ beziehungsweise von $\Delta E \approx 374$ fJ für das Zr-BMG.

Unter der Annahme, dass die beobachteten Energieeinträge durch die Absorption von hochenergetischen Teilchen verursacht werden, kann die kleinere Amplitude der im Au-BMG detektierten Pulse durch dessen weitaus größere Wärmekapazität erklärt werden. Darüber hinaus deutet der vergleichbare Wert der dissipierten Energie darauf hin, dass diese in beiden Proben durch die selbe Quelle verursacht wird.

Eine mögliche Quelle der hochenergetischen Teilchen könnten die Glasproben selbst sein, falls diese radioaktive Einschlüsse besitzen. Dies wäre auch ein weiterer Ansatz, um die stark unterschiedliche Anzahl detektierter Pulse in den Signalverläufen zu erklären. Allerdings besitzen weder die Elemente der Multikomponentenlegierungen noch die von möglichen Verunreinigungen natürliche, radioaktive Isotope. Daher scheint diese Möglichkeit als Ursache für die beobachteten Energieeinträge wenig plausibel.

Die Energieeinträge könnten auch durch kosmische Myonen oder durch die natürliche radioaktive Hintergrundstrahlung der Laborumgebung verursacht werden. Beide Möglichkeiten werden in [Naz04] ausführlich diskutiert. Hierbei liegt die Energie der in Betracht gezogenen Myonen zwischen 2,8 und 90 MeV und die auf der Hintergrundstrahlung basierende γ -Strahlung zwischen 0,05 und 2,65 MeV. Ein Vergleich dieser Werte mit den zuvor berechneten 293 fJ ($\approx 1,6$ MeV) für das Au-BMG und 374 fJ ($\approx 2,3$ MeV) für das Zr-BMG legt die Vermutung nahe, dass die detektierten Pulse durch die natürliche Umgebungsradioaktivität verursacht werden. Jedoch können im Rahmen dieser Arbeit andere Ursachen nicht ausgeschlossen werden.

Betrachtet man nun die aus den Energieeinträgen resultierende mittlere Heizleistung für die gesamte Probe, so berechnet sich diese im Rahmen der obigen Abschätzung für das Au-BMG zu $\dot{Q}_{\text{par}} \approx 5$ fW und für das Zr-BMG zu $\dot{Q}_{\text{par}} \approx 60$ fW. Da der letzte Wert circa

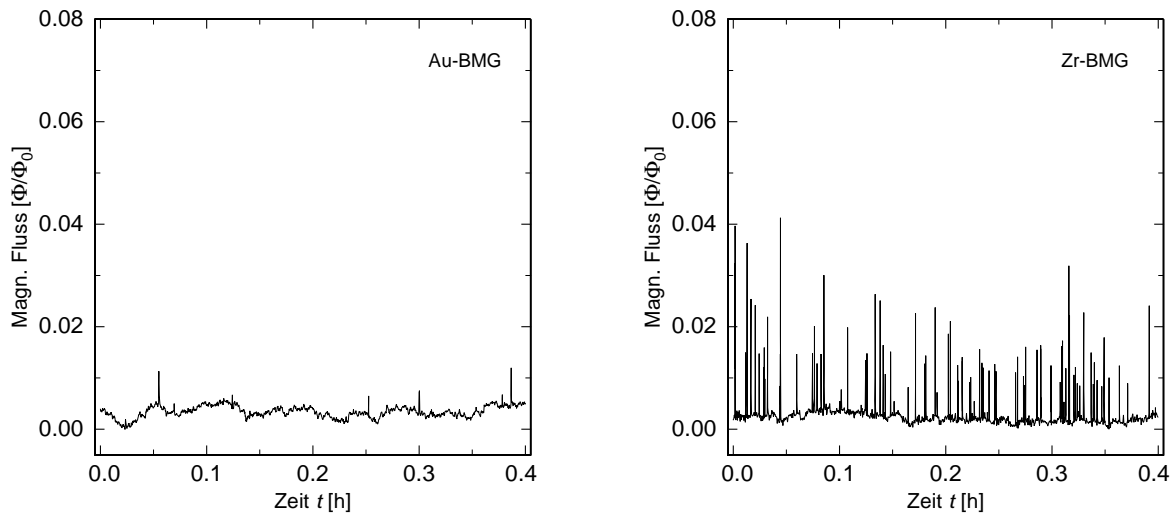


Abb. 6.13: Zeitlicher Signalverlauf der detektierten Flussänderung im SQUID #1 für das Au-BMG (*links*) und das Zr-BMG (*rechts*) bei einer konstanten Badtemperatur von jeweils 33,7 mK.

um einen Faktor 20 kleiner ist als die Heizleistung der LED von 1 pW bei der tiefsten Temperatur von 6 mK, kann der parasitäre Wärmeintrag vernachlässigt werden. Dennoch sei an dieser Stelle angemerkt, dass für weiterführende Messungen im Bereich ultratiefer Temperaturen ein möglicher Wärmeintrag durch die Beiträge der Hintergrundstrahlung zu einer Limitierung des Messbereichs führen könnte. Zur Klärung dieses Effektes sollte daher im Vorfeld eine Messung der spezifischen Wärme an beiden Glasproben durchgeführt werden.

6.3 Analyse und Interpretation

In den folgenden Abschnitten werden die bisher vorgestellten Ergebnisse der Wärmeleitfähigkeit diskutiert und interpretiert. Hierfür werden die gewonnenen Daten zuerst anhand der in Kapitel 2.3.3 vorgestellten Theorie analysiert, indem die Wärmeleitfähigkeit in ihre verschiedenen Beiträge und Temperaturbereiche aufgeteilt wird. Dabei werden die Messdaten der untersuchten Glasproben mit den Werten von anderen metallischen Gläsern und von dielektrischen Gläsern verglichen. Zum Abschluss dieses Kapitels werden wir die Frage klären, inwiefern sich die hier untersuchten massiven metallischen Gläser in das Gesamtbild amorpher Festkörper eingliedern und welche Schlussfolgerungen sich daraus ziehen lassen, aber auch welche neue Fragen sich daraus ergeben.

6.3.1 Gesamtverlauf der Wärmeleitfähigkeit und kritische Temperatur

Zu Beginn der Analyse der Messdaten erfolgt eine Betrachtung des Verlaufs der Wärmeleitfähigkeit der beiden untersuchten metallischen Gläser über den gesamten Temperaturbereich, der mithilfe der drei verwendeten Messaufbauten gewonnenen wurde und in Abbildung 6.14 dargestellt ist. Die roten Punkte geben darin die gemessenen Werte der Wärmeleitfähigkeit wieder. Hierbei fällt auf, dass sich der qualitative und quantitative Verlauf beider Proben stark ähnelt. So steigt die Wärmeleitfähigkeit von tiefen zu hohen Temperaturen hin mit einer nahezu quadratischen Temperaturabhängigkeit an bis sie bei etwa 465 mK (Au-BMG) beziehungsweise 740 mK (Zr-BMG) ein Maximum durchläuft. Danach fällt die Wärmeleitfähigkeit um knapp 10% ab, steigt nach Durchlaufen eines scharfen Minimums bei 621 mK im Au-BMG und 990 mK im Zr-BMG zu höheren Temperaturen hin etwa linear an und flacht dann in einen nur schwach temperaturabhängigen Verlauf ab. Dieses plateauartige Verhalten ist hierbei für das Au-BMG stärker ausgeprägt als für das Zr-BMG. Im Bereich oberhalb von knapp 30 K steigt der Verlauf der Wärmeleitfähigkeit wieder in beiden Gläsern an und verläuft nahezu linear mit der Temperatur. Für eine genaue Analyse der Wärmeleitfähigkeit ist hierbei vor allem das beobachtete Minimum von großer Bedeutung. Ein Vergleich mit der Messung der magnetischen Suszeptibilität in Abschnitt 6.1.3 liefert die Erklärung für die Ursache dieses Minimums. So wird bei der Messung der magnetischen Suszeptibilität ein Phasenübergang von dem

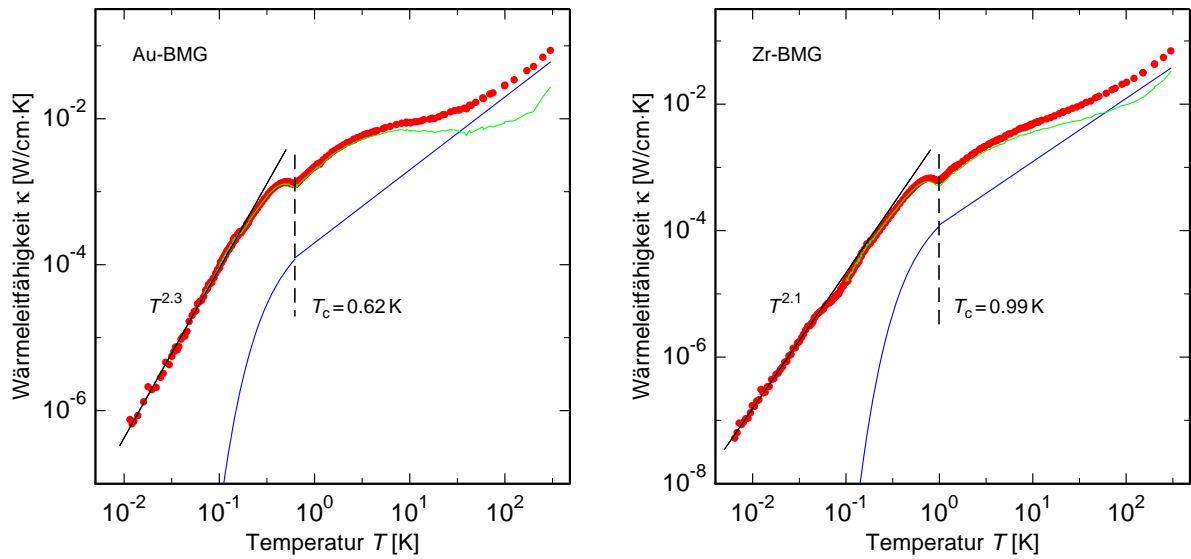


Abb. 6.14: Temperaturverlauf der Wärmeleitfähigkeit über den kompletten gemessenen Temperaturbereich des Au-BMGs (*links*) und des Zr-BMGs (*rechts*). Durch die roten Punkte ist die gemessene Wärmeleitfähigkeit wiedergegeben, der jeweilige elektronische und phononische Anteil ist durch die blaue beziehungsweise grüne Kurve dargestellt. Die durchgezogene schwarze Linie beschreibt im Bereich sehr tiefer Temperaturen die Skalierung der Wärmeleitfähigkeit mit der Temperatur. Die gestrichelte Linie markiert den Phasenübergang vom normalleitenden in den supraleitenden Zustand der Probe.

normal- in den supraleitenden Zustand beim Unterschreiten der kritischen Temperatur T_c von 665 mK für das Au-BMG beziehungsweise von 1085 mK für das Zr-BMG beobachtet. Diese Temperaturen sind nahezu identisch mit den Werten der beiden Minima, die somit die kritische Temperatur der Proben bei der Messung der Wärmeleitfähigkeit anzeigen. In Abbildung 6.14 ist die kritische Temperatur T_c durch die gestrichelte vertikale Linie markiert. Die Abweichung von 7% bis 9% zwischen den jeweiligen Werten von T_c lässt sich zum Teil darauf zurückführen, dass die Messung der Wärmeleitfähigkeit und die der magnetischen Suszeptibilität in zwei verschiedenen Kryostaten durchgeführt worden ist. Da in den jeweiligen Kryostaten unterschiedliche Thermometer zum Einsatz kommen, kann dies zu einem leichten Abweichen der gemessenen Temperatur bis circa 5% Prozent führen. Aus diesem Grund ist eine Überprüfung der Thermometrie in beiden Kryostaten mithilfe eines Rauschthermometers geplant. Die beobachtete Abweichung von bis zu 9% ist allerdings bis zum jetzigen Zeitpunkt nicht eindeutig geklärt und bedarf weiterführenden Untersuchungen. Eine mögliche Ursache, wodurch sich hierbei die Differenz der beiden kritischen Temperaturen erklären lassen könnte, basiert auf dem Effekt der Oberflächensupraleitung. Dieser wurde in mehreren Metallen und Legierungen (z.B. Pb, Ta, Nb und NbTa) beobachtet, wobei eine dünne Schicht an der Oberfläche supraleitend wird, während das Innere normalleitend bleibt [McE67, Hop74]. Dieser Effekt wird am Beispiel von Niob zur Herstellung von supraleitenden Hochfrequenzresonatoren hoher Güte für Teilchenbe-

schleunigern gezielt genutzt und optimiert [Cas05].

Angewandt auf die hier durchgeführten Experimente würde dies erklären, warum die kritische Temperatur bei der Messung der magnetischen Suszeptibilität höher liegt als bei der Messung der Wärmeleitfähigkeit. Denn durch die einsetzende Oberflächensupraleitung würde es schon zur Feldverdrängung und somit zum detektierten Phasenübergang bei der Messung der Suszeptibilität kommen, während der Wärmefluss durch das Innere der Probe noch nahezu unbeeinflusst bleiben würde. Erst wenn das Probeninnere bei einer etwas tieferen Temperatur supraleitend wird, wäre das im Verlauf der Wärmeleitfähigkeit durch das beobachtete Minimum zu erkennen. Dies ist allerdings nur eine Vermutung und kann bisher durch keine Messungen gestützt werden.

Wie in Kapitel 2.3.3 vorgestellt wurde, basiert in metallischen Gläsern der Wärmefluss auf den voneinander unabhängigen Beiträgen der Phononen und der Leitungselektronen. Um aus dem gemessenen Gesamtwert der Wärmeleitfähigkeit der beiden untersuchten Proben die jeweiligen phononischen und elektronischen Anteile bestimmen zu können, bedienen wir uns in einem ersten Schritt des Wiedemann-Franz-Gesetzes. Nach Gleichung (2.35) lässt hieraus sich mithilfe des zuvor gewonnenen elektrischen Widerstands der Beitrag der Elektronen zum Gesamtwert der Wärmeleitfähigkeit berechnen. Dieser zeigt eine lineare Temperaturabhängigkeit im normalleitenden Bereich und ist in Abbildung 6.14 durch die durchgezogene blaue Kurve wiedergegeben. Beim Unterschreiten der kritischen Temperatur beginnen die Elektronen Cooper-Paare zu bilden, weshalb diese nicht länger für den Wärmetransport zur Verfügung stehen. Die dadurch verursachte drastische Reduktion der elektronischen Wärmeleitfähigkeit lässt sich im supraleitenden Bereich durch die vorgestellte BRT-Theorie nach Gleichung (2.36) beschreiben.

Der phononische Anteil am Wärmefluss wird im nächsten Schritt nach (2.33) aus der Subtraktion des berechneten elektronischen vom gemessenen Gesamtwert der Wärmeleitfähigkeit ermittelt und ist in Abbildung 6.14 durch die durchgezogene grüne Linie dargestellt. Dabei ist deutlich zu erkennen, dass die Phononen den Gesamtverlauf Wärmeleitfähigkeit im Temperaturbereich unterhalb von 10 K maßgeblich bestimmen. So tragen die Elektronen aufgrund des hohen elektrischen Widerstandes im Bereich knapp oberhalb der kritischen Temperatur nur noch mit circa 10 % bis 20 % zum Gesamtwert bei. Im supraleitenden Bereich basiert die thermische Leitfähigkeit nahezu ausschließlich auf den Phononen, so dass deren Verlauf ab etwa $T \leq 0,1T_c$ mit dem gemessenen Verlauf übereinstimmt und daher nicht weiter aufgetragen ist.

Eine weiterführende und genauere Untersuchung der Wärmeleitfähigkeit erfolgt im anschließenden Abschnitt, in dem diese in unterschiedliche Bereich eingeteilt und analysiert wird.

6.3.2 Analyse der Wärmeleitfähigkeit

Zu Beginn dieses Abschnitts steht die Betrachtung der thermischen Leitfähigkeit der untersuchten metallischen Gläser im Bereich sehr tiefer Temperaturen unterhalb der kritischen

Temperatur. Danach erfolgt eine genauere Analyse des Übergangsbereichs zwischen der normal- und supraleitenden Phase und des damit verbunden Maximums und Minimums im Verlauf der Wärmeleitfähigkeit. Anschließend wird der Plateaubereich unter Berücksichtigung der in Kapitel 2.3.3 vorgestellten Einstein-Oszillatoren diskutiert. Danach erfolgt eine abschließende Betrachtung des Temperaturbereichs bis 300 K und eine kritische Diskussion der gewonnenen Erkenntnisse.

Bereich sehr tiefer Temperaturen

Die Wärmeleitfähigkeit in supraleitenden metallischen Gläsern wird im Bereich unterhalb der kritischen Temperatur durch die Phononen und den verbleibenden Quasiteilchen bestimmt. Allerdings kann davon ausgegangen werden, dass der Anteil der Quasiteilchen exponentiell zu tiefen Temperaturen hin abnimmt und im Bereich unterhalb eines Zehntels der Sprungtemperatur vernachlässigbar klein ist. Dies rechtfertigt die Annahme, dass der Wärmefluss in diesem Temperaturbereich nur durch die Phononen und deren Streuung an den Tunnelsystemen nach Gleichung (2.32) mit $\kappa = \kappa_{\text{ph}}^{\text{ts}}$ beschrieben werden kann [Gra77, Mat77, Ray80].

