

INAUGURAL – DISSERTATION

**zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlich-Mathematischen
Gesamtfakultät
der Ruprecht-Karls-Universität
Heidelberg**

vorgelegt von

Dipl.-Phys. Lars Siebert
aus Ebingen

Tag der mündlichen Prüfung: 06.06.2001

**Magnetfeldabhängigkeit der
thermischen Eigenschaften
von
Multikomponentengläsern
bei tiefen Temperaturen**

Gutachter: Priv.-Doz. Dr. Christian Enss
Priv.-Doz. Dr. Reimer Kühn

Zusammenfassung:

Die kürzlich gefundene Magnetfeldabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten von Multikomponentengläsern war Anlaß, den Einfluß der magnetischen Momente auf die thermischen Tieftemperaturanomalien von BaO-Al₂O₃-SiO₂, BK 7 und Duran im Magnetfeld zu untersuchen. Messungen der spezifischen Wärme erfolgten mit einem kommerziellen Relaxationskalorimeter. Mit diesem wurden Temperatur-Zeit-Profile in einem Temperaturbereich zwischen 0,4 K und 1,5 K und in Magnetfeldern bis 9 T aufgenommen. Zur mathematischen Beschreibung der Temperatur-Zeit-Profile wurde im Rahmen der thermodynamischen Feldtheorie eine Lösungsfunktion abgeleitet, mit deren Hilfe Relaxationszeiten zwischen den Subsystemen des Glases (Phononen, Zweiniveausysteme, Eisenionen, Kernspins) berücksichtigt werden konnten. Die Eisenionen wiesen in allen Magnetfeldern paramagnetisches Verhalten auf. In den Wärmeleitfähigkeitsmessungen an BK 7 und Duran in einem Temperaturbereich zwischen 32 mK und 130 mK wurde für beide Proben ein vergleichbarer Temperaturverlauf festgestellt. Dies ist als Hinweis zu interpretieren, daß die Eisenionen im Glas unter diesen Bedingungen keine geeigneten Streupartner für thermische Phononen darstellen. Ergänzend fanden dielektrische Messungen an Duran im Magnetfeld statt. Sie ergaben eine mit BK 7 vergleichbare Magnetfeldabhängigkeit. Eine Verstärkung des Magnetfeldeffektes aufgrund der typischerweise wesentlich höheren Konzentration der Eisenionen in Duran ist folglich auszuschließen.

Magnetic field dependence of the thermal properties of multicomponent glasses at low temperatures

The low temperature thermal properties of BaO-Al₂O₃-SiO₂, BK 7 and Duran in magnetic fields were studied, motivated by the recently reported magnetic field dependence of the dielectric response of multicomponent glasses. In order to examine the influence of magnetic impurities and nuclear spins, measurements of the specific heat and thermal conductivity were carried out. A commercial relaxation calorimeter was used to measure the specific heat between 0,4 K and 1,5 K and magnetic fields up to 9 T. Considering relaxation times of the glass-subsystems (phonons, two-level-systems, electronic and nuclear magnetic systems) the automatically recorded temperature-time-profiles could be described by means of thermodynamically field equations. In all magnetic fields the iron impurities showed paramagnetic behavior. Measurements of the thermal conductivity of Duran glass (containing 126 ppm Fe³⁺) between 32 mK and 130 mK were found comparable to almost iron-free BK 7 glass. This result shows that the thermal conductivity is independent from iron impurities in this range. Additionally, the dielectric response of Duran glass to weak magnetic fields was investigated. The results were again comparable to BK 7 glass. The magnetic field dependence was not enhanced by paramagnetic impurities.

Diese Arbeit wurde mit dem Textsatzsystem TEX unter Verwendung des Macropakets \LaTeX und weiterer TEX -Software erstellt. Dank gebührt Donald E. Knuth, Leslie Lamport, dem \LaTeX 3-Team und vielen anderen.

*Geschrieben steht: »Im Anfang war das Wort!«
Hier stock ich schon! Wer hilft mir weiter fort?
Ich kann das Wort so hoch unmöglich schätzen,
Ich muß es anders übersetzen,
Wenn ich vom Geiste recht erleuchtet bin.
Geschrieben steht: Im Anfang war der Sinn.
Bedenke wohl die erste Zeile,
Daß deine Feder sich nicht übereile!
Ist es der Sinn, der alles wirkt und schafft?
Es sollte stehn: Im Anfang war die Kraft!
Doch, auch indem ich dieses niederschreibe,
Schon warnt mich was, daß ich dabei nicht bleibe.
Mir hilft der Geist! Auf einmal seh ich Rat
Und schreibe getrost: Im Anfang war die Tat!*

Faust, 1808

Johann Wolfgang von Goethe (1749-1832)

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	XI
Tabellenverzeichnis	XIII
1 Einleitung	1
2 Das Tieftemperaturverhalten der Gläser	3
2.1 Glaszustand und der dritte Hauptsatz der Thermodynamik	3
2.2 Thermische Tieftemperaturanomalien der Gläser	10
2.2.1 Die spezifische Wärme	10
2.2.2 Die Wärmeleitfähigkeit	11
2.3 Das Standard-Tunnelmodell	13
2.3.1 Zweiniveausysteme	13
2.3.2 Kopplung der Zweiniveausysteme an Phononen	17
2.3.3 Zweiniveausysteme in Gläsern	19
2.3.4 Spezifische Wärme	21
2.3.5 Wärmeleitfähigkeit	22
2.4 Experimente im Rahmen des Tunnelmodells	23
2.5 Quantenthermodynamik von Gläsern	25
2.6 Dielektrische Untersuchungen im Magnetfeld	29
3 Experimenteller Aufbau	35
3.1 Erzeugung tiefer Temperaturen	35
3.1.1 $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Mischungen	36
3.1.2 $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verdünnungskryostat	38
3.1.3 Mikro-Kelvin-Anlage MKA 3	40
3.2 Zweistufiges Magnetsystem	45
3.3 Thermometrie bei tiefen Temperaturen	46
3.3.1 Supraleiter-Fixpunkt-Thermometer	48
3.3.2 Widerstandsthermometer	50
3.3.3 Kernspinresonanzthermometer	51
3.3.4 Paramagnetische Suszeptibilitätsthermometer	53
3.4 Glasproben	57

3.4.1	Probenanalyse - Chemische Zusammensetzung	58
3.4.2	Magnetische Systeme	59
3.5	Experimenteller Aufbau der Wärmeleitfähigkeitsmessung	61
3.5.1	Probenpräparation	64
3.5.2	Justiervorrichtung	67
3.6	Dielektrische Messung an Duran	69
3.6.1	Probenhalter	69
3.7	Messung der Wärmekapazität im Magnetfeld	70
3.7.1	Aufbau des Relaxationskalorimeters	71
3.7.2	Meßmethode des Relaxationskalorimeters	72
4	Meßergebnisse und Diskussion	75
4.1	Spezifische Wärme	75
4.1.1	Bestimmung der spezifischen Wärme von Gläsern	76
4.1.2	Diskussion der Meßergebnisse	83
4.2	Magnetische Suszeptibilität	93
4.3	Wärmeleitfähigkeit	94
4.3.1	Temperaturmessung	95
4.3.2	Meßergebnisse	98
5	Zusammenfassung	105
A	Versilbern von Glas	109
	Literaturverzeichnis	111
	Danksagung	117

Abbildungsverzeichnis

2.1	Temperaturverlauf der normierten spezifischen Wärme einiger Gläser und Cristobalit	4
2.2	Debora-Zahl	6
2.3	Entropiedifferenz von glasartigem und kristallinem SiO_2	7
2.4	Potentielle Energie im Konfigurationsraum	9
2.5	Spezifische Wärme von kristallinem und amorphem SiO_2 als Funktion der Temperatur	11
2.6	Spezifische Wärme verschiedener Gläser	11
2.7	Wärmeleitfähigkeit verschiedener Gläser als Funktion der Temperatur . .	12
2.8	Doppelmuldenpotential	14
2.9	Einphononenprozeß	17
2.10	Relaxationsraten durch Einphononenprozeß und durch thermische Aktivierung	19
2.11	Verteilungsfunktion $P(E, r)$	20
2.12	Inverse mittlere freie Weglänge für transversale und longitudinale Phononen in BK 7	22
2.13	Relative Änderung der Kapazität von BK 7 im Magnetfeld	31
2.14	Relative Änderung der Kapazität von BK 7 und Duran im Magnetfeld. .	33
3.1	Temperaturverlauf des Dampfdrucks verschiedener Kryoflüssigkeiten . . .	36
3.2	Phasendiagramm der $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Mischungen	37
3.3	Funktionsprinzip eines Verdünnungskryostaten	39
3.4	Schematischer Aufbau der MKA 3	41
3.5	Verdünnungskryostateinsatz DRI 550	42
3.6	Datenerfassung an der MKA 3	45
3.7	^3He -Schmelzdruckkurve	47
3.8	Magnetische Suszeptibilität von zwei Au:Er-Legierungen	54
3.9	Schematische Darstellung des Funktionsprinzips einer LR 400	55
3.10	Spule zur Gegeninduktivitätsmessung	56
3.11	Gleichfeld-Suszeptibilitätsmessung an Borosilikatgläsern	60
3.12	Design des Wärmeleitexperimentes	63
3.13	Präparation des Glasstabes mit thermischer Ankopplung	64

3.14	Sputtermasken	66
3.15	obere Stirnfläche des Glasstabes	66
3.16	Justiervorrichtung der Gegeninduktivitätsmessung	68
3.17	Explosionszeichnung des Probenhalters zur dielektrischen Messung der Duranscheibe im Magnetfeld	70
3.18	Prinzipieller Aufbau des Relaxationskalorimeters	71
3.19	Prinzipieller Aufbau des Saphirplättchens	72
3.20	Meßprinzip des Oxford-Relaxationskalorimeters	73
4.1	Schematische Darstellung eines Experiments zur Messung der spezifischen Wärme eines Festkörpers bei tiefen Temperaturen.	75
4.2	Berechnetes Temperatur-Zeit-Profil	79
4.3	Berechnete spezifische Wärme des Borosilikatglases BaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	82
4.4	Temperatur-Zeit-Profil einer Wärmekapazitätsmessung unter Berücksichtigung magnetischer Systeme	83
4.5	Temperatur-Zeit-Profil einer Wärmekapazitätsmessung	85
4.6	Spezifische Wärme von BK 7 im Magnetfeld	88
4.7	Spezifische Wärme von BaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ und Duran im Magnetfeld	89
4.8	Reduzierte spezifische Wärme von BaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ als Funktion von B/T	91
4.9	Reduzierte spezifische Wärme von Duran als Funktion von B/T	91
4.10	Magnetische Suszeptibilität von Duran	93
4.11	Schematische Darstellung des Wärmeleitfähigkeitsexperimentes	94
4.12	Kalibration des Au:Er-Suszeptibilitätsthermometers	96
4.13	oberes Thermometer: Kalibration verschiedener Heizleistungen	98
4.14	Temperaturdifferenzen	99
4.15	Wärmeleitfähigkeit von Borosilikatgläsern	100
4.16	Relative Abweichung der Wärmeleitfähigkeit vom T^2 -Verlauf	102
4.17	Kalibration des Duran-Suszeptibilitätsthermometers	103

Tabellenverzeichnis

3.1	Eigenschaften der Helium-Isotope ^3He und ^4He	37
3.2	Daten der Strahlungsschilde und des Vakuumtopfs der MKA 3	43
3.3	Parameter des zweistufigen Magnetsystems an der MKA 3	45
3.4	Fixpunkte der ^3He -Schmelzdruckkurve	47
3.5	Parameter des Wolfram-Fixpunkt-Thermometers der MKA 3	49
3.6	Widerstandsthermometer an der MKA 3	50
3.7	Eigenschaften von ^{195}Pt	52
3.8	Parameter des Platin-NMR-Thermometers der MKA 3	53
3.9	Eigenschaften der Helium-Isotope ^3He und ^4He	54
3.10	Parameter der Au:Er-Suszeptibilitätsthermometer	57
3.11	Physikalische Parameter für BaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ , BK 7 und Duran	58
3.12	Chemische Zusammensetzung der verwendeten Gläser	59
3.13	Konzentration von Fe ³⁺ -Ionen in den untersuchten Gläsern.	61
3.14	Elemente von Borosilikatgläsern: NMR-Daten	62
4.1	Glasparameter von BK 7, BaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ und Duran	84
4.2	Relaxationsraten der TLS, Fe ³⁺ -Ionen und Kernspins von BK 7, BaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ und Duran	84

1 Einleitung

Gläser zählen zu den faszinierendsten Werkstoffen mit einer unbegrenzten Vielfalt an chemischen Zusammensetzungsmöglichkeiten. Deshalb sind auch seine Eigenschaften sehr variabel, was dem Glas neben der Verwendung als Bau- und Verpackungsmaterial viele Anwendungsgebiete in der modernen Optik (Laser), Elektronik, Telekommunikation, Energietechnik und Medizin (Biomaterialien) erschlossen hat.

Die wissenschaftliche Faszination des Glaszustandes geht davon aus, daß Gläser nicht im thermodynamischen Gleichgewicht sind und ihre atomare Struktur nicht die räumliche Periodizität der Kristalle aufweist. Für solche Nichtgleichgewichtssysteme komplexer Morphologie sind bewährte Konzepte der statistischen Mechanik, Thermodynamik und Festkörperphysik, wie Ergodenhypothese, Brillouinzone oder Blochzustand, nicht mehr anwendbar. Es ist eine wissenschaftliche Herausforderung, die morphologische Struktur der Gläser, sowie die daraus folgenden universellen physikalischen Eigenschaften des Glaszustandes mit neuen Konzepten zu beschreiben.

Die Universalität des Glaszustandes äußert sich neben dem physikalischen Verhalten im Transformationsbereich vor allem bei tiefen Temperaturen. Historisch gesehen kommt der Veröffentlichung von Zeller und Pohl aus dem Jahr 1971 [Zel71] eine herausragende Bedeutung zu. In dieser Arbeit wurden die experimentellen Ergebnisse zum Tieftemperaturverhalten der spezifischen Wärme und Wärmeleitfähigkeit verschiedener anorganischer und polymerer Gläser zusammengestellt und verglichen. Für die spezifische Wärme unterhalb 1 K wurde eine nahezu lineare Abhängigkeit von der Temperatur festgestellt, obwohl nach der Debye-Theorie [Deb12] eine T^3 -Abhängigkeit zu erwarten war. Der Absolutwert der spezifischen Wärme liegt bei 10 mK drei Größenordnungen über dem Beitrag der Phononen. Diese zusätzliche Wärmekapazität zeigt unmittelbar die Existenz intrinsischer niederenergetischer Anregungszustände. Die Wärmeleitfähigkeit weist in diesem Temperaturbereich eine quadratische Abhängigkeit von der Temperatur auf. Sie liegt unterhalb der Werte, die für die entsprechenden kristallinen Modifikationen gemessen wurden. Besonders beeindruckend ist die Universalität der als Glasanomalien bezeichneten thermischen Eigenschaften bei den verschiedensten amorphen Substanzen [Ste73].

Zur Beschreibung der Tieftemperaturanomalien der Gläser wurde kurze Zeit später das Standard-Tunnelmodell vorgeschlagen [And72, Phi72]. Dieses Modell stellt, mit seiner Erweiterung zu mittleren Temperaturen durch das Soft-Potentiell Modell [Buc92, Esq98], die bisher erfolgreichste und am weitesten entwickelte Theorie dar. Kernstück

des Standard-Tunnelmodells ist die Existenz mehrerer energetisch äquivalenter Gleichgewichtszustände für einzelne Atome oder Atomgruppen. Übergänge zwischen diesen Gleichgewichtszuständen finden durch quantenmechanisches Tunneln statt. Viele Tieftemperatureigenschaften unterschiedlichster Gläser konnten mit Hilfe des Standard-Tunnelmodells beschrieben werden. Dieser Erfolg ist wohl auch auf die relativ unspezifischen Annahmen dieses phänomenologischen Modells zurückzuführen. Die zur Charakterisierung der Tunnelzustände relevanten Parameter sind die Energieaufspaltung und die Relaxationszeit. Als Folge der strukturellen Unordnung der Gläser werden im Standard-Tunnelmodell beide Parameter als breit verteilt angenommen. Diese Annahme wurde durch zahlreiche Experimente bestätigt [Phi81]. Die Dynamik der Tunnelzustände wird durch ihre Kopplung an Verzerrungsfelder (Phononen) und elektrische Felder (Photonen) beschrieben und in elastischen, akustischen und dielektrischen Experimenten untersucht [Esq98].

Gegenwärtig wird das Standard-Tunnelmodell wieder stark diskutiert, da besonders bei tiefsten Temperaturen unterhalb etwa 50 mK deutliche Abweichungen zwischen den theoretischen Vorhersagen des Modells und experimentellen Beobachtungen auftreten. Ein Beispiel für die Relevanz der Wechselwirkung zwischen Tunnelsystemen stellt die in jüngster Zeit gefundene, unerwartete Magnetfeldabhängigkeit der dielektrischen Eigenschaften von Multikomponentengläsern dar [Str98]. In diesem Zusammenhang wurde nicht nur eine quasiperiodische Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten vom Magnetfeld gefunden, sondern auch Anzeichen für einen Phasenübergang in einen makroskopischen Quantenzustand der Tunnelzustandssysteme unterhalb 10 mK.

Die gefundene Magnetfeldabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten von Multikomponentengläsern war Anlaß und Motivation, die thermischen Tieftemperaturanomalien dieser Gläser zu untersuchen. Dabei stellt sich sofort die Frage, inwieweit Beiträge von Elektronen und Kernen das Tieftemperaturverhalten dieser Gläser bestimmen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Messungen der spezifischen Wärme, der magnetischen Suszeptibilität und der Wärmeleitfähigkeit an BaO-Al₂O₃-SiO₂, BK 7 und Duran durchgeführt. Das technische Borosilikatglas Duran ist in Zusammensetzung und Präparation dem BK 7 sehr ähnlich. Die Konzentration von Fe³⁺-Ionen entspricht jedoch eher der von BaO-Al₂O₃-SiO₂. Der Einfluß der Fe³⁺-Ionen wurde durch den Vergleich der Messungen untersucht. Als Ergänzung dieser Vorgehensweise fand eine zusätzliche dielektrische Magnetfeldmessung an Duran statt.

Zur Durchführung der geplanten Experimente stand an der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt Berlin die Mikrokkelvinanlage MKA 3 zur Verfügung. Diese für metrologische Untersuchungen konzipierte Anlage verfügt über eine HF-geschirmte Kabine und einen zweistufigen 9 T-Magneten. Eine Beschreibung der Experimentierumgebung und des Aufbaus der Experimente findet sich in Kapitel 3.

Die gewonnenen Meßergebnisse werden in Kapitel 4 vorgestellt und diskutiert. In dem folgenden Kapitel 2 werden die zur Auswertung und Diskussion nötigen theoretischen Grundlagen erläutert. Ihnen vorangestellt ist eine thermodynamische Einführung in den Glaszustand.

2 Das Tieftemperaturverhalten der Gläser

2.1 Glaszustand und der dritte Hauptsatz der Thermodynamik

Unter einem Glas versteht man im allgemeinen einen nichtergodischen¹ Zustand eines kondensierten Körpers bzgl. eines oder mehrerer seiner Freiheitsgrade. Das Einfrieren von Freiheitsgraden beim Glasübergang äußert sich in einer charakteristischen Temperaturabhängigkeit der thermodynamischen Potentiale, die denen der *kontinuierlichen* Phasenübergänge² ähnlich sind. So ist beispielsweise in Spingläsern beim Einfrieren magnetischer Fluktuationen die AC-Suszeptibilität durch einen relativ scharfen Abfall (*cusp*) gekennzeichnet. Strukturelle Gläser weisen beim Glasübergang Stufen der spezifischen Wärme (*thermische Suszeptibilität*), der Kompressibilität und der thermischen Ausdehnung auf.

Eine über den thermodynamischen Zustand struktureller Gläser sehr aufschlußreiche Meßgröße ist die *spezifische Wärme* c_p

$$c_p = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p = -T \left(\frac{\partial^2 g}{\partial T^2} \right)_p . \quad (2.1)$$

Hierbei bezeichnen s die Entropie, g die freie Enthalpie, T die Temperatur und p den Druck. Ihre Bestimmung im System SiO_2 durch Nernst [Ner11], Wietzel [Wie21] und Simon [Sim26] hat zum grundsätzlichen Verständnis des Glasübergangs beigetragen und ist in Bild 2.1 dargestellt. Unterhalb der Schmelztemperatur T_S bei 1986 K ist der kristalline Festkörper α -Cristobalit die stabile Form des SiO_2 . Daneben existiert SiO_2 aber noch bei Normaldruck in den enantiotropen³ Modifikationen des Quarz, Tridymit und des metastabilen Zustandes der unterkühlten Schmelze.

¹Die Äquivalenz von Ensemble-Mittelwerten und zeitlichen Mittelwerten ist gebrochen.

²Meist werden *kontinuierliche* Phasenübergänge auch als Phasenübergänge zweiter Ordnung im Ehrenfest-Schema bezeichnet, bei denen die freie Enthalpie g und ihre Ableitungen erster Ordnung, wie *Entropie*, *Volumen* oder *Magnetisierbarkeit* stetig und die zweiten Ableitungen, wie *spezifische Wärme*, *Kompressibilität*, *thermische Ausdehnung* oder *magnetische Suszeptibilität*, unstetig sind.

³Enantiotropie (griech.) ist die Umwandelbarkeit verschiedener Modifikationen einer Verbindung bei bestimmter Temperatur und bestimmtem Druck.

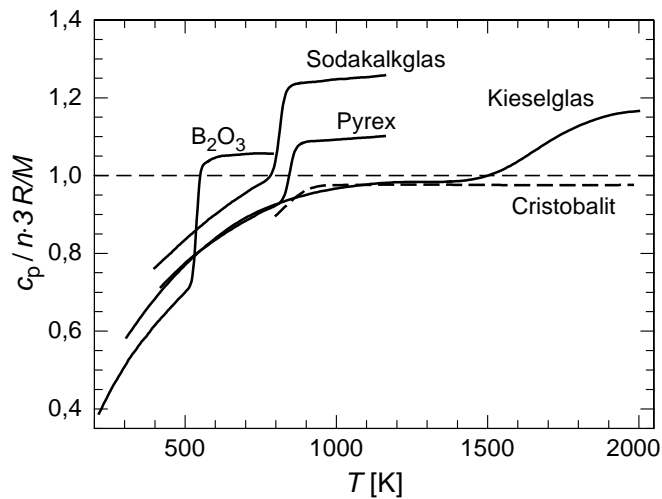


Bild 2.1: Temperaturverlauf der normierten spezifischen Wärme von den SiO_2 -Modifikationen Kieselglas und Cristobalit [Zel71, Wie21], sowie von Sodakalkglas, amorphem B_2O_3 und dem Borosilikatglas Pyrex [Sch88].

Die spezifische Wärme der unterkühlten Schmelze sinkt in einem Temperaturbereich $\delta T \approx 500$ K unterhalb der Schmelztemperatur auf einen Wert von $c_p = n \cdot 3R/M$, der dem des Kristalls sehr nahe kommt⁴. Sie wird dann vorwiegend durch die Schwingungen der n Atome im Molekül um ihre Gleichgewichtslagen im Gitter bestimmt. $R = 8,3145 \text{ J Mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ kennzeichnet die Gaskonstante und M die Molmasse des Glases.

Der steile Abfall der spezifischen Wärme, der Kompressibilität und der thermischen Ausdehnung in einem relativ schmalen Temperaturbereich tritt auch in einer großen Klasse anderer Materialien mit unterschiedlichem Bindungstyp auf. Es gibt jedoch charakteristische Unterschiede in der Stufengröße. Als Beispiele sind in Bild 2.1 neben den beiden SiO_2 -Modifikationen auch Sodakalkglas⁵, amorphes B_2O_3 und das Borosilikatglas Pyrex eingetragen.

Nach C. A. Angell [Ang88] unterscheidet man zwischen starken (*strong*) und schwachen (*fragile*) Glasbildnern. Starke Glasbildner, setzen Änderungen von kooperativen Umlagerungen einen großen Widerstand entgegen. Netzwerke bestehend aus einem kovalentem Bindungstyp (z. B. SiO_2) sind solche starken Glasbildner. Schwache Glasbildner beruhen z. B. auf ionischen oder van-der-Waals Bindungen. Sie zeichnen sich durch einen großen Abfall des Konfigurationsanteils der spezifischen Wärme aus.

Mit sinkender Temperatur nimmt die molekulare Beweglichkeit in der unterkühlten Schmelze stark ab, während ihre Kooperativität zunimmt. Einen ähnlichen Einfluß hat auch steigender Druck oder der Entzug von Lösungsmittel (vgl. Glasbildung über den Sol-Gel-Prozeß⁶). Kooperative Bewegungen sind dadurch ausgezeichnet, daß sich die

⁴Die Differenz zwischen den spezifischen Wärmen bei konstantem Druck c_p und konstantem Volumen c_v $c_p - c_v = T\alpha^2/\rho\chi_T$ ist bei Festkörpern im Tieftemperaturbereich gewöhnlich vernachlässigbar (mit ρ als der Dichte des Festkörpers). Die Größe $\alpha = -1/v (\partial v/\partial T)_p$ bezeichnet die thermische Ausdehnung und $\chi_T = -1/v (\partial v/\partial p)_T$ die isotherme Kompressibilität.

⁵Sodakalkglas ($20 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 10 \text{ CaO} \cdot 70 \text{ SiO}_2$)

⁶Bei der Herstellung von Gläsern (z. B. SiO_2) über den Sol-Gel-Prozeß geht man von Alkoxiden (z. B. $\text{Si}(\text{OR})_4$) in Lösungen aus. Durch Entzug von Lösungsmittel bildet sich nach Hydro-

Energien recht unterschiedlicher Konfigurationen nur sehr wenig unterscheiden.

Die Viskosität η ist ein makroskopischer Indikator der molekularen Beweglichkeit in unterkühlten Schmelzen. Ihr charakteristisch starkes Ansteigen mit fallender Temperatur wird für die meisten glasbildenden Substanzen in guter Näherung durch die *Vogel-Fulcher-Tamann-Gleichung* (kurz VFT-Gleichung) [Vog21, Ful25]

$$\eta = E_A e^{E_B/(T-T_\infty)} \quad (2.2)$$

beschrieben, wobei die positiven Konstanten E_A , E_B und T_∞ von der Natur der Substanz abhängen. Für starke Glasbildner, wie SiO_2 , ist die Vogelsche Grenztemperatur sehr klein: $T_\infty \approx 0$. Ihre molekulare Beweglichkeit wird durch einfache Aktivierungsprozesse direkt kontrolliert

$$\eta = E_A e^{E_B/T} . \quad (2.3)$$

Der Wert der Aktivierungsenergie von $k_B E_B = 4 \text{ eV}$ im System SiO_2 stimmt gut mit der SiO-Bindungsenergie überein.

Obleich die Stufen der spezifischen Wärme für verschiedene Substanzen bei unterschiedlichen Temperaturen liegen (siehe Bild 2.1), ist die Viskosität in diesem Temperaturbereich immer von der Größenordnung $\eta \approx 10^{13}$ Poise.

Molekularen Umlagerungen in der unterkühlten Schmelze werden durch thermische Spannungen der Größenordnung $\sigma = k_B T/V_m$, worin $V_m \approx 5 \cdot 10^{-28} \text{ m}^3$ das Volumen eines molekularen Bausteins (z. B. SiO_4 -Tetraeder) bezeichnet, hervorgerufen. Die mikroskopische Relaxationszeit τ_m der Umlagerungen kann zu

$$\tau_m = \frac{\eta V_m}{k_B T} \quad (2.4)$$

abgeschätzt werden. Diese Relaxationszeit ist mit der charakteristischen Zeit des Experiments t_B zu vergleichen, in der die spezifische Wärme, thermische Ausdehnung oder Kompressibilität der unterkühlten Schmelze gemessen wird. Bei einer Abkühlrate von $\dot{T} = 1 \text{ K min}^{-1}$ beträgt in einem Temperaturbereich $\delta T \approx 500 \text{ K}$ die experimentelle Beobachtungszeit $t_B = \delta T/\dot{T} = 3 \cdot 10^4 \text{ s}$.

Die Temperatur, bei der die Beobachtungszeit t_B mit der mikroskopischen Relaxationszeit τ_m übereinstimmt, kann als *Transformations-* oder *Glastemperatur* T_g bezeichnet werden. In diesem Fall gilt

$$\tau_m(T_g) = t_B . \quad (2.5)$$

Für die Viskosität bei der Glastemperatur ergibt sich dann

$$\eta(T_g = 1500 \text{ K}) = (k_B T_g/V_m) \cdot t_B \approx 10^{13} \text{ Poise} . \quad (2.6)$$

Nach dieser Vorstellung sollte die Glastemperatur T_g von der Abkühlgeschwindigkeit abhängen. Dies wird experimentell auch tatsächlich beobachtet. Allerdings ist wegen der

lyse ($\text{Si(OH)}_4 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Si(OH)}_4 + 4\text{ROH}$) und Polykondensation ($\equiv\text{Si-OH} + \text{OH-Si} \rightarrow \equiv\text{Si-O-Si} + \text{H}_2\text{O}$) aus einer kolloidalen Lösung ein Gel und schließlich ein Glas.

exponentiellen Abhängigkeit der Viskosität (siehe VFT-Gleichung (2.2)) diese Abhängigkeit relativ gering. Sie ist jedoch Ausdruck der Tatsache, daß sich der unterhalb der Glastemperatur T_g als *Glas* bezeichnete Zustand nicht mehr in einem durch Temperatur und Druck eindeutig bestimmten Gleichgewichtszustand befindet. Der Glaszustand ist in zweifacher Hinsicht instabil; instabil gegenüber dem Gleichgewichtszustand der unterkühlten Flüssigkeit (Schmelze), und dieser ist metastabil gegenüber dem kristallinen Zustand.

Das Verhältnis von Relaxationszeit zu Beobachtungszeit wird in der Rheologie als *Debora-Zahl*⁷ eingeführt:

$$D_N = \frac{\tau_m}{t_B} . \quad (2.7)$$

D_N kann jedoch so groß werden, daß der Glaszustand praktisch beständig bleibt. Die Einführung der Debora-Zahl bietet die Möglichkeit, Gase, Fluide, Festkörper und den Glaszustand in einem Konzept zu betrachten (siehe Bild 2.2). Im Rahmen diese Kon-

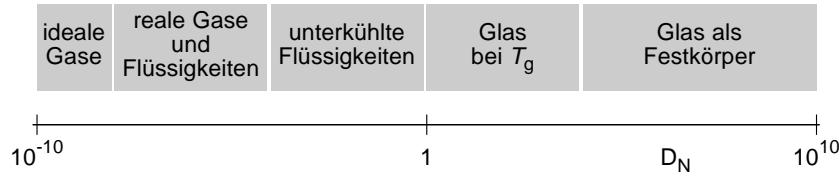


Bild 2.2: Einordnung von Gasen, Fluiden und Gläsern hinsichtlich der Debora-Zahl.

zepts erscheint es durch Erhöhung der Abkühlgeschwindigkeit \dot{T} prinzipiell möglich, jede Substanz in den Glaszustand zu überführen.

Aus der Differenz der spezifischen Wärmen von unterkühlter Schmelze und Kristall, $\Delta c_p = c_p^{\text{gl}} - c_p^{\text{cr}}$, lassen sich die Entropieunterschiede zwischen beiden Zuständen bestimmen. Zunächst ergibt sich die Entropiedifferenz am Schmelzpunkt

$$\Delta s(T_S) = \frac{\Delta h(T_S)}{T_S} , \quad (2.8)$$

aus der Messung der Schmelzwärme $\Delta h(T_S)$. Bei der Schmelztemperatur $T_S = 1986$ K beträgt die Schmelzwärme von α -Quarz $\Delta h(T_S) = 233$ J/g. Aus dem Temperaturverlauf der spezifischen Wärmen $c_p(T)$ durch den Transformationsbereich bis zu tiefsten Temperaturen ergibt sich der Entropieunterschied

$$\Delta s(T) = \frac{\Delta h(T_S)}{T_S} - \int_T^{T_S} \Delta c_p(T') d \ln T' . \quad (2.9)$$

Das Ergebnis zeigt die ausgezogene Kurve in Bild 2.3⁸. Der Entropieunterschied zwi-

⁷„Die Berge fließen vor GOTT, [...]“, Debora in RICHTER 5, Vers 5, DIE BIBEL.

⁸Der durch die $\alpha \rightleftharpoons \beta$ - Quarzumwandlung bei 848 K bedingte Verlauf der spezifischen Wärme ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

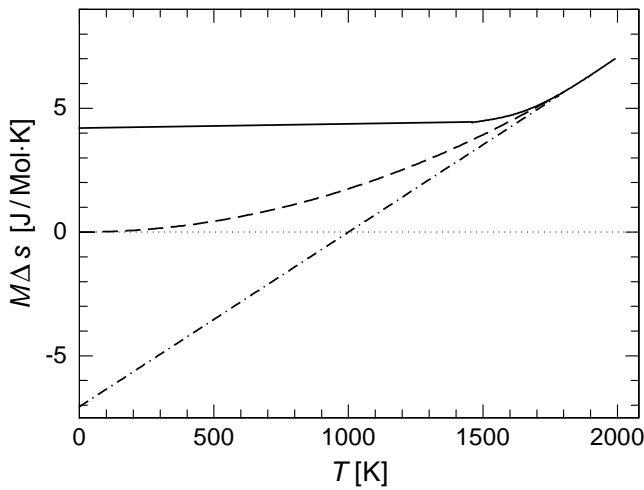


Bild 2.3: Die durchgezogene Kurve zeigt die Entropiedifferenz von glasartigem SiO_2 und Quarz. Die strichpunktierte Gerade ist eine lineare Extrapolation (Kauzmann-Paradox), die gestrichelte Kurve gibt die Extrapolation auf Null wider.

schen glasartigem und kristallinem Zustand bleibt unterhalb des Transformationsbereiches im wesentlichen konstant. Er entspricht der Entropie der konfigurativen Unordnung des Glases, die im Transformationsbereich eingefroren wird. Für das SiO_2 -Glas liegt der Wert für $M\Delta s(0)$ bei $4,3 \text{ J/Mol}\cdot\text{K}$. Dieser große Entropiebeitrag deutet auf die Vielfältigkeit der eingefrorenen Molekülbewegung hin. A. Einstein zog als erster die Möglichkeit einer Nullpunksentropie $\Delta s(0) > 0$ in Betracht: „However, to little is known at present about the structure of glasses in order to determine the possible value of their zero-point entropy“ [Ein14].

Eine einfache Abschätzung der Nullpunksentropie, die zumindest für anorganische, strukturelle Gläser gültig ist, gelingt über das Konzept eines freien Volumens in Gläsern. Die grundlegende Vorstellung besteht darin, daß die Beweglichkeit (der Bewegungsspielraum) um so größer ist, je geringer die Massendichte ist. Betrachtet wird ein Festkörper mit N Gitterplätzen (Kristall) und zusätzlichen Plätzen N_z . Die Zahl W der möglichen Realisierungen der atomaren Anordnung für einen gegebenen makroskopischen Zustand ergibt sich dann aus den Permutationen

$$W = \frac{(N + N_z)!}{N!N_z!}, \quad (2.10)$$

wobei die Vertauschung gleichartiger Atome nicht als neue Realisierung zählt. Man bezeichnet eine solche Realisierung als *Konfiguration*. Wenn also V sowohl das Volumen eines molekularen Bausteins, als auch das für einen zusätzlichen Platz des freien Volumens im Glas bezeichnet, gilt für das Verhältnis der Dichten von Glas und Kristall

$$\frac{N \cdot V}{(N + N_z)V} = \frac{V_{\text{cr}}}{V_{\text{gl}}} = \frac{\rho_{\text{gl}}}{\rho_{\text{cr}}}. \quad (2.11)$$

Einsetzen der Beziehungen (2.10) und (2.11) in die Boltzmann-Beziehung $\Delta s = k_B \ln W$ führt unter Verwendung der Stirling-Formel für $(N, N_z \gg 1)$ auf die Nullpunksentropie

$$\Delta s(0) = R \left(\ln \frac{\rho_{\text{cr}}}{\rho_{\text{gl}}} + \left(\frac{\rho_{\text{cr}}}{\rho_{\text{gl}}} - 1 \right) \ln \left(\frac{\rho_{\text{cr}}}{\rho_{\text{cr}} - \rho_{\text{gl}}} \right) \right). \quad (2.12)$$

Mit den jeweiligen Dichten $\rho_{\text{cr}} = 2,66 \text{ g/cm}^3$ für Quarz und $\rho_{\text{cr}} = 2,2 \text{ g/cm}^3$ für Kieselglas erhält man in guter Übereinstimmung mit dem Experiment eine Nullpunksentropie von $\Delta s(0) = 4,6 \text{ J/Mol}\cdot\text{K}$.

Eine lineare Extrapolation des Verlaufs der spezifischen Wärmen $\Delta c_p(T)$ zu tiefen Temperaturen entsprechend der strichpunktierten Kurve in Bild 2.3 führt auf eine negative Nullpunksentropie und wird als *Kauzmann-Paradox* bezeichnet [Kau48]. Die Verlängerung der metastabilen Gleichgewichtskurve unterhalb der Transformations-temperatur ist jedoch mit entsprechendem Ansteigen der Relaxationszeiten verbunden ($D_N > 1$). Solche langsamen Veränderungen tragen dann nicht zur spezifischen Wärme bei, wenn die Messungen, wie üblich, innerhalb relativ kurzer Zeiten ausgeführt werden. A. G. Oblat und R. F. Newton bestätigten diese Vorstellung vom Glaszustand durch Messungen am Glycerin [Obl35]. Oberhalb des Transformationsbereiches erwies sich der Wärmehalt als unabhängig von der Ruhezeit. Einige Grade unterhalb davon war eine Zeit von mehreren Tagen nötig, damit der dem Gleichgewicht entsprechende Wärmehalt des Glases erreicht wurde. Wird nun die Entropiedifferenz aus den gemessenen Gleichgewichtswerten der spezifischen Wärmen $\Delta c_p(T)$ bestimmt, ergeben sich für die Entropiedifferenz $\Delta s(T)$ Werte, wie sie durch das gestrichelte Kurvestück in Bild 2.3 angedeutet werden. Obwohl diese Kurve nur bis wenige Grade unterhalb der Transformationstemperatur experimentell bestimmt werden kann, besteht doch wenig Zweifel, daß sie am absoluten Nullpunkt gemäß dem dritten Hauptsatz der Thermodynamik gegen Null strebt.

Die spezifischen Wärmen der Gläser, die man mit den üblichen Methoden bei Temperaturen unterhalb des Transformationsbereiches gemessen hat, lassen sich nur auf die Kategorie der Schwingungen zurückführen. Diese Kategorie bleibt im thermodynamischen Gleichgewicht und ihre Entropie entspricht am absoluten Nullpunkt der des kristallinen Festkörpers. Der Konfigurationsanteil der Entropie, der durch die Kategorie der räumlichen Anordnung der Atome bestimmt ist, wird unterhalb des Transformationsbereiches eingefroren.

R. Wietzel, der die spezifischen Wärmen von Kieselglas und Quarz bis zu tiefsten Temperaturen von 20 K bestimmt hat [Wie21], vermutete nun, daß durch eine Tieftemperaturanomalie des Glases, mit einer gegenüber dem Quarz unterhalb einer Temperatur von 20 K erhöhten spezifischen Wärme, der dritte Hauptsatz, $\Delta s(T \rightarrow 0 \text{ K}) = 0$, erfüllt bleibt. Diese Vermutung konnte jedoch schon durch die kurze Zeit später durchgeführten Messungen von F. Simon und F. Lange bis zu Temperaturen von 10 K widerlegt werden [Sim26].

Die erst viele Jahre später durchgeführten systematischen Untersuchungen der Tieftemperatureigenschaften von Gläsern durch R. C. Zeller und R. O. Pohl [Zel71] zeigten tatsächlich, daß sich die thermischen Eigenschaften der Gläser unterhalb einer Tempe-

ratur von 1 K von denen idealer Kristalle prinzipiell unterscheiden⁹. In diesen als *Anomalien* bezeichneten Glaseigenschaften manifestiert sich ihr nicht-ergodischer Zustand auf besonders augenfällige Weise.

Die Zahl W der möglichen Realisierung einer atomaren Anordnung in Gleichung (2.10) kann als mittlere Zahl der Freiheitsgrade pro molekularer Einheit beim Aufbau der Glasstruktur interpretiert werden. Für Kieselglas beträgt sie

$$W = e^{(\Delta s(0)/R)} \approx 1,6 . \quad (2.13)$$

Jeder Konfiguration W^N entspricht ein Minimum der potentiellen Energie des Glaskörpers. Die Konfigurationen lassen sich als Punkte in einem Konfigurationsraum darstellen, der von den Ortsvektoren aller Atome aufgespannt wird. In Bild 2.4 ist die potentielle Energie im Konfigurationsraum als Funktion einer einzigen Variablen q dargestellt. Die

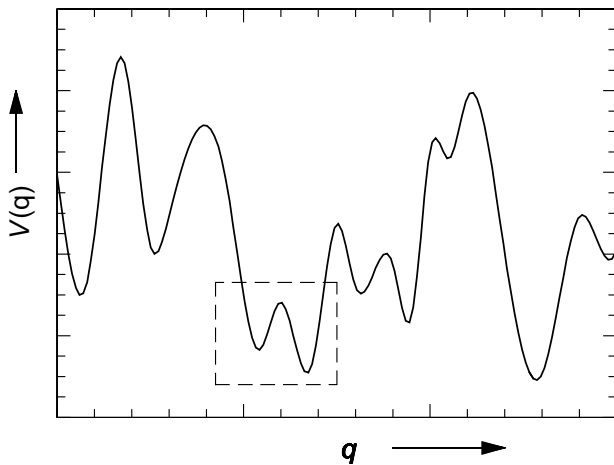


Bild 2.4: Skizze der potentiellen Energie im Konfigurationsraum als Funktion einer Variablen q .

Kurve in Bild 2.4 ist als Potentialverlauf bei einer Abfolge von lokal beschränkten Umlagerungen zu verstehen. Hierbei stellt q die jeweils zugehörige verallgemeinerte Koordinate dar. Zu bemerken ist, daß in dieser eindimensionalen Darstellung keine Sattelpunkte gezeigt werden können und nicht alle Übergänge zwischen benachbarten Konfigurationen lokal begrenzte Umlagerungen darstellen müssen. Dennoch erweist sich das Zufallspotential in Bild 2.4 als nützliche heuristische Grundlage für ein Modell zur Erklärung der Tieftemperaturanomalien der Gläser.

⁹Die gefundene Erhöhung der spezifischen Wärme ist jedoch nicht ausreichend, um den dritten Hauptsatz zu erfüllen.

2.2 Thermische Tieftemperaturanomalien der Gläser

2.2.1 Die spezifische Wärme

Die spezifische Wärme eines Kristalls wird bei Temperaturen weit unterhalb der *Debye-Temperatur* Θ durch das bekannte Debyesche T^3 -Gesetz beschrieben

$$c_p \simeq c_v = a_D T^3, \quad (2.14a)$$

mit

$$a_D = \frac{16\pi^5 k_B^4}{5\rho\hbar^3 c_D^3} = \frac{12\pi^4 k_B N}{5\rho V \Theta^3} \quad \text{und} \quad \Theta = \frac{\hbar c_D}{k_B} \left(\frac{6\pi^2 N}{V} \right)^{1/3}. \quad (2.14b)$$

Die in Gleichungen (2.14b) eingegangenen Größen sind: N die Zahl der Atome im Volumen V , k_B die Boltzmann-Konstante, \hbar das Plancksche Wirkungsquantum, ρ die Masendichte und c_D die Debyesche Schallgeschwindigkeit¹⁰.

Träger der spezifischen Wärme eines dielektrischen Kristalls sind die quantisierten Schwingungsanregungen (Phononen) des Gitters. Auch für amorphe Dielektrika wie Gläser wurde zunächst angenommen, daß sie durch das Debyesche Modell beschrieben werden können. Ein Vergleich soll diese Annahme stützen: Für die Transparenz von Licht mit einer Wellenlänge von $\bar{\lambda} = 500$ nm findet sich zwischen Kieselglas und Quarzkristall kein Unterschied. Für eine Temperatur von etwa 1,4 K beträgt die mittlere Wellenlänge der Phononen $\lambda_{\text{Ph}} \approx 500$ nm. Folglich sollte Kieselglas auch für diese langwelligen Phononen ein homogenes Medium darstellen. Diese Erwartung fand jedoch im Experiment keine Bestätigung.

In systematischen Untersuchungen fanden R. C. Zeller and R. O. Pohl 1971 [Zel71], daß prinzipielle Unterschiede in den thermischen Eigenschaften zwischen Kieselglas und Quarzkristall bestehen. Im Gegensatz zum Kristall, dessen spezifische Wärme unterhalb von 2 K gut durch Gleichung (2.14a) beschrieben wird, findet man bei Kieselglas zu tiefen Temperaturen hin eine immer stärkere Abweichung (siehe Bild 2.5). Bei einer Temperatur von 0,1 K beträgt diese Abweichung schon mehr als zwei Größenordnungen. Im Temperaturbereich unterhalb von 1 K läßt sich die spezifische Wärme des Kieselglases durch den Ausdruck

$$c_p \approx \underbrace{(a_D + a_{l_0})}_a T^3 + bT \quad (2.15)$$

approximieren. Die Größe a_{l_0} kennzeichnet den Vorfaktor eines zusätzlichen T^3 -Beitrages zur spezifischen Wärme, dessen Existenz (wahrscheinlich) auf lokalisierte Schwingungen in Gläsern zurückzuführen ist [Buc84, Esq98].

¹⁰Die mittlere (Debyesche) Schallgeschwindigkeit ist definiert gemäß $3/c_D^3 = 1/c_l^3 + 2/c_t^3$, wobei c_l und c_t die longitudinale und transversale Schallgeschwindigkeit bezeichnen.

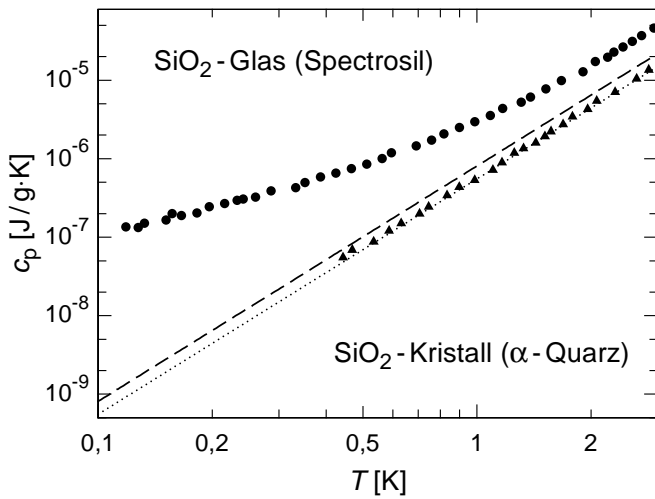


Bild 2.5: Spezifische Wärme von kristallinem und amorphem SiO_2 als Funktion der Temperatur. Die punktierte Gerade zeigt die nach Gleichung (2.14a) berechnete spezifische Wärme des Quarzkristalls (cr) mit $c_D = 4400 \text{ m/s}$, $\rho_{\text{cr}} = 2,6 \text{ g/cm}^3$ und $\Theta_{\text{cr}} = 560 \text{ K}$, die gestrichelte Gerade die des Kieselglas (gl) $c_D = 4100 \text{ m/s}$, $\rho_{\text{gl}} = 2,2 \text{ g/cm}^3$ und $\Theta_{\text{gl}} = 494 \text{ K}$ (nach [Zel71]).

Ein weiterer bemerkenswerter Aspekt ist, daß der beschriebene Unterschied zur Debye'schen Theorie auch bei den meisten anderen nichtkristallinen Festkörpern nachgewiesen werden konnte (siehe u. a. [Ste73, Ste76, Gra77, Sch81a]). Dies sieht man in Bild 2.6, in dem die spezifische Wärme c_p/T verschiedener Gläser als Funktion von T^2 dargestellt ist. Der Ordinatenabschnitt gibt den Koeffizienten b des linearen Terms der spezifischen Wärme an, der für alle Gläser in der selben Größenordnung liegt.

