



Daniel Simon Rothfuß

---

Wärmeleitfähigkeit von metallischen Gläsern bei  
sehr tiefen Temperaturen

Diplomarbeit

Oktober 2008 HD-KIP 08-34



Fakultät für Physik und Astronomie  
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

DIPLOMARBEIT  
im Studiengang Physik

vorgelegt von

**Daniel Simon Rothfuß**

aus Weinsberg / Baden-Württemberg

2008





# Wärmeleitung von metallischen Gläsern bei sehr tiefen Temperaturen

Die Diplomarbeit wurde ausgeführt von Daniel Simon Rothfuß am  
Kirchhoff-Institut für Physik  
unter der Betreuung von  
**Herrn Prof. Dr. C. Enss**



In der vorliegenden Arbeit wurde die Wärmeleitfähigkeit eines supraleitenden metallischen Glases bei sehr tiefen Temperaturen untersucht. Hierzu wurde eine berührungsfreie Messmethode verwendet, wodurch parasitäre Wärmeeinträge minimiert wurden. Die Methode basiert auf einer optischen Heiztechnik und paramagnetischen Temperatursensoren, die über ein SQUID-Magnetometer ausgelesen werden. Die Messung wurde an der amorphen Mutlikomponentenlegierung  $\text{Zr}_{52,2}\text{Ti}_5\text{Cu}_{17,9}\text{Ni}_{14,6}\text{Al}_{10}$  durchgeführt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die kritische Temperatur der Probe auf  $T_C = 1030$  mK bestimmt. Der Temperaturverlauf der Wärmeleitfähigkeit wurde im supraleitenden Zustand im Bereich von etwa 100 mK bis 6 mK vermessen. Die vorgestellten Messergebnisse weisen für die Wärmeleitfähigkeit eine nahezu quadratische Temperaturabhängigkeit auf. Es zeigt sich somit, dass sich die Wärmeleitfähigkeit in supraleitenden metallischen Gläsern weit unterhalb von  $T_C$  ebenso wie in dielektrischen Gläsern durch die resonante Streuung von Phononen an atomaren Tunnelsystemen beschreiben lässt.

## Low-Temperature investigation of thermal conductivity of a superconductive bulk metallic glass

This thesis describes the measurement of thermal conductivity of a superconductive bulk metallic glass at very low temperatures. A contactless measuring technique was used to minimize parasitic heating. The method is based upon optical heating and paramagnetic temperature sensors that are read out by a SQUID magnetometer. Measurements were performed on amorphous  $\text{Zr}_{52,2}\text{Ti}_5\text{Cu}_{17,9}\text{Ni}_{14,6}\text{Al}_{10}$ . Within this work the critical temperature of the specimen was specified to  $T_C = 1030$  mK. The temperature dependence of thermal conductivity was measured in the superconductive state down to 6 mK. Results are presented which show that the thermal conductivity of the sample scales nearly quadratically in temperature. This suggests that well below  $T_C$  the thermal conductivity of superconductive metallic glasses can be described by resonant scattering of phonons by tunneling systems just as in dielectric glasses.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Physikalische Grundlagen</b>	<b>3</b>
2.1	Thermische Anomalie der Gläser bei tiefen Temperaturen . . . . .	3
2.1.1	Wärmekapazität . . . . .	3
2.1.2	Wärmeleitfähigkeit . . . . .	4
2.2	Das Standardtunnelmodell . . . . .	6
2.2.1	Doppelmuldenpotential . . . . .	6
2.2.2	Das kanonische Ensemble identischer Tunnelsysteme . . . . .	9
2.2.3	Tunnelsysteme in amorphen Festkörpern . . . . .	10
2.2.4	Wechselwirkung der Tunnelsysteme mit Phononen . . . . .	11
2.2.5	Wechselwirkung der Tunnelsysteme mit Elektronen . . . . .	13
2.3	Vorhersagen des Standardtunnelmodells . . . . .	16
2.3.1	Wärmekapazität von amorphen Dielektrika . . . . .	16
2.3.2	Wärmeleitfähigkeit von amorphen Dielektrika . . . . .	17
<b>3</b>	<b>Metallische Gläser</b>	<b>21</b>
3.1	Überblick . . . . .	21
3.2	Amorpher Festkörper und unterkühlte Flüssigkeit . . . . .	22
3.3	Wärmeleitfähigkeit von metallischen Gläsern . . . . .	23
3.3.1	Wechselwirkung der Phononen mit Elektronen . . . . .	23
3.3.2	Normalleitende metallische Gläser . . . . .	24

3.3.3	Supraleitende metallische Gläser . . . . .	25
<b>4</b>	<b>Experimentelle Methoden</b>	<b>27</b>
4.1	Erzeugung tiefer Temperaturen und Thermometrie . . . . .	27
4.1.1	Der Verdünnungskryostat . . . . .	27
4.1.2	Thermometrie . . . . .	28
4.2	Wärmeleitfähigkeitsmessung . . . . .	30
4.2.1	Allgemeines Messprinzip . . . . .	30
4.2.2	Berührungsfreie Messmethode . . . . .	32
4.2.3	Versuchsaufbau . . . . .	33
4.3	Thermometrie mit paramagnetischen Sensoren . . . . .	35
4.3.1	Allgemeine Eigenschaften paramagnetischer Materialien . . . . .	35
4.3.2	Eigenschaften des verwendeten Sensormaterials <u>Au:Er</u> . . . . .	36
4.3.3	dc-SQUID-Magnetometer . . . . .	39
4.3.4	Detektionsspulen . . . . .	44
4.4	Durchführung des Experiments . . . . .	45
4.4.1	Herstellung und Präparation der Probe . . . . .	45
4.4.2	Messelektronik . . . . .	46
4.4.3	Messprozedur . . . . .	48
<b>5</b>	<b>Experimentelle Ergebnisse</b>	<b>51</b>
5.1	Charakterisierung der Probe . . . . .	51
5.1.1	Röntgenanalyse . . . . .	51
5.1.2	Messung der Magnetisierung zwischen 2 K und 300 K . . . . .	52
5.1.3	Kritische Temperatur der Probe . . . . .	53
5.2	Messung der Wärmeleitfähigkeit . . . . .	57

---

5.2.1	Umrechnung der SQUID-Signale in magnetischen Fluss . . . . .	57
5.2.2	Kalibrierung der Temperatur-Sensoren . . . . .	58
5.2.3	Berechnung der Wärmeleitfähigkeit . . . . .	61
5.2.4	Grenzflächenwiderstand . . . . .	62
5.2.5	Heizleistung . . . . .	63
5.2.6	Parasitäre Wärmeeinträge . . . . .	64
5.2.7	Leermessung des Versuchsaufbaus . . . . .	65
5.3	Diskussion und Interpretation . . . . .	66
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>69</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>71</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>77</b>





# 1. Einleitung

Im ersten Moment erscheint der Begriff *metallisches Glas* unüblich und eher widersprüchlich. Denn im alltäglichen Gebrauch assoziiert man mit dem Begriff *Glas* in erster Linie transparente Fenster- oder Trinkgläser. Niemand würde Gläser mit metallischen Eigenschaften wie beispielsweise deren typischer Glanz, Duktilität oder gar deren elektrischer Leitfähigkeit verknüpfen. Was also verbindet Metalle und Gläser? Um diese Frage zu beantworten, muss man sich zuerst von dem anfangs gezeichneten Bild des Glases trennen und durch die Beschreibung als amorpher Festkörper ersetzen, welcher durch das schnelle Abkühlen einer Schmelze gewonnen wird. Mithilfe dieser Definition der *unterkühlten Flüssigkeit*, die durch das plötzliche Erstarren an der Kristallisation gehindert wird, kann metallisches Glas als eine neuartige amorphe Stoffklasse beschrieben werden. Allerdings war gerade das schnelle Abkühlen die größte technische Herausforderung zu Beginn der Entwicklung amorpher Metalle. Denn im Vergleich zu dielektrischen Gläsern benötigen die metallischen Gläser eine vielfach größere Kühlrate von bis zu  $10^6$  K/s, um die Nukleation der Schmelze zu verhindern. Daher ist die stetige Weiterentwicklung der Guss- und Kühltechniken die notwendige Grundlage, auf der die intensive und systematische Forschung auf dem Gebiet der metallischen Gläser voranschreiten kann. Innerhalb von fast 40 Jahren entwickelten sich die metallischen Gläser aus den ersten „nicht-kristallinen Strukturen einer erstarrten Au-Si-Legierung“ [Kle60] mit nur wenigen Mikrometern Größe zu modernen, kommerziell erhältlichen Multikomponentenlegierungen mit bis zu 10 cm Dicke.

Ein Grund für das große Interesse an metallischen Gläsern sind deren erstaunliche Eigenschaften, wie zum Beispiel eine hohe mechanische und chemische Widerstandsfähigkeit und eine nahezu temperaturunabhängige elektrische Leitfähigkeit. Sie stellen somit ein großes Arbeitsfeld für die Festkörperphysik dar.

Seit der erstmaligen Herstellung sind die metallischen Gläser immer wieder in den Fokus der Tieftemperaturphysik gerückt. Ein zentrales Thema der Diskussion sind die Ähnlichkeiten zwischen den niederenergetischen Anregungen in dielektrischen und metallischen Gläsern. Dieser Brückenschlag konnte mithilfe des Standardtunnelmodells vollzogen werden, welches jedoch nicht alle Phänomene, die in metallischen Gläsern beobachtet werden, erklären kann. Durch die freien Elektronen treten in metallischen Gläsern neue Effekte auf. Somit stellen amorphe Metalle das geeignete Objekt dar, um auch die Wechselwirkung zwischen Elektronen und Tunnelsystemen zu untersuchen. Zusätzlich können supraleitende metallische Gläser für Experimente herangezogen werden, die die Wechselwirkung zwischen Phononen und Tunnelsystemen betrachten.

Durch die Weiterentwicklung in der Tieftemperaturtechnik ist man heute in der Lage, bis zu wenigen Mikrokkelvin vorzustößen. Dabei scheint gerade der Übergang vom Millikelvin in den Mikrokkelvin-Bereich eine wichtige Schwelle darzustellen, unterhalb derer neue physikalische Effekte sichtbar werden. So wurden zum Beispiel in dielektrischen Experimenten

um 5 mK Hinweise auf einen Phasenübergang in dem Multikomponentenglas a-BaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> [Str98] gefunden. Dies ist aber auch der Temperaturbereich, in dem die Thermalisierungszeiten von dielektrischen Gläsern schon einige Tage betragen und somit an die Grenze der experimentellen Realisierbarkeit stoßen. Ersetzt man die dielektrischen durch metallische Gläser, kann dieses Problem gelöst werden. Denn durch die Leitungselektronen haben amorphe Metalle um bis zu vier Größenordnungen kleinere Relaxationszeiten. Zusätzlich ermöglichen die Elektronen eine vielfach bessere thermische Ankopplung an das Wärmebad als dies alleine über die Phononen in dielektrischen Gläsern möglich ist.

Viele Eigenschaften von Gläsern bei tiefen Temperaturen konnten sehr erfolgreich im Rahmen des Standardtunnelmodells beschrieben werden. Dennoch können einige experimentelle Ergebnisse und die daraus resultierenden Fragen bis heute nicht befriedigend geklärt werden. Zu diesen gehört die Frage nach einer möglichen Wechselwirkung zwischen den Tunnelsystemen untereinander, die im Standardtunnelmodell nicht berücksichtigt wird. Hätte ein solcher Elementarprozess Einfluss auf die Wärmeleitung? Und wenn ja, ab welcher Temperatur würde er sichtbar werden? Bisherige Arbeiten auf diesem Gebiet, die versucht haben diese Frage zu klären, konnten keine abschließende Antwort liefern [Net07]. Denn scheinbar ist im Temperaturbereich bis zu einigen Millikelvin der mögliche Beitrag durch die Tunnelsysteme zum Wärmefluss noch zu klein und wird durch den phononischen Beitrag überdeckt. Daher wird auch dieser Effekt erst im Mikrokkelvin-Bereich beobachtbar.

Im Rahmen dieser Arbeit sollen darum zwei Fragen geklärt werden: Lässt sich die Wärmeleitfähigkeit in supraleitenden metallischen Gläsern, die auf komplexen Multikomponentenlegierungen basieren, bis hinab zu wenigen Millikelvin durch das Standardtunnelmodell beschreiben? Und kann hierfür die für dielektrische Gläser entwickelte berührungsfreie Messmethode [Hao04b] verwendet werden, bei der sowohl der Heizer als auch die Auslese der Thermometer keinen direkten Kontakt zu Probe haben?

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in sechs verschiedene Abschnitte und beginnt im nächsten Kapitel mit der Einführung in die thermische Anomalie der Gläser sowie mit der Beschreibung des Standardtunnelmodells. Im dritten Kapitel folgt eine genauere Betrachtung der metallischen Gläser und deren Wärmeleitfähigkeit. Kapitel vier stellt den hier verwendeten experimentellen Versuchsaufbau für die Messung der Wärmeleitfähigkeit vor. Anschließend folgt zu Beginn von Kapitel fünf eine Charakterisierung der verwendeten Probe. Darauf aufbauend werden die gewonnenen Ergebnisse vorgestellt und diskutiert. Das letzte Kapitel dient der Zusammenfassung dieser Arbeit und gibt einen Ausblick auf weitere Messungen.

## 2. Physikalische Grundlagen

### 2.1 Thermische Anomalie der Gläser bei tiefen Temperaturen

Als 1971 von Zeller und Pohl [Zel71] die ersten Messungen an amorphen Substanzen durchgeführt wurden, zeigten die Ergebnisse einen nicht erwarteten Verlauf sowohl für die Wärmekapazität als auch für die Wärmeleitfähigkeit. Das beobachtete Verhalten war insofern unerwartet, da die Daten, die man zuvor für kristalline Festkörper gewonnen hatte, sehr gut mit dem Debye-Modell erklärt werden konnten [Hun07, Kit02]. In dieser theoretischen Abhandlung werden die thermischen Eigenschaften des Systems durch die Einführung von Schwingungsmoden hergeleitet. Da Peter Debye 1912 bei der Aufstellung seiner 'Theorie zur spezifischen Wärmen' [Deb12] keinerlei mikroskopische Annahmen für den Festkörper machte, sondern diesen nur als homogenes, isotopes und elastisches Kontinuum betrachtete, wurde allgemein angenommen, dass das Debye-Modell auch das Tieftemperaturverhalten von amorphen Festkörpern beschreibt. Hinzu kommt, dass gerade bei tiefen Temperaturen unterhalb von 1 K die Wellenlänge der Phononen mehrere 1000 Å beträgt und somit die atomare Struktur des Festkörpers keinen Einfluss auf die Propagation der Phononen haben dürfte. Dieses vom Debye-Modell abweichende Verhalten wird in der Literatur als Anomalie der Gläser bezeichnet.