In Abbildung 6.15 ist die experimentell gewonnene Wärmeleitfähigkeit der beiden untersuchten metallischen Gläser im Bereich sehr tiefer Temperaturen aufgetragen. Zusätzlich ist hierin auch die durch das Standardtunnelmodell vorhergesagte quadratische Temperaturabhängigkeit durch die schwarze gestrichelte Linie skizziert. Der gemessene Verlauf weit unterhalb von T_c lässt sich durch $\kappa = \alpha T^\beta$ beschreiben, der für beide Proben durch die schwarze durchgezogene Linie wiedergegeben wird. Hierbei folgt aus dem Exponenten des Au-BMGs mit $\beta = 2,3$ beziehungsweise des Zr-BMGs mit $\beta = 2,1$ eine etwas stärkere Temperaturabhängigkeit als das erwartete T^2 -Verhalten, worauf im späteren Verlauf dieses Abschnitts noch genauer eingegangen wird. Der Vorfaktor ergibt für das Au-BMG mit $\alpha \cong 1,9 \cdot 10^{-2} \text{ W/cm K}^{1+\beta}$ und für das Zr-BMG mit $\alpha \cong 3,0 \cdot 10^{-3} \text{ W/cm K}^{1+\beta}$ Werte, die vergleichbar sind mit denen für supraleitende amorphe Metallfilme und dielektrische Gläser [Löh81a, Poh02]. Dies unterstützt die zuvor gemachte Annahme, dass in diesem Temperaturbereich die Wärmeleitfähigkeit in massiven metallischen Gläsern wie in dielektrischen Gläsern durch die Streuung der Phononen an Tunnelsystemen beschrieben werden kann. Hierauf basierend kann anhand von Gleichung (2.32) über den Vorfaktor α der Ausdruck $\gamma_t^2 D_0$ abgeschätzt werden, der die Stärke der Phonon-Tunnelsystem-Kopplung beschreibt. Dabei steht die Größe γ_t für das in Abschnitt 2.2.3 vorgestellte Deformationspotential und D_0 für die Zustandsdichte der Tunnelsysteme. Unter der Annahme $v_1/\gamma_1^2 D_0 = v_t/\gamma_t^2 D_0$ lässt sich die Kopplungsstärke näherungsweise bestimmen und ergibt für das Au-BMG $\gamma_t^2 D_0 = 0,4 \text{ J/cm}^3$ und für das Zr-BMG $\gamma_t^2 D_0 = 1,8 \text{ J/cm}^3$. Hierbei zeigen beide Proben eine etwas schwächere Kopplung als vergleichbare metallische Gläser und Quarzglas (SiO_2), liegen aber noch grob in der selben Größenordnung. Für einen besseren Vergleich der Kopplungsstärken sind diese am Ende dieses Abschnitts für die hier untersuchten Proben und für verschiedene amorphe Festkörper in Tabelle 6.2 zusammengefasst. Allgemein lässt sich hieraus erkennen, dass eine stärkere Kopplung zu einer geringeren Wärmeleitfähigkeit

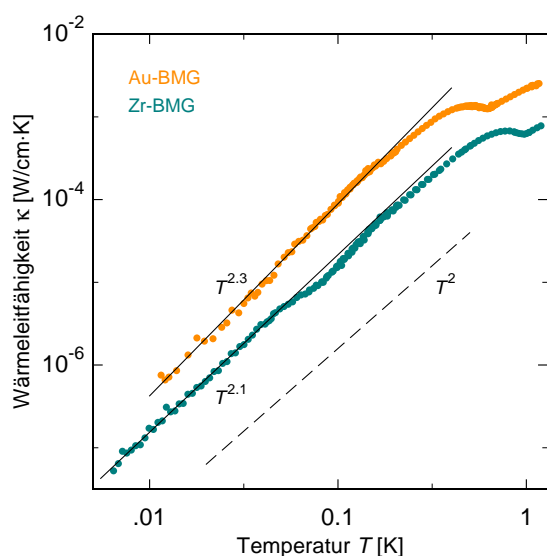


Abb. 6.15: Verlauf der Wärmeleitfähigkeit des Au-BMGs und des Zr-BMGs im Bereich sehr tiefer Temperaturen unterhalb weniger Kelvin. Im supraleitenden Zustand ausreichend unterhalb der kritischen Temperatur, die durch das Minimum im Verlauf angezeigt wird, skalieren beide Proben nahezu quadratisch mit der Temperatur. Die gestrichelte Linie zeigt den durch das Standardtunnelmodell vorhergesagten T^2 -Verlauf an.

führt.

Die beobachtete Differenz von knapp 10 % im Exponenten β wurde auch schon in anderen metallischen Gläsern gemessen [Löh81a], ohne näher auf eine mögliche Ursache einzugehen. Allerdings wurden diese Messungen an amorphen Filmen durchgeführt und zeigten zudem einen etwas zu flachen Verlauf. Eine mögliche Ursache für die geringe Abweichung in der hier diskutierten Messung kann in der vereinfachenden Annahme einer konstanten Zustandsdichte D_0 der Tunnelsysteme liegen. Diese Näherung wird in Abschnitt 2.2.5 verwendet, um im Rahmen des Standardtunnelmodells die phononische Wärmeleitfähigkeit herzuleiten. Im Gegensatz hierzu würde eine leichte Zunahme der Zustandsdichte zu niedrigeren Energien eine stärkere Abnahme der Wärmeleitfähigkeit bewirken, wodurch sich eine steilere Temperaturabhängigkeit ergäbe.

Ein weiterer Hinweis darauf, dass die Zustandsdichte der Phononen in den untersuchten metallischen Gläsern nicht konstant ist, könnten die beobachteten Abweichungen von dem geradlinigen Verlauf in der doppellogarithmischen Darstellung der Wärmeleitfähigkeit im Bereich unterhalb von 0.3 K in Abbildung 6.15 liefern. So ist beim Au-BMG eine kleine Schulter bei circa 120 mK zu erkennen und das Zr-BMG zeigt ein leichtes Unterschwingen im Bereich zwischen 45 mK und 150 mK. Diese beiden Beobachtungen könnten auf eine etwas zu kleine beziehungsweise etwas zu große Zustandsdichte der Phononen bei den jeweiligen Temperaturen hinweisen. Dies ist allerdings nur eine Vermutung und kann bis zum jetzigen Zeitpunkt nicht durch experimentelle Daten gestützt werden.

Eine weitere Möglichkeit, wodurch sich der abweichende Verlauf der Wärmeleitfähigkeit des Zr-BMGs erklären lassen könnte, basiert auf dem relativ hohen Nickel-Anteil in der Probe von knapp 15 at.%. Hierdurch könnte es zu einer zusätzlichen temperaturabhängigen Streuung der Phononen an magnetischen Verunreinigungen kommen. Allerdings haben Untersuchungen in diese Richtung ergeben, dass durch das Beimischen von para- und ferromagnetischen Elementen in die Legierung zwar der Absolutwert der thermischen Leit-

| | Au-BMG | Zr-BMG | ZrPd | PdSiCu | ZrCu | SiO |
|------------------|--------|--------|------|--------|------|------|
| $\gamma_t^2 D_0$ | 0,4 | 1,8 | 5,0 | 6,0 | 5,4 | 11,6 |

Tab. 6.2: Übersicht über die Stärke der Phonon-Tunnelsystem-Kopplung $\gamma_t^2 D_0$ [J/cm^3] für die beiden untersuchten massiven metallischen Gläser, verschiedene amorphe Metallfilme ($\text{Zr}_{70}\text{Pd}_{30}$ [Gra77], $\text{Pd}_{77,5}\text{Si}_{16,5}\text{Cu}_6$ [Mat77, Mat78], $\text{Zr}_{70}\text{Cu}_{30}$ [Sam82]) und das dielektrische Glas SiO_2 [Las75].

fähigkeit durch die Phononen reduziert wird, jedoch nicht deren Temperaturabhängigkeit [Her81, Wil85]. Diese beobachtete Reduktion konnte hierbei im Rahmen des Standardtunnelmodells dadurch erklärt werden, dass der Zusatz weiterer Elemente zu einer generell erhöhten Zustandsdichte von Tunnelsystemen und somit zu einer geringen Wärmeleitfähigkeit geführt hat.

Für eine weiterführende Untersuchung der thermodynamischen Eigenschaften der beiden untersuchten Proben in diesem Temperaturbereich und um Aufschluss über den Ursprung des hier beobachteten Temperaturverlaufs zu erhalten, bietet sich eine Messung der spezifischen Wärme an. Denn diese könnte nicht nur Rückschlüsse auf die tatsächliche Zustandsdichte der Tunnelsysteme liefern, sondern darüber hinaus noch weitere Erkenntnisse über den supraleitenden Zustand der Probe. Denn mit der in Abschnitt 6.1.3 vorgestellten Methode, bei der die kritische Temperatur anhand der Messung der magnetischen Suszeptibilität bis 100 mK bestimmt wird, kann aufgrund der Messmethode nur die Oberfläche der Proben untersucht werden. So wird im Bereich oberhalb der kritischen Temperatur aufgrund des Skin-Effekts die Eindringtiefe des Magnetfeldes limitiert und unterhalb von T_c durch den Meißner-Ochsenfeld-Effekt. Dies ließe auch Rückschlüsse auf die im vorherigen Abschnitt diskutierte Möglichkeit der Oberflächensupraleitung zu.

Übergangsbereich zwischen normal- und supraleitendem Zustand

Die Wärmeleitfähigkeit kann in metallischen Gläsern ausreichend weit unterhalb der kritischen Temperatur T_c in guter Übereinstimmung mit dem Standardtunnelmodell beschrieben werden, wie im vorangegangenen Abschnitt gezeigt wurde. In diesem Temperaturbereich basiert der Wärmetransport auf Phononen und wird durch die resonante Streuung an Tunnelsystemen limitiert. Wie allerdings schon in Abbildung 6.14 zu erkennen war, zeigt der Verlauf der Wärmeleitfähigkeit knapp unterhalb von T_c ein ausgeprägtes Maximum, dem nach Durchlaufen des anschließenden Minimums ein flacherer Anstieg folgt. Diese signifikante Abweichung der Wärmeleitfähigkeit von der vom Standardtunnelmodell vorhergesagten T^2 -Skalierung deutet auf einen zusätzlichen Streuprozess hin, der in diesem Temperaturbereich den Verlauf der Wärmeleitfähigkeit maßgeblich bestimmt.

Bei diesem Streuprozess handelt es sich um die Wechselwirkung der Phononen mit ungepaarten Elektronen, deren Anzahl stark zunimmt, je näher man sich von tiefen Temperaturen her kommend der kritischen Temperatur T_c nähert. Wie in Abschnitt 6.3.1 gezeigt wurde, lässt sich der elektronische Anteil κ_e am Gesamtwert der Wärmeleitfähigkeit im

normalleitenden Zustand mithilfe des Wiedemann-Franz-Gesetzes berechnen. Die Elektronen tragen zwar selbst zur thermischen Leitfähigkeit in der Probe bei, allerdings ist im Bereich bis etwa 10 K deren Anteil hieran aufgrund des hohen elektrischen Widerstandes um ein Vielfaches kleiner als der der Phononen. Somit kann der elektronische Beitrag zum Gesamtwert der Wärmeleitfähigkeit in dem hier betrachteten Bereich um die kritische Temperatur in guter Näherung vernachlässigt werden. Dies gilt insbesondere für den supraleitenden Bereich unterhalb der kritischen Temperatur. Denn der hier beobachtete Anstieg zu tieferen Temperaturen hin, der in dem zuvor erwähnten Maximum endet, lässt sich nur durch den Anstieg der phononischen Wärmeleitfähigkeit κ_{ph} erklären, wie im Verlauf dieses Abschnitts gezeigt werden soll. Somit wird auch in diesem Temperaturbereich der Wärmetransport durch die Phononen bestimmt [Gra77, Ray80, Löh81b].

Für die weiterführende Analyse ist es daher gerechtfertigt, im Folgenden nur die phononische Wärmeleitfähigkeit κ_{ph} zu betrachten. Unter Verwendung der Matthiessen-Regel lässt sich nach Gleichung (2.40) diese im betrachteten Temperaturbereich durch

$$\kappa_{\text{ph}} = \left[(\kappa_{\text{ph}}^{\text{ts}})^{-1} + (\kappa_{\text{ph}}^{\text{e}})^{-1} \right]^{-1} \quad (6.6)$$

beschreiben. Darin steht die Größe $\kappa_{\text{ph}}^{\text{e}}$ für die phononische Wärmeleitfähigkeit, die durch Streuung an Elektronen limitiert wird, und $\kappa_{\text{ph}}^{\text{ts}}$ für den Anteil, der nach (2.32) durch die Streuung an Tunnelsystemen bestimmt wird. Hierbei wird die Annahme gemacht, dass die Streuprozesse durch Elektronen und Tunnelsysteme unabhängig voneinander ablaufen, und zusätzlich, dass die dominante Phononennäherung gültig ist. Denn im Falle einer starken Frequenzabhängigkeit der mittleren freien Weglänge der Phononen würde durch diesen Ansatz die Wärmeleitfähigkeit überschätzt werden. Aber auch der Ansatz der realistischen Debye-Näherung, in dem die mittlere freie Weglänge durch $l^{-1}(\omega, T) = \sum l_i^{-1}(\omega, T)$ über die Summation der einzelnen Streuprozesse berechnet wird, würde zu einer kleineren aber dennoch vergleichbaren Abweichung führen [Zai75, Löh81b]. Daher ist es im Sinne einer vereinfachten Darstellung durchaus gerechtfertigt, den Anteil $\kappa_{\text{ph}}^{\text{e}}$ mithilfe von Gleichung (6.6) zu bestimmen.

Zur Berechnung des elektronischen Anteils $\kappa_{\text{ph}}^{\text{e}}$ wird allerdings der Temperaturverlauf von $\kappa_{\text{ph}}^{\text{ts}}$ benötigt. Jedoch ist dieser Anteil im betrachteten Temperaturbereich experimentell nicht direkt zugänglich, da sich die gewonnene phononische Wärmeleitfähigkeit κ_{ph} aus beiden Beiträgen in unbekannter Größe zusammensetzt. Es konnte aber gezeigt werden, dass der Verlauf von $\kappa_{\text{ph}}^{\text{ts}}$ durch einen Vergleich mit anderen Gläsern sehr gut abgeschätzt werden kann [Ray80, Löh81a]. Hierfür ist in Abbildung 6.16 die phononische Wärmeleitfähigkeit für beide Gläser im betrachteten Temperaturbereich aufgetragen. Darin ist von tiefen Temperaturen her kommend deutlich ein Maximum in der Leitfähigkeit zu erkennen, gefolgt von dem charakteristischen Minimum, das den Phasenübergang zwischen dem normal- und supraleitenden Zustand anzeigt. Zusätzlich ist in der Abbildung noch die Wärmeleitfähigkeit von amorphem SiO_2 aufgetragen [Zel71], anhand derer im Folgenden der Beitrag $\kappa_{\text{ph}}^{\text{ts}}$ abgeschätzt werden soll. Hierbei bedienen wir uns der im vorangegangenen Abschnitt gewonnenen Erkenntnis, dass weit unterhalb von T_c der phononische Beitrag

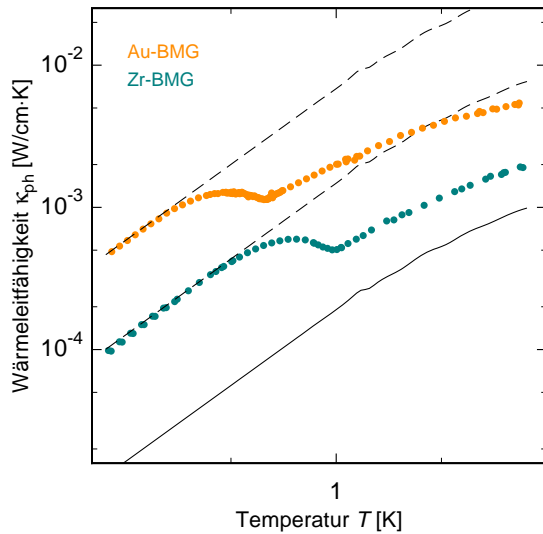


Abb. 6.16: Verlauf des phononischen Anteils κ_{ph} an der Wärmeleitfähigkeit des Au-BMGs und des Zr-BMGs, der mithilfe des Wiedemann-Franz-Gesetzes aus dem gemessenen Gesamtwert berechnet wurde. Hierbei zeigt das jeweilige Minimum im Verlauf die kritische Temperatur T_C an. Die durchgezogene Linie beschreibt die Wärmeleitfähigkeit von amorphem SiO_2 [Zel71], die zusätzlich auf den Verlauf der untersuchten Proben skaliert wurde (gestrichelte Linien).

nur durch die Streuung der Phononen an den Tunnelsystemen bestimmt wird und somit $\kappa_{\text{ph}} = \kappa_{\text{ph}}^{\text{ts}}$ gilt. Zusätzlich gehen wir von der allgemein anerkannten Annahme aus, dass in amorphen Dielektrika, in unserem Fall amorphes SiO_2 , die Wärmeleitfähigkeit in dem betrachteten Temperaturbereich ebenfalls durch diesen Prozess bestimmt wird. Unter dieser Annahme scheint es als gerechtfertigt, den Temperaturverlauf von SiO_2 auf den der beiden untersuchten metallischen Gläser zu skalieren, indem die Tieftemperaturflanken in Deckung miteinander gebracht werden. Der sich daraus ergebende Verlauf des $\kappa_{\text{ph}}^{\text{ts}}$ -Anteils für das Au-BMG und das Zr-BMG ist jeweils durch die schwarze gestrichelte Linie in Abbildung 6.16 dargestellt. Hiermit lässt sich nun näherungsweise nach Gleichung 6.6 der Beitrag $\kappa_{\text{ph}}^{\text{e}}$ an der phonischen Wärmeleitfähigkeit berechnen, der durch die Elektronen limitiert ist [Ray80]. Dieser ist in Abbildung 6.17 durch die offenen Kreise für beide metallische Gläser aufgetragen. Zum Vergleich ist hierin zusätzlich die gesamtphononische Wärmeleitfähigkeit κ_{ph} durch die ausgefüllten Kreise wiedergegeben, wobei hier der gleiche Temperaturbereich dargestellt wird wie in Abbildung 6.16.