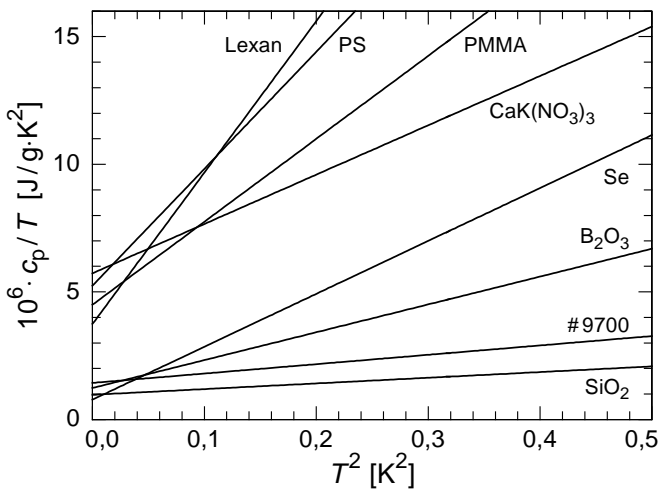


Bild 2.6: Spezifische Wärme verschiedener Gläser c_p/T als Funktion von T^2 . PS steht für Polystyrol, PMMA für Plexiglas und Lexan für Polycarbonat [Ste73]. Bei # 9700 handelt es sich um ein Borosilikatglas der Firma Corning, gemessen in einem Magnetfeld von 3,3 T [Ste76].

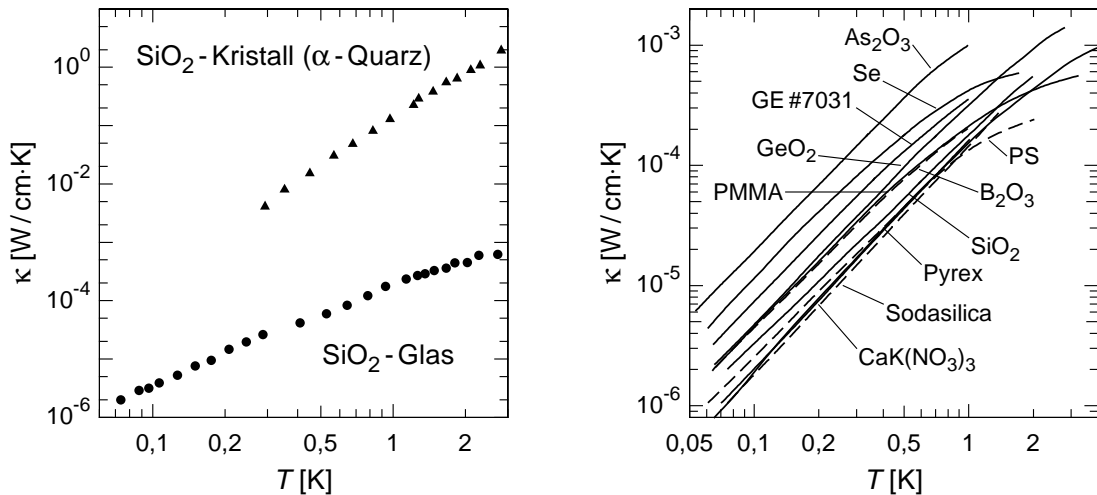
2.2.2 Die Wärmeleitfähigkeit

Zur Beschreibung der Wärmeleitfähigkeit eines dielektrischen Kristalls wird für den Wärmeleitkoeffizienten κ meist die aus der kinetischen Gastheorie abgeleitete Beziehung

$$\kappa = \frac{1}{3} \rho c_v^{\text{Ph}} c_D l \quad (2.16)$$

benutzt. Die Größe c_v^{Ph} kennzeichnet hierbei die spezifische Wärme der Gitterschwingungen, die sich als ideales Gas von Quasiteilchen, den Phononen, beschreiben lassen. Die Größe ρ ist die Massendichte des Mediums und c_D die mittlere Geschwindigkeit der die Wärme transportierenden Phononen und l ihre mittlere freie Weglänge.

In den Bildern 2.7(a) und 2.7(b) sind Messungen der Wärmeleitfähigkeit an Gläsern dargestellt. Wie der Vergleich zwischen Kieselglas und Quarzkristall in Bild 2.7(a)



(a) Wärmeleitfähigkeit κ von Quarzkristall und Kieselglas als Funktion der Temperatur [Zel71]. Der Vergleich macht den Unterschied in der Wärmeleitung zwischen kristalliner und glasiger Modifikation des SiO₂ deutlich.

(b) Wärmeleitfähigkeit κ verschiedener Gläser als Funktion der Temperatur. PS steht wiederum für Polystyrol und PMMA für Plexiglas [Ste73]. Pyrex ist ein Borosilikatglas der Firma Corning [Zai75]. Die Zusammenstellung der Daten für unterschiedlichste nichtkristalline Festkörper ist eine eindrucksvolle Demonstration ihres universellen Tieftemperaturverhaltens.

Bild 2.7: Wärmeleitfähigkeit verschiedener Gläser als Funktion der Temperatur

deutlich macht, sind Temperaturverlauf und Absolutwert der Wärmeleitung der beiden Modifikationen des SiO₂ völlig unterschiedlich. Die gefundenen experimentellen Aussagen lassen sich in dem dargestellten Temperaturfenster $0,1 \text{ K} < T < 2 \text{ K}$ zu zwei Punkten zusammenfassen:

- Der Absolutwert des Wärmeleitkoeffizienten von Kieselglas κ_{gl} ist im dargestellten Temperaturbereich um Größenordnungen kleiner als der des Quarzkristalls κ_{cr} .
- Für den Temperaturverlauf des Wärmeleitkoeffizienten findet man in Kieselglas:

$\kappa_{\text{gl}} \propto T^2$, während für Kristalle die Proportionalität $\kappa_{\text{cr}} \propto T^3$ gilt.

M. P. Zaitlin und A. C. Anderson bestimmten 1975 die Wärmeleitfähigkeit von Borosilikatgläsern und Polycarbonatgläsern mit zylindrischen mikroskopischen Einschlüssen und definiertem Abstand l_h . Das Ergebnis ihrer Studien war der Nachweis, daß auch in Gläsern der Wärmetransport mittels Phononen erfolgt. Somit wurde auch für die Wärmeleitung in Gläsern die Gültigkeit von Gleichung (2.16) mit $l = l_h$ nachgewiesen. Demzufolge ist die gemessene quadratische Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit in Gläsern nur durch eine Temperaturabhängigkeit der mittleren freien Weglänge der Phononen $l \propto T^{-1}$ zu erklären.

2.3 Das Standard-Tunnelmodell

2.3.1 Zweiniveausysteme

Ein Modell zur Erklärung der Tieftemperaturanomalien von Gläsern ist durch das in Bild 2.4 dargestellte Zufallspotential inspiriert. Berücksichtigt man, daß bei den vorliegenden tiefen Temperaturen ein Übergang über die Potentialbarriere durch thermische Aktivierung äußerst unwahrscheinlich ist, bleibt nur der quantenmechanische Tunneleffekt¹¹ als einzige Möglichkeit für Umlagerungen zwischen den Potentialminima (siehe dazu klassische Lehrbücher der Quantenmechanik wie z. B. [CT77, Nol92]). Damit ist man beim sog. *Standard-Tunnelmodell*, das 1972, unabhängig voneinander, Anderson, Halperin, Varma [And72] und Phillips [Phi72] zur phänomenologischen Beschreibung der Tieftemperaturanomalien von Gläsern entwickelt haben.

Da die Rate, mit der eine Potentialbarriere durchtunnelt wird, exponentiell von der Breite und Höhe abhängt, ist es plausibel, daß nur die besonders schmalen und niedrigen Barrieren dabei eine Rolle spielen. Für eine solche Barriere ergibt sich dann das Bild eines Doppelmuldenpotentials, wie es in Bild 2.8 dargestellt ist. Hierbei kennzeichnet V_B die Potentialbarriere, $2l$ den Abstand der Potentialminima im Konfigurationsraum und Δ die Asymmetrie des Doppelmuldenpotentials.

In Unkenntnis der realen Potentialform läßt sich das Tunnelsystem formal als Teilchen mit der effektiven Masse m in dem gezeigten Doppelmuldenpotential $V(x)$, gebildet aus zwei harmonischen Teilpotentialen $V_1(x)$ und $V_2(x)$, beschreiben

$$V(x) = \begin{cases} V_1(x) = \gamma(x+l)^2 + \Delta & \forall x \leq -\frac{\Delta}{4\gamma l} \\ V_2(x) = \gamma(x-l)^2 & \forall x \geq -\frac{\Delta}{4\gamma l} \end{cases} . \quad (2.17)$$

¹¹Der Tunneleffekt besagt, daß ein Teilchen der Masse m und Energie E eine Potentialbarriere der Höhe V_B mit endlicher Wahrscheinlichkeit durchqueren kann, auch wenn die ursprüngliche Energie des Teilchens geringer als die Potentialbarriere ist, d. h. $E < V_B$, was der klassischen Vorstellung widerspricht.

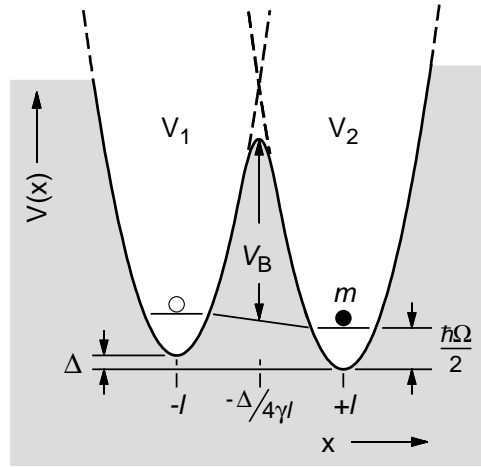


Bild 2.8: Schematische Darstellung eines Doppelmuldenpotentials $V(x)$, zusammengesetzt aus zwei harmonischen Teilpotentialen $V_1(x)$ und $V_2(x)$ mit der jeweiligen Grundzustandsenergie der isolierten Teilpotentiale $1/2\hbar\Omega$. Weiterhin sind die relevanten Parameter des Potentials Asymmetrieenergie Δ , Potentialbarriere V_B , die Masse des tunnelnden Teilchens m und der Abstand der Potentialmulden im Konfigurationsraum $2l$ eingezeichnet.

Der Lösungsweg zur Bestimmung der Energieniveaus ist aus der Quantenmechanik wohlbekannt. Ausgangspunkt ist die zeitunabhängige Schrödingergleichung

$$H\varphi(x) = E\varphi(x), \quad H = -\frac{\hbar}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x), \quad (2.18)$$

deren Lösung sich für das asymmetrische Doppelmuldenpotential (2.17) näherungsweise bestimmen läßt.

Dazu betrachtet man zunächst den Fall, daß die beiden Teilpotentiale $V_1(x)$ und $V_2(x)$ unendlich weit voneinander entfernt sind, d. h. für $l \rightarrow \infty$. Die Energieeigenwerte der beiden harmonischen Oszillatoren sind dann gegeben durch

$$E_1^{(n)} = \hbar\Omega (n + 1/2) + \Delta \quad \text{und} \quad E_2^{(n)} = \hbar\Omega (n + 1/2), \quad (2.19)$$

mit $\hbar\Omega = \hbar\sqrt{2\gamma/m}$. Für symmetrische Potentiale ($\Delta = 0$) sind die Energieeigenwerte des Systems dann doppelt entartet. Eine Annäherung der Teilpotentiale durch einen als adiabatisch bezeichneten Wechsel des Parameters l auf einen endlichen Wert, führt zu einer Aufspaltung der Energieniveaus. Da die Eigenfunktionen eines Doppelmuldenpotentials mit $l \rightarrow \infty$ durch die Eigenfunktionen der beiden harmonischen Oszillatoren gegeben sind, kann man davon ausgehen, daß diese auch als Basiszustände zur Beschreibung des Doppelmuldenpotentialsystems mit einem endlichen (hinreichend großem) Wert von l verwendet werden können.

Für atomare Tunnelsysteme ergibt sich jedoch aus dem Abstand $\hbar\Omega$ der Energieniveaus eines harmonischen Oszillators für die thermische Anregung in einen höheren

Energiezustand ein Wert in der Größenordnung von mehreren 10 K [Buc84]. Für die niederenergetischen Anregungen der Gläser bei Temperaturen unterhalb 1 K sind daher nur die Grundzustandsniveaus der harmonischen Potentiale mit ihren Grundzustandseigenfunktionen

$$\varphi_1 = \left(\frac{\lambda}{\pi l^2} \right)^{1/4} e^{-\frac{\lambda}{2} \left(\frac{x}{l} + 1 \right)^2} \quad \text{und} \quad \varphi_2 = \left(\frac{\lambda}{\pi l^2} \right)^{1/4} e^{-\frac{\lambda}{2} \left(\frac{x}{l} - 1 \right)^2} \quad (2.20)$$

von Bedeutung. Voraussetzung für die Vernachlässigung der Eigenfunktionen der höheren Energiezustände bei der Berechnung der Energieaufspaltung des Grundzustandes ist die Gültigkeit der Beziehung

$$\lambda := \frac{2\gamma l^2}{\hbar\Omega} \gtrsim 4 \quad \text{und} \quad \frac{1}{2}\hbar\Omega > \Delta_0 . \quad (2.21)$$

Der Parameter λ , der die Größe des Überlapps (Ausdehnung) der Eigenfunktionen $\varphi_1(x)$ und $\varphi_2(x)$ kennzeichnet, entspricht für $\gamma l^2 \gg \Delta$ dem Verhältnis von Barrierenhöhe V_B zur Energie des Grundzustandes $1/2\hbar\Omega$.

Wird die Linearkombination $\varphi = \sum_{i=1}^2 c_i \varphi_i$ in die Eigenwertgleichung (2.18) eingesetzt, so erhält man folgendes Eigenwertproblem

$$\sum_{i=1}^2 c_i (H_{ji} - E D_{ji}) = 0 . \quad (2.22)$$

H_{ji} sind hierbei die Matrixelemente des Hamilton-Operators und D_{ji} steht für das Überlappungsintegral:

$$H_{ji} = \langle \varphi_j | H | \varphi_i \rangle \quad \text{und} \quad D_{ji} = \langle \varphi_j | \varphi_i \rangle . \quad (2.23)$$

Mit dem Hamilton-Operator (2.18) erhält man nach Ausführen der Integration unter Beachtung von (2.21) näherungsweise

$$\begin{aligned} H_{11} &= \frac{\hbar\Omega}{2} + \Delta , & H_{22} &= \frac{\hbar\Omega}{2} , \\ H_{12} = H_{21} &= \frac{\hbar\Omega}{2} e^{-\lambda} \left(1 - 2\sqrt{\frac{\lambda}{\pi}} \right) + \frac{\Delta}{2} e^{-\lambda} . \end{aligned} \quad (2.24)$$

Für das Überlappungsintegral folgt

$$D_{11} = D_{22} = 1 \quad \text{und} \quad D_{12} = D_{21} = e^{-\lambda} . \quad (2.25)$$

Hauptachsentransformation führt auf die Energieeigenwerte der Hamiltonmatrix

$$E_{\pm} = \frac{\hbar\Omega}{2} + \frac{\Delta}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{\Delta^2 + (\Delta_0(\lambda))^2} \quad (2.26)$$

und damit auf die Energieaufspaltung des Grundzustandes

$$E := E_+ - E_- = \sqrt{\Delta^2 + (\Delta_0(\lambda))^2} , \quad (2.27)$$

mit

$$\Delta_0(\lambda) = -2\hbar\Omega\sqrt{\frac{\lambda}{\pi}}e^{-\lambda} . \quad (2.28)$$

$\Delta_0(\lambda)$ wird als *Tunnelaufspaltung* bezeichnet und entspricht der Energieaufspaltung für symmetrische Potentiale ($\Delta = 0$).

Die gesuchten Eigenfunktionen, die näherungsweise die beiden unteren Energiezustände des Doppelmuldenpotentials (2.26) beschreiben, sind schließlich

$$\varphi_+ = \varphi_1 \cos(\delta/2) + \varphi_2 \sin(\delta/2) , \quad (2.29a)$$

$$\varphi_- = -\varphi_1 \sin(\delta/2) + \varphi_2 \cos(\delta/2) , \quad (2.29b)$$

mit

$$\tan \delta = \frac{\Delta_0}{\Delta} = -\frac{2\hbar\Omega}{\Delta}\sqrt{\frac{\lambda}{\pi}}e^{-\lambda} . \quad (2.30)$$

Als wesentliches Ergebnis der Lösung des Eigenwertproblems für ein Doppelmuldenpotential kann festgestellt werden, daß die Aufspaltung des Grundzustandes E , die durch die Asymmetrie Δ und den Parameter λ bestimmt ist, kleinen thermischen Energien E/k_B entspricht. Sie kann somit eine formale Erklärung der niederenergetischen Anregungszustände in Gläsern geben.

Wird die Energie auf den Wert $1/2(\hbar\Omega + \Delta)$ bezogen, ergibt sich für die Hamiltonmatrix entsprechend (2.24)

$$H = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \Delta & \Delta_0 \\ \Delta_0 & -\Delta \end{pmatrix} . \quad (2.31)$$

Mit den Pauli-Spinmatrizen

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} , \quad (2.32)$$

folgt für die Hamiltonmatrix eines isolierten Tunnelsystems

$$H = \frac{1}{2} (\Delta\sigma_z + \Delta_0\sigma_x) . \quad (2.33)$$

Die Hamiltonmatrix (2.33) gilt allgemein für Zweiniveausysteme (two-level-systems, TLS). Neben den atomaren Tunnelsystemen gibt es andere Beispiele von physikalischen Systemen, die näherungsweise als Zweiniveausysteme angesehen und durch Gleichung (2.33) beschrieben werden können [Fey57]. Logisch exklusive Zustände $|1\rangle$ und $|2\rangle$ entsprechen im Hilbertraum orthogonale Zustandsvektoren, die eine Basis bilden. Diese Zustände

können Konfigurationszustände (NH_3 , C_6H_6), Spineinstellungen (Spin- $1/2$ -Teilchen im Magnetfeld) oder Teilchenarten (Neutrino- oder Kaonenooszillation) sein.

Befindet sich ein symmetrisches TLS ($\Delta = 0$) anfänglich in einem Zustand $|1\rangle$ (bei $x = -l$), so kann es durch die Eigenfunktion $\varphi_+ + \varphi_-$ beschrieben werden. Die zeitliche Entwicklung der Zustände des Systems ergibt sich dann aus der Schrödingergleichung

$$\hbar i \frac{\partial \psi}{\partial t} = H \psi . \quad (2.34)$$

Da das Potential (2.17) nicht zeitabhängig ist, folgt aus (2.34)

$$\begin{aligned} \psi(x, t) &= \varphi_- e^{-\frac{i}{\hbar} E_- t} + \varphi_+ e^{-\frac{i}{\hbar} E_+ t} \\ &= e^{-\frac{i(E_- + E_+)}{2\hbar} t} (\varphi_+ + \varphi_-) \cos\left(\frac{E}{2\hbar} t\right) + i(\varphi_+ - \varphi_-) \sin\left(\frac{E}{2\hbar} t\right) . \end{aligned} \quad (2.35)$$

Das symmetrische TLS tunnelt zwischen den Ortseigenzuständen $|1\rangle$ (bei $x = -l$) und $|2\rangle$ (bei $x = l$) mit der Tunnelfrequenz

$$\omega_T = \frac{(E_+ + E_-)}{\hbar} = \frac{E}{\hbar} = \frac{|\Delta_0(\lambda)|}{\hbar} . \quad (2.36)$$

Der Parameter λ wird daher auch als Tunnelparameter bezeichnet.

Für stark asymmetrische TLS mit $\Delta > |\Delta_0(\lambda)|$ beschreiben die Eigenfunktionen φ_- und φ_+ identifizierbare Zustände, zwischen denen (fast) keine Tunnelübergänge mehr erfolgen. Für tiefe Temperaturen $T \lesssim 1,5 \text{ K}$ gibt es einen Wechselwirkungsmechanismus zwischen diesen Tunnelsystemen und den die Wärme transportierenden Phononen.

2.3.2 Kopplung der Zweiniveausysteme an Phononen

Der für tiefe Temperaturen $T \lesssim 1,5 \text{ K}$ relevante Wechselwirkungsmechanismus zwischen den lokalisierten Tunnelsystemen und den Phononen ist die direkte Absorption und Emission von Phononen, deren Energie $\hbar\omega$ mit der Energieaufspaltung E eines TLS übereinstimmt. Obwohl die Wechselwirkung von TLS mit Phononen (oder Pho-

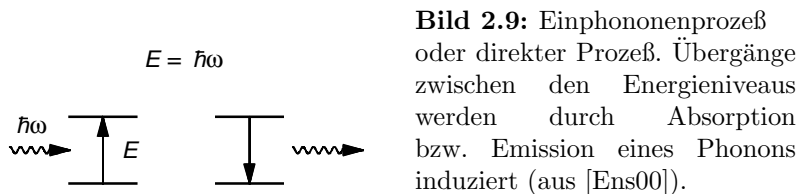


Bild 2.9: Einphononenprozeß oder direkter Prozeß. Übergänge zwischen den Energieniveaus werden durch Absorption bzw. Emission eines Phonons induziert (aus [Ens00]).

tonen) Gegenstand der Quantenelektrodynamik ist, kann die Wahrscheinlichkeit für die Übergänge im Einphononenprozeß innerhalb der Thermodynamik und Quantenmechanik beschrieben werden. Definieren $p_{+(-)}$ die Wahrscheinlichkeiten, das TLS im Zustand mit der Energie $E_{+(-)}$ zu finden, so beschreibt die Ratengleichung

$$\frac{dp_+}{dt} = \Gamma_{-+} p_+ + \Gamma_{+-} p_- = \Gamma_{+-} - (\Gamma_{-+} + \Gamma_{+-}) p_+ \quad (2.37)$$

die zeitliche Veränderung der Besetzung des angeregten Zustandes. Hierbei bezeichnen Γ_{+-} und Γ_{-+} die Übergangsraten unter Absorption und Emission von Phononen. Im thermischen Gleichgewicht gilt

$$\frac{p_+^{equ}}{p_-^{equ}} = e^{-E/k_B T} = \frac{\Gamma_{+-}}{\Gamma_{-+}} . \quad (2.38)$$

Die Relaxationsrate τ^{-1} , mit der die durch Phononen gestörten TLS in das thermische Gleichgewicht relaxieren, ist dann gegeben durch

$$\tau^{-1} = \Gamma_{-+} + \Gamma_{+-} = \Gamma_{+-} (1 + e^{E/k_B T}) . \quad (2.39)$$

Die Übergangsraten Γ_{+-} kann für kleine Störungen der Asymmetrie Δ durch ein elastisches Verzerrungsfeld störungstheoretisch berechnet werden [Jäc72]. Für die Übergangsraten der TLS durch Absorption von Phononen Γ_{+-} ergibt sich

$$\Gamma_{+-} = \left(\frac{\gamma_l^2}{c_l^5} + 2 \frac{\gamma_t^2}{c_t^5} \right) \frac{\Delta_0^2 E}{2\pi\rho\hbar^4} \frac{1}{e^{E/k_B T} - 1} , \quad (2.40)$$

worin $\gamma_{l(t)}$ und $c_{l(t)}$ das Deformationspotential und die Schallgeschwindigkeit für longitudinale (l) und transversale (t) Phononen bezeichnen. Aus Gleichung (2.39) und (2.40) erhält man die Relaxationsrate zu

$$\tau^{-1} = \left(\frac{\gamma_l^2}{c_l^5} + 2 \frac{\gamma_t^2}{c_t^5} \right) \frac{\Delta_0^2 E}{2\pi\rho\hbar^4} \coth \left(\frac{E}{2k_B T} \right) . \quad (2.41)$$

In Bild 2.10 ist der Temperaturverlauf der Relaxationsrate eines TLS für den Einphononenprozeß zu sehen. Ihm gegenübergestellt ist der Verlauf der Relaxationsrate des klassischen Prozesses. Hier sind Übergänge zwischen den Energieniveaus thermisch aktiviert. Ihr Temperaturverlauf wird in der klassischen Theorie beschrieben durch

$$\tau_{th}^{-1} = \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{2\gamma}{m}} e^{\left(-\frac{V_B + \Delta/2}{k_B T}\right)} \cosh \left(\frac{\Delta}{2k_B T} \right) . \quad (2.42)$$

Wie anhand der dargestellten Temperaturverläufe deutlich wird, spielen thermisch aktivierte Sprünge über die Potentialbarriere erst für Temperaturen oberhalb von ca. 10 K eine Rolle. Im Bereich tiefer Temperaturen dominiert phononeninduziertes Tunneln.

Bei der Beschreibung der Dämpfung eines Phonons mit der Frequenz ω durch resonante Absorption, ist die thermische Besetzung der TLS zu berücksichtigen. Die Absorptionsrate ist daher proportional zur Zahl der TLS, $1 - [\exp(E/k_B T) + 1]^{-1}$.

Die entsprechende Emissionsrate thermisch angeregter TLS ist proportional zur Besetzungszahl $[\exp(E/k_B T) + 1]^{-1}$. Im stationären Gleichgewicht, d. h. für $\tau^{-1} \gg \tau_{Ph}^{-1}$, ergibt sich die Absorptionsrate, mit der Phononen der Polarisation α ($\alpha = l, t, t$) und

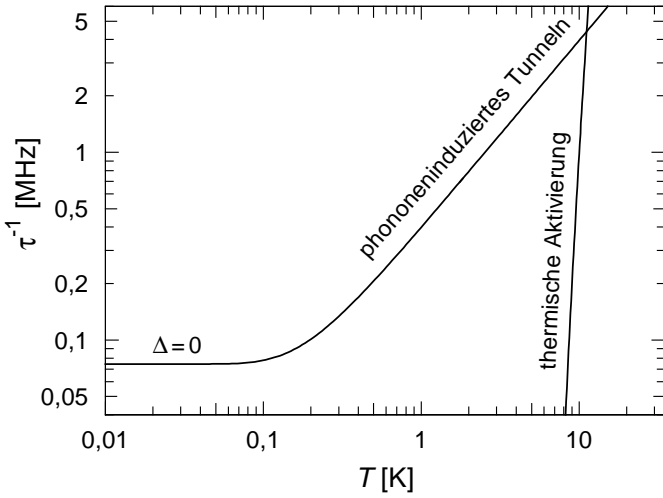


Bild 2.10: Temperaturverlauf der Relaxationsrate des Einphononenprozesses nach (2.41), dargestellt für die Asymmetrieenergie $\Delta = 0$ (symmetrisches System) und der thermischen Aktivierung (2.42). Es wurden folgende Werte benutzt: $m = 2,67 \cdot 10^{-22}$ g, $\gamma = 5,0 \text{ Nm}^{-1}$, $|\Delta_0/k_B| = 0,267$ K und $V_B/k_B = 145$ K [Str97].

der Frequenz ω von Zweiniveausystemen resonant absorbiert werden, aus der Differenz der Besetzungszahlen der beiden Energieniveaus [Phi87]

$$\tau_{\text{Ph}}^{-1} = \frac{\pi \gamma_\alpha^2 \omega}{\rho c_\alpha} \frac{\Delta_0^2}{E^2} \tanh\left(\frac{E}{2k_B T}\right). \quad (2.43)$$

Die Streurrate (2.43) bestimmt die mittlere freie Weglänge der Phononen und damit die Wärmeleitfähigkeit.

2.3.3 Zweiniveausysteme in Gläsern

Zur Beschreibung des Tieftemperaturverhaltens der Gläser mit Hilfe des Standard-Tunnelmodells müssen die Parameter, die die Tunnelzustandssysteme kennzeichnen, bekannt sein. In Unkenntnis der eigentlichen Verteilung der Parameter V_B , m , $2l$ und Δ , gehen die Autoren des Tunnelmodells von einer breiten Verteilung im amorphen Netzwerk der Gläser aus. Der Phasenraum wird im Tunnelmodell durch die beiden voneinander unabhängigen Parameter Asymmetrie Δ und Tunnelparameter λ aufgespannt. Belegt sind jedoch nur die Punkte des Phasenraums (Δ, λ) , welche einerseits maximal die Energieaufspaltung $E_{\text{max}} = (\Delta^2 + \Delta_0(\lambda))^{1/2}$ haben und andererseits über einer minimalen Tunnelaufspaltung $|\Delta_{0,\text{min}}(\lambda)|$ liegen. Innerhalb dieses Gebietes ist die Belegung der Tunnelzustandssysteme homogen:

$$P(\Delta, \lambda) d\Delta d\lambda = \bar{P} d\Delta d\lambda. \quad (2.44)$$

Die Konstante \bar{P} muß experimentell bestimmt werden.

Zur Beschreibung des Energiezustandes der TLS ist es sinnvoll, die Energieaufspaltung E selbst als Variable einzuführen. Als zweckmäßig für die weitere mathematische Behandlung des Problems hat sich die Variablentransformation

$$(\Delta, \lambda) \longrightarrow (E, r) \quad \text{mit} \quad r := \frac{(\Delta_0(\lambda))^2}{E^2} \quad (2.45)$$

erwiesen. Die Grenzen des Phasenraums (E, r) sind gegeben durch

$$\frac{\Delta_{0,\min}^2}{E^2} \leq r \leq 1 \quad \text{und} \quad |\Delta_{0,\min}| \leq E \leq E_{\max}. \quad (2.46)$$

Für die Zahl der TLS im Phasenraumelement $(E, r; E + dE, r + dr)$ ergibt sich dann unter Beachtung von Gleichung (2.44)

$$\hat{P}(E, r)dEdr = P(\Delta, \lambda)d\Delta d\lambda = \bar{P}|J|dEdr. \quad (2.47)$$

Die Jacobi-Determinante der Transformation erhält man in der Näherung $1/2\lambda \ll 1$ zu

$$|J| = \begin{vmatrix} \frac{\partial \Delta}{\partial E} & \frac{\partial \Delta}{\partial r} \\ \frac{\partial \lambda}{\partial E} & \frac{\partial \lambda}{\partial r} \end{vmatrix} = \frac{1}{2r\sqrt{1-r}}. \quad (2.48)$$

Bild 2.11 zeigt den Verlauf der Zahldichte $\hat{P}(E, r)$.

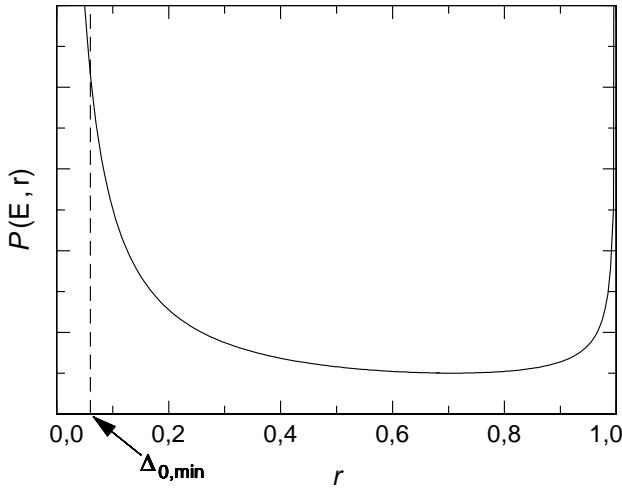


Bild 2.11: Zahldichte $\hat{P}(E, r)$ als Funktion von r .

Während die Funktion $\hat{P}(E, r)$ für $r \rightarrow 1$, d. h. für symmetrische Systeme mit $E = \Delta_0$, noch integrierbar ist, muß sie durch ein minimales Δ_0 zu kleinen r hin abgeschnitten werden. Der Wert $\Delta_{0,\min}$ stellt somit eine untere Grenze der Energieaufspaltung eines TLS dar.

Zu einer sehr anschaulichen Darstellung des Phasenraumes gelangt man durch Einführung der Relaxationszeit aus Gleichung (2.41) entsprechend $(E, r) \rightarrow (E, \tau)$. Dann gilt für die Zahl der TLS im Phasenraumelement $(E, \tau; E + dE, \tau + d\tau)$

$$\tilde{P}(E, \tau)dEd\tau = \frac{\bar{P}}{2\tau\sqrt{1 - \frac{\tau_{\min}(E)}{\tau}}}dEd\tau, \quad (2.49)$$

mit der minimalen Relaxationszeit

$$\tau_{\min}(E) = \frac{2\pi\rho\hbar^4}{\left(\frac{\gamma_1^2}{c_1^5} + 2\frac{\gamma_t^2}{c_t^5}\right)E^3} \tanh\left(\frac{E}{2k_B T}\right). \quad (2.50)$$

2.3.4 Spezifische Wärme

Die Energiedichte der Zweiniveausysteme im thermischen Gleichgewicht $e_{\text{TLS}}^{\text{equ}}$ ist mit den Gleichungen (2.47) und (2.48) durch

$$e_{\text{TLS}}^{\text{equ}} = \bar{P} \int_{|\Delta_{0,\min}|}^{E_{\max}} \frac{E dE}{e^{E/k_{\text{B}}T} + 1} \int_{(\Delta_{0,\min}/E)^2}^1 \frac{dr}{2r\sqrt{1-r}} \quad (2.51a)$$

$$e_{\text{TLS}}^{\text{equ}} = \bar{P} \int_{|\Delta_{0,\min}|}^{E_{\max}} \operatorname{arctanh} \sqrt{1 - \left(\frac{\Delta_{0,\min}}{E}\right)^2} \frac{E dE}{e^{E/k_{\text{B}}T} + 1} \quad (2.51b)$$

gegeben. Mit dem Integral $I_1(T)$,

$$I_1(T) = \int_{|\Delta_{0,\min}|/k_{\text{B}}T}^{E_{\max}/k_{\text{B}}T} \operatorname{arctanh} \sqrt{1 - \left(\frac{\Delta_{0,\min}}{x k_{\text{B}}T}\right)^2} \frac{x dx}{e^x + 1} \quad (2.52)$$

folgt dann

$$e_{\text{TLS}}^{\text{equ}} = \bar{P} k_{\text{B}}^2 T^2 I_1(T) . \quad (2.53)$$

Die spezifische Wärme für ein Glas mit der konstanten Massendichte ρ ergibt sich dann aus der Energiedichte der Phononen und der TLS im Gleichgewicht mit (2.14) zu

$$c_p(T) \simeq c_v(T) = \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial T} (e_{\text{Ph}}^{\text{equ}} + e_{\text{TLS}}^{\text{equ}}) , \quad (2.54)$$

und Einsetzen von (2.53) führt schließlich auf

$$c_p(T) \simeq a_{\text{D}} T^3 + \frac{\bar{P} k_{\text{B}}^2 T}{\rho} \int_{\frac{\Delta_{0,\min}}{k_{\text{B}}T}}^{\infty} \frac{x dx}{e^x + 1} \cdot \left[2 \operatorname{arctanh} \sqrt{1 - \left(\frac{\Delta_{0,\min}}{x k_{\text{B}}T}\right)^2} + \left(1 - \left(\frac{\Delta_{0,\min}}{x k_{\text{B}}T}\right)^2\right)^{-1/2} \right] . \quad (2.55)$$

Die unbeschränkte Erweiterung der oberen Integrationsgrenze für die maximale Energieaufspaltung E_{\max} wird durch den starken Abfall des Integranden gerechtfertigt.

Die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme von Gläsern ist im Tunnelmodell explizit durch Gleichung (2.55) bestimmt. Nimmt man nun an, daß die minimale Energieaufspaltung vernachlässigbar klein ist, $\Delta_{0,\min} \rightarrow 0$, so folgt aus Gleichung (2.55) die in Experimenten beobachtete näherungsweise Temperaturabhängigkeit (2.15). In vielen Messungen an Gläsern wurde aber ein superlinearer Temperaturverlauf für die spezifische Wärme der TLS ermittelt ($c_{\text{TLS}} \propto T^\alpha$, $\alpha = 1,15 \dots 1,3$). Die Parameter \bar{P}

und $\Delta_{0,\min}$ sind durch Tieftemperaturexperimente zu bestimmen. Für Temperaturen $T \gg \Delta_{0,\min}/k_B$ läßt sich das Integral (2.52) analytisch bestimmen und es folgt für die spezifische Wärme

$$c_p(T) \approx a_D T^3 + \frac{\pi^2}{6\rho} \bar{P} k_B^2 T \left[1,046 + \ln \left(\frac{2k_B T}{\Delta_{0,\min}} \right) \right] , \quad \text{für} \quad T \gg \frac{\Delta_{0,\min}}{k_B} . \quad (2.56)$$

Da der Temperaturverlauf der spezifischen Wärme für tiefste Temperaturen auch von der kleinsten Tunnelaufspaltung $\Delta_{0,\min}$ stark beeinflusst wird, bleibt dieser Parameter zunächst unbestimmt und ist experimentell zu ermitteln.

2.3.5 Wärmeleitfähigkeit

Wie die eingangs des Kapitels gezeigten Experimente darlegen, ist die Wärmeleitfähigkeit der Gläser um Größenordnungen kleiner als die der Kristalle. Daraus ist zu schließen, daß die Zweiniveausysteme nicht zum Wärmetransport beitragen. Sie sind lokalisiert. Phononen als Träger des Wärmetransports werden an diesen lokalisierten TLS gestreut. Für Temperaturen unterhalb 1,5 K ist der Streumechanismus die resonante Wechselwirkung der Phononen mit den TLS [Phi72, And72].

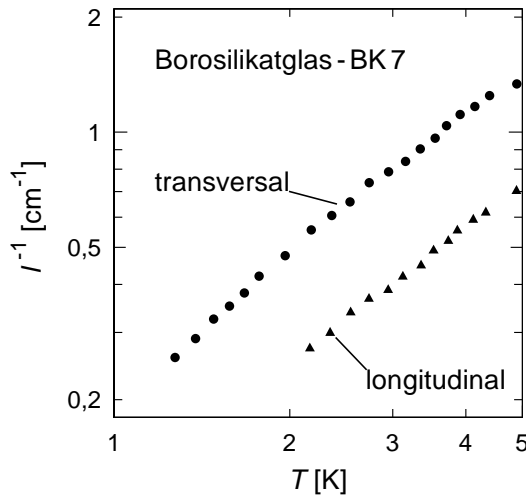


Bild 2.12: Inverse mittlere freie Weglänge für transversale und longitudinale Phononen in BK 7 [Jäc76].

Für die inverse freie Weglänge der Phononen bei der Streuung an TLS mit der Energieaufspaltung E ergibt sich aus (2.43)

$$l^{-1} = \omega \frac{\Delta_0^2}{E^2} \tanh \frac{E}{2k_B T} . \quad (2.57)$$

Die Besetzungszahldifferenz $\tanh E/2k_B T$ ist für dominante Phononen, $\hbar\omega = E \approx k_B T$, beim resonanten Streuprozess konstant. Die inverse freie Weglänge dieser Phononen wird

dann vorwiegend durch die symmetrischen TLS bestimmt ($E = |\Delta_0|$) und ist proportional der Temperatur. Die experimentellen Daten der inversen freien Weglänge für transversale und longitudinale Phononen sind in Bild 2.12 zu sehen. Hierbei handelt es sich um Untersuchungen der Ultraschalldämpfung (90 MHz) in dem optischen Borosilikatglas BK 7 [Jäc76]. Unter der Voraussetzung $c_D = \text{const.}$ und $c_v^{\text{Ph}} \propto T^3$ folgt schließlich für den Wärmeleitkoeffizienten $\kappa \propto T^2$, wie er in den Messungen an Gläsern für $T \lesssim 1,5$ K näherungsweise gefunden wurde.

2.4 Auswertung der Experimente zur Bestimmung von spezifischer Wärme und Wärmeleitfähigkeit im Rahmen des Tunnelmodells

In Abschnitt 2.3 wurde abschließend darauf verwiesen, die beiden Parameter \bar{P} und $\Delta_{0,\text{min}}$ des Tunnelmodells durch Tieftemperaturexperimente zu bestimmen. An den gemessenen Temperaturverlauf der spezifischen Wärme einer Glasprobe, wie er z. B. in Bild 2.5 für Kieselglas dargestellt und durch weitere Messungen bis zu tiefsten Temperaturen von 20 mK erweitert wurde (siehe u. a. [Las75, Las77, Str99]), lassen sich mit Gleichung (2.55) die Parameter \bar{P} und $\Delta_{0,\text{min}}$ anpassen. Dabei geht man natürlich davon aus, daß die im Experiment gemessenen Werte der spezifischen Wärme thermodynamisch konsistent sind.

Die Meßvorschrift für ein Experiment zur Bestimmung der spezifischen Wärme klingt zunächst auch recht einfach: Die zu untersuchende Probe mit der Masse m_P ist gegenüber ihrer Umgebung thermisch entkoppelt und somit als adiabat zu betrachten. Über die Zeit Δt wird der Probe die Wärmeleistung \dot{Q}_{zu} zugeführt. Sobald die Probe vollständig thermalisiert ist, wird die resultierende Temperaturerhöhung ΔT mit Hilfe eines geeigneten Thermometers gemessen. Die spezifische Wärme resultiert dann bei Vernachlässigung von Volumeneffekten aus dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik:

$$c_p = \frac{\dot{Q}_{\text{zu}} \Delta t}{m_P \Delta T} . \quad (2.58)$$

Je nachdem, ob die Wärmezufuhr bei konstantem Volumen oder Druck erfolgte, erhält man c_v bzw. c_p .

Für Experimente zur Bestimmung der spezifischen Wärme von Gläsern bei tiefen Temperaturen ergibt sich jedoch eine große Schwierigkeit. Es existieren Relaxationszeiten zwischen den die Wärme transportierenden Phononen und den TLS, die durchaus mehrere Minuten oder gar Stunden betragen können. Die Forderung einer adiabaten Aufhängung der Glasprobe bei tiefen Temperaturen über eine lange Meßzeit stellt den Experimentator vor große Schwierigkeiten. Es ist nicht einfach einen Wärmeschalter für tiefste Temperaturen zu entwickeln, über den die Probe abgekühlt und dann über eine

lange Zeit adiabatisch gehalten werden kann. Aus diesem Grund bestimmt man die spezifische Wärme bei tiefen Temperaturen meistens aus *dynamischen* Messungen.

In einer dynamischen Messung kann man der Probe über einen Wärmepuls $\dot{Q}_{zu} = \gamma\delta(t)$, den man durch eine Diracsche Deltafunktion (Distribution) annähern kann, Wärme zuführen. Diese fließt dann über die thermische Ankopplung (*thermal link*) mit dem thermischen Leitwert K wieder in den bei konstanter Referenztemperatur T_R geregelten Kryostaten ab. Ist die Temperatur der Probe homogen, ergibt sich ihr zeitlicher Verlauf entsprechend

$$T(t) - T_R = \frac{\gamma}{m_P c_p} e^{-\frac{K}{m_P c_p} t}, \quad (2.59)$$

worin γ die Leistung bezeichnet, die der Probe über eine kurze Zeit Δt zugeführt wurde. Aus dem exponentiellen Temperaturverlauf $T(t)$ ergibt sich dann die spezifische Wärme $c_p(T_R)$, wenn die relative Temperaturerhöhung $(T(t) - T_R)/T_R$ hinreichend klein ist. Gläser verhalten sich nun in dem Sinne gegenüber Kristallen anomal, daß die auf diese Weise bestimmte spezifische Wärme von der Meßzeit abhängt (die durch den Wärmeleitwert K der Ankopplung verändert werden kann).

In der Konsequenz müßte an jeden in dynamischen Messungen ermittelten Datenpunkt von Bild 2.5 die Meßzeit explizit angemerkt werden. Eine Auswertung der „Messungen“ der spezifischen Wärme in Gleichung (2.55) ist damit zumindest problematisch.

Dieses Meßzeitproblem kann im Tunnelmodell veranschaulicht werden. Dazu wird über die Variablentransformation $(E, r) \rightarrow (E, \tau)$ die Relaxationszeit der TLS entsprechend (2.41) eingeführt. Man erhält für die Energiedichte der TLS mit (2.49)

$$e_{\text{TLS}}^{\text{equ}} = \bar{P} \int_{|\Delta_{0,\min}|}^{E_{\max}} \frac{E dE}{e^{E/k_B T} + 1} \int_{\tau_{\min}(E)}^{\tau_{\max}(E)} \frac{d\tau}{2\tau \sqrt{1 - \frac{\tau_{\min}(E)}{\tau}}}. \quad (2.60)$$

Natürlich sind die Gleichungen (2.60) und (2.51) identisch und führen nach Ausführung der Integration zu dem gleichen Ergebnis. Wenn man jedoch die maximale Relaxationszeit $\tau_{\max}(E)$ durch die makroskopische Meßzeit ersetzt, erhält man eine Energiedichte $e_{\text{TLS}}^* < e_{\text{TLS}}^{\text{equ}}$ und eine Meßzeitabhängigkeit der auf diese Weise definierten spezifischen Wärme c_{TLS}^* .

Unter den Annahmen $E_{\max} \rightarrow \infty$ und $t_B \gg \tau_{\min}(E)$ ergibt sich dann

$$e_{\text{TLS}}^* = \frac{\bar{P}}{2} \int_{|\Delta_{0,\min}|}^{\infty} \frac{E dE}{e^{E/k_B T} + 1} \ln \left(\frac{4t_B}{\tau_{\min}} \right) \quad (2.61a)$$

$$e_{\text{TLS}}^* = \frac{\bar{P}}{2} k_B^2 T^2 \ln \left(\frac{4t_B}{\tau_{\min}} \right) \int_{|\Delta_{0,\min}|}^{\infty} \frac{x dx}{e^x + 1}. \quad (2.61b)$$

Für $\Delta_{0,\min} \rightarrow 0$ kann man den Ausdruck des Integrals durch $\pi^2/12$ nähern. Somit folgt die spezifische Wärme zu

$$c_{\text{TLS}}^* = \frac{1}{\rho} \frac{\partial e_{\text{TLS}}}{\partial T} = \frac{\pi^2 \bar{P}}{12\rho} k_{\text{B}}^2 T \ln \left(\frac{4t_{\text{B}}}{\tau_{\min}} \right). \quad (2.62)$$

In der Meßzeitabhängigkeit von c_{TLS}^* wird der nichtergodische Charakter der Gläser sichtbar, denn es tragen nur TLS zur inneren Energie e_{TLS}^* (und spezifischen Wärme c_{TLS}^*) bei, deren Relaxationszeit kürzer als die Meßzeit ist.

Die Energiedichte e_{TLS}^* und die spezifische Wärme c_{TLS}^* sind aber keine Zustandsgrößen mehr. Es lassen sich mit ihnen keine Anfangs- und Randwertprobleme behandeln. Auch eine physikalische Interpretation und ein Rückschluß auf die Tunnelparameter $\Delta_{0,\min}$ und \bar{P} ist nicht zulässig.

Zur Bestimmung der spezifischen Wärme, die im thermodynamischen Sinn eine Zustandsgröße ist und damit nicht explizit von der Meßzeit abhängt, aus dynamischen Messungen, ist es erforderlich, die Temperatur als Meßgröße zu jedem Zeitpunkt und an jedem Ort der Probe zu berechnen. Dies erfordert die Einbettung des Tunnelmodells in eine thermodynamische Feldtheorie [Str97]. Damit ist es dann auch möglich, den Einfluß von Temperaturgradienten auf die Relaxation der TLS zu untersuchen.

Die Bestimmung des Wärmeleitkoeffizienten κ durch die Beziehung

$$q_i = -\kappa(T) \frac{\partial T}{\partial x_i}. \quad (2.63)$$

in stationären Messungen, ist dagegen unproblematisch. Die Beziehung (2.63) kann allerdings in nichtstationären Messungen nicht mehr gelten und führt auf eine unendliche Ausbreitungsgeschwindigkeit von Temperaturstörungen. Dieses Problem kann auch in der thermodynamischen Feldtheorie gelöst werden.

2.5 Quantenthermodynamik von Gläsern

Aufbauend auf dem Tunnelmodell wurde von Strehlow [Str97] eine Quantenthermodynamik entwickelt, die als Grundlage der Beschreibung von Wärmetransportprozessen in Gläsern für Temperaturen $T \leq 1$ K dienen kann. Darüberhinaus gestattet sie, die Gültigkeit des Tunnelmodells an dynamischen Messungen zu überprüfen.

Unter der Annahme, daß die Kopplung zwischen den TLS und den die Wärme transportierenden Phononen durch die resonante Absorption und Emission von Phononen an den TLS bestimmt wird, lassen sich die Übergangsraten der TLS störungstheoretisch berechnen. Sie sind entsprechend (2.40) gegeben durch

$$\Gamma_{+-} = K \Delta_0^2 E \iint \frac{f}{y} d\Omega \quad (2.64a)$$

$$\Gamma_{-+} = K \Delta_0^2 E \iint \left[\frac{f}{y} + 1 \right] d\Omega \quad \text{mit} \quad K := \frac{1}{(4\pi)^2 \rho \hbar^4} \frac{\gamma_\alpha^2}{c_\alpha^5}, \quad (2.64b)$$

wobei $f(\mathbf{k})d^3k = f(k, \Omega)k^2dkd\Omega$ die Zahl der Phononen im Bereich \mathbf{k} und $\mathbf{k} + d\mathbf{k}$ der Wellenvektoren bezeichnet. Die Größe $y = 1/(2\pi)^3$ ist die Dichte der \mathbf{k} -Werte für einen Polarisationszustand α der Phononen.