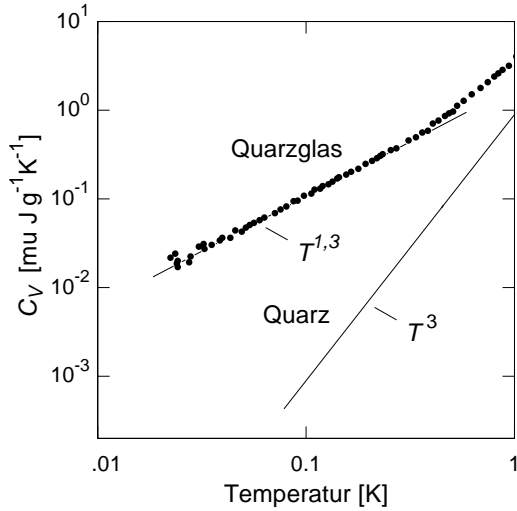
#### 2.1.1 Wärmekapazität

Die spezifische Wärme  $C_V$  von kristallinen Festkörpern lässt sich für tiefe Temperaturen erfolgreich durch das Debye-Modell beschreiben. Auf diesem Modell basierend erhält man für den phononischen Beitrag zu Wärmekapazität die bekannte  $T^3$ -Abhängigkeit

$$C_{\text{ph,D}} = \frac{12}{5} \pi^4 N k_B \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^3 = \beta T^3. \quad (2.1)$$

Dabei ist  $N$  die Anzahl der Atome,  $k_B$  die Boltzmannkonstante und  $\Theta_D$  die materialspezifische Debye-Temperatur.

Die Messungen von Zeller und Pohl zeigten allerdings einen anderen Verlauf. Anstatt der erwarteten kubischen ergab sich eine nahezu lineare Temperaturabhängigkeit für die Wärmekapazität. Beispielhaft zeigt dies Abbildung 2.1 für Quarzkristall und Quarzglas. Auffällig ist dabei, dass der Absolutwert des Glases immer über dem des Kristalls liegt. Bei einer Temperatur von 100 mK beträgt diese Differenz schon zwei Größenordnungen. Dies führt zur Annahme, dass es zu den Phononen zusätzliche niederenergetische Anregungen



**Abb. 2.1:** Spezifische Wärme von kristallinem Quarz und amorphem Quarzglas als Funktion der Temperatur unterhalb von 1 K.

geben muss. Die Gesamtwärmekapazität lässt sich somit als

$$C_{\text{tot}} = C_{\text{ph,D}} + C_{\text{extra}} \quad (2.2)$$

schreiben. Die Größe  $C_{\text{ph,D}}$  bezeichnet den phononischen Anteil nach (2.1) und  $C_{\text{extra}}$  den Beitrag durch die zusätzlichen Anregungen. Dieser kann durch einen nahezu linearen und einen kubischen Term näherungsweise beschrieben werden

$$C_{\text{extra}} = a_1 T^{1+\alpha} + a_2 T^3. \quad (2.3)$$

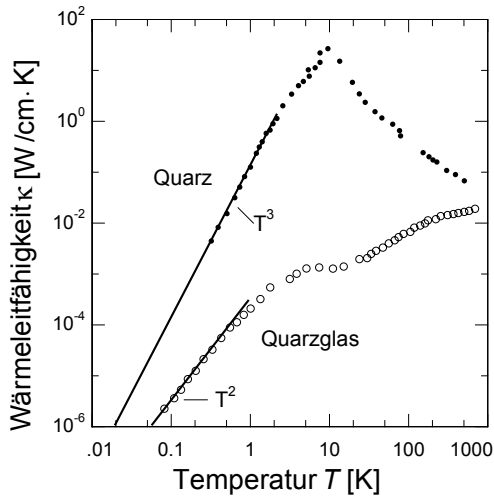
Bei tiefen Temperaturen überwiegt der lineare Teil. Der Parameter  $\alpha$  liegt für die meisten Gläser zwischen 0,1 und 0,3.

### 2.1.2 Wärmeleitfähigkeit

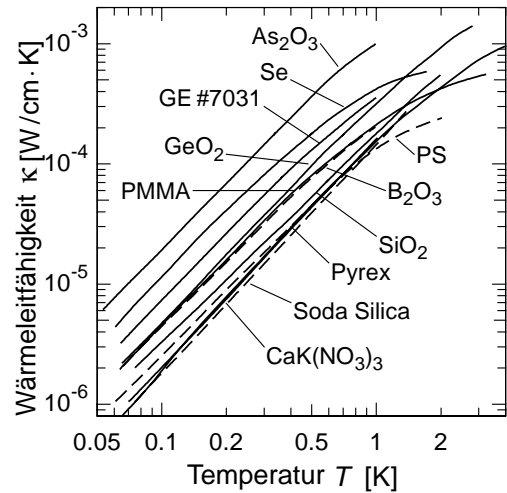
Die Wärmeleitfähigkeit eines dielektrischen Kristalls basiert bei tiefen Temperaturen auf dem Energietransport durch Phononen. Dieser wird limitiert durch die Streuung an Verunreinigungen, Kristalldefekten oder an der Oberfläche der Probe. Daher kann in Analogie zur kinetischen Gastheorie der Wärmetransport durch ein freies Phononengas beschrieben werden. Unter gleichzeitiger Anwendung der dominanten Phononen-Näherung folgt

$$\kappa_{\text{ph}} = \frac{1}{3} C_{\text{ph,D}} v l. \quad (2.4)$$

Hierbei ist  $C_{\text{ph,D}}$  die spezifische Wärme nach (2.1), also die von den Phononen getragene Wärmemenge. Die Größe  $v$  beschreibt ihre Geschwindigkeit und  $l$  die mittlere freie Weglänge zwischen zwei Streuprozessen. In Abbildung 2.2 ist die Wärmeleitfähigkeit für Quarzkristall und Quarzglas aufgetragen. Der Temperaturverlauf im Kristall wird unter-



**Abb. 2.2:** Wärmeleitfähigkeit von kristal-  
linem Quarz und amorphem Quarzglas als  
Funktion der Temperatur.



**Abb. 2.3:** Wärmeleitfähigkeit verschie-  
dener Gläser in Abhängigkeit der Temperatur  
[Ste73, Zel71].

halb von ungefähr 10 K, im sogenannten Casimir-Bereich, durch die Streuung der Phononen an den Grenzflächen der Probe dominiert. Die Wärmeleitfähigkeit wird also von der spezifischen Wärme  $C_{\text{ph,D}}$  bestimmt. Daraus folgt die bekannte Temperaturabhängigkeit  $\kappa_{\text{ph}} \sim T^3$ . Für höhere Temperaturen nimmt die Streuung der Phononen untereinander zu. Daraus ergibt sich ein Maximum, nach dem die Leitfähigkeit wieder abnimmt.

Im Vergleich hierzu ist die Wärmeleitfähigkeit von amorphem Quarzglas über den gesamten Temperaturbereich um mehrere Größenordnungen kleiner. Im Bereich um 10 K ist ein Plateau zu erkennen, das zu tieferen Temperaturen mit  $T^2$  abfällt. Auch in amorphen Dielektrika wird in diesem Temperaturbereich der Wärmetransport durch Phononen getragen. Deshalb kann der Prozess weiterhin im Rahmen von (2.4) beschrieben werden. Die Tatsache, dass aber der Absolutwert der Wärmeleitfähigkeit viel kleiner ist als in Kristallen, legt die Vermutung nahe, dass es in Gläsern zusätzliche Streuzentren geben muss, die die mittlere freie Weglänge  $l$  der Phononen begrenzen.

Abschließend soll in diesem einführenden Kapitel noch eine bemerkenswerte Eigenschaft der Gläser erwähnt werden. So haben Messungen der Wärmeleitfähigkeit an unterschiedlichen amorphen Festkörpern ergeben, dass diese unterhalb 1 K einen nicht nur qualitativ sondern auch quantitativ sehr ähnlichen Temperaturverlauf zeigen. Wie in Abbildung 2.3 zu erkennen ist, liegen die Werte der Wärmeleitfähigkeit alle innerhalb einer Größenordnung, unabhängig ihrer chemischen Zusammensetzung. Man spricht in diesem Zusammenhang auch von der *Universalität der Gläser*. Weiterführende Daten und Ergebnisse zu dieser erstaunlichen Eigenschaft von amorphen Substanzen findet sich in der Arbeit von Pohl, Liu und Thompson [Poh02].

## 2.2 Das Standardtunnelmodell

Das phänomenologische Standardtunnelmodell wurde 1972 von Anderson [And72] und unabhängig von Phillips [Phi72] vorgeschlagen. Beide gehen dabei von zusätzlichen lokalisierten Anregungen in amorphen Festkörpern aus. Diese liefern dabei nicht nur einen weiteren Beitrag zur Spezifischen Wärme, sondern wirken auch als zusätzliche Streuzentren für Phononen und Elektronen, wodurch die Wärmeleitfähigkeit in Gläsern deutlich reduziert wird. Basierend auf diesem Modell lassen sich die Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit und der Wärmekapazität beschreiben.

### 2.2.1 Doppelmuldenpotential

Der grundsätzliche Unterschied zwischen amorphen und kristallinen Festkörpern liegt in der strukturellen Ordnung. So besitzt in einem Kristall jedes Atom einen definierten Gitterplatz in der Einheitszelle, die sich periodisch wiederholt. Die fehlende Fernordnung in Gläsern lässt für einzelne Atome oder für ganze Atomgruppen und Moleküle mehrere, energetisch fast äquivalente Gleichgewichtslagen zu.

Anhand von Abbildung 2.4 wird der strukturelle Unterschied zwischen kristallinem (links) und amorphem (rechts)  $\text{SiO}_2$  illustriert. Die chemische Zusammensetzung aus Siliziumatomen, an denen jeweils drei Sauerstoffatome gebunden sind, ist in beiden Konfigurationen gleich. Im amorphen Zustand ist aber die Anzahl der Atome pro ringförmiger Struktur und folglich auch der Bindungswinkel zwischen den Atomen von Ring zu Ring verschieden. In Abbildung 2.4 sind mit A, B und C die zuvor angesprochenen Gleichgewichtslagen

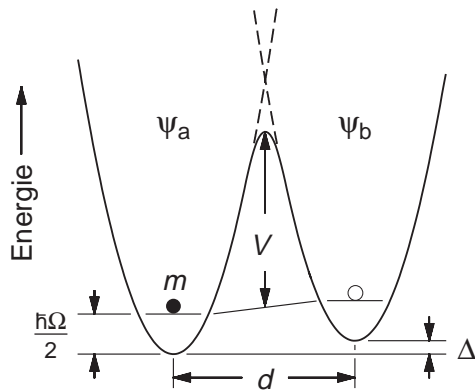


**Abb. 2.4:** Schematische, zweidimensionale Darstellung von kristallinem (links) und amorphem (rechts)  $\text{SiO}_2$ . Die offenen Kreise stellen Sauerstoff- und die schwarzen Siliziumatome dar. In der amorphen Struktur sind mögliche lokale Konfigurationen gezeigt, die mehrere Gleichgewichtslagen besitzen und somit potentielle Tunnelzustände sind.

gekennzeichnet, welche die Sauerstoffatome in dieser ungeordneten Konfiguration einnehmen können. Dabei handelt es sich um Potentialminima, die durch eine Barriere der Höhe

$V$  von einander getrennt sind. Bei hohen Temperaturen, solange  $k_B T > V$  ist, kann das Atom diese Barriere überwinden und zwischen den beiden Gleichgewichtslagen hin und her wechseln. Bei tiefen Temperaturen, sobald  $k_B T < V$  wird, ist dieser thermisch aktivierte Prozess nicht mehr möglich. Der Wechsel zwischen den Minima basiert nun auf dem quantenmechanischen Tunnelprozess.

Formal lässt sich ein solches Tunnelsystem durch ein Teilchen in einem Doppelmuldenpotential beschreiben. Da die tatsächliche Form des Potentials von den benachbarten Atomen bestimmt wird und somit unbekannt ist, nimmt man zur mathematischen Beschreibung an, dass das Doppelmuldenpotential aus zwei identischen, harmonischen Potentialen zusammengesetzt wird. Für das Verhalten bei tiefen Temperaturen ist diese Vereinfachung unkritisch, da unterhalb von 10K nur der Grundzustand der Einzelmulden relevant ist. Natürlich gibt es in Gläsern auch Potentiale, die aus mehr als zwei Gleichgewichtspotentialen bestehen. Diese sind aber im Vergleich zu Doppelmuldenpotentialen sehr unwahrscheinlich.



**Abb. 2.5:** Das Doppelmuldenpotential wird durch die Asymmetrieenergie  $\Delta$ , den Abstand  $d$ , die Potentialbarriere  $V$ , die Grundzustandsenergie  $\hbar\Omega/2$  und die Masse  $m$  des tunnelnden Teilchens charakterisiert.

In Abbildung 2.5 ist das Potential gegenüber einer generalisierten Koordinate aufgetragen. Der Parameter  $d$  kann daher nicht nur einen Abstand wiedergeben, also eine Translation der tunnelnden Teilchen, sondern auch eine Rotation im  $3N$ -dimensionalen Konfigurationsraum. Die Größe  $V$  beschreibt die Höhe der Potentialbarriere,  $m$  die effektive Masse des Teilchens, welches sich im Doppelmuldenpotential bewegt und  $\Psi_a$  und  $\Psi_b$  die Wellenfunktionen der beiden Teilpotentiale mit der Grundzustandsenergie  $\frac{\hbar\Omega}{2}$ . Aus der unterschiedlichen Tiefe der Mulden resultiert die sogenannte Asymmetrieenergie  $\Delta$ , welche im Allgemeinen ungleich Null ist.

Der Tunnelprozess kann mithilfe der Quantenmechanik beschrieben werden. Dabei liefert die stationäre Schrödinger-Gleichung mit  $H\Psi = E\Psi$  den passenden Ansatz, um die Eigenwerte des Systems zu berechnen. Der zugehörige Hamiltonoperator  $H$  hat die Form

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x). \quad (2.5)$$

Hier gibt  $V(x)$  das Potential in Abhängigkeit von der generalisierten Koordinate wieder, welches sich aus der Summe der benachbarten harmonischen Potentiale ergibt [Phi81]. Die Gesamtwellenfunktion  $\Psi$  ergibt sich aus der linearen Superposition von  $\Psi_a$  und  $\Psi_b$ .

