

**Fakultät für Physik und Astronomie
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg**

Bachelorarbeit im Studiengang Physik
vorgelegt von

Ansgar Lowack

geboren in Gladbeck

Juni 2019

Untersuchung des Thermalisationsverhaltens von bromiertem Bisphenol-A-Diglycidether bei tiefen Temperaturen

Die Bachelorarbeit wurde ausgeführt von Ansgar Lowack
am Kirchhoff-Institut für Physik
unter Betreuung von
Herrn Prof. Dr. Christian Enss

Die Physik amorpher Festkörper wird bei Temperaturen unterhalb von 1 K durch atomare Tunnelsysteme bestimmt, die sich mithilfe des phänomenologischen Standardtunnelmodells beschreiben lassen. Messungen der dielektrischen Eigenschaften einer bromierten Variante des Monomers Bisphenol-A-Diglycidether (Br-DGEBA) zeigten jedoch Abweichungen von dieser Theorie bei Temperaturen unterhalb von 20 mK. Um eine unvollständige Thermalisation der Probe als Ursache für dieses Verhalten auszuschließen, wurde im Rahmen dieser Arbeit das Thermalisationsverhalten einer Probe des selben Materials im Temperaturbereich von 100 mK bis 8 mK untersucht. Dazu wurde ein neuer Versuchsaufbau entwickelt, der in seinem prinzipiellen Aufbau dem in den dielektrischen Messungen verwendeten Experiment entspricht und der Probe somit ähnliche thermische Bedingungen bietet. Damit konnte gezeigt werden, dass die Probe auch bei den tiefsten untersuchten Temperaturen thermalisiert.

Investigation of the thermalization behavior of brominated bisphenol-A-diglycidylether at low temperatures

The physical properties of amorphous solids at temperatures below 1 K are determined by atomic tunneling systems which can be described by the phenomenological standard tunneling model. However, measurements on the dielectrical properties of the brominated version of the Monomer bisphenol-A-diglycidylether (Br-DGEBA) have shown deviations from this theory at temperatures below 20 mK. In order to exclude an incomplete thermalisation of the sample as a cause for these deviations, the thermalization behavior of a sample of the same material was investigated in the temperature range from 100 mK to 8 mK. For this purpose, a new experimental setup was developed, which in its basic structure corresponds to the experiment used in the dielectric measurements and thus offers the sample similar thermal conditions. It was shown that the sample thermalized at the lowest temperatures investigated.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Physikalische Grundlagen	3
2.1	Tieftemperatureigenschaften amorpher Festkörper	3
2.2	Das Standardtunnelmodell	5
2.3	Wärmekapazität dielektrischer Gläser bei tiefen Temperaturen	7
2.4	Wärmeleitfähigkeit dielektrischer Gläser bei tiefen Temperaturen	7
2.5	Die dielektrische Funktion amorpher Festkörper	8
2.5.1	Wechselwirkung von Tunnelsystemen mit elektrischen Feldern	9
2.5.2	Dielektrische Funktion	9
2.5.3	Einflüsse von Tunnelsystemen auf die dielektrische Funktion	9
2.6	Einflüsse auf das Thermalisationsverhalten	10
2.6.1	Kapitza-Wärmewiderstände	11
2.6.2	Ortho-Para-Konversion in Wasserstoff	11
2.6.3	Wärmeabgabe durch tunnelnde Defekte	12
3	Experimentelle Methoden	13
3.1	Experimenteller Aufbau	13
3.2	Probenhalter	17
3.3	Thermometrie	19
3.4	Messprogramm	20
3.5	Untersuchte Probe	20
4	Experimentelle Ergebnisse	23
4.1	Thermometerkalibration	23
4.2	Thermalisationsverhalten von Br-DGEBA	24
4.2.1	Erste Temperaturrampe	24
4.2.2	Einfluss der Auslesespannung auf die Messung	25
4.2.3	Zweite Temperaturrampe	26
4.3	Diskussion der Messergebnisse	28
4.4	Bedeutung für die dielektrische Funktion von Br-DGEBA	32
5	Zusammenfassung und Ausblick	35
	Literaturverzeichnis	37

1. Einleitung

Eine mögliche Einteilung von Materie im festen Aggregatzustand ist die Unterscheidung zwischen kristallinen und amorphen Festkörpern. Während erstere über einen periodischen atomaren Aufbau in Form eines Gitters verfügen, ist dies für amorphe Festkörper, zu denen auch die Gläser gehören, nicht der Fall. Hier herrscht lediglich eine Nahordnung, das heißt es können zwar wiederkehrende Strukturen gefunden werden, jedoch bestehen diese immer nur aus einigen Atomen und sind auf größeren Skalen chaotisch angeordnet.

Interessanterweise können sich Kristalle und Gläser mit der selben chemischen Komposition und dementsprechend allein aufgrund ihrer atomaren Struktur physikalisch deutlich voneinander unterscheiden. Während diese Strukturabhängigkeit für Eigenschaften wie Härte, Elastizität oder Wärmeleitfähigkeit eines Festkörpers bei Raumtemperatur schon sehr lange bekannt ist, ging man lange Zeit von keinen erheblichen Abweichungen der spezifischen Wärmekapazität aufgrund von Strukturunterschieden aus. Bei hohen Temperaturen ist dies auch leicht überprüfbar und es ist allgemein bekannt, dass die Wärmekapazität für beide Festkörperarten hier durch das Dulong-Petit-Gesetz beschrieben wird.

Bei tiefen Temperaturen dachte man, dass sich die phononischen Eigenschaften eines amorphen Festkörpers gut durch das Debye-Modell [Deb13] erklären lassen müssten. Es beschreibt die phononische Wärmekapazität von Kristallen mit hoher Genauigkeit und da die Wellenlängen der Phononen hier so groß sind, dass strukturelle Unterschiede auf atomaren Skalen im Mittel keine Rolle spielen sollten, wäre dies auch für Gläser zu erwarten.

Allerdings zeigten Zeller und Pohl [ZP71] erstmals 1971, dass die Wärmekapazität von Quarzglas bei Temperaturen unterhalb von 1 K signifikant von Debyes Vorhersage abweicht. Dieser Effekt konnte für Quarzkristall nicht reproduziert werden. Anstelle der erwarteten kubischen- wurde eine annähernd lineare Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität gemessen. Zudem lagen die Werte deutlich über denen des kristallinen Stoffes.

Als Erklärung für dieses Verhalten entwickelten Philipps [Phi72] und Anderson et. al. [AHV72] unabhängig voneinander das Standardtunnelmodell, welches von einzelnen Atomen oder Atomgruppen in amorphen Festkörpern ausgeht, die über zwei energetisch ähnliche Gleichgewichtslagen in nächster Nähe verfügen, zwischen denen auch noch bei tiefsten Temperaturen Übergänge aufgrund des quantenmechanischen Tunneleffekts möglich sind.

Diese sogenannten Tunnelsysteme lassen sich physikalisch als Zwei-Niveau-Systeme beschreiben. Sie können angeregt werden und zusätzlich zu den Phononen im Festkörper Energie speichern. Dies erklärt den gemessenen Temperaturverlauf der spezifischen Wärmekapazität-, sowie viele andere Aspekte des Verhaltens dielektrischer Gläser unterhalb von 1 K.

Allerdings wurden für verschiedene Proben zusätzliche Effekte bei tiefen Temperaturen beobachtet, die sich nicht ohne weiteres durch das Standardtunnelmodell erklären lassen.

Insbesondere entdeckten Strehlow et al. [SEH98] eine Abhängigkeit der dielektrischen Permittivität amorpher Festkörper von externen Magnetfeldern, was zu Erweiterungen des Standardtunnelmodells führte. Unter anderem wurde das Modell um die Einflussnahme von Kernquadrupolmomenten der tunnelnden Atome ergänzt [Bur95, BPFS06, EH97, WFE02].

Untersuchungen des kernquadrupolreichen Monomers Br-DGEBA (bromiertes Bisphenol-A-diglycidether) als Dielektrikum in einem LC-Schwingkreis durch Alexander Werner [Wer18] ergaben Abweichungen der dielektrischen Funktion von der Vorhersage des Standardtunnelmodells bei Temperaturen unterhalb von etwa 20 mK. Allerdings konnte nicht final geklärt werden, ob diese Abweichungen tatsächlich ein Effekt der Quadrupole des Materials sind, oder ob die Probe sich beim Abkühlen des Versuchsaufbaus lediglich nicht vollständig auf die eingestellte Temperatur thermalisiert hat, die Abweichungen also thermischer Natur sind.

Ziel dieser Arbeit ist daher, die Thermalisierung von Br-DGEBA in einem thermisch vergleichbaren Versuchsaufbau zu überprüfen, indem ein Thermometer nur über eine Probe aus diesem Material an den verwendeten $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verdünnungskryostaten gekoppelt wird.

Diese Arbeit ist in fünf Teile gegliedert. Das nächste Kapitel erläutert die zum Verständnis der Arbeit notwendigen physikalischen Grundlagen. Im dritten Kapitel wird der verwendete Versuchsaufbau, sowie das Messverfahren vorgestellt und Kapitel vier umfasst die Ergebnisse und Analyse der durchgeführten Messungen. Kapitel fünf fasst die Resultate der Arbeit zusammen.

2. Physikalische Grundlagen

2.1 Tieftemperatureigenschaften amorpher Festkörper

Festkörper lassen sich in kristalline und amorphe Stoffe unterteilen. Ideale Kristalle besitzen eine translationssymmetrische atomare Struktur, beschrieben durch eine Basis aus Atomen, die sich periodisch entlang eines Symmetriegitters wiederholt. Amorphen Festkörpern, zu denen auch die Gläser gehören, hingegen fehlt diese Gittersymmetrie. Zwar gibt es auch hier meist eine atomare Nahordnung, eine Fernordnung ist jedoch nicht vorhanden, sodass der Festkörper auf größeren Skalen isotrop ist.

Diese Unterschiede in der atomaren Struktur führen selbst bei identischer chemischer Zusammensetzung zu teilweise sehr verschiedenen physikalischen Eigenschaften von Kristallen und amorphen Festkörpern.

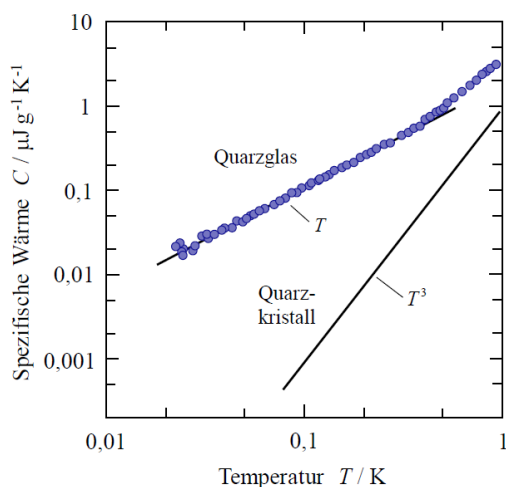


Abbildung 2.1: Temperaturabhängigkeit der Spezifischen Wärmekapazität von Quarzglas und Quarzkristall. Für das Glas hängt diese linear von der Temperatur ab, für den Kristall hingegen kubisch. Zudem die die Wärmekapazität des Glases wesentlich größer als die des Kristalls. Für das Glas sind Messdaten aus [ZP71] abgebildet, für den Kristall nur der berechnete Verlauf. Grafik entnommen aus [Hun18].

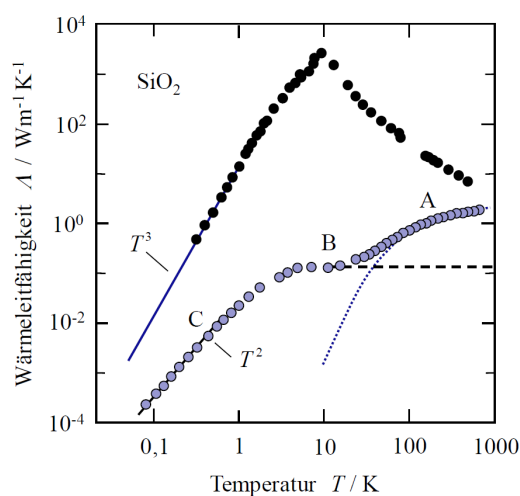


Abbildung 2.2: Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit von Quarzglas und Quarzkristall. Für das Glas hängt diese unterhalb von 1 K quadratisch von der Temperatur ab, für den Kristall hingegen kubisch. Außerdem leitet der Kristall über den gesamten gemessenen Temperaturbereich die Wärme deutlich besser. Grafik entnommen aus [Hun18].

Im Rahmen dieser Arbeit sind vor allem die Unterschiede bei Temperaturen unterhalb von 1 K interessant, die erstmals anhand der Wärmekapazitäten von kristallinem und amorphem SiO_2 durch Zeller und Pohl im Jahre 1971 [ZP71] festgestellt wurden. Wie in Abbildung 2.1 dargestellt, ist die Wärmekapazität des amorphen Materials deutlich größer als die von Quarzkristall. Sie folgt nicht der (für diesen Temperaturbereich) kubischen Temperaturabhängigkeit, die sich aus dem Debye-Modell ergibt und für den Kristall eine gute Beschreibung liefert, sondern hängt linear von der Temperatur ab. Dieses Phänomen ist nicht einzigartig für die beiden Festkörper aus SiO_2 , sondern kann in vielen verschiedenen Materialien beobachtet werden.

Grund hierfür ist die unregelmäßige Struktur amorpher Festkörper, durch die einzelne Atomen oder Atomgruppen zwei benachbarte energetisch ähnliche Gleichgewichtspositionen haben können. Zwischen diesen sind auch bei tiefsten Temperaturen Übergänge aufgrund des Tunneleffekts möglich. Dieses Phänomen ist in Abbildung 2.3 exemplarisch für Atome in Quarzglas dargestellt.

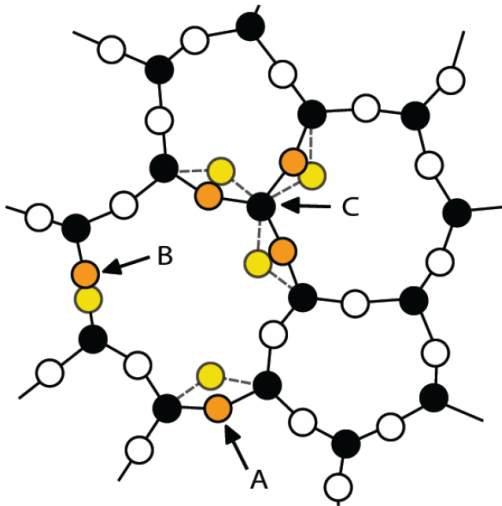


Abbildung 2.3: Schematische, zweidimensionale Struktur von amorphem SiO_2 (Quarzglas). Als A, B und C sind einige delokalisierte Atomgruppen eingezeichnet, die keine eindeutige Gleichgewichtslage einnehmen, was Tunnelübergänge ermöglicht. Si-Atome sind in schwarz, O-Atome in weiß dargestellt. Entnommen aus [Hun14].

Durch Anregung solcher Tunnelsysteme kann in Gläsern zusätzlich zu den Phononen Wärme gespeichert werden, wodurch die Beobachtungen aus Abbildung 2.1 erklärt werden können. Eine ausführlichere Behandlung der Wärmekapazität findet sich in Abschnitt 2.3.