Die Tatsache, dass der berechnete Verlauf von $\kappa_{\text{ph}}^{\text{e}}$ größer ist als der phononische Gesamtbetrags κ_{ph} liegt daran, dass nach (6.6) die reziproken Werte summiert werden, was dazu führt, dass der kleinste Wert den Gesamtverlauf dominiert. Durch den Vergleich der beiden Abbildungen lässt sich erkennen, dass die phononische Wärmeleitfähigkeit im Bereich um die kritische Temperatur durch die Wechselwirkung mit den Elektronen bestimmt wird. So steigt unterhalb von T_C der Beitrag $\kappa_{\text{ph}}^{\text{e}}$ stark an, was darauf zurückzuführen ist, dass durch die Kondensation der Elektronen zu Cooper-Paaren diese nicht länger als Streuzentren für die Phononen zur Verfügung stehen. Die daraus resultierende drastische Reduktion der Phonon-Elektron-Streuung spiegelt sich somit auch in dem beobachteten Anstieg der phononischen Wärmeleitfähigkeit κ_{ph} wider. Da allerdings in diesem Bereich auch die Streuung an den Tunnelsystemen zum Tragen kommt, gipfelt die phononische Leitfähigkeit in einem Maximum und folgt zu noch tieferen Temperaturen dem Verlauf

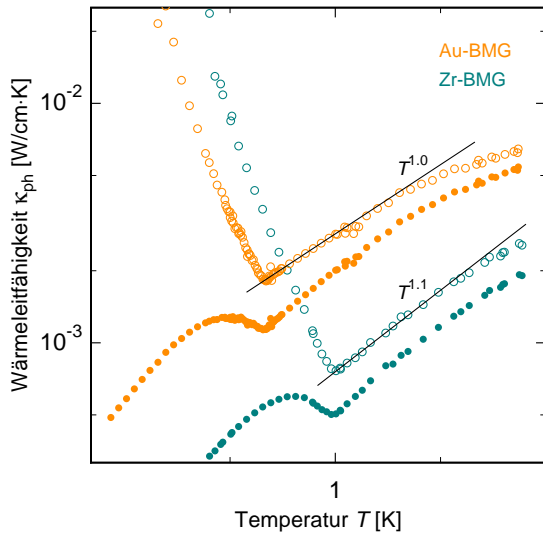


Abb. 6.17: Temperaturverlauf der phononischen Wärmeleitfähigkeit κ_{ph} (ausgefüllte Kreise) für das Au-BMG und das Zr-BMG und des berechneten Anteils κ_{ph}^e (leere Kreise), der durch die Streuung der Phononen an Elektronen bestimmt wird. Die schwarze Linie beschreibt den linearen Verlauf von κ_{ph}^e oberhalb der kritischen Temperatur, der auf eine starke Phonon-Elektron-Kopplung hinweist.

von $\kappa_{\text{ph}}^{\text{ts}}$.

Im normalleitenden Zustand oberhalb der kritischen Temperatur zeigt der Verlauf von κ_{ph}^e eine nahezu lineare Temperaturabhängigkeit für beide untersuchten Gläser. Dieses Verhalten ist in Abbildung 6.17 durch die schwarz eingezeichneten Linien dargestellt und lässt sich durch $\kappa_{\text{ph}}^e = T/\gamma_{\text{ph}}^e$ beschreiben, wobei die Größe γ_{ph}^e für die Kopplungsstärke zwischen den Phonon und den Elektronen steht. Diese lässt sich aus Abbildung 6.17 bestimmen und ergibt für das Au-BMG $\gamma_{\text{ph}}^e = 351 \text{ cm K}^2/\text{W}$ und für das Zr-BMG $\gamma_{\text{ph}}^e = 1321 \text{ cm K}^2/\text{W}$. Die Wärmeleitfähigkeit kann hierbei nach Gleichung (2.25) im allgemeinen Fall durch den Ausdruck $\kappa \propto Cvl$ beschrieben werden. Für die spezifische Wärme der Phononen folgt nach (2.29) $C_{\text{ph}} \propto T^3$, während die Schallgeschwindigkeit v_{ph} in guter Näherung als konstant betrachtet werden kann. Der lineare Temperaturverlauf von κ_{ph}^e impliziert somit für die mittlere freie Weglänge l_{ph} der Phononen, die durch die Streuung an Elektronen limitiert wird, eine Temperatur- beziehungsweise Frequenzabhängigkeit von $l_{\text{ph}} \propto T^2 \propto \omega^2$. Diese Beobachtung ist in Übereinstimmung mit der Frequenzabhängigkeit, die für die Ultraschalldämpfung durch Leitungselektronen in Metallen erwartet wird, wenn die mittlere freie Weglänge der Elektronen l_e viel kleiner ist als die Wellenlänge der Phononen λ_{ph} , beziehungsweise für das Produkt mit der Wellenzahl $q_{\text{ph}}l_e \ll 1$ gilt [Pip65]. Für eine Abschätzung der mittleren freien Weglänge l_e der Leitungselektronen in den beiden untersuchten metallische Gläsern bedienen wir uns des freien Elektronen-Modells. Aus dem Widerstand ρ_0 und der mittleren Anzahl der freien Elektronen⁶ folgt für das Au-BMG $l_e = 4,8 \text{ \AA}$ und für das Zr-BMG $l_e = 1,7 \text{ \AA}$. Die Wellenzahl q_{ph} lässt sich mithilfe der dominanten Phononennäherung über $\hbar\omega_{\text{ph}} = 4k_{\text{B}}T$ bestimmen⁷, woraus sich für das Au-BMG der Wert $q_{\text{ph}}l_e \approx 25 \cdot 10^{-3} \frac{1}{\text{K}} T$ und für das Zr-BMG $q_{\text{ph}}l_e \approx 6 \cdot 10^{-3} \frac{1}{\text{K}} T$ ergibt. Somit ist die

⁶Die mittlere Anzahl freier Elektronen berechnet sich für das Au-BMG zu $n_0 = 1,5$ und für das Zr-BMG zu $n_0 = 3,0$.

⁷Die Debye-Temperatur beträgt für das Au-BMG $\Theta_{\text{D}} = 188 \text{ K}$ und für das Zr-BMG $\Theta_{\text{D}} = 281 \text{ K}$. Beide Werte sind aus [Wan12] entnommen.

| | Au-BMG | Zr-BMG | ZrPd | ZrBe | ZrCu | PdSiCu |
|---|--------|--------|------|------|------|--------|
| $\gamma_{\text{ph}}^{\text{e}}$ (theo.) | 245 | 281 | 277 | 940 | 282 | 105 |
| $\gamma_{\text{ph}}^{\text{e}}$ (exp.) | 350 | 1320 | 628 | 1310 | 2100 | 159 |
| T_{c} [K] | 0,62 | 0,99 | 2,53 | 2,02 | 2,70 | - |

Tab. 6.3: Übersicht über die nach Gleichung (2.45) berechnete und experimentell bestimmte Stärke der Phonon-Elektron-Kopplung $\gamma_{\text{ph}}^{\text{e}}$ [$\text{cm K}^2/\text{W}$] für die beiden untersuchten massiven metallischen Gläser und für die supraleitenden amorphen Metallfilme $\text{Zr}_{70}\text{Pd}_{30}$ [Gra77, Ray80], $\text{Zr}_{60}\text{Be}_{40}$ [Ray80], $\text{Zr}_{70}\text{Cu}_{30}$ [Löh81b] und den normalleitenden amorphen Metallfilm $\text{Pd}_{77,5}\text{Si}_{16,5}\text{Cu}_6$ [Mat77, Ray80].

Bedingung $q_{\text{ph}}l_{\text{e}} \ll 1$ für beide metallischen Gläser im untersuchten Temperaturbereich erfüllt.

Für den Bereich $T \ll \Theta_{\text{D}}$ lässt sich der Kopplungsfaktor $\gamma_{\text{ph}}^{\text{e}}$ nach Gleichung (2.45) berechnen und ergibt für das Au-BMG $\gamma_{\text{ph}}^{\text{e}} = 245 \text{ cm K}^2/\text{W}$ und für das Zr-BMG $\gamma_{\text{ph}}^{\text{e}} = 281 \text{ cm K}^2/\text{W}$. Hierbei fällt auf, dass beide berechnete Werte für die Phonon-Elektron-Kopplung viel kleiner sind als die experimentell bestimmten Werte. So unterscheiden sich diese für das Au-BMG um eine Faktor von $f \approx 1,5$ und für das Zr-BMG um $f \approx 4,5$. Eine vergleichbare Abweichung zwischen den berechneten und experimentellen Werten für die Kopplung $\gamma_{\text{ph}}^{\text{e}}$ wurde auch schon in amorphen Metallfilmen beobachtet. In Tabelle 6.3 sind hierfür die Werte von verschiedenen amorphen Metallfilmen und von den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten massiven metallische Gläsern für eine bessere Übersicht zusammengefasst.

Bemerkenswert ist dabei vor allem die starke Abweichung in amorphen Metallen, die Zirkonium enthalten. Diese Abweichung lässt sich auf die zuvor gemachte, vereinfachende Annahme des freien Elektronen-Modells zurückzuführen. Denn diese Näherung gilt eigentlich nur für die s -Elektronen eines Metalls. In Zirkonium, Titan und Nickel sind aber auch teilweise gefüllte d -Schalen neben den s -Elektronen vorhanden, auf die diese Näherung nicht mehr angewendet werden kann, da die d -Wellenfunktionen im Vergleich zu der s -Wellenfunktion Vorzugsrichtungen aufweisen. Diese Elektronen führen zu einer erhöhten Zustandsdichte an der Fermi-Kante, wodurch auch eine größere Anzahl von Elektronen als Streuzentren für die Phononen zur Verfügung stehen. Somit lässt sich hiermit der weitaus größere experimentelle Wert der Phonon-Elektron-Kopplung $\gamma_{\text{ph}}^{\text{e}}$ erklären.

In Tabelle 6.3 ist zusätzlich noch der Wert der kritischen Temperatur T_{c} der verschiedenen amorphen Metalle eingetragen. Der Vergleich mit den experimentell bestimmten Werten der Phonon-Elektron-Kopplung legt dabei die Vermutung nahe, dass eine stärkere Kopplung $\gamma_{\text{ph}}^{\text{e}}$ zu einer tendenziell höheren kritischen Temperatur T_{c} führt. Diese Beobachtung ist in qualitativer Übereinstimmung mit dem BCS-Modell der Supraleitung, in dem die Cooper-Paarbildung auf der Wechselwirkung zwischen Elektronen und Phononen basiert. Es sei aber ausdrücklich darauf hingewiesen, dass diese Überlegung rein heuristischer Natur ist und keine quantitative Folgerungen zu lässt.

Für eine weiterführende Messung in diesem Temperaturbereich bietet sich die Erweiterung des schon bestehenden Aufbaus für die Messung der Wärmeleitfähigkeit in einem starken externen Magnetfeld an. Hiermit ist es möglich den Anteil κ_{ph}^e am Gesamtwert der phononischen Wärmeleitfähigkeit κ_{ph} experimentell zu bestimmen ohne auf die anfangs gemachte Abschätzung dieses Anteils über den Temperaturverlauf der Wärmeleitfähigkeit von amorphem SiO_2 angewiesen zu sein. Denn mithilfe dieses Magnetfeldes kann die Supraleitung beim Unterschreiten der kritischen Temperatur T_c unterdrückt werden. Durch einen anschließenden Vergleich der so gewonnenen Werte der phononischen Wärmeleitfähigkeit κ_{ph} im normal- und supraleitenden Zustand unterhalb von T_c kann direkt der Anteil κ_{ph}^e berechnet werden [Löh81b]. Des Weiteren lässt hiermit auch der Anteil $\kappa_{\text{ph}}^{\text{ts}}$ bestimmen, wodurch eine vollständige Analyse der phononischen Wärmeleitfähigkeit in diesem Temperaturbereich möglich ist.

Durch eine zusätzliche Messung der spezifischen Wärme können zudem Rückschlüsse auf die Zustandsdichte der Elektronen im normalleitenden Zustand gezogen werden, mit deren Hilfe die beobachtete Abweichung der Phonon-Elektron-Kopplung von der theoretischen Vorhersage weiter analysiert werden kann.

Bereich zwischen wenigen Kelvin und Raumtemperatur

In diesem Abschnitt wird die Wärmeleitfähigkeit oberhalb der kritischen Temperatur im Bereich von wenigen Kelvin bis hin zu circa 300 K betrachtet. Hierfür ist in Abbildung 6.18 die Wärmeleitfähigkeit in diesem Temperaturbereich für beide untersuchten metallischen Gläser aufgetragen. Die ausgefüllten roten Kreise geben dabei jeweils den Temperaturverlauf der gemessenen Wärmeleitfähigkeit wieder. Die offenen grünen Kreise beziehungsweise die durchgezogene blaue Kurve beschreiben den Verlauf des phononischen und elektronischen Beitrags, der wie zuvor beschrieben mithilfe des Wiedemann-Franz-Gesetzes berechnet wurde.

Im Verlauf der Wärmeleitfähigkeit und des phononischen Anteils ist dabei von tiefen Temperaturen her kommend der nahezu lineare Anstieg im Bereich weniger Kelvin zu erkennen, der im vorangegangenen Abschnitt diskutiert wurde. Hierbei wird nochmals deutlich, dass in diesem Bereich, die Wärmeleitfähigkeit in den untersuchten Proben fast ausschließlich vom phononischen Wärmefluss dominiert wird. Wie in Abbildung 6.18 zu erkennen ist, steigt der elektronische Beitrag linear mit der Temperatur an und beeinflusst den Verlauf der Wärmeleitfähigkeit ab etwa 10 K. Zu höheren Temperaturen wird der Anteil der Elektronen an der Wärmeleitfähigkeit stetig größer, so dass der Wärmefluss, der auf den Elektronen basiert, den Gesamtverlauf maßgeblich mitbestimmt. Dieses Verhalten kann in Abbildung 6.18 besonders gut im dargestellten Verlauf der Wärmeleitfähigkeit des Au-BMGs beobachtet werden.

Betrachtet man im Gegensatz zu den Elektronen den Verlauf des phononischen Beitrags, so ist hierbei nach dem linearen Anstieg im Bereich weniger Kelvin ein Abflachen zu höheren Temperaturen zu erkennen, das in einem nahezu temperaturunabhängigen Plateau endet. Dieses erstreckt sich über fast eine ganze Dekade von circa 7 K bis 60 K und ist

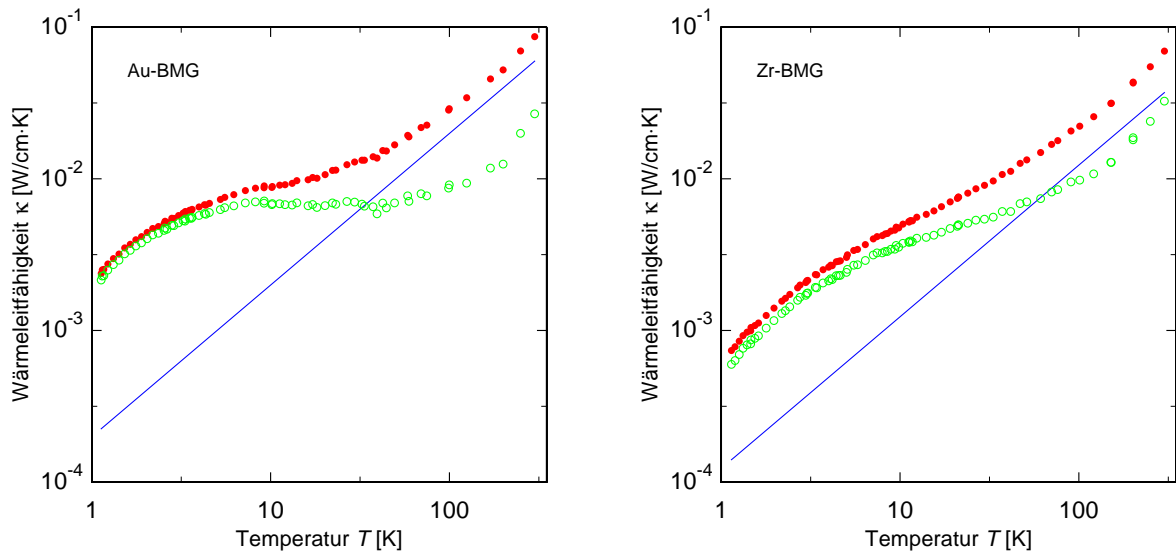


Abb. 6.18: Temperaturverlauf der Wärmeleitfähigkeit für das Au-BMG (*links*) und das Zr-BMG (*rechts*). Hierbei sind die experimentell bestimmten Werte jeweils durch die ausgefüllten roten Kreise wiedergeben. Die durchgezogene blaue Kurve beschreibt den elektronischen Beitrag κ_e zur Wärmeleitfähigkeit, der aus dem spezifischen Widerstand mithilfe des Wiedemann-Franz-Gesetzes berechnet wurde. Die daraus resultierende phononische Leitfähigkeit κ_{ph} ist durch die offenen grünen Kreise dargestellt.

im Au-BMG stärker ausgeprägt als im Zr-BMG. Zu noch höheren Temperaturen zeigt die phononische Wärmeleitfähigkeit in beiden Gläsern einen erneuten Anstieg, der in etwa linear mit der Temperatur skaliert.