Diese sind die zuvor angesprochenen normierten Wellenfunktionen im Grundzustand eines Teilchens in der linken oder rechten Mulde

$$\Psi = a\Psi_a + b\Psi_b. \quad (2.6)$$

Die Koeffizienten  $a$  und  $b$  sind reelle Zahlen, die bestimmt werden müssen. Damit kann der Energieeigenwert des Gesamtsystemes berechnet werden

$$E = \frac{\int \Psi^* H \Psi d^3x}{\int \Psi^* \Psi d^3x} = \frac{a^2 H_{aa} + b^2 H_{bb} + 2ab H_{ab}}{a^2 + b^2 + 2abS}. \quad (2.7)$$

Hierbei stehen  $H_{aa} = \int \Psi_a^* H \Psi_a d^3x$  und  $H_{bb} = \int \Psi_b^* H \Psi_b d^3x$  für die Eigenwerte der Teilchen in den isolierten Zuständen  $\Psi_a$ , beziehungsweise  $\Psi_b$ . Der Energieaustausch zwischen den Potentialen wird durch  $H_{ab} = \int \Psi_a^* H \Psi_b d^3x$  ausgedrückt,  $S = \int \Psi_a^* \Psi_b d^3x$  beschreibt den Überlapp der Wellenfunktionen. Durch Anwendung des Rayleigh-Ritzsche-Variationsverfahrens kann im Folgenden der Grundzustand berechnet werden. Dabei wird ausgenutzt, dass die wahren Eigenwerte immer kleiner sind als diejenigen, die mit obigem Ansatz berechnet werden. Dies bedeutet, dass im Grundzustand  $\Psi$  die Energie  $E$  ihr Minimum erreicht mit  $\partial E / \partial \Psi = 0$ . Bildet man die partiellen Ableitungen  $\partial E / \partial a$  und  $\partial E / \partial b$ , hat die Energie  $E$  ihr Minimum genau dann, wenn

$$(H_{aa} - E)(H_{bb} - E) - (H_{ab} - ES)^2 = 0. \quad (2.8)$$

Sind die beiden Mulden weit genug voneinander entfernt, so wird das Überlappintegral  $S$  vernachlässigbar klein und man kann in guter Näherung  $S = 0$  setzen. Legt man den Energienullpunkt in die Mitte der beiden Grundzustände, so ergibt sich  $H_{aa} = \frac{1}{2}(\hbar\Omega + \Delta)$  und  $H_{bb} = \frac{1}{2}(\hbar\Omega - \Delta)$ . Für den Grundzustand folgt daraus eine Energieaufspaltung mit

$$E_{\pm} = \frac{1}{2} \left( \hbar\Omega \pm \sqrt{\Delta^2 + 4H_{ab}^2} \right). \quad (2.9)$$

Somit ergibt sich die Energiedifferenz zwischen den beiden Niveaus zu

$$E = E_+ - E_- = \sqrt{\Delta^2 + 4H_{ab}^2}. \quad (2.10)$$

Der Wert des Austauschintegrals  $H_{ab}$  hängt von der Form der Potentialbarriere ab. Mithilfe der Störungstheorie berechnet sich  $H_{ab}$  zu

$$H_{ab} = -\frac{1}{2}\Delta_0, \quad (2.11)$$

mit der sogenannten Tunnelaufspaltung  $\Delta_0$ . Diese lässt sich durch

$$\Delta_0 \approx \hbar\Omega e^{-\lambda} \quad (2.12)$$

beschreiben. Die Größe  $\lambda$  spiegelt im Wesentlichen den Überlapp der Wellenfunktionen  $\Psi_a$  und  $\Psi_b$  wider und wird als Tunnelparameter bezeichnet. Folglich wird  $\lambda$  durch die Form des



Potentiale  $V(x)$ , der Masse  $m$  des tunnelnden Teilchens und dem Abstand  $d$  der Mulden bestimmt. Unter Zuhilfenahme der WKB-Methode erhält man für den Tunnelparameter näherungsweise

$$\lambda \approx \frac{d}{2\hbar} \sqrt{2mV}. \quad (2.13)$$

Für die Energiedifferenz der beiden Grundzustände ergibt sich mit (2.11)

$$E = \sqrt{\Delta^2 + \Delta_0^2}. \quad (2.14)$$

In der Basis der Wellenfunktion der lokalisierten Zustände  $\{\Psi_a, \Psi_b\}$  lautet somit der Gesamthamiltonian

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

Auf Grund der Tunnelbewegung der Teilchen zwischen den beiden Mulden beschreiben die Wellenfunktionen  $\Psi_a$  und  $\Psi_b$  allerdings keine Eigenzustände des Systems. Mittels Hauptachsentransformation wechselt man von  $H'_0$  in die orthogonale Basis der Eigenfunktionen  $\{\Psi_+, \Psi_-\}$  und erhält somit den in Diagonalform gebrachten Hamiltonoperator  $H_0$  der Eigenzustände

$$H_0 = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} E & 0 \\ 0 & -E \end{pmatrix}. \quad (2.16)$$

Mithilfe der Quantenmechanik lassen sich also die Tunnelsysteme in amorphen Festkörpern als Zwei-Niveau-Systeme mit einer effektiven Energieaufspaltung  $E$  beschreiben. Durch (2.16) wird deutlich, dass die Zwei-Niveau-Systeme nicht nur durch die Asymmetrieenergie  $\Delta$ , sondern auch durch die Tunnelaufspaltung  $\Delta_0$  charakterisiert werden.

Im Limes sehr kleiner Asymmetrieenergien, das heißt für  $\Delta \rightarrow 0$ , erhält man ein symmetrisches Doppelmuldenpotential, dessen Energie nur noch durch  $\Delta_0$  gegeben wird. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für ein Teilchen ist im symmetrischen Fall in beiden Mulden gleich groß.

Nimmt die Asymmetrieenergie zu, zum Beispiel durch das Anlegen eines äußeren Feldes, führt dies zu einer immer stärkeren Lokalisierung des Teilchens in einer der beiden Mulden.

### 2.2.2 Das kanonische Ensemble identischer Tunnelsysteme

Für die weitere Untersuchung der Tunnelsysteme und deren Wechselwirkungen mit Elektronen und Phononen muss man zunächst die Verteilung der Teilchen in den beiden Niveaus betrachten. Da es sich beim Tunnelmodell um ein abgeschlossenes System mit konstanter Teilchenzahl  $N$ , konstanter Temperatur  $T$  und konstantem Volumen  $V$  handelt, kann dieses im Rahmen der statistischen Physik als kanonisches Ensemble beschrieben werden. Hierfür lautet die Zustandssumme  $Z$  für  $i$  Mikrozustände [No107]

$$Z(T) = \sum_i e^{-\frac{E_i}{k_B T}}. \quad (2.17)$$

Da das von uns betrachtete System aus zwei Mikrozuständen mit den Energieniveaus  $E_i = E_{\pm} = \pm \frac{1}{2}E$  besteht, ergibt sich für das Ensemble von identischen Zwei-Niveau-Systemen folgende Zustandssumme

$$Z(T) = e^{-\frac{E_+}{k_B T}} + e^{-\frac{E_-}{k_B T}}, \quad (2.18)$$

wobei  $E$  die Energieaufspaltung nach (2.16) angibt. Die Besetzungswahrscheinlichkeit  $p_{\pm}$  des jeweiligen Energieniveaus berechnet sich danach zu

$$p_{\pm} = \frac{1}{Z(T)} e^{-\frac{E_{\pm}}{k_B T}}. \quad (2.19)$$

Hieraus folgt für die Besetzungswahrscheinlichkeit des oberen Energieniveaus mit  $E_+ = \frac{1}{2}E$

$$f_{\text{TS}}(E) = p_+ = \frac{1}{e^{E/k_B T} + 1}. \quad (2.20)$$

Daraus resultiert die mittlere Besetzungszahldifferenz zu

$$\Delta p = p_- - p_+ = \frac{e^{E/2k_B T} - e^{-E/2k_B T}}{e^{E/2k_B T} + e^{-E/2k_B T}} = \tanh\left(\frac{E}{2k_B T}\right). \quad (2.21)$$

### 2.2.3 Tunnelsysteme in amorphen Festkörpern

Im Tunnelmodell wird von einer breiten Verteilung der Asymmetrieenergie  $\Delta$  und des Tunnelparameters  $\lambda$  ausgegangen. Dabei wird die wichtige Annahme gemacht, dass die beiden Parameter unabhängig voneinander sind und alle Werte, die diese annehmen können, gleichwahrscheinlich sind. Dies wird in der Verteilung

$$P(\lambda, \Delta) d\lambda d\Delta = \bar{P} d\lambda d\Delta, \quad (2.22)$$

zum Ausdruck gebracht, wobei  $\bar{P}$  eine materialabhängige Konstante ist. Für die weitere Diskussion und den Vergleich mit Experimenten ist es allerdings hilfreich, (2.22) in Abhängigkeit der Energieaufspaltung  $E$  und dem Parameter  $\lambda$  anzugeben. Mittels einer Jacobi-Transformation erhält man unter Verwendung von (2.16) und (2.12)

$$P(E, \lambda) dE d\lambda = \bar{P} E \frac{dE d\lambda}{\sqrt{E^2 - (\hbar\Omega e^{-\lambda})^2}}. \quad (2.23)$$

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

$$D_{\text{TS}}(E) = \int_0^{\lambda_{\max}} P(E, \lambda) d\lambda = \bar{P} \lambda_{\max} \ln\left(\frac{2E}{\hbar\Omega}\right). \quad (2.24)$$

An dieser Stelle ist es nicht nur mathematisch hilfreich, sondern auch physikalisch sinnvoll für den Tunnelparameter eine obere Grenze  $\lambda_{\max}$  anzunehmen. Dadurch beschränkt sich die Anzahl aller möglichen Zustände auf einen endlichen Wert, wodurch eine unphysikalische Divergenz der Zustandsdichte vermieden wird. Dies bedeutet allerdings auch, dass ein minimaler Wert für die Tunnelaufspaltung existiert mit  $\Delta_{0,\min} = \hbar\Omega e^{-\lambda_{\max}}$ .

Die schwache logarithmische Abhängigkeit der Zustandsdichte von der Energie in (2.24) wird häufig vernachlässigt und man setzt  $D_{\text{TS}}(E) \approx D_0$ . Es wird also näherungsweise von einer konstanten Zustandsdichte  $D_0$  der Tunnelsysteme ausgegangen.

#### 2.2.4 Wechselwirkung der Tunnelsysteme mit Phononen

Die Streuung von Phononen an Tunnelsystemen bestimmt maßgeblich die Wärmeleitfähigkeit von amorphen Festkörpern.

Sowohl elastische Verzerrungen als auch elektrische Felder beeinflussen die Atome in einem Festkörper. Durch Biegen oder Stauchen einer Probe können elastische Spannungsfelder eine Umorientierung der Atome bewirken. Es ist daher ersichtlich, dass dadurch die Potentiale der Tunnelsysteme beeinflusst werden können, und somit auch die wichtigen Parameter  $\Delta$  und  $\Delta_0$ .

Im Folgenden wird die Annahme gemacht, dass es sich nur um kleine Störungen handelt, wobei sich die Asymmetrieenergie  $\Delta$  und die Tunnelaufspaltung  $\Delta_0$  jeweils um  $\delta\Delta$  beziehungsweise  $\delta\Delta_0$  ändern. Zusätzlich wird davon ausgegangen, dass diese Änderungen ausreichend klein sind, damit das Problem im Rahmen der Störungstheorie 1. Ordnung behandelt werden kann. Daraus ergibt sich der Gesamthamiltonian  $H'$  in der Basis der Teilfunktionen  $\{\Psi_a, \Psi_b\}$  zu

$$H' = H'_0 + H'_1 = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \Delta & -\Delta_0 \\ -\Delta_0 & -\Delta \end{pmatrix} + \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \delta\Delta & -\delta\Delta_0 \\ -\delta\Delta_0 & -\delta\Delta \end{pmatrix}. \quad (2.25)$$

Der Term  $H'_0$  ist dabei der zuvor in (2.15) hergeleitete Hamiltonoperator des ungestörten Tunnelsystems.

Die Änderung des Tunnelparameters  $\delta\Delta_0$  kann im Vergleich zu zur Änderung der Asymmetrieenergie  $\delta\Delta$  in guter Näherung vernachlässigt werden. Für die obige Annahme kleiner externer Störungen, kann für  $\delta\Delta$  aufgrund elastischer Verzerrungen folgender linearer Ausdruck gefunden werden:

$$\delta\Delta = 2\gamma\tilde{e}. \quad (2.26)$$

Dabei beschreibt  $\gamma$  das Deformationspotential und  $\tilde{e}$  das Verzerrungsfeld. Für die weitere Betrachtung wird der Einfachheit halber der tensorielle Charakter beider Größen vernachlässigt. Durch die Basistransformation des Hamiltonian  $H'$  in die Energiedarstellung der Eigenzustände  $\{\Psi_+, \Psi_-\}$  erhält man

$$H' = H_0 + H_1 = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} E & 0 \\ 0 & -E \end{pmatrix} + \frac{\gamma\tilde{e}}{E} \begin{pmatrix} \Delta & \Delta_0 \\ \Delta_0 & -\Delta \end{pmatrix}. \quad (2.27)$$

Die beiden Diagonalterme des Störtermes  $H_1$  beschreiben die Änderung der Energieaufspaltung des Systems. Die Übergänge zwischen den Niveaus werden durch die Nichtdiagonalelemente wiedergegeben. Eine ausführliche Behandlung dieser Problematik findet man in [Hun76].

Gelangt man in den Bereich tiefer Temperaturen unterhalb von einem Kelvin, so liegt die Energie thermischer Phononen in der Größenordnung der Energieaufspaltung der Tunnelsysteme. Somit können durch Absorption und Emission von Phononen Übergänge in den Zwei-Niveau-Systemen initiiert werden. Die Wechselwirkung zwischen den lokalisierten Tunnelzentren und den Phononen kann dabei in zwei verschiedene Beiträge aufgeteilt und unabhängig voneinander betrachtet werden. Der erste Beitrag hat die typische Form eines Relaxationsprozesses und der zweite beruht auf der resonanten Wechselwirkung zwischen den Phononen und den Tunnelsystemen.



**Abb. 2.6:** *Ein-Phonon-Prozess:* Absorption (links) und Emission (rechts) eines thermischen Phonons mit  $E_{\text{ph}} = k_{\text{B}}T = \hbar\omega$ .