Eine weitere wichtige Eigenschaft amorpher Festkörper ergibt sich aus der Tatsache, dass Tunnelsysteme Streuzentren für Phononen darstellen. Dadurch verringert sich deren mittlere freie Weglänge im Festkörper bei tiefen Temperaturen deutlich, was zur Folge hat, dass sie schlechtere Wärmeleiter sind als vergleichbare Kristalle. Dies führt zu dem für viele dielektrische Gläser typischen, quadratischen Temperaturverlauf der Wärmeleitfähigkeit unterhalb von 1 K. Im Gegensatz dazu beobachtet man in kristallinen Materialien eine kubische Abhängigkeit. Dieses Phänomen wird in Abschnitt 2.4 genauer erläutert und ist für SiO_2 in Abbildung 2.2 dargestellt. Für diese Arbeit ist nur der Bereich C in Abbildung 2.2 interessant, eine Erklärung der Verläufe oberhalb von 1 K kann z.B. in [Hun18] nachgelesen werden.

Eine zur Beschreibung dieser Tunnelsysteme entwickelte Theorie ist das Standardtunnelmodell, das im Weiteren erläutert wird.

2.2 Das Standardtunnelmodell

Das Standardtunnelmodell wurde 1972 unabhängig voneinander durch Philipps und Anderson [AHV72, Phi72] entwickelt. Es liefert eine phänomenologische Beschreibung der Abweichungen in den thermischen Eigenschaften amorpher Festkörper von Debyes Vorhersagen für Temperaturen von weniger als 1 K. Hierzu geht es von einigen Atomen oder Atomgruppen der Masse m aus, die innerhalb der irregulären Potentiallandschaft eines Glases über mehrere Gleichgewichtslagen in nächster Nähe verfügen, zwischen denen Übergänge möglich sind.

Da für den Grenzfall tiefer Temperaturen thermisch angeregte Übergänge zwischen diesen möglichen Konfigurationen sehr unwahrscheinlich werden, beginnt hier der quantenmechanische Tunneleffekt zu dominieren. Dieser besagt, dass ein Teilchen eine Potentialbarriere mit endlicher Wahrscheinlichkeit durchtunneln kann, selbst wenn seine Energie kleiner ist als die zu überwindende Potentialschwelle. Für eine einfache theoretischen Modellierung nähert man benachbarte Gleichgewichtslagen als Überlagerung harmonischer Oszillatoren im Grundzustand mit Eigenfrequenz Ω und daraus resultierender Grundzustandsenergie $\frac{\hbar\Omega}{2}$. Die sich so ergebenden Doppelmuldenpotentiale werden durch die Höhe der Potentialbarriere V , den Abstand der Minima d im Konfigurationsraum (d.h. ein räumlicher Abstand, ein Winkel oder ähnliches), sowie deren Asymmetrieenergie Δ charakterisiert (siehe Abbildung 2.4).

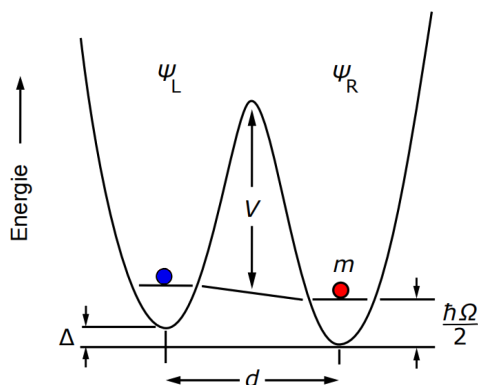


Abbildung 2.4: Doppelmuldenpotential von tunnelnden Teilchen. Es ist durch die Barrierenhöhe V , den Muldenabstand d und die Asymmetrieenergie Δ charakterisiert. Ebenfalls eingezeichnet ist die Grundzustandsenergie der ungekoppelten Zustände. Grafik modifiziert aus [Hom15].

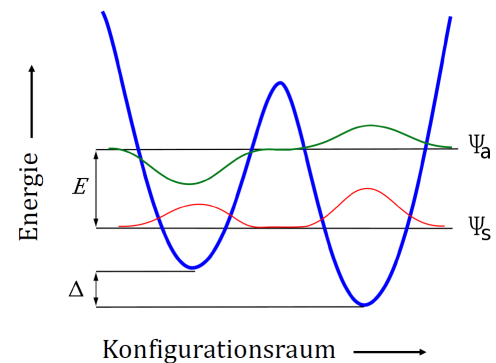


Abbildung 2.5: Doppelmuldenpotential mit Energieaufspaltung E und den überlagerten Wellenfunktionen Ψ_s und Ψ_a . Grafik entnommen aus [Luc11].

Durch die Möglichkeit des Tunnelns ist die Gesamtwellenfunktion des gekoppelten Zustands als Linearkombination

$$\Psi = a\Psi_L + b\Psi_R \quad (2.1)$$

der ungekoppelten Grundzustände Ψ_L und Ψ_R der linken und rechten Einzelmulden mit komplexen Konstanten a und b gegeben. Dies resultiert in einer Aufspaltung in einen symmetrischen- und einen antisymmetrischen Überlagerungszustand Ψ_s und Ψ_a , die den Grundzustand und den angeregten Zustand des sich so ergebenden Zwei-Niveausystems ergeben (dargestellt in Abbildung 2.5).

Die dazugehörigen Energieeigenwerte erhält man durch Lösung der zeitunabhängigen Schrödingergleichung

$$H\Psi = E\Psi \quad (2.2)$$

als

$$E_{a,s} = \frac{1}{2}(\hbar\Omega \pm \sqrt{\Delta^2 + \Delta_0^2}), \quad (2.3)$$

mit der Tunnelaufspaltung Δ_0 , die gemäß der WKB-Näherung als

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

berechnet werden kann. Der Tunnelparameter λ setzt sich aus den Eigenschaften des Potentials sowie der Masse m des tunnelnden Teilchens zusammen:

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

Die Energieaufspaltung zwischen dem symmetrischen und dem antisymmetrischen Zustand des Zwei-Niveau-Systems ergibt sich aus Gleichung 2.3 als:

$$E = E_a - E_s = \sqrt{\Delta^2 + \Delta_0^2}. \quad (2.6)$$

Verteilung von Tunnelsystemen in Gläsern

Für das Verständnis der makroskopischen Eigenschaften eines amorphen Festkörpers müssen die Einzelbeiträge aller Tunnelsysteme aufsummiert werden. Hierzu muss zunächst die Zustandsdichte der Tunnelsysteme bei einer bestimmten Energieaufspaltung berechnet werden. Dies führt zur Frage nach der Verteilung des Tunnelparameters λ und der Asymmetrieenergie Δ innerhalb des Glases. Das Standardtunnelmodell geht dazu von einer gleichförmigen Verteilungsfunktion $P(\lambda, \Delta)$ aus:

$$P(\lambda, \Delta)d\lambda d\Delta = \bar{P}d\lambda d\Delta. \quad (2.7)$$

Hierbei ist \bar{P} eine Materialkonstante. Grund für diese Annahme ist die im Allgemeinen sehr komplizierte Potentiallandschaft eines Glases, durch die die Parameter der tatsächlichen Tunnelsysteme breit verteilt sind.

Mithilfe von Gleichung 2.3 erhält man einen von E und λ abhängigen Ausdruck:

$$P(E, \lambda)dE d\lambda = \bar{P}E \frac{dE d\lambda}{\sqrt{E^2 - (\hbar\Omega e^{-\lambda})^2}}. \quad (2.8)$$

Die Zustandsdichte $D(E)$ der Tunnelsysteme mit Energieaufspaltung E ergibt sich dann aus der Integration über alle Werte von λ nach [Hun18]:

$$D(E) = \int_0^{\lambda_{max}} P(E, \lambda)d\lambda = \bar{P}\lambda_{max} \ln\left(\frac{\hbar\Omega}{2E}\right). \quad (2.9)$$

Die mathematisch zum Ausschließen einer unphysikalischen Divergenz der Zustandsdichte notwendige obere Integrationsgrenze λ_{max} ist physikalisch sinnvoll, da für sehr große λ die Tunnelwahrscheinlichkeit gegen Null geht, wodurch diese Tunnelsysteme nicht mehr von Interesse sind. Aufgrund der schwachen logarithmischen Abhängigkeit von der Energieaufspaltung kann die Zustandsdichte näherungsweise als konstant be-

trachtet werden:

$$D(E) \approx D_0. \quad (2.10)$$

2.3 Wärmekapazität dielektrischer Gläser bei tiefen Temperaturen

Wie bereits angesprochen, ist das Debye-Modell zur Beschreibung der Wärmekapazität amorpher Festkörper im Grenzfall tiefer Temperaturen unzureichend, da zusätzliche Beiträge durch Tunnelsysteme berücksichtigt werden müssen. Dies äußert sich durch einen näherungsweise linearen Temperaturverlauf der Wärmekapazität unterhalb von 1 K, im Gegensatz zu der nur durch Phononen entstehenden kubischen Abhängigkeit, wie sie in einem Kristall zu beobachten ist. Außerdem ist die Wärmekapazität über den gesamten Temperaturbereich für Gläser wesentlich größer als in einem Kristall gleicher chemischer Zusammensetzung (vergleiche Abbildung 2.1). Dieser durch die Tunnelsysteme entstehende zusätzliche Beitrag zur Wärmekapazität kann mithilfe des Standardtunnelmodells bestimmt werden. Hierbei gilt für die Besetzungswahrscheinlichkeit:

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp(E/k_B T)}. \quad (2.11)$$

Zusammen mit der als konstant genäherten Zustandsdichte D_0 der Tunnelsysteme mit Energieaufspaltung E (Gleichung 2.3) erhält man so durch Integration über alle E die innere Energie pro Volumen $u = \frac{U}{V}$ des Glases und daraus die Spezifische Wärmekapazität C_V :

$$C_V = \left(\frac{du}{dT} \right)_V = \frac{d}{dT} \left(\int_0^\infty ED(E)f(E)dE \right)_V = \frac{1}{6} D_0 \pi^2 k_B^2 T. \quad (2.12)$$

Da die phononische Wärmekapazität bei Temperaturen unterhalb von 1 K viel kleiner ist als dieser zusätzliche Beitrag der Tunnelsysteme, hängt auch die Summe der Wärmekapazitäten in diesem Temperaturbereich linear von der Temperatur ab, was die Messwerte aus Abbildung 2.1 gut beschreibt.

2.4 Wärmeleitfähigkeit dielektrischer Gläser bei tiefen Temperaturen

Wie die Wärmekapazität hängt auch die Wärmeleitfähigkeit κ eines dielektrischen Festkörpers gegebener chemischer Zusammensetzung stark davon ab, ob es sich um ein Glas oder einen Kristall handelt. Dies ist für Quarzkristall und Quarzglas exemplarisch in Abbildung 2.2 dargestellt.

Sowohl in amorphen, als auch in kristallinen dielektrischen Materialien erfolgt der Wärmetransport bei tiefen Temperaturen über Phononen. Die resultierende Wärmeleitfähigkeit kann für beide Materialklassen durch Annahme eines idealen Phonongases ausgedrückt werden als:

$$\kappa = \frac{1}{3} C_V^{\text{Debye}} v l. \quad (2.13)$$

Hierbei ist v die Schallgeschwindigkeit und l die mittlere freie Weglänge der Phononen im Festkörper. C_V^{Debye} bezeichnet die nach dem Debye-Modell berechnete spezifische

Wärmekapazität des phononischen Anteils. Für die hier interessanten Temperaturen unterhalb von 1 K befindet man sich im Casimir-Bereich, wo die Wärmeleitfähigkeit kristalliner Festkörper kubisch von der Temperatur abhängt. Diese Abhängigkeit stammt aus der Wärmekapazität, da die mittlere freie Weglänge der Phononen hier so groß ist, dass sie nur noch durch die Oberflächen des Kristalls beschränkt wird und somit nicht mehr von der Temperatur abhängt. Für Gläser hingegen beobachtet man eine quadratische Temperaturabhängigkeit und einen deutlich kleineren Wert der Wärmeleitfähigkeit. Dies liegt daran, dass die mittlere freie Weglänge der Phononen durch die Möglichkeit der Streuung an Tunnelsystemen mit einer, der Phononenenergie entsprechenden Energieaufspaltung $E = \hbar\omega_{\text{phonon}}$, deutlich verkürzt wird. Mithilfe der Streutheorie und unter der Annahme der dominanten Phononennäherung, bei der man nur Phononen mit einer Energie von $\hbar\omega_{\text{phonon}} \approx k_{\text{B}}T$ betrachtet, da diese den größten Teil zur Wärmeleitung beitragen, findet man nach [EH00]:

$$l \propto T^{-1}. \quad (2.14)$$

Zusammen mit der auch für Gläser kubischen Temperaturabhängigkeit der rein phononischen Wärmekapazität ergibt sich somit der beobachtete quadratische Temperaturverlauf von κ .

Interessanterweise sind sich nicht nur Temperaturverlauf, sondern auch die Absolutwerte der Wärmeleitfähigkeit vieler amorpher Materialien im betrachteten Temperaturbereich sehr ähnlich. Diese Universalität der Wärmeleitfähigkeit von Gläsern bei tiefen Temperaturen ist für einige Materialien exemplarisch in Abbildung 2.6 dargestellt.

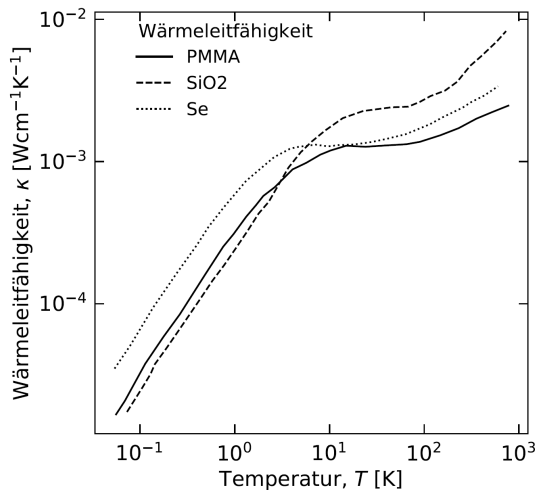


Abbildung 2.6: Wärmeleitfähigkeit mehrerer dielektrischer Gläser. Zu erkennen ist, dass nicht nur die Temperaturabhängigkeit, sondern auch die Absolutwerte der Wärmeleitfähigkeit für die abgebildeten Materialien sehr ähnlich sind. Grafik entnommen aus [Ste73]

2.5 Die dielektrische Funktion amorpher Festkörper

Durch die Interaktion mit externen elektrischen Feldern beeinflussen Tunnelsysteme im Bereich tiefer Temperaturen die dielektrische Funktion amorpher Festkörper, worauf im Folgenden näher eingegangen wird.

2.5.1 Wechselwirkung von Tunnelsystemen mit elektrischen Feldern

Tunnelsysteme mit einem permanenten Dipolmoment \mathbf{p} können mit elektrischen Feldern wechselwirken, was zu einer Verschiebung δE der Energieaufspaltung E führt. Ist das elektrische Feld \mathbf{F} klein genug, so lässt sich δE in guter Näherung mithilfe der Störungstheorie in erster Ordnung berechnen, wie beispielsweise in [PA81] und [LGM⁺15] gezeigt wird. Die Energieverschiebung berechnet sich nach [EH00] als:

$$\delta E = 2\mathbf{p} \cdot \mathbf{F} \frac{\Delta}{E}. \quad (2.15)$$

2.5.2 Dielektrische Funktion

Wird eine dielektrische Probe einem externen elektrischen Feld \mathbf{F} ausgesetzt, so führt dies zu einer makroskopischen Polarisation \mathbf{P} , die sich gemäß:

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 \chi \mathbf{F} \quad (2.16)$$

aus der elektrischen Feldkonstante ϵ_0 und der elektrischen Suszeptibilität χ des Dielektrikums berechnet.