Für eine genauere Analyse der phononischen Wärmeleitfähigkeit im hier betrachteten Temperaturbereich konzentrieren wir uns zunächst auf den Anstieg von tiefen Temperaturen her kommend und den daran anschließenden Plateaubereich bis ungefähr 60 K. Während in den zuvor betrachteten Temperaturbereichen die Wechselwirkung der Phononen mit den Tunnelsystemen einen signifikanten Einfluss auf den Temperaturverlauf der phononischen Leitfähigkeit hatte, kann diese oberhalb einiger Kelvin in guter Näherung vernachlässigt werden. Im hier betrachteten Bereich wird der Verlauf der phononischen Wärmeleitfähigkeit durch verschiedene Streuprozesse bestimmt, die je nach Temperaturbereich die mittlere freie Weglänge der Phononen unterschiedlich stark limitieren. Hierzu zählt unter anderem die bereits im vorherigen Abschnitt diskutierte Streuung der Phononen an den Elektronen, die vor allem im Bereich zwischen der kritischen Temperatur und etwa 10 K die phononische Wärmeleitfähigkeit maßgeblich beeinflusst. So lässt sich der beobachtete, unterschiedlich stark ausgeprägte Plateaubereich in den beiden metallischen Gläsern hauptsächlich auf die nahezu vierfach größere Phonon-Elektron-Kopplung im Zr-BMG zurückführen. Hierdurch kommt es im Vergleich zu dem Au-BMG zu einer weitaus stärkeren Reduktion der mittleren freien Weglänge der Phononen und damit auch der phononischen

Wärmeleitfähigkeit. Dies spiegelt sich im Falle des Zr-BMGs in dem leicht abfallenden Verlauf des Plateaus zu niedrigeren Temperaturen hin wieder.

Ein weiterer Wechselwirkungsmechanismus ist die Rayleigh-artige Streuung der Phononen an Defekten. Aufgrund der ω^4 -Frequenzabhängigkeit der Rayleigh-Streuung, siehe Gleichung (2.47), kommt es vor allem für hochfrequente Phononen zu einer starken Überdämpfung. Hieraus folgt, dass dieser Prozess besonders zu höheren Temperaturen an Bedeutung gewinnt und zunehmend den Verlauf der phononischen Wärmeleitfähigkeit dominiert.

Zusätzlich zu diesen beiden Wechselwirkungen wird in einem weiterführenden Modell die mittlere freie Weglänge der Phononen in diesem Temperaturbereich durch die resonante Streuung an stark lokalisierten Schwingungsmoden begrenzt. Dieses Modell basiert darauf, dass es in bestimmten massiven metallischen Gläsern aufgrund der langsamen Kühlrate zur Bildung von Cluster-artigen atomaren Strukturen kommt, wie in Kapitel 2.3.2 beschrieben wurde. In den Clusterzentren befinden sich hierbei lose oder nur schwach gebundene Atome, die zu zusätzlichen Schwingungsmoden führen. Diese Moden sind wegen der atomaren Struktur stark lokalisiert und lassen sich als Einstein-Oszillatoren mit nur einer spezifischen Frequenz ω_E beschreiben. An diesen lokalisierten Moden kommt es zur resonanten Streuung von Phononen, die die mittlere freie Weglänge vor allem im Bereich zwischen 10 K und 50 K maßgeblich limitiert.

Zur quantitativen Beschreibung der phononischen Wärmeleitfähigkeit im hier betrachteten Temperaturbereich bedienen wir uns der in Kapitel 2.3.3 vorgestellten Gleichungen (2.46) und (2.47). Die Kombination aus beiden Gleichungen beschreibt die auf den Phononen basierende Wärmeleitfähigkeit unter Berücksichtigung der drei vorgestellten Streumechanismen:

$$\kappa_{\text{ph}}(T, \omega) = \frac{\hbar^2}{2\pi^2 v_D k_B T^2} \int_0^{\omega_D} \frac{\omega^4 e^{\hbar\omega/k_B T} d\omega}{(e^{\hbar\omega/k_B T} - 1)^2 \left(A\omega^4 + B\omega^2 + \frac{C\omega^2 T^2}{(\omega_E^2 - \omega^2)^2 + \Lambda\omega_E^2 \omega^2} \right)}. \quad (6.7)$$

Dabei geht die jeweilige mittlere freie Weglänge nach (2.47) über die zugehörige Relaxationsrate in den gemeinsamen Ausdruck mit ein. Diese werden durch die drei Summanden im eingeklammerten Term wiedergegeben, wobei die Größe A , B und C die jeweilige Stärke der zugehörigen Streuung mit Punktdefekten, Elektronen und lokalisierten Moden beschreibt. Nach Gleichung (2.48) lässt sich die Größe A der Rayleigh-Streuung näherungsweise berechnen und ergibt für das Au-BMG $A \cong 10,1 \cdot 10^{-41} \text{ s}^3$ und für das Zr-BMG $A \cong 8,3 \cdot 10^{-42} \text{ s}^3$. Diese Werte werden für die anschließende Rechnung als Ausgangswerte verwendet. Die verbleibenden Größen B und C , sowie die Einstein-Frequenz der Moden ω_E und das gemittelte Deformationspotential Λ können im Rahmen dieser Arbeit im Vorfeld der numerischen Berechnung⁸ der phononischen Wärmeleitfähigkeit nicht näher bestimmt werden und dienen als freie Anpassungsparameter.

⁸Die numerische Integration und Anpassung der Fit-Parameter wurde mithilfe des Computeralgebrasystems *Mathematica* berechnet: Wolfram Mathematica, Version 8.0, Wolfram Research, The Wolfram Centre, Lower Road, Long Hanborough, Oxfordshire OX29 8FD, UK.

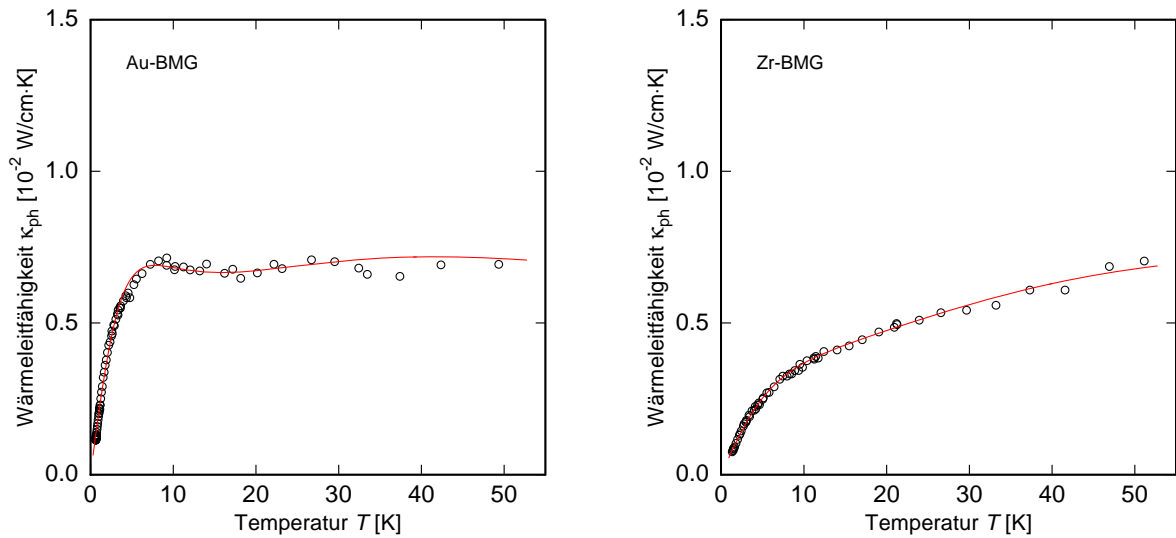


Abb. 6.19: Temperaturverlauf der phononischen Wärmeleitfähigkeit κ_{ph} für das Au-BMG (*links*) und das Zr-BMG (*rechts*), die jeweils durch die offenen Kreise wiedergegeben wird. Die durchgezogene rote Kurve beschreibt das Ergebnis einer numerischen Berechnung, die die phononische Wärmeleitfähigkeit im dargestellten Temperaturbereich unter Berücksichtigung von Wechselwirkung der Phononen mit Elektronen, punktförmigen Defekten (Rayleigh-Streuung) und stark lokalisierten Schwingungsmoden (Einstein-Oszillatoren) beschreibt.

In Abbildung 6.19 ist das Ergebnis der numerischen Berechnung von Gleichung (6.7) dargestellt. Hierbei ist der Verlauf der phononischen Wärmeleitfähigkeit κ_{ph} von beiden untersuchten metallischen Gläsern im Temperaturbereich zwischen der kritischen Temperatur T_{C} bis ungefähr 60 K aufgetragen. Die experimentell bestimmten Werte der phononischen Wärmeleitfähigkeit werden dabei jeweils durch die offenen schwarzen Kreise wiedergegeben. Die durchgezogene rote Kurve beschreibt das Ergebnis der numerischen Rechnung. Wie in der Abbildung zu erkennen ist, lässt sich der Temperaturverlauf der phononischen Wärmeleitfähigkeit der experimentell gewonnenen Werte in dem hier betrachteten Bereich nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ sehr gut durch das theoretische Modell beschreiben. So wird sowohl der nahezu lineare Anstieg im Bereich weniger Kelvin als auch das Abflachen der thermischen Leitfähigkeit in den plateauartigen Verlauf in sehr guter Übereinstimmung wiedergegeben. Zu höheren Temperaturen ($T > 60$ K) können durch das hier vorgestellte Modell die gemessenen Werte allerdings nicht länger beschrieben werden, da der stark frequenzabhängige Anteil der Rayleigh-artigen Streuung in (6.7) eine drastische Reduktion der mittleren freien Weglänge der Phononen verursacht, was letztendlich zu unphysikalischen Werten führt ($l_{\text{ph}}(100 \text{ K}) < 10^{-11} \text{ m}$).

Die durch die numerische Berechnung ermittelten optimalen Parameter sind für beide Proben in Tabelle 6.4 zusammengefasst. Hierbei stimmt der Wert für den Parameter A der Rayleigh-Streuung innerhalb eines Faktors von $f \approx 3,5$ mit dem zuvor nach Gleichung (2.48) berechneten Wert für das Au-BMG überein. Im Falle des Zr-BMGs stimmen

| | A [s ³] | B [s] | C [K ⁻¹ s ⁻¹] | Θ _E [K] | Λ |
|--------|-------------------------|-------------------------|--------------------------------------|--------------------|-----|
| Au-BMG | 2,8 · 10 ⁻⁴¹ | 0,9 · 10 ⁻¹⁵ | 1,9 · 10 ³⁴ | 42 | 2,5 |
| Zr-BMG | 8,0 · 10 ⁻⁴¹ | 2,0 · 10 ⁻¹⁵ | 3,5 · 10 ³⁴ | 51 | 4,2 |
| Cu-BMG | 3,1 · 10 ⁻⁴² | 1,5 · 10 ⁻¹⁵ | 1,1 · 10 ³⁴ | 43 | 2,7 |

Tab. 6.4: Übersicht über die Parameter zur numerischen Berechnung der phononischen Wärmeleitfähigkeit für das Au-BMG und das Zr-BMG im Bereich oberhalb der kritischen Temperatur T_C und ungefähr 60 K. Die Parameter A , B und C beschreiben die jeweilige Stärke der zugehörigen Streuung an Punktdefekten, Elektronen und lokalisierten Moden. Über die Einstein-Temperatur Θ_E wird mittels $\hbar\omega_E = k_B\Theta_E$ die Frequenz der Schwingungsmoden bestimmt und Λ gibt das dimensionslose gemittelte Deformationspotential wieder. Zusätzlich sind die Parameter für Cu₄₇Zr₄₇Al₆[Tia09] aufgeführt.

beide Werte im Rahmen der Genauigkeit dieser Abschätzung nahezu exakt überein. Die übrigen Parameter weisen vergleichbare Werte auf, zu denen, die in [Tia09] zur Beschreibung der phononischen Wärmeleitfähigkeit für das massive metallische Glas Cu₄₇Zr₄₇Al₆ (Cu-BMG) ermittelt worden sind. Zum Vergleich sind die Werte dieser Parameter in Tabelle 6.4 mit aufgelistet.

Zusammenfassend lässt sich hieraus die wichtige Erkenntnis gewinnen, dass unter Verwendung des einfachen Modells eines zusätzlichen Einstein-Oszillators die phononische Wärmeleitfähigkeit in den beiden untersuchten massiven metallischen Gläsern sehr gut beschrieben werden kann. Vergleichbare Ergebnisse wurden auch schon bei der Messung der Wärmeleitfähigkeit an BMGs gewonnenen, deren Legierung auf Nickel beziehungsweise Kupfer basierten [Zho06, Tia09]. Auch Messungen der spezifischen Wärme von verschiedenen BMGs konnten mithilfe dieses Modells exakt beschrieben werden [Tan05b, Tan05a, Kuo06, Li06, Kep07, Li08]. Allerdings, so haben Messung der phononischen Zustandsdichte mit inelastischer Neutronenstreuung gezeigt, erscheinen diese Moden nicht als δ -Funktion in der Zustandsdichte, sondern als gaußförmig verbreiterte Peaks. Dies liegt daran, dass die losen Atome in den Clusterzentren leicht mit akustischen Phononen hybridisieren können [Kep98, Mey96].

Abschließend betrachten wir nun den verbleibenden Abschnitt in der Wärmeleitfähigkeit zwischen ungefähr 80 K und 300 K. In diesem Bereich wird der Verlauf hauptsächlich durch den elektronischen Beitrag zum Wärmefluss bestimmt. Auch der phononische Anteil steigt oberhalb von circa 80 K wieder an und zeigt näherungsweise einen linearen Temperaturverlauf. Dies ist in qualitativer Übereinstimmung mit dem in Kapitel 2.3.3 erwähnten Modell, das die Wärmeleitfähigkeit in diesem Temperaturbereich durch *hopping*-Prozesse beschreibt.

Für eine weiterführende Untersuchung der Proben ist auch in diesem Temperaturbereich eine Messung der spezifischen Wärme nötig. Hiermit ist es möglich das hier angenommene Modell der lokalisierten Schwingungsmoden weiter zu überprüfen. So kann der durch die Messung der spezifischen Wärme gewonnene Wert für die Einstein-Temperatur mit

dem numerisch berechneten Wert für Wärmeleitfähigkeit verglichen und gegebenenfalls angepasst werden. Darüber hinaus kann in einem weiteren Schritt anhand der spezifischen Wärme und der Wärmeleitfähigkeit die mittlere freie Weglänge der Phononen bestimmt werden, was Rückschlüsse auf die verschiedenen Streuprozesse ermöglicht.

Zusätzlich sollte noch der elektrische Widerstand zwischen Raumtemperatur und der kritischen Temperatur T_C gemessen werden, um die Annahme zu überprüfen, ob der spezifische Widerstand im normalleitenden Zustand bis auf wenige Prozent konstant bleibt, wie schon in anderen BMGs beobachtet wurde [Bai04].

6.3.3 Vergleich mit verschiedenen amorphen Festkörpern

Der Abschluss dieses Kapitels beschäftigt sich mit der anfangs gestellten Frage, inwiefern sich die hier untersuchten massiven metallischen Gläser in dem Gesamtkontext amorpher Festkörper einordnen lassen. Hierzu werden wir die beiden Proben zum einen mit amorphen Metallfilmen und weiteren massiven metallischen Gläsern aber auch mit amorphen Dielektrika am Beispiel von Quarzglas vergleichen.

Hierfür ist in Abbildung 6.20 der Verlauf der Wärmeleitfähigkeit über den gesamten untersuchten Temperaturbereich für das Au-BMG (orange) und das Zr-BMG (hellblau) dargestellt. Als ein weiteres massives metallisches Glas ist hierin $\text{Ni}_{59,5}\text{Nb}_{33,6}\text{Sn}_6$ (grün) aufgetragen, dessen Messdaten den Bereich zwischen 4 K bis 300 K abdecken [Zho06]. Exemplarisch für einen supraleitenden amorphen Metallfilm ist in der Abbildung der Verlauf von $\text{Zr}_{70}\text{Pd}_{30}$ (rot) von 0,1 K bis 6 K abgebildet [Gra77], dessen kritische Temperatur bei $T_C = 2,53$ K liegt. Des weiteren ist hierzu noch die Wärmeleitfähigkeit des dielektrischen Quarzglases SiO_2 durch die durchgezogene schwarze Linie dargestellt [Zel71].

Durch den direkten Vergleich der Wärmeleitfähigkeit aller dargestellten metallischen Gläser erkennt man, dass diese über den kompletten Temperaturbereich innerhalb einer Größenordnung liegen. Im Bereich oberhalb von 1 K beträgt die Abweichung zwischen den einzelnen Gläsern sogar weniger als eine halbe Größenordnung. Die Wärmeleitfähigkeit scheint somit nahezu unabhängig von der exakten chemischen Zusammensetzung der einzelnen Proben zu sein und zeigt damit eine vergleichbare Universalität, wie sie auch schon für dielektrische Gläser beobachtet wurde [Ber88, Leg91, Poh02]. Dies lässt die Schlussfolgerung zu, dass zumindest in den hier betrachteten metallischen Gläsern jeweils die selben temperaturabhängigen Streumechanismen die mittlere freie Weglänge der Phononen und Elektronen dominieren und dadurch den Verlauf der Wärmeleitfähigkeit bestimmen.

So kann im Rahmen dieser Arbeit gezeigt werden, dass im Bereich sehr tiefer Temperaturen und ausreichend weit unterhalb der kritischen Temperatur die thermische Leitfähigkeit in den hier untersuchten massiven metallischen Gläsern ebenso wie bei amorphen Metallfilmen durch die resonante Streuung der Phononen an Tunnelsystemen im Rahmen des Standardtunnelmodells beschrieben werden kann [Löh81a]. Die genaue Analyse der Wärmeleitfähigkeit im Bereich um die kritische Temperatur ergibt auch hier ein übereinstimmendes Ergebnis zwischen den filmartigen und den massiven metallischen Gläsern.