In Abbildung 2.6 wird schematisch die Relaxation durch den *Ein-Phonon-Prozess* dargestellt, der auch *Direkter Prozess* genannt wird. Für  $E_{\text{ph}} = k_{\text{B}}T \leq E$  wird der Übergang zwischen den Energieniveaus durch ein einzelnes Phonon verursacht. Dabei führt die Absorption eines Phonons zu einer athermischen Besetzung des Zwei-Niveau-Systems. Durch die Relaxation zurück ins thermische Gleichgewicht wird entweder ein Phonon emittiert oder absorbiert. Mithilfe von Fermis Goldener Regel kann die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen den beiden Niveaus und somit die Relaxationsrate für den *Ein-Phonon-Prozess* berechnet werden. Unter Berücksichtigung der longitudinalen und transversalen Phononenzweige findet man [Jäc72]:

$$\tau_{\text{ph}}^{-1} = \left( \frac{\gamma_{\text{l}}^2}{v_{\text{l}}^5} + 2 \frac{\gamma_{\text{t}}^2}{v_{\text{t}}^5} \right) \left( \frac{\Delta_0}{E} \right)^2 \frac{E^3}{2\pi\rho\hbar^4} \coth \left( \frac{E}{2k_{\text{B}}T} \right). \quad (2.28)$$

Mit  $\gamma_{\text{l}}$  und  $\gamma_{\text{t}}$  werden dabei die Deformationspotentiale beziehungsweise mit  $v_{\text{l}}$  und  $v_{\text{t}}$  die Schallgeschwindigkeiten der unterschiedlichen Phononenzweige angegeben. Der Faktor  $(\Delta_0/E)^2$  resultiert dabei aus dem Übergangsmatrixelement in (2.27) und der Ausdruck  $\coth(E/2k_{\text{B}}T)$  beschreibt die thermische Besetzung der Zustände. Wie man obiger Gleichung entnehmen kann, wird die Relaxationsrate maximal für symmetrische Tunnelsysteme ( $\Delta = 0$  bzw.  $E = \Delta_0$ ). Dies führt zu einer minimalen Relaxationszeit  $\tau_{\text{min}}$  des Systems. Umgekehrt bedeutet dies allerdings auch, dass mit zunehmender Asymmetrieenergie  $\Delta$  die Zeitspanne immer größer wird, bis ein aus dem thermischen Gleichgewicht gebrachtes Tunnelsystem relaxiert.

Der beschriebene Prozess der Relaxation spielt gerade in der Messung der thermischen Leitfähigkeit eine wichtige praktische Rolle. Denn wie in Kapitel 4.4.3 beschrieben wird,

muss in jedem Messzyklus genügend Zeit eingeplant werden, in der die Probe thermalisieren kann.



**Abb. 2.7:** *Resonante Wechselwirkung:* Absorption (links) und stimulierte Emission (rechts) durch Phononen mit  $E_{\text{ph}} = E$ .

Der zweite zuvor schon angesprochene Prozess der *resonanten Wechselwirkung* wird schematisch in Abbildung 2.7 dargestellt. Dabei wird ein Phonon, das die Energie  $E_{\text{ph}} = \hbar\omega$  hat, entweder von einem Tunnelsystem mit gleich großer Energieaufspaltung  $E = E_{\text{ph}}$  absorbiert oder führt zur stimulierte Emission eines schon angeregten Zustandes. Wie zuvor für den *Ein-Phonon-Prozess* kann mithilfe von Fermis Goldener Regel folgender Ausdruck für die Streurrate gefunden werden:

$$\tau_{\alpha,\text{res}}^{-1} = \frac{\gamma_{\alpha}^2 D_0}{\rho v_{\alpha}^2} \pi \omega \tanh\left(\frac{\hbar\omega}{2k_{\text{B}}T}\right). \quad (2.29)$$

Der Index  $\alpha$  beschreibt dabei die unterschiedliche Polarisierung der Phononen und  $D_0$  die konstante Zustandsdichte der Tunnelsysteme. Die Größen  $\rho$  und  $v$  stehen für die Dichte der Probe und deren Schallgeschwindigkeit. Der Term  $\tanh(\hbar\omega/2k_{\text{B}}T)$  entspricht der Besetzungszahldifferenz  $\Delta p$  aus (2.21), wobei  $\hbar\omega$  die Energie der Phononen beschreibt. Man erkennt also, dass mit abnehmender Temperatur die Wahrscheinlichkeit für die *resonante Wechselwirkung* zunimmt.

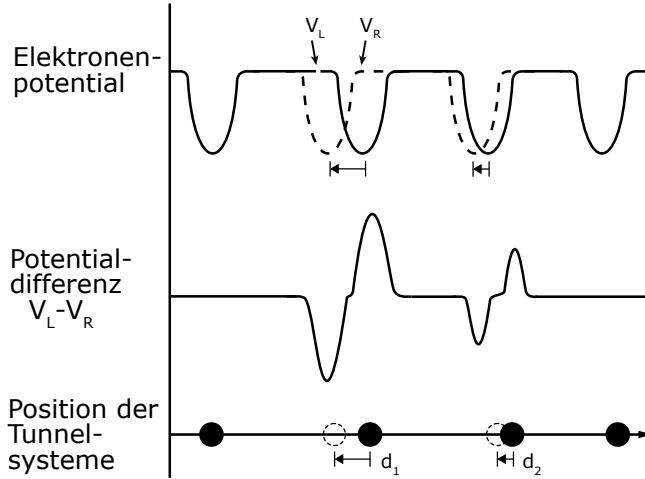
Damit die Absorption überwiegt, muss  $\Delta p$  signifikant von Null verschieden sein. Dies kann man beispielsweise in Ultraschallexperimenten sehen, denn hier geht oberhalb einer kritischen Intensität  $I_c$  die Absorption in Sättigung, da die Besetzung beider Niveaus gleich groß wird und somit  $\Delta p \approx 0$  folgt.

### 2.2.5 Wechselwirkung der Tunnelsysteme mit Elektronen

Metallische Gläser sind genau wie dielektrische Gläser von amorpher Struktur. Dennoch sind sie aber Metalle und verfügen somit auch über ein System delocalisierter Leitungselektronen. Dies führt dazu, dass die Tunnelsysteme in metallischen Gläsern nicht nur mit Phononen wechselwirken können, sondern auch mit Elektronen.

Prinzipiell kann diese Wechselwirkung analog zum Mechanismus zwischen Phononen und Tunnelsystemen verstanden werden. Denn beide sind eine Konsequenz der Asymmetrienergie  $\Delta$  und deren Abhängigkeit von äußeren Feldern oder Potentialen. Dabei entsprechen die beiden Zustände des Zwei-Niveau-Systems zwei unterschiedlichen Positionen des beteiligten Tunnelteilchens im Konfigurationsraum. In diesem Fall entspricht das Teilchen einem Atom oder genauer gesagt einem Ion. Nimmt das Ion im Zwei-Niveau-System eine andere Position ein, führt dies zu einer Wechselwirkung mit den Elektronen in seiner Umgebung. Somit erfahren die Leitungselektronen ein unterschiedliches Potential, abhängig vom

eingonnenen Zustand des Teilchens. In Abbildung 2.8 ist diese Situation schematisch dargestellt. Diese Wechselwirkung führt einerseits zur inelastischen Streuung der Elektro-



**Abb. 2.8:** Ursache der Elektron-Tunnelsystem-Wechselwirkung: Nimmt ein Ion einen anderen Zustand ( $d_1, d_2$ ) ein, ändert sich das Potential der Elektronen von  $V_L$  nach  $V_R$ . Die resultierende Potentialdifferenz führt zur Streuung der Elektronen an den Tunnelsystemen.

nen an den Tunnelsystemen, andererseits liefern die Leitungselektronen einen zusätzlichen Relaxationskanal für angeregte Tunnelsysteme. Mit der Annahme, dass die Relaxationsprozesse durch Phononen und Elektronen parallel und unabhängig voneinander ablaufen, ergibt sich die Gesamtrate zu [Löh81a]

$$\tau^{-1} = \tau_{\text{ph}}^{-1} + \tau_{\text{e}}^{-1}. \quad (2.30)$$

Hierbei beschreibt  $\tau_{\text{ph}}^{-1}$  die schon zuvor beschriebene Relaxationsrate (2.28) basierend auf der Wechselwirkung zwischen Tunnelsystemen und Phononen und  $\tau_{\text{e}}^{-1}$  basierend auf der mit Elektronen.

Das Zwei-Niveau-System des Tunnelmodells lässt sich alternativ zu dem in Kapitel 2.2.1 beschriebenen Weg auch mit dem Pseudo-Spin  $S_i = \frac{1}{2}\sigma_i$  als ein Spin- $\frac{1}{2}$ -System in einem externen Magnetfeld beschreiben. Darin seien  $\sigma_i$  ( $i = x, y, z$ ) die bekannten Paulimatrizen [Nol06]. Aufgrund dieser Tatsache lässt sich die Wechselwirkung der Elektronen mit den Tunnelsystemen analog zur Korringa-Relaxation von magnetischen Momenten mit Leitungselektronen beschreiben [Kor50, Gol78]. Diese Kopplung führt zu einem zusätzlichen Term  $H_2$  im Hamiltonoperator für ein einzelnes Tunnelsystem. Wie zuvor bei der Phonon-Tunnelsystem-Wechselwirkung führt die Diagonalisierung des Hamiltonian zur Eigenenergiedarstellung des Systems. Eine ausführliche Behandlung dieses Problems findet man in [Bla81]. Für den erweiterten Term ergibt sich

$$H_2 = N^{-1} \sum_{k,k'} [V_{\perp} S_z + V_{\parallel} S_x] c_k^{\dagger} c_{k'}. \quad (2.31)$$

Die Kopplung wird dabei durch die Matrixelemente  $V_{\parallel}$  und  $V_{\perp}$  auf und außerhalb der Diagonalen wiedergegeben. Die Größe  $N$  steht für die Anzahl der Atome und  $c_k^{\dagger} c_{k'}$  für die Änderung des Elektronenimpulses von  $k$  nach  $k'$ .

Im normalleitenden Zustand kann aus (2.31) mithilfe der Bornschen-Näherung der elektronische Anteil  $\tau_e^{-1}$  der Relaxationsrate berechnet werden [Bla81]:

$$\tau_{e,n}^{-1} = \frac{\pi}{4\hbar} \xi_e^2 \left( \frac{\Delta_0}{E} \right)^2 E \coth \left( \frac{E}{2k_B T} \right). \quad (2.32)$$

In den dimensionslosen Kopplungsparameter  $\xi_e = n(E_F) V_\perp$  geht dabei neben dem Matrixelement  $V_\perp$  auch die Anzahl  $n(E_F)$  der Elektronen an der Fermikante ein.

Der entscheidende Unterschied zwischen (2.32) und der Relaxationsrate des Ein-Phonon-Prozesses (2.28) besteht in der unterschiedlichen Energieabhängigkeit der Anzahl beziehungsweise der Zustandsdichte der Elektronen,  $D_e(E_F) \approx \text{const}$ , und der Phononen,  $D_{\text{ph}}(E) \propto E^2$ . Aufgrund der geringen Zustandsdichte der Phononen bei einer Temperatur von 1 K und der Energie entsprechend 1 GHz folgt daraus ein Unterschied in der Relaxationsrate von vier Größenordnungen [Gol78]. Darauf basierend lassen sich die experimentell gefundenen Abweichungen bezüglich Sättigungsverhalten, Dämpfung und Schallgeschwindigkeit zwischen dielektrischen und metallischen Gläsern erklären.

Im supraleitenden Zustand nimmt die Zahl der freien Elektronen exponentiell ab, wodurch die Relaxationszeit  $\tau_{e,s}$  drastisch anwächst. Unterhalb  $T_C$  gehen die Elektronen in den BCS-Grundzustand über, worauf sich im Energiespektrum der Elektronen eine Lücke von  $E = 2\Delta_{\text{BCS}}$  ausbildet. In diesem Fall können zumindest die Tunnelsysteme mit  $E \ll 2\Delta_{\text{BCS}}$  nur noch mit thermisch angeregten Quasiteilchen wechselwirken. Dies hat zur Folge, dass die Relaxationsrate rapide abnimmt. Basierend auf der Analogie zur Korrington-Relaxation ergibt sich somit in supraleitenden metallischen Gläsern [Bla79]:

$$\tau_{e,s}^{-1} = \frac{\pi}{\hbar} \xi_e^2 \left( \frac{\Delta_0}{E} \right)^2 \frac{1}{1 + \exp \left( \frac{\Delta_{\text{BCS}}}{k_B T} \right)}. \quad (2.33)$$

Unterhalb von  $T_C$  sollten sich daher die Tunnelsysteme in metallischen Gläsern im Wesentlichen wie in dielektrischen Gläsern verhalten und hauptsächlich mit den Phononen wechselwirken. Ein angeregtes Tunnelsystem mit  $E \geq 2\Delta_{\text{BCS}}(T)$  kann allerdings ein Cooper-Paar aufbrechen und zwei Quasiteilchen erzeugen. Für  $T \ll T_C$  kann dieser Prozess als zusätzlicher Relaxationskanal betrachtet werden, der allerdings stark unterdrückt ist. Denn bei tiefen Temperaturen dominiert die Wechselwirkung der Tunnelsysteme mit den Phononen.

Eine weiterführende Theorie zur Wechselwirkung zwischen Elektronen und Phononen stammt von Kagan *et al.* [Kag87, Kag88] und ist vor allem für die Beschreibung akustischer Messungen an metallischen Gläsern von großer Bedeutung. Dabei wird in Analogie zum Polaron-Effekt eine nicht-adiabatische Wechselwirkung zwischen den Tunnelsystemen und den Elektronen beschrieben, die zu einer Renormalisierung der Tunnelaufspaltung  $\Delta_0$  und der Zustandsdichte  $D_0$  der Tunnelsysteme führt. Als Konsequenz dieser Renormalisierung folgt, dass die beiden Größen im normal- und supraleitenden Zustand verschiedene Werte

annehmen. Unter Verwendung dieser Annahme, konnte gezeigt werden, dass sich verschiedene Effekte aus akustischer Experimente erklären lassen [Wei91], die im Rahmen des Standardtunnelmodells nicht beschrieben werden konnten.

Der Einfluss der Renormalisierung auf die Wärmeleitfähigkeit ist allerdings hinreichend klein, weswegen sie hier vernachlässigt werden kann.

## 2.3 Vorhersagen des Standardtunnelmodells

Mit den Ergebnissen aus den vorangegangenen Kapiteln sollen im Folgenden die Vorhersagen des Standardtunnelmodells sowohl für die Wärmekapazität als auch für die Wärmeleitfähigkeit in amorphen Dielektrika hergeleitet werden. Hiermit lassen sich auch die thermischen Eigenschaften supraleitender amorpher Metalle beschreiben. Eine ausführliche Betrachtung der Wärmeleitfähigkeit von metallischen Gläsern erfolgt in Kapitel 3.3.

Ein weiteres Modell, das entwickelt wurde, um die besonderen Eigenschaften der Gläser zu erklären, ist das sogenannte *Soft-Potential-Model* [Kar83, Par94]. In diesem Modell werden nicht nur Doppelmuldenpotentiale, sondern auch harmonische Einfachpotentiale, die *soft-modes*, herangezogen, um die Bewegung der Teilchen zu beschreiben. Diese quasi-harmonischen Potentiale spielen vor allem bei Temperaturen oberhalb von 1 K eine tragende Rolle. Im Grenzfall tiefer Temperaturen geht das *Soft-Potential-Model* in das Standardtunnelmodell über.

### 2.3.1 Wärmekapazität von amorphen Dielektrika

Zusätzlich zur spezifischen Wärme der Phononen existiert in Gläsern ein weiterer Beitrag zur Gesamtwärmekapazität, der auf den Tunnelsystemen basiert. Dieser Beitrag kann im Rahmen des Standardtunnelmodells hergeleitet werden.