Die dielektrische Funktion ϵ ergibt sich aus der Definition der dielektrischen Verschiebung \mathbf{D} als:

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{F} + \mathbf{P} = \epsilon_0(1 + \chi) \mathbf{F} = \epsilon_0 \epsilon \mathbf{F}. \quad (2.17)$$

Die dielektrische Funktion kann für den Fall eines zeitabhängigen Feldes der Frequenz ω diesem nicht instantan folgen, da die verschobenen Ladungsträger Zeit brauchen, um auf Feldänderungen zu reagieren. Deshalb entsteht eine Phasenverschiebung zwischen den beiden Größen. Zur Berechnung ist es daher sinnvoll, ϵ als komplexwertig zu betrachten:

$$\epsilon(\omega, T) = \epsilon'(\omega, T) + i\epsilon''(\omega, T). \quad (2.18)$$

Der Realteil $\epsilon'(\omega, T)$ ist ein Maß für die in der Probe gespeicherte Energie, während der Imaginärteil $\epsilon''(\omega, T)$ die Verluste des Systems beschreibt. Die Temperaturabhängigkeit von ϵ wird im folgenden Abschnitt erläutert. Man definiert den Verlustwinkel δ als:

$$\tan(\delta) = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}. \quad (2.19)$$

2.5.3 Einflüsse von Tunnelsystemen auf die dielektrische Funktion

Für ein System aus N Tunnelsystemen der Energieaufspaltung E , das sich im thermischen Gleichgewicht bei einer Temperatur T befindet, gilt für die Besetzungszahldifferenz der beiden Energieniveaus nach [EH00]:

$$\Delta N = N \tanh\left(\frac{E}{2k_B T}\right). \quad (2.20)$$

Wird nun ein elektrisches Wechselfeld eingeschaltet, so ändert sich die Energieaufspaltung E und damit auch ΔN , wodurch sich das System nicht mehr im thermischen

Gleichgewicht befindet. Der Ausgleich dieser Änderung in der Besetzungszahldifferenz geschieht durch Relaxationsprozesse, bei denen die Tunnelsysteme über Phononen Energie mit dem Gesamtsystem austauschen. Diese Effekte verschwinden jedoch zu sehr tiefen Temperaturen hin, da die Phononen hier aussterben.

Ein weiterer Effekt sind resonante Prozesse, bei denen ein Tunnelsystem im Grundzustand ein Photon mit einer zu seiner Energieaufspaltung E passenden Energie absorbieren kann, wodurch es zu einem Übergang in den angeregten Zustand kommt. Ist das Tunnelsystem bereits angeregt und absorbiert ein Photon mit Energie $E = \hbar\omega$, so kommt es zu einer stimulierten Emission, bei der das System unter Emission zweier solcher Photonen wieder in den Grundzustand übergeht. Diese beiden Wechselwirkungen sind in Abbildung 2.7 veranschaulicht.

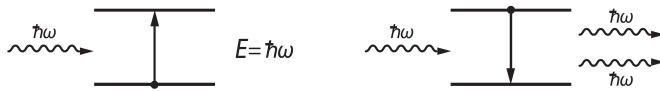


Abbildung 2.7: Resonante Wechselwirkungen von Tunnelsystemen mit Photonen. Links die Absorption eines einzelnen Photons der Energie $E = \hbar\omega$, rechts die stimulierte Emission zweier solcher Photonen. Skizze entnommen aus [Sch17].

Bei hohen Temperaturen kompensieren sich die beiden resonanten Wechselwirkungen der Tunnelsysteme mit Photonen, da hier beide Energieniveaus gleich besetzt sind. Der Einfluss der resonanten Prozesse nimmt daher mit fallender Temperatur zu, während die Relaxationsprozesse weniger wichtig werden. Die Summe der beiden Prozesse sorgt daher dafür, dass die dielektrische Funktion eines Glases bei Tieftemperaturen nicht nur von der Frequenz des elektrischen Felds abhängt, sondern auch von der Temperatur.

Zur experimentellen Überprüfung dieser Temperaturabhängigkeit wurde in [Wer18] die dielektrische Funktion von Br-DGEBA gemessen. Da die Probe über Tunnelsysteme verfügt, die ein Quadrupolmoment tragen, was in der hier beschriebenen Theorie nicht berücksichtigt wird, sind für eine vollständigere theoretische Beschreibung der dielektrischen Eigenschaften des Probenmaterials Erweiterungen des Standardtunnelmodells notwendig. Mögliche Modifikationen werden unter anderem in [Bur95, BPFS06, EH97, WFE02] behandelt, würden im Rahmen dieser Arbeit aber zu weit gehen.

2.6 Einflüsse auf das Thermalisationsverhalten

Im Rahmen dieser Arbeit wird die Thermalisation des Glases Br-DGEBA auf Temperaturen zwischen 100 mK und 8 mK untersucht. Von Interesse sind daher Effekte, die dafür sorgen können, dass sich ein amorpher Festkörper phononisch nicht abkühlt oder so lange braucht, um ein thermisches Gleichgewicht zu erreichen, dass dies bei der Planung von Tieftemperaturexperimenten besondere Aufmerksamkeit erfordert.

Neben der für tiefe Temperaturen sehr geringen Wärmeleitfähigkeit amorpher Materialien (siehe Abschnitt 2.4) wird im Folgenden auf drei weitere Effekte eingegangen, die zu sehr langen Thermalisationszeiten führen können. Hierbei handelt es sich um

Kapitza-Widerstände an Grenzschichten, in der Probe eingeschlossenen molekularen Wasserstoff und die in Tunnelsystemen gespeicherte Wärmemengen.

2.6.1 Kapitza-Wärmewiderstände

Bei der Konstruktion von Tieftemperaturexperimenten müssen Reflexionen von Phononen an Kontaktflächen zwischen unterschiedlichen Materialien aufgrund von akustischen Impedanzunterschieden berücksichtigt werden. Der so entstehende Wärmewiderstand, welcher zuerst von Kapitza zwischen Kupfer und flüssigem Helium untersucht wurde [Kap41], ist für Grenzschichten zwischen zwei Festkörpern mitunter hoch kompliziert. Sein Wert R_{Kapitza} lässt sich näherungsweise nach der sich für Helium und Kupfer ergebenden Formel:

$$R_{\text{Kapitza}} = \frac{15\hbar^3 \rho_1 v_1}{2\pi^2 k_B^4 \rho_2 v_2} \frac{1}{AT^3} \quad (2.21)$$

berechnen. Hierbei bezeichnen v_1, v_2 und ρ_1, ρ_2 die Schallgeschwindigkeiten und Dichten der beiden beteiligten Materialien mit Kontaktfläche A , wobei die Wärme von Material 1 nach Material 2 fließt. Eine Herleitung von Gleichung 2.21 findet sich beispielsweise in [EH00]. Es ergibt sich aber das Problem, dass die tatsächliche Kontaktfläche A zwischen zwei Festkörpern meist unbekannt ist, da sie von der genauen Beschaffenheit der Oberflächen und dem Druck abhängt, mit dem die beiden Materialien zusammengepresst werden. Ein anderes theoretisch kaum zu beschreibendes Problem sind Oxidschichten an den Grenzflächen, die wiederum neue Grenzschichten erzeugen. In der Praxis wird versucht, die Kapitza-Widerstände durch das Säubern und eventuelle Vergolden von Kontaktflächen, sowie das feste Verschrauben des Versuchsaufbaus möglichst klein zu halten. Eine experimentelle Untersuchung der Wärmewiderstände an Grenzflächen findet sich beispielsweise in [SP89].

2.6.2 Ortho-Para-Konversion in Wasserstoff

In vielen Materialien findet man produktionsbedingt kleine Mengen Wasserstoff, der in molekularer Form eingeschlossen ist.

Molekularer Wasserstoff liegt als Gemisch aus zwei Formen des H_2 -Moleküls vor, die sich wie folgt ergeben:

Die Gesamt-Wellenfunktion eines Wasserstoffmoleküls muss begründet durch den fermionischen Charakter der Atomkerne antisymmetrisch gegenüber Vertauschung der beiden Protonen sein. Da sie sich als das Produkt der Orts- und Spin-Wellenfunktion der beiden Atomkerne ergibt, ist dies genau dann der Fall, wenn einer der beiden Faktoren symmetrisch und der andere antisymmetrisch ist.

Für den Fall einer symmetrischen Orts-Wellenfunktion muss die Spin-Wellenfunktion also antisymmetrisch sein und ist daher nicht entartet. Den sich daraus ergebenden Singulett-Zustand bezeichnet man als *Parawasserstoff*. Für den Fall einer antisymmetrischen Orts-Wellenfunktion ergibt sich eine symmetrische Spin-Wellenfunktion, was zu einem dreifach entarteten Triplett-Zustand führt. Moleküle in diesem Zustand bezeichnet man als *Orthowasserstoff*.

Begründet durch die Boltzmann-Statistik entspricht das Mischverhältnis der beiden Moleküle bei Raumtemperatur dem Entartungsverhältnis der Kernspins, also drei Teilen Orthowasserstoff und einem Teil Parawasserstoff (für eine ausführlichere Behand-

lung siehe beispielsweise [Pob07]). Da aber aufgrund der unterschiedlichen Rotationsenergien Parawasserstoff energetisch günstiger ist als Orthowasserstoff, liegt für den Grenzfall $T \rightarrow 0$ im thermischen Gleichgewicht der gesamte Wasserstoff in Para-Konfiguration vor. Bei der Abkühlung müssen also Übergänge von Ortho- nach Parawasserstoff stattfinden, die mit einer freiwerdenden Wärmemenge von $Q \approx 1,06 \text{ kJ/mol}$ [Pob07] exotherm sind.

Diese Wärmemenge ist groß genug, um Messungen bei tiefen Temperaturen stark zu verfälschen. Auch läuft der Prozess mit einer Konversionsrate von $k \approx 1,8 \text{ \% / h}$ [Pob07] so langsam ab, dass auch noch Tage nach dem Abkühlen des Versuchsaufbaus Wärmeinträge zu erwarten sind, was die Durchführung von Messungen in überschaubaren Zeiträumen schwierig gestalten kann.

2.6.3 Wärmeabgabe durch tunnelnde Defekte

Tunnelsysteme in amorphen Festkörpern besitzen eine breite Verteilung von Relaxationsraten. Bei der Abkühlung solcher Materialien werden daher auch Systeme beobachtet, die bei tiefen Temperaturen erst nach Stunden oder sogar Tagen das thermische Gleichgewicht erreichen. Man kann daher experimentell teilweise über viele Stunden hinweg eine Wärmeabgabe der Probe messen. Die Wärmeabgabe bei einer Abkühlung von der Temperatur T_i auf T_f ergibt sich für einen Festkörper mit einer Verteilung \bar{P} der Tunnelsysteme (vergleiche Abschnitt 2.2) nach [EH00] als:

$$\dot{Q} = \frac{\pi^2 V k_B^2 \bar{P} (T_i^2 - T_f^2)}{24 t}. \quad (2.22)$$

Der Zusammenhang $\dot{Q} \propto 1/t$ stimmt dabei gut mit den experimentellen Befunden für PMMA und das Quarzglas Suprasil W überein, wie in Abbildung 2.8 dargestellt ist. Für die anderen abgebildeten Materialien gibt es leichte Abweichungen, deren Ursache noch nicht vollständig verstanden ist.

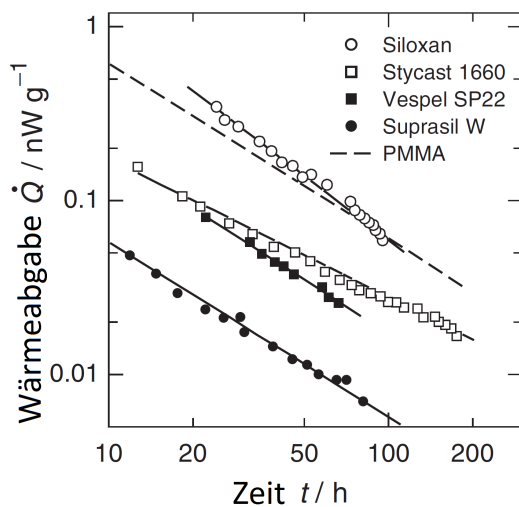


Abbildung 2.8: Wärmeabgabe verschiedener amorpher Materialien nach Abkühlung auf unter 1 K. Grafik entnommen aus [EH00].

3. Experimentelle Methoden

Im Rahmen dieser Arbeit wird das Thermalisationsverhalten des Glases Br-DGEBA bei Temperaturen bis 10 mK untersucht. Der verwendete Versuchsaufbau und die zur Durchführung des Experiments notwendigen Methoden werden in diesem Kapitel erläutert.

3.1 Experimenteller Aufbau

Die zur Durchführung dieses Experiments notwendigen tiefen Temperaturen wurden in einem $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verdünnungskryostaten erzeugt. Der verwendete Kryostat erreicht Temperaturen von bis zu etwa 6 mK, kann diese allerdings nicht stabil halten, weshalb in dieser Arbeit nur Messungen bis zu Minimaltemperaturen von 8 mK durchgeführt werden.

Die genaue Funktionsweise eines solchen Kryostaten wird beispielsweise in [EH00] und [Pob07] ausführlich erläutert, weshalb hier nicht weiter darauf eingegangen werden soll.

Eine schematische Zeichnung des Kryostaten findet sich in Abbildung 3.1. Das Experiment ist mit der Experimentierplattform aus vergoldetem, sauerstofffreien Kupfer verschraubt, die sich unmittelbar unterhalb der Mischkammer befindet und thermisch sehr gut an diese gekoppelt ist. An der Experimentierplattform sind ein Kohlethermometer zur Bestimmung der Mischkammertemperatur und ein Widerstandsheizer befestigt, die zusammen mit einem PID-Regler das Anfahren von Temperaturen oberhalb der Minimaltemperatur des Kryostaten ermöglichen.

Da Messungen bei tiefen Temperaturen leicht durch äußere Magnetfelder verfälscht werden können, sind Mischkammer und Experimentierplattform von einem bleiummantelten Kupferschild umgeben, das thermisch mit dem Verdampfer des Kryostaten verbunden ist und sich daher auf eine Temperatur von etwa 0,7 K abkühlt. Da Blei bei diesen Temperaturen supraleitend ist, wird das Experiment vor äußeren Magnetfeldern abgeschirmt.

Teil des Probenhalters ist ein Widerstandsthermometer aus Rutheniumoxid. Ausgelesen wird es mittels einer *LR-700-Messbrücke*¹, die sich außerhalb des Kryostaten bei Raumtemperatur befindet. Eine schematische Darstellung des Aufbaus ist in Abbildung 3.2 skizziert.

¹Linear Research Inc., San Diego, California, U.S.A.