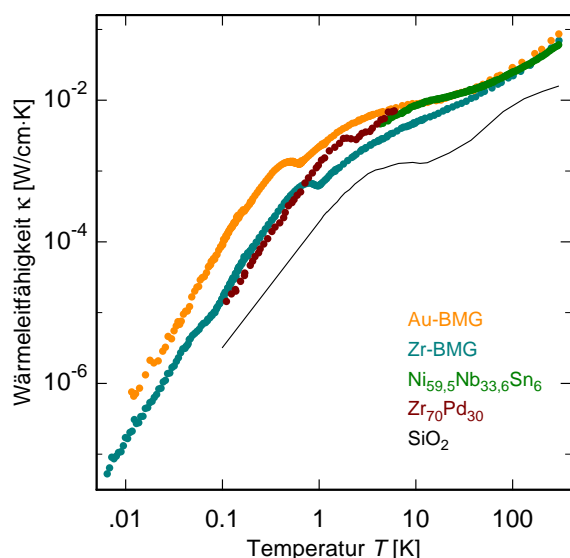


Abb. 6.20: Temperaturverlauf der Wärmeleitfähigkeit für verschiedene amorphe Festkörper. Dargestellt sind das Au-BMG (orange) und Zr-BMG (hellblau), die im Rahmen dieser Arbeit untersucht worden sind. Zusätzlich hierzu sind das massive metallische Glas $\text{Ni}_{59,5}\text{Nb}_{33,6}\text{Sn}_6$ (grün) [Zho06], der amorphe Metallfilm $\text{Zr}_{70}\text{Pd}_{30}$ (rot) [Gra77] und das dielektrische Quarzglas SiO_2 (schwarze Kurve) [Zel71] aufgetragen.

In beiden amorphen Metallklassen spiegelt sich der hier dominierende Streumechanismus zwischen den Phononen und den Elektronen in dem sichtbaren Maximum unterhalb von T_C wider. Der daran anschließende Plateaubereich kann durch die Streuung der Phononen an Elektronen, Punktdefekten und lokalisierten Schwingungsmoden erfolgreich für die hier dargestellten massiven metallischen Gläser beschrieben werden.

Hierbei sei allerdings darauf hingewiesen, dass die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben nur abschnittsweise mit anderen metallischen Gläsern verglichen werden können. So existieren zwar Daten zur Wärmeleitfähigkeit im Temperaturbereich von etwa 0,1 K bis circa 10 K, diese sind jedoch nur an normal- und supraleitenden amorphen Metallfilmen gemessen worden. Für massive metallische Gläser hingegen gibt es zwar Messwerte zur Wärmeleitfähigkeit bis 300 K und sogar darüber hinaus, allerdings reichen sich im Tieftemperaturbereich lediglich bis etwa 1 K. Die unterschiedliche Beschaffenheit und Herstellung dieser beiden Klassen von metallischen Gläsern hat vor allem für die Beschreibung des Plateaubereichs Konsequenzen. Denn das hierbei verwendete Modell der lokalisierten Schwingungsmoden wird durch die Cluster-artige atomare Struktur der massiven metallischen Gläser erklärt und motiviert. Für die Bildung dieser Cluster ist hierbei sowohl eine Legierung aus mindestens drei Atomen mit ausreichend unterschiedlich großen Atomradien als auch eine langsame Kühlrate zwingend notwendig. Da aber die amorphen Metallfilmen meist aus einer binären Legierung bestehen und darüber hinaus nur durch ein sehr schnelles Abschrecken der Schmelze mit Kühlraten von bis zu 10^6K/s hergestellt werden, sollte das Modell auf diese Klasse der metallischen Gläser nicht anwendbar sein. Somit scheint ein essentieller Unterschied zwischen amorphen Metallfilmen und massiven metallischen Gläsern bezüglich ihrer atomaren Struktur zu existieren. Dies wirft die interessante Frage auf, ob und inwiefern sich dies auch auf andere Temperaturbereiche und physikalische Eigenschaften auswirkt, wie zum Beispiel die Wärmekapazität oder elastische Eigenschaften. Um diese Frage zu beantworten bedarf es in zukünftigen Untersuchungen von amorphen

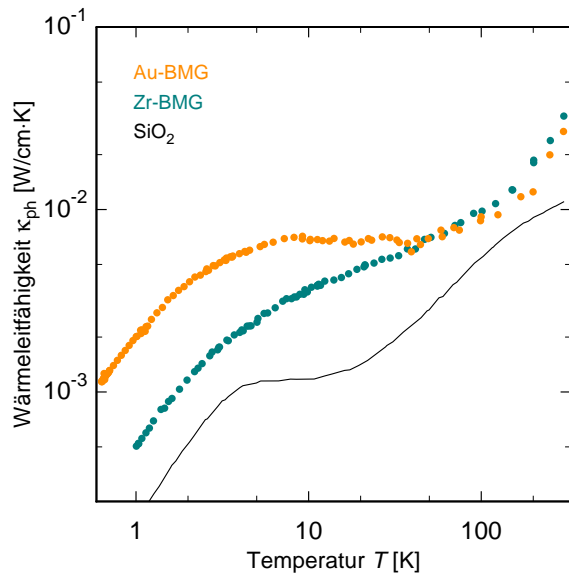


Abb. 6.21: Temperaturverlauf der phononischen Wärmeleitfähigkeit κ_{ph} für das Au-BMG (orange) und das Zr-BMG (hellblau). Die Wärmeleitfähigkeit von Quarzglas (SiO_2) wird durch die durchgezogene schwarze Kurve wiedergegeben.

Metallen einer weitaus genaueren Analyse der atomaren Strukturen.

Vergleicht man in Abbildung 6.20 den Verlauf der metallischen Gläser mit dem des Quarzglases, so fällt auf, dass sich dieser vor allem im Bereich sehr tiefer Temperaturen qualitativ ähnelt. Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, dass supraleitende metallische Gläser weit unterhalb ihrer kritischen Temperatur durch das Standardtunnelmodell beschrieben werden können. Hierbei ist allerdings hervorzuheben, dass die Wärmeleitfähigkeit amorpher Metalle in diesem Temperaturbereich zwar in der selben Größenordnung liegt wie die von amorphen Dielektrika, dabei allerdings immer einen größeren Absolutwert aufweist. Im Falle des hier untersuchten Au-BMGs beträgt die Abweichung sogar anderthalb Größenordnungen. Dies ist konsistent mit der zuvor gemachten Beobachtung, dass der Kopplungsparameter $\gamma_t^2 D_0$ zwischen den Phononen und den Tunnelsystemen in diesem Glas um circa einen Faktor $f \approx 25$ kleiner ist als in Quarzglas. Dies führt zu einer geringeren Reduktion der mittleren freien Weglänge der Phononen und spiegelt sich in dem größeren Absolutwert der Wärmeleitfähigkeit wider. Diese Beobachtung lässt sich möglicherweise auf eine generell geringere Anzahl von Tunnelsystemen in metallischen Gläsern zurückführen, was allerdings zum jetzigen Zeitpunkt nur eine Vermutung ist und zur deren Klärung noch weiterführende Experimente notwendig sind. Im Bereich oberhalb von ungefähr 1 K weicht der qualitative Verlauf der metallischen Gläser stark von dem des dielektrischen Glases ab, auch wenn die Absolutwerte der Wärmeleitfähigkeit noch innerhalb einer Größenordnung übereinstimmen. Der qualitative Unterschied im Verlauf lässt sich hauptsächlich auf den zunehmenden Einfluss der Leitungselektronen in den metallischen Gläsern zurückführen, der in diesem Bereich zunehmend die Wärmeleitfähigkeit bestimmt. Aus diesem Grund ist es nur bedingt sinnvoll in diesem Bereich den Gesamtwert der thermischen Leitfähigkeit der amorphen Metalle mit dem eines Dielektrikums zu vergleichen.

In Abbildung 6.21 ist daher die phononische Wärmeleitfähigkeit der beiden untersuchten

BMGs zusammen mit der Wärmeleitfähigkeit von Quarzglas aufgetragen. Hierin ist das zuvor diskutierte fast temperaturunabhängige Plateau des Au-BMGs und auch das nur schwach mit $T^{0,4}$ -skalierende Plateau des Zr-BMGs gut zu erkennen. Dabei fällt zudem auf, dass die Wärmeleitfähigkeit beider metallischen Gläser oberhalb von 40 K einen nahezu identischen Verlauf aufweisen. Dies deutet darauf hin, dass die Wärmeleitfähigkeit beider Gläser in diesem Temperaturbereich durch selben Mechanismus bestimmt wird, der zudem noch unabhängig von der chemischen Zusammensetzung des Metalls zu sein scheint. Betrachtet man nun die Wärmeleitfähigkeit des Quarzglases, so zeigt auch diese einen in etwa temperaturunabhängigen Verlauf zwischen 5 K und 12 K und steigt dann zu höheren Temperaturen wieder an. Darüber hinaus zeigt der Temperaturanstieg in allen drei hier dargestellten amorphen Systemen eine vergleichbare Temperaturabhängigkeit. Dies erlaubt die Annahme, dass dieses Verhalten zu höheren Temperaturen auf einen gemeinsamen Mechanismus zurückgeführt werden kann. Allerdings ist dies nur eine Vermutung und kann zum momentanen Zeitpunkt durch keine experimentellen Daten oder theoretischen Modelle gestützt werden. Dennoch kann aus den hier vorgestellten Ergebnissen der untersuchten massiven metallischen Gläser die Erkenntnis gewonnen werden, dass sich diese in die schon für andere amorphe Festkörperklassen beobachtete Universalität eingliedern lassen.

7. Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden erstmalig die thermischen Eigenschaften zweier massiver metallischer Gläser im Temperaturbereich zwischen 6 mK und 300 K untersucht. Die hierbei gemessene Wärmeleitfähigkeit stellt eine der fundamentalsten und wichtigsten Transportgrößen in der Physik der kondensierten Materie dar. Insbesondere das Wechselspiel von Phononen und den Elektronen in metallischen Gläsern stellt eine besondere Herausforderung für die Modellierung dar.

Die untersuchten Proben, $\text{Au}_{49}\text{Ag}_{5,5}\text{Pd}_{2,3}\text{Cu}_{26,9}\text{Si}_{16,3}$ und $\text{Zr}_{52,5}\text{Ti}_5\text{Cu}_{17,9}\text{Ni}_{14,6}\text{Al}_{10}$ basieren auf unterschiedlichen Multikomponentenlegierungen und zählen zu den sogenannten „bulk metallic glasses“. Ein wesentlicher Teil der Arbeit bestand darin die Proben zu charakterisieren. Hierbei konnte gezeigt werden, dass beide metallischen Gläser supraleitend werden. So konnte die kritische Temperatur des auf Gold basierenden Glases auf 0,62 K und die des auf Zirkonium basierenden auf 0,99 K bestimmt werden. Dies war vor allem für das auf Gold basierende Glas überraschend. Da keines der darin enthaltenen Elemente für sich supraleitend wird, wurde ursprünglich davon ausgegangen, dass dieses metallische Glas normalleitend bleibt. Da sich das Einsetzen der Supraleitung maßgeblich auf den Verlauf der Wärmeleitfähigkeit auswirkt, konnte aber aus dem Vergleich der beiden supraleitenden metallischen Gläser zusätzliche Erkenntnisse über die Stärke der Elektron-Phonon-Kopplung gewonnen werden.

Um die zu Beginn dieser Arbeit gestellte Frage nach einem möglichen Phasenübergang der Tunnelsysteme unterhalb weniger Millikelvin beantworten zu können, wurde im Rahmen dieser Arbeit ein adiabatischer Kernentmagnetisierungskryostat in Betrieb genommen und charakterisiert. Die bisher tiefste damit erzielte Temperatur lag im Rahmen dieser Arbeit bei $42 \mu\text{K}$. Darüber hinaus wurde gezeigt, dass mit diesem Kryostat eine Standzeit von mehr als drei Wochen bei einer Temperatur von $100 \mu\text{K}$ realisierbar ist.

Zur zuverlässigen Temperaturbestimmung unterhalb von 1 mK wurde im Rahmen dieser Arbeit ein neuartiges Rauschthermometer entwickelt. Dieses basiert auf der kontaktlosen induktiven Detektion des magnetischen Flussrauschen, das durch die thermische Bewegung von Elektronen in einem Temperatursensor aus massivem Kupfer verursacht wird. Dieses Flussrauschen wurde gleichzeitig durch zwei gradiometrische Detektionsspulen aufgenommen und über je einen supraleitenden Flusstransformator in ein dc-SQUID eingekoppelt. Durch die anschließende Kreuzkorrelation der Ausgangssignale der beiden SQUID-Elektroniken konnte das Eigenrauschen der SQUIDs nahezu vollständig unterdrückt werden. Hieraus ergab sich eine Verbesserung der Signalaufösung um einen Faktor von 15. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass mithilfe der kontaktlosen Messmethode der parasitäre Wärmeeintrag in die Rauschquelle auf circa $\dot{Q}_{\text{par}} \approx 1 \text{ fW}$ reduziert werden

konnte. Durch die Kombination mit der Methode der kreuzkorrelierten Signalauswertung sollte es somit möglich sein, mit dem im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Rauschthermometer bis hin zu $T = 1 \mu\text{K}$ die Temperatur mit hoher Genauigkeit zu bestimmen.

In der vorliegenden Arbeit wurde das Rauschthermometer im Temperaturbereich von $0,8 \text{ K}$ bis $42 \mu\text{K}$ getestet und es konnten keine Abweichungen des gemessenen Rauschens vom theoretisch erwarteten linearen Verhalten zwischen der Rauschleistung und der Temperatur festgestellt werden. Der Vergleich mit einem Fixpunkt-kalibrierten Rutheniumoxid-Widerstandsthermometer und einem Pt-Kernspinresonanzthermometer zeigte eine Übereinstimmung mit einer Abweichung von weniger als 5%. Das Rauschthermometer stellt somit eine überlegene Alternative zu den sonst üblichen Thermometern dar. Speziell der Bereich unterhalb von 1 mK bis hin zu wenigen Mikrokkelvin war bisher einzig mittels der Kernspinresonanzthermometrie zugänglich [Pob92, Sch94, Fis05].

Aufgrund des großen Messbereichs und der ausgezeichneten Linearität eignet sich das Rauschthermometer auch als Temperaturstandard über einen weiten Temperaturbereich. So wird bis zum jetzigen Zeitpunkt durch die Internationale Temperaturskala ITS-90 und die vorläufige Tieftemperaturskala PLTS-2000 nur ein Temperaturbereich bis $0,65 \text{ K}$ beziehungsweise $0,9 \text{ mK}$ abgedeckt [PT90, Rus02]. Darüber hinaus weichen beide Skalen im Überlappbereich von $0,65 \text{ K}$ bis 1 K vor allem zu tiefen Temperaturen deutlich voneinander ab. Somit könnte das hier vorgestellte Rauschthermometer nicht nur die Tieftemperaturskala zu tieferen Temperaturen weit unterhalb von $0,9 \text{ mK}$ erweitern, sondern auch dazu beitragen, die bisherigen Standards besser aneinander anzugleichen und insbesondere leicht portierbar zu machen.

Für die Messung der Wärmeleitfähigkeit über nahezu fünf Größenordnungen wurden im Rahmen dieser Arbeit insgesamt drei verschiedene Aufbauten erstellt. Im Bereich ultratiefer Temperaturen zwischen wenigen Millikelvin und circa 200 mK wurde ein kontaktloser Aufbau verwendet, der darauf optimiert war mögliche parasitäre Wärmeeinträge in die Probe zu minimieren. Hierfür wurde eine optische Heizmethode eingesetzt, bei der das emittierte Licht einer roten LED über eine Glasfaser auf einen auf der Probe befindlichen Absorber geleitet wurde. Die Temperaturmessung erfolgte berührungsfrei über die induktive Auslese der temperaturabhängigen Magnetisierung zweier paramagnetischer Au:Er-Sensoren, die auf der Probe aufgebracht waren. Das Magnetisierungssignal wurde über zwei gradiometrische Detektionsspulen aufgenommen und mithilfe von dc-SQUID-Magnetometern ausgelesen. Anschließend wurde durch den Vergleich des gemessenen Magnetisierungsverlaufs mit dem Ergebnis einer numerischen Berechnung für Au:Er gezeigt, dass die metallischen Gläser der Badtemperatur bis hin zu tiefsten Temperaturen folgten und es zu keiner thermischen Abkopplung der Proben kam.

Für die Messungen zwischen 100 mK und 5 K , sowie zwischen 2 K und 300 K wurden zwei weitere Messaufbauten erstellt, die für den jeweiligen Temperaturbereich optimiert waren. Hierbei waren sowohl der Heizer als auch die Thermometer direkt auf der Probe angebracht. Mithilfe dieser Aufbauten konnte der Verlauf der Wärmeleitfähigkeit bis Raumtemperatur erfolgreich bestimmt werden.

Die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Messungen sind die ersten zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit von massiven metallischen Gläsern bei ultratiefen Temperaturen. Darüber hinaus stellen die hier gewonnenen Ergebnisse für $\text{Au}_{49}\text{Ag}_{5,5}\text{Pd}_{2,3}\text{Cu}_{26,9}\text{Si}_{16,3}$ und $\text{Zr}_{52,5}\text{Ti}_5\text{Cu}_{17,9}\text{Ni}_{14,6}\text{Al}_{10}$ erstmalig den gesamten Verlauf der Wärmeleitfähigkeit für ein amorphes Metall von 6 mK bis 300 K dar, wodurch eine quantitative und qualitative Analyse über nahezu fünf Größenordnungen möglich ist.

Die Analyse der Daten hat dabei gezeigt, dass die Wärmeleitfähigkeit in drei Bereiche eingeteilt werden kann. Im Bereich ultratiefer Temperaturen, weit unterhalb der kritischen Temperatur, zeigt die gemessene Wärmeleitfähigkeit beider Proben eine nahezu quadratische Temperaturabhängigkeit mit $\kappa \propto T^{2+\delta}$ und $\delta = 0,2$ bis $0,3$. Der gewonnene Verlauf entspricht somit näherungsweise der Voraussage des Standardtunnelmodells für dielektrische Gläser mit $\kappa \propto T^2$. Abweichungen im Bereich von zehn Prozent wurden dabei schon sowohl in supraleitenden metallischen amorphen Filmen als auch in dielektrischen Gläsern beobachtet [Löh81a, Ros00, Poh02]. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass auch der Absolutwert der thermischen Leitfähigkeit in der selben Größenordnung liegt wie der von dielektrischen Gläsern und vergleichbaren amorphen Metallfilmen. Als wichtige Erkenntnis aus der Analyse folgt daher, dass auch die thermische Leitfähigkeit von supraleitenden massiven metallischen Gläser in diesem Temperaturbereich erfolgreich durch das Standardtunnelmodell beschrieben werden kann.