Die spezifische Wärme eines kanonischen Ensembles bei konstantem Volumen berechnet sich durch die partielle Ableitung der inneren Energie  $U$  nach der Temperatur  $T$ :

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T}, \quad \text{mit } U = \int_0^{\infty} E D_{\text{TS}}(E) f_{\text{TS}}(E) dE. \quad (2.34)$$

Die innere Energie  $U$  der Tunnelsysteme ergibt sich durch Integration über deren Energieaufspaltung  $E$ , der Zustandsdichte  $D_{\text{TS}}$  (2.24) und der Besetzungswahrscheinlichkeit  $f_{\text{TS}}$  (2.20). Dabei kann, wie schon zuvor, die schwache logarithmische Abhängigkeit der Zustandsdichte  $D_{\text{TS}}(E)$  von der Energie vernachlässigt und durch den konstanten Wert  $D_0$  angenähert werden. Unter Verwendung der Substitution  $x = E/k_B T$  ergibt sich für



(2.34)

$$C_{\text{TS}} = k_{\text{B}}^2 D_0 T \int_0^{\infty} \frac{x^2 e^x}{(e^x + 1)^2} dx. \quad (2.35)$$

Das Integral ergibt den konstanten Wert  $\frac{1}{6}\pi^2$ , woraus sich für die spezifische Wärme der Tunnelsysteme folgende Gleichung ergibt:

$$C_{\text{TS}}(T) = \frac{1}{6}\pi^2 k_{\text{B}}^2 D_0 T. \quad (2.36)$$

Der ermittelte Ausdruck zeigt eine lineare Temperaturabhängigkeit für die Wärmekapazität. Somit kann der in (2.2) mit  $C_{\text{extra}}$  bezeichnete lineare Anteil im Rahmen des Standardtunnelmodells hergeleitet werden.

Bei der obigen Herleitung muss allerdings noch in Betracht gezogen werden, dass dort die Annahme gemacht wurde, dass sich alle Tunnelsysteme im thermodynamischen Gleichgewicht befinden. Wie jedoch (2.28) zeigt, hängt die Relaxation ins Gleichgewicht stark von der Asymmetrie  $\Delta$  und der Temperatur  $T$  ab. Daher muss man bei der Messung der Wärmekapazität die Tatsache berücksichtigen, dass nur diejenigen Tunnelsysteme einen Beitrag liefern, deren Relaxationszeit innerhalb der Messdauer liegen. Dies führt zu einer Abhängigkeit der Verteilungsfunktion (2.23) von der Messzeit  $t$  [Bla78]

$$P(E, t) = \frac{1}{2} P_0 \ln \left( \frac{4t}{\tau_{\text{min}}} \right), \quad (2.37)$$

wobei  $\tau_{\text{min}}$  die minimale Relaxationszeit des Systems angibt. Für die spezifische Wärme ergibt sich somit

$$C_{\text{TS}}(T, t) = \frac{1}{12} k_{\text{B}}^2 \pi^2 D_0 T \ln \left( \frac{4t}{\tau_{\text{min}}} \right). \quad (2.38)$$

Unter Verwendung der dominanten Phononennäherung und Einschränkung auf den Ein-Phononen-Prozess, lässt sich (2.38) vereinfacht angeben [Dey89]:

$$C_{\text{TS}}(T, t) \approx \frac{1}{12} k_{\text{B}}^2 \pi^2 D_0 T \ln(66, 24AT^3 t), \text{ mit } A = \left( \frac{\gamma_{\text{i}}^2}{v_{\text{i}}^5} + 2 \frac{\gamma_{\text{t}}^2}{v_{\text{t}}^5} \right) \frac{1}{2\pi\rho\hbar^4}. \quad (2.39)$$

Die durchgeführte Betrachtung liefert eine logarithmische Zeitabhängigkeit für die Wärmekapazität, obwohl diese als thermodynamische Zustandsgröße zeitunabhängig sein müsste. Im Rahmen einer thermodynamischen Feldtheorie konnte jedoch von Strehlow und Meissner [Str99] gezeigt werden, dass es möglich ist, unter Einbeziehung der konkreten Randbedingung eines Experiments auch in zeitlich begrenzten Messung auf die „wahre“ spezifische Wärme zu schließen.

### 2.3.2 Wärmeleitfähigkeit von amorphen Dielektrika

Zaitlin und Anderson [Zai75] bewiesen mit ihren Messungen, dass der Wärmetransport in amorphen Dielektrika auch unterhalb von 20 K von Phononen getragen wird. Daher kann

die Wärmeleitfähigkeit gemäß der kinetischen Gastheorie und analog zum Debye-Modell wie folgt beschrieben werden

$$\kappa_{\text{ph}} = \frac{1}{3} \sum_{\alpha} \int_0^{\omega_{\text{D}}} C_{\alpha}(\omega) l_{\alpha}(\omega) v_{\alpha}(\omega) d\omega. \quad (2.40)$$

Dabei steht  $\omega_{\text{D}} = k_{\text{B}}\Theta_{\text{D}}/\hbar$  für die Debye-Frequenz, mit der materialspezifischen Debye-Temperatur  $\Theta_{\text{D}}$ . Der Index  $\alpha$  gibt die Polarisation der Phononen an,  $C_{\alpha}(\omega)$  deren Wärmekapazität,  $l_{\alpha}(\omega)$  die mittlere freie Weglänge und  $v_{\alpha}(\omega)$  die Schallgeschwindigkeit. Da bei tiefen Temperaturen  $\hbar\omega_{\text{D}}$  viel größer als die thermische Energie der Phononen im Glas ist, kann die obere Integrationsgrenze in (2.40) ins Unendliche geschoben werden.

Um nach (2.34) die spektrale Wärmekapazität der Phononen zu berechnen, kann man von der inneren Energie

$$U_{\text{ph}}(T) = \sum_{\alpha} \int_0^{\infty} E_{\text{ph}} D_{\alpha,\text{ph}}(\omega) f_{\text{ph}}(\omega) d\omega \quad (2.41)$$

ausgehen. Die Zustandsdichte  $D_{\alpha,\text{ph}}(\omega)$  erhält man in der Debyeschen Näherung zu

$$D_{\alpha,\text{ph}}(\omega) = \frac{1}{2\pi^2 v_{\alpha}^3} \omega^2. \quad (2.42)$$

Desweiteren folgen die Phononen der Bose-Einstein-Verteilung

$$f_{\text{ph}}(\omega) = \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_{\text{B}}} - 1}. \quad (2.43)$$

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

$$C_{\alpha}(\omega) = \hbar\omega D_{\alpha,\text{ph}} \frac{df_{\text{ph}}}{dE} = \frac{\omega^2}{2\pi^2} \frac{k_{\text{B}}}{v_{\alpha}^3} \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2}. \quad (2.44)$$

Bei tiefen Temperaturen limitiert die resonante Streuung an Tunnelsystemen die mittlere freie Weglänge  $l_{\alpha}(\omega)$  der Phononen. In der dominanten Phononennäherung  $E_{\text{ph}} \cong k_{\text{B}}T = \hbar\omega$  folgt daraus, dass die Energie der thermischen Phononen mit der Energieaufspaltung  $E_{\text{TS}}$  der Tunnelsysteme nach (2.16) übereinstimmt.

Mithilfe der Beziehung  $\tau_{\alpha,\text{res}} = l_{\alpha}/v_{\alpha}$  ergibt sich unter der Verwendung von (2.29) für die mittlere freie Weglänge der Phononen

$$l_{\alpha}^{-1}(\omega) = \frac{\gamma_{\alpha}^2 D_0}{\rho v_{\alpha}^3} \pi \omega \tanh\left(\frac{\hbar\omega}{2k_{\text{B}}T}\right). \quad (2.45)$$

Wobei die Schallgeschwindigkeit  $v_{\alpha}(\omega)$  im betrachteten Temperaturbereich nahezu konstant ist [Cla00]. Durch Einsetzen von (2.44) und (2.45) in (2.40) erhält man

$$\kappa(T) = \frac{k_{\text{B}}^2 \rho T^2}{6\pi^3 \hbar^2 D_0} \left( \frac{v_1^2}{\gamma_1^2} + 2 \frac{v_t^2}{\gamma_t^2} \right) \int_0^{\infty} \frac{x^3 e^x (e^x + 1)}{(e^x - 1)^3} dx. \quad (2.46)$$

---

Das Integral ergibt gerade den Wert  $\pi$ . Daraus ergibt sich für obigen Ausdruck

$$\kappa(T) = \frac{k_{\text{B}}^2 \rho}{6\pi^2 \hbar^2 D_0} \left( \frac{v_1^2}{\gamma_1^2} + 2 \frac{v_{\text{t}}^2}{\gamma_{\text{t}}^2} \right) T^2 . \quad (2.47)$$

Das Standardtunnelmodell sagt also eine quadratische Temperaturabhängigkeit für die Wärmeleitfähigkeit voraus. Dies entspricht in sehr guter Übereinstimmung dem experimentell gefundene Verhalten [Hao04a, Ros00, Zel71].

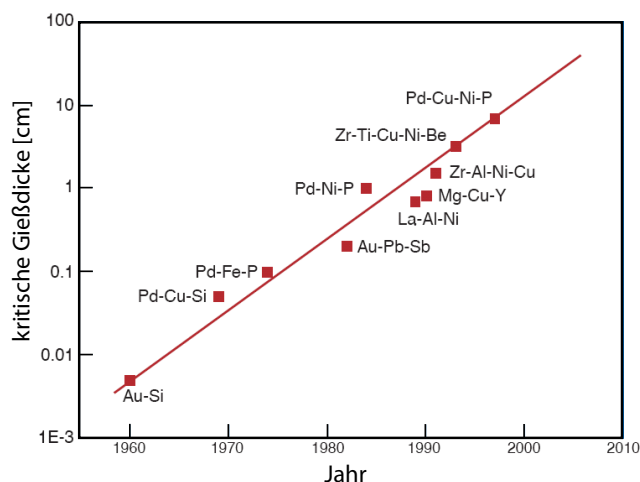


## 3. Metallische Gläser

### 3.1 Überblick

Abgesehen von der Technik der Dünn-Schicht-Epitaxie bei tiefen Temperaturen [Buc54] gelang es lange Zeit nicht, hochgradig ungeordnete atomare Strukturen in festen Metallen zu erzeugen, wie man sie in amorphen Dielektrika beobachten kann. Erst durch die Entwicklung einer neuen Kühltechnik gelang es 1960 Klement und Duwez [Kle60, Duw60] eine binäre Mischung aus Gold und Silizium ( $\text{Au}_{80}\text{Si}_{20}$ ) mit so hoher Geschwindigkeit abzukühlen, dass die Schmelze nicht auskristallisierte, sondern zu einem amorphen Metall erstarrte. Die dazu notwendige kritische Kühlrate von  $10^6$  K/s wurde im sogenannten Spin-Melting-Verfahren erzeugt. Dabei wird die Schmelze auf eine sich schnell rotierende Kupferwalze gespritzt. Mithilfe dieser Technik ist es möglich dünne Filme mit einer Dicke von einigen Mikrometern zu gießen.

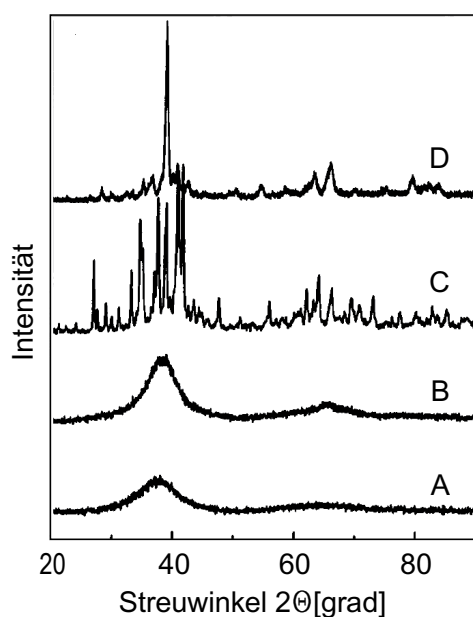
Seitdem sind metallische Gläser in den Blickpunkt unzähliger Untersuchungen gerückt. Durch die stetige Entwicklung besserer Kühltechniken und neuer Legierungen [Kui84] konnte in den letzten 40 Jahren die kritische Kühlrate weiter gesenkt werden. Abbildung 3.1 zeigt den Verlauf der maximal erreichbaren Gießdicke, in der metallische Gläser hergestellt werden können. Heute lassen sich massive metallische Gläser, so genannte „bulk metallic glasses“ (BMG), in Stabform mit bis zu 10 cm Durchmesser gießen [Pek93]. Dabei werden Multikomponentenlegierungen verwendet, die aus mindestens drei Atomsorten zusammengesetzt sind. Als wichtige empirische Schlüsselfaktoren für die Unterdrückung der Nukleation haben sich im Wesentlichen drei Faktoren herausgestellt. So trägt vor allem der Größenunterschied der einzelnen Atome, eine möglichst große negative Mischungsenthalpie und die komplexe Einheitszelle einer Multikomponentenlegierung zu einer guten Glasbildnereigenschaft bei.



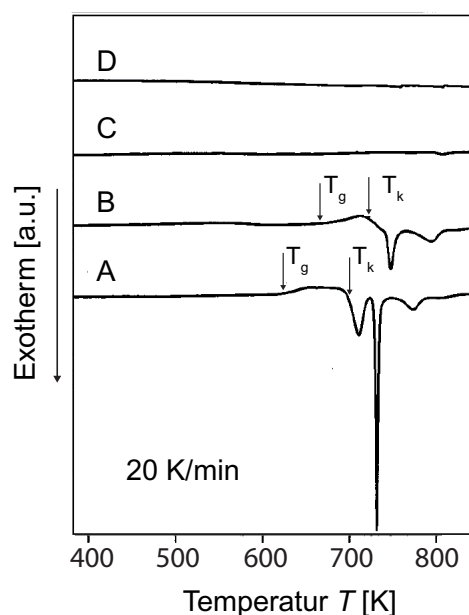
**Abb. 3.1:** Entwicklung der kritischen Gießdicke von amorphen Metallen in den letzten 40 Jahren. Dank neuer Legierungen nahm die maximale Stärke zu, in der metallische Gläser hergestellt werden können [Löf03].

### 3.2 Amorpher Festkörper und unterkühlte Flüssigkeit

Anhand der Röntgendiffraktometrie [Spi05] und der differentiellen Kalorimetrie [Hön96] kann gezeigt werden, dass es sich bei metallischen Gläsern in der Tat um einen amorphen Festkörper und um ein Glas nach der Definition der unterkühlten Flüssigkeit handelt [Don01]. Im Folgenden soll das charakteristische Verhalten metallischer Gläser am Beispiel einer Zr-Ti-Cu-Ni-Be Legierung [Bai02] gezeigt werden. Die Legierungen A bis D haben eine identische atomare Zusammensetzung. Wobei Legierung A vollständig amorph ist und sukzessiv getempert wird bis zur vollständigen Kristallation D.