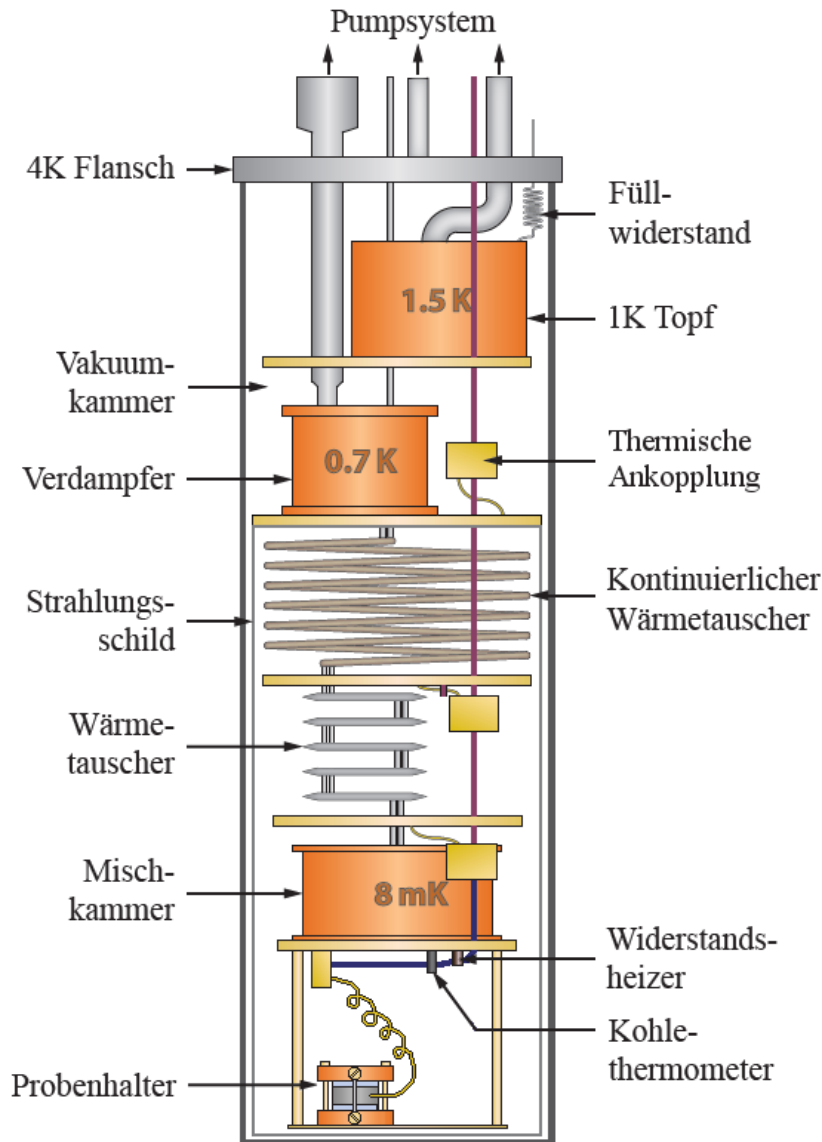


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau des $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verdünnungskryostaten. Der dargestellte Vakuumtopf befindet sich in einem Bad aus flüssigem Helium. Grafik modifiziert aus [Sch17].

Um eine Verfälschung der Messergebnisse durch einen Wärmeeintrag der Kabel in das Experiment möglichst gering zu halten, werden diese, von Raumtemperatur kommend, zunächst im Heliumbad vorgekühlt und anschließend an geeigneten Stellen thermisch mit dem Kryostaten verbunden. So kann die eingebrachte Wärme abfließen, bevor sie die Experimentierplattform erreicht. Hierzu wurden im Rahmen dieser Arbeit vier thermische Ankopplungen auf verschiedenen Höhen im Kryostaten verbaut. Eine solche thermische Ankopplung besteht aus einem Zylinder aus sauerstofffreiem Kupfer, um den das Messkabel in etwa 10 Windungen aufwärts (im Uhrzeigersinn) und dann in 10 Windungen abwärts (gegen den Uhrzeigersinn) gegensinnig gewickelt wird. Durch diese Geometrie hat die sich ergebende Spule eine Induktivität von null (da es sich effektiv um zwei Spulen entgegengesetzter Induktivität handelt), wodurch Einflüsse äußerer Magnetfelder minimiert werden.

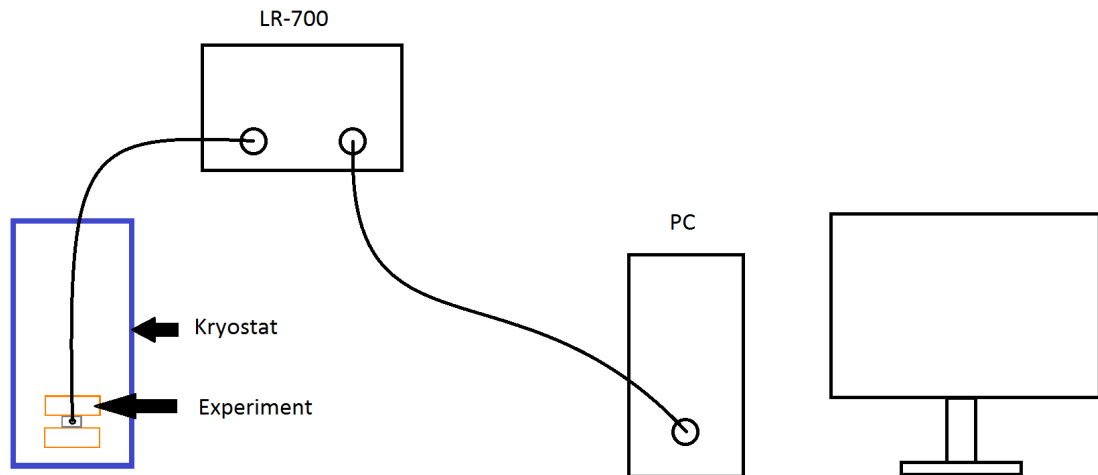


Abbildung 3.2: Schematische Skizze des Signalwegs zur Thermometerauslesung

Um den Aufbau robuster zu machen und die Kontaktflächen zu vergrößern, werden die Kabel mithilfe des tieftemperaturbeständigen Klebstoffes Stycast 2850FT² verklebt. Durch die hohe Windungszahl und der sich daraus ergebenden großen Kontaktfläche zwischen Kabel und Kupferzylinder wird in Kombination mit der Wärmeleitfähigkeit des Klebstoffes ein guter thermischer Kontakt zwischen dem Kabel und dem Kryostaten erreicht, wenn die thermische Ankopplung fest mit dem Kryostaten verschraubt wird. Eine der so gebauten thermischen Ankopplungen ist exemplarisch in Abbildung 3.3 dargestellt.

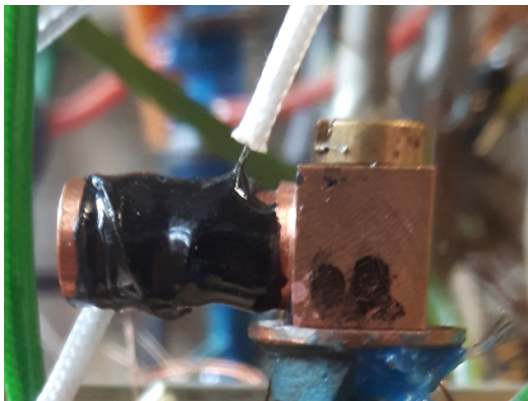


Abbildung 3.3: Eine von insgesamt vier thermischen Ankopplungen, die im Kryostaten verbaut sind, um den Wärmeeintrag über die Messkabel zu minimieren.

Um den Wärmeeintrag über die Kabel zusätzlich zu verringern, werden Messkabel aus Manganin³ verwendet, da diese Legierung im Vergleich zu reinen Metallen ein deutlich schlechterer Wärmeleiter ist (Wärmeleitfähigkeit von Manganin bei 10 mK nach [VG17]: $\kappa_{\text{Manganin}} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ W/Km}$).

Ein weiterer wichtiger Aspekt des Aufbaus, ist es sicherzustellen, dass die Wärme, die das Proben-thermometer während des Abkühlens des Kryostats über die Messkabel verlässt, zu klein ist, um für eine vollständige Thermalisation des Thermometers innerhalb kurzer Zeit ausreichend zu sein. Ansonsten wird möglicherweise eine vermeintliche

²Emerson and Cuming, Billerica, MA, USA

³Manganin ist eine Legierung aus 84% Cu, 12% Mn und 2% Ni. Hergestellt von der Isabellenhütte Heusler GmbH & Co. KG, Dillenburg, Deutschland

Thermalisation der noch warmen Probe gemessen (Vergleiche Abschnitt 3.2). Zu diesem Zweck wird für den Signalweg zwischen der untersten thermischen Ankopplung und dem Probenhalter ein 50 cm langes Manganinkabel verwendet, das kontaktfrei durch den Kryostaten geführt wird. Aus Platzgünden ist es spiralförmig aufgewickelt.

Die Kabel selber bestehen aus vier einzelnen, voneinander durch eine Lackschicht isolierten Manganindrähten mit einer Querschnittsfläche von jeweils $8 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2$. Sie sind ineinander verdreht um externe magnetische Einflüsse zu minimieren. Es werden vier Drähte verwendet, da das Thermometer mithilfe einer Vierleitermessung ausgelesen wird.

Vierleitermessung

Das sich im Probenhalter befindende Widerstandsthermometer wird mithilfe der in Abbildung 3.4 dargestellten Vierleiterschaltung ausgelesen.

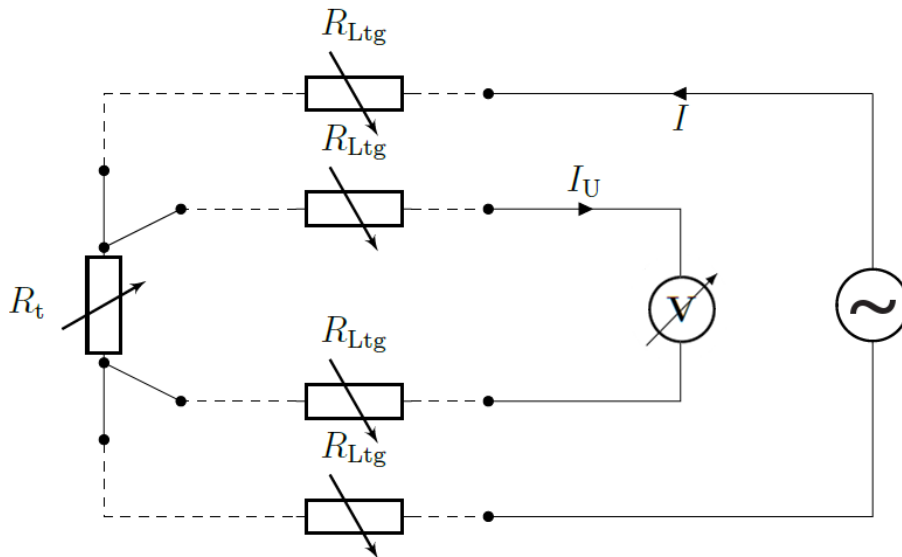


Abbildung 3.4: Schaltbild der zur Thermometerauslesung verwendeten Vierleitermessung. Grafik modifiziert aus [Str18].

Vorteil dieser Vierleiterschaltung ist, dass die Leitungswiderstände R_{Ltg} , die durch die Länge der Kabel, sowie die zahlreichen Lötstellen und Steckverbindungen signifikant sein könnten, beim Auslesen des Thermometers nicht mitgemessen werden.

Hierbei fließt ein bekannter Wechselstrom I über den äußeren Stromkreis durch den Thermometerwiderstand R_t . Der Spannungsabfall über R_t wird in einem zweiten Stromkreis mithilfe eines Spannungsmessgeräts bestimmt. Geht man nun davon aus, dass der Spannungsabfall über den Leitungswiderständen vernachlässigbar klein gegenüber dem des Thermometers ist, sowie dass das Spannungsmessgerät über einen ausreichend hohen Innenwiderstand verfügt, sodass hier nur ein kleiner Strom I_U fließt, so ist der Thermometerwiderstand R_t durch das Ohmsche Gesetz gegeben:

$$R_t = U/I \quad (3.1)$$

Diese Annahmen sind im verwendeten Aufbau gut realisiert. Stromquelle und Spannungsmessgerät sind im Versuch Teil der *LR-700-Messbrücke*.

3.2 Probenhalter

Der in diesem Versuch verwendete Probenhalter soll der Probe möglichst ähnliche thermische Bedingungen bieten, wie der von [Wer18] verwendete MHz-Resonator zur Bestimmung der dielektrischen Funktion von Br-DGEBA, der in Abbildung 3.5 schematisch dargestellt ist und zum Zeitpunkt der Messung von [Wer18] analog zu Abbildung 3.1 mit der Experimentierplattform verschraubt war.

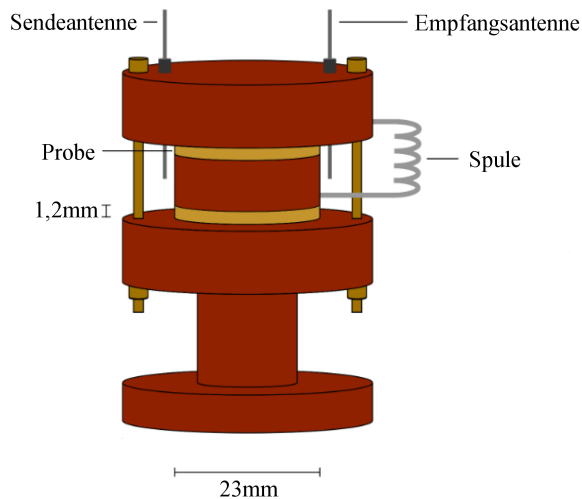


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung des in [Wer18] verwendeten MHz-Resonators zur Bestimmung der dielektrischen Funktion von Br-DGEBA. Grafik modifiziert aus [Wer18].

Hierbei sind im Wesentlichen zwei Schichten der Probe zwischen drei Blöcken aus getempertem, sauerstofffreiem Kupfer verschraubt, wobei bei der Montage aller Bauteile darauf geachtet wurde, die auftretenden Wärmewiderstände durch Säubern und Abschleifen von Kontaktflächen, sowie durch festes Anziehen aller Schrauben minimal zu halten.

Der Aufbau, mit dem die Thermalisation der Probe gemessen wird ist in Abbildung 3.6 dargestellt. Er unterscheidet sich hauptsächlich durch ein Thermometer zwischen den Probenschichten von Abbildung 3.5, das den Platz des mittleren Kupferblocks einnimmt. Zudem ist die Geometrie des Probenhalters etwas kompakter, was die Messung aber nicht beeinflussen sollte.

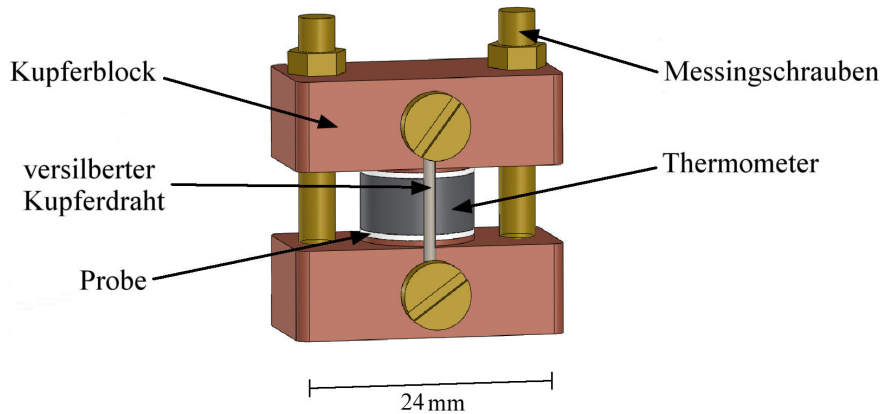


Abbildung 3.6: Schematischer Aufbau des Probenhalters

Zur Fixierung der ebenfalls aus getempertem und sauerstofffreiem Kupfer bestehenden Kupferblöcke werden Messingschrauben mit Tellerfedern verwendet. Die Schrauben ziehen sich durch ihren hohen Ausdehnungskoeffizienten bei der Abkühlung des Kryostaten stärker zusammen als die anderen Bauteile, was die Stabilität der Konstruktion gewährleistet. Die beiden Kupferblöcke werden zusätzlich durch einen versilberten Kupferdraht verbunden, um sicherzustellen, dass sie beide immer die Temperatur der Mischkammer annehmen, sobald der Probenhalter wie in Abbildung 3.1 mit der Experimentierplattform verschraubt ist.