Durch Multiplikation der Rategleichung (2.37) für die Wahrscheinlichkeit p_+ , ein TLS im höheren Energiezustand mit der Energie E_+ zu finden, mit der Zahldichte $\widehat{P}(E, r)$, ergibt sich die zeitliche Änderung der Phasendichte $F(E, r) = p_+\widehat{P}(E, r)$

$$\frac{\partial F}{\partial t} = \Gamma_{+-}\widehat{P}(E, r) - (\Gamma_{-+} + \Gamma_{+-})F \quad (2.65a)$$

$$= -K\widehat{P}(E, r)rE^3 \iint \left[\left(1 + \frac{f}{y}\right) \frac{F}{\widehat{P}(E, r)} - \left(1 - \frac{F}{\widehat{P}(E, r)}\right) \frac{f}{y} \right] d\Omega \quad (2.65b)$$

$$= \iint \xi_{\text{TLS-Ph}} d\Omega . \quad (2.65c)$$

Im Gleichgewicht ($\partial F/\partial t = 0$) verschwindet die Produktionsdichte $\xi_{\text{TLS-Ph}}$, und es folgt mit der Gleichgewichtsverteilung der Phononen $f_{\text{equ}}/y = [\exp(E/k_{\text{B}}T) - 1]^{-1}$

$$F_{\text{equ}}(E, r) = \frac{\widehat{P}(E, r)}{e^{(E/k_{\text{B}}T)} + 1} . \quad (2.66)$$

Während die Phononen im Gleichgewicht durch eine Bose-Verteilung beschrieben werden, genügen die TLS einer Fermi-Verteilung.

Die zeitliche Änderung der Phasendichte für die Phononen ist durch die Boltzmann-Peierls-Gleichung gegeben

$$\frac{\partial f}{\partial t} + c_\alpha \frac{k_i}{k} \frac{\partial f}{\partial x_i} = \xi_{\text{Ph-TLS}} . \quad (2.67)$$

Die Produktionsdichte $\xi_{\text{Ph-TLS}}$ läßt sich für die resonante Wechselwirkung zwischen TLS und Phononen aus der Produktionsdichte $\xi_{\text{TLS-Ph}}$ berechnen

$$\xi_{\text{Ph-TLS}} = -\frac{\hbar^3 c_\alpha^3}{E^2} \int_{(\Delta_{0,\text{min}}/E)^2}^1 \xi_{\text{TLS-Ph}} dr . \quad (2.68)$$

Es wird nun nicht versucht, die gekoppelten Transportgleichungen für die Phasendichten der TLS (2.65) und der Phononen (2.67) zu lösen. Hierfür wären Anfangs- und Randwerte notwendig, die im Experiment nicht kontrolliert werden können. Stattdessen wird im folgenden vielmehr angenommen, daß der thermodynamische Zustand eines Glases durch die Angabe von fünf Erwartungswerten (makroskopischen Observablen) hinreichend gut beschrieben werden kann:

Energiedichte der TLS:

$$e_{\text{TLS}} = \int E \int F \text{d}r \text{d}E \quad (2.69a)$$

Phononenenergiedichte:

$$e_{\text{Ph}} = \int d^3k \hbar\omega f \quad (2.69b)$$

Phononenimpulsdichte:

$$p_i = \int d^3k \hbar k_i f . \quad (2.69c)$$

Die fünf Felder (2.69a), (2.69b) und (2.69c) sind die Variablen der Quantenfeldtheorie, die eine einfache physikalische Bedeutung haben. Ob dieser Variablensatz hinreichend für eine befriedigende thermodynamische Beschreibung des Glaszustandes im Tieftemperaturbereich ist, kann nur durch Experimente entschieden werden. Es ist aber zu erwarten, daß für große Abweichungen vom Gleichgewicht höhere Momente der Phasendichten zur thermodynamischen Beschreibung benötigt werden.

Analog zur kinetischen Gastheorie ergeben sich nun durch Multiplikation der Transportgleichungen mit E , $\hbar\omega$ und $\hbar k_i$ und anschließender Integration über den Phasenraum die Transfergleichungen

$$\frac{\partial e_{\text{TLS}}}{\partial t} = S^{\text{TLS-Ph}} \quad (2.70a)$$

$$\frac{\partial e_{\text{Ph}}}{\partial t} + c_{\text{D}}^2 \frac{\partial p_i}{\partial x_i} = -S^{\text{TLS-Ph}} \quad (2.70b)$$

$$\frac{\partial p_i}{\partial t} + \frac{1}{3} \frac{\partial e_{\text{Ph}}}{\partial x_i} + \frac{1}{3} \frac{\partial N_{\langle ij \rangle}}{\partial x_j} = S_i \quad (2.70c)$$

für die thermodynamischen Observablen. Es ist

$$q_i = c_{\text{D}}^2 p_i \quad (2.71)$$

der Energiefluß der Phononen (Wärmefluß) und

$$N_{\langle ij \rangle} = \int d^3k \hbar c_{\text{D}} \frac{k_{\langle i} k_{j \rangle}}{k} f \quad (2.72)$$

der spurfreie Anteil der Impulsflußdichte der Phononen. Die Produktionen sind gegeben durch

$$S^{\text{TLS-Ph}} = -K\bar{P} \int_{\Delta_{0,\min}}^{E_{\max}} \sqrt{1 - \left(\frac{\Delta_{0,\min}}{E}\right)^2} E^4 \oint \left[\left(1 + \frac{f}{y}\right) \frac{F}{\widehat{P}} - \left(1 - \frac{F}{\widehat{P}}\right) \frac{f}{y} \right] \text{d}\Omega \text{d}E \quad (2.73)$$

und

$$S_i = \hbar \int d^3k k_i \xi_{\text{Ph-TLS}} . \quad (2.74)$$

Die Transfergleichungen (2.70) bilden kein geschlossenes Feldgleichungssystem zur Beschreibung des thermodynamischen Verhaltens von Gläsern, da die Impulsflußdichte $N_{\langle ij \rangle}$ und die Produktionsdichten $S^{\text{TLS-Ph}}$ und S_i neben den thermodynamischen Feldern als neue Größen auftreten. Da die neuen Felder jedoch auch Momente der Phasendichten F und f sind, könnten sie bei Kenntnis der Phasendichten im Nichtgleichgewicht bestimmt werden. Die Bestimmung der Phasendichten im Nichtgleichgewicht kann durch die Methode der *Entropiemaximierung* [Str97] erfolgen. Damit ergibt sich dann ein geschlossenes Feldgleichungssystem, das in linearer Form gegeben ist durch

$$\frac{\partial \tilde{e}_{\text{TLS}}}{\partial t} = -4\pi K k_{\text{B}}^3 T_{\text{R}}^3 \frac{I_3(T_{\text{R}})}{I_2(T_{\text{R}})} \left[\tilde{e}_{\text{TLS}} - \frac{\partial e_{\text{TLS}}^{\text{equ}}}{\partial T} \Big|_{T=T_{\text{R}}} \frac{1}{a_{\text{D}} T_{\text{R}}^3} \tilde{e}_{\text{Ph}} \right] \quad (2.75a)$$

$$\frac{\partial \tilde{e}_{\text{Ph}}}{\partial t} + c_{\text{D}}^2 \frac{\partial p_i}{\partial x_i} = +4\pi K k_{\text{B}}^3 T_{\text{R}}^3 \frac{I_3(T_{\text{R}})}{I_2(T_{\text{R}})} \left[\tilde{e}_{\text{Ph}} - \frac{\partial e_{\text{Ph}}^{\text{equ}}}{\partial T} \Big|_{T=T_{\text{R}}} \frac{1}{a_{\text{D}} T_{\text{R}}^3} \tilde{e}_{\text{Ph}} \right] \quad (2.75b)$$

$$\frac{\partial \tilde{p}_i}{\partial t} + \frac{1}{3} \frac{\partial \tilde{e}_{\text{Ph}}}{\partial x_i} = -\tau_{\text{Ph}}^{-1}(T_{\text{R}}) \tilde{p}_i . \quad (2.75c)$$

Die Felder sind linearisiert in den mit einer Tilde bezeichneten Größen entsprechend

$$e_{\text{TLS}} = e_{\text{TLS}}^{\text{equ}}(T_{\text{R}}) + \tilde{e}_{\text{TLS}} , \quad (2.76a)$$

$$T = T_{\text{R}} + \tilde{T} , \quad (2.76b)$$

$$p_i = \tilde{p}_i . \quad (2.76c)$$

Die Temperatur wird durch die Energiedichte der Phononen bestimmt,

$$\tilde{e}_{\text{Ph}} = \rho a_{\text{D}} T_{\text{R}}^3 \tilde{T} , \quad (2.77)$$

worin T_{R} eine Referenztemperatur bezeichnet. Die Streurrate der Phononen ist gegeben durch

$$\tau_{\text{Ph}}^{-1} = \frac{15}{(2\pi)^3} \frac{\bar{P} k_{\text{B}} T}{\rho \hbar} I_3(T) \sum_{\alpha=1}^3 \frac{\gamma_{\alpha}^2}{c_{\alpha}^2} . \quad (2.78)$$

Die in den Produktionen auftretenden Integrale sind

$$I_2(T) = \int_{\Delta_{0,\text{min}}/k_{\text{B}}T}^{E_{\text{max}}/k_{\text{B}}T} \operatorname{arctanh} \sqrt{1 - \left(\frac{\Delta_{0,\text{min}}}{x k_{\text{B}} T} \right)^2} \frac{x^2 e^x dx}{(e^x + 1)^2} , \quad (2.79a)$$

$$I_3(T) = \int_{\Delta_{0,\text{min}}/k_{\text{B}}T}^{E_{\text{max}}/k_{\text{B}}T} \sqrt{1 - \left(\frac{\Delta_{0,\text{min}}}{x k_{\text{B}} T} \right)^2} \frac{x^5 dx}{e^x - e^{-x}} . \quad (2.79b)$$

In der thermodynamischen Feldtheorie ist die spezifische Wärme der TLS eine Zustandsgröße, die von der Meßzeit unabhängig ist. Sie ergibt sich aus (2.69a) mit der Gleichgewichtsphasendichte der TLS (2.66) und führt auf den Anteil der TLS in Gleichung (2.55). Aus den linearisierten Feldgleichungen (2.75) ist ersichtlich, daß die thermodynamischen Felder auch durch die spezifische Wärme der TLS bei der Referenztemperatur, $\rho c_{\text{TLS}}(T_{\text{R}}) = (\partial e_{\text{TLS}}^{\text{equ}}/\partial T)_{T=T_{\text{R}}}$, bestimmt werden. Damit ist es durch Messung des Temperaturfeldes in dynamischen Messungen möglich, die spezifische Wärme des Glases zu bestimmen. Dies wird in Kapitel 4.1 durchgeführt.

Die experimentelle Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit nach (2.63) erfolgt in einem stationären Prozeß, für den sich das Feldgleichungssystem (2.75) reduziert auf

$$\frac{\partial q_i}{\partial x_i} = 0 \quad \text{und} \quad \frac{1}{3} \frac{\partial \tilde{e}_{\text{Ph}}}{\partial x_i} = -\tau_{\text{Ph}}^{-1}(T_{\text{R}}) \frac{1}{c_{\text{D}}^2} q_i . \quad (2.80)$$

Aus Gleichung (2.63) und (2.80) folgt die Beziehung (2.16) für die Wärmeleitfähigkeit, die bereits als Ergebnis der elementaren kinetischen Gastheorie verwendet wurde,

$$\kappa(T) = \frac{1}{3} \rho c_v^{\text{Ph}} c_{\text{D}}^2 \tau_{\text{Ph}}^{-1} = \frac{1}{3} \rho c_v^{\text{Ph}} c_{\text{D}} l . \quad (2.81)$$

Es bezeichnet $l_\alpha = c_\alpha \tau_{\text{Ph}}^\alpha$ die mittlere freie Weglänge der Phononen der Polarisierbarkeit α bei der Streuung mit den TLS. Für die Wärmeleitfähigkeit ergibt sich dann mit (2.78) in der Feldtheorie

$$\kappa(T) = \frac{16}{675} \frac{\pi^5 \rho k_{\text{B}}^3}{\bar{P} \hbar^2} \sum_{\alpha=1}^3 \frac{c_\alpha}{\gamma_\alpha^2} \frac{T^2}{I_3(T)} . \quad (2.82)$$

Für Temperaturen $T \gg \Delta_{0,\text{min}}/k_{\text{B}}$ ist $I_3 \approx \pi^6/8$ und es folgt die quadratische Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit für Gläser.

Eine Auswertung der Experimente zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit von Borosilikatgläsern mit Hilfe von (2.82) wird in Kapitel 4.3 durchgeführt.

Bevor aber die Ergebnisse der Experimente zur spezifischen Wärme und Wärmeleitfähigkeit von Gläsern mit Hilfe der eingeführten Theorie diskutiert werden, ist diesem Kapitel noch ein Abschnitt angefügt, der sich einer weiteren Tieftemperaturanomalie der Gläser widmet, dem dielektrischen Verhalten im Magnetfeld. Es werden dabei (teilweise eigene) Meßergebnisse vorgestellt, die für die Experimente zur spezifischen Wärme und Wärmeleitfähigkeit eine zusätzliche Motivation darstellten.

2.6 Dielektrische Untersuchungen im Magnetfeld

Neben der spezifischen Wärme und Wärmeleitfähigkeit zeigen Gläser auch in akustischen [Hun72, Gol73, Hun76] und dielektrischen [Sch75, Fro77] Messungen im Tieftemperaturbereich Anomalien.

Wie dielektrische Untersuchungen zeigen, beruht die Variation des Realteils der Dielektrizitätskonstanten sowohl auf resonanten als auch auf Relaxationsprozessen. Demzufolge bieten *dielektrische* Messungen die Möglichkeit, die Dynamik der Tunnelsysteme in Gläsern zu studieren. Die temperaturabhängige Variation der Dielektrizitätskonstanten ist für Gläser mit intrinsischen Dipolen (z. B. Borosilikatgläser) besonders stark ausgeprägt. Derartige Gläser eignen sich daher als Dielektrikum für Kapazitätsthermometer, wie sie in der Tieftemperaturthermometrie benötigt werden.

Basierend auf dem im Sol-Gel-Prozeß hergestellten Mehrkomponentenglas BaO-Al₂O₃-SiO₂ wurde von Strehlow ein kapazitiver Tieftemperatursensor entwickelt [Str90b, Str90a, Str92]. In den Untersuchungen des BaO-Al₂O₃-SiO₂-Dickfilmsensors von Penning et al. [Pen94, Pen95] konnte in Magnetfeldern bis 20 T keine Abhängigkeit der gemessenen Kapazität des BaO-Al₂O₃-SiO₂-Dickfilmsensors festgestellt werden. Entgegen diesen Messungen fanden Strehlow, Enss und Hunklinger [Str98] in einem kleinen statischen Magnetfeld von etwa 20 μ T eine Magnetfeldabhängigkeit der Kapazität. Diese überraschende Sensitivität hinsichtlich kleinster Magnetfelder läßt sich in den bisherigen thermodynamischen Beschreibungen nicht erklären. Danach wird eine quadratische Magnetfeldabhängigkeit für nichtlineare isotrope Dielektrika erwartet und für lineare isotrope Dielektrika keine Magnetfeldabhängigkeit.

Wie die weiteren Untersuchungen am BaO-Al₂O₃-SiO₂-Dickfilmsensor zeigten, läßt sich der Magnetfeldeffekt der Kapazität anhand der folgenden drei Aussagen charakterisieren:

1. Die Glasprobe weist ein nichtmonotones Verhalten ihrer Kapazität als Funktion des angelegten Magnetfeldes auf.
2. Der gefundene Effekt verstärkt sich mit sinkender Temperatur.
3. Bei Erhöhung der Meßspannung an der Kapazitätsmeßbrücke verändert sich die Magnetfeldabhängigkeit. Dies wird u. a. in einem Auftreten von zusätzlichen Oszillationen der Kapazität sichtbar.

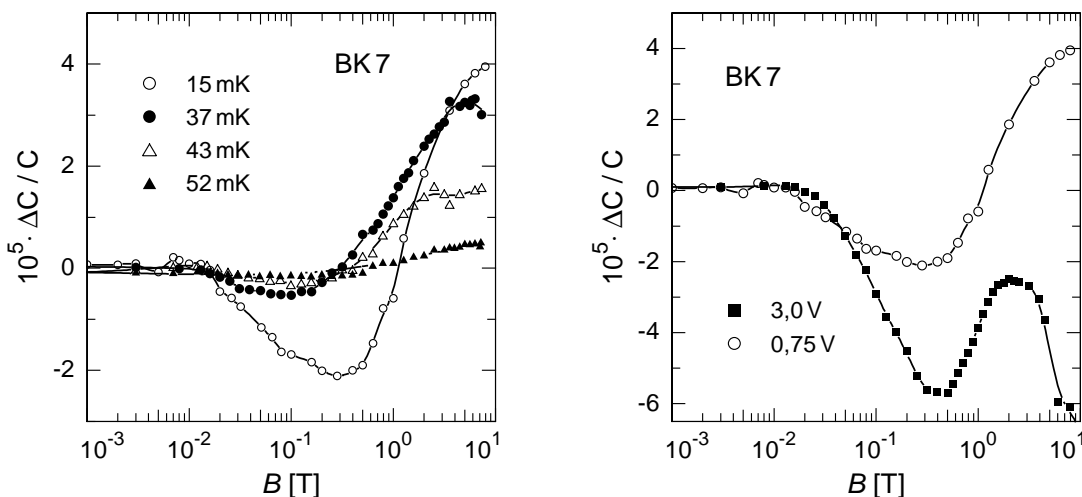
Weitere Untersuchungen am BaO-Al₂O₃-SiO₂-Dickfilmsensor von Strehlow et al. und Wohlfahrt [Str00, Woh01] zu höheren Magnetfeldern geben Hinweise, daß die Magnetfeldabhängigkeit der Kapazität auf magnetische Flußeffekte in der Glasprobe zurückzuführen ist.

Zur theoretischen Interpretation dieser magnetischen Flußeffekte in Gläsern wurde von Kettemann, Fulde und Strehlow [Ket99] der Übergang auf ein dreidimensionales Tunnelmodell vorgeschlagen. Das tunnelnde Teilchen bewegt sich auf einer geschlossenen Bahn, die den magnetischen Fluß einschließt. Dies führt zu einer Variation der Energieaufspaltung des TLS. Diese Flußeffekte werden durch ein kollektives Tunneln auf einer mesoskopischen Skala meßbar.

Nach Analyse der Messungen an BaO-Al₂O₃-SiO₂ stellte sich die Frage, ob der gefundene Magnetfeldeffekt eine spezielle Eigenschaft dieses Mehrkomponentenglases

oder der Probenpräparation ist. Eine Vermutung war, daß magnetische Verunreinigungen des Glases für die Magnetfeldeffekte verantwortlich sind. In Gleichfeld-Suszeptibilitätsmessungen konnte in $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ eine Konzentration von Fe^{3+} -Ionen in Höhe von 102 ppm nachgewiesen werden (siehe hierzu Abschnitt 3.4). Zur Untersuchung der Frage, ob diese Konzentration der Eisenionen oder die besondere Probenpräparation der $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -Dickfilmsensoren ursächlich für die Magnetfeldabhängigkeit ist, unternahm Wohlfahrt im Rahmen seiner Promotionsarbeit [Woh01] dielektrische Messungen an dem optischen Glas BK 7. Bei diesem Borosilikatglas handelte es sich wie bei $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ um ein Mehrkomponentenglas mit hohem intrinsischem Dipolmoment. Ferner wurde BK 7 bereits in dielektrischen und akustischen Messungen bei tiefen Temperaturen untersucht. Besonders interessant ist der geringe Gehalt an Fe^{3+} -Ionen von weniger als 6 ppm (siehe Tabelle 3.13)¹².

Bild 2.13(a) zeigt Ergebnisse von dielektrischen Messungen, wie sie von Wohlfahrt durchgeführt wurden. Dargestellt ist die relative Änderung der Kapazität von BK 7 in



(a) Anregungsspannung $U_{\text{exc}} = 0,75 \text{ V}$

(b) Temperatur $T = 15 \text{ mK}$

Bild 2.13: Relative Änderung der Kapazität von BK 7 im Magnetfeld bei: Bild 2.13(a) einer festen Anregungsspannung an der Kapazitätsmeßbrücke von $U_{\text{exc}} = 0,75 \text{ V}$, dargestellt für vier Temperaturen $T = 15 \text{ mK}$, $T = 37 \text{ mK}$, $T = 43 \text{ mK}$, $T = 52 \text{ mK}$ und Bild 2.13(b) einer festen Temperatur $T = 15 \text{ mK}$, dargestellt für zwei Anregungsspannung $U_{\text{exc}} = 3,0 \text{ V}$ und $U_{\text{exc}} = 0,75 \text{ V}$ [Woh01]

Magnetfeldern bis 8 T für vier Temperaturen zwischen 15 mK und 52 mK. Wie die Daten

¹²Die Fe^{3+} -Konzentration wurde in Gleichfeld-Suszeptibilitätsmessungen an einer anderen BK 7-Probe der Firma Schott bestimmt. Aufgrund der reinen Produktionsbedingungen bei der Herstellung optischer Gläser, wird die ermittelte Fe^{3+} -Konzentration auch für die dielektrische BK 7-Probe als gültig angenommen.

belegen, konnte auch für die Kapazität der BK 7-Probe ein nichtmonotones Verhalten in Abhängigkeit vom Magnetfeld nachgewiesen werden. Dieses verstärkt sich mit sinkender Temperatur. Auch die Abhängigkeit des Magnetfeldeffektes von der Anregungsspannung war zu untersuchen. In Bild 2.13(b) ist die relative Änderung der Kapazität von BK 7 als Funktion des Magnetfeldes für zwei Anregungsspannungen $U_{\text{exc}} = 3,0 \text{ V}$ und $U_{\text{exc}} = 0,75 \text{ V}$ dargestellt. Die Temperatur wurde auf 15 mK geregelt. Die Erhöhung der Meßspannung von 0,75 V auf 3,0 V verursacht eine Änderung des Kapazitätsverlaufes. Deutlich zu erkennen ist die Ausbildung zusätzlicher Oszillationen.

Somit bleibt festzuhalten, daß der durch die Untersuchungen an BaO-Al₂O₃-SiO₂ charakterisierte Magnetfeldeffekt auch bei BK 7 nachgewiesen werden konnte. Dies läßt vermuten, daß die Fe³⁺-Verunreinigungen der BaO-Al₂O₃-SiO₂-Probe *nicht* ursächlich für den Magnetfeldeffekt sind. Wie Wohlfahrt in seiner Dissertation diskutiert, gibt es aber quantitative und qualitative Unterschiede im Magnetfeldverhalten von BaO-Al₂O₃-SiO₂ und BK 7. Ob diese Unterschiede auf die unterschiedlichen Fe³⁺-Ionenkonzentrationen, die chemische Zusammensetzung oder die Probenpräparation zurückzuführen sind, konnte jedoch nicht abschließend geklärt werden.

Es bleibt somit die Frage zu diskutieren, ob und in welcher Weise die unterschiedliche Konzentration der Fe³⁺-Ionen das Magnetfeldverhalten der Gläser beeinflussen. Aus diesem Grund waren Messungen der spezifischen Wärme, der magnetischen Suszeptibilität und der Wärmeleitfähigkeit an BaO-Al₂O₃-SiO₂, BK 7 und Duran Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

Bei Duran handelt es sich um ein technisches Borosilikatglas, das in chemischer Zusammensetzung und Verarbeitung vergleichbar mit BK 7 ist. Auch wurde die Duranprobe nach dem selben Verfahren präpariert wie die BK 7-Probe und in einen baugleichen Probenhalter eingebaut (siehe Kapitel 3.6). Im Gegensatz zu BK 7 enthält Duran jedoch 126 ppm Fe³⁺-Ionen, was in etwa der Konzentration der BaO-Al₂O₃-SiO₂-Probe entspricht. Somit sollte der Einfluß der Eisenionen durch einen Vergleich mit der Messungen an Duran und BK 7 sichtbar werden.

Darüberhinaus wurde zu Vergleichszwecken mit den dielektrischen Messungen an BaO-Al₂O₃-SiO₂ und BK 7 im Rahmen der vorliegenden Arbeit noch dielektrische Messungen an einer Duranprobe durchgeführt. Bild 2.14 zeigt das vorläufige Ergebnis einer Messung an einer Duranprobe bei einer Temperatur von 15,4 mK und einer Meßspannung von 0,75 V. Der Vergleich zu einer Messung an BK 7 gestattet, den Einfluß von Eisenverunreinigungen auf den Magnetfeldeffekt zu diskutieren. Die Duranprobe zeigt qualitativ ein ähnliches Verhalten wie BK 7. Obwohl die Konzentration der Fe³⁺-Ionen in Duran wesentlich größer als in BK 7 ist, ist die maximale Änderung der Kapazität mit dem Magnetfeld kleiner.

Abschließend läßt sich anhand der Vergleichsmessung von BK 7 und Duran feststellen, daß die Eisenverunreinigungen nicht ursächlich für den Magnetfeldeffekt in den drei untersuchten Proben verantwortlich sind. Im Kapitel 4 wird untersucht, inwiefern die

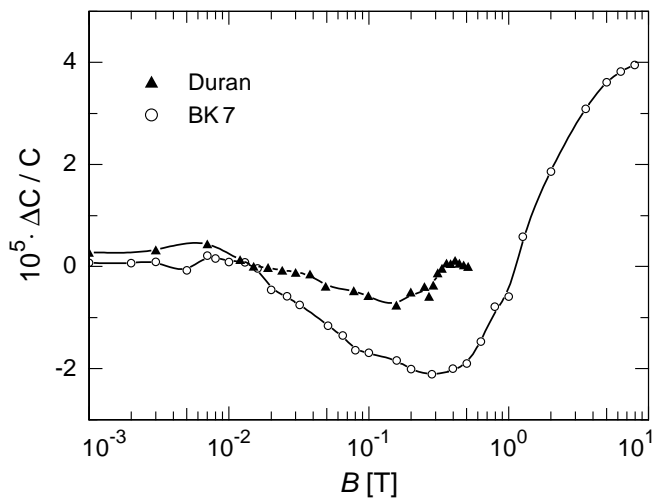


Bild 2.14: Relative Änderung der Kapazität von BK7 und Duran im Magnetfeld. Die Temperatur im Experiment wurde auf den supraleitenden Wolfram-Fixpunkt (zur Beschreibung siehe Kapitel 3.3.1) bei $T = 15,4$ mK geregelt. Als Anregungsspannungen wurden an der Kapazitätsmeßbrücke eingestellt: $U_{\text{exc}}(\text{BK 7}) = 750$ mV und $U_{\text{exc}}(\text{Duran}) = 750$ mV.

Eisenverunreinigungen die thermischen Eigenschaften dieser Gläser beeinflussen. Dem vorangestellt ist das nun folgende Kapitel 3, das den experimentellen Aufbau der Experimente beschreibt.

3 Experimenteller Aufbau

Nachdem das vorangegangene Kapitel einer allgemeinen Einführung in das Tieftemperaturverhalten von Gläsern und ihrer theoretischen Beschreibung galt, beleuchtet dieses Kapitel den experimentellen Aufbau.

Für das Studium der Materialeigenschaften von Gläsern bei tiefen Temperaturen wurde im Rahmen der Arbeit eine experimentelle Plattform im Inneren eines $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verdünnungskryostaten eingerichtet. Aus diesem Grund ist der Beschreibung der verschiedenen Experimente eine Einführung in die Erzeugung tiefer Temperaturen vorangestellt. Sie umfaßt Funktionsweise, Aufbau und Betrieb des $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verdünnungskryostaten und die Datenerfassung. Dem Magnetsystem und der eingesetzten Thermometrie im Millikelvinbereich ist je ein eigener Abschnitt gewidmet.

3.1 Erzeugung tiefer Temperaturen

Im Jahre 1895 entwickelte Carl von Linde das nach ihm benannte Gegenstromverfahren mit Joule-Thomson-Entspannung zur Verflüssigung von Luft bei etwa 80 K. Damit leitete er die industrielle Produktion von Luftverflüssigungsapparaten ein. Unter Anwendung des Linde-Verfahrens gelang James Dewar 1898 erstmalig die Verflüssigung von Wasserstoff bei 20,4 K. Nun entbrannte ein Wettstreit zwischen den Kältelaboratorien, um das letzte noch nicht verflüssigte Gas Helium zu verflüssigen. Diesen Wettstreit entschied der Holländer Heike Kammerlingh Onnes 1908 zu seinen Gunsten. Ihm und seinen Mitarbeitern im Kältelaboratorium der Universität Leiden gelang die Verflüssigung von Helium bei 4,2 K.

Temperaturen unterhalb von 4,2 K bis zu etwa 1,3 K sind relativ einfach durch Abpumpen des Heliumbades zu erreichen. Aus dem Ansatz der *Clausius-Clapeyron-Gleichung* folgt der Dampfdruck als Funktion der Temperatur $p(T)$

$$p(T) = p_0 e^{-L/RT}. \tag{3.1}$$

Die Größe L kennzeichnet hierbei die latente Wärme (pro Mol) und R die universelle Gaskonstante. Der Temperaturverlauf ist für typische Kryoflüssigkeiten in Bild 3.1 dargestellt. Den Rekord für die tiefste, durch Abpumpen von ^4He erreichte Temperatur, hält wiederum Heike Kammerlingh Onnes. Dank seiner großen Luftverflüssigungskaskade kühlte er 1926 Helium auf unter 1 K ab.

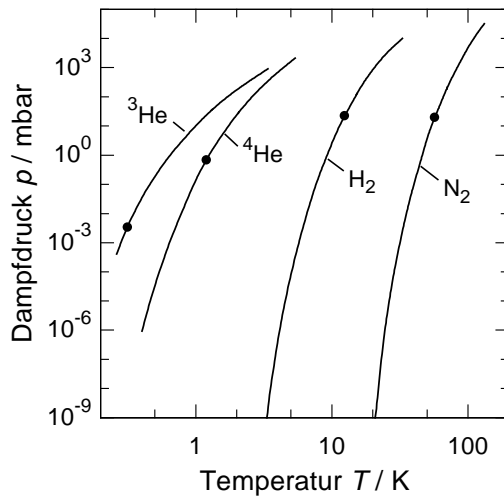


Bild 3.1: Temperaturverlauf des Dampfdrucks verschiedener Kryoflüssigkeiten. Die eingezeichneten Punkte kennzeichnen die in der Praxis durch Verringerung des Dampfdrucks erreichten Arbeitstemperaturen. (nach [Pob96])

Bezeichnet \dot{n} die Rate der Atome, die aus der Flüssigkeit in die Gasphase übergehen, so ist die Kühlleistung durch

$$\dot{Q} = \dot{n}L \propto e^{-1/T} \quad (3.2)$$

gegeben. Der exponentielle Abfall der Kühlleistung macht deutlich, daß das Erreichen von Temperaturen unter 300 mK, der sog. Bereich ultratiefer Temperaturen, nur durch neue Kühlverfahren realisiert werden kann. Von den insgesamt drei bekannten Kühlverfahren, $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verdünnungskryostat, Pomeranchuk-Kühlung und adiabate Kernentmagnetisierung hat sich im Laufe der letzten 40 Jahre der $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verdünnungskryostat als *das* Arbeitspferd in der Tieftemperaturtechnik etabliert. Sein Kühlprinzip basiert auf den besonderen Eigenschaften von $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Mischungen, die im folgenden kurz diskutiert werden.

3.1.1 $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Mischungen

Helium ist eines der seltenen Edelgase. Es ist farb- und geruchlos und kommt in der Natur in zwei stabilen Isotopen vor: ^4He und ^3He . ^4He wird heutzutage in der Hauptsache aus heliumreichen Erdgasquellen gewonnen. Es besitzt zwei Protonen und zwei Neutronen ($I=0$) und gehört daher zur Klasse der *Bosonen*. Das leichtere Isotop ^3He ist wesentlich seltener in natürlichen Erdgasressourcen zu finden (nur etwa 0,1 ppm bis 0,2 ppm des Heliumgases ist ^3He). In größeren Mengen entsteht es als Abfallprodukt bei der Tritiumproduktion, wie sie z. B. für den Bau von Wasserstoffbomben benötigt wird. ^3He ist aufgrund seiner zwei Protonen aber nur einem Neutron ($I=1/2$) ein *Fermion*.

Einige wichtige Eigenschaften der beiden Heliumisotope sind in Tabelle 3.1 aufgeführt.

Wie häufig in der Physik, sind die besonderen physikalischen Eigenschaften einer Substanz anhand seines Phasendiagrammes gut zu veranschaulichen. Bild 3.2 zeigt das Phasendiagramm der flüssigen $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Mischung für einen Temperaturbereich unter-

			³ He	⁴ He
Volumenprozent in Luft		[%]	-	5,2·10 ⁻⁴
Volumenverhältnis Gas/Flüssigkeit	V_g/V_l		662	866
Flüssigkeitsvolumen		[cm ³ /Mol]	36,8	27,6
Siedepunkt bei Normaldruck	T_b	[K]	3,19	4,21
kritische Temperatur	T_c	[K]	3,32	5,20
kritischer Druck	p_c	[kPa]	116	229
suprafluider Übergang	T_s	[K]	0,0025	2,177
Dichte	ρ	[g/cm ³]	0,082	0,1451
Schmelzdruck	p_m	[kPa]	3439	2536
latente Wärme	L	[kJ/ℓ]	0,48	2,56

Tab. 3.1: Eigenschaften der beiden Helium-Isotope ³He und ⁴He (nach [Pob96])

halb von 2,5 K. Für Temperaturen kleiner als 0,87 K bilden sich zwei Phasen verschie-

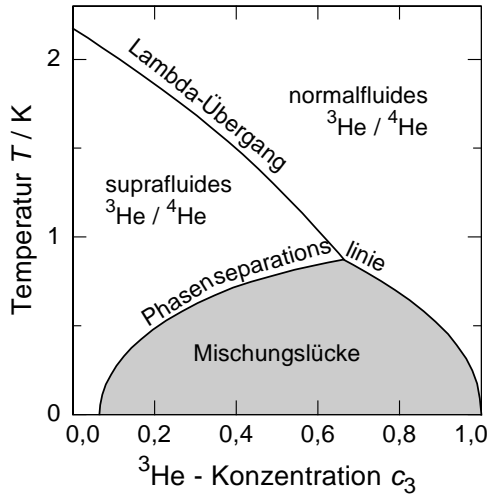


Bild 3.2: Phasendiagramm der ³He/⁴He-Mischungen (aus [Ens00])

dener ³He-Konzentrationen aus [Wal56], wobei die ³He-reiche oder *konzentrierte* Phase auf der ³He-armen bzw. *verdünnten* Phase schwimmt. Die ³He-Konzentration c_3 nimmt nach Gleichung 3.3

$$c_3 = c_{3,0}(1 + \tilde{a}T^2 + \tilde{b}T^3) \quad (3.3)$$

mit der Temperatur ab [Lah71, Ens00], wobei $\tilde{a} = 8,4 \text{ K}^{-2}$, $\tilde{b} = 9,4 \text{ K}^{-3}$ und $c_{3,0} = 0,0648$ die ³He-Konzentration für $T \rightarrow 0$ ist. Der Anteil an ⁴He c_4 wird durch die Näherung [Edw69, Gho75, Ens00]

$$c_4 = (1 - c_3) = a\sqrt{T^3} e^{-b/T}, \quad (3.4)$$

mit $a = 8,5 \text{ K}^{-3/2}$ und $b = 0,56 \text{ K}$ beschrieben. Dies führt dazu, daß bei einer Temperatur von 10 mK in der ³He-reichen Phase nur eins von 10²⁸ Atomen ein ⁴He-Atom ist.

Bei näherer Betrachtung von Bild 3.2 fällt auf, daß selbst bei tiefsten Temperaturen noch 6,4% ^3He in der schwereren Phase gelöst ist. Ursache für diese endliche Löslichkeit von ^3He in ^4He liegt in der Wechselwirkung der beiden Isotope. Aufgrund ihrer ungewöhnlich großen Nullpunktsenergie ist die Bindungsenergie zwischen den ^3He -Atomen untereinander kleiner als zwischen ^3He - und ^4He -Atomen. Die ^3He -Atome *verdampfen* in das flüssige ^4He solange, bis ihre Fermienergie die Bindungsenergie überwiegt. Daher ist selbst bei einer Temperatur von $T \rightarrow 0\text{ K}$ noch 6,4% ^3He in der unteren ^4He -reichen Phase gelöst. Dieser Aspekt ist für die Erzeugung tiefer Temperaturen von großer Bedeutung. Arbeiten zu flüssigem Helium und $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Mischungen sind in [Wil87] und [Kue85] zu finden.

Wie Messungen der spezifischen Wärme von ^3He und ^4He bestätigten [Whe68], ist die Enthalpie von ^3He -Atomen in der unteren Phase $H_d(T)$ größer als die von ^3He -Atomen in der oberen Phase $H_c(T)$. Durch den Übergang von ^3He -Atomen der oberen Phase durch die Grenzfläche in die untere Phase wird der Umgebung somit Wärme entzogen. Auf diesem Kühlprinzip basieren $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verdünnungskryostaten.

Die Kühlleistung läßt sich aus der Differenz der Enthalpien H_d und H_c quantifizieren

$$\dot{Q} = \dot{n}_3 (H_d(T_M) - H_c(T_W)) = \dot{n}_3 (95T_M^2 - 11T_W^2) \left[\frac{\text{J}}{\text{mol K}^2} \right]. \quad (3.5)$$

Die Indizes M und W stehen für die Mischkammer und (kältesten) Wärmetauscher. Für eine Zirkulationsrate von $\dot{n}_3 = 250\ \mu\text{mol/s}$ ergibt sich daraus bei einer Mischkammertemperatur von $T = 30\ \text{mK}$ eine Kühlleistung von

$$\dot{Q} \simeq 19\ \mu\text{W}. \quad (3.6)$$

Für weitergehende Betrachtungen zur Tieftemperaturthermodynamik von Quantenflüssigkeiten sei an dieser Stelle auf die Literatur verwiesen [Whe68, Lou74, Fro92, Ens00].

Um eine kontinuierliche Kühlung zu gewährleisten, muß der unteren Phase ständig ^3He entzogen werden. Dieser Mangel an ^3He -Atomen wird aus der oberen Phase aufgefüllt. Der folgende Abschnitt zeigt die technische Realisierung dieses Kühlprinzips in einem kontinuierlich arbeitenden $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verdünnungskryostaten.

3.1.2 $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verdünnungskryostat

1951 schlug erstmal H. London vor, basierend auf der $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verdünnungskühlung eine kontinuierlich arbeitende Kältemaschine zu entwickeln [Lon62]. Das Kernstück eines $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verdünnungskryostaten besteht aus Mischkammer, Verdampfer, Wärmetauscher und wird allgemein als Verdünnungskryostateinsatz bezeichnet. Es befindet sich im Inneren eines Vakuumgefäßes, das selbst in einem mit flüssigem ^4He gefüllten Dewar, dem sog. ^4He -Bad, untergebracht ist. Der Verdünnungskryostateinsatz ist in Bild 3.3 schematisch dargestellt.

Die im vorigen Kapitel (3.1.1) beschriebene $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Phasengrenze befindet sich in der Mischkammer. Hier werden auch die tiefsten Temperaturen erreicht. Die untere,

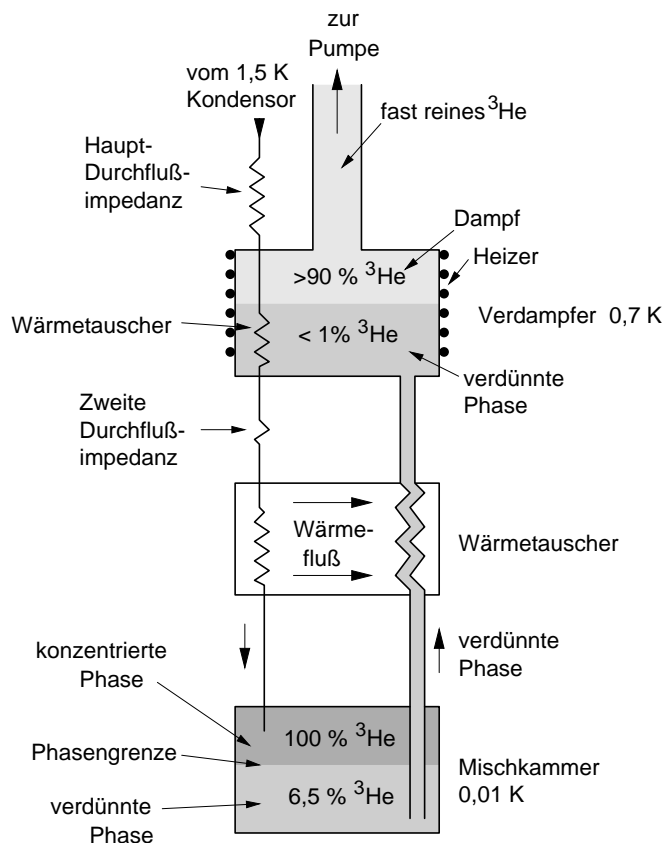


Bild 3.3: Funktionsprinzip eines Verdünnungskryostaten (aus [Ens00])

verdünnte Phase ist über ein Steigrohr mit einem weiteren Gefäß, dem Verdampfer, verbunden. Dieser Verdampfer wird mittels eines Heizers auf einer Temperatur von etwa 0,7 K gehalten. Ein Blick auf Bild 3.1 macht deutlich, daß bei dieser Temperatur der Dampfdruck von ^3He sehr viel größer ist, als der von ^4He . Durch Pumpen am Verdampfer wird somit fast ausschließlich ^3He -Gas abdestilliert. Aufgrund des daraus resultierenden osmotischen Druck zwischen Verdampfer und Mischkammer strömt ^3He aus der Mischkammer nach. Der verdünnten Phase wird auf diese Weise ständig ^3He entzogen. Somit ist eine kontinuierliche Kühlung am Ort der Mischkammer gewährleistet.

Das gewonnene ^3He -Gas durchströmt außerhalb des Kryostaten bei Raumtemperatur diverse Pumpen. Zur Reinigung wird es durch ein System von Ölnebel-/Kondensat-Filtern, einer Stickstoffkühlfalle (77 K) und meist noch einer Heliumkühlfalle (4,2 K) geleitet und der Mischkammer wieder zugeführt. Die gesamte Apparatur der Pumpen, Rohrleitungen, Filter, Steuerventile, etc. bezeichnet man als *Gashandling-System* (GHS). Vor Erreichen der Mischkammer wird das warme ^3He -Gas durch thermischen Kontakt der ^3He -Zuleitungen mit dem ^4He -Bad (4,2 K) und danach mit dem 1K-Topf ¹

¹Durch Abpumpen von ^4He wird hier üblicherweise eine Temperatur von ca. 1,5 K erzeugt

vorgekühlt. Die unterhalb des 1K-Topfes angebrachte Durchflußimpedanz gewährleistet, daß sich das ^3He -Gas lange genug am 1K-Topf aufhält, um seine Wärme abzugeben. Ferner wird mit der Durchflußimpedanz auch der Druck des ^3He -Gases hoch gehalten, so daß es kondensiert. Das nun flüssige ^3He wird durch thermische Ankopplung an den Verdampfer und mit Hilfe von Gegenstromwärmetauschern weiter vorgekühlt. Nun kann es der konzentrierten Phase in der Mischkammer zugeführt werden, ohne diese zu erwärmen. Dort wird es erneut die Phasengrenze überschreiten und dem Konzentrationsgefälle folgend den Verdampfer erreichen. Der Kühlkreislauf ist geschlossen.

Der erste 1965 von Das, De Bruyn Ouboter und Taconis gebaute $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verdünnungskryostat erreichte eine Temperatur von 0,22 K. Seit dieser Zeit ist in den Tieftemperaturlaboratorien die Entwicklung von immer leistungsstärkeren Kryostaten vorangetrieben worden.

3.1.3 Mikro-Kelvin-Anlage MKA 3

Das Studium des Tieftemperaturverhaltens von Gläsern ist auch für die Metrologie bei tiefen Temperaturen interessant. Daher fanden die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen in enger Zusammenarbeit mit dem Labor für Tieftemperaturmetrologie der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt (PTB)² in Berlin statt. Für die thermischen und dielektrischen Messungen stand die im Bau befindliche Mikro-Kelvin-Anlage MKA 3 zur Verfügung. Diese, für die Zwecke der Tieftemperaturmetrologie konzipierte kryotechnische Anlage, verfügt neben einer HF-geschirmten Kabine, auch über einen zweistufigen 9 T-Magneten, dessen oberer Magnet für die dielektrischen Messungen im Magnetfeld genutzt wurde. Um die speziellen Anforderungen der Experimente zu berücksichtigen, waren Veränderungen an Thermometrie, Datenerfassung und der Experimentierplattform durchzuführen.

In den folgenden Abschnitten wird die Mikrokelvinanlage MKA 3 näher beschrieben. Eine schematische Darstellung des generellen Aufbaus der MKA 3 gibt Bild 3.4.

Verdünnungskryostateinsatz

Der Verdünnungskryostateinsatz mit der Typenbezeichnung DRI 550 wurde von der Firma CryoVac³ in Lizenz von S.H.E. dilution refrigerator technology⁴ gefertigt und bildet das Herzstück der MKA 3. Er ist inkl. des 1K-Topfes und des Vakuum-Flansches schematisch in Bild 3.5 dargestellt. Das vom Vorkühler bereits auf die ^4He -Badtemperatur von 4,2 K vorgekühlte ^3He wird im Kondensator, der in thermischem Kontakt zum 1K-Topf steht, verflüssigt und erreicht die am Verdampfer angebrachte Durchflußimpedanz.