**Abb. 3.2:** Röntgendiffraktogramm an unterschiedlich amorphen Legierungen A bis D.



**Abb. 3.3:** Differentielle Kalorimetrie der Proben A bis D.

In Abbildung 3.2 ist das Röntgendiffraktogramm für die Legierungen A bis D abgebildet. Während die Proben A und B ein breit verschmiertes Maximum aufweisen, sind bei D und C scharfe, diskrete Peaks erkennbar. Daraus folgt, dass Legierung A vollständig amorph ist und keine kristallinen Strukturen besitzt. Legierung B zeigt schon eine geringe Fernordnung. Anhand der Peaks ist zu erkennen, dass die Probe C polykristallin und die Probe D vollständig ins Gleichgewicht auskristallisiert ist.

Das Diagramm in Abbildung 3.3 zeigt den Verlauf einer differentiellen Kalorimetrie an den Legierungen A bis D. Die Proben D und C zeigen keine exotherme Reaktion und sind folglich kristallin. Wohingegen die Proben A und B den typischen Verlauf einer unterkühlten Flüssigkeit aufweisen. Die eingezeichneten Größen  $T_g$  und  $T_k$  geben die Temperatur des Glasübergangs und der Kristallisation wider. Ein wichtiger Parameter ist die Größe  $\Delta T = T_k - T_g$ . Dies ist der so genannte unterkühlte Bereich. Dessen Wert ist ein Maß für die thermische Stabilität eines Glases und liegt bei metallischen Gläsern auf Zr-Basis bei etwa 80 K.

### 3.3 Wärmeleitfähigkeit von metallischen Gläsern

Da es sich bei metallischen Gläsern trotz ihrer amorphen Struktur letztendlich immer noch um Metalle handelt, können nicht nur die Phononen sondern auch die Leitungselektronen zum Wärmefluss beitragen. Für die Wärmeleitfähigkeit eines metallischen Glases ergibt sich daher [Wil85]

$$\kappa_{\text{tot}} = \kappa_{\text{ph}} + \kappa_{\text{e}} . \quad (3.1)$$

Hierbei ist  $\kappa_{\text{ph}}$  der phononische und  $\kappa_{\text{e}}$  der elektronischen Anteil. Im Bereich tiefer Temperaturen wird sowohl der elektronische Restwiderstand  $\rho_0$  als auch der elektronische Anteil der Wärmeleitfähigkeit  $\kappa_{\text{e}}$  durch die Streuung der Elektronen an Fehlstellen dominiert. Dies rechtfertigt die Verwendung des Wiedemann-Franz-Gesetzes, um den Anteil  $\kappa_{\text{e}}$  zu berechnen

$$\kappa_{\text{e}} = L_0 \frac{T}{\rho_0} , \quad \text{mit } L_0 = 2,45 \cdot 10^{-8} \text{ W}\Omega/\text{K}^2 . \quad (3.2)$$

Die Größe  $L_0$  ist die Lorenzzahl für freie Elektronen. Aufgrund des großen spezifischen elektrischen Widerstandes von metallischen Gläsern ( $\propto 10^2 \mu\Omega\text{cm}$ ) tragen die Elektronen nur zu einem geringen Teil zum gesamten Wärmefluss bei. Ihr Anteil liegt meist im Bereich von 10% bis 30% [Ray80, Löh81a, Her81]. Für den phononischen Anteil lässt sich mit (3.2) folgender Ausdruck finden

$$\kappa_{\text{ph}} = \kappa_{\text{tot}} - L_0 T / \rho_0 . \quad (3.3)$$

Der Wärmetransport durch die Phononen wird dabei durch zwei Beiträge limitiert. So verursacht die zuvor besprochene resonante Streuung der Phononen an den Tunnelsystemen den einen Wärmewiderstand. Der andere Widerstand basiert auf der Streuung von Phononen an Elektronen. Unter der Annahme, dass beide Prozesse parallel und unabhängig voneinander ablaufen, ergibt sich mithilfe der Matthiessen-Regel für Phononen [Löh81b]:

$$\kappa_{\text{ph}} = \left[ (\kappa_{\text{ph}}^{\text{ts}})^{-1} + (\kappa_{\text{ph}}^{\text{e}})^{-1} \right]^{-1} \quad (3.4)$$

Die Größe  $\kappa_{\text{ph}}^{\text{ts}}$  beschreibt den in (2.47) hergeleiteten Ausdruck für die Wärmeleitfähigkeit, die auf der Wechselwirkung der Phononen mit Tunnelsystemen basiert. Der Beitrag durch die Streuung der Phononen mit Elektronen wird mit  $\kappa_{\text{ph}}^{\text{e}}$  beschrieben. Dieser Anteil wird im anschließenden Kapitel genauer betrachtet.

Die Tatsache, dass es auch supraleitende metallische Gläser gibt, macht eine separate Betrachtung der Wärmeleitfähigkeit im normal- und supraleitenden Zustand notwendig. Diese folgt anschließend in Kapitel 3.3.2 und 3.3.3.

#### 3.3.1 Wechselwirkung der Phononen mit Elektronen

Die Wechselwirkung zwischen Phononen und Elektronen trägt zu einem erheblichen Teil zum Wärmewiderstand in metallischen Gläsern bei. Allerdings ist dieser Prozess experimentell nicht direkt zugänglich. So beeinflussen in normal- oder supraleitenden Gläsern

(für  $T > T_C$ ) sowohl die Wechselwirkung der Phononen mit den Tunnelsystemen als auch der elektronische Beitrag die Wärmeleitfähigkeit. Daher ergaben die ersten Messungen an normalleitenden metallischen Gläsern keinen direkten Beweis für diesen Prozess [Mat77]. Erst die Untersuchung von amorphen Supraleitern ermöglicht es, die gesuchte Wechselwirkung separat zu betrachten [Gra77, Löh81b].

Der zugrundeliegende Streumechanismus für die Wechselwirkung zwischen Phononen und Elektronen kann mit der Theorie für hochgradig dotierte kristalline Festkörper beschrieben werden [Ray80]. Die Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit hängt dabei sehr stark von der mittleren freien Weglänge der Elektronen  $l_e$  und der Wellenlänge der Phononen  $q_{\text{ph}}$  ab. Die Verwendung der freien Elektronen-Näherung und des Modells von Nagel und Tauc [Nag75] ergibt für die mittlere freie Weglänge  $l_e \approx 1\text{-}2 \text{ \AA}$  [Wil85, Ray80]. Betrachtet man zusätzlich nur die dominanten Phononen, folgt im Limes tiefer Temperaturen  $q_{\text{ph}}l_e \ll 1$ . In diesem Fall ergibt sich für die Wärmeleitfähigkeit [Mor77]

$$\kappa_{\text{ph}}^e = \frac{5}{\sqrt{3}} \left( \frac{1}{24} + \frac{1}{9} \right) \frac{\hbar k_{\text{B}}^3 M v \Theta}{x^3 m^{*3/2} (2/3 E_{\text{F}})^{5/2} \tau_e} \left( \frac{T}{\Theta} \right) J_2 \left( \frac{\Theta}{T} \right). \quad (3.5)$$

Die Größe  $M$  steht dabei für die Ionenmasse,  $x^3$  für das Ionenvolumen,  $\Theta$  für die Debye-Temperatur,  $m^*$  für die reduzierte Elektronenmasse,  $E_{\text{F}}$  für die Fermienergie,  $\tau_e = l_e/v_{\text{F}}$  mit der Fermigeschwindigkeit  $v_{\text{F}}$  und  $J_2 \left( \frac{\Theta}{T} \right)$  für das Integral

$$J_2(y) = \int_0^y y^2 e^y (e^y - 1)^{-2} dy. \quad (3.6)$$

Im Limes tiefer Temperaturen ( $\Theta/T \gg 1$ ) ergibt das Integral durch numerische Integration  $J_2(\infty) = 3,25$ . Mithilfe der freien Elektronen-Näherung ergibt sich damit für die Wärmeleitfähigkeit die lineare Temperaturabhängigkeit [Mor77]

$$\kappa_{\text{ph}}^e = D_e^{-1} T, \quad \text{mit} \quad D_e^{-1} = (1,82 \cdot 10^{-9}) (\rho_0 \Theta) M z^{-2/3} [\text{W/cmK}^2] \quad (3.7)$$

Dabei ist  $\rho_0$  der elektrische Restwiderstand und  $z$  die mittlere Anzahl der Leitungselektronen pro Atom. Die Größe  $D_e^{-1}$  gibt die Kopplungsstärke der Phonon-Elektron-Streuung an. Der Vergleich mit experimentellen Daten zeigt allerdings, dass die Messwerte  $D_{\text{e,exp}}^{-1}$  um einen Faktor 5-7 größer sind, als durch (3.7) vorhergesagt [Löh81a]. Dies liegt daran, dass mit den verwendeten Näherungen sowohl die Anzahl der Phononen als auch die Zustandsdichte  $D_e(E_{\text{F}})$  der Elektronen unterschätzt wird. Somit gibt  $D_e^{-1}$  nur eine untere Grenze an.

### 3.3.2 Normalleitende metallische Gläser

In normalleitenden Gläsern tragen sowohl die Phononen als auch die Leitungselektronen zum Wärmetransport bei. Die resultierende Wärmeleitfähigkeit ergibt sich aus (3.1) und (3.4) zu

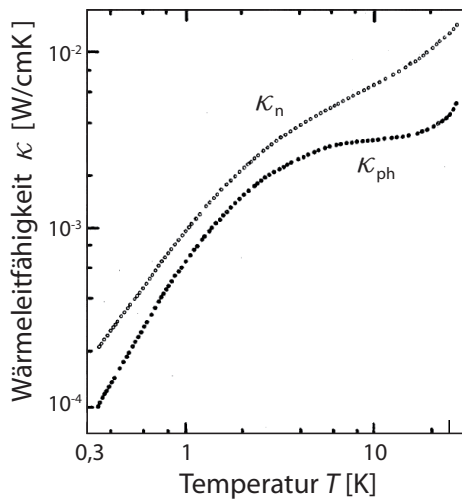
$$\kappa_{\text{n}} = \kappa_{\text{e}} + \kappa_{\text{ph}} = \kappa_{\text{e}} + \left[ (\kappa_{\text{ph}}^{\text{ts}})^{-1} + (\kappa_{\text{ph}}^{\text{e}})^{-1} \right]^{-1} \quad (3.8)$$



Die Größe des elektronischen Anteils  $\kappa_e$  hängt empfindlich vom elektrischen Widerstand des amorphen Metalles ab. Auch die Beimischung magnetischer Verunreinigungen in die Legierung verursacht eine weitere Reduktion des elektronischen Beitrags [Her81]. Allerdings führt die lineare Temperaturabhängigkeit von  $\kappa_e$  im Vergleich zu der nahezu quadratischen von  $\kappa_{\text{ph}}$  bei sehr tiefen Temperaturen ( $T < 0,5 \text{ K}$ ) dazu, dass der relative Beitrag der Elektronen mit sinkender Temperatur stetig zunimmt und schließlich dominiert:

$$\kappa_n \approx \kappa_e \propto T \quad (3.9)$$

In Abbildung 3.4 ist beispielhaft für ein normaleitendes Glas die Wärmeleitfähigkeit  $\kappa_n$  von  $\text{Pd}_{77,5}\text{Cu}_6\text{Si}_{16,5}$  dargestellt [Her81, Wil85]. Der eingezeichnete phononische Anteil berechnet sich nach (3.4) mithilfe des Wiedemann-Franz-Gesetzes. Wegen der schwachen Phonon-Elektron-Kopplung in Normalleitern, zeigt der Anteil  $\kappa_{\text{ph}}$  den gleichen typischen Verlauf dielektrischer Gläser. So skaliert unterhalb von 1 K die Temperaturabhängigkeit mit etwa  $T^{1,75}$  und weist das für amorphe Festkörper typische Plateau zwischen 5 K und 10 K auf. Zu hohen und zu sehr tiefen Temperaturen bestimmen die Elektronen den Verlauf der Wärmeleitfähigkeit. Nur im Bereich um 1 K dominieren die Phononen zu etwa 80% den Wärmefluss.



**Abb. 3.4:** Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit von normaleitendem  $\text{Pd}_{77,5}\text{Cu}_6\text{Si}_{16,5}$  [Her81, Wil85]. Die offenen Kreise geben den Verlauf des gemessenen Gesamtwertes  $\kappa_n$  wieder, die ausgefüllten den des berechneten phononischen Beitrags  $\kappa_{\text{ph}}$ .

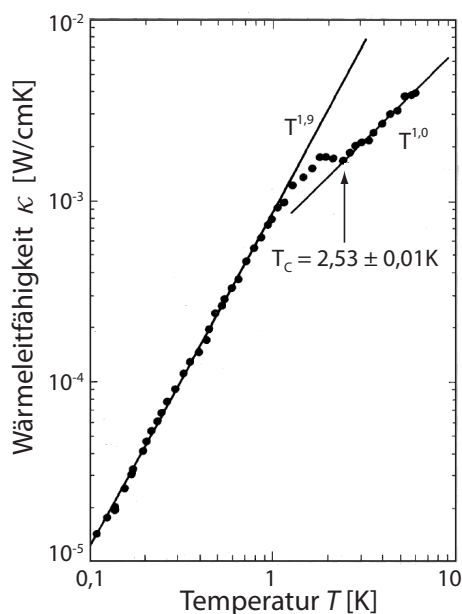
### 3.3.3 Supraleitende metallische Gläser

In supraleitenden metallischen Gläsern kondensieren im Temperaturbereich unterhalb der kritischen Temperatur  $T_c$  die Elektronen zu Cooper-Paaren. Somit stehen diese weder als zusätzlicher Transportkanal für die Wärme zur Verfügung, noch als mögliche Streupartner für die Phononen. Für die Wärmeleitfähigkeit im supraleitenden Zustand ( $T \ll T_c$ ) folgt daher [Sam82]

$$\kappa_s = \kappa_{\text{ph},s} = \kappa_{\text{ph}}^{\text{ts}} \propto T^2 \quad (3.10)$$

Folglich lässt sich die Wärmeleitfähigkeit eines metallischen Glases weit unterhalb der kritischen Temperatur wie in einem dielektrischen Glas beschreiben.