Bei der Montage aller Bauteile wurde erneut versucht, die auftretenden Wärmewiderstände durch Säubern und Abschleifen der Kontaktflächen, sowie durch festes Anziehen aller Schrauben minimal zu halten.

An die letzte thermische Ankopplung auf Niveau der Mischkammer wird das Thermometer mit vier ineinander verdrillten, je 50 cm langen Kabeln aus Manganin angeschlossen, die man platzsparend spiralförmig aufwickelt und kontaktfrei entlang der Experimentierplattform führt. So entsteht ein sehr hoher Wärmewiderstand der Kabel gegenüber dem der Probe und den unvermeidlichen Kapitzwiderständen, sodass das Thermometer fast nur über die Probenschichten von beiden Seiten thermisch an die Mischkammer gekoppelt ist, wodurch sehr ähnliche thermische Bedingungen für die Probe wie in Abbildung 3.5 gelten. Da das sauerstofffreie Kupfer der Mischkammer und des damit verschraubten Probenhalters ein sehr guter Wärmeleiter ist, kann angenommen werden, dass die Kupferblöcke der Mischkammertemperatur sehr schnell folgen. Unter diesen Voraussetzungen bedeutet eine Thermalisation des Thermometers auf Mischkammertemperatur, dass auch die Probe thermalisiert ist. Dass diese Annahmen gemacht werden können, wird im vierten Kapitel überprüft.

Nach der Montage des Probenhalters im Kryostaten wird mit einem Voltmeter bestätigt, dass es keinen leitenden Kontakt zwischen Thermometer und Kupferblöcken gibt, diese also tatsächlich durch die isolierende Probe vollständig voneinander getrennt sind. In Abbildung 3.7 ist der thermische Aufbau schematisch skizziert.

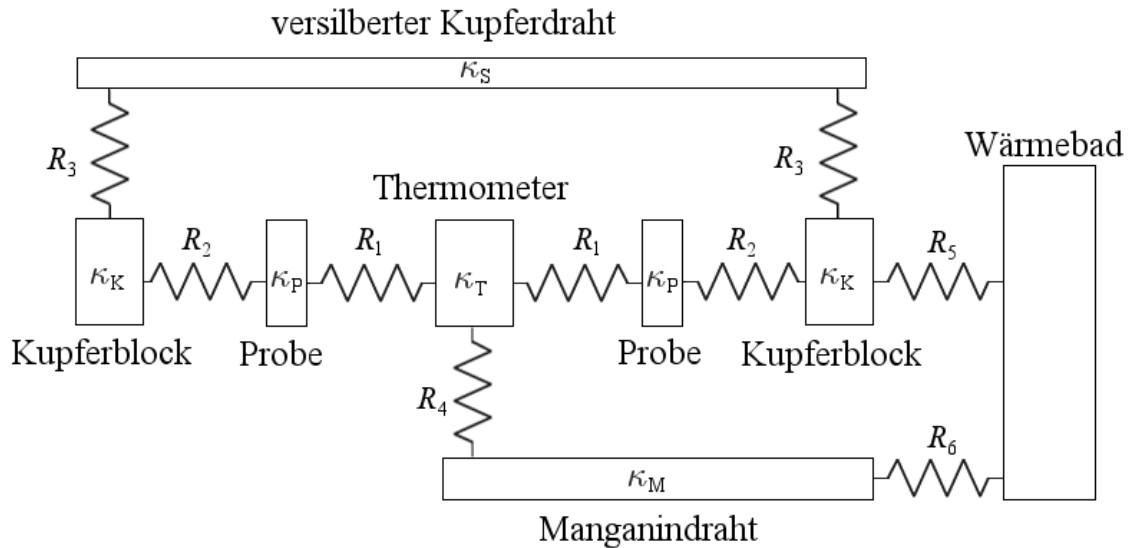


Abbildung 3.7: Thermisches Modell des Probenhalters im Kryostaten. Als R_i sind die Kapitza-Widerstände an den Grenzflächen eingezeichnet, κ_i bezeichnet die Wärmeleitfähigkeiten der einzelnen Bestandteile des Probenhalters. R_3 , R_4 und R_5 können in der Praxis vernachlässigt werden, da an diesen Grenzflächen ein Ohmscher Kontakt besteht.

Wie man sieht ist das Thermometer nur über die Probe und die Messleitungen an das Wärmebad (die Experimentierplattform) gekoppelt. Die entstehenden Wärmewiderstände setzen sich aus den Wärmeleitfähigkeiten der Bestandteile des Probenhalters κ_i und den Kapitza-Widerständen R_i an den Grenzschichten zusammen. Da zwischen den Kupferblöcken und dem versilberten Kupferdraht, den Kupferblöcken und dem Wärmebad, sowie dem Thermometer und dem Manganinkabel Ohmsche Kontakte bestehen, können die Kapitza-Widerstände R_3 , R_4 und R_5 vernachlässigt werden.

3.3 Thermometrie

In diesem Versuch wird die Temperatur der untersuchten Probe mithilfe eines Widerstandsthermometers aus Rutheniumoxid gemessen. Durch den Vergleich mit dem an der Mischkammer befestigten Kohlewiderstandsthermometer (vgl. Abbildung 3.1) kann so die Thermalisation der Probe überprüft werden. Beide Materialien eignen sich als Thermometer unterhalb von 100 mK, da ihre Widerstände hier stark von der Temperatur abhängen. Zudem sind Widerstandsthermometer einfach zu handhaben und kostengünstig in der Anschaffung. Ihr großer Nachteil ist allerdings die begrenzte Genauigkeit. Diese kommt zum einen dadurch zustande, dass sich ihr Widerstand durch das Aufheizen auf Raumtemperatur beziehungsweise das Abkühlen auf tiefe Temperaturen mit der Zeit teilweise leicht ändert. Dadurch kommt es zu Fehlern, wenn sie nicht oft genug neu kalibriert werden. Das andere Problem ist, dass sie häufig an anderen Widerstandsthermometern kalibriert werden, wodurch sie deren Fehler erben. So wird auch das hier verwendete Proben-thermometer am Thermometer der Mischkammer kalibriert.

Zwar ist es schwierig die genauen sich daraus ergebenden systematischen Fehler der Temperaturmessungen abzuschätzen, es sollte aber vorsichtig mit Aussagen über ab-

solute Temperaturen von höheren Genauigkeiten als einigen mK umgegangen werden. Ist man an präziseren Ergebnissen interessiert, so bieten sich Thermometer an, die beispielsweise das thermische Rauschen zur Temperaturbestimmung messen und anhand der Sprungtemperaturen unterschiedlicher Supraleiter sehr genau kalibriert werden können.

3.4 Messprogramm

Das Aufnehmen von Messwerten, sowie die Steuerung des Kryostaten erfolgt mit einem *Labview*⁴-Programm, das folgende Funktionen umfasst:

Der Widerstand des Thermometers und die Mischkammertemperatur werden gemessen und gegen die Zeit in einer gemeinsamen Datei abgespeichert. Um die Messungen zu einem späteren Zeitpunkt nachvollziehen zu können, werden Datum und Art der Messung, die untersuchte Probe, sowie der Name des Experimentators ebenfalls in der Datei vermerkt. Um Behinderungen zwischen aufeinanderfolgenden Messungen zu vermeiden und um die Datei nicht zu groß werden zu lassen, wird ein Zeitraum von einigen Sekunden zwischen den Messungen festgelegt. Um die Thermalisierungszeiten der Probe für verschiedene Temperaturen untersuchen zu können, wird die Mischkammertemperatur vom Programm in Form von Temperaturrampen vorgegeben. Diese stellt man ein durch Vorgabe einer Starttemperatur T_{Start} , einer Endtemperatur T_{Stop} , der Stufenhöhe $T_{\text{Stufenhöhe}}$ und der Zeit, die der Kryostat auf jeder Stufe verweilen soll, um der Probe Zeit zum Thermalisieren zu geben.

Das Programm wurde von Robin Strohmeier in [Str18] entwickelt.

3.5 Untersuchte Probe

In dieser Arbeit wurde das in der Herstellung von Epoxidharz verwendete Monomer bromiertes Bisphenol-A Diglycidether, kurz Br-DGEBA untersucht. Es hat einen Brom-Anteil von zwei bis vier Atomen pro Molekül. Dies entspricht aufgrund des natürlichen Verhältnisses der Isotope ⁷⁹Br und ⁸¹Br und der daraus resultierenden mittleren molaren Masse von 79,9 g/mol [GEH88] 4,5 bis 7 Massenprozenten. Beide stabile Bromisotope haben einen Kernspin von $I = 3/2$. Br-DGEBA bildet unterhalb seiner Glas temperatur von etwa 300 K einen amorphen Festkörper, darüber ist es zähflüssig.

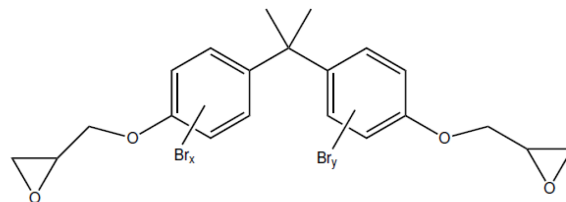


Abbildung 3.8: Strukturformel von bromiertem Bisphenol-A Diglycidether. Br_x und Br_y bezeichnen den unbekanntem Brom-Anteil der Benzolringe. Grafik entnommen aus [Wer18].

Die verwendete Probe wurde bei der Firma Sigma-Aldrich⁵ gekauft. Sie wurde mittels

⁴National Instruments, Austin, Texas, U.S.A

⁵Zentrale in St. Louis, Missouri, U.S.A

Heißluft geschmolzen und auf den warmen Probenhalter aufgebracht. Die so entstandenen Schichten (siehe Abbildung 3.6) sind rund, mit einem Durchmesser von 10 mm und einer Dicke von 0,38 mm. Durch das Auftragen der flüssigen Probe entsteht eine große Kontaktfläche mit den Kupferblöcken und dem Thermometer, da so auch mikroskopische Unebenheiten ausgefüllt werden. Dies reduziert die Kapitza-Widerstände an den Grenzflächen.

Eine Probe derselben Charge wurde von Alexander Werner auf ihre dielektrischen Eigenschaften bei tiefen Temperaturen untersucht [Wer18].

Der Grund für das Interesse am Verhalten von Br-DGEBA bei Temperaturen unterhalb von 100 mK ist die Kernquadrupolaufspaltung der Brom-Atome, die in der vorliegenden Brom-Kohlenstoff-Bindung zwischen 265 MHz und 275 MHz liegt [Lud56], was einer Temperatur von etwa 13 mK entspricht.

4. Experimentelle Ergebnisse

In diesem Kapitel wird das Thermalisationsverhalten von Br-DGEBA bei einer schrittweisen Abkühlung des Kryostaten auf minimale Betriebstemperatur untersucht, um die Messergebnisse für die dielektrische Funktion einer gleichartigen Probe durch [Wer18] besser verstehen zu können. Zuvor wird jedoch die Vorgehensweise der Datenauswertung erläutert.

4.1 Thermometerkalibration

Bevor die Probe untersucht werden kann, muss zunächst das Rutheniumoxid-Thermometer gegen das Kohlewiderstands-Thermometer des Kryostaten kalibriert werden. Hierzu wird es fest mit dem kupfernen Mischkammergerüst verschraubt, wodurch sichergestellt wird, dass die Temperatur des Thermometers sich sehr schnell an die Kryostatentemperatur angleicht. Anschließend kann mithilfe des verwendeten Messprogramms der Widerstand des Thermometers für eine Temperaturrampe von 100 mK bis zu der minimalen stabilen Kryostatentemperatur aufgenommen werden.

Dabei kam es zu zufälligen Schwankungen des Widerstandes für Temperaturen des Kryostaten unterhalb von 20 mK, die vermutlich durch eine fehlerhafte Lötstelle in der Verkabelung des Thermometers verursacht wurden. Die Störungen konnten im Rahmen dieser Arbeit durch Austauschen der Kabelwege und Erneuerung der Lötstellen beseitigt werden, allerdings war es aufgrund der Zeitplanung des Kryostaten nicht möglich,

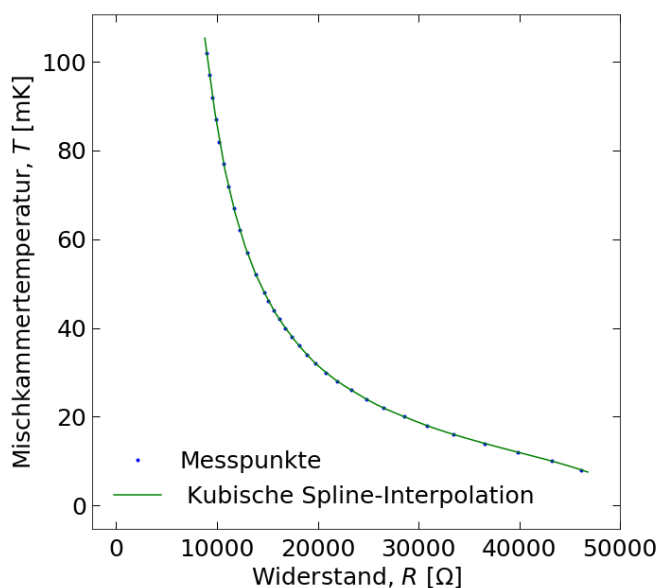


Abbildung 4.1: Spline-Fit der zur Thermometerkalibration aufgenommenen Messpunkte bei einer Auslesespannung von 5% von 200 μ V. Messwerte entnommen aus [Str18].

eine weitere Kalibration aufzunehmen. Im weiteren wird daher eine zuvor (für das selbe Thermometer) aufgenommene Kalibrationsmessung für den Bereich von 102 mK bis 8 mK verwendet [Str18]. Die Einstellung für die Auslesespannung des Thermometers betrug hierbei 5% von 200 μV .

Um aus den aufgenommenen Kalibrationspunkten eine kontinuierliche Kalibrationskurve zu erstellen, wird eine kubische Spline-Interpolation verwendet, da die tatsächliche funktionale Temperaturabhängigkeit des Widerstands nicht bekannt ist. Dies geschieht mit der *splinefit*-Funktion der Python-Bibliothek *Numpy*. Die so erstellte Kurve ist in Abbildung 4.1 dargestellt und wird im folgenden verwendet um die gemessenen Widerstände des Thermometers in Temperaturen zu konvertieren.