Unterhalb des Verdampfers befindet sich der kontinuierliche Wärmetauscher und fünf Stufenwärmetauscher. Zwischen den beiden Wärmetauschern ist eine Zwischenplatte zur

²Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Institut Berlin, Abbestr.2-12, 10587 Berlin

³Gesellschaft für Tieftemperaturtechnik mbH & Co KG, Troisdorf

⁴Biomagnetic Technologies, Inc. of San Diego, California, USA

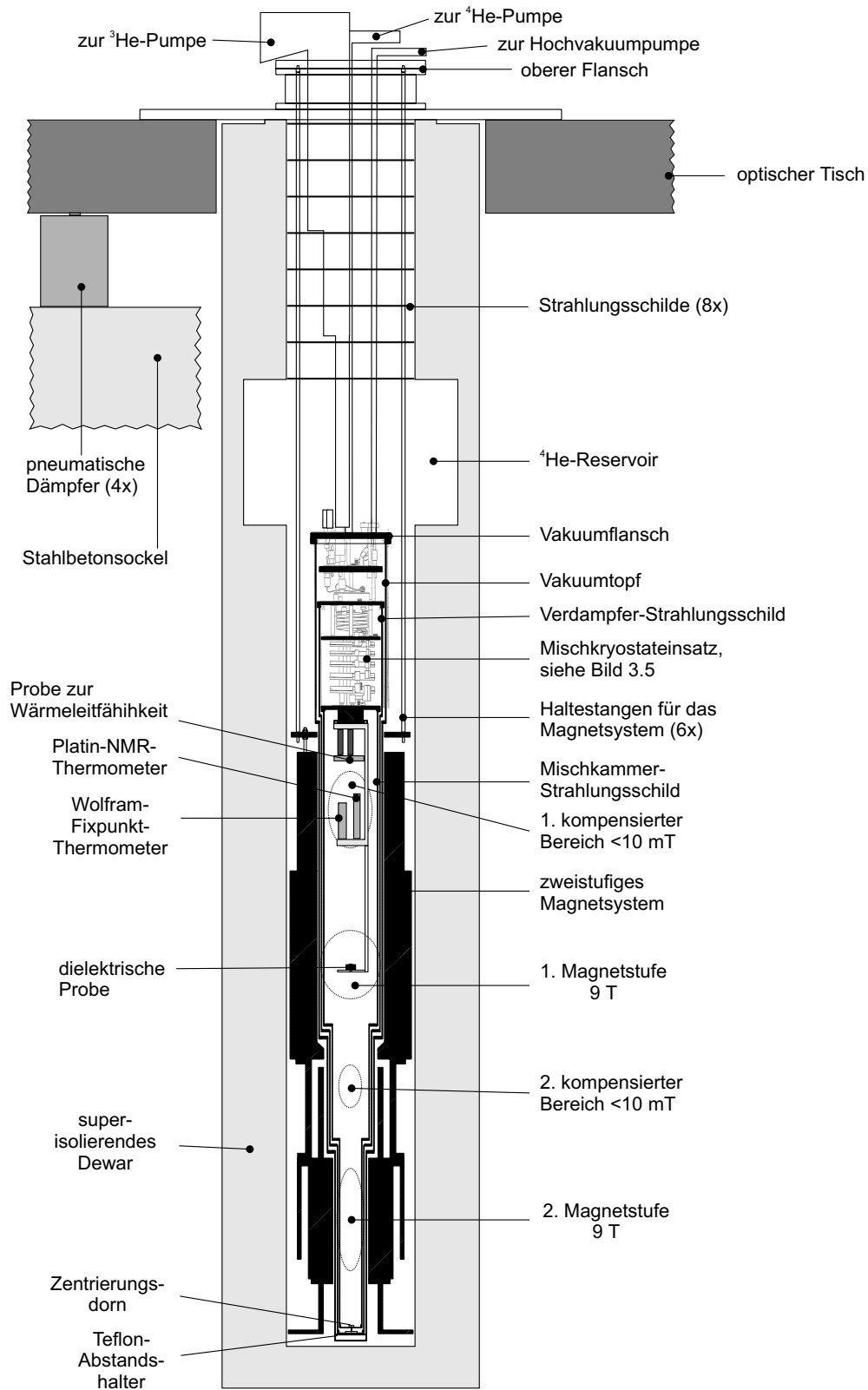


Bild 3.4: Schematischer Aufbau der MKA 3

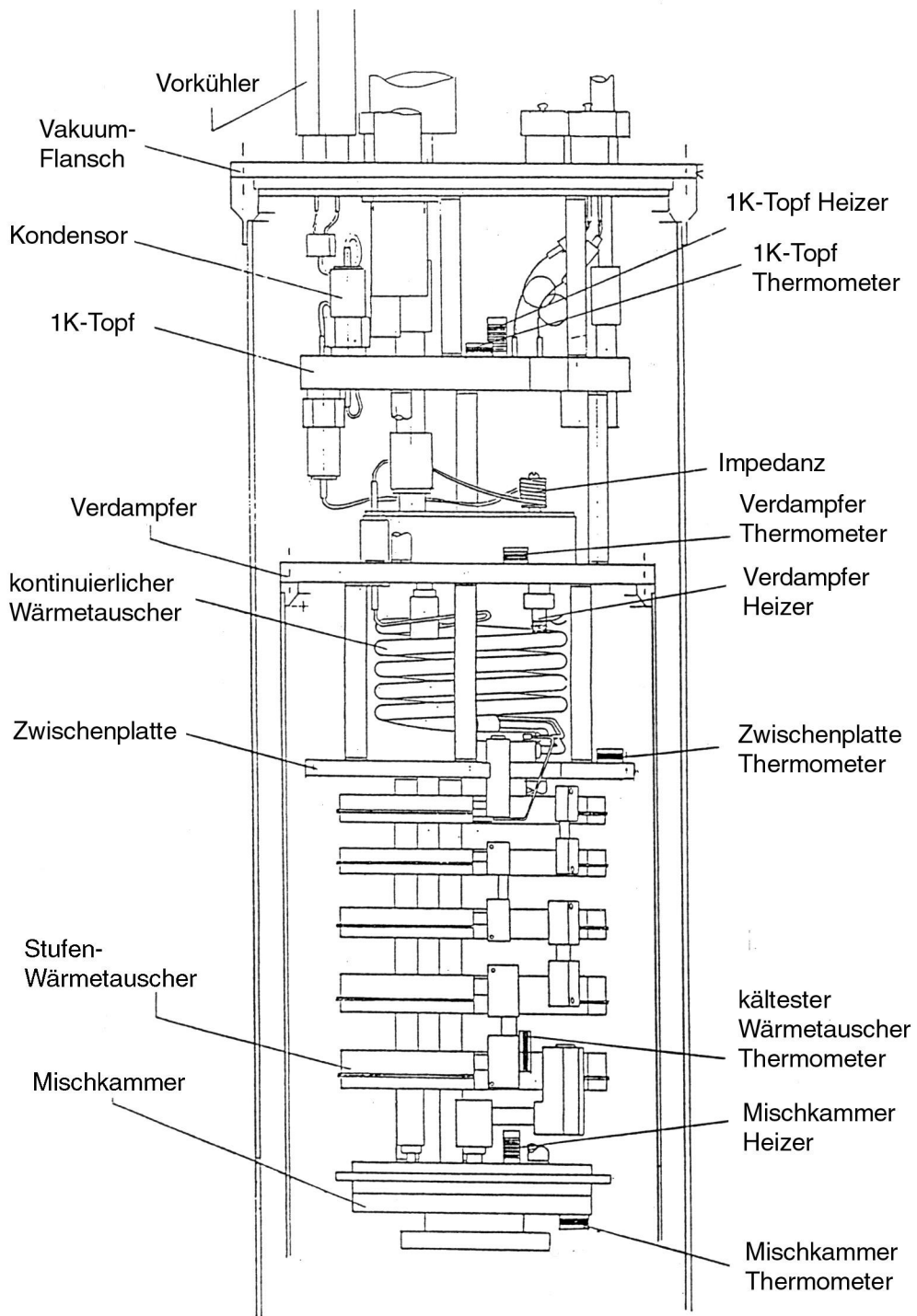


Bild 3.5: Verdünnungskryostateinsatz DRI 550 der Mikrokelvinanlage MKA 3 inkl. 1K-Topf und Vakuum-Flansch mit Vorkühler (nach [Cry89])

thermischen Kontaktierung angebracht. Den Abschluß bildet die Mischkammer. Sie besteht aus zwei mit gesintertem Silber gefüllten Halbschalen aus vergoldetem Kupfer, die indiumgedichtet fest verschraubt sind. Zwischen der oberen und unteren Hälfte befindet sich ein Spalt von 19 mm. Hier sollte sich bei richtiger Gasmenge und optimal eingestelltem Mischungsverhältnis der beiden Heliumisotope die Phasengrenze zwischen konzentrierter und verdünnter Phase befinden.

Mischkammer, Zwischenplatte und Verdampfer sind durch vier bzw. sechs Stäbe aus dem äußerst schlecht wärmeleitenden Material Vespel mechanisch miteinander verbunden.

Der Probenhalter, der zur Montage und thermischen Kontaktierung der Thermometrie und der Experimente dient, wird an dem Flansch (\varnothing 80 mm) an der Unterseite der Mischkammer festgeschraubt. Konstruktion und Aufbau des beschriebenen Ensembles, insbes. die Herstellung der Wärmetauscher, entsprechen den von G. Frossati und Mitarbeitern entwickelten Verdünnungskryostateinsätzen, wie sie u. a. in [Fro77, Fro78] beschrieben werden.

Peripherie der MKA 3

Zur Abschirmung von Wärmestrahlung wird an die Mischkammer ein Strahlungsschild montiert. Über dieses sog. Mischkammerschild wird ein weiteres Strahlungsschild geführt und an der Verdampferplatte befestigt. Darüber befindet sich der Vakuumtopf, der, mit einer Indiumdichtung versehen, am Vakuumflansch festgeschraubt ist. Ein Dorn auf der Unterseite des Mischkammerschildes (mit entsprechende Zentrierlochscheibe auf der Innenseite des Verdampferschildbodens) verhindert einen thermischen Kontakt zwischen den Schilden. Ein Stern aus Teflon auf der Unterseite des Verdampferschildes erfüllt den gleichen Zweck zwischen diesem zweiten Strahlungsschild und dem Vakuumtopf.

Der später beschriebene, zweistufige 9 T-Magnet wird auf einer Länge von 490 mm über den Vakuumtopf geführt. Daher müssen die Durchmesser des Vakuumtopfes und beider Schilde auf die Bohrung des Magneten von 186 mm (oberer Magnet) und 80 mm (unterer Magnet) angepaßt sein. Entsprechende Schilde und der Vakuumtopf standen nicht zur Verfügung. Sie wurden von der Schlosserei und der Mechanischen Werkstatt der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt speziell für den Einsatz in der MKA 3 angefertigt. Um ein Aufmagnetisieren zu verhindern, sollte man bei der Materialwahl auf besonders hochlegiertes Metall zurückgreifen. Material und Dimension der Schilde sind Tabelle 3.2 zu entnehmen.

	Material	Länge
Mischkammerschild	Messing CuZn39Pb3	1519 mm
Verdampferschild	Messing CuZn39Pb3	1789 mm
Vakuumtopf	Edelstahl 1.4429	1975 mm

Tab. 3.2: Daten der Strahlungsschilde und des Vakuumtopfs der MKA 3

Ein superisolierendes Dewar⁵ umschließt schließlich den gesamten Kryostaten und dient zur Aufnahme des Heliumbades.

Für die Unterdrückung mechanischer Vibrationen ist der Kryostat in einen optischen Tisch⁶ gehängt. Dieser optische Tisch steht auf einem Betonsockel mit unmagnetischer Armierung (2,4 m x 3,8 m x 2,5 m, Gewicht ca. 30 t). Sämtliche Pumpleitungen sind durch eigens von der Firma VAT⁷ angefertigte Federbälge vom Kryostaten schwingungsentkoppelt. Die Montage des Dewars erfolgt an der Unterseite des optischen Tisches. Die Gesamthöhe der Anlage von Kryostatkopf⁸ oberhalb des optischen Tisches bis zum Dewarboden beträgt rund 3,5 m.

Um die MKA 3 ist eine gegen HF-Strahlung abgeschirmte Kabine von Siemens⁹ gebaut. Die HF-Kabine mit dem Kryostaten steht in der großen Experimentierhalle im Warburgbau der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt in Berlin. Die Vorratsbehälter (50 ℓ Aluminium-Bierfässer) für das ³He/⁴He-Gemisch, Druckflaschen mit Reinstgasen (N₂, ⁴He und ³He), fast alle Pumpen und die Abstellflächen für Strahlungsschilde, Vakuumpopf, Dewar und Magnet befinden sich direkt unter der MKA 3 in den Kellerräumen des Warburgbaus. Nimmt man die Versorgungsplattform oberhalb der HF-Kabine, die sog. *Galerie* noch hinzu, so erstreckt sich die gesamte MKA 3 über drei Etagen.

Steuerung und Datenerfassung

Die Dimension der Anlage macht deutlich, daß für die Bedienung des Kryostaten eine Technik zur zentralen Fernsteuerung und (Betriebs-)Datenerfassung einzusetzen ist. Die Darstellung aller (Betriebs-)Daten, sowie die Steuerung des Gashandling-Systems erfolgte mit Hilfe eines unter LabView[®] erstellten Steuerprogramms am sog. Steuerrechner. Ein essentieller Vorteil dieser Art der rechnerunterstützten Fernbedienung der Anlage ist die Möglichkeit, Sicherheitsroutinen einzubauen, so daß Fehlfunktionen und -bedienungen automatisch abgefangen werden.

Bei der Datenerfassung sind prinzipiell die Daten, die außerhalb und im Inneren der HF-geschirmten Kabine anfallen, zu unterscheiden. Desweiteren wird zwischen den Betriebsdaten der MKA 3, d. h. Daten die zur Bedienung oder zur Kontrolle des Betriebszustandes der MKA 3 benötigt werden, und den Meßdaten der Experimente unterschieden. Bild 3.6 verdeutlicht die verschiedenen Arten der Datenerfassung und Steuerung.

⁵Kadel Engineering, Danville, Indiana 46122, USA, Volumen ca. 300 ℓ

⁶Technical Series, Laboratory Table Top, Type XL-B, Newport Corporation, Fontain Valley, California, USA

⁷COMVAT von VAT, Grasbrunn, <http://www.comvat.de>

⁸Hier befinden sich Anschlüsse diverser Pumpleitungen, Transferleitungen für LN₂ und L⁴He, Überdruckventile, sowie elektrische Anschlüsse der Meßleitungen zur Thermometrie und der Experimente.

⁹HF-geschirmte Kabine bis 35 GHz, Siemens AG, München

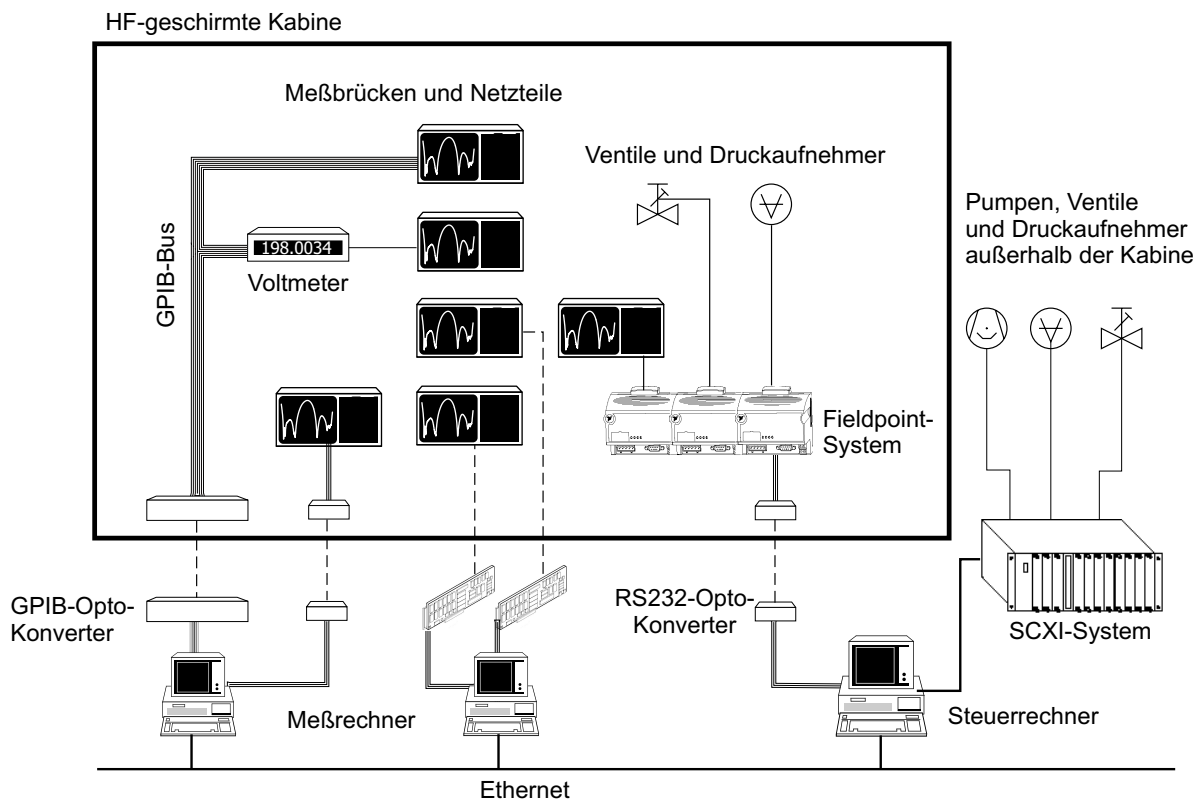


Bild 3.6: Datenerfassung an der MKA 3

3.2 Zweistufiges Magnetsystem

Zum Aufbau einer zweistufigen Kernentmagnetisierungsstufe wurde für die MKA 3 ein System von zwei 9 T-Magneten von der Firma Oxford Instruments¹⁰ erworben. Die wichtigsten Parameter dieses Systems sind in Tabelle 3.3 aufgelistet. Oberhalb des oberen

Magnet		oberer	unterer
Maximales Magnetfeld bei 4,2 K	(T)	9,0	9,0
benötigter Strom für Maximalfeld	(A)	91,3	89,1
Homogenität des Feldes in 10 mm Kugelvolumen	(ppm)	<1000	7,3
Durchmesser der Bohrung	(mm)	160	84
Abstand des Feldzentrums vom Montageflansch	(mm)	575	1200

Tab. 3.3: Parameter des zweistufigen Magnetsystems an der MKA 3

¹⁰Oxford Instruments, Scientific Research Division, Witney, England

Magneten und im Bereich zwischen beiden Magneten ist das Magnetfeld bis auf 10 mT kompensiert. Innerhalb dieser Bereiche sind Wärmeschalter und die Tieftemperatur-Thermometrie plaziert (vgl. Bild 3.4). Um ein Aufmagnetisieren der Armierung im Boden der MKA 3 zu minimieren, ist auch der Bereich unterhalb des unteren Magneten bis auf 100 mT kompensiert.

Während des Betriebes wurde der Magnet meist im *persistenten Modus* gefahren. Dies wird durch Kurzschließen der supraleitenden Magnetwicklung mit einem Wärmeschalter im flüssigen ^4He erreicht. Durch Heizen des Wärmeschalters in seinen normalleitenden Zustand ist es möglich, den Strom durch den Magneten mit dem Netzteil zu variieren. Nach Erreichen des neuen Magnetfeldes wird der Wärmeschalter wieder geschlossen (Heizer aus, Wärmeschalter wird rasch supraleitend) und die äußere Stromversorgung kann abgeschaltet werden. Der persistente Modus bietet die Vorteile einer erhöhten Stabilität des Magnetfeldes und eines geringeren Verbrauchs an flüssigem Helium.

Die erwähnten Netzteile des Typs PS120-10HS (Oxford Instruments) der beiden Magneten verfügen über einen wassergekühlten Shunt und sind daher hochstabil (Stabilität: 3 mA/h, Restwelligkeit 0,2 %, minimale Einstellbarkeit des Stroms: 0,01 A). Beide Netzteile sind via RS232-Schnittstelle voll fernbedienbar.

3.3 Thermometrie bei tiefen Temperaturen

Thermometrie bei tiefen und ultratiefen Temperaturen ist fast ebenso aufwendig wie die Erzeugung derselben. Erst im Oktober 2000 wurde auf der Sitzung des Internationalen Komitees für Maße und Gewichte (CIPM) die neue *Provisional Low Temperature Scale of 2000 (PLTS 2000)* beschlossen. Die PLTS 2000 erweitert die bis dato bestehende Temperaturskala ITS 90 beginnend bei 1 K bis hinunter zu 0,9 mK und damit in den Submillikelvinbereich.¹¹

Die Darstellung einer Temperaturskala erfolgt mit Hilfe von definierten Fixpunkttemperaturen, d. h. physikalisch wohldefinierten Temperaturen, ohne vorherige Kalibration an andere Thermometer. Diese sind z. B. gut reproduzierbare Phasengleichgewichte reiner Stoffe oder supraleitende Sprungtemperaturen. Die Fixpunkttemperaturen werden mit Hilfe von *Primärthermometern* bestimmt, deren temperaturabhängige Eigenschaft durch eine fundamentale physikalische Beziehung beschrieben wird. Im Unterschied dazu werden Thermometer, die auf temperaturabhängigen Materialeigenschaften basieren, *Sekundärthermometer* genannt. Mit der Aufstellung einer Temperaturskala sind die nationalen metrologischen Institute, wie NIST (USA), NPL (UK) und die PTB (D), beauftragt.

Träger der neuen Temperaturskala PLTS 2000 ist die ^3He -Schmelzdruckkurve, wie sie bereits 1970 von Halperin [Hal78] und Greywall [Gre86] vorgeschlagen wurde. Der

¹¹Ein anlässlich dieser Skalenerweiterung erscheinender Artikel von Kühne findet sich in [Küh01].

Verlauf des ^3He -Schmelzdrucks als Funktion der Temperatur ist in Bild 3.7 dargestellt und wird durch die Clausius-Clapeyron-Gleichung beschrieben

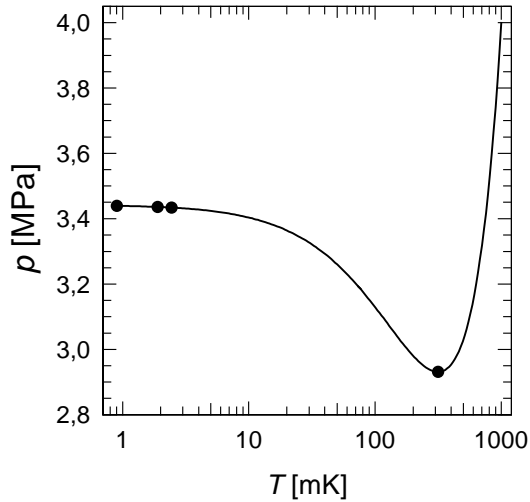


Bild 3.7: ^3He -Schmelzdruck als Funktion der Temperatur

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_l - S_s}{V_l - V_s} . \quad (3.7)$$

Hierbei kennzeichnen S_l und S_s bzw. V_l und V_s die molaren Entropien des flüssigen und festen ^3He bzw. deren Molvolumina. Die Druck- und Temperaturwerte der Fixpunkte der ^3He -Schmelzdruckkurve sind in Tabelle 3.4 aufgelistet. Zwischen diesen Fixpunkten

	p (MPa)	T (mK)
Phasenübergang (magnetisch)	3,43934	0,902
Phasenübergang (superfluid A-B)	3,43609	1,896
Phasenübergang (superfluid A)	3,43407	2,444
Minimum des Schmelzdrucks	2,93113	315,240

Tab. 3.4: Druck- und Temperaturwerte der Fixpunkte der ^3He -Schmelzdruckkurve

wird die Temperatur durch das *definierte Polynom des ^3He -Schmelzdrucks* $p(T)$ der *PLTS 2000* wiedergegeben:

$$p(T) = \sum_{i=-3}^{+9} a_i T^i , \quad (3.8)$$

mit p (MPa), T (K) und den Koeffizienten a_i :

$$\begin{aligned}
a_{-3} &= -1,3855442 \cdot 10^{-12} & , & & a_{-2} &= 4,5557026 \cdot 10^{-9} & , & & a_{-1} &= -6,4430869 \cdot 10^{-6} & , \\
a_0 &= 3,4467434 \cdot 10^0 & , & & a_1 &= -4,4176438 \cdot 10^0 & , & & a_2 &= 1,5417437 \cdot 10^1 & , \\
a_3 &= -3,5789853 \cdot 10^1 & , & & a_4 &= 7,1499125 \cdot 10^1 & , & & a_5 &= -1,0414379 \cdot 10^2 & , \\
a_6 &= 1,0518538 \cdot 10^2 & , & & a_7 &= -6,9443767 \cdot 10^1 & , & & a_8 &= 2,6833087 \cdot 10^1 & , \\
a_9 &= -4,5875709 \cdot 10^0 & . & & & & & & & &
\end{aligned}$$

3.3.1 Supraleiter-Fixpunkt-Thermometer

Zur Kalibration der Sekundärthermometer wird ihre temperaturabhängige Größe bei mindestens zwei festen Temperaturen gemessen und ihr Verlauf dazwischen entsprechend interpoliert. Dies bedarf jedoch der Kenntnis von einigen festen Temperaturen. Die Messung der Sprungtemperatur von Supraleitern bietet hierfür eine gute Möglichkeit [Sch82, Pob96]. Meist basiert sie auf der magnetischen Messung der Gegeninduktivität, die die Probe enthält, beim Übergang vom normalleitenden in den supraleitenden Zustand.

Für die Kalibration der Thermometrie unterhalb einer Temperatur von 30 mK ist an der MKA 3 ein Wolfram-Fixpunkt-Thermometer eingebaut. Die Wolframprobe ist ein hochreiner, zylindrischer Einkristall¹² ($\varnothing 6$ mm, $l = 25$ mm), dessen supraleitender Sprungpunkt bei 15,4 mK liegt. Die gemessene Änderung der Gegeninduktivität wird in der Probe durch den Unterschied der Abschirmung des angelegten Magnetfeldes bestimmt. Die Probe befindet sich als Spulenkern im Inneren der Primärspule, die ein schwaches Magnetfeld am Ort der Probe erzeugt. Nach Unterschreiten der Sprungtemperatur wird das Magnetfeld fast vollständig aus der Probe verdrängt (Meissner-Effekt). Dadurch ändert sich die gemessene Gegeninduktivität der Sekundärspule.

Die Eindringtiefe eines elektromagnetischen Wechselfeldes in Metalle ist gegeben durch die *Skintiefe*

$$\lambda_S = \sqrt{\frac{\rho_S}{\pi \mu_0 \mu \omega}} , \quad (3.9)$$

mit ω als der Frequenz des magnetischen Wechselfeldes, dem spezifischen Widerstand ρ_S und Permeabilität μ des Metalls.

Hinzu kommt, daß ein Magnetfeld nicht vollständig aus supraleitendem Material verdrängt wird. Seine Eindringtiefe ist als *Londonsche Eindringtiefe* bekannt

$$\lambda_L = \sqrt{\frac{m_e}{\mu_0 n_S e^2}} . \quad (3.10)$$

Hierbei sind m_e und e die Masse respektive die Ladung des Elektrons. Die Größe n_S steht für die Dichte der supraleitenden Ladungsträger. Als Fazit ergibt sich daraus, daß der gemessene Unterschied der Gegeninduktivität am supraleitenden Sprungpunkt umso kleiner ausfällt, je reiner die Probe ist.

¹²Goodfellow GmbH, Bad Nauheim

Die wichtigsten Kenngrößen des eingebauten Wolfram-Fixpunkt-Thermometers sind in Tabelle 3.5 aufgelistet. Zur Herstellung der Primärspule diente ein Nb/Ti in Cu/Ni

Sprungtemperatur	mK	15,4
kritisches Magnetfeld	mT	0,12
Reinheit der Probe	%	99,999
Strom in Primärspule	μA_{eff}	10
Magnetfeld in Primärspule	μT	0,1
Meßfrequenz	Hz	11,9

Tab. 3.5: Parameter des Wolfram-Fixpunkt-Thermometers der MKA 3. Der Wert für das kritische Magnetfeld ist [Pob96] entnommen.

Multifilament-Supraleiter¹³ und für die Sekundärspule ein Kupferdraht ($\varnothing 0,2$ mm).

In Anwesenheit von Magnetfeldern zeigt der Supraleiter ein Hystereseverhalten (vgl. [Pob96]). Der Absolutwert der Sprungtemperatur hängt empfindlich von Magnetfeldern ab (T_c sinkt um etwa $100 \mu\text{K}$ pro $1 \mu\text{T}$). Zur Abschirmung externer Magnetfelder ist um das Thermometer ein einseitig geschlossener Zylinder aus Cryoperm¹⁴ geführt. Cryoperm bietet aufgrund seiner hohen Permeabilität (bis zu 70000 bei 4,2 K) und einem Schirmfaktor ($S = H_{\text{außen}}/H_{\text{innen}} \gtrsim 1000$) einen guten Schutz vor kleinen Magnetfeldern. Bei großen Magnetfeldern geht das Material jedoch in die Sättigung und die Abschirmung bricht zusammen. Zur Abschirmung größerer Magnetfelder dient ein Niobzylinder ($T_c = 9,3$ K) innerhalb des Cryoperm-Zylinders. Neben externen Magnetfeldern ist bei der supraleitenden Sprungpunkt-Thermometrie auch darauf zu achten, daß ein Unterkühlen des normalleitenden Zustands unterdrückt wird. Hierzu bedient man sich eines Tricks. Dem Wolfram-Einkristall werden Aluminiumpunkte ($T_c = 1,18$ K) auf die Stirnflächen geschweißt. Man spricht hierbei auch vom *Impfen* des Supraleiters. Der supraleitende Zustand des Aluminiums breitet sich in der Wolframprobe aus. Dieses Eindringen der Supraleitung ist als *Proximityeffekt* bekannt und bewirkt, daß der Wolfram-Einkristall sofort bei Erreichen seiner Sprungtemperatur supraleitend wird.

Zur Messung der Gegeninduktivität war eine LR 700-Meßbrücke der Firma Linear Research im Einsatz. Dieses als Wechselstrom-Widerstandsmeßbrücke konzipierte Gerät kann auch im Gegeninduktivitäts-Modus betrieben werden. Das Analogausgangssignal wurde auf einen PID-Regler¹⁵ gegeben, der die Heizleistung am Probenträgerheizer regelt.

¹³Vacyrflux 5001 FKN60/(0,2) von Vaccumschmelze GmbH, Hanau

¹⁴Cryoperm[®], Vakuumschmelze GmbH, Hanau

¹⁵TS530, Picowatt Oy, Finnland

3.3.2 Widerstandsthermometer

In den Tieftemperaturlaboratorien basiert die Thermometrie von Raumtemperatur bis hinunter in den Millikelvinbereich meist auf dem Messen des temperaturabhängigen elektrischen Widerstandes eines Metalls oder Halbleiters. Diese Methode ist relativ einfach und verursacht erst bei tiefsten Temperaturen Schwierigkeiten. Bei tiefsten Temperaturen verfälschen Wärmeleitfähigkeit, thermische Ankopplung, Selbstheizung aufgrund des Meßstroms und HF-Einstrahlung die Meßwerte.

Auch an der MKA 3 beruht ein großer Teil der Betriebsthermometrie, sowie der Thermometer zur Temperaturregelung, auf Widerstandsthermometern (siehe Tabelle 3.6). Ihre Widerstandscharakteristik ist sehr unterschiedlich und soll daher im folgenden kurz dargestellt werden.

Typ	Hersteller	Nennwiderstand (Ω)	Montageort
Kohle	Allen-Bradley	110	Coldplate
Kohle	Allen-Bradley	10	Verdampfer
Kohle	Speer	100	Baseplate
Kohle	Speer	100	kältester Wärmetauscher
Kohle	Speer	100	Mischkammer
Kohle	Matsushita, geschliffen	1000	Mischkammer
Germanium	Lakeshore	4	Mischkammer
RuO ₂	Oxford	2000	Mischkammer
RuO ₂		1000	kältester Wärmetauscher
Pt100		100	Mischkammer

Tab. 3.6: Widerstandsthermometer an der MKA 3 mit Nennwiderstand und Montageort im Kryostat

Pt100

Der elektrische Widerstand reiner Metalle nimmt mit sinkender Temperatur stetig ab. Er besitzt bei hohen Temperaturen eine lineare R-T-Charakteristik. Unterhalb einer Temperatur von 50 K macht sich die Streuung der Phononen an Defekten bemerkbar, und die Kurve flacht deutlich ab. Auch der Probenhalter der MKA 3 besitzt einen Pt 100-Widerstand, der bei 273 K einen Widerstand von 100 Ω aufweist und bis zu Temperaturen von 20 K ausgelesen wird.

Germanium

Im Gegensatz zu Metallen steigt der elektrische Widerstand dotierter Halbleiter mit sinkender Temperatur. Ihre elektrische Leitfähigkeit beruht im Tieftemperaturbereich auf dem quantenmechanischen Tunneln der Elektronen in dem „Störstellenband“. Dieser Vorgang wird als *variable range hopping* bezeichnet. Durch geeignete Dotierung werden Halbleiterwiderstände bis weit hinunter in den Millikelvinbereich als Thermometer eingesetzt. Kalibrierte Halbleiterwiderstände sind kommerziell erhältlich.

An der MKA 3 wird ein kalibrierter Germaniumwiderstand der Firma LakeShore¹⁶ (Kalibrationsbereich: $40 \text{ mK} < T < 8 \text{ K}$) eingesetzt.

Kohlewiderstände

Die Widerstandscharakteristik von kommerziellen Kohlewiderständen, wie sie in der Elektroindustrie als Massenware produziert werden, ähnelt der der beschriebenen Halbleiter. Im Unterschied zu den Halbleitern beruht ihr mit sinkender Temperatur steigender Widerstand jedoch allein auf dem Herstellungsprozeß. Hierbei werden Kohlenstoffkörner gepreßt und zusammengesintert. Demzufolge ist der elektrische Widerstand als Kontaktwiderstand der Kohlepartikel zu identifizieren. Umlagerungen der Kohlepartikel, verursacht durch wiederholtes Abkühlen und Aufwärmen der Probe, ändert die Widerstandscharakteristik des Kohlethermometers, so daß bei jedem Abkühlvorgang eine neuerliche Kalibration nötig wird. Da der Herstellungsprozeß für die Widerstandscharakteristik entscheidend ist, wird bei Kohlewiderständen meist auch der Herstellername angegeben.

RuO₂-Dickschichtwiderstände

Kommerziell erhältliche Dickschichtwiderstände bestehen aus den leitfähigen Verbindungen RuO₂, Bi₂RuO₂ und Bleisilikatglas (PbO-B₂O₃-SiO₂), aufgebracht auf ein Al₂O₃-Keramiksubstrat oder Saphirsubstrat. Ihre Widerstandscharakteristik ähnelt der von Kohlewiderständen. Sie bieten jedoch den Vorteil einer besseren Reproduzierbarkeit und geringerem Magnetowiderstand.

An der MKA 3 dient ein bei der Firma Oxford Instruments erworbenes kalibriertes RuO₂-Thermometer (Kalibrationsbereich: $19 \text{ mK} < T < 9 \text{ K}$) zur Bestimmung der Temperatur im Millikelvinbereich. Für die Betriebsthermometrie werden am MKA 3 noch drei weitere RuO₂-Thermometer ausgelesen.

3.3.3 Kernspinresonanzthermometer

Für die Temperaturmessung bei einigen Millikelvin, sowie im Submillikelvinbereich, stehen den Tieftemperaturphysikern nur wenige geeignete Methoden zur Verfügung. Als brauchbar hat sich die Methode der *gepulsten Kernspinresonanzthermometrie* an

¹⁶LakeShore Cryotronics Inc, Westerville, Ohio, USA

^{195}Pt in erwiesen. Tabelle 3.7 gibt die in diesem Zusammenhang wichtigsten Daten von ^{195}Pt in wider.

natürliche Häufigkeit		33,8	%
Kernspin	I	$1/2$	
magnetisches Moment	μ	0,597	μ_n
gyromagnetisches Verhältnis des Kerns	$\gamma/2\pi$	9,094	kHz/mT
gyromagnetisches Verhältnis im Metall	$\gamma_m/2\pi$	8,781	kHz/mT

Tab. 3.7: Eigenschaften von ^{195}Pt

Ausgehend von der temperaturabhängigen magnetischen Suszeptibilität der Kerne, die durch das bekannte Curie-Gesetz beschrieben wird,

$$\chi_n = \frac{\lambda_n}{T_n} \quad , \quad \text{mit} \quad \lambda_n = \frac{N_0 I(I+1) \mu_0 \mu_n^2 g_n^2}{3k_B} \quad , \quad (3.11)$$

füßt sein Funktionsprinzip auf der klassischen magnetischen Kernresonanz (NMR). Die Probe befindet sich in einem statischen Magnetfeld B_z . Die daraus resultierende Magnetisierung wird durch Einstrahlen kurzer resonanter magnetischer Wechselfelder senkrecht zum statischen Feld gestört. Pulslänge und -dauer werden so optimiert, daß die magnetischen Dipole aus der z -Richtung um den Winkel $\vartheta = 90^\circ$ in die x, y -Ebene gelenkt werden und um die z -Achse präzedieren. Der transversale Anteil der Magnetisierung $M_0 \sin \vartheta$ wird mit Hilfe der HF-Spule gemessen. Man beobachtet einen Zerfall der Amplitude nach

$$M_{xy}(t) = e^{-(1/\tau_2 + i\Omega)t} \quad , \quad (3.12)$$

mit der Zeitkonstanten τ_2 . Sie beschreibt die Zerstörung der Phasenkohärenz aufgrund von Spin-Spin-Wechselwirkung und Magnetfeldinhomogenitäten. Die in die HF-Spule induzierte Spannung des freien Induktionszerfalls, kurz *FID* (free induction decay), wird mit einem Oszilloskop aufgezeichnet und ausgewertet. Aus der Anfangsamplitude läßt sich die Magnetisierung und damit die Kerntemperatur bestimmen.

Zur Unterdrückung von Wirbelströmen besteht die Platinprobe der MKA 3 aus 180 Drähten ($\varnothing 0,15$ mm). Dieser „Platinpinsel“ ist zur möglichst optimalen thermischen Kontaktierung in einen Silbersockel hartgelötet. Um den Platinpinsel herum befindet sich die Sende- und Empfangsspule aus $20 \mu\text{m}$ starkem Kupferdraht. Die auf einen Körper aus Hartgewebe gewickelte Feldspule, besteht aus einem Nb/Ti in Cu Multifilament-Supraleiter. Bemerkenswert ist hierbei, daß die Spulendrähte in die Durchführung am Vakuumflansch eingelötet und damit kurzgeschlossen wurden. Bei Temperaturen unterhalb des supraleitenden Sprungpunktes der Spulendrähte erfüllt dieser niederohmige Kurzschluß die Aufgabe eines Tiefpasses. Eine weitere Besonderheit ist eine dünne und mit nichtleitendem Material beschichtete Niobfolie, die um die Feldspule gewickelt ist

[Hec87]. Dieser *offene diamagnetische Zylinder*, läßt nur in axialer Richtung magnetische Feldlinien hindurch. Er gewährleistet so ein homogenes Magnetfeld im Inneren der Feldspule. Tabelle 3.8 zeigt weitere Daten, die den Aufbau des in der MKA 3 verwendeten Platin-NMR-Thermometers beschreiben.

Windungsanzahl Feldspule		1353
Strom	(A)	2,60
Länge Feldspule	(mm)	80
erzeugtes Feld	(mT)	28,3
Windungszahl HF-Spule		600
Induktivität HF-Spule	(mH)	0,5
Frequenz	(kHz)	250

Tab. 3.8: Parameter des Platin-NMR-Thermometers der MKA 3

3.3.4 Paramagnetische Suszeptibilitätsthermometer

Paramagnetische Atome besitzen ein etwa 1000 mal größeres magnetisches Moment als Kerne. Die Messung ihrer magnetischen Suszeptibilität wird zur Thermometrie in einem Temperaturbereich zwischen 1 mK und 100 mK eingesetzt. Die Temperaturabhängigkeit der Paramagneten genügt dem fundamentalen *Curie-Weiss-Gesetz*

$$\chi = \frac{\lambda}{T - T_C}, \quad (3.13)$$

wobei T_C die Curie-Weiss-Temperatur bezeichnet.

An der MKA 3 dienten Goldproben, dotiert mit geringen Mengen des Selten-Erd-Elements Erbium als paramagnetisches Sensormaterial für zwei atomare Suszeptibilitätsthermometer. Im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Thermometern wurden sie jedoch nicht zur Betriebsthermometrie des Kryostaten eingesetzt, sondern im Rahmen des Experiments zur Messung der Wärmeleitfähigkeit von Borosilikatglasproben. Ihr Funktionsprinzip und Aufbau wird daher im folgenden ausführlicher erläutert.

Die paramagnetische Legierung Au:Er

In den verwendeten Legierungen Au:Er (60 ppm) und Au:Er (600 ppm) liegt das Erbium in seiner natürlichen Isotopenzusammensetzung vor (siehe Tabelle 3.9).

Die Legierung Au:Er wurde bereits in der Vergangenheit in ESR-Messungen [Tao71, Wil69] und hinsichtlich seines thermodynamischen Verhaltens im Magnetfeld [Sjö75] untersucht. Aus diesen Untersuchungen folgt, daß das magnetische Verhalten von Au:Er bei hinreichend tiefen Temperaturen ($T \lesssim 10$ K) und kleinen Magnetfeldern durch ein Zweiniveausystem zu beschreiben ist (Quasispin $\hat{S} = 1/2$, effektiver, isotroper Landé-Faktor $\hat{g} =$

Isotop	Anteil	Kernspin
^{162}Er	0,14 %	0
^{164}Er	1,61 %	0
^{166}Er	33,6 %	0
^{167}Er	22,9 %	$7/2$
^{168}Er	24,8 %	0
^{169}Er	14,9 %	0

Tab. 3.9: Natürliche Isotopenzusammensetzung von Erbium

$^{34/5}$) [Abr70]. In Bild 3.8 ist die berechnete Magnetisierung einer Au:Er (60 ppm)- und Au:Er (600 ppm)-Probe in einem Magnetfeld von 0,05 mT zu sehen.

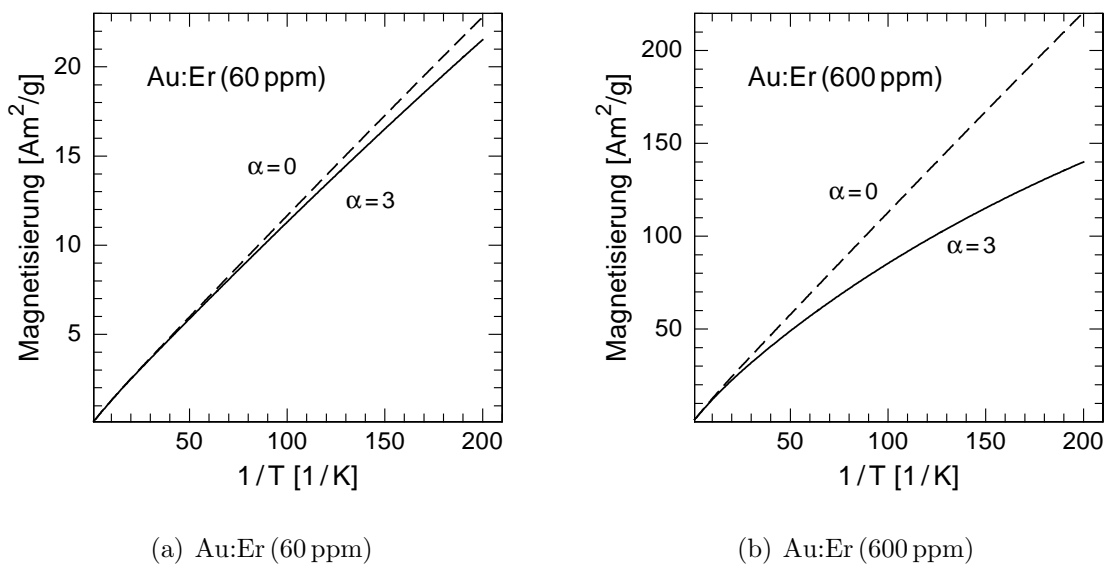


Bild 3.8: Magnetisierung von zwei Au:Er-Legierungen: Au:Er (60 ppm) und Au:Er (600 ppm). Die Proportionalitätskonstante α gibt die Stärke der indirekten Austauschwechselwirkung (RKKY) der Erbiumionen im Verhältnis zur direkten Dipol-Dipol-Wechselwirkung an.

Au:Er bietet gegenüber anderen magnetischen Legierungen, wie z. B. Cer-Magnesium-Nitrat (CMN) oder Pd:Fe, u. a. folgende Vorteile:

- leichte Verarbeitung,
- sehr gute Wärmeleitfähigkeit,
- gute Kopplung des Spinsystems an das System der Phononen, was kurze Ansprechzeiten von wenigen Millisekunden gewährleistet und

- geringe Wechselwirkungen zwischen den Erbiumionen in Gold. Dies hat zur Folge, daß bei vergleichbarer Spinkonzentration der Spinglasübergang erst bei weitaus tieferen Temperaturen erfolgt.

Daneben besitzen Magnetisierungsthermometer generell den bemerkenswerten Vorteil, daß ihre absolute Temperaturauflösung mit sinkender Temperatur aufgrund des $1/T$ -Verhaltens der Suszeptibilität immer besser wird.

Messung der Gegeninduktivität

Zur Messung der Gegeninduktivität diente die kommerziell erhältliche Gegeninduktivitätsmeßbrücke LR 400 der Firma Linear Research¹⁷. Bild 3.9 zeigt den verwendeten Meßaufbau der Gegeninduktivitätsmessung. Die LR 400 arbeitet bei einer festen Fre-

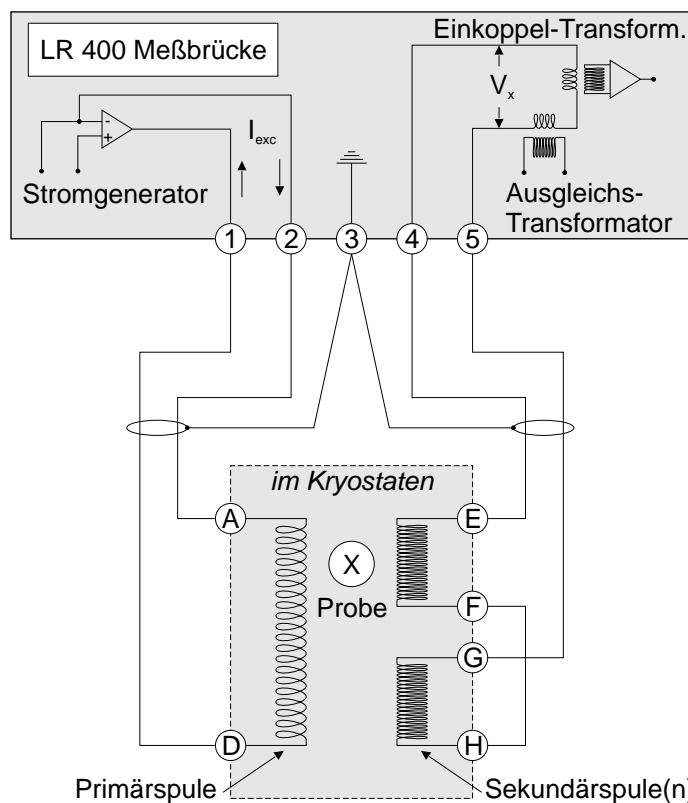


Bild 3.9: Schematische Darstellung des Funktionsprinzips einer LR 400 zur Messung der magnetischen Suszeptibilität von Au:Er. Der Meßaufbau besteht aus einer Primärschule und einer aus zwei Teilschulen (Detektionsschule mit Probe und Kompensationsschule) gewickelten Sekundärschule.

quenz von 15,9 Hz. Diese sinusoidale Spannung wird als Meßstrom ($I_{exc} = 100 \mu V$) der

¹⁷Linear Research Inc., San Diego CA 92110, USA

Primärspule zugeführt (Anschlüsse 1 und 2 auf A und D). Sie enthält als Spulenkern die paramagnetische Probe. Die in der Sekundärspule induzierte Spannung wird an den Anschlüssen E und G abgegriffen, auf den Brückeneingang 4 und 5 gegeben, in der Brücke verstärkt und ausgewertet. Zur Unterdrückung äußerer Einflüsse ist die Sekundärspule geteilt und gegenläufig gewickelt. Die paramagnetische Probe befindet sich nur in einer der beiden Teilspulen der sog. *Kompensationsschaltung*.

Bei der Materialwahl für den Spulenkörper ist darauf zu achten, daß er keine magnetischen Verunreinigungen enthält. Meist wird in solchen Fällen auf Hartgewebe zurückgegriffen. Dieses seit vielen Jahrzehnten in den Laboratorien verwendete Kompositmaterial neigt zum Ausfransen und liefert bei der mechanischen Bearbeitung recht unbefriedigende Ergebnisse. Alternativ hierzu wurden im Rahmen dieser Arbeit Spulenkörper aus dem von Ensinger neu entwickelten SINTIMID¹⁸ verwendet (siehe Bild 3.10). SINTIMID ist mechanisch leicht zu bearbeiten und beinhaltet keine meßbaren magnetischen Verunreinigungen. Die Primärspule ist aus dem supraleitenden Niob ($\varnothing 120 \mu\text{m}$), die beiden

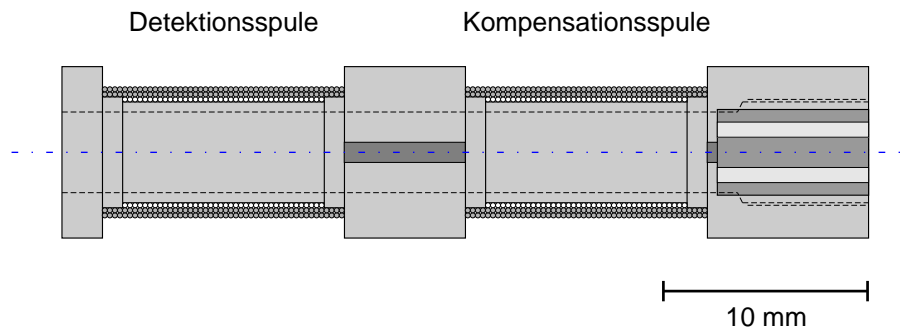


Bild 3.10: Spule zur Gegeninduktivitätsmessung mit einer Primärspule und geteilter Sekundärspule in Kompensationsschaltung. Die axiale Bohrung ($\varnothing 4 \text{ mm}$) dient zur Aufnahme des paramagnetischen Sensormaterials als Kern der Detektionsspule. Im rechten Bildbereich sind Leiterbahnen zu erkennen. Sie sind zur Kontaktierung der Spulendrähte und der geschirmten Zuleitungen aufgeklebt.