Der Temperaturverlauf der Wärmeleitfähigkeit kann anhand Abbildung 3.5 erklärt werden. Wegen der starken Phonon-Elektron-Kopplung in Supraleitern dominiert dieser Prozess die Wärmeleitfähigkeit im Temperaturbereich oberhalb von  $T_c$  und führt so zu einem linearen Verlauf. Sobald die kritische Temperatur  $T_c$  unterschritten wird und die Kondensation der Elektronen zu Cooperpaaren beginnt, steigt die Wärmeleitfähigkeit wieder an, bis die Streuung an den Tunnelsystemen den weiteren Verlauf zu tieferen Temperaturen bestimmt. Das Maximum in Abbildung 3.5 ist jedoch nicht bei allen supraleitenden metallischen Gläsern erkennbar. So führt ein geringerer elektrischer Widerstand zu einem größeren Beitrag durch die Elektronen zur Wärmeleitfähigkeit im Temperaturbereich oberhalb  $T_c$ . Dieser elektronische Anteil kann die beobachtete Zunahme kompensieren, wodurch im Temperaturverlauf nur ein leichtes Abknicken bei  $T_c$  erkennbar wird [Sam82]. Die stark abfallende Phonon-Elektron-Streurate im supraleitenden Zustand ( $T \ll T_c$ ) lässt sich in guter Übereinstimmung mit der Theorie von Bardeen, Cooper und Schrieffer (BCS) erklären [Tse77]. Genauere Untersuchungen, die sich auf ein erweitertes Modell von Bardeen, Rickayzen und Tewordt (BRT) [Bar59, And74] stützen, führen zu gleichen Ergebnissen [Ray80].



**Abb. 3.5:** Wärmeleitfähigkeit von supraleitenden  $Zr_{70}Pd_{30}$  [Gra77]. Die eingezeichneten Geraden geben die Temperaturabhängigkeit im supraleitenden und normalleitenden Zustand wieder.

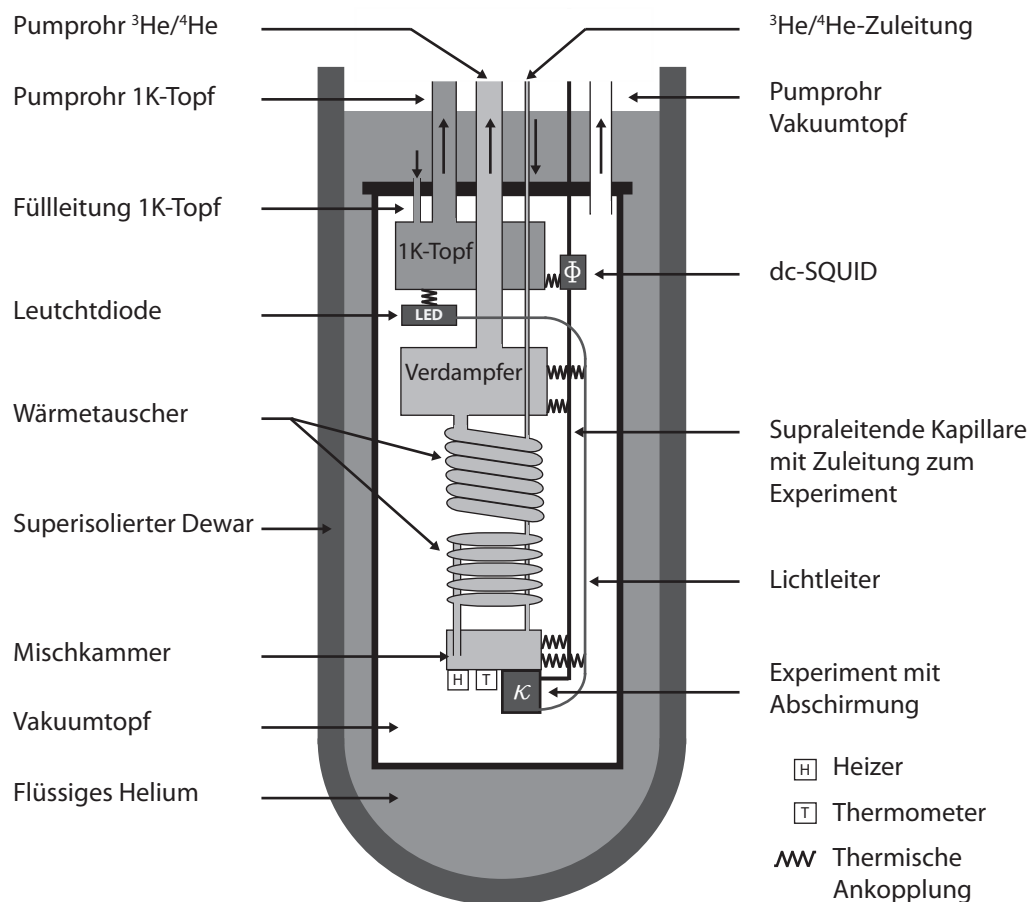
## 4. Experimentelle Methoden

### 4.1 Erzeugung tiefer Temperaturen und Thermometrie

Alle Messungen zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitung wurden bei sehr tiefen Temperaturen, im Bereich von 7 mK bis 120 mK, in einem Verdünnungskryostaten durchgeführt. Im Folgenden soll sowohl kurz auf den verwendeten Kryostaten sowie auf die zugehörige Thermometrie eingegangen.

#### 4.1.1 Der Verdünnungskryostat

Das Prinzip des  $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verdünnungskryostaten wurde im Jahre 1962 von den Physikern London, Clarke und Mendoza vorgeschlagen.



**Abb. 4.1:** Schematische Darstellung eines  $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verdünnungskryostaten und der Versuchsanordnung.

Heutzutage sind Verdünnungskryostaten kommerziell erhältlich und in der Literatur [Ens05, Pob07] ausführlich beschrieben. Daher soll hier nicht genauer auf deren Funktionsweise eingegangen werden.

In Abbildung 4.1 ist der schematische Aufbau des verwendeten Verdünnungskryostaten und die Anordnung der experimentellen Komponenten dargestellt, auf die im nächsten Kapitel näher eingegangen wird. Aufgrund der Kühltechnik des Kryostaten gibt es innerhalb des Vakuumtopfs mehrere Temperaturstufen. Die wärmste davon befindet sich auf dem Niveau des sogenannten 1K-Topfs bei etwa 1,5 K. Die tiefste Temperatur wird an der Mischkammer mit bis zu 6 mK erzielt. Alle Zuleitungen zum Experiment werden an den verschiedenen Temperaturstufen thermisch abgefangen, um parasitäre Wärmeeinträge in die Mischkammer und folglich auch in das Experiment gering zu halten. Die supraleitenden Kabel zwischen Experiment und dc-SQUID verlaufen dabei zur Abschirmung vor hoch- und niederfrequenten elektromagnetischen Feldern durch supraleitende Nb- beziehungsweise PbSn-Kapillaren.

Die Experimentierplattform ist an der Mischkammer angebracht und besteht aus getempertem Kupfer, um einen möglichst guten thermischen Kontakt zu gewährleisten. Hier befindet sich sowohl der Aufbau für die Wärmeleitfähigkeitsmessung, als auch die für die Thermometrie notwendigen Thermometer.

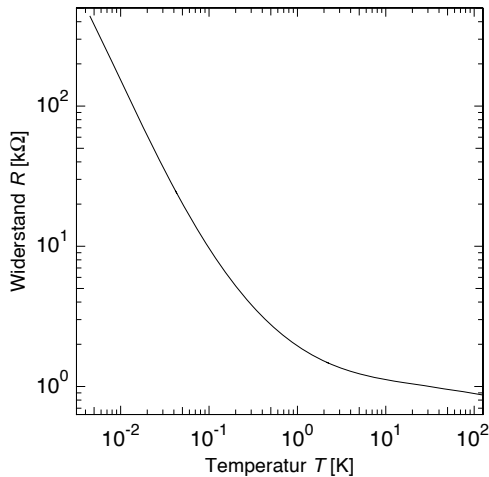
#### 4.1.2 Thermometrie

In diesem Abschnitt soll kurz auf die zwei unterschiedlichen Thermometer eingegangen werden, die zur Messung und Regelung der Mischkammertemperatur verwendet wurden. Hierbei handelt es sich um ein Kohlethermometer, das hauptsächlich zur Temperaturmessung eingesetzt wurde, und um ein Suszeptibilitätsthermometer, welches vorwiegend zur Regelung benutzt wurde.

##### Kohlethermometer

Kohlethermometer besitzen einen temperaturabhängigen Widerstand, der zu tiefen Temperaturen hin zunimmt.

Das in dieser Arbeit verwendete Kohlethermometer (siehe Abbildung 4.2) deckt einen breiten Temperaturbereich von wenigen Kelvin bis hinab zu 5 mK ab. Möchte man das Thermometer jedoch bei Temperaturen unter etwa 20 mK betreiben, so stellt sich heraus, dass die Anregungsspannungen im Bereich weniger Mikrovolt gewählt werden müssen, um parasitäres Heizen durch das Thermometer auf einem vernachlässigbarem Niveau zu halten. Um dennoch einen exakten Temperaturwert zu erhalten, wird eine Mittelung über ein entsprechend langes Zeitintervall notwendig. Dadurch verliert das Kohlethermometer allerdings stark an zeitlicher Auflösung. Bei tieferen Temperaturen kam daher ein weiteres Thermometer zum Einsatz, um eine schnelle und genaue Temperaturbestimmung für die Temperaturregelung der Experimentierplattform an der Mischkammer des Kryostaten zu



**Abb. 4.2:** Kalibrationskurve des verwendeten Kohlethermometers.

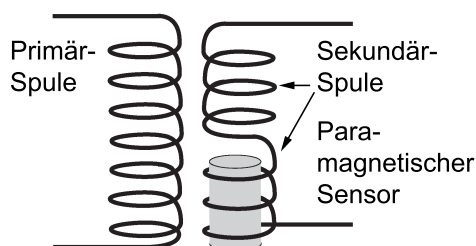
gewährleisten. Auf dieses Thermometer wird im nächsten Abschnitt genauer eingegangen. Das im Rahmen dieser Arbeit eingesetzte Kohlethermometer stammt ursprünglich aus der Arbeitsgruppe von K. Neumaier am Walther-Meißner-Institut in München und war für einen Temperaturbereich von 18 mK bis 4 K geeicht. Die Kalibrationskurve wurde später auf 5 mK extrapoliert [Wei95] und mit einem  $^{60}\text{Co}$  Kernspinorientierungsthermometer [Fle98] überprüft, mit dem Ergebnis, dass die Temperaturen bei 5 mK auf 5 % übereinstimmen. Eine erneute Überprüfung der Kalibration mit einem Rauschthermometer zeigte sogar eine Übereinstimmung auf einem Niveau von nur 2 % [Net07].

### Suszeptibilitätsthermometer

Das Prinzip dieses Thermometers basiert auf der Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität von paramagnetischen Stoffen. Für hinreichend hohe Temperaturen lässt sich diese mithilfe des Curie-Weiss-Gesetzes beschreiben:

$$\chi = \frac{C}{T - T_c}, \quad \text{mit } T > T_c \quad (4.1)$$

wobei mit  $T_c$  und  $C$  die Curie-Temperatur beziehungsweise die Curie-Konstante bezeichnet wird. Somit lässt sich über die Messung der Suszeptibilität die Temperatur des paramagnetischen Sensors bestimmen. Technisch wird die Messung der Suszeptibilität über die Messung der Gegeninduktivität zweier Spulen ermöglicht. In Abbildung 4.3 ist der schematische Aufbau des im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Suszeptibilitätsthermometers gezeigt. Zur besseren Übersicht sind die Primär- und Sekundärspule nebeneinander dargestellt, im realen Aufbau ist die Primärspule jedoch um die Sekundärspule gewickelt. Letztere besteht dabei aus zwei Teilstücken mit gegenläufigem Windungssinn. In der beiden Hälften der Sekundärspule befindet sich der paramagnetische Sensor und im gegensinnig gewickelten Teil eine unmagnetische Keramik. Als Sensormaterial wurde in diesem Thermometer eine Au:Er-Legierung mit einer Erbiumkonzentration von 1700 ppm verwendet.



**Abb. 4.3:** Prinzip des Suszeptibilitätsthermometers. Zur besseren Übersicht sind Primär- und Sekundärspule nebeneinander dargestellt. Die unmagnetische Keramik im oberen Teil der Sekundärspule ist nicht eingezeichnet.

Durch den Einsatz einer metallischen, paramagnetischen Legierung anstatt, häufig üblich, eines paramagnetischen Salzes, wie zum Beispiel CMN, erhöht sich die zeitliche Auflösung des Temperatursignals, da die magnetischen Momente schneller über die Leitungselektronen thermalisieren können. Auf die Eigenschaften des Materials Au:Er wird im Kapitel 4.3.1 noch genauer eingegangen. Die Gegeninduktivität wird im verwendeten Versuchsaufbau mit der Messbrücke des Typs LR-700<sup>1</sup> bestimmt. Weitere Details zum Aufbau und zur Ausleseelektronik des Thermometers finden sich in [Hor99].

Aufgrund der kurzen Relaxationszeit und des geringen Rauschens eignet sich das Suszeptibilitätsthermometer sehr gut zur Temperaturregulierung der Experimentierplattform im Temperaturbereich unterhalb von 50 mK. Eine stabile Regelung ist für die Messung der Wärmeleitfähigkeit besonders wichtig, da der während der Messung erzeugte Temperaturgradient innerhalb der Probe nur 1-3% der Mischkammertemperatur beträgt.

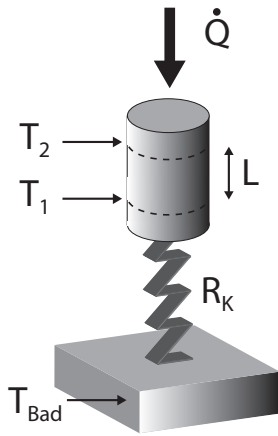
## 4.2 Wärmeleitfähigkeitsmessung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Temperaturabhängigkeit der thermischen Leitfähigkeit eines metallischen Glases bei sehr tiefen Temperaturen gemessen. In den folgenden Kapiteln soll nun zuerst auf das allgemeine Messprinzip der Wärmeleitfähigkeit und danach auf die speziell im hier diskutierten Experiment verwendete Methode eingegangen werden. Das untersuchte Probenmaterial wird in Kapitel 4.4.1 vorgestellt.

### 4.2.1 Allgemeines Messprinzip

Die prinzipielle Messmethode, auf der das durchgeführte Wärmeleitungsexperiment basiert, kann anhand Abbildung 4.4 erläutert werden. Die zu untersuchende Probe ist hierbei an einem Ende über einen thermischen Kontakt an ein Wärmebad mit der bekannten und konstanten Temperatur  $T_{\text{Bad}}$  gekoppelt. Am anderen Ende kann die Probe gehitzt werden. Zwischen diesen beiden Enden befinden sich zwei Thermometer im Abstand  $L$  zueinander. Wird über den Heizer mit konstanter Leistung  $\dot{Q}$  Wärme in der Probe deponiert, bildet

<sup>1</sup>LR-700 AC Gegeninduktivitätsmessbrücke, Linear Research Inc., San Diego, California.