4.2 Thermalisationsverhalten von Br-DGEBA

Um die Thermalisation der Br-DGEBA Probe zu überprüfen, werden zwei Temperaturrampen gemessen. Die aus der ersten Treppe gewonnenen Informationen werden hierbei in Kombination mit einer Untersuchung des Einflusses der Auslesespannung des Proben-thermometers auf die Messergebnisse genutzt, um die Parameter der zweiten Temperaturtreppe zu optimieren.

4.2.1 Erste Temperaturrampe

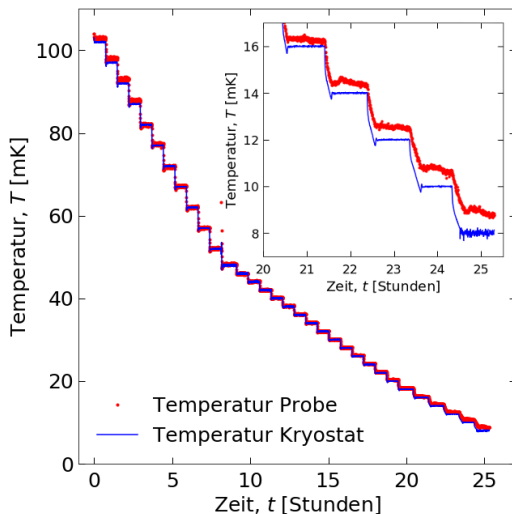


Abbildung 4.2: Gemessene Temperaturen des Kryostatenthermometers (*blau*) und des Proben-thermometers (*rot*). Die untersten und somit interessantesten Temperaturstufen sind vergrößert dargestellt.

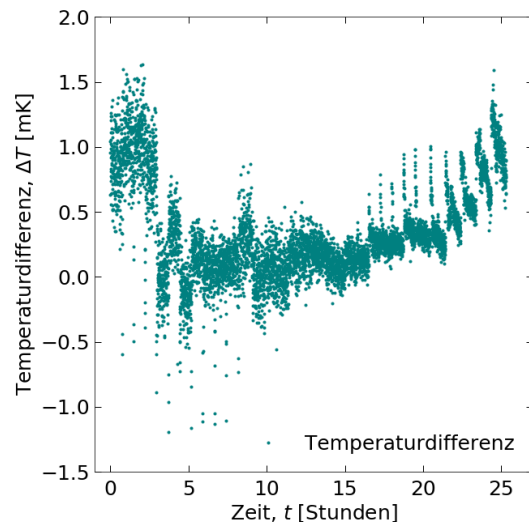


Abbildung 4.3: Temperaturdifferenz $\Delta T = T_{\text{Probe}} - T_{\text{Kryostat}}$ zwischen Proben- und Kryostatenthermometer.

Zunächst wird eine erste Temperaturrampe von 102 mK bis 8 mK über einen Zeitraum von 25 Stunden gefahren, die Dauer der einzelnen Stufen beträgt jeweils 90 Minuten, mit einer Stufenhöhe von 5 mK oberhalb und 2 mK unterhalb von 50 mK. Um den durch den Auslesevorgang verursachten Wärmeeintrag im Thermometerwiderstand zu

minimieren, wird als Auslesespannung die minimale Einstellung der Messbrücke von 5% von $200\ \mu\text{V}$ verwendet. Das Resultat ist in Abbildung 4.2 dargestellt, die tiefsten Temperaturstufen sind vergrößert abgebildet.

Es ist zu erkennen, dass das Proben-thermometer der Mischkammertemperatur bis zu Temperaturen von etwa 30 mK gut folgt. Danach bleibt es zunehmend etwas wärmer als die Experimentierplattform und behält in jeder Temperaturstufe eine Steigung im Temperaturverlauf, wird also auch am Ende der Stufe noch kälter. Dies wird auch anhand der Temperaturdifferenz zwischen Proben- und Kryostatenthermometer ersichtlich, die in Abbildung 4.3 dargestellt ist, da der Temperaturunterschied für die tiefen Temperaturstufen immer weiter zunimmt. Auch hier sieht man gut, dass die Differenz innerhalb der Stufe wieder fällt.

Grund hierfür ist, dass sich die Thermalisationszeit mit fallender Temperatur, aufgrund der fallenden Wärmeleitfähigkeit aller beteiligter Materialien, immer weiter vergrößert, bis die eingestellten 90 min Stufendauer nicht mehr für eine komplette Thermalisation des Proben-thermometers ausreichen. Bevor eine zweite Messreihe mit längeren Stufen gemacht wird, wird der Einfluss der Auslesespannung auf den Wärmeeintrag im Thermometer untersucht. Denn durch eine höhere Spannung kann das in Abbildung 4.2 zu sehende Rauschen des Proben-thermometers verringert werden.

4.2.2 Einfluss der Auslesespannung auf die Messung

Um zu überprüfen, ob eine Erhöhung der Auslesespannung und dadurch eine Erhöhung der resultierenden Heizleistung im Thermometerwiderstand einen Einfluss auf dessen Temperatur und somit den Widerstand hat, lässt man den Kryostaten und das Proben-thermometer bei 10 mK thermalisieren. Dannach werden verschiedene Auslesespannungen an der Messbrücke eingestellt, wobei zwischen zwei Messungen immer auf die Minimaleinstellung 5% von $200\ \mu\text{V}$ zurückgestellt wird um vergleichbare Messungen zu erhalten. Es werden Proben- und Mischkammertemperatur gemessen. Der resultierende Verlauf ist in Abbildung 4.4 zu sehen.

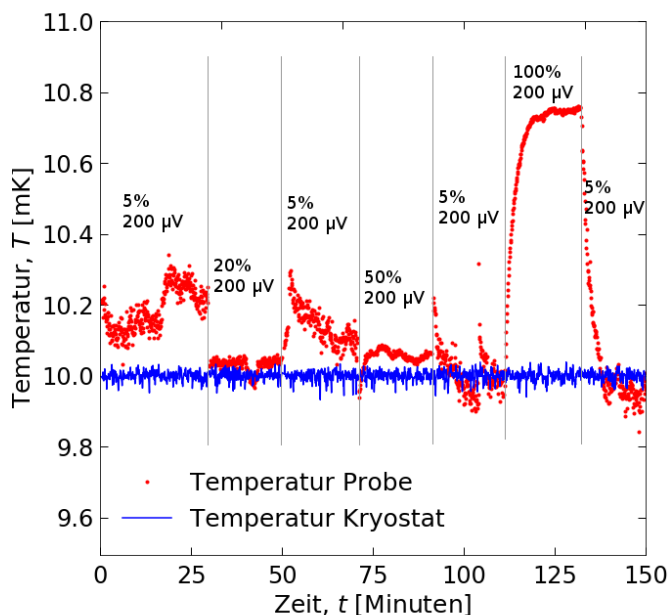


Abbildung 4.4: Gemessene Temperaturen des Kryostatenthermometers (*blau*) und des Proben-thermometers (*rot*) für verschiedene Einstellungen der Auslesespannung an der Messbrücke.

Es ist zu erkennen, dass die gemessenen Werte der Proben­temperatur für die ersten beiden Bereiche bei der Minimaleinstellung 5% von 200 μV tendenziell etwas oberhalb von 10 mK liegen, im dritten Bereich bei dieser Einstellung im Mittel etwa auf 10 mK und im vierten Bereich leicht darunter. Eine mögliche Ursache für diese Tendenz ist, dass das Proben­thermometer eventuell noch nicht vollständig thermalisiert war, als die Messung gestartet wurde. Da die Abweichungen aber kleiner sind als die Messgenauigkeit der Thermometer, sind sie nicht von signifikanter Bedeutung.

Die bei 20% von 200 μV gemessenen Werte liegen leicht oberhalb der Kryostatentemperatur von 10 mK. Grund hierfür könnten erneut eine unvollständige Thermalisation des Proben­thermometers oder Kalibrationsfehler sein. Letztere entstehen, da die zur Berechnung der Proben­temperatur aus den gemessenen Widerständen verwendete Kalibrationskurve (Abbildung 4.1) bei 5% von 200 μV erstellt wurde. Für andere Aus­lesespannungen misst die Messbrücke leicht unterschiedliche Widerstände, wodurch es zu Fehlern kommt. Eine mögliche Ursache ist die beim Auslesen des Widerstands eingebrachte Heizleistung, durch die das Proben­thermometer, bedingt durch die geringe Wärmeleitfähigkeit der Probe, oder des Thermometers selbst, eventuell leicht überheizt wird. Was für diese These spricht ist, dass das Thermometer, nachdem man von 20% auf 5% von 200 μV zurückgeschaltet hat, zunächst etwas wärmer zu sein scheint und sich anschließend abkühlt.

Für die Messwerte bei 50% von 200 μV verhält sich die Situation ähnlich wie bei 20% von 200 μV , nur dass die Abweichungen der Proben­temperatur vom Kryostaten hier etwas größer ausfallen, da mehr Heizleistung eingebracht wird. Auch hier spielen Kalibrationsfehler sicherlich eine Rolle.

Für die Messwerte bei 100% von 200 μV Aus­lesespannung ist ein deutliches Aufheizen des Proben­thermometers zu erkennen. Man sieht deutlich, wie die Temperatur nach Erhöhung der Spannung ansteigt, bis sich ein Gleichgewicht aus abfließender Wärme und eingebrachter Heizleistung einstellt. Nachdem die Spannung wieder auf den minimalen Wert umgestellt wurde, beschreibt der Temperaturverlauf eine exponentielle Abkühlung des Thermometers.

Als Resultat ist festzuhalten, dass Aus­lesespannungen größer oder gleich 100% von 200 μV nicht sinnvoll sind, da hier genug Wärme eingebracht wird, um die Temperatur im Proben­thermometer signifikant zu erhöhen. Bei 20% bzw 50% von 200 μV tritt zwar möglicherweise auch eine kleine Temperaturerhöhung durch die Wärmeeinträge auf, jedoch ist diese so klein, dass sie in Anbetracht der begrenzten Thermometergenauigkeit keine Rolle spielen sollte. Die Vorteile einer erhöhten Aus­lesespannung äußern sich für alle drei Werte klar durch ein stark verringertes Rauschen der Messwerte gegenüber 5% von 200 μV . Die zweite Temperaturrampe zur Untersuchung von Br-DGEBA wird daher bei 20% von 200 μV Aus­lesespannung an der Messbrücke durchgeführt.

4.2.3 Zweite Temperaturrampe

Um zu überprüfen, nach welcher Zeit eine vollständige Thermalisation bei tiefen Temperaturen eintritt, wird eine zweite Temperaturrampe ab 100 mK gemessen. Die Stufenhöhe beträgt 8 mK oberhalb- und 4 mK unterhalb von 50 mK. Die Messdauer auf jeder Stufe beträgt anfangs 4 Stunden und wird unterhalb von 50 mK auf 6 Stunden

erhöht. Diesmal wird das Proben-thermometer mit einer Spannung von 20% von $200\ \mu\text{V}$ ausgelesen. Für die Temperaturstufen bei 20 und 50 Stunden ist die Messzeit erhöht, da hier das Heliumbad des Kryostaten nachgefüllt wurde und eine Beeinflussung der Messung ausgeschlossen werden sollte. Da die Messung aber nicht sensibel auf das Befüllen des Kryostaten reagiert, wird danach nichts mehr an der Messzeit geändert. Die Messergebnisse sind in Abbildung 4.5 dargestellt, die tiefsten Temperaturstufen sind in der Abbildung vergrößert.

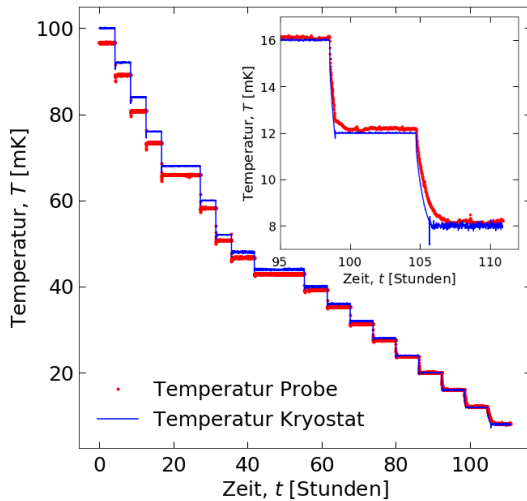


Abbildung 4.5: Gemessene Temperaturen des Kryostatenthermometers (*blau*) und des Proben-thermometers (*rot*). Der Unterschied der beiden Werte bei hohen Temperaturen ist auf einen Kalibrationsfehler zurückzuführen. Die untersten und somit interessantesten Temperaturstufen sind vergrößert dargestellt.

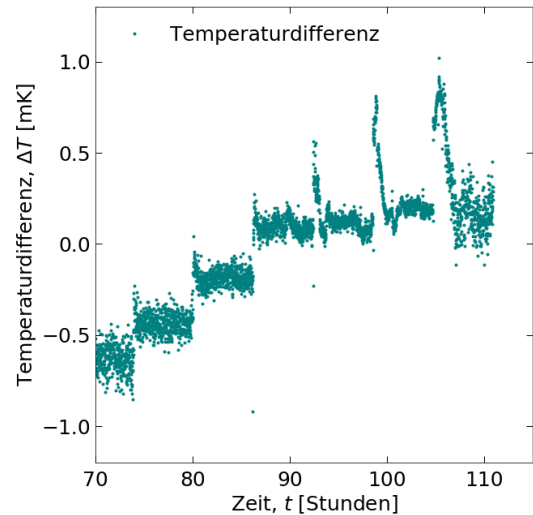


Abbildung 4.6: Temperaturdifferenz $\Delta T = T_{\text{Probe}} - T_{\text{Kryostat}}$ zwischen Proben- und Kryostatenthermometer.

Zunächst fällt auf, dass das Proben-thermometer während der Abkühlung am Anfang immer kälter zu sein scheint als die Mischkammer, dies ist thermodynamisch nicht möglich. Der Grund hierfür ist ein Kalibrationsfehler, der entsteht, da die Thermometerkalibration bei 5% von $200\ \mu\text{V}$ und nicht wie dieser Messung bei 20% von $200\ \mu\text{V}$ durchgeführt wurde. Allerdings hat dieser Fehler nur oberhalb von etwa 30 mK einen signifikanten Einfluss, da der Widerstand hier nur schwach von der Temperatur abhängt (vergleiche Abbildung 4.1). Eine kleine Verschiebung seines Wertes gegenüber der Kalibrationsmessung resultiert daher in einem großen Temperaturfehler.

Für die tieferen Temperaturen ist klar zu erkennen, dass das Proben-thermometer thermalisiert, da sich seine Temperatur im Rahmen der Messgenauigkeit an die der Mischkammer angleicht und gegen Ende der einzelnen Temperaturstufen jeweils keine Steigung des Temperaturverlaufs mehr vorliegt.

Man kann dies auch an der Temperaturdifferenz zwischen den beiden Thermometern erkennen, die in Abbildung 4.6 für die Temperaturen unterhalb von 30 mK dargestellt ist. Die Differenzen bei höheren Temperaturen sind nicht abgebildet, da diese durch besagte Kalibrationsfehler verfälscht sind.

Es ist zu sehen, dass sich die mittleren Temperaturdifferenzen der tiefsten Temperaturstufen nach den Ausschlägen, welche durch die gegenüber dem Kryostaten zeitverzögerte Abkühlung des Probenthermometers entstehen, mit einer Genauigkeit von etwa 0,1 mK gleichen. Bei diesem konstanten Wert handelt es sich vermutlich um einen systematischen Fehler der Temperaturbestimmung und nicht um einen tatsächlichen Temperaturunterschied zwischen Probe und Kryostat. Hieraus folgt die Thermalisation des Probenthermometers. Hätte es sich ab einer gewissen Temperatur nicht mehr weiter abgekühlt, so müsste der Abstand ab dieser Temperatur mit jeder tieferen Stufe zunehmen, da die Kryostatentemperatur um einen größeren Betrag fallen würde als die Temperatur des Probenthermometers.