Teilspulen der Sekundärspule aus Kupferdraht ($\varnothing 50 \mu\text{m}$) gewickelt. Um die Sicht auf die Geometrie des Spulenkerns nicht zu nehmen, sind die Spulen in Bild 3.10 im Schnitt dargestellt.

Die empfindlich dünnen Zuführungen der Sekundärspule werden bereits auf dem Spulenkörper angelötet. Im Bild 3.10 (rechts) ist die entsprechende Fräsung mit aufgeklebten Leiterbahnen zu erkennen. Der gesamte Spulenkörper hat zur Aufnahme der Au:Er-Probe ($\varnothing 2,1 \text{ mm}$) eine axiale Bohrung ($\varnothing 4 \text{ mm}$). Zur Befestigung der Spule dient ein eingeschnittenes M5-Gewinde (in Bild 3.10 wiederum rechts zu erkennen). Angaben zu den Spulen, sowie weitere Parameter der Au:Er-Suszeptibilitätsthermometer zeigt Tabelle 3.10.

¹⁸Ensinger SINTIMID GmbH, Lenzing, Österreich

Windungsanzahl Primärpule		160
Windungsanzahl Sekundärpule		2000
Strom in Primärpule	μA_{eff}	300
Meßfrequenz	Hz	15,9

Tab. 3.10: Parameter der Au:Er-Suszeptibilitätsthermometer

Um ein elektromagnetisches Übersprechen der Zuleitungen von Primär- und Sekundärpule zu unterdrücken, ist auf eine ausreichende Schirmung zu achten. Innerhalb des Kryostaten wurden die Zuleitungen getrennt in supraleitenden Kapillaren geführt. Außerhalb erfolgt die Führung der Zuleitungen mittels doppelt geschirmter Leitungen. Die gute Schirmung war nötig, da für das erwähnte Experiment zwei Au:Er-Suszeptibilitätsthermometer bei der selben Meßfrequenz gleichzeitig betrieben wurden.

Da die beiden eingesetzten LR 400-Meßbrücken über keinen GPIB- oder seriellen Ausgang verfügen, wurden die Meßsignale am Analogausgang abgegriffen und auf zwei Multimeter¹⁹ gegeben. Diese konnten via GPIB-Ausgang ausgelesen und vom Meßrechner außerhalb der Kabine weiterverarbeitet werden.

3.4 Glasproben

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die Mehrkomponentengläser BaO-Al₂O₃-SiO₂, BK 7 und Duran untersucht. Ihre chemische Zusammensetzung ist Tabelle 3.12 zu entnehmen. Sie wurde anhand der in Abschnitt 3.4.1 erläuterten Analyse gewonnen.

Das Bariumalumosilikatglas liegt in der eutektischen Zusammensetzung aus BaO, Al₂O₃ und SiO₂ vor. Wegen seines hohen Schmelzpunktes ist sein Herstellungsprozeß aus der Schmelze technisch sehr aufwendig [Lin70]. Aus diesem Grund wurden die untersuchten Proben von Strehlow [Str88, Str92] im Sol-Gel-Verfahren hergestellt, das bereits in der Fußnote auf Seite 4 kurze Erwähnung fand.

Kennzeichnend für Borosilikatgläser sind wesentliche Bestandteile von Kieselsäure (SiO₂) und Borsäure (B₂O₃ > 8%) als Glasbildner. Der Borsäureanteil beeinflusst die Glaseigenschaften. Liegt der Borsäureanteil bei maximal 13%, weisen die Gläser eine große chemische Resistenz auf. Ein höherer Gehalt von B₂O₃ verschlechtert diese.

Typisch für technische Gläser sind B₂O₃-Gehalte von 12%-13% und SiO₂-Anteile von mehr als 80%. Neben der hohen chemischen Beständigkeit zeichnet diese Borosilikatgläser eine geringe Wärmeausdehnung ($3,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) aus und macht sie zu einem Universalglas für chemisch-technische Apparate und Laborgeräte. Ein solches technisches Borosilikatglas ist das von der Firma Schott²⁰ fabrizierte Duran. Vergleichbare

¹⁹HP34401A, Hewlett Packard

²⁰Schott Glaswerke, Mainz

Zusammensetzung und Anwendungsbereiche weist das von Corning (USA) produzierte Pyrex mit der Typenbezeichnung 7740 auf.

Auch für die Produktion von optischen Fenstern, Prismen oder Spiegeln werden häufig Borosilikatgläser verwendet. Ausschlaggebend hierfür ist ihr nahezu konstanter Brechungsindex für Wellenlängen im optischen Bereich. Dies wird durch Beimengen von Kationen wie Na_2O , CaO , etc. als sog. *Netzwerkwandlern* erreicht (siehe hierzu [Bec90, Vog83, Bis38]). Optische Gläser werden hinsichtlich ihrer Brechzahl bei drei verschiedenen Wellenlängen und der Abbe-Zahl ν_e in *Flintgläser* (hohe Brechzahl und $\nu_e < 50$) und *Krongläser* (kleinere Brechzahl und $\nu_e > 55$) eingeteilt. Das von Schott produzierte optische Borosilikatglas trägt die Typenbezeichnung BK 7 und gehört zur Klasse der Krongläser. Als amerikanisches Pendant gilt Corning 9700.

Die in dieser Arbeit untersuchten Glasproben aus Duran und BK 7 wurden von der Firma Schott Glaswerke in Mainz als Halbzeuge hergestellt und über einen weiterverarbeitenden Betrieb, HELLMA Optik Jena, bezogen.

Die für Berechnungen im Tunnelmodell wichtigen physikalischen Parameter der untersuchten Gläser sind in der nachfolgenden Tabelle 3.11 aufgelistet. Für die wesentlich

Parameter	Einheit	BaO- Al_2O_3 - SiO_2	BK 7	Duran
ρ	kg/m^3	3080 ^d	2510 ^e	2308 ^c
T_g	$^\circ\text{C}$	850 ^g	557 ^e	530 ^f
c_t	m/s		3800 ^a	3457 ^b
c_l	m/s		6000 ^a	5647 ^b
γ_t	eV		0,33 ^a	
γ_l	eV		0,23 ^a	

Tab. 3.11: Physikalische Parameter für BaO- Al_2O_3 - SiO_2 , BK 7 und Duran. Es bedeuten: ρ : Dichte, T_g : Glasübergangstemperatur, c_t , c_l : Schallgeschwindigkeit transversaler bzw. longitudinaler Phononen, γ_t , γ_l : Kopplungskonstante transversaler bzw. longitudinaler Phononen (resonanter Streuprozeß).

Die Angaben sind den folgenden Arbeiten entnommen: a [Hun76], b [Sch58], c [Her00c], d diese Arbeit, e [Sch96], f [Sch81b], g [Str01].

höhere Dichte des optischen Borosilikatglases BK 7 sind die höheren Anteile an Na_2O und K_2O verantwortlich. Die Natriumionen setzen sich in die aus Sauerstoffatomen gebildeten Hohlräume im Netzwerk des Glases, was die Dichte erhöht.

3.4.1 Probenanalyse - Chemische Zusammensetzung

Um die chemische Zusammensetzung der untersuchten Glasproben zu bestimmen, wurde beim Fraunhofer-Institut für Silikatforschung ISC²¹ eine chemische Analyse in Auf-

²¹Fraunhofer-Institut für Silikatforschung ISC, Würzburg, <http://www.isc.fhg.de>

trag gegeben. In einem ersten Arbeitsschritt werden die Glasproben gemahlen und mit Flußsäure-Perchlorsäure aufgeschlossen. Eine anschließende ICP-AES-Spektroskopie²² diente zur quantitativen Bestimmung der Bestandteile des Glases. Hierbei wird die Probe in gesäuerter wässriger Lösung mittels eines Argongasstromes in ein Plasma gebracht. Bei Temperaturen von etwa 6000 K bis 8000 K verdampfen die dann ionisierten Bestandteile der Probe. Bei der anschließenden Rekombination können die emittierten Spektrallinien mit Referenzspektren verglichen werden, was neben qualitativen auch Angaben zur quantitativen Zusammensetzung der Proben zuläßt.

Das Ergebnis dieser Analyse ist in Tabelle 3.12 zusammengestellt.

Elementoxid	Molmasse (g/mol)	BaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂		BK7		Duran	
		Gew.-%	Mol-%	Gew.-%	Mol-%	Gew.-%	Mol-%
SiO ₂	60,084	52,4	72,7	70,2	74,8	80,2	83,4
B ₂ O ₃	69,620	0,6	0,72	10,4	9,6	12,9	11,6
Al ₂ O ₃	101,961	10,6	8,8	0,04	0,028	1,85	1,14
Na ₂ O	61,979	0,21	0,28	9,74	10,1	3,35	3,4
K ₂ O	94,196	0,072	0,064	6,98	4,7	0,61	0,41
BaO	153,326	31,3	17,0	1,8	0,76	0,013	0,005
Li ₂ O	29,881	0,005	0,014	0,001	0,002	0,002	0,004
PbO	223,199	1,28	0,48	< 0,02	< 0,01	< 0,02	< 0,01

Tab. 3.12: Chemische Zusammensetzung der verwendeten Gläser nach ICP-AES Analyse (Angaben in Massenanteilen und Teilchenzusammensetzung der Oxide)

3.4.2 Magnetische Systeme

Elektronische magnetische Verunreinigungen

Um die Konzentration elektronischer magnetischer Verunreinigungen zu ermitteln, wurden die Glasstabproben²³ von Herrmannsdörfer und Mitarbeitern an der Universität Bayreuth in Gleichfeld-Suszeptibilitätsmessungen untersucht. Zur Messung diente ein kommerziell erhältliches SQUID-Magnetometer²⁴. Die eingesetzte Apparatur bietet die Möglichkeit, die Magnetisierung einer Probe im Temperaturbereich von $1,6 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$ und Magnetfeldern von bis zu $B = 5 \text{ T}$ zu messen.

²²ICP-AES steht für Inductively Coupled Plasma Atomically Emission Spectroscopy

²³Da auch das Scheibenmaterial der dielektrischen Untersuchungen von der Firma Schott stammt, wurde die bei den BK 7- und Duranstäben ermittelte Konzentration der magnetischen Verunreinigungen auch für sie als zutreffend angenommen.

²⁴SQUID steht für Superconducting Quantum Interference Device.

In Bild 3.11 sind die Messungen der Magnetisierung von BK7, Duran und BaO-Al₂O₃-SiO₂ als Funktion der inversen Temperatur zu sehen. Die durchgezogenen Kurven

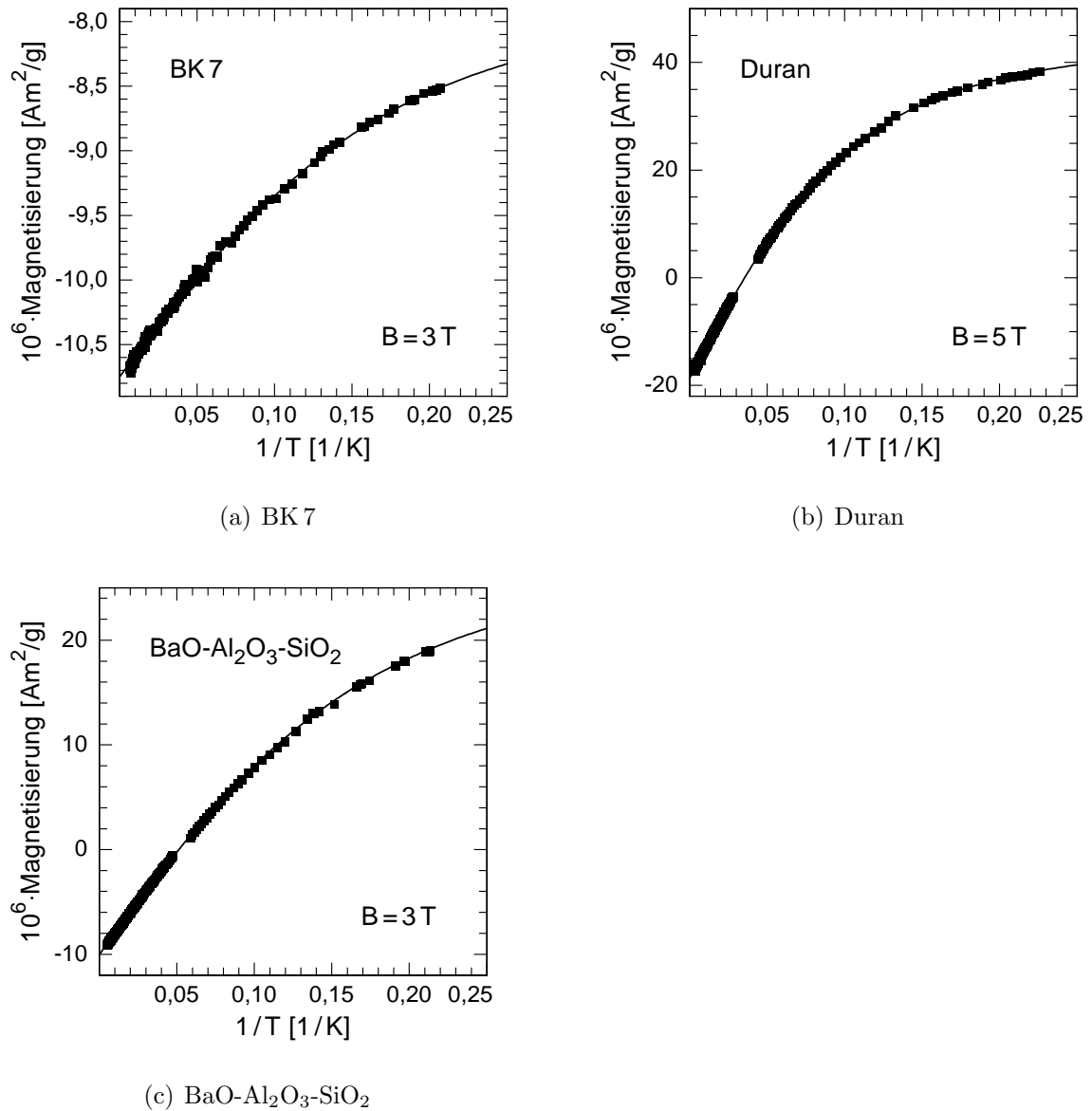


Bild 3.11: Gleichfeld-Suszeptibilitätsmessung zur Bestimmung der Konzentration von paramagnetischen Verunreinigungen in Multikomponentengläsern [Her00b].

sind Berechnungen aus der Brillouin-Funktion

$$M = \frac{k_{\text{el}} N_{\text{A}}}{m_{\text{Mol}}} k_{\text{B}} \left[\frac{2J+1}{2J} \coth \left(\frac{(2J+1)x_{\text{el}}}{2J} \right) - \frac{1}{2J} \coth \left(\frac{x_{\text{el}}}{2J} \right) \right]. \quad (3.14)$$

k_{el} ist die Konzentration der Eisenionen, N_{A} die Avogadrokonstante, m_{Mol} die Molmasse der Probe, J die Spinquantenzahl und x_{el} das Argument der Brillouinfunktion

$$x_{\text{el}} = \frac{g_{\text{el}}\mu_{\text{B}}JB}{k_{\text{B}}T}, \quad (3.15)$$

mit dem Landé-Faktor g_{el} , dem Bohrschen-Magneton μ_{B} und dem Magnetfeld B .

Durch Variation der Parameter k_{el} , J und g_{el} wurde der Verlauf der Brillouinfunktion an die Meßdaten angepaßt. Die so ermittelten Parameter charakterisieren das paramagnetische Spinsystem. Für die Spinquantenzahl J und den Landé-Faktor g_{el} wurden in allen drei untersuchten Gläsern die Werte $J = 5/2$ und $g_{\text{el}} = 2,23$ gefunden. Dies läßt den Schluß zu, daß es sich bei den paramagnetischen Verunreinigungen um Fe^{3+} -Ionen handelt.

Fe^{3+} -Ionen mit d^5 Elektronenkonfiguration besitzen einen niedrigsten Energiezustand von ${}^6S_{5/2}$ als Grundzustand und die Spinquantenzahl $J = S = 5/2$. Man erwartet für sie daher einen Landé-Faktor g_{el} nahe dem Wert eines freien Elektrons von $g_{\text{el}} = 2,0023$. In Elektronen-Spin-Resonanz-Messungen wurden jedoch für Fe^{3+} -Ionen in Glas auch größere Landé-Faktoren von 4,29 und 6 gemessen [San55, Lov71, Ang76]. Sie beruhen auf der Kopplung der Fe^{3+} -Ionen mit Kristallfeldern,

Die ermittelten Konzentrationen der Fe^{3+} -Ionen für die drei untersuchten Multikomponentengläser sind in Tabelle 3.13 aufgelistet.

Glas	Fe^{3+} -Konz.	Toleranz	Quelle
BK 7	6 ppm	2 ppm	Bild 3.11(a)
Duran	126 ppm	2 ppm	Bild 3.11(b)
BaO- Al_2O_3 - SiO_2	102 ppm	2 ppm	Bild 3.11(c)

Tab. 3.13: Konzentration von Fe^{3+} -Ionen in den untersuchten Gläsern.

Kernmomente

Zur spezifischen Wärme der Gläser tragen auch die Isotope der Gläser bei, deren Kernspin nicht verschwindet. Insbesondere in den Messungen der spezifischen Wärme bei hohen Magnetfeldern kann ihr Beitrag dominieren. Tabelle 3.14 gibt Auskunft über die zur Berechnung der spezifischen Wärme des Kernspinsystems relevanten Größen.

3.5 Experimenteller Aufbau der Wärmeleitfähigkeitsmessung

Bei der mechanischen Konstruktion des Probenaufbaues zur Messung der Wärmeleitfähigkeit von Borosilikatglas gibt es eine Reihe von Anforderungen, die hier insbesonde-

	m _{Mol}	V _{Mol}	ρ	relative Häufigkeit	I	μ	g-Faktor	Q
	[g]	[cm ³]	[g/cm ³]	[%]		[μ N]		barn
⁶ Li	6,941	13,02	0,533	7,5	1	1,163	1,163	0,00082
⁷ Li	6,941	13,02	0,533	92,5	3/2	4,204	2,803	-0,041
¹⁰ B	10,811	4,39	2,463	19,9	3	2,079	0,693	0,08459
¹¹ B	10,811	4,39	2,463	80,1	3/2	3,471	2,314	0,04059
¹⁷ O	15,999	17,36	0,922	0,038	5/2	-2,241	-0,896	-0,02558
²³ Na	22,990	23,78	0,967	100,0	3/2	2,863	1,909	-0,1089
²⁷ Al	26,982	10,00	2,698	100,0	5/2	4,309	1,723	0,1403
²⁹ Si	28,086	12,06	2,329	4,67	1/2	-0,962	-1,924	
³⁹ K	39,098	45,94	0,851	93,26	3/2	0,505	0,337	0,0601
⁴⁰ K	39,098	45,94	0,851	0,012	4	-1,451	-0,363	-0,0749
⁴¹ K	39,098	45,94	0,851	6,73	3/2	0,277	0,185	0,0733
¹³⁵ Ba	137,327	38,16	3,599	6,59	3/2	1,082	0,721	0,16
¹³⁷ Ba	137,327	38,16	3,599	11,23	3/2	1,210	0,807	0,245

Tab. 3.14: Elemente von Borosilikatgläsern: NMR-Daten der Isotope mit Kernspin $\neq 0$ aus [Win00]

re unter dem Aspekt einer Experimentiertemperatur unterhalb von 100 mK diskutiert werden sollen. Die nachfolgenden Kriterien waren Ausgangspunkt für das Design des Experiments.

- Auf eine sehr gute thermische Kontaktierung des Glasstabes mit dem Probenhalter des Kryostaten (dem Wärmebad) ist zu achten.
- Die Heizleistung von wenigen Nanowatt sollte möglichst vollständig in die Probe abgegeben werden. Es gilt somit, auch den thermischen Kontakt des Heizwiderstandes auf der Stirnfläche des Glasstabes zu optimieren und den Wärmeeintrag des Heizers zu messen. Ein elektromagnetisches Übersprechen des Heizers muß vermieden werden, um die Thermometrie nicht zu beeinflussen.
- Die Thermometer sollten die Temperatur der Phononen des Glases messen. Desweiteren muß ihr Wärmeeintrag auf den Glasstab gering und ihre Temperaturauflösung auch bei Temperaturen unterhalb von 50 mK zufriedenstellend sein.
- Der Wärmeübergangswiderstand zwischen Glasprobe und Wärmebad sollte bei der Auswertung der Messung nicht berücksichtigt werden.

Insbesondere der letzte Aspekt führte dazu, daß ein Aufbau, der die Temperatur der Glasprobe an zwei Punkten mißt, favorisiert wurde. In Bild 3.12 ist das Experiment, bereits am Probenhalter der MKA 3 montiert, zu sehen. Horizontal eingebaut bildet der

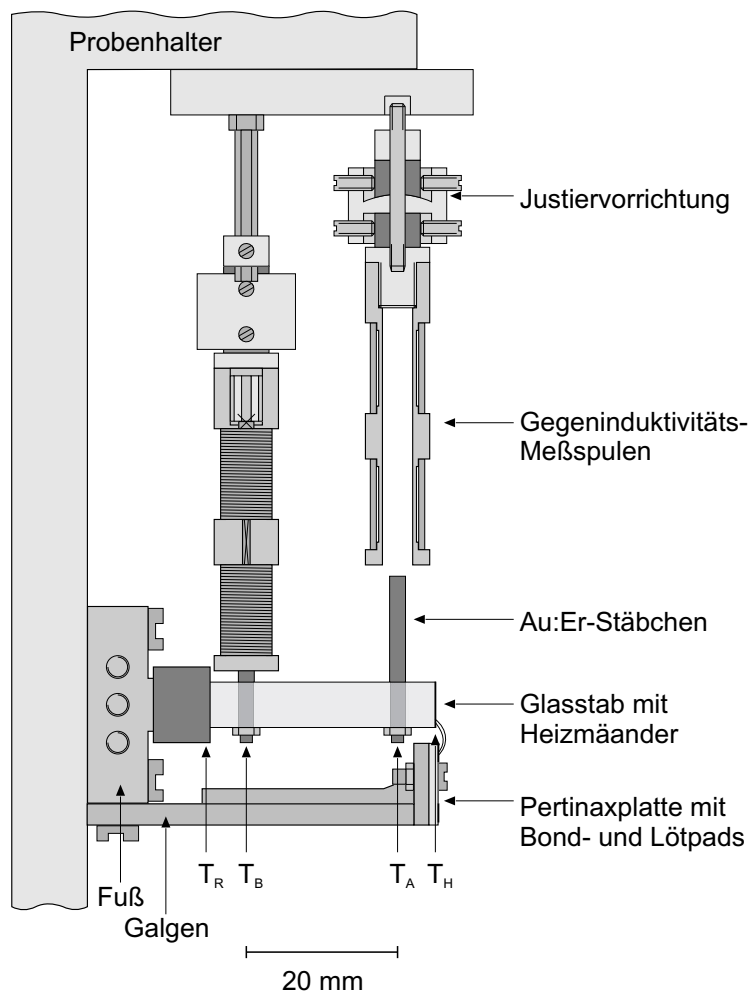


Bild 3.12: Experimenteller Aufbau zur Messung der Wärmeleitfähigkeit an Borosilikatglas, eingebaut am Probenhalter der MKA 3.

Glasstab das zentrale Element des Experiments. Ihn gilt es mit dem Probenhalter des Kryostaten mechanisch so gut wie möglich zu verbinden, um auch bei tiefen Temperaturen einen guten thermischen Kontakt mit dem Wärmebad zu gewährleisten. Hierzu steckt das eine Ende des Glasstabes in einem eigens konstruierten und für jeden Glasstab individuell angepaßten *Fuß*. Dieser wird fest mit dem Probenhalter verschraubt. Ein Heizwiderstand auf der anderen Stirnfläche des Glasstabes erzeugt den Wärmeeintrag und bewirkt so die Ausbildung eines Temperaturgradienten im Glas. Bei der Suche nach geeigneten Thermometern fiel die Wahl auf die in Abschnitt 3.3.4 beschriebenen Au:Er-Suszeptibilitätsthermometer. Neben der berührungsfreien induktiven Meßmethode, bieten solche Thermometer den Vorteil, daß ihre absolute Temperaturentauflösung mit sinkender Temperatur aufgrund des $1/T$ -Verhaltens der Suszeptibilität immer besser wird (vgl. Abschnitt 3.3.4).

Zur besseren Übersicht, ist in Bild 3.13 ein vergrößerter Bildausschnitt aus Bild 3.12 der Glasprobe zu sehen. Wie die aufgezählten Anforderungen in das Design des Experi-

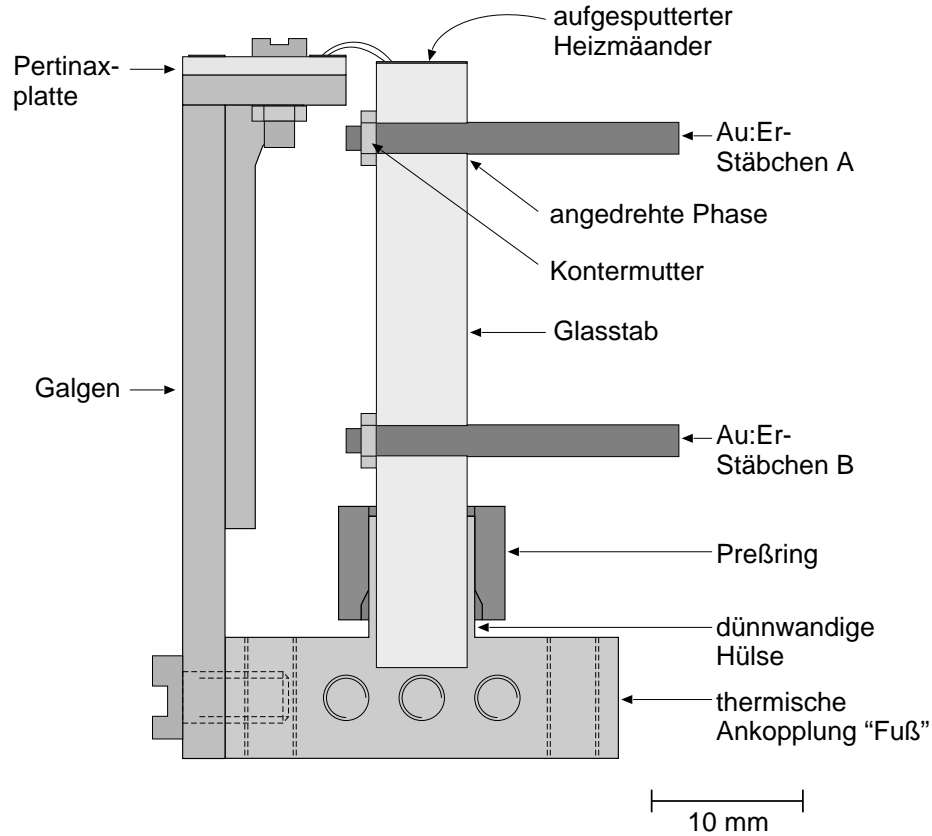


Bild 3.13: Präparation des Glasstabes mit thermischer Ankopplung, zwei Au:Er-Stäbchen und dem Galgen mit Pertinaxplatte.

ments eingegangen sind, ist in den folgenden Abschnitten näher erläutert.

3.5.1 Probenpräparation

Glasprobe

Wie in Kapitel 2 beschrieben, war die Messung der Wärmeleitfähigkeit von Glasstäben aus den Borosilikatgläsern BK 7 und Duran (siehe 3.4) bei ultratiefen Temperaturen Ziel des Experiments. Die Glasstäbe (polierte Stirnflächen, Länge 40 mm und \varnothing 6 mm) wurden von der Firma Hellma bezogen, die als weiterverarbeitender Betrieb Halbzeuge von Schott verarbeitet (siehe Abschnitt 3.4).

Im ersten Bearbeitungsschritt wurden in der Glastechnischen Werkstatt des Physikalischen Instituts der Universität Heidelberg senkrecht zur axialen Mittelachse des Stabes

zwei Bohrungen ($\varnothing 1,8$ mm) gefertigt. Ihr Abstand von der oberen Kante beträgt 5 mm bzw. 25 mm. Sie dienen zur Aufnahme der magnetischen Thermometer. Die Bohrungen sind mit einem Ultraschallbohrer durchgeführt. Um Muschelbruch zu verhindern, ist an der Austrittsseite des Bohrers eine kleine Fläche eingeschliffen worden. Diese dient auch zur Aufnahme der Kontermuttern der Au:Er-Suszeptibilitätsthermometer.

Au:Er-Suszeptibilitätsthermometer

Als Thermometer wurden die in Abschnitt 3.3.4 beschriebenen Au:Er-Stäbchen eingesetzt. Der Durchmesser der Au:Er-Stäbchen betrug 2,1 mm, ihre Länge 20 mm. An einem Ende des Stäbchens wurde auf einer Länge von 8 mm der Durchmesser auf 1,8 mm verringert. Auf die letzten 2 mm war noch ein Gewinde M1,6 geschnitten. Anschließend konnten die Au:Er-Stäbchen bis zu der angedrehten Fase in die Bohrungen des Glasstabes eingeführt und mit Goldmuttern gekontert werden.

Bei tiefen Temperaturen verliert das Gold, wegen seines im Vergleich zu Glas größeren thermischen Ausdehnungskoeffizienten, im Inneren der Bohrung den Kontakt zum Glas. Das Einbringen einer gut wärmeleitenden Paste²⁵ sorgt für einen guten thermischen Kontakt auch im Inneren der Bohrung. Über die Kontermutter und die angedrehte Phase der Au:Er-Stäbchen wurde der thermische Kontakt in jedem Fall gesichert.

Heizmäander

Im zweiten Bearbeitungsschritt wurde im Reinraum des Kirchhoff-Instituts für Physik (KIP) der Universität Heidelberg auf die obere polierte Stirnfläche des Glasstabes ein Heizmäander aus Gold aufgesputtert. Eine Beschreibung des Sputtervorgangs findet sich in [Sch83], und Informationen zur institutseigenen Sputteranlage sind [Web91] zu entnehmen. Die aufgesputterte Goldstruktur gewährleistet bei ultratiefen Temperaturen einen besseren thermischen Kontakt zum Glas als geklebte Widerstände. Ein häufig zu beobachtender Effekt beim Anlegen eines Heizstromes durch den Mäander ist die Ausbildung eines magnetischen Störfeldes, was meist ein elektromagnetisches Übersprechen der eingesetzten Thermometer zur Folge hat. Um dieses von vornherein zu vermeiden, wurde der Heizmäander bifilar konstruiert. Zwei Exemplare der konstruierten Sputtermasken sind in Bild 3.14 zu sehen. Sie wurden mittels Nd-YAG-Laserschnitttechnik bei der Firma Metaq hergestellt²⁶.

Bild 3.15 zeigt die bearbeitete Stirnfläche des Glasstabes mit dem aufgesputterten Heizmäander. Zu erkennen ist ein Heizmäander Typ 1, der an der linken Seite verbunden ist. Diese Verbindung und die Anschlüsse auf der rechten Seite wurden mit einem Wedge-Wedge-Bonder in der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt angefertigt (Gold-Bondraht $\varnothing 25 \mu\text{m}$). Neben dem Glasstab ist eine kleine Platte aus Pertinax zu erkennen.

²⁵Wakefield Thermal Compound

²⁶Legierung 7C27MO2 (Dicke 0,3 mm), Metaq GmbH, Wuppertal

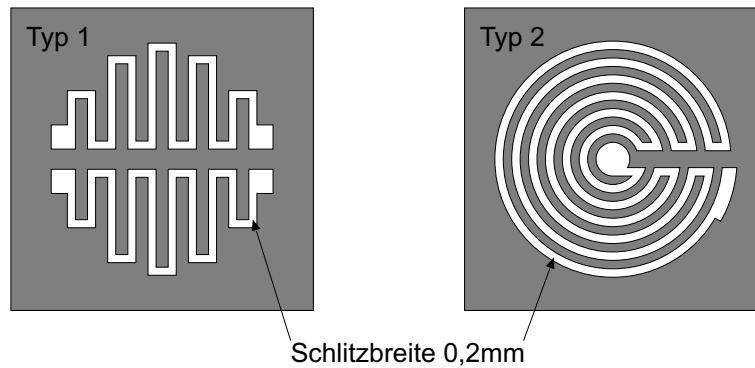


Bild 3.14: Sputtermasken: Die 0,2-mm-breiten Schlitzze wurden mit Laserschnitttechnik von der Firma Metaq hergestellt.

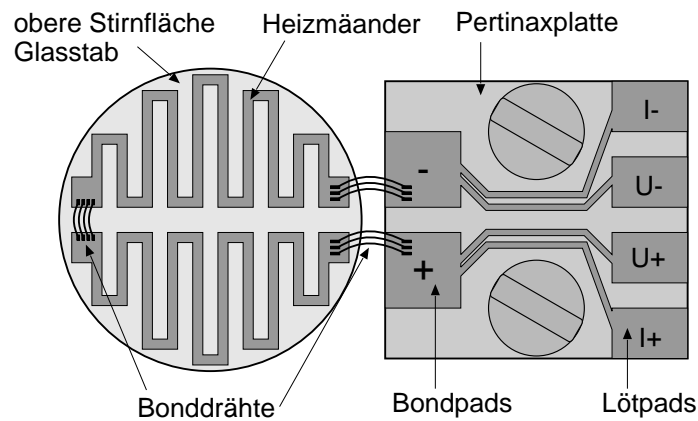


Bild 3.15: Obere Stirnfläche des Glasstabes mit aufgesputtertem Heizmäander und den gebondeten Anschlüssen an die Pertinaxplatte.

Sie ist auf der Oberseite des sog. Galgens angeschraubt. Aufgeätzt wurden Kontaktflächen und die entsprechenden Leiterbahnen. Die beiden linken Kontaktflächen dienen als Bondpads für die Anschlußbonds, die vier rechten sind Lötpads für die Strom- und Spannungsanschlüsse. Der Spannungsabfall am Widerstand, und damit die Heizleistung, kann somit per Vierdrahtmessung direkt am Experiment ermittelt werden. Die Widerstandswerte der Heizmäander bei den durchgeführten Experimenten an BK 7 und Duran betragen: $R_{4,2K}(\text{BK 7}) = 220 \Omega$ respektive $R_{4,2K}(\text{Duran}) = 180 \Omega$.

Versilbern des Glasstabes

Um einen möglichst optimalen thermischen Kontakt mit dem Wärmebad zu erzielen, wurde die untere Stirnfläche und die letzten 15 mm der Mantelfläche des Stabes mit Hilfe einer Silbernitratlösung chemisch versilbert. Auf diese Weise konnte ein metallischer

Kontakt zwischen Glasstab und seiner thermischen Ankopplung an den Probenhalter, die im nachfolgenden Abschnitt 3.8 beschrieben wird, erreicht werden. Die Prozedur des chemischen Versilberns ist in Anhang A nachzulesen.

Thermische Ankopplung

Aufgrund ihrer, verglichen mit Metallen, sehr schlechten Wärmeleitfähigkeit, ist die thermische Kontaktierung von dielektrischen Proben nicht trivial. Trotzdem gelingt es, Gläser als massive Probe bis auf eine Temperatur von unter 10 mK abzukühlen. Bei der Konstruktion des vorgestellten Probenaufbaus wurde das Hauptaugenmerk auf eine möglichst optimale thermische Ankopplung der Probe gerichtet. Als thermische Ankopplung des Glasstabes dient ein Fuß aus getempertem, sauerstofffreiem Kupfer (OFHC²⁷).

Ein Schnitt durch den Fuß ist in Bild 3.13 dargestellt. Er besteht aus einem Quader mit zentrischer Ausdrehung. Diese Ausdrehung läuft in eine dünnwandige Hülse (Wanddicke ca. 0,2 mm) weiter. Sie dient zur Aufnahme des Glasstabes. Ihr Innendurchmesser ist auf den jeweiligen Glasstab speziell angepaßt. Um den Druck auf den Stabumfang zu erhöhen, wird über die Hülse ein Preßring aus Messing geführt, dessen Bohrung im oberen Bereich um etwa 0,2 mm kleiner als der Außendurchmesser der Kupferhülse ist. Da die Kupferhülse nach dem Tempervorgang vergleichsweise weich ist, schmiegt sie sich an den, in diesem Bereich versilberten, Glasstab. Der Druck der Hülse und des Preßringes wird durch ihre thermische Kontraktion bei tiefen Temperaturen noch stärker.

Die Seitenwände des Fußes sind mit mehreren Gewindebohrungen versehen. Sie dienen zur Befestigung des Galgens, auf dessen Stirnfläche die beschriebene Pertinaxplatte mit Bond- bzw. Lötflächen für die Zuleitungen zum Heizer angebracht ist.

3.5.2 Justiervorrichtung

Die berührungsfreie, magnetische Messung eines Sensormaterials als Kern im Inneren einer Spule stellt den Experimentator vor das immer wieder auftretende Problem der exakten Ausrichtung von Spulenkern und Spule. In dem eingangs Abschnitt 3.5 beschriebenen experimentellen Aufbau muß davon ausgegangen werden, daß der Au:Er-Stift nicht exakt parallel zur Mittelachse der Spule verläuft. Auch die genaue Lage des Au:Er-Stiftes im Zentrum des Spulenquerschnitts ist nicht gewährleistet. Im Rahmen der Arbeit wurde eine Justiervorrichtung für die Spulen entwickelt, die zur Lösung der beschriebenen Problematik folgende Anforderungen erfüllt:

- Schwenken der Spule um einen kleinen Winkel,
- Bewegung der Spule in der Horizontalen und
- vertikales Verschieben der Spule über die Au:Er-Stifte.

²⁷Oxygen-Free High-Conductivity

Die Funktion der Justiervorrichtung ist anhand Bild 3.16 gut ersichtlich. Der Spulenkörper wird auf einen Befestigungssockel (Außengewinde M5) aufgeschraubt, der am Ende der Mittelsäule ($\varnothing 2\text{ mm}$) befestigt ist. Die Mittelsäule ist durch die Bohrung eines Querbalkens, dem sog. Joch, geführt und mit einer Mutter gekontert. Das Joch wird von zwei im Probenhalter des Kryostaten befestigten Säulen parallel geführt. Es kann mitsamt der daran montierten Spule in vertikaler Richtung auf den Führungssäulen verschoben und an einer beliebigen Position mit Klemmschrauben an der Stirnseite des Jochs festgesetzt werden.

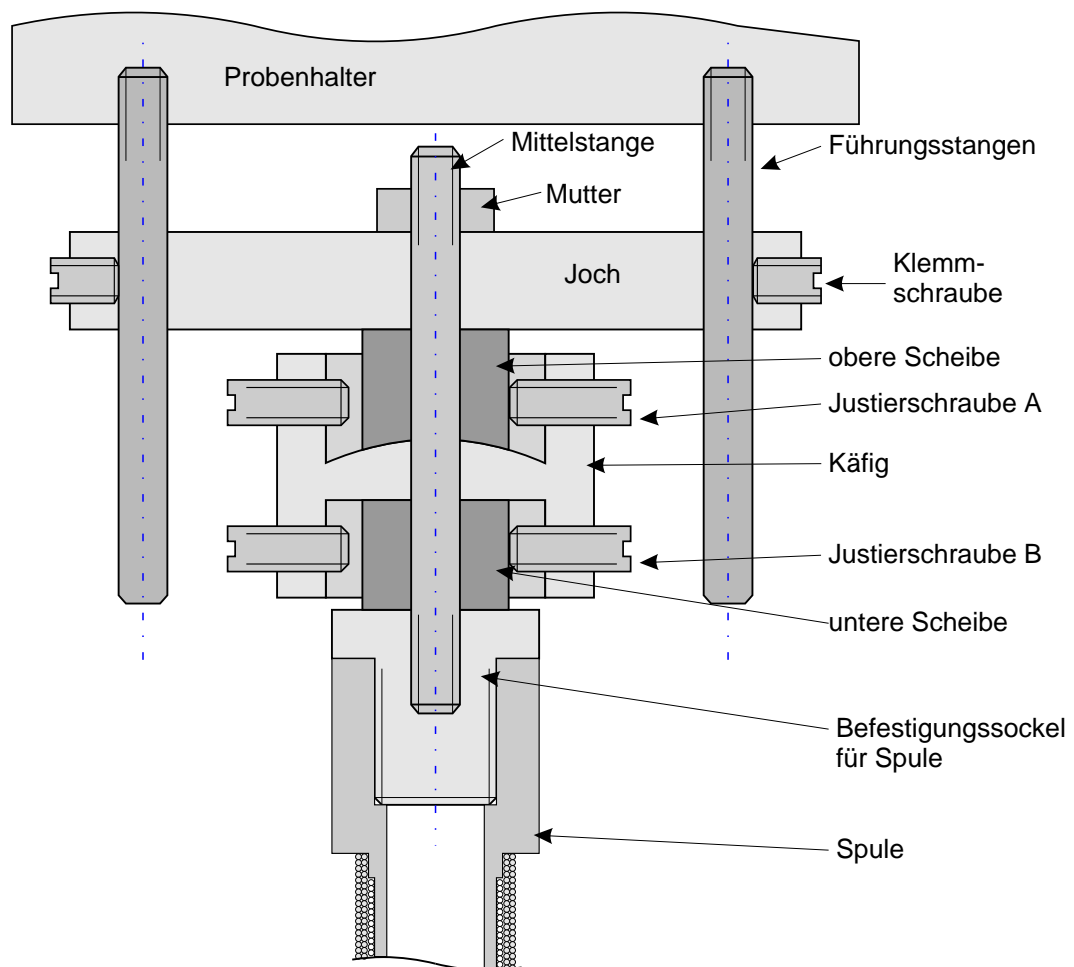


Bild 3.16: Justiervorrichtung der Gegeninduktivitätsmessung

Um ein Schwenken und horizontales Versetzen zu ermöglichen, sitzt zwischen dem Joch und dem Befestigungssockel die eigentliche Justiervorrichtung. Sie besitzt eine axiale, zentrische Bohrung zur Aufnahme der Mittelsäule. Zentrales Element ist der Käfig, mit seinen zwei Ausdrehungen. Während die obere konvex ausgedreht wurde, ist die untere plan. Die Seitenwände beider Kammern haben jeweils vier Gewindebohrungen (je

weils um 90° versetzt) zur Aufnahme von Justierschrauben. In den Ausdrehungen liegen Scheiben, deren Dicke so gewählt wurde, daß sie über die Kante des Käfigs hinausragen. Ihr Durchmesser ist jedoch kleiner als der Innendurchmesser der Ausdrehung. Die Unterseite der oberen Scheibe ist konkav und auf die Wölbung der Ausdrehung angepaßt. Die untere Scheibe hat zwei planparallele Seiten. Einschrauben der Justierschraube B verursacht eine Scherung der Mittelsäule, da sich der Befestigungssockel an der unteren Scheibe plan abstützt. Dies ermöglicht ein horizontales Verschieben der Spule um maximal 0,5 mm. Einschrauben der Justierschraube A bewirkt ein Schwenken des Käfigs und damit ein Auslenken der Mittelsäule mitsamt der daran befindlichen Spule um bis zu $0,6^\circ$. Dank dieser Justier Vorrichtung war somit ein berührungsfreies Messen der Gegeninduktivität der Au:Er-Stifte möglich.

3.6 Dielektrische Messung an Duran

Die Probenpräparation und der Aufbau des Probenhalters erfolgten gemäß der detaillierten Beschreibung in [Woh01] und soll aus diesem Grund nur kurz umrissen werden.

Die Duranglasprobe zur dielektrischen Messung im Magnetfeld wurde in Form einer beidseitig polierten Scheibe (\varnothing 15 mm, Dicke 0,4 mm) von der Firma Steeg & Reuter²⁸ bezogen. In der institutseigenen Sputteranlage erfolgte die beidseitige Beschichtung der Scheibe mit ca. 100 nm Gold. Diese Beschichtungen stellen die Elektroden zur Kapazitätsmessung dar. Zur besseren thermischen Kontaktierung diente eine anschließend in der ebenfalls institutseigenen Aufdampfanlage aufgetragene Silberschicht (1 μ m).

3.6.1 Probenhalter

Bild 3.17 zeigt eine Explosionszeichnung der eingesetzten Probenhalters zur dielektrischen Messung der Duranscheibe im Magnetfeld. Das Gehäuse besteht aus 99,99% reinem Silber. Silber besitzt keinen Kernspin, so daß bei Variation des Magnetfeldes Aufheizungs- bzw. Abkühleffekte ausgeschlossen werden können. Zur elektrischen Kontaktierung der beschichteten Duranscheibe dienen zwei einseitig geläppte Silberscheiben (Dicke 1 mm), die somit die *untere* bzw. *obere* Elektrode darstellen. Beide Silberelektroden wurden mit jeweils einer radialen Ausfräsung (Breite ca. 1 mm) versehen, die durch eine Sackbohrung in radialer Richtung verlängert wurde. In diese Sackbohrung ist der Innenleiter eines Koaxialkabels mit Silberleitpaste²⁹ geklebt. Zur Zugentlastung wurde das Dielektrikum in der Fräsung mit Delta Bond³⁰ festgeklebt. Das tieftemperaturtaugliche Koaxialkabel³¹ mit Cu-Innenleiter und Cu-Abschirmung dient gleichzeitig zur Thermalisierung der Glasscheibe.

²⁸heute Linos Photonics GmbH, Göttingen, <http://www.linos-photonics.de>

²⁹PC870007 G von W. C. Heraeus GmbH, [Her00a]

³⁰Delta Bond 152 von Wakefield

³¹Typ CC-SC von LakeShore Cryotronics Inc, Westerville, Ohio, USA

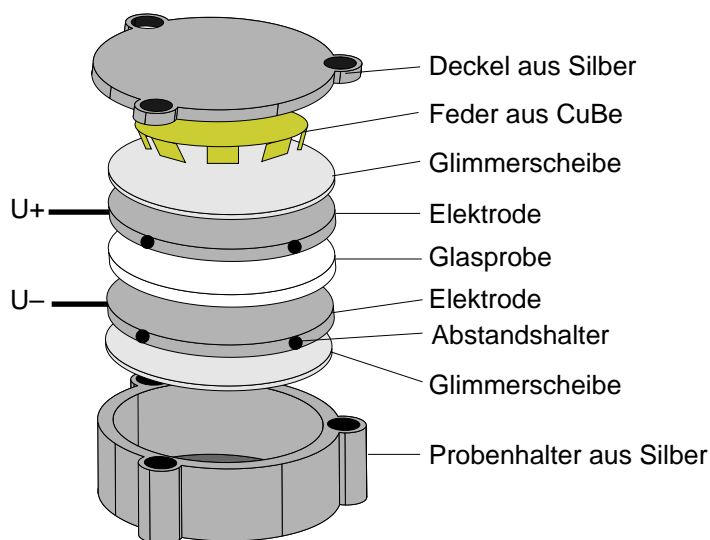


Bild 3.17: Explosionszeichnung des Probenhalters zur dielektrischen Messung der Duranscheibe im Magnetfeld (aus [Woh01])

Um einen elektrischen Kontakt zum Gehäuse zu vermeiden, sind auf der Kante der Silberelektroden Klebepunkte aus Delta Bond aufgebracht. Ferner befindet sich zwischen der unteren Silberelektrode und dem Boden der Ausdrehung und der oberen Silberelektrode und einer CuBe-Feder je ein Glimmerplättchen (Dicke ca. $50\ \mu\text{m}$). Aufschrauben des Silberdeckels schließt den Aufbau hochfrequent ab. Die CuBe-Feder drückt die verschiedenen Scheiben zusammen, so daß auch bei tiefen Temperaturen zwischen den Silberelektroden und den aufgesputterten Elektroden der Duranscheibe ein guter elektrischer Kontakt gewährleistet bleibt.

Der beschriebene Probenhalter wurde auf einem Silberwinkel festgeschraubt, der mit zwei Cu-Gewindestangen am unteren Ende des Probenhalters befestigt war. Diese „Verlängerung“ der Experimentierplattform war notwendig, damit der Probenhalter mit der Duranglasscheibe im Zentrum des oberen Magnetfeldes positioniert werden konnte. Zur thermischen Kontaktierung mit der Mischkammer dienten lange Streifen aus dünner Silberfolie. Um die Probe nicht zu erwärmen, wurden die Koaxialleitungen über mehrere thermische Ankopplungen im Kryostaten bis zum Raumtemperaturanschluß geführt.

Mit diesem von Wohlfahrt im Rahmen seiner Dissertation konzipierten Aufbau war es möglich, rauscharme Messungen der Kapazität und des Verlustwinkels der Duranglasscheibe bis zu einer Temperatur von 8 mK durchzuführen.