Im Bereich der kritischen Temperatur hat sich gezeigt, dass der Verlauf der thermischen Leitfähigkeit stark durch die Wechselwirkung der Phononen mit Quasiteilchen ($T < T_c$) und Elektronen ($T > T_c$) beeinflusst wird. Hierdurch konnte sowohl das beobachtete Maximum unterhalb der kritischen Temperatur, als auch der lineare Anstieg im Verlauf der Wärmeleitfähigkeit oberhalb von T_c erklärt werden. Unter der Annahme, dass in diesem Bereich Elektronen und Phononen als voneinander unabhängige Mechanismen zum Wärmetransport betrachtet werden können, konnte die Wärmeleitfähigkeit im metallischen Glas in einen elektronischen und einen phononischen Beitrag aufgeteilt werden. Unter der weiteren Annahme, dass der elektronische Beitrag über den kompletten Temperaturbereich durch Defektstreuung der Elektronen dominiert wird, rechtfertigt dies die Anwendung des Wiedemann-Franz-Gesetzes. Hieraus ergab sich für den elektronischen Beitrag in beiden Proben eine lineare Temperaturabhängigkeit mit $\kappa_e \propto T$. Zur Beschreibung des phononischen Beitrags wurde im Rahmen dieser Arbeit ein neues Modell verwendet [Tan05b, Zho06, Tia09]. Dieses berücksichtigt neben der Wechselwirkungen der Phononen mit Elektronen und punktaktigen Defekten (Rayleigh-Streuung) auch die Streuung an sogenannten lokalisierten Schwingungsmoden. Im Rahmen dieses Modells konnte die phononische Wärmeleitfähigkeit zwischen der kritischen Temperatur bis hin zu knapp 60 K einschließlich des beobachteten plateauartigen Verlaufs qualitativ und quantitativ in sehr guter Übereinstimmung beschrieben werden.

Im Bereich zu höheren Temperaturen wird die thermische Leitfähigkeit durch den Beitrag der Elektronen dominiert. Auch der phononische Beitrag, sofern man in diesem Temperaturbereich noch von Phononen im Sinne von Elementaranregungen sprechen kann, zeigt

einen nahezu linearen Anstieg mit der Temperatur. Dieses Verhalten kann möglicherweise durch sogenannte *hopping*-Prozesse [Jag89, Orb93, Böt94] erklärt werden, für die in diesem Temperaturbereich ein linearer Temperaturverlauf vorhergesagt wird.

Für weiterführende Experimente im Bereich unterhalb von einem Millikelvin wurden im Rahmen dieser Arbeit wichtige Grundsteine gelegt. Der adiabatische Kernentmagnetisierungskryostat ist betriebsbereit und mit dem neu entwickelten Rauschthermometer steht ein zuverlässiges und präzises Thermometer für diesen Temperaturbereich zur Verfügung. Darüber hinaus hat die Messung der Wärmeleitfähigkeit bis 6 mK gezeigt, dass es mit dem berührungsfreien Messaufbau und den verwendeten Proben prinzipiell möglich ist bis in den Bereich weit unterhalb von 1 mK die thermische Leitfähigkeit zu bestimmen. Zusätzlich ist es von großem Interesse den Versuchsaufbau so zu erweitern, dass supraleitende metallische Gläser oberhalb ihres kritischen Feldes B_c untersucht werden können. Hierdurch bietet sich die einmalige Möglichkeit sowohl die Wechselwirkung der Tunnelsysteme mit Elektronen als auch mit Phononen separat zu betrachten. Des Weiteren verspricht dieser Temperaturbereich neue Erkenntnisse über die Wechselwirkung der Tunnelsysteme untereinander und ermöglicht neue Tests des Standardtunnelmodells.

A. Appendix

A.1 Thermometrie Verdünnungskryostat

Kohlethermometer

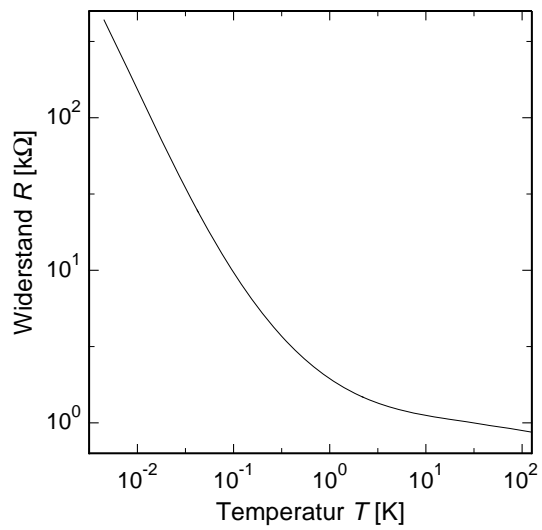


Abb. A.1: Kalibrationskurve des Kohlethermometers im Temperaturbereich zwischen 4,5 mK und 290 K.

Rhodium-Eisen-Thermometer

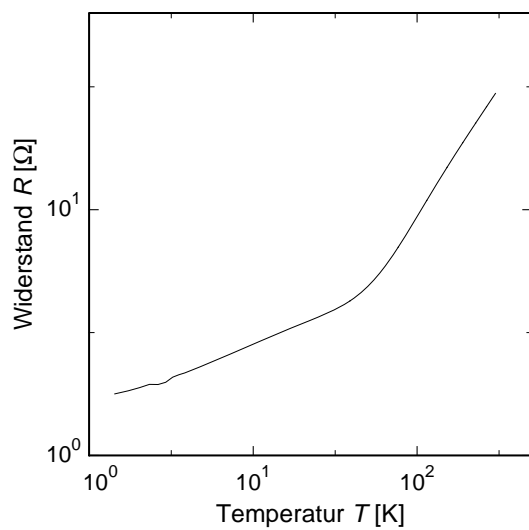


Abb. A.2: Kalibrationskurve des Rhodium-Eisen-Thermometers im Temperaturbereich zwischen 1,43 K und 300 K.

A.2 Thermometrie Badkryostat

Silizium-Diode

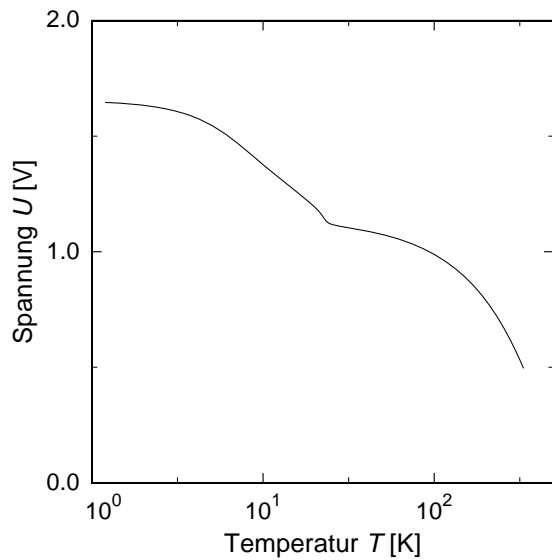


Abb. A.3: Kalibrationskurve der Silizium-Diode für den Temperaturbereich zwischen 1,4 K und 325 K. Sensor Model: DT-670CU-1.4L, Seriennummer: D6036087 (Kalibrationsdatei D6036087).

Literaturverzeichnis

- [Abr70] A. Abragam und B. Bleaney, *Electron paramagnetic resonance of transition ions*, The international series of monographs on physics, Clarendon Press, Oxford, 1970.
- [And63] A. C. Anderson, W. Reese, und J. C. Wheatley, Thermal conductivity of some amorphous dielectric solids below 1k, *Rev. Sci. Instrum.*, **34**(12), 1386–1390, 1963.
- [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.
- [And74] A. C. Anderson und S. G. O’Hara, The lattice thermal conductivity of normal an superconducting niobium, *J. Low Temp. Phys.*, **15**(3-4), 323–333, 1974.
- [Bai04] H. Y. Bai, C. Z. Tong, und P. Zheng, Electrical resistivity in $\text{Zr}_{48}\text{Nb}_8\text{Cu}_{12}\text{Fe}_8\text{Be}_{24}$ glassy and crystallized alloys, *J. Appl. Phys.*, **95**(3), 1269–1273, 2004.
- [Bar57] J. Bardeen, L. N. Cooper, und J. R. Schrieffer, Theory of superconductivity, *Phys. Rev.*, **108**, 1175–1204, 1957.
- [Bar59] J. Bardeen, G. Rickayzen, und L. Tewordt, Theory of the thermal conductivity of superconductors, *Phys. Rev.*, **113**(4), 982–994, 1959.
- [Ber64] R. Berman, J.C.F. Brock, und D.J. Huntley, Properties of gold + 0.03 per cent (at.) iron thermoelements between 1 and 300° K and behaviour in a magnetic field , *Cryogenics*, **4**(4), 233–239, 1964.
- [Ber88] J.F. Berret und M. Meißner, How universal are the low temperature acoustic properties of glasses?, *Z. Phys. B Con. Mat.*, **70**(1), 65–72, 1988.
- [Bez00] E. V. Bezuglyi, A. L. Gaiduk, V. D. Fil, S. Zherlitsyn, W. L. Johnson, G. Bruls, B. Lüthi, und B. Wolf, Electron renormalization of sound interaction with two-level systems in superconducting metallic glasses, *Phys. Rev. B*, **62**(10), 6656–6664, 2000.
- [Bla77] J. L. Black und B. I. Halperin, Spectral diffusion, phonon echoes, and saturation recovery in glasses at low temperatures, *Phys. Rev. B*, **16**, 2879–2895, 1977.

- [Bla79] J. L. Black und P. Fulde, Influence of the superconducting state upon the low-temperature properties of metallic glasses, *Phys. Rev. Lett.*, **43**(6), 453–456, 1979.
- [Bla81] J. L. Black, Low-energy excitations in metallic glasses, in H. J. Güntherodt und H. Beck (Ed.), *Glassy Metals 1*, volume 46 of *Topics in applied physics*, 167–190, Springer-Verlag, Berlin, 1981.
- [Blo46] F. Bloch, Nuclear Induction, *Phys. Rev.*, **70**, 460–474, 1946.
- [Bos86] W.A. Bosch, F. Mathu, H.C. Meijer, und R.W. Willekers, Behaviour of thick film resistors (Philips type RC-01) as low temperature thermometers in magnetic fields up to 5 T, *Cryogenics*, **26**(1), 3 – 8, 1986.
- [Bos05] W.A. Bosch, J.J.M. Hark, J. Pöll, und R. Jochemsen, Srd1000 with improved reference points for thermometry below 1K, *J. Low Temp. Phys.*, **138**, 935–940, 2005.
- [Bro65] J. J. Brophy, M. Epstein, und S. L. Webb, Correlator-Amplifier for Very Low Level Signals, *Rev. Sci. Instrum.*, **36**(12), 1803–1806, 1965.
- [Böt94] H. Böttger und Th. Damker, Hopping theory of heat transport in disordered systems, *Phys. Rev. B*, **50**, 12509–12519, 1994.
- [Buc78] C. Buchal, J. Hanssen, R. M. Mueller, und F. Pobell, Platinum wire NMR thermometer for ultralow temperatures, *Rev. Sci. Instrum.*, **49**(9), 1360–1361, 1978.
- [But11] T. Butz, *Fouriertransformation für Fußgänger*, Studium, Vieweg + Teubner, Wiesbaden, 7., aktual. aufl. edition, 2011.
- [Cal51] Herbert B. Callen und Theodore A. Welton, Irreversibility and generalized noise, *Phys. Rev.*, **83**, 34–40, 1951.
- [Cal59] J. Callaway, Model for lattice thermal conductivity at low temperatures, *Phys. Rev.*, **113**, 1046–1051, 1959.
- [Cas03] A. Casey, B.P. Cowan, H. Dyball, J. Li, C.P. Lusher, V. Moidanov, J. Nyéki, J. Saunders, und Dm. Shvarts, Current-sensing noise thermometry from 4.2K to below 1mK using a DC SQUID preamplifier, *Physica B*, **329-333**(2), 1556–1559, 2003.
- [Cas05] S. Casalbuoni, E.A. Knabbe, J. Kotzler, L. Lilje, L. von Sawilski, P. Schmüser, und B. Steffen, Surface superconductivity in niobium for superconducting RF cavities, *Nucl. Instrum. Meth.*, **A538**, 45–64, 2005.
- [Cic03] A. D. Cicco, A. Trapananti, S. Faggioni, und A. Filipponi, Is there icosahedral ordering in liquid and undercooled metals?, *Phys. Rev. Lett.*, **91**, 135505, 2003.

-
- [Cla00] J. Classen, T. Burkert, C. Enss, und S. Hunklinger, Anomalous frequency dependence of the internal friction of vitreous silica, *Phys. Rev. Lett.*, **84**(10), 2176–2179, 2000.
- [Cla04] J. Clarke und A. Braginski, *The SQUID Handbook: Fundamentals and technology of SQUIDs and SQUID systems*, volume 1, Wiley-VCH, Weinheim, 2004.
- [Coh61] M. H. Cohen und D. Turnbull, Composition Requirements for Glass Formation in Metallic and Ionic Systems, *Nature*, **189**, 132–132, 1961.
- [Con62] A. Connolly und K. Mendelssohn, Thermal conductivity of tantalum and niobium below 1k, *Proc. R. Soc. Lond. A*, **266**(1327), 429–439, 1962.
- [Coo65] J. W. Cooley und J. W. Tukey, An algorithm for the machine calculation of complex fourier series, *Math. Comp.*, **19**(90), 297–301, 1965.
- [Cor76] D.T. Corzett, A.M. Keller, und P. Seligmann, The thermal conductivity of manganese wire and Stycast 2850 GT between 1 K and 4 K , *Cryogenics*, **16**(8), 505, 1976.
- [Dav73] D. Davidov et al., Crystalline-Field Effects in the Electron-Spin Resonance of Rare Earths in the Noble Metals, *Phys. Rev. B*, **8**(8), 3563–3568, 1973.
- [Deb12] P. Debye, Zur Theorie der spezifischen Wärmen, *Ann. d. Physik*, **344**(14), 789–839, 1912.
- [Did04] I. Didschuns, A.L. Woodcraft, D. Bintley, und P.C. Hargrave, Thermal conductance measurements of bolted copper to copper joints at sub-Kelvin temperatures, *Cryogenics*, **44**(5), 293 – 299, 2004.
- [Dou78] Doussineau, P., Legros, P., Levelut, A., und Robin, A., Intensity-dependent ultrasonic attenuation in a metallic glass at low temperatures, *J. Phys. Lett. (Paris)*, **39**(15), 265–269, 1978.
- [Dru06] D. Drung, C. Hinnrichs, und H.-J. Barthelmeß, Low-noise ultra-high-speed dc SQUID readout electronics, *Supercond. Sci. Tech.*, **19**(5), S235, 2006.
- [Dru07] D. Drung, C. Assmann, J. Beyer, A. Kirste, M. Peters, F. Ruede, und T. Schurig, Highly Sensitive and Easy-to-Use SQUID Sensors, *IEEE. Trans. Appl. Supercon.*, **17**(2), 699 –704, 2007.
- [Dru11] D. Drung, J. Beyer, J. Storm, M. Peters, und T. Schurig, Investigation of Low-Frequency Excess Flux Noise in DC SQUIDs at mK Temperatures, *IEEE. Trans. Appl. Supercon.*, **21**(3), 340 – 344, 2011.
- [Duw60] P. Duwez, R.H. Willen, und W. Klement, Continuous series of metastable solid solutions in silver-copper alloys, *J. Appl. Phys.*, **31**, 1136–1137, 1960.

- [Duw81] P. Duwez, Metallic glasses - historical background, in H. J. Güntherodt und H. Beck (Ed.), *Glassy Metals 1*, volume 46 of *Topics in applied physics*, 19–23, Springer-Verlag, Berlin, 1981.
- [Ein11] A. Einstein, Elementare Betrachtungen über die thermische Molekularbewegung in festen Körpern, *Ann. d. Phys.*, **340**(9), 679–694, 1911.
- [Ens05] C. Enss und S. Hunklinger, *Low temperature physics*, Springer, Heidelberg, 2005.
- [Esk88] G. Eska, Comment on Pulsed NMR Thermometry at Very Low Temperatures, *J. Low Temp. Phys.*, **73**, 207 – 219, 1988.
- [ETP59] Jr. E. T. Patronis, H. Marshak, C. A. Reynolds, V. L. Sailor, und F. J. Shore, Low-Temperature Thermal Noise Thermometer, *Rev. Sci. Instrum.*, **30**(7), 578–580, 1959.
- [Fis05] J. Fischer und B. Fellmuth, Temperature metrology, *Rep. Prog. Phys.*, **68**(5), 1043, 2005.
- [Fle98] A. Fleischmann, *Hochauflösendes magnetisches Kalorimeter zur Detektion von einzelnen Röntgenquanten*, Diplomarbeit, Institut für Angewandte Physik, Universität Heidelberg, 1998.
- [Fle03] A. Fleischmann, *Magnetische Mikrokalorimeter: Hochauflösende Röntgenspektroskopie mit energiedispersiven Detektoren*, Dissertation, Universität Heidelberg, 2003.
- [Fro92] G. Frossati, Experimental techniques: Methods for cooling below 300 mk, *J. Low Temp. Phys.*, **87**(3-4), 595–633, 1992.
- [Fuk81] E. Fukushima und S. B. Roeder, *Experimental pulse NMR*, Addison-Wesley Publ. Comp., Reading, Mass. [u.a.], 1981.
- [Gar49] J. B. Garrison und A. W. Lawson, An absolute noise thermometer for high temperatures and high pressures, *Rev. Sci. Instrum.*, **20**(11), 785–794, 1949.
- [Glo88] K. Gloos, P. Smeibidl, C. Kennedy, A. Singaas, P. Sekowski, R. M. Mueller, und F. Pobell, The bayreuth nuclear demagnetization refrigerator, *J. Low Temp. Phys.*, **73**, 101–136, 1988, 10.1007/BF00681746.
- [Glo91] K. Gloos, P. Smeibidl, und F. Pobell, Nuclear spin-electron coupling of copper at microkelvin temperatures, *Z. Phys. B Con. Mat.*, **82**, 227–231, 1991.
- [Gol78] B. Golding, J. E. Graebner, A. B. Kane, und J. L. Black, Relaxation of Tunneling Systems by Conduction Electrons in a Metallic Glass, *Phys. Rev. Lett.*, **41**(21), 1487–1491, 1978.