Im Folgenden wird zur Überprüfung der hier gemessenen Resultate untersucht, ob das Probenthermometer tatsächlich über die Probe, oder nur über die Messkabel thermalisiert.

4.3 Diskussion der Messergebnisse

Die Analyse der zweiten Temperaturrampe (Abbildungen 4.5) zeigt, dass sich das Probenthermometer zusammen mit der Experimentierplattform des Kryostaten auf Temperaturen bis 8 mK abkühlt. Aus dieser Tatsache allein folgt allerdings noch nicht zwangsläufig, dass auch die Probe aus Br-DGEBA phononisch kalt geworden ist, da das Probenthermometer auch über die Messkabel Wärme verlieren kann. Es wäre denkbar, dass die Wärmewiderstände (vor allem Kapitza Widerstände) zwischen Probe, Probenthermometer und Kupferblöcken bei den tiefsten Temperaturen so groß werden, dass es keinen signifikanten Wärmefluss mehr durch die Probe gibt und die gesamte Wärme das Thermometer über die Kabel verlässt.

Da der Versuchsaufbau tatsächlich so gewählt ist, dass aus Abbildung 4.5 eine Thermalisation der Probe folgt, wird im Folgenden bestätigt.

Überprüfung der Probenthermalisation

Bei der Abkühlung des Probenthermometers muss dieses seine gespeicherte Wärme an die Experimentierplattform abgeben, wobei nur die Messkabel aus Manganin und die Probe für den Wärmetransport zur Verfügung stehen (vergleiche Abbildung 3.7). Um eine Thermalisation der Probe anhand der in Abbildung 4.5 dargestellten Messergebnisse zu überprüfen, reicht es aus zu zeigen, dass auch noch bei den tiefsten Temperaturen Wärme durch die Probe fließt, da dann aus der Thermodynamik folgt, dass diese kälter sein muss als das Probenthermometer.

Hierzu gibt es zwei mögliche Vorgehensweisen, die im folgenden erläutert werden:

Abschätzung der Thermalisationszeit

Die erste Möglichkeit zur Überprüfung der Probenthermalisation ist abzuschätzen, wie lange es dauern würde, bis die sich im Thermometer befindende Wärmemenge bei der Abkühlung von 12 mK auf 8 mK (also der untersten Stufe in Abbildung 4.5) nur über die Manganinkabel abgeflossen wäre und dieses Ergebnis mit der tatsächlichen, aus Abbildung 4.5 ermittelbaren, Zeit zu vergleichen.

Es ist hierbei ausreichend, sich auf die unterste Temperaturstufe zu beschränken, da die Probe, sofern sie 8 mK erreicht hat, während des Abkühlens auch alle Temperaturen

darüber durchlaufen haben muss.

Der Wärmeverlust des Proben thermometers mit Wärmekapazität C bei der Abkühlung auf die Temperatur des Kryostaten T_{Kryo} ist unter der Voraussetzung einer konstanten Wärmekapazität gegeben als:

$$\dot{Q} = -\partial_t(C(T_{\text{Probe}} - T_{\text{Kryo}})) \approx C\dot{T}_{\text{Probe}}. \quad (4.1)$$

Man geht hierbei davon aus, dass der Kryostat seine Temperatur instantan ändert. Der tatsächliche Wärmefluss wäre jedoch etwas geringer als in Gleichung 4.2 berechnet, da der Kryostat am Anfang der Temperaturstufe eine höhere Temperatur hat, wie man in Abbildung 4.5 erkennen kann. Diese Annahme darf daher gemacht werden, da sich die berechnete Thermalisationszeit für den Fall, dass alle Wärme über die Messleitungen abfließt so nur verringern kann.

Aus dem Fourierschen Gesetz für den Wärmefluss durch einen Festkörper der Länge l mit konstantem Querschnitt A und Wärmeleitfähigkeit κ :

$$\dot{Q} = \kappa A \frac{\Delta T}{l} \quad (4.2)$$

ergibt sich dann für die Annahme einer unvollständig thermalisierten Probe folgende Differentialgleichung:

$$C\dot{T}_{\text{Probe}} = -\kappa_{\text{Manganin}} A_{\text{Kabel}} \frac{T_{\text{Probe}} - T_{\text{Kryo}}}{l_{\text{Kabel}}}. \quad (4.3)$$

Hierbei beträgt die Kabellänge $l_{\text{Kabel}} = 50$ cm und der Querschnitt des sich aus vier Drähten zusammensetzenden Kabels $A_{\text{Kabel}} = 4 \cdot 8 \cdot 10^{-3}$ mm². Die Wärmekapazität von Manganin beträgt nach Messungen von [VG17] bei 10 mK $\kappa_{\text{Manganin}} = 4 \cdot 10^{-4}$ W/Km. In dieser Gleichung werden sowohl die Kapitza-Widerstände der Steckverbindungen, als auch die Wärmewiderstände im Thermometer vernachlässigt, da ein Ohmscher Kontakt zwischen Kabel und Thermometer besteht.

Die Lösung lautet für $T_{\text{Probe}}(t=0) = T_{0, \text{Probe}}$:

$$T_{\text{Probe}}(t) = (T_{0, \text{Probe}} - T_{\text{Kryo}}) \exp\left(-\frac{A_{\text{Kabel}} \kappa_{\text{Manganin}} t}{l_{\text{Kabel}} C}\right) + T_{\text{Kryo}}. \quad (4.4)$$

Da der genaue Wert der Wärmekapazität C des Thermometers nicht bekannt ist, muss dieser abgeschätzt werden. Hierzu wird nur der Beitrag der zylinderförmigen Silberhülle mit einer Höhe von $h=6$ mm und einem Radius von $r=5$ mm berücksichtigt, in der sich der Thermometerwiderstand befindet. Aus der molaren Masse $M_{\text{Ag}} = 107,87$ g/mol, der Dichte $\rho_{\text{Ag}} = 10,49$ g/cm³ (beide Werte entnommen aus [GEH88]) und der molaren Wärmekapazität von Silber, welche mit $\gamma = 650$ $\mu\text{J}/(\text{mol K}^2)$ und $\beta = 283$ $\mu\text{J}/(\text{mol K}^4)$ nach [Rei12] als:

$$c_{\text{mol, Ag}}(T) = \gamma T + \beta T^3 \quad (4.5)$$

gegeben ist, lässt sich C unter der Annahme einer Wanddicke von $d=1$ mm näherungsweise berechnen als:

$$C(T) \approx c_{\text{mol, Ag}}(T) \frac{\rho_{\text{Ag}}}{M_{\text{Ag}}} (2\pi r^2 d + \pi(h - 2d)(r^2 - (r - d)^2)). \quad (4.6)$$

Setzt man für die Temperatur den Wert von 10 mK ein, der sich bei der Abkühlung von 12 mK auf 8 mK als Mittelwert ergibt, folgt:

$$C(T = 10 \text{ mK}) \approx 1,7 \times 10^{-7} \text{ J/K.} \quad (4.7)$$

Aus Gleichung 4.4 lässt sich damit der erwartete Thermalisationsverlauf des Proben-thermometers bei der Abkühlung von 12 mK auf 8 mK unter der Annahme bestimmen, dass keine Wärme durch die Probe fließt.

Das Resultat ist zusammen mit dem gemessenen Verlauf in Abbildung 4.7 dargestellt. Die Zeitkonstante für eine Abkühlung ohne Beteiligung der Probe würde 116 Minuten betragen und wäre somit größer als die der tatsächlichen Messung, welche durch einen exponentiellen Fit mit 37 Minuten aus den Messdaten bestimmt wurde.

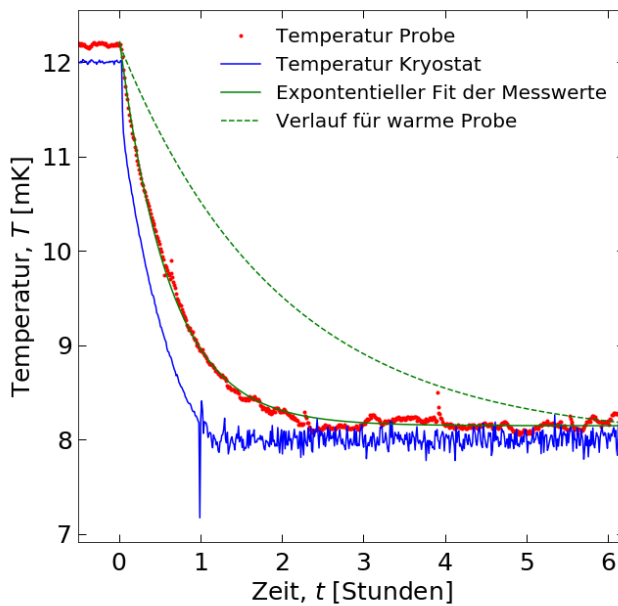


Abbildung 4.7: Exponentieller Fit der Proben-temperatur für die unterste Temperaturstufe aus Abbildung 4.5 mit Zeitkonstante $\tau_1 = 37$ min, zusammen mit dem für den Fall einer unvollständigen Thermalisation der Probe ermittelten Verlauf mit Zeitkonstante $\tau_2 = 116$ min.

Die Wärmekapazität des Proben-thermometers wird in dieser Abschätzung vermutlich unterschätzt. Denn das aus Silber gefertigte Thermometergehäuse ist höchstwahrscheinlich nicht hohl, wodurch zusätzliche Beiträge durch den Füllstoff hinzukommen. Außerdem ist die Wärmekapazität des Silbers selber durch Verunreinigungen eher größer, als in Gleichung 4.5 angenommen wird. Zusätzlich werden die Wärmewiderstände im Thermometer vernachlässigt (insbesondere Kapitza-Widerstände), welche zumindest zwischen der silbernen Thermometerhülle und den Kabeln bei Temperaturen unterhalb von 100 mK sicherlich signifikant sind, da diese nicht Ohmisch miteinander verbunden sind. Zusammen mit dem ebenfalls nicht berücksichtigten Wärmeeintrag durch das Auslesen des Thermometers, würde es nach Gleichung 4.4 daher in Wahrheit noch wesentlich länger dauern, das Thermometer nur über seine Messleitungen zu thermalisieren.

Ein Kritikpunkt an diese Methode zur Überprüfung der Thermalisation ist allerdings, dass der genaue Aufbau des Thermometers nicht bekannt ist und somit dessen Wärmekapazität nur aus Erfahrungen mit anderen Thermometern abgeschätzt werden konnte. Sollte die tatsächliche Wärmekapazität kleiner sein, so könnte die aus Gleichungen 4.4 und 4.6 berechnete Thermalisationszeit durchaus zu den Messwerten passen.

Aus diesem Grund wird die Thermalisation im Folgenden noch auf eine andere Art und Weise bestätigt, die ein weniger knappes Ergebnis liefert.

Heizen des Thermometerwiderstands

Die zweite Möglichkeit zur Überprüfung der Probenthalisierung besteht darin, in das abgekühlte Probenthermometer eine Heizleistung einzubringen, die zu groß ist, um nur über die Messkabel abfließen zu können. Hierzu wird die Auslesespannung U hoch genug eingestellt, um eine konstante Temperaturdifferenz ΔT von einigen mK zwischen Proben- und Kryostatenthermometer durch Überheizen des Thermometerwiderstands R_t zu erzeugen. Der aus dieser Temperaturdifferenz resultierende Wärmefluss \dot{Q} zwischen Thermometer und Experimentierplattform muss dann genauso groß sein wie die durch den Spannungsabfall im Widerstand anfallende Heizleistung P_{Heiz} :

$$\dot{Q} = P_{\text{Heiz}} = \frac{U^2}{R_t} \quad (4.8)$$

Der Wärmefluss \dot{Q}_{Kabel} durch die aus vier Drähten bestehenden Messleitungen kann gemäß Gleichung 4.2 als:

$$\dot{Q}_{\text{Kabel}} = \frac{\kappa_{\text{Manganin}} A_{\text{Kabel}} \Delta T}{l_{\text{Kabel}}} \quad (4.9)$$

abgeschätzt werden. Hierbei werden erneut alle zusätzlichen Wärmewiderstände im Thermometer und an Grenzschichten vernachlässigt. Der tatsächlich durch die Kabel fließende Wärmestrom ist also immer kleiner als der in Gleichung 4.9 berechnete Wert. Bleibt bei einer eingestellten Auslesespannung die Temperaturdifferenz konstant, dann muss die gesamte eingebrachte Heizleistung das Thermometer verlassen. Für den Fall, dass sie zu groß ist, um nur durch die Kabel abfließen zu können ($P_{\text{Heiz}} > \dot{Q}_{\text{Kabel}}$) muss sie das Thermometer daher auf einem anderen Weg verlassen. Nach Abbildung 3.7 kann dies nur über die Probe geschehen, womit diese nicht wärmer sein kann als das Thermometer.

Konkret wird eine Messung bei 10 mK Kryostatentemperatur aufgenommen, wobei durch Erhöhen der Auslesespannung von 20% von 200 μV auf 50% von 600 μV genug Leistung eingebracht wird, um ein Temperaturgefälle von 2 mK zwischen den beiden Thermometern zu erzeugen.

Der gesamte Wärmefluss aus dem Thermometer berechnet sich nach Gleichung 4.8 aus $U=300\mu\text{V}$ und dem mittleren Messwert für den Thermometerwiderstand $R_t=39927\Omega$ zu:

$$\dot{Q} = 2,25 \times 10^{-12} \text{ W}. \quad (4.10)$$

Für den Wärmefluss, der bei 10 mK Kryostatentemperatur maximal durch die Kabel fließen kann, erhält man mit den Werten für die Probengeometrie und Wärmeleitfähigkeit von Manganin aus 4.3 mit $\Delta T=2\text{ mK}$ aus Gleichung 4.9 den Wert:

$$\dot{Q}_{\text{Kabel}} = 5 \times 10^{-14} \text{ W}. \quad (4.11)$$

Da die eingebrachte Heizleistung im Thermometer um zwei Größenordnungen größer ist als der maximal abgeschätzte Wärmestrom durch die Manganinkabel, ist trotz der begrenzten Genauigkeit der verwendeten Thermometer klar nachgewiesen, dass Wärme durch die Probe abfließen muss und sich diese daher auf ungefähr 10 mK abkühlt.

4.4 Bedeutung für die dielektrische Funktion von Br-DGEBA

Die Messung der dielektrischen Funktion von Br-DGEBA in [Wer18] ergab unterhalb von etwa 20 mK Abweichungen von der theoretischen Vorhersage des Standardtunnelmodells wie in Abbildung 4.8 dargestellt.