3.7 Messung der Wärmekapazität im Magnetfeld

Um den Einfluß magnetischer Subsysteme von Multikomponentengläsern auf die spezifische Wärme zu studieren, ist es nicht nötig, bei tiefsten Temperaturen zu experimentieren. Durch Anlegen eines äußeren Magnetfeldes ist der Einfluß elektronischer magnetischer Momente, Fe^{3+} -Ionen, und der Kernspins in einem Temperaturbereich oberhalb 0,3 K zu beobachten. Zur Messung der spezifischen Wärme der Glasproben diente ein Re-

laxationskalorimeter Modell MagLab^{HC} der Firma Oxford Instruments [Woo98]. Dieses Meßsystem wurde 1998 im Berliner Neutronenzentrum (BENSC) unter der Leitung von Prof. Meissner am Hahn-Meitner-Institut (HMI) Berlin installiert. Eingebaut in einen ⁴He-Badkryostaten mit ³He-Verdampfeinsatz ist es mit diesem komplett ausgestatteten Meßsystem möglich, Experimente zur spezifischen Wärme an kleinsten Proben, $m_P = 1 \dots 10$ mg, im Temperaturbereich $T = 0,35 \dots 200$ K und bei Magnetfeldern bis zu 9 T durchzuführen. Für die Experimente zur spezifischen Wärme an Gläsern bestand eine enge Kooperation mit Prof. Meissner und Dr. Abens.

3.7.1 Aufbau des Relaxationskalorimeters

Der prinzipielle Aufbau des Relaxationskalorimeters ist in Bild 3.18 dargestellt. Zu er-

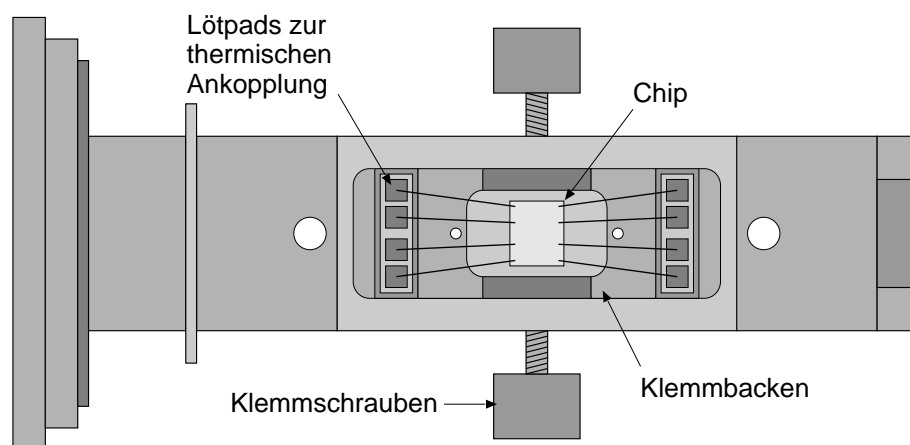


Bild 3.18: Prinzipieller Aufbau des Relaxationskalorimeters, dargestellt ohne Kupferzylinder (nach MagLab^{HC}-Manual [Woo98])

kennen ist der massive Kupferrahmen, der angeschraubt am ³He-Verdampfeinsatz als Wärmebad fungiert. Als Wärmestrahlungsschild und mechanischer Schutz dient ein Kupferzylinder, der über die Kalorimeterhalterung geführt wird (nicht eingezeichnet). Zentrales Element des Kalorimeters ist ein Saphirplättchen (4 mm x 4,5 mm x 0,3 mm) mit integriertem Heizelement und Thermometer, das in Bild 3.19 in einer vergrößerten Darstellung zu sehen ist. Das Saphirplättchen ist mittels acht vergoldeter Wolframdrähte ($\varnothing 20 \mu\text{m}$) freischwebend im Kupferrahmen aufgehängt. Als Heizelement dient ein Wolframmäander auf der Rückseite des Saphirplättchens. Als Thermometer wird ein kalibrierter Cernox-Miniatur-Widerstand eingesetzt, der mit vier Golddrähten ($\varnothing 50 \mu\text{m}$) in einer Aussparung des Saphirplättchens befestigt ist.

Die zu untersuchende Probe wird über dem Heizmäander auf dem Plättchen platziert. Zur Befestigung und besseren thermischen Kontaktierung wird auf die Kontaktfläche der Probe eine kleine Menge einer gut wärmeleitenden Paste (Wakefield Thermal Compound) aufgetragen.

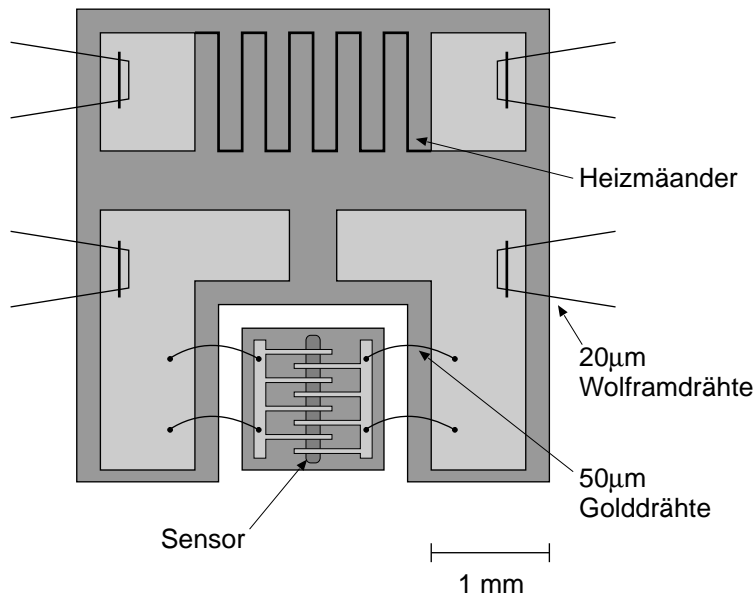


Bild 3.19: Prinzipieller Aufbau des Saphirplättchens mit Thermometer und Heizmäandern (nach MagLab^{HC}-Manual [Woo98])

3.7.2 Meßmethode des Relaxationskalorimeters

Das Oxford-Instrument Relaxationskalorimeter bietet die Möglichkeit, bei konstant gehaltener Basistemperatur T_B des Kryostaten, Messungen der spezifischen Wärme in einem großen Temperaturbereich durchzuführen. Hierzu wird der gesamte Probenräger durch Anlegen der Wärmeleistung \dot{Q}_0 auf die Meßtemperatur T_R gebracht. Die Messung der spezifischen Wärme der Probe mit der Temperaturerhöhung $\tilde{T}(t) = T - T_R$ erfolgt dann durch Anlegen einer Wärmeleistung $\dot{Q}_{\text{mess}} = \dot{Q}_0 + \dot{Q}_{\text{zu}}$. Für ein *einfaches* System dessen Dichte der inneren Energie $e(T)$ nur eine Funktion der Temperatur und zu allen Zeiten *homogen* im Körper verteilt ist, läßt sich für kleine Abweichungen $\tilde{T}(t) = T - T_R$ von der Referenztemperatur und unter Vernachlässigung der Leistung von äußeren Kräften das resultierende Temperatur-Zeit-Profil (Aufheizkurve) durch die Funktion

$$\tilde{T}(t) = T(t) - T_R = \frac{\dot{Q}_{\text{zu}}}{K} (1 - e^{-K/m_P c_p(T_R)t}) = \frac{\dot{Q}_{\text{zu}}}{K} (1 - e^{-t/\tau(T_R)}) \quad (3.16)$$

beschreiben. Die Größe K ist der thermische Leitwert der Ankopplung an das Wärmebad, $c_p(T_R)$ die spezifische Wärme der Probe mit Masse m_P und $\tau(T_R)$ die thermische Zeitkonstante.

Der automatisierte Meßablauf des Relaxationskalorimeters findet in fünf Phasen statt, die in Bild 3.20 schematisch dargestellt sind:

Bei bekannter Probenmasse, Wärmeleistung und durch Anpassen der Parameter τ und ΔT_{stat} an das mittlere Temperatur-Zeit-Profil gemäß Gleichung (3.16), wird die spezifische Wärme der Probe automatisch bestimmt. Da Gläser jedoch nicht als *einfache* Systeme aufgefaßt werden können, ist die Bestimmung der spezifischen Wärme gemäß Gleichung (3.16) nicht korrekt. In den zu untersuchenden Multikomponentenglä-

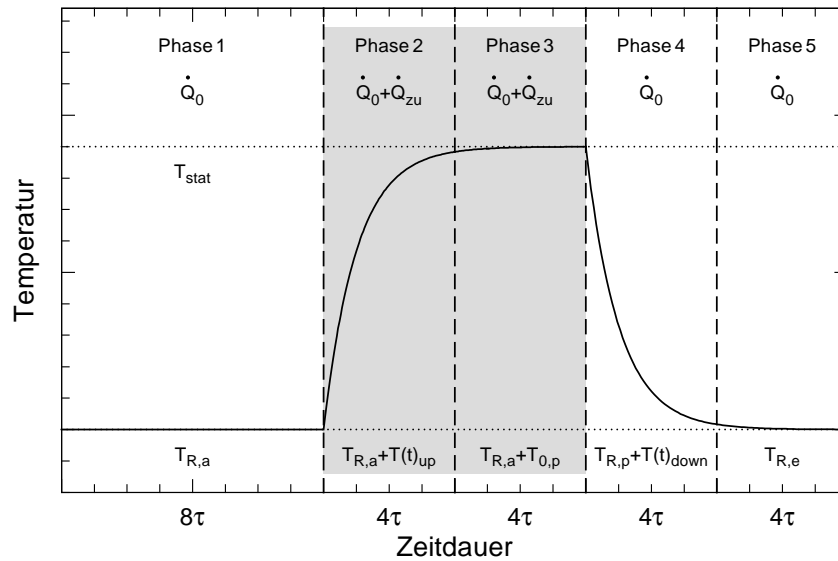


Bild 3.20: Meßprinzip des Oxford-Relaxationskalorimeters

Wenn man neben dem System der Phononen, deren innere Energie die Temperatur definiert, auch noch das System der Zweiniveausysteme, der paramagnetischen elektronischen Momente und Kernmomente. Ferner hängt die Meßzeit vom Wärmeleitwert der thermischen Ankopplung an das Wärmebad und der Probenmasse ab. Bei ungünstiger Wahl dieser Parameter ist die Temperatur T_{stat} bereits bis auf Bruchteile von Millikelvin erreicht, obwohl Subsysteme des Glases mit langen Relaxationszeiten (größer als diese „Meßzeit“) noch nicht thermalisiert sind. Nachdem auch diese Subsysteme thermalisiert sind, steigt die Temperatur nur noch minimal an, auch wenn die spezifische Wärme der betreffenden Subsysteme die anderen deutlich dominiert. Dieser Temperaturanstieg kann durchaus *innerhalb* der erlaubten Schwankungsbreite liegen. Bei der durch Anpassen der Parameter an das Temperatur-Zeit-Profil, gemäß Gleichung (3.16), ermittelten spezifischen Wärme, werden daher nur noch die „schnellen“ Subsysteme erfaßt. Ferner ist auch die automatische Bestimmung der Zeitkonstanten τ nicht richtig und damit die Meßzeit zu kurz. Die durch die Apparatur automatisch ermittelte spezifische Wärme wird daher von der Meßzeit abhängig.

Um die spezifische Wärme aus den aufgenommenen Temperatur-Zeit-Profilen richtig zu bestimmen, wurde daher im Rahmen der vorliegenden Arbeit ein lineares Feldgleichungssystem aufgestellt. Mit Hilfe der daraus abgeleiteten (numerischen) $\tilde{T}(t)$ -Lösungsfunktion war es möglich, Relaxationszeiten zwischen den einzelnen Subsystemen eines Glases zu berücksichtigen und ihre Beiträge zur spezifischen Wärme einzeln zu bestimmen. Die Vorgehensweise wird in den ersten Abschnitten des nun folgenden Kapitels 4 erläutert.

4 Meßergebnisse und Diskussion

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Präsentation und der Diskussion der Meßergebnisse zur spezifischen Wärme, magnetischen Suszeptibilität und Wärmeleitfähigkeit. Die ersten Abschnitte widmen sich der Messung der spezifischen Wärme von Multikomponentengläsern. Hierbei ist der Darstellung der gewonnenen Meßergebnisse eine kritische Diskussion der Auswertung von Wärmekapazitätsmessungen an Gläsern vorangestellt.

4.1 Spezifische Wärme

Bei einem Besuch in einem modernen Labor der Festkörperphysik oder Materialforschung wird deutlich, daß die Komplexität des Versuchsaufbaus meist ebenso groß ist, wie die Fragestellung, zu deren Untersuchung sie dient. Es gibt jedoch einige wenige Experimente, deren Meßvorschrift einfach, ihre Aussagekraft über den Aufbau fester Stoffe dennoch wertvoll ist. Eine der ältesten und einfachsten Methoden zum Studium der Eigenschaften eines Festkörpers, bietet die Messung seiner spezifischen Wärme.

Wie wertvoll die Aussagen der Experimente zur spezifischen Wärme auch für das Verständnis des thermodynamischen Zustands von Gläsern und ihres beobachteten Tieftemperaturverhaltens sind, ist bereits in den einleitenden Kapiteln 2.1 und 2.2 aufgezeigt worden.

Der prinzipielle Aufbau zur Messung der spezifischen Wärme eines Festkörpers bei tiefen Temperaturen, läßt sich wie in Bild 4.1 schematisch darstellen. Die zugeführte

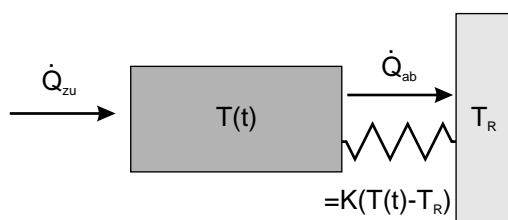


Bild 4.1: Schematische Darstellung eines Experiments zur Messung der spezifischen Wärme eines Festkörpers bei tiefen Temperaturen.

Wärmeleistung \dot{Q}_{zu} verursacht in der Probe eine Temperaturerhöhung $T(t)$ und wird über eine thermische Ankopplung mit dem Wärmeleitwert K an ein Wärmebad, das sich bei einer Temperatur T_R befindet, wieder abgeführt. Anhand der Randbedingungen für die thermische Ankopplung der Probe an das Wärmebad, lassen sich verschiedene Meßmethoden unterscheiden:

- Die *adiabatische* ($\dot{Q}_{\text{ab}} = K(T(t) - T_{\text{R}}) = 0$) Methode stellt die klassische Methode zur Messung der spezifischen Wärme eines Festkörpers dar [Gme79]. Aus der gemessenen Temperaturerhöhung $\Delta T = T - T_{\text{R}}$ ergibt sich für die Probe der Masse m_{P} die spezifische Wärme $c_{\text{p}} = \dot{Q}_{\text{zu}} / (m_{\text{P}} \Delta T)$.
- Die *isotherme* Methode basiert auf der Messung von Wärmestromdifferenzen zwischen einer Probe und einer Vergleichsprobe. Die unterschiedlichen technischen Realisierungen dieses Meßprinzips werden unter dem Begriff *Differential Scanning Calorimetry (DSC)* zusammengefaßt (siehe u. a. [McN75, Jon73]).
- Die *Relaxationsmethode* beruht auf der Messung der Temperaturrelaxation der Probe gegenüber dem Wärmebad über eine definierte thermische Ankopplung. Einbringen einer definierten Wärmemenge Q_{zu} (Wärmepulsmessungen) oder einer Wärmeleistung \dot{Q}_{zu} verursacht eine Temperaturerhöhung der Probe bei gleichzeitigem Wärmeabfluß über den thermischen Kontakt in das Wärmebad. Die spezifische Wärme läßt sich aus den erhaltenen Temperatur-Zeit-Profilen ermitteln.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen der spezifischen Wärme von Multikomponentengläsern beruhen auf der Relaxationsmethode. Der experimentelle Aufbau, die Datenaufnahme und die automatische Analyse der Temperatur-Zeit-Profile ist bereits in Kapitel 3.7 vorgestellt worden. Die im folgenden diskutierte Analyse der Meßdaten orientiert sich daher an der Relaxationsmethode mit Wärmestrom.

4.1.1 Bestimmung der spezifischen Wärme von Gläsern

Homogene einfache Systeme

So unterschiedlich die technische Realisierung der vorgestellten Meßmethoden auch ist, die Ermittlung der spezifischen Wärme beruht immer auf dem Energiesatz (erster Hauptsatz der Thermodynamik), der in seiner integralen Form gegeben ist durch

$$\frac{d}{dt} \int_V e dV + \oint_{\partial V} q_i da_i = \int_V t_{ij} \frac{\partial v_i}{\partial x_j} = L . \quad (4.1)$$

Es kennzeichnen e die Dichte der inneren Energie des Systems, V das Volumen, q_i die Komponenten des Wärmeflusses, da_i das orientierte Flächenelement, t_{ij} den Spannungstensor und $\partial v_i / \partial x_j$ die Komponenten des Geschwindigkeitsgradienten. Ist für ein *einfaches* System die Dichte der inneren Energie $e(T)$ nur eine Funktion der Temperatur, und ist diese zu allen Zeiten *homogen* im Körper verteilt, so folgt aus (4.1) bei Vernachlässigung der Leistung von äußeren Kräften L

$$m_{\text{P}} c_{\text{p}} \frac{dT}{dt} = - \oint_{\partial V} q_i da_i =: \dot{Q} , \quad (4.2)$$

wobei m_P die Masse der Probe bezeichnet. Setzt sich die Wärmeleistung \dot{Q} aus dem konstanten Anteil \dot{Q}_{zu} und dem Wärmeabfluß $K(T(t) - T_R)$ zusammen, wird die zeitliche Änderung der Temperatur in der Probe durch die Differentialgleichung

$$m_P c_p \frac{d(T - T_R)}{dt} = \dot{Q}_{zu} - K(T(t) - T_R) \quad (4.3)$$

bestimmt. Für kleine Abweichungen $\tilde{T}(t) = T - T_R$ von der Referenztemperatur, lautet die Lösung von (4.3)

$$\tilde{T}(t) = T(t) - T_R = \frac{\dot{Q}_{zu}}{K} \left(1 - e^{-\frac{K}{m_P c_p (T_R)} t} \right). \quad (4.4)$$

Der für homogene einfache Systeme erhaltene exponentielle Charakter der Temperatur-Zeit-Profile liegt den meisten Auswertungen zur Bestimmung der spezifischen Wärme $c_p(T_R)$ zugrunde (siehe z. B. [Bac72, Las75, Cah89]).

Phononen und TLS in Gläsern

Wie bereits in Kapitel 2.4 erwähnt, gibt es bei der Auswertung von Messungen der spezifischen Wärme von Gläsern das Problem, daß der ermittelte Wert von der Meßzeit abhängt [Bla78, Lop82, Yor86]. Die spezifische Wärme ist eine thermodynamische Zustandsgröße und daher explizit nicht zeitabhängig. Wird eine Meßzeitabhängigkeit der spezifischen Wärme gefunden, ist dies aus thermodynamischer Sicht eher als Hinweis darauf zu verstehen, daß die angenommene Variablenzahl, im Fall einfacher Systeme nur die Temperatur, zur Beschreibung des Glaszustandes nicht ausreicht. Gläser sind keine einfachen Systeme.

In Gläsern findet man zumindest außer dem System der Phononen, deren innere Energie die Temperatur definiert, auch noch das der Zweiniveausysteme.

Für einen homogenen Prozeß folgt dann aus dem Energiesatz

$$V \left(\frac{d\tilde{e}_{Ph}}{dt} + \frac{d\tilde{e}_{TLS}}{dt} \right) = \dot{Q}_{zu} - K(T - T_R), \quad (4.5)$$

wobei $V = m_P/\rho$ das Volumen der Probe bezeichnet. In der linearen thermodynamischen Feldtheorie folgt für die Änderungen der Energiedichten in (4.5) mit (2.15)

$$\frac{d\tilde{e}_{Ph}}{dt} = \rho a_D T_R^3 \frac{d\tilde{T}}{dt} \quad (4.6)$$

und mit (2.75a)

$$\frac{d\tilde{e}_{TLS}}{dt} = -a_2(T_R) \left[\tilde{e}_{TLS} - \rho c_{TLS}(T_R) \tilde{T} \right], \quad (4.7)$$

mit der Relaxationsrate der TLS

$$a_2(T_R) = 4\pi K k_B^3 T_R^3 \frac{I_3(T_R)}{I_2(T_R)}. \quad (4.8)$$

Einsetzen von (4.6) und (4.7) in (4.5) führt auf

$$\rho c_{\text{Ph}} \frac{d\tilde{T}}{dt} = \frac{\dot{Q}_{\text{zu}}}{V} - \frac{K}{V} \tilde{T} + a_2(T_{\text{R}}) \tilde{e}_{\text{TLS}} - a_2(T_{\text{R}}) \rho c_{\text{TLS}}(T_{\text{R}}) \tilde{T}. \quad (4.9)$$

Durch Differenzieren von (4.9) und Eliminieren von $d\tilde{e}_{\text{TLS}}/dt$ aus (4.7) folgt die Differentialgleichung

$$\frac{d^2\tilde{T}}{dt^2} + \left(\frac{K}{m_{\text{P}}c_{\text{Ph}}(T_{\text{R}})} + a_2(T_{\text{R}}) \left(1 + \frac{c_{\text{TLS}}(T_{\text{R}})}{c_{\text{Ph}}(T_{\text{R}})} \right) \right) \frac{d\tilde{T}}{dt} + \frac{a_2(T_{\text{R}})K}{m_{\text{P}}c_{\text{Ph}}(T_{\text{R}})} \tilde{T} = \frac{a_2(T_{\text{R}})\dot{Q}_{\text{zu}}}{m_{\text{P}}c_{\text{Ph}}(T_{\text{R}})}. \quad (4.10)$$

Die Lösung dieser Differentialgleichung ist gegeben durch

$$\tilde{T} = \frac{\dot{Q}}{K} + C_1 e^{\lambda_1 t} + C_2 e^{\lambda_2 t}, \quad (4.11)$$

mit

$$\lambda_{1,2} = -\frac{1}{2} \left(\frac{K}{m_{\text{P}}c_{\text{Ph}}(T_{\text{R}})} + a_2(T_{\text{R}}) \left(1 + \frac{c_{\text{TLS}}(T_{\text{R}})}{c_{\text{Ph}}(T_{\text{R}})} \right) \right) \pm \sqrt{\frac{1}{4} \left(\frac{K}{m_{\text{P}}c_{\text{Ph}}(T_{\text{R}})} + a_2(T_{\text{R}}) \left(1 + \frac{c_{\text{TLS}}(T_{\text{R}})}{c_{\text{Ph}}(T_{\text{R}})} \right) \right)^2 - \frac{a_2(T_{\text{R}})K}{m_{\text{P}}c_{\text{Ph}}(T_{\text{R}})}}. \quad (4.12)$$

Die Integrationskonstanten C_1 und C_2 lassen sich aus den Randbedingungen

$$\tilde{T}(t=0) = 0 \quad \text{und} \quad \left. \frac{d\tilde{T}}{dt} \right|_{t=0} = \frac{\dot{Q}}{m_{\text{P}}c_{\text{Ph}}(T_{\text{R}})} \quad (4.13)$$

ermitteln, und es folgt

$$C_2 = - \left(\frac{\dot{Q}}{K} + C_1 \right) \quad \text{und} \quad \frac{\dot{Q}}{m_{\text{P}}c_{\text{Ph}}(T_{\text{R}})} = C_1 \lambda_1 + C_2 \lambda_2. \quad (4.14)$$

Damit läßt sich C_1 bestimmen:

$$C_1 = \frac{\dot{Q}}{(\lambda_1 - \lambda_2)} \left(\frac{1}{m_{\text{P}}c_{\text{Ph}}} + \frac{\lambda_2}{K} \right). \quad (4.15)$$

Einsetzen der Ausdrücke (4.14) und (4.15) in die Lösung (4.11) der Differentialgleichung führt auf das gesuchte Temperatur-Zeit-Profil

$$\tilde{T}(t) = \frac{\dot{Q}}{K} (1 - e^{\lambda_2 t}) + \frac{\dot{Q}}{K(\lambda_1 - \lambda_2)} \left(\frac{K}{m_{\text{P}}c_{\text{Ph}}(T_{\text{R}})} + \lambda_2 \right) (e^{\lambda_1 t} - e^{\lambda_2 t}). \quad (4.16)$$

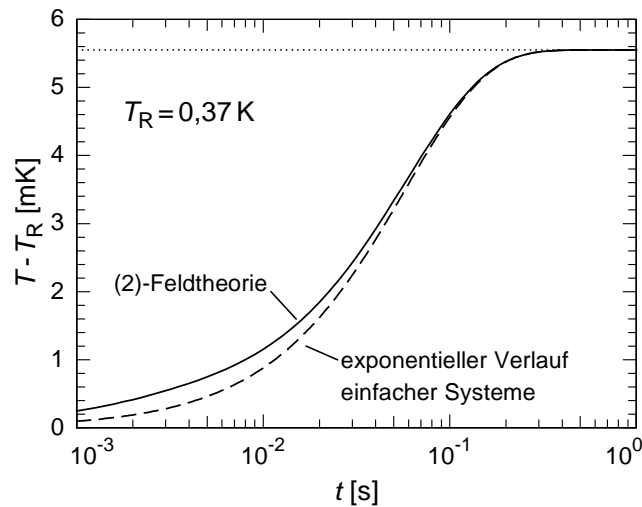


Bild 4.2: Berechneter Temperaturverlauf einer Messung der spezifischen Wärme bei $T_R = 0,37\text{ K}$ unter Berücksichtigung des Phononen- und Zweiniveausystem-Systems in einer typischen Borosilikatglasprobe. Die durchgezogene Kurve gibt den Verlauf nach Gleichung (4.16) wider (Relaxationsrate der TLS: $a_2 = 50\text{ s}^{-1}$). Zum Vergleich ist gestrichelt noch der entsprechende exponentielle Verlauf einfacher Systeme nach Gleichung (4.4) eingezeichnet.

In Bild 4.2 ist das Temperatur-Zeit-Profil aus Gleichung (4.16) für eine Temperatur von $0,37\text{ K}$ als durchgezogene Kurve eingezeichnet. Als Vergleich dient der gestrichelt eingezeichnete exponentielle Verlauf, entsprechend (4.4). Wie anhand der dargestellten Verläufe in Bild 4.2 deutlich wird, liegt die durch die thermodynamische (2)-Feldtheorie (4.16) beschriebene Temperatur bei Zeiten unterhalb $0,1\text{ s}$ signifikant höher als es durch den exponentiellen Verlauf beschrieben wird. Die eingebrachte Wärme thermalisiert zunächst im System der Phononen, was einen großen Anstieg der Temperatur zur Folge hat. Die Wärme fließt dann verzögert in das System der TLS. Der Temperaturverlauf flacht in dieser Phase etwas ab, bis sich beide Systeme im thermischen Gleichgewicht befinden. Ihre spezifischen Wärmen können dann wie in Gleichung (4.4) als die spezifische Wärme des Gesamtsystems aufgefaßt werden. Der weitere Anstieg der Temperatur zeigt dann exponentiellen Charakter.

Eine Auswertung des Temperatur-Zeit-Profils von Messungen zur spezifischen Wärme unter der Annahme, daß Gläser als einfache Systeme beschrieben werden können, führt auf spezifische Wärmen, die nicht thermodynamisch konsistent sind. So hängt ihr Wert dann von dem Wärmeleitwert K und damit von der Meßzeit ab. Allerdings wird der Fehler klein, wenn der ausgewertete Meßzeitbereich weit oberhalb der Relaxationszeiten der Gläser liegt.

Neben der Relaxationszeit der TLS können aber noch weitere Relaxationszeiten die Temperatur-Zeit-Profile in Gläsern bestimmen. Das gilt vor allem für Messungen im elektromagnetischen Feld.

Gläser mit magnetischen Subsystemen

Die Überlegungen im vorigen Abschnitt gingen davon aus, daß in Gläsern nur zwei Subsysteme, die Phononen und die Zweiniveausysteme, existieren. Wie anhand der Tabelle 3.14 in Kapitel 3.4 zu sehen ist, besitzen Gläser auch Isotope mit nichtverschwindendem Kernmoment. Ferner sind die untersuchten Glastypen auch meist mit paramagnetischen Verunreinigungen versetzt. Dies wurde insbesondere bei den in dieser Arbeit untersuchten Multikomponentengläsern nachgewiesen. Bereits 1968 berichten R. A. Fisher und Mitarbeiter von magnetischen Beiträgen zur spezifischen Wärme aufgrund von Eisenionen im Borosilikatglas *Pyrex* [Fis68]. Sie wiesen auch darauf hin, daß bei entsprechend großen Magnetfeldern (bis zu 9 T) und bei Temperaturen unterhalb von 1 K der Beitrag der Kernspins zur spezifischen Wärme dominiert. Nachfolgende Messungen der spezifischen Wärme an verschiedenen Borosilikatgläsern (u. a. Pyrex) bestätigen die Eisenionen-Verunreinigungen [Ste76].

Neuere Studien der magnetischen Suszeptibilität an Borosilikatgläsern von T. Herrmannsdörfer und R. König wiesen mit Hilfe von Gleichfeld-Suszeptibilitätsmessungen Eisenkonzentrationen von 180 ppm in Duran nach [Her00c]. Auch der Gehalt an magnetischen Verunreinigungen der in dieser Arbeit untersuchten Borosilikatglasproben wurde mit Hilfe der Gleichfeld-Suszeptibilitätsmessung bestimmt. Die jeweiligen Temperaturverläufe der gemessenen Magnetisierungen von Duran, BaO-Al₂O₃-SiO₂ und BK 7 sind in den Bildern 3.11(b), 3.11(c) und 3.11(a) Kapitel 3.4 dargestellt und erläutert. Auskunft über die ermittelten Konzentrationen gibt Tabelle 3.13.

Die Anwesenheit von den Systemen der Kernspinnmomente und der elektronischen magnetischen Momente der Eisenverunreinigungen in Multikomponentengläsern legt den Schluß nahe, auch diese beiden Systeme in einer linearen (4)-Feldtheorie zu berücksichtigen. Die Energiegleichung lautet dann

$$V \left(\frac{d\tilde{e}_{\text{Ph}}}{dt} + \frac{d\tilde{e}_{\text{TLS}}}{dt} + \frac{d\tilde{e}_{\text{el}}}{dt} + \frac{d\tilde{e}_{\text{N}}}{dt} \right) = \dot{Q}_{\text{zu}} - K (T(t) - T_{\text{R}}) . \quad (4.17)$$

Für die zeitliche Änderung der Energiedichten der TLS, elektronischen (el) und Kernspinsysteme (N) gilt in linearer Näherung

$$\frac{d\tilde{e}_{\text{TLS}}}{dt} = -a_2(T_{\text{R}}) \left(\tilde{e}_{\text{TLS}} - \rho_{\text{cTLS}}(T_{\text{R}})\tilde{T} \right) \quad (4.18a)$$

$$\frac{d\tilde{e}_{\text{el}}}{dt} = -a_3(T_{\text{R}}) \left(\tilde{e}_{\text{el}} - \rho_{\text{cel}}(T_{\text{R}})\tilde{T} \right) \quad (4.18b)$$

$$\frac{d\tilde{e}_{\text{N}}}{dt} = -a_4(T_{\text{R}}) \left(\tilde{e}_{\text{N}} - \rho_{\text{cN}}(T_{\text{R}})\tilde{T} \right) , \quad (4.18c)$$

mit den Relaxationsraten der elektronischen magnetischen Momente $a_3(T_{\text{R}})$ und der Kernspins $a_4(T_{\text{R}})$. Diese sind jedoch im Gegensatz zu der Relaxationsrate der TLS vorerst unbestimmt.

Die spezifische Wärme der elektronischen paramagnetischen Verunreinigungen c_{el} läßt sich in bekannter Weise aus der Zustandssumme berechnen

$$c_{\text{el}} = \frac{k_{\text{el}} N_{\text{A}}}{m_{\text{Mol}}} k_{\text{B}} \left(\left(\frac{x_{\text{el}}}{2J} \right)^2 \cosh \left(\frac{x_{\text{el}}}{2J} \right)^2 - \left(\frac{(2J+1)x_{\text{el}}}{2J} \right)^2 \cosh \left(\frac{(2J+1)x_{\text{el}}}{2J} \right)^2 \right). \quad (4.19)$$

k_{el} ist die Konzentration der Eisenionen, N_{A} die Avogadrokonstante, m_{Mol} die Molmasse der Probe, J die Spinquantenzahl und x_{el} steht für

$$x_{\text{el}} = \frac{g_{\text{el}} \mu_{\text{B}} J B}{k_{\text{B}} T_{\text{R}}}, \quad (4.20)$$

mit dem Landé-Faktor g_{el} , dem Bohrschen-Magneton μ_{B} und dem Magnetfeld B . Analog zu Gleichung (4.19) und (4.20) wird die spezifische Wärme der Kernmomente ermittelt

$$c_{\text{N}} = k_{\text{N}} k_{\text{B}} \left(\left(\frac{x_{\text{N}}}{2I} \right)^2 \cosh \left(\frac{x_{\text{N}}}{2I} \right)^2 - \left(\frac{(2I+1)x_{\text{N}}}{2I} \right)^2 \cosh \left(\frac{(2I+1)x_{\text{N}}}{2I} \right)^2 \right). \quad (4.21)$$

k_{N} ist die Konzentration des betrachteten Isotops pro Gramm des Glases, I die Kernspinquantenzahl und x_{N} gegeben durch

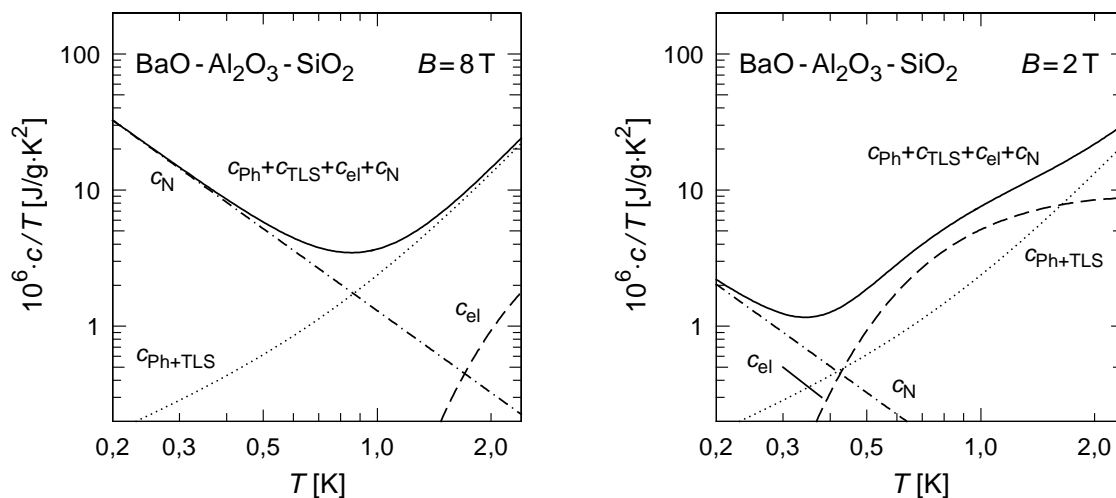
$$x_{\text{N}} = \frac{g_{\text{N}} \mu_{\text{N}} I B}{k_{\text{B}} T_{\text{R}}}, \quad (4.22)$$

mit dem nuklearen g -Faktor g_{N} und dem Kernmagneton μ_{N} . Die Werte für g_{N} , I und k_{N} der Isotope mit nichtverschwindendem Kernspin sind in Tabelle 3.14 aufgeführt.

Unter der Annahme, daß die innere Energie des Glases additiv aus den Energien der Subsysteme zusammengesetzt ist, sind in den Bildern 4.3(a) und 4.3(b) die berechneten spezifischen Wärmen der einzelnen Subsysteme einer BaO-Al₂O₃-SiO₂-Probe mit 102 ppm Fe³⁺-Ionen für ein Magnetfeld von 8 T und 2 T in dem für die durchgeführten Messungen relevanten Temperaturbereich dargestellt. In Bild 4.3(a) ist zu erkennen, daß im Bereich von Temperaturen unterhalb 0,7 K der Anteil der Kernspins zur gesamten spezifischen Wärme der Probe dominiert. Wohingegen die Eisenverunreinigungen durch das hohe Magnetfeld auf der Temperaturachse so weit zu hohen Temperaturen verschoben wurden, daß ihr Beitrag durch die Phononen überdeckt wird. Erst bei kleineren Magnetfeldern, wie in Bild 4.3(b), liefern sie in dem betrachteten Temperaturfenster den Hauptbeitrag zur spezifischen Wärme.

Zur Auswertung der Messungen zur spezifischen Wärme von Gläsern in einem statischen Magnetfeld, ist in einem homogenen Prozeß das linearisierte Feldgleichungssystem (4.17) und (4.18) zu lösen. Dabei wird nicht versucht, wie im Falle der (2)-Feldtheorie, eine analytische Lösung anzugeben, sondern die in der (4)-Feldtheorie auftretenden Parameter numerisch zu bestimmen.

In Bild 4.4 ist das durch numerische Lösung der (4)-Feldtheorie gewonnene Temperatur-Zeit-Profil für die BaO-Al₂O₃-SiO₂-Probe in einem Magnetfeld von 2 T und einer



(a) Berechnete spezifische Wärme für ein Magnetfeld von $B = 8$ T

(b) Berechnete spezifische Wärme für ein Magnetfeld von $B = 2$ T

Bild 4.3: Berechnete spezifische Wärme des Borosilikatglases BaO-Al₂O₃-SiO₂ für ein Magnetfeld von 8 T (Bild 4.3(a)) und 2 T (Bild 4.3(b)). Die spezifischen Wärmen der Subsysteme sind: Phononen+Zweineausysteme c_{Ph+TLS} (punktirt), die elektronischen magnetischen Verunreinigungen c_{el} (gestrichelt) und der Kernmomente c_N (strichpunktirt). Die durchgezogene Kurve repräsentiert die Summe aus den Beiträgen der Subsysteme.

Temperatur von 1 K dargestellt. Wie ein Blick auf Bild 4.3(b) zeigt, dominiert hier die spezifische Wärme der elektronischen magnetischen Momente. Die eingesetzten spezifischen Wärmen sind¹: $c_{Ph} = 1,36 \cdot 10^{-6}$ J/gK, $c_{TLS} = 0,96 \cdot 10^{-6}$ J/gK, $c_{el} = 5,04 \cdot 10^{-6}$ J/gK und $100 \cdot c_N = 8,28 \cdot 10^{-6}$ J/gK. Als Relaxationszeiten gingen $a_2 = 10^7$ s⁻¹, $a_3 = 10$ s⁻¹ und $a_4 = 0,1$ s⁻¹ in die Berechnungen ein. Im Bereich der Relaxationszeit eines Systems ist ein Abflachen des Temperaturanstieges, eine Temperaturstufe, zu erkennen, wie es bereits im vorherigen Abschnitt beschrieben wurde. Auffallend ist die sehr schwach ausgeprägte Stufe, verbunden mit einem geringen Temperaturanstieg, im Bereich der Relaxationszeit der Kerne (vgl. Bild 4.4(b)). Obwohl die Kerne mit $8,28 \cdot 10^{-6}$ J/gK den größten Beitrag zur spezifischen Wärme des Systems liefern, ist ihre Quantifizierung anhand der vorgestellten Meßmethode und der Parameter des Kalorimeters (insbes. des Wärmeleitwertes K) äußerst schwierig.

Diese theoretischen Überlegungen legen folgende Konsequenz nahe: Sollten die Messungen der spezifischen Wärme zeigen, daß in den Multikomponentenglasproben Subsysteme mit Relaxationszeiten im Sekundenbereich existieren, so liegt diese im oder sogar

¹Um auch einen deutlichen Beitrag der Kernmomente erkennen zu können, wurde ihre spezifische Wärme mit einem Faktor 100 multipliziert und liegt somit im Bereich der spezifischen Wärme der Eisenionen.

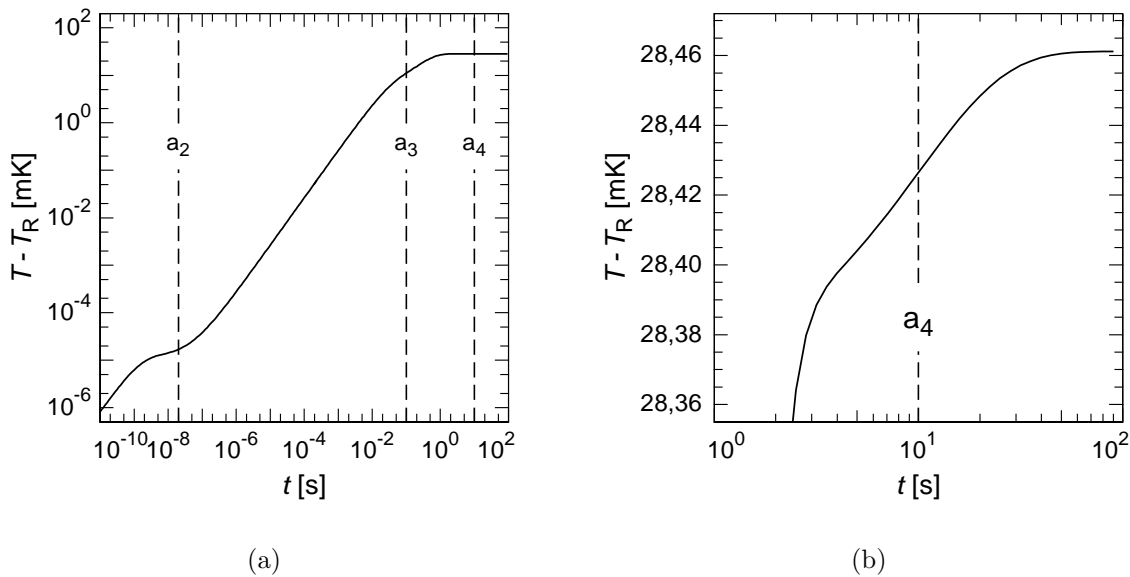


Bild 4.4: Numerisch berechnetes Temperatur-Zeit-Profil einer Wärmekapazitätsmessung bei $T_R = 1$ K und $B = 2$ T, unter Berücksichtigung magnetischer Systeme, dargestellt über mehrere Zeitdekaden. Relaxationszeit der Zweiniveausysteme $a_2 = 10^7$ s $^{-1}$, der Eisenionen $a_3 = 10$ s $^{-1}$ und der Kernspins $a_4 = 0,1$ s $^{-1}$.

außerhalb des Bereiches der Meßzeit. Die gemessene spezifische Wärme ist dann nicht mit der des Gesamtsystems der Probe identisch. Inwieweit die daraus ermittelten spezifischen Wärmen eine physikalische Interpretation zulassen und für das Verständnis der Tieftemperatureigenschaften der Multikomponentengläser hilfreich sind, muß sorgfältig geprüft werden.

In dem folgenden Abschnitt werden die Ergebnisse der Wärmekapazitätsmessungen an BaO-Al₂O₃-SiO₂, Duran und BK 7 vorgestellt. Bei der Analyse und der physikalischen Interpretation der Daten wird die oben angesprochene Problematik wieder aufgegriffen.

4.1.2 Diskussion der Meßergebnisse

Aus den Temperatur-Zeit-Profilen, die an den drei Gläsern (BaO-Al₂O₃-SiO₂, BK 7 und Duran) für insgesamt 20 verschiedene Referenztemperaturen im Bereich von $0,35$ K $\leq T_R \leq 1,5$ K und 13 Magnetfelder 0 T $\lesssim B \leq 8$ T gewonnen wurden, konnten durch Anpassung der $\tilde{T}(t)$ -Lösungsfunktion an die Meßwerte die Parameter c_D , \bar{P} und $\Delta_{0,\min}$ ermittelt werden, die die spezifische Wärme der Phononen und TLS in Gläsern bestimmen. Mit Hilfe des ermittelten Datensatzes, der in Tabelle 4.1 dargestellt ist, konnten alle Temperatur-Zeit-Profile für Magnetfelder größer als 1,0 T konsistent beschrieben werden. Für kleinere Magnetfelder ergaben sich Abweichungen, deren Diskussion in die-

sem Abschnitt erfolgt.

Glas	c_{Ph} (10^6 J/gK^4)		c_D (m/s)		$\Delta_{0,\min}/k_B$ (mK)	\bar{P} ($10^{45} \text{ J}^{-1}\text{m}^{-3}$)
	TZP	Debye	TZP	Debye	TZP	TZP
BK 7	$0,9 \pm 0,1$	$0,67^a$	3788 ± 60	4180^a	$1,5 \pm 1,2$	$2,30 \pm 0,5$
BaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	$1,4 \pm 0,1$		3050 ± 60		$2,0 \pm 1,0$	$1,20 \pm 0,4$
Duran	$1,9 \pm 0,07$	$1,0^b$	3068 ± 45	3816^b	$1,5 \pm 1,0$	$1,57 \pm 0,2$
Pyrex	$2,2^c$	$1,14^c$	2935^c	3650^c		

Tab. 4.1: Glasparameter von BK 7, BaO-Al₂O₃-SiO₂ und Duran aus den Anpassungen der (4)-Feldtheorie an die Temperatur-Zeit-Profile (TZP) bei verschiedenen Magnetfeldern. Zum Vergleich dienen Literaturangaben des Borosilikatglases Pyrex aus [Fis68].

Die Angaben zur Debye-Geschwindigkeit und spezifischen Wärme der Phononen nach der Debye-Vorhersage sind den folgenden Arbeiten entnommen: a [Hun76], b [Sch58] und c [Fis68].

Die ermittelten Werte der Relaxationsraten zeigt Tabelle 4.2.

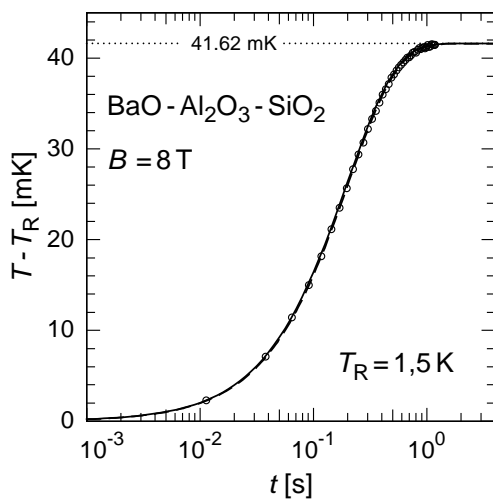
		BK 7	BaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	Duran
a_2 (1,5 K)	s^{-1}	$(2,1 \pm 0,5) \cdot 10^9$	$(1,6 \pm 0,3) \cdot 10^9$	$(2,0 \pm 0,3) \cdot 10^9$
a_2 (0,37 K)	s^{-1}	$(3,2 \pm 0,7) \cdot 10^7$	$(2,6 \pm 0,5) \cdot 10^7$	$(3,0 \pm 0,3) \cdot 10^7$
a_3 (1,5 K)	s^{-1}		140 ± 10	130 ± 15
a_3 (0,37 K)	s^{-1}		100 ± 10	100 ± 15
a_4 (0,8 K)	s^{-1}	$0,07 \pm 0,02$	$0,05 \pm 0,02$	$0,05 \pm 0,02$

Tab. 4.2: Relaxationsraten der TLS, Fe³⁺-Ionen und Kernspins von BK 7, BaO-Al₂O₃-SiO₂ und Duran aus den Anpassungen der (4)-Feldtheorie an die Temperatur-Zeit-Profile bei verschiedenen Magnetfeldern.

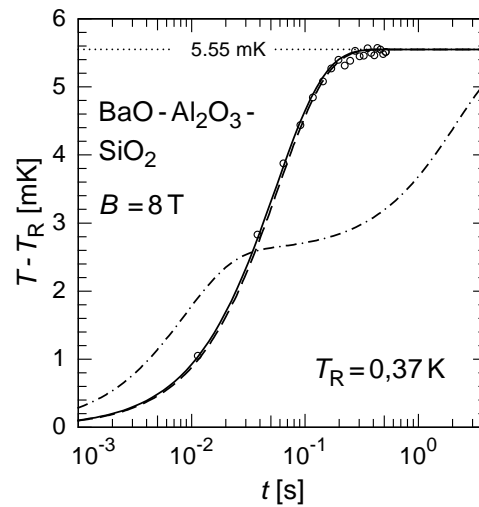
In Bild 4.5 sind vier Temperatur-Zeit-Profile von Messungen der spezifischen Wärme einer BaO-Al₂O₃-SiO₂-Probe ($m_P = 46,9 \text{ mg}$) dargestellt. Die Parameter äußeres Magnetfeld B und Temperatur des Wärmebades T_R wurden so gewählt, daß in jedem Teilbild die spezifische Wärme eines anderen Subsystems dominiert (vgl. Bild 4.3). Die Ermittlung der Parameter aus den Tabellen 4.1 und 4.2 ist so exemplarisch nochmals graphisch nachzuvollziehen.