-
- [Goo98] R.G Goodrich, Donavan Hall, Eric Palm, und Tim Murphy, Magnetoresistance below 1K and temperature cycling of ruthenium oxide bismuth ruthenate cryogenic thermometers, *Cryogenics*, **38**(2), 221 – 225, 1998.
- [Gra77] J. E. Graebner, Br. Golding, R. J. Schutz, F. S. L. Hsu, und H. S. Chen, Low-Temperature Properties of a Superconducting Disordered Metal, *Phys. Rev. Lett.*, **39**(23), 1480–1483, 1977.
- [Hah92] W. Hahn und M. and Loewenhaupt, Crystal field excitations in dilute rare earth nobel metal alloys, *Physica B*, **180**, 176, 1992.
- [Hao04a] H.-Y. Hao, A. Fleischmann, C. Enss, und S. Hunklinger, Thermal transport in glasses at very low temperatures, *Phys. Stat. Sol. (c)*, **1**(11), 2908–2911, 2004.
- [Hao04b] H.-Y. Hao, M. Neumann, C. Enss, und A. Fleischmann, Contactless technique for thermal conductivity measurement at very low temperature, *Rev. Sci. Instrum.*, **75**(8), 2718–2725, 2004.
- [Har78] F.J. Harris, On the use of windows for harmonic analysis with the discrete fourier transform, *P. IEEE*, **66**(1), 51–83, 1978.
- [Hec03] D. Hechtfisher und G. Schuster, The Quality of the Curie Law in Platinum-NMR, *AIP Conf. Proc.*, **684**(1), 47–52, 2003.
- [Her81] D. M. Herlach, E. F. Wassermann, und J. Kästner, Heat conductivity of amorphous PdCuSi alloys containing Fe and Mn impurities, *Phys. Rev. B*, **24**(6), 3204–3210, 1981.
- [Her87] D. M. Herlach, A. B. Kaiser, und J. Kästner, Low-Energy Excitations and the Low-Temperature Resistivity Minimum in a Pd-Cu-Si Glassy Metal, *Europhys. Lett.*, **4**(1), 97, 1987.
- [Her03] R. P. Hermann, R. Jin, W. Schweika, F. Grandjean, D. Mandrus, B. C. Sales, und G. J. Long, Einstein Oscillators in Thallium Filled Antimony Skutterudites, *Phys. Rev. Lett.*, **90**, 135505, 2003.
- [Hof13] D. C. Hofmann, Bulk Metallic Glasses and Their Composites: A Brief History of Diverging Fields, *J. Mater.*, **2013**, 1–8, 2013.
- [Hop74] J. R. Hopkins und D. K. Finnemore, Surface superconductivity in niobium and niobium-tantalum alloys, *Phys. Rev. B*, **9**, 108–114, 1974.
- [Hun72] S. Hunklinger, W. Arnold, St. Stein, R. Nava, und K. Dransfeld, Saturation of the ultrasonic absorption in vitreous silica at low temperatures, *Phys. Lett. A*, **42**(3), 253–255, 1972.

- [Hun74] Hunklinger, Ultrasonic Symposium Proceedings, 493–501, New York, 1974, IEEE.
- [Hun76] S. Hunklinger und W. Arnold, *Physical Acoustics XII*, chapter 3, 155, Academic Press, New York, 1976, Glass.
- [Hun81] S. Hunklinger und M. v. Schickfuss, *Amorphous Solids*, volume 24 of *Topics in Current Physics*, chapter 6, 81–106, Springer, Heidelberg, 1981.
- [Ike96] M. Ikebe, T. Naito, H. Fujishiro, K. Noto, N. Kobayashi, und K. Mori, Lattice thermal conductivity of Nb-based alloy superconductors and phonon scattering by electrons, *Physica B*, **219-220**(0), 80 – 82, 1996.
- [Ino95] A. Inoue, High Strength Bulk Amorphous Alloys with Low Critical Cooling Rates , *JIM*, **36**(7), 866–875, 1995.
- [Ino00] A. Inoue, Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys, *Acta Mater.*, **48**, 279–306, 2000.
- [Jac06] J. D. Jackson, *Klassische Elektrodynamik*, de Gruyter, Berlin [u.a.], 4., überarb. Aufl. edition, 2006.
- [Jag89] A. Jagannathan, R. Orbach, und O. Entin-Wohlman, Thermal conductivity of amorphous materials above the plateau, *Phys. Rev. B*, **39**, 13465–13477, 1989.
- [JB94] M. Durieux J. Bremer, A. L. Reesink, Noise thermometry and 3He melting pressure thermometry, *Physica B*, **194**, 813 – 814, 1994.
- [Jäc72] J. Jäckle, On the ultrasonic attenuation in glasses at low temperatures, *Z. 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.
- [Jof75] Joffrin, J. und Levelut, A., Virtual phonon exchange in glasses, *J. Phys. France*, **36**(9), 811–822, 1975.
- [Joh27] J. B. Johnson, Thermal agitation of electricity in conductors, *Nature*, **119**, 50–51, 1927.
- [Joh28] J. B. Johnson, Thermal agitation of electricity in conductors, *Phys. Rev.*, **32**, 97–109, 1928.
- [Jos62] B.D. Josephson, Possible new effects in superconductive tunnelling, *Phys. Lett.*, **1**(7), 251 – 253, 1962.

-
- [Kag86] Y. Kagan und N. V. Prokofev, Electronic polaron effect and the quantum diffusion of heavy particles in a metal, *Sov. Phys. JETP*, **63**, 1276, 1986.
- [Kag87] Y. Kagan und N. V. Prokofev, Relaxation of two-level systems and sound absorption in metallic glasses, *JETP Lett.*, **45**, 114, 1987.
- [Kag88] Y. Kagan und N. V. Prokofev, Acoustic properties of metallic and superconducting glasses, *Solid State Comm.*, **65**, 1385–1389, 1988.
- [Kel03] K. F. Kelton, G. W. Lee, A. K. Gangopadhyay, R. W. Hyers, T. J. Rathz, J. R. Rogers, M. B. Robinson, und D. S. Robinson, First X-Ray Scattering Studies on Electrostatically Levitated Metallic Liquids: Demonstrated Influence of Local Icosahedral Order on the Nucleation Barrier, *Phys. Rev. Lett.*, **90**, 195504, 2003.
- [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**, 876–878, 1998.
- [Kep07] V. Keppens, Z. Zhang, O. N. Senkov, und D. B. Miracle, Localized Einstein modes in Ca-based bulk metallic glasses, *Phil. Mag.*, **87**(3-5), 503–508, 2007.
- [Küh04] U. Kühn, *Strukturelle und mechanische Charakterisierung von vielkomponentigen amorphen, teilmorphen und kristallinen Zirkon-Basislegierungen*, Dissertation, Technischen Universität Dresden, 2004.
- [Kho79] M. Khoshenevisan, W. P. Pratt, P. A. Schroeder, und S. D. Steenwyk, Low-temperature resistivity and thermoelectric ratio of copper and gold, *Phys. Rev. B*, **19**, 3873–3878, 1979.
- [Kir08] A. Kirste, D. Drung, J. Beyer, und T. Schurig, Optimization of SQUID magnetometers and gradiometers for magnetic-field-fluctuation thermometers, *J. Phys.: Conf. Ser.*, **97**(1), 012320, 2008.
- [Kle55] P. G. Klemens, The Scattering of Low-Frequency Lattice Waves by Static Imperfections, *Proc. Phys. Soc. Lond. A*, **68**(12), 1113, 1955.
- [Kle60] W. Klement, R.H. Willens, und P. Duwez, Non-crystalline structure in solidified gold-silicon alloys, *Nature*, **187**(4740), 869–870, 1960.
- [Kle79] H.H. Klein, G. Klempt, und L. Storm, Measurement of the Thermodynamic Temperature of 4 He at Various Vapour Pressures by a Noise Thermometer, *Metrologia*, **15**(3), 143, 1979.
- [Kob74] N. Kobayashi, K. Noto, M. Ikebe, und Y. Muto, Thermal conductivity of Ta-Nb alloys in superconducting, mixed, and normal states, *J. Low Temp. Phys.*, **17**(5-6), 575–594, 1974.

- [Koc07] Roger H. Koch, David P. DiVincenzo, und John Clarke, Model for $1/f$ flux noise in squids and qubits, *Phys. Rev. Lett.*, **98**, 267003, 2007.
- [Kon64] J. Kondo, Resistance Minimum in Dilute Magnetic Alloys, *Prog. Theor. Phys.*, **32**(1), 37–49, 1964.
- [Kor50] J. Korryng, Nuclear magnetic relaxation and resonance line shift in metals, *Physica*, **16**(7-8), 601–610, 1950.
- [Kra72] Ya. A. Kraftmakher und A. G. Cherevko, Noise correlation thermometer, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **14**(1), K35–K38, 1972.
- [Kub66] R. Kubo, The fluctuation-dissipation theorem, *Rep. Prog. Phys.*, **29**(1), 255, 1966.
- [Kui84] H.W. Kui, A.L. Greer, und D. Turnbull, Formation of bulk metallic glass by fluxing, *Appl. Phys. Lett.*, **45**, 615–616, 1984.
- [Kum11] G. Kumar, A. Desai, und J. Schroers, Bulk Metallic Glass: The Smaller the Better, *Advanced Materials*, **23**(4), 461–476, 2011.
- [Kuo06] Y. K. Kuo, K. M. Sivakumar, C. A. Su, C. N. Ku, S. T. Lin, A. B. Kaiser, A. 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*, **74**(1), 014208, 2006.
- [Kur56] N. Kurti, F. N. Robinson, F. E. Simon, und D. A. Spohr, Nuclear cooling, *Nature*, **178**, 450–453, 1956.
- [Las75] J.C. Lasjaunias, A. Ravex, A. Vandorpe, und S. Hunklinger, The density of low energy states in vitreous silica: Specific heat and thermal conductivity down to 25mk, *Solid State Comm.*, **17**, 1045, 1975.
- [Law46] A. W. Lawson und Earl A. Long, On the possible use of brownian motion for low temperature thermometry, *Phys. Rev.*, **70**, 220–221, 1946.
- [Lay04] M. Layer, *Mischungsverhalten und Strukturbildung in abschreckend kondensierten binären Edelgasfestkörpern*, Dissertation, Universität Heidelberg, 2004.
- [Leg91] A. J. Leggett, Amorphous materials at low temperatures: why are they so similar? , *Physica B*, **169**(1–4), 322–327, 1991.
- [Löf03] J. F. Löffler, Bulk metallic glasses, *Intermetallics*, **11**(6), 529–540, 2003.
- [Löh78] H.v. Löhneysen und F. Steglich, The thermal conductivity of disordered and amorphous metal films, *Z. Phys. B*, **29**(2), 89–100, 1978.

-
- [Löh81a] H. v. Löhneysen, Low energy excitations in amorphous metals, *Phys. Rep.*, **79**(3), 161–212, 1981.
- [Löh81b] H.v. Löhneysen, D.M. Herlach, E.F. Wassermann, und K. Samwer, Phonon scattering by electrons and low energy excitations in metallic glass, *Solid State Comm.*, **39**, 591–594, 1981.
- [Li86] Q. Li, C.H. Watson, R.G. Goodrich, D.G. Haase, und H. Lukefahr, Thick film chip resistors for use as low temperature thermometers, *Cryogenics*, **26**(8), 467 – 470, 1986.
- [Li06] Y. Li, H.Y. Bai, W. H. Wang, und K. Samwer, Low-temperature specific-heat anomalies associated with the boson peak in CuZr-based bulk metallic glasses, *Physica B*, **74**(5), 052201, 2006.
- [Li08] Y. Li, P. Yu, und H. Y. Bai, Study on the boson peak in bulk metallic glasses, *J. Appl. Phys.*, **104**(1), 013520, 2008.
- [Lin65] P. Lindenfeld und H. Rohrer, Ratio of the lattice thermal conductivities of normal and superconducting indium, *Phys. Rev.*, **139**(1A), A206–A211, 1965.
- [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, *Mater. T. JIM*, **38**(5), 473 – 477, 1997.
- [Lor70] J. W. Loram, T. E. Whall, und P. J. Ford, Resistivity of SomeCuAuFe Alloys, *Phys. Rev. B*, **2**, 857–874, 1970.
- [Lou74] Olli V. Lounasmaa, *Experimental principles and methods below 1K*, Academic Press, London [u.a.], 1974.
- [Lus01] C. P. Lusher, Junyun 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. Tech.*, **12**(1), 1, 2001.
- [Mat77] J. R. Matey und A. C. Anderson, Phonon transport in glassy metals below 100 k, *Phys. Rev. B*, **16**(8), 3406–3410, 1977.
- [Mat78] J. R. Matey und A. C. Anderson, Phonon propagation in glassy metals, *Phys. Rev. B*, **17**(12), 5029–5032, 1978.
- [McE67] J.P. McEvoy, D.P. Jones, und J.G. 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**, 12107–12111, 1996.
- [Mir03] D.B. Miracle, W.S. Sanders, und O. N. Senkov, The influence of efficient atomic packing on the constitution of metallic glasses, *Phil. Mag.*, **83**(20), 2409–2428, 2003.
- [Mir04] D. B. Miracle, A structural model for metallic glasses, *Nat. Mater.*, **3**, 697–707, 2004.
- [Mir08] D.B. Miracle, A.L. Greer, und K.F. Kelton, Icosahedral and dense random cluster packing in metallic glass structures, *J. Non-Cryst. Solids*, **354**(34), 4049–4055, 2008.
- [Mol99] V.V. Molokanov, M.I. Petrzhik, T.N. Mikhailova, T.A. Sviridova, und N.P. Dja-konova, Formation of bulk (Zr, Ti)-based metallic glasses, *J. Non-Cryst. Solids*, **250-252**(0), 560 – 565, 1999.
- [Mor77] N. Morton, Electron scattering and the lattice thermal conductivity of supercon-ducting transition metal alloys, *Cryogenics*, **17**(335), 335–340, 1977.
- [Mue78] R. M. Mueller, C. Buchal, T. Oversluizen, und F. Pobell, Superconducting alu-minium heat switch and plated press-contacts for use at ultralow temperatures, *Rev. Sci. Instrum.*, **49**(4), 515–518, 1978.
- [Mue80] R.M. Mueller, Chr. Buchal, H.R. Folle, M. Kubota, und F. Pobell, A double-stage nuclear demagnetization refrigerator, *Cryogenics*, **20**(7), 395 – 407, 1980.
- [Nag75] S. R. Nagel und J. Tauc, Nearly-free-electron approach to the theory of metallic glass alloys, *Phys. Rev. Lett.*, **35**(6), 380–383, 1975.
- [Naz04] E. Nazaretski, V.O. Kostroun, S. Dimov, R.O. Pohl, und J.M. Parpia, Heat Inputs to Sub-mK Temperature Cryostats and Experiments from γ -Radiation and Cosmic Rays, *J. Low Temp. Phys.*, **137**(5-6), 609–623, 2004.
- [Net05] A. Netsch, E. Hassinger, C. Enss, und A. Fleischmann, Novel, Non-contact Noise Thermometer for Milli-kelvin Temperatures, *AIP Conf. Proc.*, **850**, 1593–1594, 2005.
- [Net07] A. Netsch, *Suche nach einem neuartigen, auf wechselwirkenden atomaren Tun-nelsystemen basierenden Wärmediffusionsprozess in Gläsern bei ultratiefen Tem-peraturen*, Dissertation, Universität Heidelberg, 2007.
- [Neu03] M. Neumann, *A Novel Technique to Measure Thermal Conductivity of Amorphous Dielectrics at Very Low Temperature*, Diplomarbeit, Universität Heidelberg, 2003.

- [Nuz05] H. Nuzha, *Aufbau einer Kernkühlstufe zur Untersuchung der kondensierten Materie bei ultratiefen Temperaturen und hohen Magnetfeldern*, Dissertation, Fakultät II - Mathematik und Naturwissenschaften der Technischen Universität Berlin, 2005.
- [Nyg28] H. Nyquist, Thermal agitation of electric charge in conductors, *Phys. Rev.*, **32**, 110–113, 1928.
- [Ols93] J.R. Olson, Thermal conductivity of some common cryostat materials between 0.05 and 2 K, *Cryogenics*, **33**(7), 729 – 731, 1993.
- [Orb93] R. Orbach, Phonon localization and transport in disordered systems, *J. Non-Cryst. Solids*, **164-166, Part 2**(0), 917–922, 1993.
- [Pek93] A. Peker und W. L. Johnson, A highly processable metallic glass: $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10.0}Be_{22.5}$, *Appl. Phys. Lett.*, **63**(17), 2342–2344, 1993.
- [Per99] I. Peroni, E. Gottardi, A. Peruzzi, G. Ponti, und G. Ventura, Thermal conductivity of manganin below 1 K, *Nucl. Phys. B-Proc. Sup.*, **78**(1-3), 573–575, 1999, Advanced Technology and Particle Physics.
- [Phi72] W.A. Phillips, Tunneling states in amorphous solids, *J. Low Temp. Phys.*, **7**(3-4), 351–360, 1972.
- [Phi87] W. A. Phillips, Two-level states in glasses, *Rep. Prog. Phys.*, **50**(12), 1657, 1987.
- [Pic88] G. R. Pickett, Microkelvin physics, *Rep. Prog. Phys.*, **51**(10), 1295–1340., 1988.
- [Pip65] B. Pippard, A, *The dynamics of conduction electrons*, Documents on modern physics, Gordon and Breach, New York [u.a.], 1965.
- [Pob92] F. Pobell, Nuclear refrigeration and thermometry at microkelvin temperatures, *J. Low Temp. Phys.*, **87**, 635–649, 1992.
- [Pob07] Frank Pobell, *Matter and methods at low temperatures*, Springer, Berlin ; Heidelberg [u.a.], 2007.
- [Poh02] R.O. Pohl, X. Liu, und E. Thompson, Low-temperature thermal conductivity and acoustic attenuation in amorphous solids, *Rev. Mod. Phys.*, **74**(4), 991, 2002.
- [PT90] H Preston-Thomas, The International Temperature Scale of 1990 (ITS-90), *Metrologia*, **27**(1), 3, 1990.
- [Ray80] Arup K. Raychaudhuri und R. Hasegawa, Phonon scattering by electrons in noncrystalline alloys, *Phys. Rev. B*, **21**(2), 479–485, 1980.