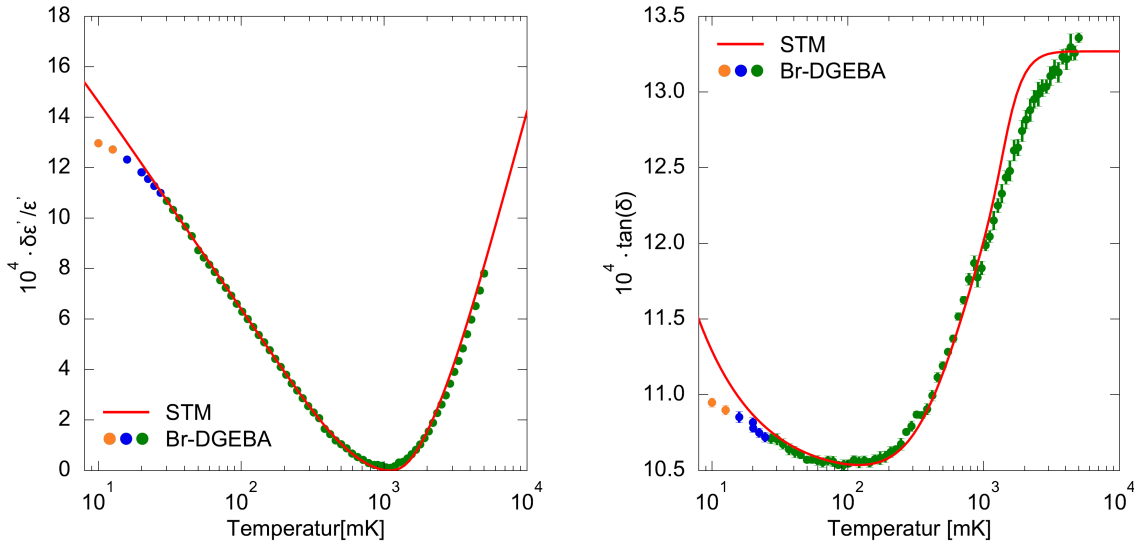


Abbildung 4.8: Aus [Wer18] (modifizierte) entnommene Grafik mit Messwerten und theoretischer Vorhersage des Standardtunnelmodells für Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion von Br-DGEBA. Die Messwerte sind farblich in drei Bereiche unterteilt. Die blauen Punkte weichen möglicherweise aufgrund von Quadrupolmomenten von der Vorhersage des Standardtunnelmodells ab. Für die orangenen Punkte sind die Temperaturfehler zu groß, um klare Aussagen treffen zu können.

Als Ursache wurde unter anderem die unvollständige Abkühlung der Probe trotz sehr langer Thermalisierungszeiten von über 20 h in Erwägung gezogen.

Grund für diesen Verdacht ist eine durch die Quadrupolmomente von Brom hervorgerufene Schottky-Anomalie der Wärmekapazität mit einem Maximum bei 8,3 mK [Wer18]. Eine Abschätzung in [Wer18] ergibt unter dieser Annahme sehr lange Thermalisierungszeiten der Probe von etwa 107 h.

Da die phononische Abkühlung des gleichen Materials auf 10 mK in einem sehr ähnlichen Versuchsaufbau in viel kürzerer Zeit nun im Rahmen dieser Arbeit nachgewiesen wurde, wird die These, dass sich die in [Wer18] untersuchte Probe tatsächlich bereits bei 20 mK thermisch vom Kryostaten abgekoppelt hat, weniger wahrscheinlich.

Es sollte daher zumindest für die von der Vorhersage abweichenden Messwerte oberhalb von 15 mK (blau in Abbildung 4.8) nicht ausgeschlossen werden, dass die Probe die Temperatur des Kryostaten zum Zeitpunkt der Messung angenommen hatte. Dies würde eine echte Abweichung von der Vorhersage des Standardtunnelmodells bedeuten, möglicherweise entstanden durch die Quadrupolmomente der enthaltenen Brom-Atome.

Eine unvollständige Thermalisation der Probe bei den beiden Messwerten unterhalb von 15 mK (orange in Abbildung 4.8) sollte allerdings aufgrund der Tatsache nicht

ausgeschlossen werden, dass in [Wer18] ein anderer Kryostat verwendet wurde. Hierdurch gibt es möglicherweise eine systematische Temperaturabweichung von einigen mK zwischen den beiden Experimenten, bedingt durch die Fehler der verwendeten Thermometer.

5. Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde das Thermalisationsverhalten des bromierten Glases Br-DGEBA bei der Abkühlung in einem $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verdünnungskryostaten auf Temperaturen von bis zu 8 mK untersucht. Ob das Glas thermalisiert ist von Interesse, da vorangegangene Messungen der dielektrischen Funktion für dieses Material vom Standardtunnelmodell abweichende Resultate ergeben hatten [Wer18]. Als mögliche Ursache wurde eine unvollständige Thermalisation des Probenmaterials bei Temperaturen unterhalb von 20 mK trotz sehr langer Thermalisationszeiten von mehreren Stunden in Erwägung gezogen.

Um dies zu überprüfen wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Versuchsaufbau entwickelt, der einer identischen Probe sehr ähnliche thermische Bedingungen bietet, wie in dem zur Messung der dielektrischen Funktion eingesetzten MHz-Resonator. Dazu wurde ein Thermometer nur über ein langes Kabel aus Manganin und zwei Probenschichten des amorphen Materials thermisch mit der Experimentierplattform des Kryostaten verbunden. Dieses Probenthermometer wurde anhand eines zweiten, an der Mischkammer des Kryostaten angebrachten Thermometers kalibriert.

Zusätzlich wurden neue Messleitungen vom 4K-Flansch bis zur Experimentierplattform verlegt und mit vier thermischen Ankopplungen versehen, um einen parasitären Wärmefluss von der Ausleseelektronik bei Raumtemperatur zum Experiment zu verhindern.

Die stufenweise Abkühlung des Kryostaten von 100 mK bis 8 mK ergab durch Vergleich der beiden Thermometer und Betrachtung der Temperaturdifferenzen eine Thermalisation des Probenthermometers. Hieraus folgt die phononische Abkühlung der Probe, da gezeigt werden konnte, dass auch noch bei den tiefsten Temperaturen Wärme von dem Thermometer über die Probe auf die Experimentierplattform des Kryostaten floss.

Die Zeitkonstante der Thermalisation betrug dabei auch für die unterste Stufe von 12 mK auf 8 mK, der zu diesem Zweck gemessenen Temperaturrampe, weniger als eine Stunde.

Dieses Ergebnis macht eine thermische Abkopplung bei 20 mK, des vorangegangenen Experiments zur Messung der dielektrischen Funktion von Br-DGEBA, weniger wahrscheinlich. Es sollte daher zumindest für Temperaturen zwischen 20 mK und 15 mK nicht ausgeschlossen werden, dass die dielektrische Funktion von Br-DGEBA - möglicherweise bedingt durch die Quardupolmomente der im Material enthaltenen Bromatome - tatsächlich von den Vorhersagen des Standardtunnelmodells abweicht.

Ob der Temperaturverlauf der dielektrischen Funktion für das untersuchte Glas reproduzierbar ist und sich möglicherweise durch bestehende Erweiterungen des Standardtunnelmodells erklären lässt, muss in weiteren Messungen geklärt werden.

Ein Problem, das im Laufe des Versuchs auftrat, waren große Kalibrationsfehler des Probenthermometers bei Temperaturen oberhalb von etwa 30 mK, da für die Messun-

gen zum Teil andere Auslesespannungen verwendet wurden als für die Thermometerkalibration. Diese Einstellungen wurden bewusst gewählt, da dadurch das Rauschen der Messwerte erheblich gesenkt werden konnte. Für Temperaturen unterhalb von 30 mK konnte gezeigt werden, dass diese Abweichungen nicht relevant sind. In zukünftigen Messungen ließen sich diese Kalibrationsfehler vermeiden, indem man für alle relevanten Einstellungen der verwendeten Messbrücke eigene Kalibrationskurven aufnimmt.

Der hier verwendete Versuchsaufbau ist sehr platzsparend konzipiert. Es wäre daher denkbar ihn bei zukünftigen Messungen der dielektrischen Funktion zusätzlich zu dem eigentlichen Aufbau mit einer gleichartigen Probe im Kryostaten zu verbauen. Dies ergäbe direkte Hinweise auf etwaige Thermalisationsprobleme der Probe.

Den Unzulänglichkeiten des benutzten Rutheniumoxid-Thermometers könnte man durch künftige Nutzung eines induktiven und damit berührungsfrei ausgelesenen Rauschthermometers begegnen [RRFE13]. Ein solches Thermometer ist hinsichtlich parasitärer Wärmeflüsse praktisch ideal und könnte darüber hinaus in einem Experiment zur Messung der dielektrischen Funktion, beispielsweise einem LC-Resonator, integriert werden. Die grundsätzliche Problematik der Bestimmung der wahren Proben temperatur bliebe davon allerdings unberührt.

Literaturverzeichnis

- [AHV72] ANDERSON, P W. ; HALPERIN, BI ; VARMA, C M.: Anomalous low-temperature thermal properties of glasses and spin glasses. In: *Philosophical Magazine* 25 (1972), Nr. 1, S. 1–9
- [BPFS06] BURIN, AL ; POLISHCHUK, I Y. ; FULDE, P ; SEREDA, Yu: Low-temperature breakdown of coherent tunneling in amorphous solids induced by the nuclear quadrupole interaction. In: *Physical Review B* 73 (2006), Nr. 1, S. 014205
- [Bur95] BURIN, Alexander L.: Dipole gap effects in low energy excitation spectrum of amorphous solids. Theory for dielectric relaxation. In: *Journal of low temperature physics* 100 (1995), Nr. 3-4, S. 309–337
- [Deb13] DEBYE, P: The theory of anomalous dispersion in the region of long-wave electromagnetic radiation. In: *Verh dtsh phys Ges* 15 (1913), S. 777–793
- [EH97] ENSS, C ; HUNKLINGER, S: Incoherent tunneling in glasses at very low temperatures. In: *Physical review letters* 79 (1997), Nr. 15, S. 2831
- [EH00] ENSS, Christian ; HUNKLINGER, Siegfried: *Tieftemperaturphysik*. Springer-Verlag, 2000
- [GEH88] GREENWOOD, Norman N. ; EARNSHAW, Alan ; HÜCKMANN, Karlheinz: *Chemie der Elemente*. Bd. 1. VcH Weinheim, 1988
- [Hom15] HOMANN, G: *Dielektrische Permittivität des Glases N-BK7 zwischen 8 mK und 300 K im MHz-Bereich*. 2015
- [Hun14] HUNKLINGER, Siegfried: *Festkörperphysik*. De Gruyter, 2014
- [Hun18] HUNKLINGER, Siegfried: *Festkörperphysik*. De Gruyter, 2018
- [Kap41] KAPITZA, PL: The study of heat transfer in helium II. In: *J. Phys.(Moscow)* 4 (1941), S. 181
- [LGM⁺15] LISENFELD, Jürgen ; GRABOVSKIJ, Grigorij J. ; MÜLLER, Clemens ; COLE, Jared H. ; WEISS, Georg ; USTINOV, Alexey V.: Observation of directly interacting coherent two-level systems in an amorphous material. In: *Nature communications* 6 (2015), S. 6182
- [Luc11] LUCK, Annina: *Untersuchung der dielektrischen Eigenschaften zweier Gläser bei sehr tiefen Temperaturen*. Diplomarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2011

- [Lud56] LUDWIG, GW: Some bromine, iodine, and indium nuclear quadrupole interaction frequencies. In: *The Journal of Chemical Physics* 25 (1956), Nr. 1, S. 159–171
- [PA81] PHILLIPS, William A. ; ANDERSON, AC: *Amorphous solids: low-temperature properties*. Bd. 24. Springer, 1981
- [Phi72] PHILLIPS, WA: Tunneling states in amorphous solids. In: *Journal of Low Temperature Physics* 7 (1972), Nr. 3-4, S. 351–360
- [Pob07] POBELL, Frank: *Matter and methods at low temperatures*. Bd. 2. Springer, 2007
- [Rei12] REIFENBERGER, Andreas: *Entwicklung, Aufbau und Kalibration einer Messapparatur zur Kalorimetrie bei ultratiefen Temperaturen*. Diplomarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2012
- [RRFE13] ROTHFUSS, D ; REISER, A ; FLEISCHMANN, A ; ENSS, C: Noise thermometry at ultra low temperatures. In: *Applied Physics Letters* 103 (2013), Nr. 5, S. 052605
- [Sch17] SCHRODIN, Marcel: *Low temperature dielectric properties of amorphous poly(vinylacetate) and poly(vinyl chloride)*. Masterarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2017
- [SEH98] STREHLOW, P ; ENSS, C ; HUNKLINGER, S: Evidence for a phase transition in glasses at very low temperature: a macroscopic quantum state of tunneling systems? In: *Physical review letters* 80 (1998), Nr. 24, S. 5361
- [SP89] SWARTZ, Eric T. ; POHL, Robert O.: Thermal boundary resistance. In: *Reviews of modern physics* 61 (1989), Nr. 3, S. 605
- [Ste73] STEPHENS, RB: Low-temperature specific heat and thermal conductivity of noncrystalline dielectric solids. In: *Physical Review B* 8 (1973), Nr. 6, S. 2896
- [Str18] STROHMEIER, Robin: *Thermalisierungsverhalten von amorphem Polyvinylacetat und Polyvinylchlorid bei tiefen Temperaturen*. Bachelorarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2018
- [VG17] VENTURA, Guglielmo ; GIOMI, Silvia: Thermal Conductivity of Manganin Between 10 mK and 54 mK. In: *International Journal of Thermophysics* 38 (2017), Nr. 9, S. 140
- [Wer18] WERNER, Alexander: *Dielektrische Permittivität des Glases Br-DGEBA zwischen 10mK und 5K im MHz-Bereich*. Bachelorarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2018
- [WFE02] WÜRGER, Alois ; FLEISCHMANN, Andreas ; ENSS, Christian: Dephasing of atomic tunneling by nuclear quadrupoles. In: *Physical review letters* 89 (2002), Nr. 23, S. 237601
- [ZP71] ZELLER, RC ; POHL, RO: Thermal conductivity and specific heat of non-crystalline solids. In: *Physical Review B* 4 (1971), Nr. 6, S. 2029

Danksagung

Ich möchte mich herzlich bei allen bedanken, die diese Arbeit möglich gemacht haben:

Prof. Dr. Christian Enss für die freundliche Aufnahme in seine Arbeitsgruppe und die Möglichkeit auf einem interessanten Gebiet forschen zu können,

Andreas Schaller für die Hilfe und Betreuung bei der Durchführung des gesamten Versuchs, für das vermittelte Wissen zu den technischen Aspekten der Tieftemperaturphysik, für die Beantwortung vieler Fragen, sowie für das mehrfache ausführliche Korrekturlesen dieser Arbeit und viele sehr hilfreiche Verbesserungshinweise,

Dr. Andreas Reiser für zahlreiche Erklärungen zum Versuchsaufbau und der Erläuterung diverser physikalischer Phänomene, sowie für das ausführliche Korrekturlesen dieser Arbeit,

Aljoscha Auer für seine Hilfsbereitschaft während der Durchführung der Experimente und dem Schreiben der Arbeit, für viele interessante Gespräche und für das Teilen des Laboralltags,

Rudolf Eitel für die Sicherheitseinführung zu Beginn der Arbeit und die zuverlässige Versorgung mit flüssigem Helium,

Meinen Eltern für die generelle Unterstützung während meines Studiums, sowie für die hilfreichen Anmerkungen zu dieser Arbeit,

sowie allen weiteren Mitgliedern der Arbeitsgruppen F3 und F4 für eine angenehme und lehrreiche Zeit.

Erklärung

Ich versichere, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Heidelberg, den 07.06.2019
(Ansgar Lowack)