In den dargestellten Bildern gibt die durchgezogene Kurve das nach (4.17) bis (4.18) berechnete Temperatur-Zeit-Profil wider. Zum Vergleich ist gestrichelt jeweils noch der entsprechende exponentielle Verlauf nach Gleichung (4.4) eingezeichnet.

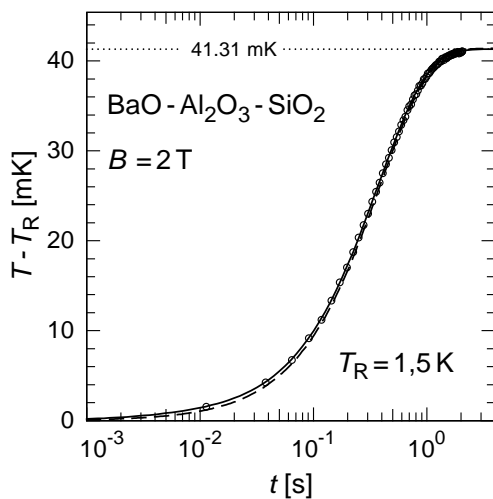
In einem Temperaturbereich oberhalb von etwa 1 K ist die Relaxationszeit der Zweiniveausysteme verglichen mit der Meßzeit so kurz, daß die (4)-Feldtheorie (4.17) bis



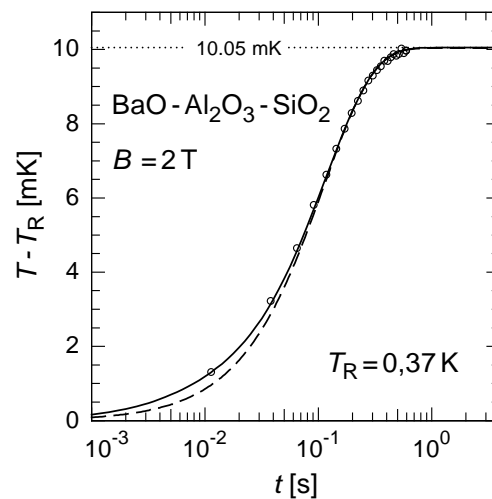
(a) Temperatur-Zeit-Profil von BaO-Al₂O₃-SiO₂: $B = 8 \text{ T}$, $T_R = 1,5 \text{ K}$



(b) Temperatur-Zeit-Profil von BaO-Al₂O₃-SiO₂: $B = 8 \text{ T}$, $T_R = 0,37 \text{ K}$



(c) Temperatur-Zeit-Profil von BaO-Al₂O₃-SiO₂: $B = 2 \text{ T}$, $T_R = 1,5 \text{ K}$



(d) Temperatur-Zeit-Profil von BaO-Al₂O₃-SiO₂: $B = 2 \text{ T}$, $T_R = 0,37 \text{ K}$

Bild 4.5: Vier typische Temperatur-Zeit-Profile von Messungen der spezifischen Wärme an BaO-Al₂O₃-SiO₂. Die durchgezogene Kurve gibt in allen Bildern den Verlauf nach (4.17) bis (4.18) wider. Zum Vergleich ist gestrichelt jeweils noch der entsprechende exponentielle Verlauf nach Gleichung (4.4) eingezeichnet. Die strichpunktete Linie in Bild 4.5(b) zeigt den Verlauf der (4)-Feldtheorie (4.17) bis (4.18) mit einer Relaxationszeit der Kernspins von 0,1 s (Erläuterung im Text).

(4.18) in den Sonderfall (4.4) übergeht. Die Bilder 4.5(a) und 4.5(c) verdeutlichen diese Annäherung an einen rein exponentielles Temperatur-Zeit-Profil. Doch auch wenn in diesem Temperaturbereich der Fehler zwischen den nach der (4)-Feldtheorie oder der exponentiellen Funktion ermittelten spezifischen Wärmen vernachlässigbar wird, wurden alle Temperatur-Zeit-Profile mit (4.17) bis (4.18) ausgewertet.

Spezifische Wärme der Phononen

Die ermittelte Wert für die Debye-Geschwindigkeit c_D aus der Messung der spezifischen Wärme der Duranprobe von 3068 m/s liegen weit unterhalb der Literaturangabe von 3816 m/s aus [Sch58] (siehe Tabelle 3.11). Die Ursache hierfür liegt in der Existenz eines zusätzlichen T^3 -Beitrag zur spezifischen Wärme. Seine Ursache ist noch nicht vollständig verstanden. Es gibt jedoch Hinweise, daß lokalisierte Schwingungen zur Erklärung dieses Beitrages dienen könnten [Buc84, Esq98].

Das von Corning produzierte *Pyrex* (Corning 7740) ist in Zusammensetzung und Eigenschaften dem Duran sehr ähnlich. Ein Vergleich mit dem von Stephens [Ste73] ermittelten Wert für die spezifische Wärme von Pyrex von $c_{Ph} = 2,2 \text{ J/gK}^4$ zeigt, daß dieser den nach der Debyeschen Rechnung erwarteten Wert von $c_{Ph}(\text{Debye}) = 1,14 \text{ J/gK}^4$ etwa um das doppelte übertrifft. Die Debye-Geschwindigkeit von Pyrex wird mit 3650 m/s angegeben. Setzt man diesen Faktor 2 auch für die Duranprobe an, so korrigiert sich die Debye-Geschwindigkeit von 3068 m/s auf 3819 m/s, was vergleichbar mit Pyrex ist und in guter Übereinstimmung mit dem von Schilling ermittelten Wert für Duran steht.

Auch der Unterschied der Debye-Geschwindigkeiten von BK 7 aus der Messung der spezifischen Wärme 3788 m/s zur Literaturangabe von 4180 m/s aus [Hun76] ist auf die gemessene zusätzliche spezifische Wärme (Faktor 1,3) zurückzuführen.

Spezifische Wärme und Relaxationszeiten der Zweiniveausysteme

Für die spezifische Wärme der Zweiniveausysteme der BK 7-Probe wurde der Parameter $\bar{P} = 2,3 \cdot 10^{45} \text{ J}^{-1}\text{m}^{-3}$ und für die Duranprobe $\bar{P} = 1,57 \cdot 10^{45} \text{ J}^{-1}\text{m}^{-3}$ ermittelt. Wie bereits in Abschnitt 3.4 angesprochen, besitzt das BK 7-Glas einen höheren Gehalt an den Netzwerkwandlern Na_2O und K_2O . Diese lösen das Netzwerk, gebildet aus Kieselsäure und Borsäure, auf und lagern sich in die Hohlräume des Netzwerkes. Hierdurch erhöht sich zum einen die Dichte des Materials, zum anderen steigt durch das Aufbrechen des Netzwerkes auch die Anzahl der Zweiniveausysteme.

Für den zweiten Parameter, $\Delta_{0,\min}$, wurde bei allen drei Glasproben ein Wert im Millikelvinbereich ermittelt. Für $\Delta_{0,\min}$ von BK 7 finden sich Vergleichswerte aus dielektrischen Messungen $\Delta_{0,\min}/k_B = 2,2 \text{ mK}$ in [Rog97] und $\Delta_{0,\min}/k_B = 3 \dots 5 \text{ mK}$ in [Woh01]. Die gefundenen Werte für $\Delta_{0,\min}/k_B$ im Millikelvinbereich bedürfen einer kurzen Erläuterung: Im Standard-Tunnelmodell kann von der größten Barrierenhöhe V_B auf die minimale Tunnelaufspaltung $\Delta_{0,\min}$ geschlossen werden. Für eine maximale Barrierenhöhe wird der Vergleich mit der Glasübergangstemperatur T_g gezogen: $V_{B,\max} = k_B T_g$. Durch

Einsetzen typischer Werte eines SiO_4 -Tetraeders von $m = 2,7 \cdot 10^{-25}$ kg und $l = 2 \cdot 10^{-11}$ m (Drehung des Tetraeders) [Buc84] erhält man einen ungefähren Wert für $\Delta_{0,\text{min}}/k_B$ von ca. 10^{-5} K. Andere Autoren (z. B. [Bur98]) geben Werte zwischen 10^{-8} K und 10^{-5} K an.

Minimale Tunnelaufspaltungen im Millikelvinbereich finden sich in dielektrischen Arbeiten von [Rog97, vR98, Str00, Woh01] und in Wärmepulsmessungen von [Str94, Str96].

Da verlässliche Aussagen über die Größe von $\Delta_{0,\text{min}}/k_B$ erst durch Experimente in einem Temperaturbereich nahe $\Delta_{0,\text{min}}/k_B$ gewonnen werden können, konnten in den durchgeführten Messungen die ermittelten Werte von BK 7, BaO- Al_2O_3 - SiO_2 und Duran kaum unterschieden werden.

Die in Tabelle 4.2 aufgeführten Relaxationsraten a_2 der TLS entsprechen den aus Gleichung (4.8) theoretisch berechneten.

Spezifische Wärme und Relaxationszeiten der Kernspins

Die relevanten spezifischen Wärmen in Bild 4.5(b) sind die der Kernspins und die der Zweiniveausysteme, wobei der Beitrag der Kernspins deutlich dominiert (Bild 4.3(a)). Eine Anpassung der Relaxationsrate der Kernspins an die Daten zeigt, daß diese weniger als $0,1 \text{ s}^{-1}$ betragen muß und somit außerhalb der Beobachtungszeit liegt. Um dies zu überprüfen, wurde das Temperatur-Zeit-Profil über eine längere Zeit von 60 s bei einer Temperatur von 0,8 K und einem Magnetfeld von 8 T aufgenommen. Nach 20 s war ein geringes Ansteigen der Temperatur von weniger als 0,1 mK zu erkennen. Erwartet wurde ein Ansteigen der Temperatur von 0,6 mK, so daß der beobachtete Verlauf mit dem Beitrag der Kernspins in Verbindung zu setzen ist. Der geringe Temperaturanstieg ist kaum von den Temperaturschwankungen des Kryostaten zu unterscheiden, so daß der angegebene Wert für die Relaxationsrate der Kernspins a_4 mit einem großen Fehler behaftet ist.

Um zu veranschaulichen, wie eine größere Relaxationsrate die Kurvenform des Temperatur-Zeit-Profiles beeinflusst, ist in Bild 4.5(b) noch das Ergebnis der (4)-Feldtheorie mit $a_4 = 10 \text{ s}^{-1}$ strichpunktiert eingezeichnet. Da es mit Hilfe der Auswertung möglich ist, Relaxationsraten der Subsysteme der Gläser zu berücksichtigen, konnten die im Rahmen der Meßzeit beitragenden spezifischen Wärmen inkl. der jeweiligen Relaxationsrate unterschieden und einzeln bestimmt werden.

Spezifische Wärme und Relaxationszeiten der Fe^{3+} -Ionen

Besondere Beachtung wurde den Messungen der spezifischen Wärme in Abhängigkeit des Magnetfeldes geschenkt. Letztlich war es ein Hauptaspekt der Arbeit, den Einfluß der magnetischen Verunreinigungen auf die spezifische Wärme zu studieren. Neben BaO- Al_2O_3 - SiO_2 mit etwa 102 ppm Fe^{3+} -Ionen, wurden, wie bereits angesprochen, zwei Borosilikatgläser untersucht: Zum einen das technische Borosilikatglas Duran mit 126 ppm Fe^{3+} -Ionen, daß sich daher ähnlich wie BaO- Al_2O_3 - SiO_2 verhalten sollte, zum anderen das optische Borosilikatglas BK 7 mit weniger als 6 ppm Fe^{3+} -Ionen.

Die in Bild 4.5(c) und Bild 4.5(d) dargestellten Temperatur-Zeit-Profile verdeutlichen die Anpassung der Relaxationsrate der Eisenionen a_3 und ihrer spezifischen Wärme. Als erstes Ergebnis der Anpassungen wurde für die Fe^{3+} -Ionen eine Relaxationsrate von $a_3(1,5 \text{ K}) = 140 \text{ s}^{-1}$ bzw. $a_3(0,37 \text{ K}) = 100 \text{ s}^{-1}$ festgestellt. Diese großen Relaxationsraten mit ihrer schwachen Temperaturabhängigkeit, die den durchgezogenen Kurve in Bild 4.5(c) und Bild 4.5(d) zu Grunde liegen, sind bemerkenswert. Wie Untersuchungen an Isolatoren zeigten [Büh92], wird die im Phononensystem thermalisierte Energie über Spin-Bahn-Kopplung auf das Spinsystem übertragen. Die Relaxationszeit τ_{sl} ist invers proportional zur Temperatur $\tau_{sl} \propto T^{-1}$ und beträgt bei Temperaturen von 4 K etwa 1 s. Da für diese Untersuchungen jedoch in der Hauptsache auf dielektrische Kristalle zurückgegriffen wurde, liegt es nahe, die Ursache für die gefundenen kurzen Relaxationszeiten der Fe^{3+} -Ionen in Glas in der amorphen Struktur zu suchen. Wie Elektronen-Spin-Resonanz (ESR) Messungen an Borosilikatgläsern mit Fe^{3+} -Ionen von Sands [San55] und Castner et al. [Cas60] zeigten, existieren in diesen Gläsern hohe g -Faktoren von bis zu 4,29 und 6. Diese sind auf den Einfluß von starken, inhomogenen elektrischen Kristallfeldern auf die Fe^{3+} -Ionen zurückzuführen. Die kurzen Relaxationszeiten der Fe^{3+} -Ionen beruhen auf einer starken Kopplung der Eisenionen an die elektrischen Kristallfelder des Glases [Ang76].

In Kenntnis der spezifischen Wärme der Phononen, der TLS und der Kernspins zeigt sich, daß mit Hilfe des mit Gleichung (4.19) berechneten Beitrages der Eisenionen die Temperatur-Zeit-Profile nicht für alle Magnetfelder von 5 mT bis 8 T in dem betrachteten Temperaturfenster zwischen 0,37 K und 1,5 K konsistent beschrieben werden konnten. So wurde zur Analyse der Temperatur-Zeit-Profile für Magnetfelder kleiner 1,0 T neben der Relaxationszeit auch die spezifische Wärme der Fe^{3+} -Ionen einzeln angepaßt. Die daraus ermittelten spezifischen Wärmen sind in den nachfolgenden Bildern für mehrere Magnetfelder zu sehen.

Bild 4.6 zeigt den Temperaturverlauf der spezifischen Wärme von BK 7 für die Magnetfelder 4 T, 2 T und dem „Nullfeld“ mit etwa 5 mT. Wie zu sehen ist, variiert der

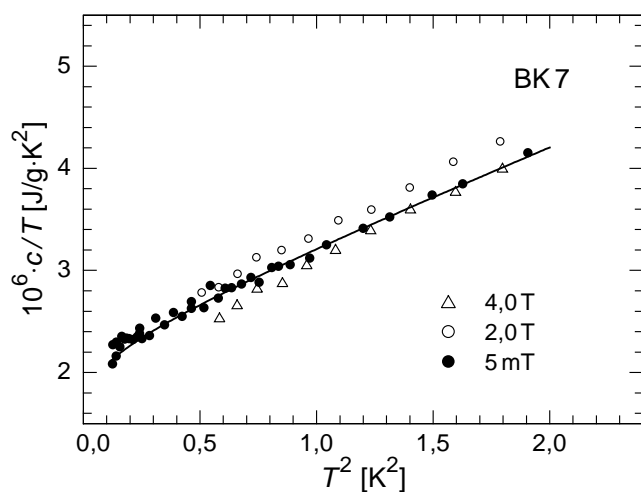
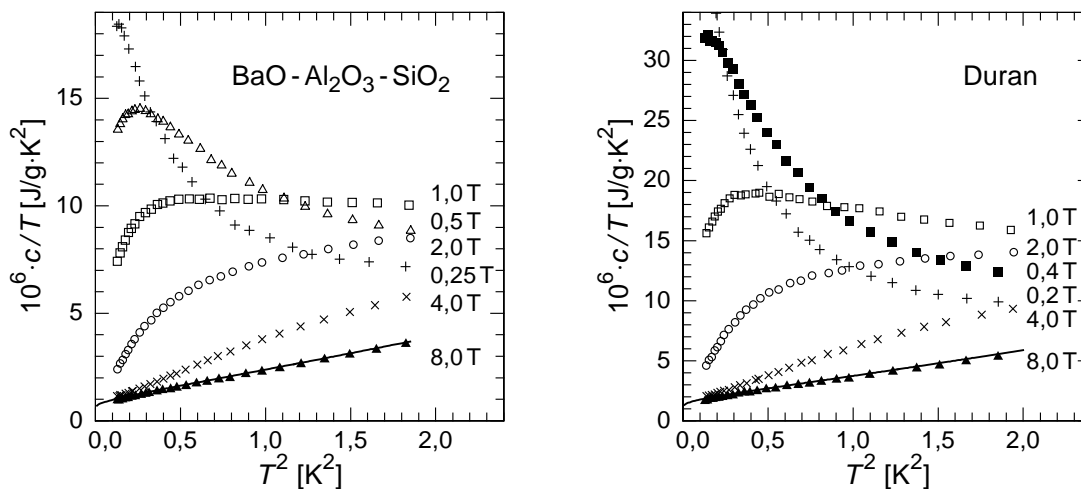


Bild 4.6: Spezifische Wärme von BK 7 in drei Magnetfeldern. Die durchgezogene Kurve beschreibt den Temperaturverlauf der spezifischen Wärme nach $c(T) = aT^3 + bT$.

Temperaturverlauf der spezifischen Wärme nicht mit dem angelegten Magnetfeld. Die spezifische Wärme läßt sich aus $c(T) = aT^3 + bT$ (vgl. Gleichung (2.15)) berechnen (durchgezogene Kurve). Da die Auftragung c/T über T^2 gewählt wurde, können die Parameter a und b als Geradensteigung bzw. Ordinatenschnittpunkt direkt dem Bild 4.6 entnommen werden.

Die Bilder 4.7(a) und 4.7(b) zeigen, wiederum in der c/T -Darstellung, den Temperaturverlauf der spezifischen Wärme von BaO-Al₂O₃-SiO₂ und Duran für jeweils sechs Magnetfelder zwischen 0,2 T und 8 T. Im Gegensatz zu BK 7 variiert bei diesen Gläsern



(a) Spezifische Wärme von BaO-Al₂O₃-SiO₂ im Magnetfeld

(b) Spezifische Wärme von Duran im Magnetfeld

Bild 4.7: Spezifische Wärme von BaO-Al₂O₃-SiO₂ und Duran in jeweils sechs verschiedenen Magnetfeldern. Die durchgezogene Kurve beschreibt den Temperaturverlauf der spezifischen Wärme nach $c(T) = aT^3 + bT$.

der Temperaturverlauf der spezifischen Wärme mit dem angelegten Magnetfeld. Für das größte Magnetfeld von 8 T ist der Beitrag der Fe³⁺-Ionen vernachlässigbar. Die spezifische Wärme läßt sich wiederum nach $c(T) = aT^3 + bT$ beschreiben (durchgezogene Kurve). Der Beitrag der Fe³⁺-Ionen zur spezifischen Wärme bei Magnetfeldern größer als 1,0 T läßt sich durch Gleichung (4.19) beschreiben. Diese einfache Beschreibung läßt sich im Bereich kleiner Magnetfelder nicht mehr anwenden.

Fe³⁺-Ionen in kleinen Magnetfeldern

Die elektronische d^5 -Konfiguration des freien Eisenions Fe³⁺ hat einen ${}^6S_{5/2}$ Grundzustand. Nach den Hund'schen Regeln ergeben sich für die mit fünf Elektronen halbvoll

gefüllte $3d$ -Schale die größtmöglichen Werte für die Spin-Quantenzahl $S = 5/2$ und die Gesamtdrehimpuls-Quantenzahl $J = 5/2$. Der g -Faktor für den S -Zustand ($L = 0$) entspricht dann dem eines freien Elektrons mit $g_0 = 2,0023$. Die Suszeptibilität erreicht den Wert $p^2 = g_0^2 J(J + 1) = 4S(S + 1) = 35$.

Durch Messung der Elektronen-Spin-Resonanz (ESR) von Fe^{3+} in Gläsern [Cas60, Lov71] wurden jedoch Resonanzen mit $g = 4,3$ und $g = 6$ gefunden. Der Grund für diese Abweichung liegt darin, daß die Elektronen der außen liegenden $3d$ -Schale des Fe^{3+} starken elektrischen Feldern der Nachbarionen ausgesetzt sind. Dadurch kommt es zu einer Aufspaltung der entarteten Energiezustände durch das Kristallfeld. Dieses Kristallfeld kann nicht theoretisch berechnet werden, da die Ladungsverteilung der diamagnetischen Nachbarionen und der Überlapp der elektronischen Wellenfunktionen nicht bestimmt werden können. Entwickelt man aber das Kristallfeldpotential V , das der Laplaceschen Gleichung $\nabla^2 V = 0$ genügt, entsprechend $A_n^m r^n P_n^{|m|} \cos \theta e^{im\Phi}$, wobei (r, θ, Φ) Kugelkoordinaten, $P_n^{|m|} \cos \theta$ die Legendre-Polynome und A_n^m Konstanten sind, wird der Einfluß der Kristallfeldsymmetrie deutlich. Für $m = 0$ ist V unabhängig von Φ und die Symmetrie ist axial. Für $m = \pm 2$ ist die Symmetrie rhombisch, für $m = \pm 3$ trigonal und für $m = \pm 4$ tetragonal, was zu einer Aufspaltung in drei *Kramers-Dubletts* führt.

Für eine phänomenologische Beschreibung der magnetischen Wechselwirkung mit dem Kristallfeld wird der Hamiltonoperator

$$H = g_0 \mu_B H S_z + D S_z^2 + E(S_x^2 + S_y^2) \quad (4.23)$$

verwendet [Ble53], wobei die Richtungen x , y und z durch die lokale Symmetrie vorgegeben sind. Durch die Parameter D und E wird der Effekt der Spin-Bahn-Kopplung und die Dipol-Dipol-Kopplung zwischen den elektronischen Spins des Eisenions in einer nichtsphärischen Kristallfeldumgebung berücksichtigt. Die Spins richten sich dann in einem schwachen Magnetfeld bevorzugt in bestimmten Kristallfeldrichtungen aus, und es resultiert ein g -Faktor $\neq 2$.

Für die Grenzfälle $D \neq 0$ und $E = 0$, sowie $D = 0$ und $E \neq 0$, sind die Energieniveaus in drei Kramers-Dubletts aufgespalten. Das unterste Dublett hat für $D \neq 0$ und $E = 0$ effektive g -Werte $g_{\parallel} = 2$ und $g_{\perp} = 6$, während für $D = 0$ und $E \neq 0$ ein isotroper Wert $g = 4,29$ für das mittlere Dublett folgt. Loveridge [Lov71] folgert aus Strukturmodellen, daß die Absorption in ESR-Messungen bei $g = 4,29$ von Fe^{3+} erzeugt wird, die als Netzwerkbildner fungieren (tetragonale Umgebung), während die breiten Resonanzen für $g = 2$ durch Fe^{3+} als Netzwerkwandler zustande kommen.

Für schwache Magnetfelder ($DS_z^2 \gg h\nu$) verhält sich Fe^{3+} im Glas wie ein effektives Spin-1/2-System. Die spezifische Wärme im schwachen Magnetfeld sollte dann Schottky-Verhalten (Zweiniveausystem) mit einer Anregung $\Delta/k_B \approx 1$ K zeigen, die in ESR-Messungen [Cas60] ermittelt wurde.

Wie die Messungen der spezifischen Wärme der Fe^{3+} in $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ - und Duranglas zeigen, wird für kleinste Magnetfelder ($B \approx 5$ mT) tatsächlich ein Schottky-Verhalten mit einer Anregung $\Delta/k_B \approx 1$ K gefunden. Die Bilder 4.8 und 4.9 zeigen die reduzierte

spezifische Wärme, d. h. die Differenz $c - c_{\text{Ph}} - c_{\text{TLS}} - c_{\text{N}}$, von BaO-Al₂O₃-SiO₂ und Duran als Funktion von B/T für jeweils sechs Magnetfelder. Zum Vergleich ist in beiden

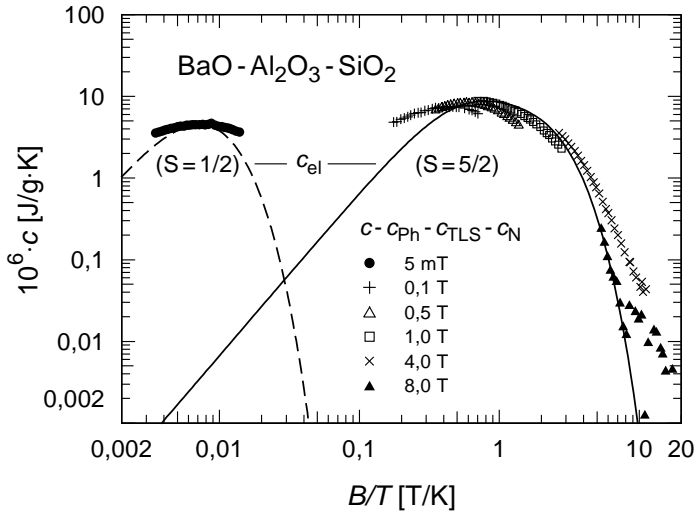


Bild 4.8: Reduzierte spezifische Wärme von BaO-Al₂O₃-SiO₂ als Funktion von B/T . Zum Vergleich dienen die berechneten Kurven der spezifische Wärme von 102 ppm Fe³⁺-Ionen mit $S = 5/2$ (durchgezogen) und $S = 1/2$ (gestrichelt).

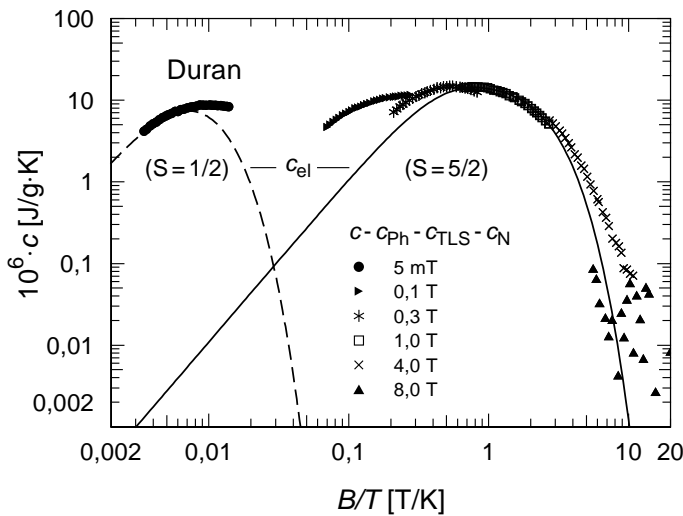


Bild 4.9: Reduzierte spezifische Wärme von Duran als Funktion von B/T . Zum Vergleich dienen die berechneten Kurven der spezifische Wärme von 126 ppm Fe³⁺-Ionen mit $S = 5/2$ (durchgezogen) und $S = 1/2$ (gestrichelt).

Bildern jeweils noch die berechnete spezifische Wärme der Fe³⁺-Ionen eingezeichnet. Zur genauen Bestimmung der spezifischen Wärme ist jedoch die Kenntnis des komplizierten Energieschemas für Eisenionen in Gläsern erforderlich.

In den Bildern 4.8 und 4.9 wird der Eindruck vermittelt, daß die Fe³⁺-Ionen bei allen Magnetfeldern einen paramagnetischen Charakter besitzen. Die Existenz starker Kristallfelder in Gläsern, deren Einfluß sich insbesondere bei schwachen Magnetfeldern bemerkbar macht, läßt jedoch Raum für Spekulationen über mögliche (komplizierte) Wechselwirkungsmechanismen zwischen Fe³⁺-Ionen und den TLS. Auch ist davon auszugehen, daß durch Anregen der Gitterschwingungen die Kristallfelder nicht statisch,

sondern zeitlich fluktuierendes Verhalten zeigen. Hierdurch wäre z. B. eine Kopplung an magnetische Felder denkbar.

Zusammenfassung der Ergebnisse

An dieser Stelle sollen die Ergebnisse aus den vorgestellten Relaxationsmessungen der spezifischen Wärme von BaO-Al₂O₃-SiO₂, BK 7 und Duran kurz zusammengefaßt werden:

- Die aufgenommenen Temperatur-Zeit-Profile zeigen kein rein exponentielles Verhalten. Bei ihrer Auswertung mußten Relaxationsraten der Subsysteme des Glases berücksichtigt werden. Hierzu diente ein lineares Feldgleichungssystem. Als Subsysteme wurden identifiziert: Phononen, Zweiniveausysteme, elektronische magnetische Momente in Form von Fe³⁺-Ionen und Kernspins.
- Durch Anpassung der $\tilde{T}(t)$ -Lösungsfunktion an die Temperatur-Zeit-Profile konnten die Parameter c_D , \bar{P} und $\Delta_{0,\min}$ ermittelt werden, die die spezifische Wärme der Phononen und TLS in Gläsern bestimmen.
- Ferner war es mit Hilfe der $\tilde{T}(t)$ -Lösungsfunktion möglich, die Relaxationsraten der TLS, Fe³⁺-Ionen und Kernspins zu ermitteln. Eine Aufstellung der ermittelten Parameter der einzelnen spezifischen Wärmen und Relaxationsraten geben die Tabellen 4.1 und 4.2.
- Für die Fe³⁺-Ionen in BaO-Al₂O₃-SiO₂ und Duran wurde eine bemerkenswert kurze Relaxationszeit festgestellt. Die Ursache ist in einer starken Kopplung der elektronischen Spins an die Kristallfelder des Glases zu suchen. Die Relaxationszeit der Kernspins konnte in einer Langzeitmessung zu ca. 20 s bestimmt werden und lag sonst außerhalb der Meßzeit.
- Die untersuchte BK 7-Probe zeigte keine Abhängigkeit ihrer spezifischen Wärme vom Magnetfeld. Im Gegensatz dazu variiert die spezifische Wärme von BaO-Al₂O₃-SiO₂ und Duran mit dem angelegten Magnetfeld. Verantwortlich für dieses Verhalten sind die paramagnetischen Verunreinigungen in Form der Fe³⁺-Ionen beider Gläser.
- Die Fe³⁺-Ionen weisen bei mittleren und großen Magnetfeldern ein paramagnetisches Verhalten mit $S = 5/2$ auf. Auch bei kleinen Magnetfeldern und im Nullfeld wurde ein paramagnetischer Charakter festgestellt. Sie sind jedoch dann als Zweiniveausystem zu betrachten, mit einem Quasispin $\hat{S} = 1/2$ und einer Anregung von $\Delta/k_B \approx 1$ K. Dieses Verhalten läßt sich auf die Kopplung der Fe³⁺-Ionen an starke Kristallfelder im Glas zurückführen.
- Aufgrund der Existenz starker Kristallfelder ist jedoch eine Kopplung der Fe³⁺-Ionen an die TLS nicht auszuschließen.

4.2 Magnetische Suszeptibilität

Die im vorigen Abschnitt diskutierten Messungen der spezifischen Wärme an Borosilikatgläsern führten auf den Schluß, daß in Gläsern starke Kristallfelder existieren und die magnetischen Verunreinigungen, in Form von Fe^{3+} -Ionen, paramagnetisches Verhalten aufweisen. Die Temperaturabhängigkeit eines idealen Paramagneten zeigt im Millikelvinbereich Curie-Verhalten (siehe Kapitel 3.3.4)

$$\chi \propto \frac{1}{T} . \quad (4.24)$$

Daher wurde die Gültigkeit der obigen Schlußfolgerung in Messungen der magnetischen Suszeptibilität einer BK 7- und einer Duranprobe geprüft.

Der hierfür verwendete Meßaufbau entspricht prinzipiell dem Aufbau zur Messung der Wärmeleitfähigkeit, wie in Kapitel 3.5 Bild 3.12 vorgestellt. An Stelle des Glasstabes mit den beiden Au:Er-Stäbchen tritt jedoch eine Halterung aus OFHC-Kupfer mit zwei Glasstäbchen ($\varnothing 3 \text{ mm}$). Zur thermischen Ankopplung der Glasstäbchen dienten zwei dünnwandige Silberhülsen mit angedrehtem Gewindestift. Der thermische Kontakt zwischen Hülse und Mantelfläche der Glasstäbchen wurde wiederum mit einem Preßring aus Messing (zum Vergleich siehe thermische Ankopplung des Glastabes für das Wärmeleitfähigkeitsexperiment in Bild 3.13) und Versilbern des unteren Endes der Glasstäbchen verbessert.

Die Messung der magnetischen Suszeptibilität der Glasproben erfolgte durch den in Bild 3.9 Kapitel 3.3.4 beschriebenen Aufbau zur Messung der Gegeninduktivität der Au:Er-Stäbchen. Die eingesetzten LR 400 Meßbrücken arbeiten bei einer festen Frequenz von 15,9 Hz. In Bild 4.10 ist die magnetische Suszeptibilität der Duranprobe in dem magnetischen Wechselfeld als Funktion der inversen Temperatur aufgetragen. Aufgrund

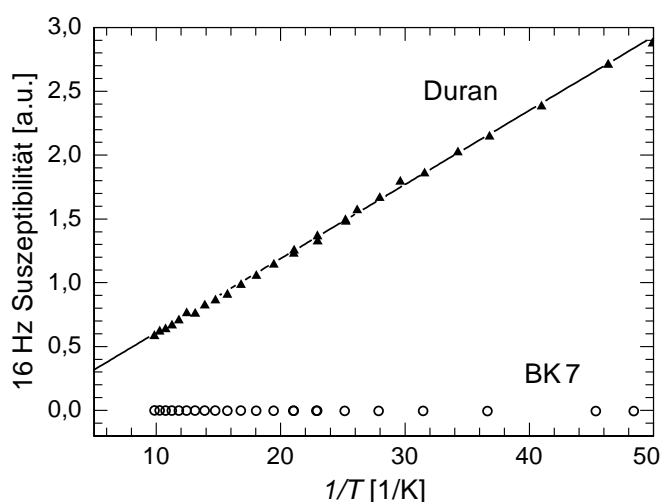


Bild 4.10: Magnetische Suszeptibilität von Duran und BK 7 als Funktion der inversen Temperatur, gemessen in einem magnetischen Wechselfeld von 16 Hz und einem Temperaturbereich $100 \text{ mK} > T > 20 \text{ mK}$.

der geringen Konzentration von 6 ppm Fe^{3+} zeigt die BK 7-Probe keine meßbare Temperaturabhängigkeit ihrer magnetischen Suszeptibilität. Hingegen ist bei der Duranprobe

(126 ppm Fe^{3+}) eine Variation ihrer magnetischen Suszeptibilität mit der Temperatur zu beobachten. Die Auftragung der gemessenen magnetischen Suszeptibilität gegen die inverse Temperatur macht deren Curie-Charakter deutlich. Das Ergebnis der Suszeptibilitätsmessung an Duran bestätigt somit die Aussage der Messung zur spezifischen Wärme.

4.3 Wärmeleitfähigkeit

Wie eingangs Abschnitt 4.1.1 erwähnt, wurde der Einfluß der Eisenverunreinigungen auf die thermischen Tieftemperatureigenschaften von Borosilikatgläsern bereits 1968 untersucht. R. A. Fisher und Mitarbeiter unternahmen neben den angesprochenen Messungen der spezifischen Wärme auch Experimente der Wärmeleitfähigkeit von Pyrex (Corning 7740) in Magnetfeldern bis zu 9 T [Fis68]. Sie stellten jedoch keinen Einfluß des Magnetfeldes auf den Temperaturverlauf der Wärmeleitfähigkeit fest.

Im Rahmen dieser Arbeit galt die Aufmerksamkeit dem Einfluß der Eisenverunreinigungen auf die Wärmeleitfähigkeit, wie es bereits in Kapitel 2.6 motiviert wurde. Gegenstand der Arbeit waren daher Messungen der Wärmeleitfähigkeit einer eisenfreien BK 7-Glasprobe und einer mit 126 ppm Fe^{3+} -Ionen verunreinigten Duran-Glasprobe im Tieftemperaturbereich $35 \text{ mK} < T < 130 \text{ mK}$. Der Vergleich beider Messungen sollte klären, ob Fe^{3+} -Ionen Zweiniveausysteme in Gläsern bilden, an denen die Phononen als Träger der Wärme resonant streuen.

Um von vornherein den Einfluß von Relaxationszeiten zwischen den unterschiedlichen Subsystemen bei der Messung der Wärmeleitfähigkeit der Borosilikatgläser zu vermeiden, wurde eine *stationäre* Messung gewählt. Der apparative Meßaufbau und das experimentelle Design des Experimentes ist in Kapitel 3.5 detailliert beschrieben. Bild 4.11 zeigt noch einmal schematisch den Aufbau des Experimentes. Das untere Ende des Glassta-

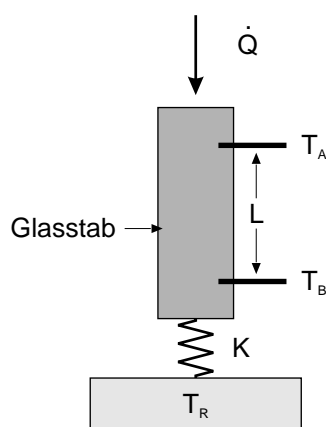


Bild 4.11: Das Bild zeigt die schematische Darstellung des Experimentes zur Messung der Wärmeleitfähigkeit der Borosilikatglasproben bei tiefen Temperaturen.

bes ist an das Wärmebad (Probenhalter des Kryostaten) thermisch angekoppelt. Der konstante Wärmeeintrag \dot{Q} eines Heizwiderstandes verursacht in der Probe die Aus-

bildung eines Temperaturgradienten. Diese Temperaturverteilung wird an zwei Punkten mit definiertem Abstand L gemessen. Ist A die Querschnittsfläche des Glasstabes, $\kappa(T)$ der Wärmeleitkoeffizient, T_A die gemessene Temperatur des oberen Thermometers und T_B die des unteren (vgl. Bild 4.11), so gilt für kleine Temperaturgradienten $\Delta T = T_A - T_B \ll T_R$ die Näherung

$$\dot{Q} \simeq \frac{A}{L} \kappa(T_B) \Delta T . \quad (4.25)$$

Bei bekannter Heizleistung und Geometrie erhält man somit unmittelbar durch Messen der Temperaturdifferenz $\Delta T = T_A - T_B$ den Wärmeleitkoeffizient $\kappa(T_B)$ des Glases.

4.3.1 Temperaturmessung

Experimentelle Untersuchungen im Millikelvinbereich an einer massiven Glasprobe erfordern zunächst das Abkühlen dieser, verglichen mit Metallen, sehr schlecht wärmeleitenden Probe. Der Anspruch, die Wärmeleitfähigkeit eines massiven Glasstabes zu messen, verlangt neben einer guten thermischen Ankopplung der Probe (siehe Kapitel 3.5.1 und 38) auch eine Thermometrie, deren Temperaturauflösung ausreichend und Wärmeeintrag gering ist. Zur Temperaturmessung dienen die in Kapitel 3.3.4 beschriebenen Au:Er-Suszeptibilitätsthermometer. Sie erfüllen die in Kapitel 3.5 aufgeführten Anforderungen: Messung der Temperatur der Phononen des Glases, geringer Wärmeeintrag auf den Glasstab und eine gute Temperaturauflösung, die mit sinkender Temperatur wegen des $1/T$ -Verhaltens ihrer Suszeptibilität immer besser wird. Auch werden Au:Er-Suszeptibilitätsthermometer bereits erfolgreich in den Kältelaboratorien zur Tieftemperaturthermometrie eingesetzt, so daß ihr Tieftemperaturverhalten bekannt ist.

Ihre temperaturabhängige Variation der Magnetisierung wurde mit Hilfe zweier Gegeninduktivitätsmessbrücken, wie sie in Kapitel 3.3.4 erläutert sind, ausgelesen. Die eingesetzten Meßbrücken arbeiten bei einer festen Meßfrequenz von 15,9 Hz. Es ist daher davon auszugehen, daß Wirbelströme in den Au:Er-Stäbchen induziert werden.

Durch eine Vergleichsmessung zwischen einem Au:Er-Stäbchen, das direkt in den Probenhalter des Kryostaten geschraubt wurde, und einem Au:Er-Stäbchen, das in den Glasstab eingestzt war, kann der durch Wirbelströme verursachte Wärmeeintrag in die Glasprobe wie folgt abgeschätzt werden: Bild 4.12 zeigt die gemessene Gegeninduktivität der Meßspule als Funktion der inversen Temperatur. Die Datenpunkte repräsentieren den Verlauf der Gegeninduktivität des in die Glasprobe eingeführten Au:Er-Stäbchens, die durchgezogene Kurve stellt eine Kalibrationsmessung des Au:Er-Thermometers dar, bei der das Au:Er-Stäbchen direkt in den OFHC-Probenhalter eingeschraubt war. Für die Kalibrationsmessung der Au:Er-Stäbchen im Probenhalter konnte bis zu einer Temperatur von weniger als 20 mK Curie-Verhalten festgestellt werden. Oberhalb einer Temperatur von 35 mK zeigt der Vergleich mit der Kalibrationsmessung, daß auch die Glasprobe auf Temperaturen von 35 mK abgekühlt werden konnte. Diese Temperatur ist damit als untere Grenze für die Wärmeleitfähigkeitsmessung anzusehen

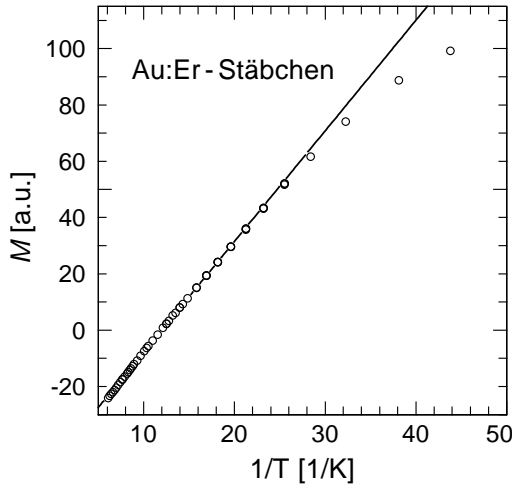


Bild 4.12: Gemessene Gegeninduktivität eines Au:Er-Suszeptibilitätsthermometers in der Glasprobe (offene Kreise) und im Probenhalter (durchgezogene Kurve) als Funktion der inversen Temperatur.

und liegt in dem Temperaturbereich, wo auch bisherige Wärmeleitfähigkeitsexperimente enden [Zai75, Las77, Fre86].

Für Temperaturen unter 35 mK weicht die Kurve des Au:Er-Stäbchens im Glas signifikant von dem Curie-Verlauf ab. Durch Erhöhen der Meßspannung trat dieses Abflachen bei höherer Temperatur auf. Der in Bild 4.12 gezeigte Verlauf wurde bei der kleinsten Meßspannung durchgeführt, bei der das Signal-zu-Rauschverhältnis noch akzeptabel war. Auch nach einer längeren Thermalisierungszeit von einem Tag konnte keine Temperaturerniedrigung festgestellt werden. Somit ist die Ursache für die Abweichung der beiden Temperaturverläufe der Thermometer in einem Wärmeeintrag im Glas zu suchen.

Zur Quantifizierung des Wärmeeintrages wird die Temperaturdifferenz des Au:Er-Suszeptibilitätsthermometers und des RuO₂-Widerstandes bei einer Referenztemperatur des Probenhalters von 23 mK betrachtet. Wie in Bild 4.12 zu sehen, entspricht die gemessene Gegeninduktivität einer um etwa 4 mK höheren Temperatur. Für die weitere Rechnung ist noch eine Abschätzung des thermischen Widerstandes zwischen Au:Er-Stäbchen und Probenhalter nötig. Dieser setzt sich aus dem Kapitza-Widerstand an den Kontaktstellen und der Wärmeleitfähigkeit des Glases zusammen. Der Wärmeleitkoeffizient κ wurde experimentell bestimmt (siehe Bild 4.15). Dann läßt sich der Kapitza-Widerstand R_K berechnen zu

$$R_K = \frac{\Delta T}{\dot{Q}} - \frac{L_{BR}}{A\kappa(T)}. \quad (4.26)$$

In die Gleichung gehen die folgenden Größen ein: $\Delta T = T_B - T_R = 109 \text{ mK} - 105 \text{ mK} = 4 \text{ mK}$ ist die Temperaturdifferenz² und $L_{BR} = 5 \text{ mm}$ die Strecke zwischen dem unteren Au:Er-Suszeptibilitätsthermometer und dem Probenhalter, $A = 0,28 \text{ cm}^2$ die Querschnittsfläche des Glasstabes, $\dot{Q} = 4,3 \text{ nW}$ der Wärmeeintrag durch den Heizmäander und

²Bei dieser hohen Referenztemperatur von 105 mK ist der zusätzliche Wärmeeintrag gegenüber dem des Heizmäanders zu vernachlässigen.

der Wärmeleitkoeffizient für Duran $\kappa(105 \text{ mK}) = 5 \cdot 10^{-6} \text{ W/cm K}$. Bei einer Referenztemperatur von 105 mK ergibt sich so ein Kapitza-Widerstand von $R_K = 5,8 \cdot 10^5 \text{ K/W}$. Der Temperaturverlauf des Kapitza-Widerstandes³ ist proportional T^{-3} und beträgt bei 23 mK $R_K = 5,5 \cdot 10^7 \text{ K/W}$.

Mit $\kappa(23 \text{ mK}) = 0,3 \cdot 10^{-6} \text{ W/cm K}$ kann nun der gesuchte Wärmeeintrag abgeschätzt werden zu

$$\dot{Q} = \Delta T \cdot \left(R_K + \frac{L_{\text{BR}}}{A\kappa(T)} \right)^{-1} \approx 60 \text{ pW} . \quad (4.27)$$

Da die Cu-Zuleitungen des Heizmäanders am Probenhalter des Kryostaten thermisch kontaktiert sind und die Thermometer induktiv ausgelesen werden, scheidet ein Wärmeeintrag durch einen mechanischen Kontakt aus.

Der durch Wirbelströme verursachte Wärmeeintrag \dot{Q}_e läßt sich für eine zylindrische Probe mit Radius r nach Pobell [Pob96] abschätzen zu

$$\dot{Q}_e = \frac{r^2 V}{8\rho} \dot{B}^2 \approx 50 \text{ pW} . \quad (4.28)$$

Die Größe $r^2/8$ ist der Geometriefaktor für einen Zylinder, V ist sein Volumen und $\dot{B} = 4,3 \cdot 10^{-4} \text{ T/s}$ ist die zeitliche Änderung des Magnetfeldes im Inneren der Meßspule. Für den Restwiderstand wurden $500 \text{ n}\Omega\text{cm}$ angenommen, was einem Restwiderstandsverhältnis $\rho_{300\text{K}}/\rho_{4,2\text{K}}$ von etwa 5–10 entspricht. Der durch Wirbelströme verursachte Wärmeeintrag liegt somit im Bereich des nach Gleichung (4.27) abgeschätzten Wertes.

Aus dem Vergleich beider Messungen geht somit hervor, daß

1. die massive Glasprobe auf eine minimale Temperatur von 35 mK abgekühlt werden konnte und
2. unterhalb von 35 mK der gemessene Temperaturverlauf der Suszeptibilitätsthermometer gegenüber der Kalibrationsmessung abflacht und daher keine seriösen Aussagen über die Temperatur der Glasprobe gemacht werden können. Die Ursache hierfür liegt in einem zusätzlichen Wärmeeintrag aufgrund von Wirbelströmen, induziert in die Au:Er-Stäbchen.

Im nachfolgenden Abschnitt werden die Ergebnisse der Wärmeleitfähigkeitsmessung an BK 7 und Duran in dem Temperaturbereich $35 \text{ mK} < T < 130 \text{ mK}$ vorgestellt. Der Vergleich beider Messungen soll zeigen, ob sich die unterschiedliche Konzentration der Eisenionen auf die Wärmeleitfähigkeit der beiden, nach Zusammensetzung und Präparation nahezu identischen, Gläser auswirkt.

³Durch Bestimmen von R_K bei mehreren Temperaturen im Bereich $T = 35 \dots 130 \text{ mK}$, konnte diese Proportionalität auch für den vorliegenden Aufbau annähernd bestätigt werden.