- [RJS94] J. H. Colwell R. J. Soulen, W. E. Fogle, Measurements of absolute temperature below 0.75 K using a Josephson-junction noise thermometer, *J. Low Temp. Phys.*, **94**, 385–487, 1994.
- [Ros68] R. L. Rosenbaum, Some Properties of Gold-Iron Thermocouple Wire, *Rev. Sci. Instr.*, **39**(6), 890–899, 1968.
- [Ros00] D. Rosenberg, D. Natelson, und D.D. Osheroff, Thermal conductivity in glasses below 1k; new technique and results, *J. Low Temp. Phys.*, **120**(3/4), 259–268, 2000.
- [Rot08] D. Rothfuss, *Wärmeleitfähigkeit von metallischen Gläsern bei sehr tiefen Temperaturen*, Diplomarbeit, Heidelberg University, 2008.
- [Rot13] D. Rothfuß, A. Reiser, A. Fleischmann, und C. Enss, Noise thermometry at ultra low temperatures, *Appl. Phys. Lett.*, **103**(5), 052605, 2013.
- [Rou85] M. L. Roukes, M. R. Freeman, R. S. Germain, R. C. Richardson, und M. B. Ketchen, Hot electrons and energy transport in metals at millikelvin temperatures, *Phys. Rev. Lett.*, **55**(4), 422–425, 1985.
- [Rou07] T. Rouxel, Elastic properties and short-to medium-range order in glasses, *J. Am. Ceram. Soc.*, **90**(10), 3019–3039, 2007.
- [Rus02] R.L. Rusby, M. Durieux, A.L. Reesink, R.P. Hudson, G. Schuster, M. KÄ $\frac{1}{4}$ hne, W.E. Fogle, R.J. Soulen, und E.D. Adams, The Provisional Low Temperature Scale from 0.9 mK to 1 K, PLTS-2000, *J. Low Temp. Phys.*, **126**, 633–642, 2002.
- [Sam82] K. Samwer und H. v. Löhneysen, Amorphous superconducting Zr_xCu_{1-x} : Electronic properties, stability, and low-energy excitations, *Phys. Rev. B*, **26**(1), 107–123, 1982.
- [Sch90] W. Schoepe, Conduction mechanism in granular RuO_2 -based thick-film resistors, *Physica B*, **165**(0), 299 – 300, 1990.
- [Sch94] G. Schuster, D. Hechtfisher, und B. Fellmuth, Thermometry below 1 K, *Rep. Prog. Phys.*, **57**(2), 187 – 230, 1994.
- [Sch99] R Schmidt, Th Franke, und P Häussler, Thermal conductivity of cu_xsn_{100-x} films at low temperatures, *Physica B*, **263-264**(0), 296–298, 1999.
- [Sch05a] J. Schroers, L. Boonrat, L.J. William, und P. Atakan, Gold based bulk metallic glass, *Appl. Phys. Lett.*, **87**(6), 061912–0619123, 2005.
- [Sch05b] 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**, 941–946, 2005.
- [Sch07] J. Schroers, B. Lohwongwatana, W. L. Johnson, und A. Peker, Precious bulk metallic glasses for jewelry applications, *Mater. Sci. Eng. A*, **449–451**(0), 235–238, 2007.
- [Sch09] J. Schroers, G. Kumar, T. M. Hodges, S. Chan, und T. R. Kyriakides, Bulk metallic glasses for biomedical applications, *JOM*, **61**(9), 21–29, 2009.
- [Sch10] J. Schroers, Processing of Bulk Metallic Glass, *Advanced Materials*, **22**(14), 1566–1597, 2010.
- [Sch13] A. Schaller, Wärmeleitfähigkeit des massiven metallischen Glases $\text{Au}_{49}\text{Ag}_{5.5}\text{Pd}_{2.3}\text{Cu}_{26.9}\text{Si}_{16.3}$ im Temperaturbereich von 2 bis 300 Kelvin, Bachelorthesis, 2013.
- [Sep93] Heikki Seppä und Timo Varpula, Inductive noise thermometer: Theoretical aspects, *J. Appl. Phys.*, **74**(2), 771–776, 1993.
- [Sha49] C.E. Shannon, Communication in the Presence of Noise, *Proc. IRE*, **37**(1), 10–21, 1949.
- [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**, 419–425, 2006.
- [Sho66] F. J. Shore und R. S. Williamson, Suggested Thermometer for Low Temperatures Using Nyquist Noise and Correlator-Amplifier, *Rev. Sci. Instrum.*, **37**(6), 787–788, 1966.
- [Sjö75] M. E. Sjöstrand und G. Seidel, Hyperfine resonance properties of Er^{3+} in Au, *Phys. Rev. B*, **11**(9), 3292–3297, 1975.
- [Sla61] Glen A. Slack, Thermal Conductivity of CaF_2 , MnF_2 , CoF_2 , and ZnF_2 Crystals, *Phys. Rev.*, **122**, 1451–1464, 1961.
- [Sli96] Charles P. Slichter, *Principles of magnetic resonance*, Number 1 in Springer series in solid state sciences ; 1 ; Springer series in solid state sciences, Springer, Berlin ; Heidelberg [u.a.], 3., enlarged and updated ed., corr. 3. pr. edition, 1996.
- [Sou79] R. J. Soulen und R. B. Dove, SRM 768: temperature reference standard for use below 0.5 K, *Nat. Bur. Stand. (US), Spec. Publ.*, **260-62**, 47, 1979.
- [Spi09] L. Spieß, H. Behnken, C. Genzel, R. Schwarzer, und G. Teichert, *Moderne Röntgenbeugung*, Vieweg+Teubner, Wiesbaden, 2., überarbeitete und erweiterte Auflage edition, 2009.

- [Ste73] R.B. Stephens, Low-temperature specific heat and thermal conductivity of non-crystalline dielectric solids, *Phys. Rev. B*, **8**(6), 2896, 1973.
- [Ste75] R.B. Stephens, The thermal properties of sample addenda used in $T < 1$ K specific heat measurements: 1 - Specific heat and thermal conductivity of General Electric 7031 varnish, *Cryogenics*, **15**(7), 420 – 422, 1975.
- [Sto69] L. Storm, Measurement of Small Noise Signals with a Correlator and Noise Thermometry at Low Temperatures, *Z. angew. Physik*, **6**, 331–333, 1969.
- [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.
- [Str06] P. Strehlow, Optimized Thermodynamic Process of Nuclear Cooling, *AIP Conf. Proc.*, **850**(1), 1575–1576, 2006.
- [Str07] P. Strehlow, H. Nuzha, und E. Bork, Construction of a Nuclear Cooling Stage, *J. Low Temp. Phys.*, **147**, 81–93, 2007.
- [Str09] P. Strehlow, Nuclear magnetism in enriched ^{195}Pt metal, *J. Phys.: Conf. Ser.*, **150**(4), 042190, 2009.
- [Swa89] E.T. Swartz und R.O. Pohl, Thermal boundary resistance, *Rev. Mod. Phys.*, **61**(3), 605, 1989.
- [Tan05a] M. B. Tang, H. Y. Bai, M. X. Pan, D. Q. Zhao, und W. H. Wang, Einstein oscillator in highly-random-packed bulk metallic glass, *Appl. Phys. Lett.*, **86**(2), 021910, 2005.
- [Tan05b] M. B. Tang, H. Y. Bai, und W. H. Wang, Tunneling states and localized mode in binary bulk metallic glass, *Physica B*, **72**(1), 012202, 2005.
- [Tew89] L. Tewordt und Th. Wölkhausen, Theory of thermal conductivity of the lattice for high- T_c superconductors, *Solid State Comm.*, **70**(8), 839–844, 1989.
- [Tia09] Z. Q. Tian, Y. and 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 Comm.*, **149**(37-38), 1527–1530, 2009.
- [Tse77] C. C. Tseui, W. L. Johnson, R. B. Laibowitz, und J.M. Viggiano, The ratio of energy gap to transition temperature in amorphous, *Solid State Comm.*, **24**(9), 615–618, 1977.
- [Uch87] T. Uchiyama und T. Mamiya, Low-power persistent switch for superconducting magnet, *Rev. Sci. Instrum.*, **58**(11), 2192–2193, 1987.

-
- [Uhr13] D. Uhrig, Wärmeleitfähigkeit des massiven metallischen Glases $\text{Zr}_{52.5}\text{Ti}_5\text{Cu}_{17.9}\text{Ni}_{14.6}\text{Al}_{10}$ im Temperaturbereich von 2 bis 300 Kelvin, Bachelorthesis, 2013.
- [Var93] T. Varpula und H. Seppä, Inductive noise thermometer: Practical realization, *Rev. Sci. Instrum.*, **64**(6), 1593–1600, 1993.
- [Wag63] M. Wagner, Influence of Localized Modes on Thermal Conductivity, *Phys. Rev.*, **131**, 1443–1455, 1963.
- [Wal62] R. E. Walstedt, M. W. Dowley, E. L. Hahn, und C. Froidevaux, Nuclear Magnetic Resonance in Platinum, *Phys. Rev. Lett.*, **8**, 406–408, 1962.
- [Wal63] C. T. Walker und R. O. Pohl, Phonon scattering by point defects, *Phys. Rev.*, **131**, 1433–1442, 1963.
- [Wan04] W. H. Wang, C. Dong, und C. H. Shek, Bulk metallic glasses, *Mat. Sci. Eng. R*, **44**(2-3), 1 – 45, 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), 154101, 2007.
- [Wan12] W. H. Wang, The elastic properties, elastic models and elastic perspectives of metallic glasses, *Prog Mater Sci.*, **57**(3), 487–656, 2012.
- [Web56] J. Weber, Fluctuation dissipation theorem, *Phys. Rev.*, **101**, 1620–1626, 1956.
- [Wei91] G. Weiss, Influence of conduction electrons on tunneling states in amorphous metals, *Mat. Sci. Eng. A*, **68**, 45–50, 1991.
- [Wei95] R. Weiss, *Messung der dielektrischen Eigenschaften wechselwirkender Tunnelsysteme bei tiefen Temperaturen am Beispiel von KCl:Li*, Dissertation, Universität Heidelberg, 1995.
- [Wei96] H. Weinstock, *SQUID Sensors: Fundamentals, Fabrication and Applications*, Kluwer Academic Publishers, Niederlande, 1996.
- [Wel87] Frederick C. Wellstood, Cristian Urbina, und John Clarke, Low-frequency noise in dc superconducting quantum interference devices below 1 k, *Appl. Phys. Lett.*, **50**(12), 772–774, 1987.
- [Wel94] F. C. Wellstood, C. Urbina, und John Clarke, Hot-electron effects in metals, *Phys. Rev. B*, **49**, 5942–5955, 1994.

- [Whi96] D. R. White, R. Galleano, A. Actis, H. Brixy, M. De Groot, J. Dubbeldam, A.L. Reesink, F. Edler, H. Sakurai, R.L. Shepard, and J.C. Gallop, The status of johnson noise thermometry, *Metrologia*, **33**(4), 325, 1996.
- [Whi02] G. K. White und P.J. Meeson, *Experimental techniques in low-temperature physics*, Monographs on the physics and chemistry of materials, Clarendon Pr., Oxford, 4. ed. edition, 2002.
- [Wil85] R. Willnecker, D. M. Herlach, und E. F. Wassermann, Phonon scattering from electrons and low-energy excitations in amorphous Pd-Cu-Si containing 3d transition metals, *Phys. Rev. B*, **31**(10), 6324–6331, 1985.
- [Wol05] S. Wolf, *Thermische Eigenschaften von Gläsern bei tiefen Temperaturen*, Diplomarbeit, Universität Heidelberg, 2005.
- [Xin97] L.Q. Xing und P. Ochin, Bulk glass formation in the Zr–Ti–Al–Cu–Ni system, *J. Mater. Sci. Lett.*, **16**(15), 1277–1280, 1997.
- [Zac32] W. H. Zachariasen, The Atomic Arrangement in Glasses, *J. Amer. Chem. Soc.*, **54**(10), 3841–3851, 1932.
- [Zai75] M.P. Zaitlin und A.C. Anderson, Phonon thermal transport in noncrystalline materials, *Phys. Rev. B*, **12**(10), 4475–4486, 1975.
- [Zel71] R. C. Zeller und R. O. Pohl, Thermal conductivity and specific heat of noncrystalline solids, *Phys. Rev. B*, **4**(6), 2029–2041, 1971.
- [Zha09] W. Zhang, H. Guo, M.W. Chen, Y. Saotome, C.L. Qin, und A. Inoue, New Au-based bulk glassy alloys with ultralow glass transition temperature, *Scripta Mater.*, **61**(7), 744 – 747, 2009.
- [Zho06] Zhenhua Zhou, Ctirad Uher, Donghua Xu, W. L. Johnson, W. Gannon, und M. C. Aronson, On the existence of einstein oscillators and thermal conductivity in bulk metallic glass, *Appl. Phys. Lett.*, **89**(3), 031924, 2006.
- [Zim60] John M. Ziman, *Electrons and phonons*, The international series of monographs on physics, Clarendon Pr., Oxford, 1960.

Danksagung

Zum Schluss möchte ich all jenen danken, die mich in die letzten Jahren begleitet und unterstützt haben und so maßgeblich an der Entstehung und dem Gelingen dieser Arbeit mitgewirkt haben. Ein besonderer Dank gilt daher:

Herrn PROF. CHRISTIAN ENSS für die freundliche Aufnahme in seine Arbeitsgruppe und für die interessante Themenstellung dieser Arbeit.

ANDREAS REISER für die tolle und prägende Zusammenarbeit in den letzten Jahren innerhalb und außerhalb des Labors. Für die vielen konstruktiven Tipps und die Unterstützung bei allen Experimenten und beim Aufbau und Inbetriebnahme von HeiKE. Darüber hinaus danke ich ihm für die kritische und sorgfältige Durchsicht dieser Arbeit.

ANDREAS FLEISCHMANN für seine Unterstützung und Ideen vor allem im Bezug auf das weiterentwickelte Rauschthermometer.

DR. U. KÜHN vom IFW Dresden für die Herstellung der metallischen Glasproben.

MEINEN BÜROKOLLEGEN Annina Luck, Marius Hempel und Andreas Reifenberger für das Korrekturlesen dieser Arbeit und die Mathematica-Skills.

ALLEN AKTUELLEN UND EHEMALIGEN GRUPPENMITGLIEDER, DIE MICH DIE LETZTEN JAHRE BEKLEIDET HABEN: Loredana Fleischmann, Gernot Kasper, Gudrun Fickenscher, Sönke Schäfer, Daniel Hengstler, Philipp Ranitzsch, Andreas Pabinger, Andreas Schaller, David Uhrig, Christian Schötz, Masoomeh Bazrafshan, Sandra Jenewein, Angela Halfar u.v.m., die ich hier aus Platzgründen nicht mehr nennen kann.

SEBASTIAN KEMPF UND CHRISTIAN PIES für die kompetente Hilfe bezüglich aller Fragen rund um SQUIDS und dem stetigen Interesse am Werdegang meiner Arbeit.

DER KIP-EDV, vor allem Thomas von Kiedrowski und Helmut Wittneben für das Lösen aller Probleme, die ich ohne Computer nie gehabt hätte.

THOMAS WOLF UND VOLKER SCHULTHEISS für die Probenpräparation.

RUDOLF EITEL für die allzeit schnelle und kompetente Hilfe bei allen technischen Problemen rund ums Labor und natürlich für das frisch gezapfte Helium.

WERNER LAMADE stellvertretend für die gesamten feinmechanischen Werkstatt.

SIEGFRIED SPIEGEL nicht nur für die Pumpenwartung, sondern auch manchen dringenden Eilauftrag in der Diplomandenwerkstatt.

KNUT AZEROTH UND ROLF WEIDNER für die unkomplizierte und schnelle Zusammenarbeit, für unzählige Filterboxen, Stecker, Kabel, Drähte und elektronischen Schaltungen.

MEINEN LANGJÄHRIGEN STUDIENFREUNDEN Leo Pöttinger, Marius Hempel, Michel Kinzer, Sebastian Nöbel und Steffen Wetzel für die gemeinsame Zeit in Heidelberg.

MEINER FRAU SILVIA UND MEINEM SOHN MAXIMILIAN für die Geduld und das Verständnis dafür, dass ein Experimentalphysiker manchmal keine Uhrzeiten und Wochentage kennt, sondern nur Größenordnungen. Für die Motivation und die Kraft, wenn es mal nicht so lief und für die Unterstützung in den letzten Wochen und Monaten.

MEINER GANZEN FAMILIE, INSBESONDERE MEINEN ELTERN für die großzügige Unterstützung über die ganzen Jahre, das Verständnis und den immerwährenden Rückhalt.

Ich erkläre hiermit, dass ich die vorgelegte Dissertation selbständig verfasst und dabei keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Heidelberg, den 17.09.2013

.....
(Daniel Simon Rothfuß)