4.3.2 Meßergebnisse

Im folgenden wird anhand einer Wärmeleitfähigkeitsmessung bei der geregelten Temperatur des Kryostaten von 59 mK die Vorgehensweise zur Ermittlung des Wärmeleitkoeffizienten κ veranschaulicht.

Die beiden Au:Er-Suszeptibilitätsthermometer wurden mit je einer Gegeninduktivitätsmeßbrücke (im folgenden als LR400A für das obere und LR400B für das untere Thermometer bezeichnet) ausgelesen. Vor einer Wärmeleitfähigkeitsmessung waren die Thermometer gegenüber dem am Probenhalter befindlichen RuO₂-Thermometer (siehe Kapitel 3.3.2) zu kalibrieren. Hierzu wurden, meist über Nacht, Stufen konstanter geregelter Temperatur (Dauer angepasst an den Temperaturbereich, im betrachteten Fall 120 min) gefahren und die gemessenen Werte der Gegeninduktivität bei einer Stufe gemittelt. Durch Wiederholung dieser Kalibrations nach jeder Messung der Wärmeleitfähigkeit in dem entsprechenden Temperaturbereich konnte die gute Reproduzierbarkeit der Au:Er-Suszeptibilitätsthermometer verifiziert werden.

Die Messung der Wärmeleitfähigkeit ist für das obere Thermometer in Bild 4.13 dargestellt. Zunächst wurde der Kryostat auf eine konstante Temperatur von 59 mK

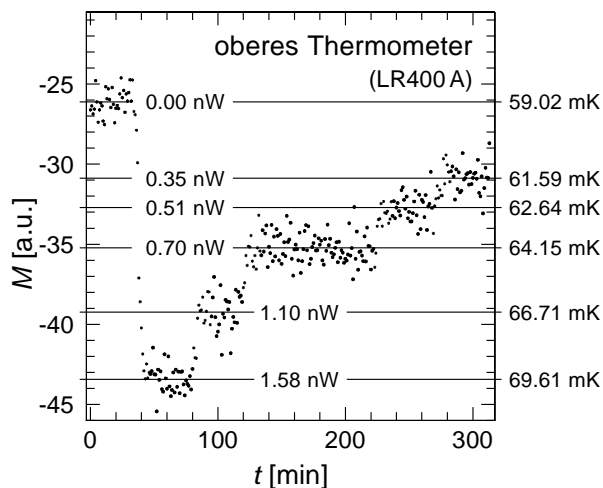


Bild 4.13: oberes Thermometer: Zeitlicher Verlauf der gemessenen Gegeninduktivität bei verschiedenen Heizleistungen (Heizstufen). Der über die Stufendauer gemittelten Gegeninduktivität wurde mit Hilfe der Kalibrationsmessung eine Temperatur zugeordnet.

geregelt und die *Nulllinie*, d. h. der Wert der Gegeninduktivität ohne Heizleistung (0 nW) am Heizmäander, aufgenommen. Anschließendes Einstellen einer definierten Heizleistung von 1,58 nW führt zu einer unterschiedlichen Temperaturerhöhung in dem Glasstab am Ort der beiden Thermometer und damit zur Ausbildung eines Temperaturgradienten. Nachdem sich der Wert der gemessenen Gegeninduktivität an beiden Thermometers nicht mehr änderte, konnte dieser über einen längeren Zeitraum gemittelt und mit Hilfe der Kalibrationsmessungen einer Temperatur zugeordnet werden.

Für die betrachtete Heizleistung ergab sich: $T_A = 69,6$ mK und entsprechend für das untere Thermometer $T_B = 62,8$ mK. In Bild 4.13 sind noch vier weitere Heizleistungen (*Heizstufen*) zu sehen.

Die ermittelte Temperaturdifferenz zwischen beiden Thermometern bei einer definierten Heizleistung ist in Bild 4.14 zu sehen. Als Bezugstemperatur diente die Temperatur

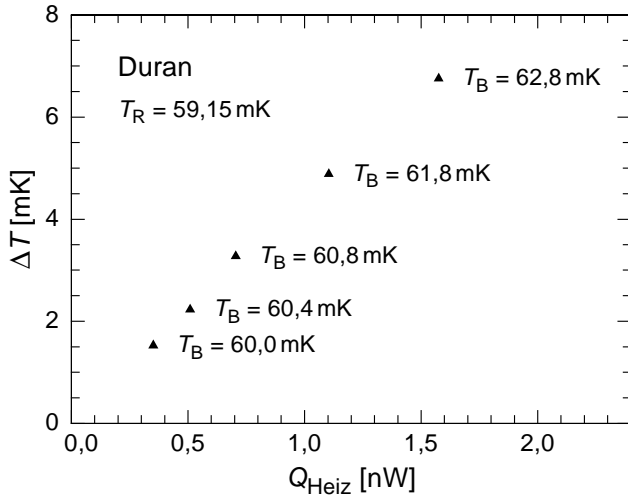


Bild 4.14: Temperaturdifferenzen zwischen oberem und unterem Thermometer als Funktion der Heizleistung für eine Temperatur des Kryostaten von $T_R = 59$ mK.

des unteren Thermometers T_B . Sie ist daher an jeden ermittelten Wert der Temperaturdifferenz angemerkt.

Wie eingangs dieses Kapitels bemerkt, gilt Gleichung (4.25) näherungsweise nur für kleine Temperaturgradienten $\Delta T = T_A - T_B \ll T_B$. Eine Temperaturdifferenz von mehr als 10% von T_B , wie sie in dem beschriebenen Beispiel für die höchste Heizleistung auftritt, wurde zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit daher nicht mehr berücksichtigt.

Aus den ermittelten Temperaturdifferenzen und den Heizleistungen konnte dann nach Gleichung (4.25) der Wärmeleitkoeffizient zur entsprechenden Bezugstemperatur T_B berechnet werden. In Bild 4.15 ist der jeweilige Temperaturverlauf des Wärmeleitkoeffizienten aus den Messungen an Duran und BK 7 jeweils in einem Temperaturbereich $35 \text{ mK} < T < 130 \text{ mK}$ eingezeichnet. Zu Vergleichszwecken dienen die ebenfalls dargestellten Messungen von Rosenberg [Ros00] an BK7 und Zaitlin [Zai75] an dem Borosilikatglas Pyrex. Die gestrichelt eingezeichneten Kurven in Bild 4.15 repräsentieren den berechneten Temperaturverlauf nach Gleichung (2.82). Für die Tunnelparameter $\Delta_{0,\text{min}}$ und \bar{P} gingen die in Tabelle 4.1 aufgelisteten Werte aus der Messung der spezifischen Wärme für BK 7 und Duran ein. Die Dichte und die Schallgeschwindigkeiten sind die in Tabelle 3.11 aufgeführten Literaturwerte. Die mittlere Kopplungskonstante wurde an den Verlauf der Daten in Bild 4.15 angepaßt. Für BK 7 wurde dabei eine gute Übereinstimmung mit den aus akustischen Messungen stammenden Angaben der Kopplungskonstanten für BK 7 von $\gamma = 0,27 \text{ eV}$ gefunden. Der geringe Unterschied von etwa 10% könnte auf unterschiedliche Probenzusammensetzung oder -präparation⁴ zurückzuführen sein und ist als vernachlässigbar einzustufen. Für Duran wurde ein mittleres $\gamma = 0,24 \text{ eV}$ angepaßt.

⁴Wie die Firma Schott auf Anfrage mitteilte, wurde seit Mitte der achtziger Jahre bei der Produktion von BK 7 auf das Läutermittel Arsen verzichtet und stattdessen Antimon eingesetzt. Dieses neue optische Borosilikatglas wird seitdem unter der offiziellen Bezeichnung N-BK 7 geführt.

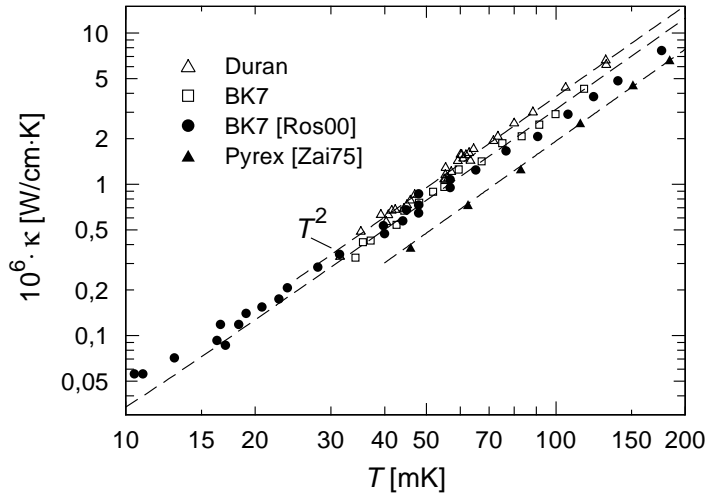


Bild 4.15: Wärmeleitfähigkeit von BK 7 und Duran. Zum Vergleich sind Messungen von Rosenberg an BK7 [Ros00] und von Zaitlin an Pyrex eingezeichnet [Zai75].

Der ebenfalls in Bild 4.15 dargestellte Temperaturverlauf von Rosenberg et al. [Ros00] zeigt das Ergebnis einer dielektrischen Wärmeleitfähigkeitsmessung an BK 7. Im Gegensatz zu der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten phononischen Messung, wurde von Rosenberg die Temperatur der TLS in der BK 7-Probe betrachtet. Wie Bild 4.15 zeigt, stimmen beide Messungen an BK 7 in dem Temperaturbereich, $35 \text{ mK} < T < 130 \text{ mK}$, überein. Wird nur der Temperaturbereich zwischen 35 mK und 130 mK betrachtet, so weist auch die Messung von Rosenberg eine annähernd quadratische Temperaturabhängigkeit auf. Signifikante Abweichungen von diesem T^2 -Verlauf deuten sich für Temperaturen unterhalb von ca. 25 mK an. Hier liegen die Meßwerte oberhalb der T^2 -Kurve. Auch im Tunnelmodell gibt es Ansätze, ein Abflachen des Temperaturverlaufs der Wärmeleitfähigkeit nahe $\Delta_{0,\min}$ zu erwarten. Die gestrichelte Kurve gibt den berechneten Verlauf der Wärmeleitfähigkeit für BK 7 mit den oben erwähnten Parametern wieder. Um den Verlauf der Meßwerte bei den tiefsten Temperaturen besser beschreiben zu können, wurde ein $\Delta_{0,\min}/k_B$ von 16 mK für BK 7 aus [Las78] gewählt. Oberhalb einer Temperatur von ca. 130 mK⁵ liegen die Meßwerte der dielektrische Wärmeleitfähigkeitsmessung unterhalb der vom Tunnelmodell vorhergesagten. Dies könnte als Hinweis zu interpretieren sein, daß mit steigender Temperatur zusätzliche Streumechanismen für die Wärmeleitfähigkeit in diesem Borosilikatglas relevant werden.

Die gemessenen Wärmeleitfähigkeiten können in die Messungen anderer Autoren eingeordnet werden. Hierzu eignet sich die kürzlich von E. Thompson und R. O. Pohl [Tho00] aufgezeigte Universalität des Quotienten aus Wellenlänge der Phononen λ und freie Weglänge der Phononen im Glas. Dieser Quotient läßt sich aus der gemessenen Wärmeleitfähigkeit $\kappa = \beta_0 T^2$ ermitteln:

$$\frac{\lambda_{\text{dom}}}{l} = \frac{1}{2,16\beta_0 c_D}. \quad (4.29)$$

⁵Die dielektrische Messung erstreckt sich bis zu einer Temperatur von ca. 800 mK

Die Größe c_D ist die mittlere Schallgeschwindigkeit und λ_{dom} ist die Wellenlänge der dominanten Phononen. Da der dominierende Teil des Wärmetransportes durch die transversalen Phononen erfolgt, sind λ_{dom} und λ_t vergleichbar. Wie die Autoren durch Auswertung einer großen Zahl von Wärmeleitfähigkeits- und Ultraschallmessungen fanden, liegt der Quotient für nahezu alle untersuchten Gläser in einer Größenordnung von 10^{-2} und 10^{-3} . Einsetzen der transversalen Schallgeschwindigkeiten aus Tabelle 3.11 und der ermittelten Vorfaktoren β_0 aus den Messungen der Wärmeleitfähigkeit an BK 7 und Duran führt auf

$$\text{BK 7: } \left. \frac{\lambda}{l} \right|_l = 3,6 \cdot 10^{-3} \quad \text{und} \quad \text{Duran: } \left. \frac{\lambda}{l} \right|_l = 2,7 \cdot 10^{-3}. \quad (4.30)$$

Somit wurde auch in den durchgeführten Messungen an BK 7 und Duran diese Universalität der Gläser gefunden.

Wie ferner in Bild 4.15 zu erkennen ist, konnte bei identischem Meßaufbau für Duran eine mit BK 7 vergleichbare Wärmeleitfähigkeit festgestellt werden. Berücksichtigt man die Aussage von Fischer et al., daß die Wärmeleitfähigkeit von Pyrex, mit einer Konzentration von ca. 120 ppm Fe^{3+} , nicht durch das Magnetfeld beeinflusst wird, so ist auch die vergleichbare Wärmeleitfähigkeit aus den Experimenten dieser Arbeit als Hinweis zu interpretieren, daß die thermischen Phononen im betrachteten Fall nicht an den Fe^{3+} -Ionen streuen.

Die Ergebnisse der Messungen der spezifischen Wärme in Kapitel 4.1.2 zeigten, daß die Eisenionen in schwachen Magnetfeldern als Zweiniveausystem mit einem Quasispin $\hat{S} = 1/2$ zu betrachten sind. Die Aufspaltung der beiden untersten Energieniveaus im Kristallfeld der Glasprobe liegt in der Größenordnung von 1 K. Die Eisenverunreinigungen im Duran sollten aufgrund dieser großen Energieaufspaltung *keine* resonanten Streupartner für die Phononen im Millikelvinbereich darstellen. Diese Schlußfolgerung findet in dem Vergleich der beiden Wärmeleitfähigkeitsmessungen an BK 7 und Duran ihre Bestätigung.

Optimierung des Meßaufbaus

Trägt man die Differenz des nach Gleichung (2.82) berechneten Temperaturverlaufs der Wärmeleitfähigkeit zum T^2 -Verlauf bezogen auf den Wert aus Gleichung (2.82) auf, so erkennt man ein Abweichen der Wärmeleitfähigkeit vom T^2 -Verhalten in der Nähe von $\Delta_{0,\text{min}} = 1,5 \text{ mK}$ (Bild 4.16). Bei $\Delta_{0,\text{min}}$ selbst beträgt der Unterschied etwa 2,5 %. In den bisher veröffentlichten Experimenten konnte ein Abweichen der Wärmeleitfähigkeit von T^2 -Verhalten noch nicht nachgewiesen werden. Dies wäre jedoch ein wichtiger Hinweis, den Wert von $\Delta_{0,\text{min}}$ besser abschätzen zu können.

Die Ergebnisse der magnetischen Suszeptibilitätsmessungen aus Abschnitt 4.2 waren Anreiz, den verwendeten Meßaufbau des Wärmeleitfähigkeitsexperiments noch zu optimieren. Ziel war es, den Temperaturverlauf des Wärmeleitkoeffizienten unterhalb

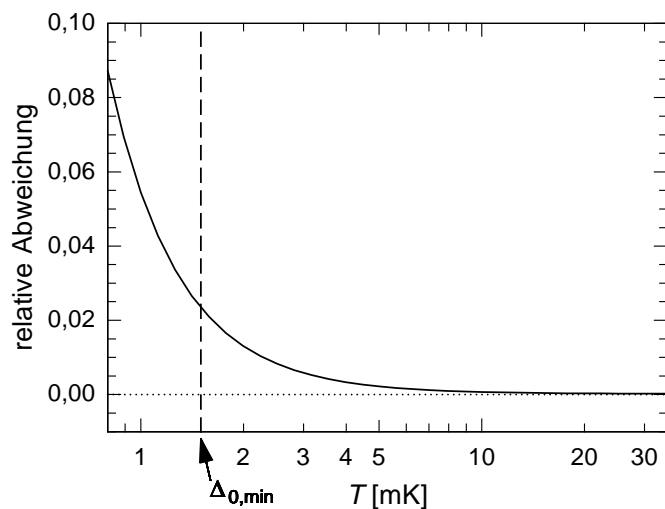


Bild 4.16: Relative Abweichung der Wärmeleitfähigkeit, berechnet nach Gleichung (2.82), vom T^2 -Verlauf

von 30 mK zu messen, in der Hoffnung, ein Abweichen des Temperaturverlaufs vom T^2 -Verhalten zu erkennen.

Wie die groben Abschätzungen im vorigen Abschnitt zeigten, waren Wirbelströme in den Au:Er-Stäbchen für einen zusätzlichen Wärmeeintrag in der gesuchten Größenordnung verantwortlich. Will man die Wärmeleitfähigkeitsmessung bis zu tiefsten Temperaturen ausdehnen, so gilt es, Wirbelströme zu vermeiden und die thermische Ankopplung der Suszeptibilitätsthermometer zu optimieren. Hierzu wurde an Stelle der eingesteckten Au:Er-Stäbchen Duranglasstäbchen (\varnothing 3 mm) in den Duranstab eingeschmolzen. Die Idee war, die im vorigen Abschnitt 4.2 gezeigte magnetische Suszeptibilität eines mit Fe^{3+} -Ionen verunreinigten Glasstäbchens aus Duran zur Thermometrie zu verwenden. Wirbelströme sind in Duranglas auszuschließen und die thermische Ankopplung von Duranstäbchen eingeschmolzen in dem Duranstab optimal. Wie sich bei der Fertigung des Duranprobenkörpers zeigte, muß beim Einschmelzen der Duranstäbchen in die Bohrungen des Duranstabes darauf geachtet werden, daß der Duranstab sich durch die große Wärme nicht verbiegt, so daß die beiden Duranstäbchen annähernd parallel stehen.

In Bild 4.17 ist die gemessene Gegeninduktivität eines Duran-Suszeptibilitätsthermometers als Funktion der inversen Temperatur aufgetragen und, zu Vergleichszwecken, eine an die Datenpunkte bei höheren Temperaturen angepaßte Curie-Gerade. Der Verlauf zeigt, daß das Glasthermometer bis zu etwa 32 mK dem Curie-Verlauf folgt, zu tieferen Temperaturen jedoch abweicht. Ferner wurde ein im Vergleich zur Suszeptibilitätsmessung aus Abschnitt 4.2 kleineres Signal-zu-Rauschverhältnis beobachtet. Gegenüber der Suszeptibilitätsmessung war der Aufbau zur Wärmeleitfähigkeitsmessung anfälliger auf mechanische Vibrationen. Daher wurden bei Temperaturen oberhalb 50 mK keine Wärmeleitfähigkeitsmessungen durchgeführt. Die im Temperaturbereich $32 \text{ mK} < T < 50 \text{ mK}$ aufgenommenen Werte der Wärmeleitfähigkeit von Duran bestätigen die Messungen mit den Au:Er-Suszeptibilitätsthermometern. Da sie jedoch mit einem größeren Fehler behaftet sind, wurde nur der bei der tiefsten Temperatur von

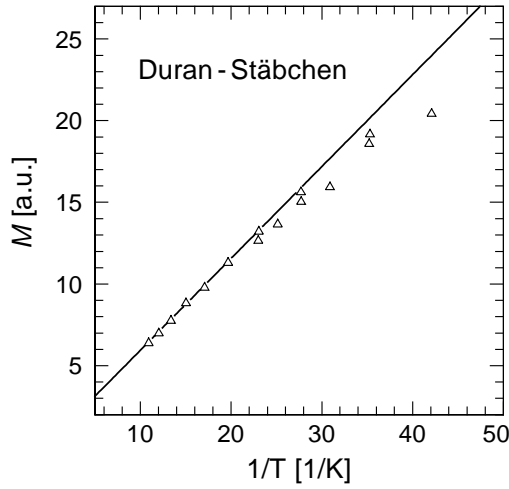


Bild 4.17: Kalibration des Duran-Suszeptibilitätsthermometers

32 mK ermittelte Wert des Wärmeleitkoeffizienten in Bild 4.15 eingezeichnet.

Offensichtlich existiert auch für diesen Aufbau ein Wärmeeintrag. Als Ursache ist die Selbstheizung der Duranstäbchen durch das Ummagnetisieren der Fe^{3+} -Spins im magnetischen Wechselfeld der Meßbrücke zu benennen. Für den Wärmeeintrag pro Einheitsvolumen gilt nach [Whi59]

$$\dot{Q}_V = \frac{1}{2\mu_0} B_0^2 \omega \chi'' , \quad (4.31)$$

wobei B_0 die Amplitude des magnetischen Wechselfeldes mit Kreisfrequenz ω bezeichnet. Durch Messen des resistiven Anteils der magnetischen Suszeptibilität χ'' der Duranstäbchen, läßt sich der Wärmeeintrag abschätzen zu $\dot{Q} \lesssim 1$ pW. Diese Wärme wird durch das Duranstäbchen (Länge 20 mm) und den -stab ($L_{\text{BR}} = 5$ mm) an das Wärmebad abgeführt. Die mit sinkender Temperatur kleiner werdende Wärmeleitfähigkeit des Glases und der Übergangswiderstand des Glasstabes zum Probenhalter verursachen so ein Abflachen der Kalibrationskurve.

Aufgrund des Wärmeeintrages war es leider nicht möglich, den Temperaturverlauf des Wärmeleitkoeffizienten bei Temperaturen unterhalb von 30 mK zu bestimmen. Die prinzipielle Möglichkeit, das paramagnetische Verhalten der Eisenionen in Duran für die Thermometrie zu benutzen, bleibt jedoch bestehen. Um einen Wärmeeintrag aufgrund des Ummagnetisierens der Spins auszuschließen, ist die magnetische Suszeptibilität der Duranstäbchen in einem magnetischen Gleichfeld zu messen. Hierfür bietet sich der Einsatz von DC-SQUID-Magnetometern an.

5 Zusammenfassung

Die kürzlich von Strehlow et al. gefundene Magnetfeldabhängigkeit der dielektrischen Eigenschaften von Multikomponentengläsern waren Anlaß, die thermischen Tieftemperaturanomalien dieser Gläser zu untersuchen. Es stellte sich die Frage, inwieweit paramagnetische elektronische und Kernbeiträge ihr Tieftemperaturverhalten beeinflussen.

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation wurden daher Experimente zur spezifischen Wärme, magnetischen Suszeptibilität und Wärmeleitfähigkeit an den Mehrkomponentengläsern $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, BK 7 und dem zu BK 7 sehr ähnlichen, technischen Borosilikatglas Duran durchgeführt. Diese Untersuchungen wurden durch dielektrische Messungen an Duran im Magnetfeld ergänzt.

Mit Ausnahme der Messungen zur spezifischen Wärme fanden die Experimente im Labor für Tieftemperaturmetrologie der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt Berlin statt. Als Kryostat stand die Mikrokkelvinanlage MKA 3 zur Verfügung. Sie verfügt über eine HF-geschirmte Kabine und einen zweistufigen 9 T-Magneten. Die Komplexität dieser für die Zwecke der Metrologie im Submillikelvinbereich konzipierten Anlage stellte dabei eine auf dem Gebiet der Kryotechnik reizvolle Aufgabe dar. Hervorzuheben ist beispielsweise, daß das gesamte Gashandlingssystem und die Datenerfassung fernsteuerbar aufgebaut wurde. Die speziellen Anforderungen der Experimente erforderten Änderungen an der Thermometrie, Datenerfassung und der Experimentierplattform.

Die Experimente zur spezifischen Wärme der drei Proben fanden in der Arbeitsgruppe von Prof. Meissner im Berliner Neutronenzentrum des Hahn-Meitner-Instituts Berlin statt. Als Kalorimeter diente das kommerziell erhältliche Relaxationskalorimeter Modell MagLab^{HC} der Firma Oxford Instruments. Der Einfluß der Fe^{3+} -Ionen und der Kernspins auf die spezifische Wärme der Multikomponentengläser wurde in einem Temperaturbereich zwischen 0,37 K und 1,5 K und in Magnetfeldern bis 8 T untersucht.

Die spezifische Wärme der untersuchten Gläser setzt sich aus den Beiträgen der Phononen, der Zweiniveausysteme, der Fe^{3+} -Ionen und der Kernspins zusammen. Daher lassen sich die aufgenommenen Temperatur-Zeit-Profile nicht durch die automatische Analyse des Kalorimeters mittels einer einfachen Exponentialfunktion auswerten. Im Rahmen der thermodynamischen Feldtheorie wurde zur Beschreibung der Temperatur-Zeit-Profile eine (4)-Feldtheorie aufgestellt und eine $\tilde{T}(t)$ -Lösungsfunktion abgeleitet. Mit dieser war es möglich, Relaxationszeiten zwischen den Subsystemen des Glases zu berücksichtigen. Anpassen der in die Gleichung eingehenden Tunnelparameter $\Delta_{0,\min}$ und \bar{P} , der Debye-Geschwindigkeit, sowie der Relaxationsraten der Fe^{3+} -Ionen und Kernspins

an die Temperatur-Zeit-Profile lieferte einen Satz von Parametern, mit dem sämtliche Temperatur-Zeit-Profile für Magnetfelder zwischen 1 T und 8 T zu beschreiben waren. Die ermittelte kurze Relaxationszeit der Fe^{3+} -Ionen von wenigen Millisekunden war unerwartet. Die Ursache ist in einer starken Kopplung an Kristallfelder im Glas zu suchen. Dieses Kristallfeld führt auch zu einer Aufspaltung des ${}^6S_{5/2}$ Grundzustands der Fe^{3+} -Ionen in drei Kramers-Dubletts. Für schwache Magnetfelder verhält sich Fe^{3+} im Glas wie ein effektives Spin-1/2-System. Die spezifische Wärme zeigt dann Schottky-Verhalten (Zweiniveausystem) mit einer Anregung $\Delta/k_B \approx 1$ K. Für mittlere und große Magnetfelder können Fe^{3+} -Ionen im Glas als Spin-5/2-System aufgefaßt werden. Auch hier weisen sie paramagnetisches Verhalten auf.

Durch die Messung der magnetischen Suszeptibilität in einem Temperaturbereich zwischen 20 mK und 130 mK, konnte das paramagnetische Verhalten der Eisenionen bestätigt werden.

Die Wechselwirkung von thermischen Phononen mit den Fe^{3+} -Ionen im Tieftemperaturbereich wurde in statischen Wärmeleitfähigkeitsmessungen an BK 7 und Duran untersucht. Mit dem hierfür konstruierten Aufbau war es möglich, eine massive Glasprobe auf bis zu 30 mK abzukühlen. Die Temperaturverteilung im Glasstab wurde mit Hilfe zweier Au:Er-Suszeptibilitäts-Thermometer berührungsfrei gemessen. Der gemessene Temperaturverlauf der Wärmeleitfähigkeit von BK 7 und Duran zeigte eine quadratische Proportionalität zur Temperatur. In den berechneten Temperaturverlauf der Wärmeleitfähigkeit gingen die in den Messungen zur spezifischen Wärme bestimmten Tunnelparameter ein. Durch Variation der Kopplungskonstanten der Phononen mit den TLS wurde der berechnete Verlauf an die Messungen angepaßt. Sie liegen in guter Übereinstimmung mit entsprechenden Literaturdaten aus akustischen Messungen. Der Vergleich der Messungen an BK 7 und Duran zeigte, daß die Wärmeleitfähigkeit der Duranprobe vergleichbar mit der BK 7-Probe war. Dies ist als Hinweis zu interpretieren, daß die Fe^{3+} -Ionen aufgrund ihrer großen Nullfeldaufspaltung keine Streupartner für die thermischen Phononen im Millikelvinbereich darstellen.

Die dielektrische Messung an der Duranprobe ergab eine mit der BK 7-Probe vergleichbare Magnetfeldabhängigkeit. Eine Verstärkung des Magnetfeldeffekts aufgrund der bei Duran typischerweise wesentlich höheren Konzentration der Fe^{3+} -Ionen ist folglich auszuschließen.

Die vorgestellten Untersuchungen geben Anreiz, die Auswirkungen magnetischer Subsysteme auf das Glasverhalten im Grenzfall tiefer Temperaturen und in Magnetfeldern systematisch zu untersuchen. In Planung befindet sich bereits ein Aufbau zur dielektrischen Messung der spezifischen Wärme, der Experimente bis zu tiefsten Temperaturen im Bereich von wenigen Millikelvin und im Magnetfeld gestattet. Ferner wurde bereits im Rahmen dieser Dissertation aufgezeigt, daß auf Basis der temperaturabhängigen magnetischen Suszeptibilität der Fe^{3+} -Ionen in Duran prinzipiell ein Experiment zur Messung der Wärmeleitfähigkeit unterhalb der bisher erreichten Temperatur von 30 mK möglich ist. Hierfür ist der Einsatz von DC-SQUID-Magnetometern erforderlich.

Um die Wechselwirkung magnetischer Verunreinigungen mit anderen Subsystemen

des Glases theoretisch zu erfassen, ist der Einfluß komplizierter elektrischer Kristallfelder zu berücksichtigen. Hierfür bietet die Wahl von Mehrkomponentengläsern als Wirtsmaterial der magnetischen Ionen keinen geeigneten Zugang. Vielversprechender erscheint die Wahl von möglichst reinen und einatomigen Gläsern (z. B. Selen). Diese gilt es anschließend definiert mit magnetischen Ionen zu versetzen und ihr Tieftemperaturverhalten in thermischen, dielektrischen und magnetischen Experimenten eingehend zu studieren. Der Vergleich mit den Ergebnissen der „reinen“ Probe sollte helfen, das Verständnis für den Einfluß magnetischer Verunreinigungen auf das Tieftemperaturverhalten der Gläser zu mehren.

A Versilbern von Glas

Vorbehandlung der Glasprobe:

- Reinigen der Glasprobe mit destilliertem Wasser
- anschl. Reinigen der Glasprobe mit Oxalsäure
- Reinigen der Glasprobe mit destilliertem Wasser

Nach dem Reinigen die Glasprobe nicht mehr mit den Händen anfassen.

Silbernitratlösung in 1000 ml destilliertes Wasser (mindestens 6-fach destilliert):

- 19 g AgNO_3 - Silbernitrat
- 9 g NaOH - Natriumhydroxid
- 60 g NH_4OH - Salmiakgeist

Ansetzen der Silbernitratlösung mit destilliertem Wasser, Silbernitrat und Natriumhydroxid. Ein bräunlicher Niederschlag ist zu beobachten. Tropfenweise Salmiakgeist hinzugeben, bis sich der entstandene Niederschlag auflöst. Aufbewahren in brauner Glasflasche.

Reduktionslösung in 1000 ml destilliertes Wasser (mindestens 6-fach destilliert):

- 30 g Traubenzucker
- 1,5 g H_2SO_4 - Schwefelsäure
- 17 cm^3 NH_4OH - Acetaldehyd

Silbernitratlösung und Reduktionslösung in gleichen Mengen in ein geeignetes Glasgefäß geben. Die zu versilberne Glasprobe in die Lösung eintauchen und etwa 30 min langsam darin bewegen.

Literaturverzeichnis

- [Abr70] A. Abragam und B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Metals*, Clarendon Press, 1970.
- [And72] P. W. Anderson, B. I. Halperin und C. M. Varma, *Philos. Mag.* **25** (1972), 1–9.
- [Ang76] C. A. Angell und J. Wong, *Glass - structure by spectroscopy*, Dekker, New York, NY, 1976.
- [Ang88] C. A. Angell, *J. Non Cryst. Solids* **102** (1988), 205.
- [Bac72] R. Bachmann et al., *J. Am. Ceram. Soc.* **43** (1972), 205.
- [Bec90] C. Bechinger, Diplomarbeit, Universität Heidelberg, 1990.
- [Bis38] J. Bischoe und B. E. Warren, *J. Am. Ceram. Soc.* **21** (1938), 278.
- [Bla78] J. L. Black, *Phys. Rev. B* **17** (1978), 2740.
- [Ble53] B. Bleaney und K. Stevens, *Rep. Progr. Phys.* **16** (1953), 108.
- [Buc84] U. Buchenau, N. Nücker und A.J. Dianoux, *Phys. Rev. Lett.* **53** (1984), 2316.
- [Buc92] U. Buchenau et al., *Phys. Rev. B* **46** (1992), 2798.
- [Büh92] M. Bühler et al., *Europhys. Lett.* **23** (1992), 529.
- [Bur98] A.L. Burin, D. Natelson, D.D. Osheroff und Y Kagan, *Tunneling systems in amorphous and crystalline solids* Editor(s): Esquinazi, P. Berlin, Germany: Springer-Verlag, 1998. p.223-315 of xxiii+600 pp. ISBN: 3-540- 63960- (1998), 223–315.
- [Cah89] D. G. Cahill und R. O. Pohl, *Phys. Rev. Lett.* **39** (1989), 10477.
- [Cas60] T. Castner et al., *J. chem. Phys.* **32** (1960), 668.
- [Cry89] CryoVac Gesellschaft für Tieftemperaturtechnik mbH und Co KG, 53842 Troisdorf, *Instruction Manual DRI 550 Dilution Refrigerator Insert*, 1989.

- [CT77] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu und F. Laloë, *Quantum Mechanics*, John Wiley & Sons, New York, 1977.
- [Deb12] P. Debye, *Annalen der Physik* **39** (1912), 789.
- [Edw69] D. O. Edwards et al., *Phys. Rev.* **177** (1969), 388.
- [Ein14] A. Einstein, *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft* **16** (1914), 820.
- [Ens00] C. Enss und S. Hunklinger, *Tieftemperaturphysik*, Springer Verlag, 2000.
- [Esq98] P. Esquinazi, *Tunneling systems in amorphous and crystalline solids*, Springer-Verlag, 1998.
- [Fey57] R. P. Feynman, F. L. Vernon und R. W. Hellwarth, *J. Appl. Phys.* **28** (1957), 49.
- [Fis68] R. A. Fisher et al., *Rev. Sci. Instrum.* **39** (1968), 108.
- [Fre86] J. J. Freeman und A. C. Anderson, *Phys. Rev. B* **34** (1986), 5684.
- [Fro77] G. Frossati et al. (eds.), *Proc ULT Hakone Symp*, The Physical Society of Japan, 1977.
- [Fro78] G. Frossati, *J. Phys.* **39** (1978), C6–1578.
- [Fro92] G. Frossati, *J. Low Temp. Phys.* **87** (1992), 595.
- [Ful25] G. S. Fulcher, *J. Am. Ceram. Soc.* **8** (1925), 339.
- [Gho75] A. Ghazlan und E. J. A. Varoquaux, *Comptes Rendus Acad. Sci. Paris, Ser. B* **280** (1975), 189.
- [Gme79] E. Gmelin, *Thermochimika Acta* **29** (1979), 1.
- [Gol73] A. Golding, et al., *Phys. Rev. Lett.* **30** (1973), 223.
- [Gra77] J. E. Graebner et al., *Phys. Rev. Lett.* **39** (1977), 1480.
- [Gre86] D. S. Greywall, *Phys. Rev. B* **33** (1986), 7520.
- [Hal78] W. P. Halperin et al., *J. Low Temp. Phys.* **31** (1978), 617.
- [Hec87] D. Hechtfisher, *Cryogenics* **27** (1987), 503–504.
- [Her00a] Heraeus, *Datenblatt PC870007G Silber-Leitpaste*, W. C. Heraeus GmbH - Produktbereich Dickfilm, Hanau, 2000.

- [Her00b] T. Herrmannsdörfer, persönliche Mitteilung, 2000.
- [Her00c] T. Herrmannsdörfer und R. König, *J. Low Temp. Phys.* **118** (2000), 45.
- [Hun72] S. Hunklinger, W. Arnold, St. Stein, R. Nava und K. Dransfeld, *Physics Letters A* **42A** (1972), 253–255.
- [Hun76] S. Hunklinger und W. Arnold, *Ultrasonic Properties of Glasses at Low Temperatures*, *Physical Acoustics – Principles and Methods*, vol. 12, ch. 3, pp. 155–214, Academic Press, New York, USA, 1976.
- [Jäc72] J. Jäckle, *Z. Physik* **257** (1972), 212–223.
- [Jäc76] J. Jäckle, L. Piché, W. Arnold und S. Hunklinger, *J. Non Cryst. Solids* **20** (1976), 365–391.
- [Jon73] R. W. Jones et al., *Rev. Sci. Instrum.* **44** (1973), 807.
- [Kau48] W. Kauzmann, *Chem. Rev.* **43** (1948), 219.
- [Ket99] S. Kettemann, P. Fulde und P. Strehlow, *Phys. Rev. Lett.* **83** (1999), 4325–4328.
- [Kue85] J. G. M. Kuerten et al., *Cryogenics* **25** (1985), 419.
- [Küh01] M. Kühne, *Die Provisional Low Temperature Scale of 2000 (PLTS 2000)*, zur Veröffentlichung vorgesehen, 2001.
- [Lah71] D. O. Laheurte und J. R. G. Keyston, *Cryogenics* **11** (1971), 485.
- [Las75] J. C. Lasjaunias et al., *Solid State Communications* **17** (1975), 1045.
- [Las77] J.C. Lasjaunias, B. Picot, A. Ravex, D. Thoulouze und M. Vandorpe, *Cryogenics* **17** (1977), 111.
- [Las78] J.C. Lasjaunias, R. Maynard und M. Vandorpe, *Journal de Physique Colloque* **39** (1978), C6 973.
- [Lin70] H. C. Lin und W. R. Foster, *J. Am. Ceram. Soc.* **53** (1970), 549.
- [Lon62] H. London et al., *Phys. Rev.* **128** (1962), 1992.
- [Lop82] M.T. Loponen, R.C. Dynes, V. Narayanamurti und J.P. Garno, *Phys. Rev. B* (1982), 1161.
- [Lou74] O. V. Lounasmaa, *Experimental Principles and Methods Below 1K*, 1 ed., Academic Press, 1974.

- [Lov71] D. Loveridge und S. Parke, *Physics and Chemistry of Glasses* **12** (1971), 19.
- [McN75] J. L. McNaughton und C. T. Mortimer, *Registrierende Differential Kalorimetrie*, Tech. report, Perkin Elmer & Co. GmbH, Überlingen, 1975.
- [Ner11] W. Nernst, *Annalen der Physik* **36** (1911), 395.
- [Nol92] W. Nolting, *Grundkurs: Theoretische Physik*, 2 ed., vol. 5 Quantenmechanik, Verlag Zimmermann-Neufang, 1992.
- [Obl35] A. G. Oblat und R. F. Newton, *J. Am. Ceram. Soc.* **57** (1935), 2680.
- [Pen94] F. Penning, Ph.D. thesis, University of Nijmegen, Nijmegen, The Netherlands, 1994.
- [Pen95] F. C. Penning, M. M. Maior, P. Strehlow, S. A. J. Wiegers, H. Van Kempen und J. C. Maan, *Physica B* **211** (1995), 363–365.
- [Phi72] W. A. Phillips, *J. Low Temp. Phys.* **7** (1972), 351–360.
- [Phi81] W. A. Phillips, *Amorphous Solids: Low-Temperature Properties*, Topics in Current Physics, vol. 24, Springer, Berlin, 1981.
- [Phi87] W. A. Phillips, *Rep. Prog. Phys.* **50** (1987), 1657.
- [Pob96] F. Pobell, *Matter and Methods at Low Temperatures*, 2 ed., Springer-Verlag, 1996.
- [Rog97] S. Rogge, D. Natelson, B. Tigner und D. D. Osheroff, *Phys. Rev. B* **55** (1997), 11256–11262.
- [Ros00] D. Rosenberg, D. Natelson und D. D. Osheroff, *J. Low Temp. Phys.* **120** (2000), 259.
- [San55] R. H. Sands, *Phys. Rev.* **99** (1955), 1222.
- [Sch58] K. Schilling (ed.), *2. Int. Koll.*, Hochschule der Elektrotechnik, 1958.
- [Sch75] M. Von Schickfus, S. Hunklinger und L. Piche, *Phys. Rev. Lett.* **35** (1975), 876–878.
- [Sch81a] H. J. Schink und H. v. Löhneysen, *Cryogenics* **21** (1981), 591.
- [Sch81b] Schott Glaswerke, Mainz, *Technische Gläser*, 1981.
- [Sch82] J. F. Schooley und R. J. Soulen, *Am. Inst. Phys.* (1982), 251.

-
- [Sch83] H. Scholze, *Vacuum Technology, Thin Films and Sputtering*, Academic Press, New York, 1983.
- [Sch88] H. Scholze, *Glas - Natur, Struktur und Eigenschaften*, 3 ed., Springer Verlag, 1988.
- [Sch96] Schott Glaswerke, Mainz, *Katalog Optisches Glas*, 1996.
- [Sim26] F. Simon und F. Lange, *Z. Physik* **38** (1926), 227.
- [Sjö75] M. E. Sjöstrand und G. Seidel, *Phys. Rev. B* **11** (1975), 3292.
- [Ste73] R. B. Stephens, *Phys. Rev. B* **8** (1973), 2896.
- [Ste76] R. B. Stephens, *Phys. Rev. B* **13** (1976), 852.
- [Str88] P. Strehlow, H. Schmidt und M. Birkham, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **121** (1988), 791–796.
- [Str90a] P. Strehlow, *J. Non Cryst. Solids* **121** (1990), 463–464.
- [Str90b] P. Strehlow, *Physica B* **165–166** (1990), 25–26.
- [Str92] P. Strehlow und P. Zitzmann, *Temperature* **6** (1992), 1219–1224.
- [Str94] P. Strehlow, *Cryogenics* **34** (1994), 421–424.
- [Str96] P. Strehlow, C. Enss und S. Hunklinger, *Czech. J. Phys.* **46 Suppl. S4** (1996), 2231.
- [Str97] P. Strehlow, *Habilitation*, Technische Universität Berlin, 1997.
- [Str98] P. Strehlow, C. Enss und S. Hunklinger, *Phys. Rev. Lett.* **80** (1998), 5361–5364.
- [Str99] P. Strehlow, *Tieftemperatur-Thermodynamik*, Vorlesungsscript, Technische Universität Berlin, 1999.
- [Str00] P. Strehlow, M. Wohlfahrt, A. G. M. Jansen, R. Haueisen, G. Weiss, C. Enss und S. Hunklinger, *Phys. Rev. Lett.* **84** (2000), 1938–1941.
- [Str01] P. Strehlow, persönliche Mitteilung, 2001.
- [Tao71] L. J. Tao, *Phys. Rev. B* **4** (1971), 5.
- [Tho00] E. Thompson und R. O. Pohl, *Low Energy Lattice Vibrations of Amorphous Solids*, zur Veröffentlichung vorgesehen, 2000.
- [Vog21] H. Vogel, *Physikalische Zeitschriften* **22** (1921), 645.

- [Vog83] F. Vogel, *Glaschemie*, 2 ed., VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1983.
- [vR98] R. van Rooijen, A. Marchenkov, H. Akimoto und R. Jochemsen, *J. Low Temp. Phys.* **110** (1998), 269–74.
- [Wal56] G. K. Walters und W. M. Fairbank, *Phys. Rev.* **103** (1956), 262.
- [Web91] A. Weber, Dissertation, Universität Heidelberg, 1991.
- [Whe68] J. C. Wheatley, *Am. J. Phys.* **36** (1968), 181.
- [Whi59] G. K. White, *Experimental techniques in low-temperature physics*, Clarendon Press, 1959.
- [Wie21] R. Wietzel, *Z. anorg. Chemie* **116** (1921), 71.
- [Wil69] G. Williams, *Phys. Rev.* **185** (1969), 407.
- [Wil87] J. Wilks und D. Betts, *An Introduction to Liquid Helium*, 2 ed., Clarendon Press, Oxford, 1987.
- [Win00] M. Winter, *WebElements Periodic Table of the Elements*, WebElements Ltd. and The University of Sheffield, 12.12.2000, <http://www.webelements.com>.
- [Woh01] M. Wohlfahrt, Dissertation, Universität Heidelberg, 2001.
- [Woo98] Tubney Woods, *Handbook MagLab^{HC}-System*, Oxford Instruments, Abington, Oxon, 1998.
- [Yor86] J.J.de Yoreo, R.O. Pohl und G. Burns, *Physical Review B (Condensed Matter)* **32** (1986), 5780–5784.
- [Zai75] M. P. Zaitlin und A. C. Anderson, *Phys. Rev. B* **12** (1975), 4475.
- [Zel71] R. C. Zeller und R. O. Pohl, *Phys. Rev. B* **4** (1971), 2029–2041.

Danksagung

Mein Dank gilt all denen, die mir während der gesamten Zeit der Promotion mit Rat und Tat zur Seite standen, und damit in vielfältiger Weise zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Besonderer Dank gebührt

- Herrn Priv. Doz. Dr. C. Enss für die freundliche Aufnahme in seine Arbeitsgruppe, damals noch als Diplomand, und für die Möglichkeit, nach Abschluß der Diplomarbeit auf dem Gebiet der Tieftemperaturanomalien der Gläser eine Doktorarbeit anfertigen zu können.
- Herrn Prof. Dr. S. Hunklinger, an dessen Lehrstuhl die Doktorarbeit durchgeführt wurde, für sein Interesse am Fortgang der Arbeit und wertvolle Diskussionen.
- Herrn Priv. Doz. Dr. P. Strehlow (Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Berlin) für die Möglichkeit und sein Vertrauen, Experimente in seinem Labor an der MKA 3 durchführen zu können. Besonderer Dank gebührt ihm auch für die vielen Diskussionen über die theoretischen Hintergründe der Glaseigenschaften. Nebenbei erhielt ich auch so manchen tieferen Einblick in den Berliner Fußball – auch dafür ein herzliches Dankeschön.
- Herrn Priv. Doz. Dr. R. Kühn für sein Interesse und die Bereitschaft, das Zweitgutachten meiner Arbeit zu erstellen.
- Herrn Prof. Dr. M. Meissner (Hahn-Meitner-Institut, Berlin), an dessen Kalorimeter die Messungen der spezifischen Wärme stattfanden. Für seine tatkräftige Unterstützung bei der Durchführung der Messungen sei Herrn Dr. S. Abens gedankt.
- Herrn Dr. T. Herrmannsdörfer (Universität Bayreuth) für die Gleichfeldsuszeptibilitätsmessungen der untersuchten Glasproben.
- Den Mitarbeitern der Glasbläserei des Physikalischen Instituts, insbesondere Herrn Stadler und Herrn Kretschmar, für die zuverlässige Bearbeitung der Glasproben. Außerdem möchte ich Herrn T. Wolf und Herrn V. Schultheiß für die stets rasche und präzise Herstellung der aufgesputterten Heizmäander danken.

- Den Berliner Labormitarbeitern Herrn D. Mrozek für die Lösung so manch verzwicktem elektronischem Problem und die Anfertigung des „Larsimeters“, Herrn S. Bronkalla und Herrn K. Adrian für ihre Unterstützung bei allen Arbeiten der Grob- und Feinmechanik. Auch die Mitarbeiter der Werkstätten der PTB hatten immer ein offenes Ohr bei allen Problemen des kryotechnischen Alltags. Besonderer Dank gebührt Herrn Blume, Herrn Späth, Matthias und Bettina (Mechanische Werkstatt) und Herrn Marquadt (Schlosserei). Für die lückenlose Versorgung mit flüssigem Helium danke ich Herrn Kuhfeld, Herrn Klaukin und Herrn Blank. In allen L^AT_EXnischen Fragen war Herr Niepraschk kompetenter Ratgeber. Auch ihm gebührt für seine freundliche Hilfe ein herzliches Dankeschön.
- Allen Dipomanden und Doktoranden der Heidelberger und Berliner Kryo-Crews, insbesondere J. Meier und D. Maaß, mit denen ich, teilweise schon zu Diplomarbeitszeiten, zusammenarbeiten durfte. Mein besonderer Dank gilt meinem „Berliner“ Mitstreiter M. Wohlfahrt. Neben der gemeinsamen Laborarbeit werden mir die Erkundungen des Berliner Nachtlebens und die Urlaube zu Schnee und Wasser in guter Erinnerung bleiben.

Für den nötigen Rückhalt möchte ich all denjenigen Menschen außerhalb des Instituts im Freundeskreis und in der Familie danken, mit denen ich während der Studienzeit viele schöne Momente genießen durfte. Besonderer Dank gebührt meiner Freundin Karen für ihr Verständnis der manchmal recht ungewöhnlichen Arbeitszeiten eines Tieftemperaturphysikers, unzählige Bahnfahrten und ihre Unterstützung in allen Lebensbereichen. Last but not least gilt mein herzlicher Dank meinen Eltern, auf deren Rückhalt und Vertrauen ich während des gesamten Studiums bauen konnte.