**Abb. 4.4:** Schematische Darstellung des allgemeinen Prinzips zur Messung der Wärmeleitfähigkeit.

sich in der Probe nach einer gewissen Relaxationszeit ein zeitlich konstanter Temperaturgradient  $\Delta T = T_2 - T_1$  zwischen den Positionen der beiden Thermometer aus. Unter der Annahme, dass die zugeführte Heizleistung hinreichend klein ist und  $\Delta T$  sehr viel kleiner als die Badtemperatur  $T_{\text{Bad}}$  ist, berechnet sich die spezifische Wärmeleitfähigkeit  $\kappa$  über

$$\kappa = \frac{L}{A} \frac{\dot{Q}}{T_2 - T_1}. \quad (4.2)$$

Der Quotient  $L/A$  wird dabei durch die Geometrie der Probe bestimmt, wobei  $L$  der Abstand zwischen den beiden Thermometern ist und  $A$  die Querschnittsfläche, durch die die Wärme fließt.

Prinzipiell könnte eine Messung der Wärmeleitfähigkeit auch mit nur einem Thermometer auf der Probe realisiert werden. In diesem Fall berechnet sich der Temperaturgradient aus dem Wert dieses Thermometers und der Badtemperatur. Bei tiefen Temperaturen ist jedoch der Effekt des so genannten Kapitza Widerstands  $R_K$  nicht mehr vernachlässigbar. Dieser verursacht einen zusätzlichen Temperaturgradienten  $\delta T$  an den Grenzflächen zwischen zwei Materialien [Swa89]

$$\delta T = R_K \dot{Q} \quad (4.3)$$

Hier beschreibt  $\dot{Q}$  den Wärmefluss durch die Kontaktfläche. Der Kapitza Widerstand  $R_K$  skaliert bei tiefen Temperaturen mit  $T^{-3}$ , weshalb er zu tieferen Temperaturen immer stärker ins Gewicht fällt. Aus diesem Grunde ist es substantiell für den Versuchsaufbau, den thermischen Kontakt zwischen der Probe und dem Wärmebad zu maximieren und somit den Wärmewiderstand möglichst klein zu halten.

Die anfangs in Abbildung 4.4 vorgestellte Methode bietet daher eine einfache Möglichkeit, diese Problematik zu umgehen. Hier kann der Temperaturgradient in der Probe zwischen den Positionen der beiden Thermometer bestimmt werden. Somit muss der Kapitza Widerstand bei der Auswertung der Messdaten nicht berücksichtigt werden.

Werden die Thermometer beziehungsweise der Heizer mit Drähten kontaktiert, so kann dies, vor allem im Limes tiefster Temperaturen, zu parasitären Wärmeeinträgen und para-

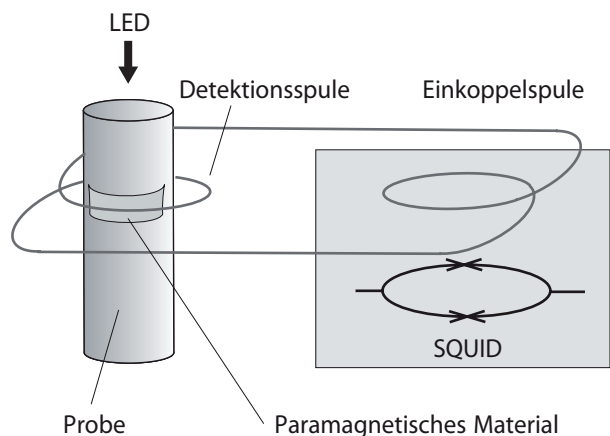
sitären Wärmeleitfähigkeiten führen. Vorallem bei Proben mit sehr geringer Wärmeleitfähigkeit, wie zum Beispiel dielektrischen Gläsern oder supraleitenden metallischen Gläsern, kann dies leicht zu einer Verfälschung der Messdaten führen. Um diese parasitären Effekte zu minimieren, besteht die Notwendigkeit jeden direkten Kontakt zur Probe zu vermeiden. Dies wird im hier vorgestellten Experiment durch die Verwendung einer kontaktlosen Messmethode realisiert.

#### 4.2.2 Berührungsfreie Messmethode

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendete berührungsfreie Messmethode wurde für die Wärmeleitfähigkeitsmessung an dielektrischen Gläsern bei sehr tiefen Temperaturen entwickelt [Neu03, Hao04b]. Der Aufbau wurde auf die Minimierung parasitärer Wärmeeinträge optimiert, um selbst Wärmeeinträge von wenigen Femto-Watt gezielt in der Probe deponieren und detektieren zu können [Wol05, Net07].

Das Prinzip der berührungsfreien Messmethode lässt sich anhand Abbildung 4.5 erklären. Eine genauere Beschreibung der experimentellen Umsetzung erfolgt in Abschnitt 4.2.3.

Das Heizen der Probe erfolgt optisch durch das emittierte Licht einer Leuchtdiode. Dadurch besteht kein direkter mechanischer oder thermischer Kontakt zwischen dem Heizer und der Probe. Als Thermometer werden ein paramagnetische Sensoren eingesetzt, die an



**Abb. 4.5:** Schematischer Aufbau: Paramagnetischer Sensor und Induktionsspule zur Detektion der Flussänderung. Das Heizen der Probe erfolgt optisch über eine Leuchtdiode.

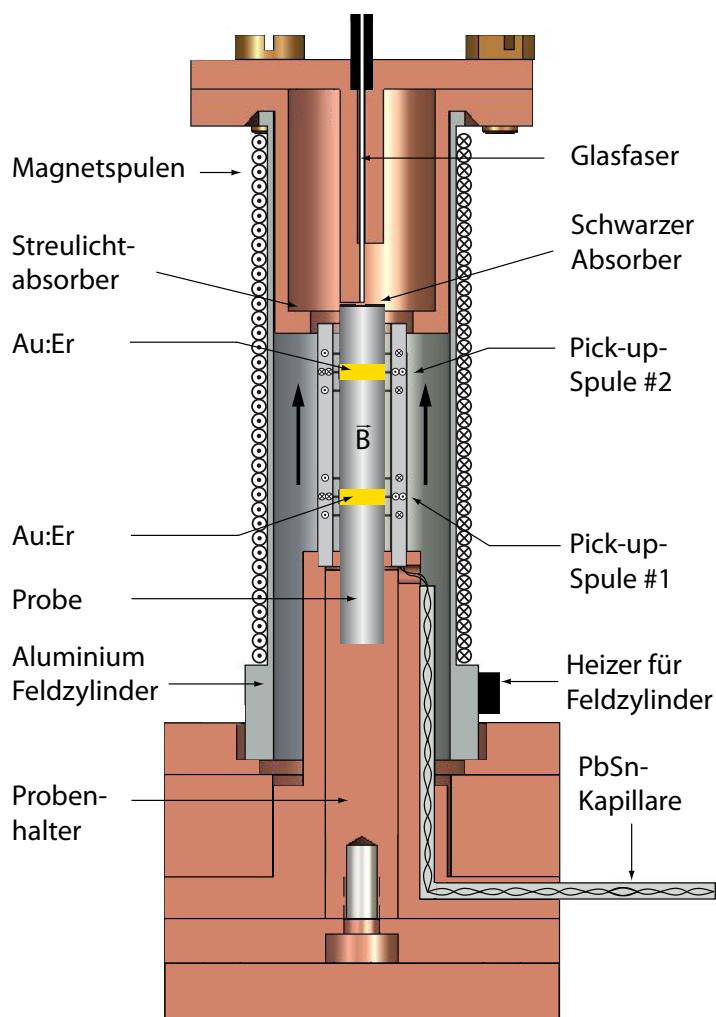
der Probe angebracht sind. Diese befinden sich in einem schwachen äußeren Magnetfeld. Ändert sich die Temperatur der Probe, so führt dies zu einer Temperatur- und damit zu einer Magnetisierungsänderung des thermisch gut angekoppelten paramagnetischen Materials. Diese Magnetisierungsänderung wird induktiv und somit berührungsfrei über eine Detektionsspule aufgenommen. Diese ist Teil eines supraleitenden Flusstransformators. Mit dessen Hilfe wird die Flussänderung in der Detektionsspule an die Einkoppelspule eines Stromsensor-dc-SQUIDs übermittelt. Auf diese Weise verursacht eine Temperaturänderung der Probe eine Flussänderung im dc-SQUID, die als Messgröße für die Temperatur verwendet werden kann. Auf die Eigenschaften des verwendeten paramagnetischen



Materials und die Funktionsweise des dc-SQUIDS wird in den nächsten Abschnitten eingegangen.

### 4.2.3 Versuchsaufbau

Im Folgenden soll der experimentelle Aufbau beschrieben werden. Dazu wird zunächst ein Überblick über den Gesamtaufbau gegeben. Danach werden die einzelnen Komponenten im Detail vorgestellt. Eine ausführliche Beschreibung der Messelektronik folgt im späteren Abschnitt 4.4.2.



**Abb. 4.6:** Schnittbild durch den zylindersymmetrischen Versuchsaufbau. Die Pfeile geben die Richtung des Magnetfeldes an, in dem sich die Au:Er-Sensoren befinden.

Abbildung 4.6 zeigt einen Schnitt durch den verwendeten Versuchsaufbau. Dessen zylindersymmetrische Geometrie durch die zylindrische Probenform bestimmt ist. Im Experiment ist die Probe fest mit einem Halter aus Kupfer verbunden. Um die Thermalisierung des metallischen Glases zu optimieren, ist die Aussparung im Kupferhalter auf Passung mit der Probe. Zusätzlich sind beide Komponenten am Fuß der Probe mit einem tieftempera-

turtauglichen Epoxidharz<sup>2</sup> verklebt, um mögliche Hohlräume auszufüllen. Weiterhin sind für die berührungsfreie Thermometrie zwei 3 Mikrometer dicke Filme aus Au:Er als paramagnetische Sensoren auf der Probe durch Kathodenzerstäubung (Sputtern) aufgebracht. Auf der Stirnseite des Stabes befindet sich eine schwarze Schicht aus CuO, ebenfalls gesputtert, um die Absorption des Lichts zu verbessern. Dieses gelangt über eine Glasfaser von der Leuchtdiode, die auf der Höhe des 1K-Topfes angebracht ist, zum Experiment auf der Mischkammerplattform. Um parasitäres Heizen durch Streulicht zu vermeiden, ist das Ende der Glasfaser von einem geschwärzten Kupfermantel umgeben. Die Kombination aus dem Absorber auf der Probe und der Leuchtdiode bildet somit den berührungsfreien Heizer. Zur Aufnahme der Magnetisierungsänderung befinden sich um die Au:Er-Sensoren herum Detektionsspulen, die Folgenden auch Pick-Up-Spulen genannt werden. Diese sind eingegossen in einen Hohlzylinder aus transparentem Epoxidharz<sup>3</sup>. Eine genauere Betrachtung der Geometrie und der Funktionsweise des Spulenpaares erfolgt in Abschnitt 4.3.4. Auf dem kupfernen Probenhalter ist des Weiteren eine zylindrische Magnetspule angeschraubt. In Abbildung 4.6 ist zusätzlich die Richtung des externen Magnetfeldes  $\vec{B}$  angegeben, in dem sich die paramagnetischen Sensoren befinden. Der genaue Vorgang zur Felderzeugung wird in einem späteren Abschnitt beschrieben.

Der gesamte Aufbau hat einen Durchmesser von 27,0 mm und eine Höhe von 65,5 mm und ist für einen guten thermischen Kontakt mit Messingschrauben an der Experimentierplattform befestigt.

## Leuchtdiode

Die im Experiment als Heizer verwendete Leuchtdiode besitzt bei Raumtemperatur ein Intensitätsmaximum bei einer Wellenlänge von etwa 623 nm. Diese ist mit einer Kupferhalterung auf der Höhe des 1K-Topfes im Kryostaten eingebaut (siehe Abbildung 4.1). Das emittierte Licht wird in eine Glasfaser eingekoppelt, die direkt über der Leuchtdiode platziert ist. Die LED und das Glasfaserende sind in SMA-Stecker-Hülsen eingegossen, um Streulicht im Kryostaten zu vermeiden. Der Lichtleiter verläuft zum mechanischen Schutz in einem Schrumpfschlauch und wird auf dem Weg zur Mischkammer mehrmals thermisch abgefangen. An der Oberseite des Versuchsaufbaus wird die Glasfaser durch eine kleine Öffnung in das Innere der Magnetspule geführt. Die Glasfaser ist dabei mit STYCAST 2850FT in eine spezielle Halterung geklebt, die das Ende der Faser mittig über dem schwarzen Absorber auf der Strinseite der Probe positioniert. Der Abstand zwischen der Probe und der Glasfaser beträgt in dieser Konfiguration etwa 2 mm.

Da die emittierte Lichtleistung der Leuchtdiode keine lineare Abhängigkeit vom Betriebsstrom besitzt, wird die LED gepulst betrieben, um die mittlere Lichtleistung in einem großen Leistungsbereich linear variieren zu können. Dabei wird mithilfe eines Funktionsgenerators ein Rechtecksignal mit einer Amplitude von 4 V und einer konstanten Pulsdauer

<sup>2</sup>STYCAST 2850FT, Hersteller: Emerson and Cuming, 26 Manning Road, Billerica MA, USA.

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

von  $t_{\text{puls}} = 80 \mu\text{s}$  erzeugt. Über die Repetitionsfrequenz  $\nu_{\text{rep}}$  kann die Anzahl der Pulse pro Sekunde eingestellt werden. Somit skaliert die emittierte Lichtleistung  $\dot{Q}_{\text{LED}}$  linear mit der Repetitionsfrequenz. Der Absolutwert der dabei in der Probe deponierten Leistung  $\dot{Q}$  ist allerdings apriori unbekannt. Dies liegt vor allem an der fehlenden Kenntnis des Kopplungsfaktors zwischen Leuchtdiode und Glasfaser, auf der Dämpfung innerhalb der Glasfaser sowie auf des Anteils an reflektiertem Licht am Absorber. Die Änderung der Heizleistung ist aber aufgrund der sehr genauen Steuerung der Repetitionsrate sehr genau bekannt. Daraus ergibt sich für die in der Probe deponierte Leistung der Zusammenhang  $\dot{Q} \propto \nu_{\text{rep}}$ . Im Rahmen des Experiments liegen die verwendeten Frequenzen im Bereich von etwa 5 Hz bis 6500 Hz. Insbesondere wurde bei der Messung darauf geachtet, dass die thermische Relaxationszeit der Probe länger ist als der zeitliche Abstand zwischen zwei Pulsen.

## Feldspule

Für die berührungsfreie Thermometrie mit den Au:Er-Sensoren wird ein äußeres Magnetfeld benötigt. Dieses wird dadurch erzeugt, dass in dem supraleitenden Aluminiumrohr (Feldzylinder) ein Dauerstrom induziert wird. Hierzu ist um den Zylinder eine Magnetspule aus NbTi-Draht gewickelt (siehe Abbildung 4.6). Fließt nun ein Strom durch die Spule und wird mithilfe des angebrachten Heizers der Aluminiumzylinder über seine kritische Temperatur von  $T_c = 1,12 \text{ K}$  geheizt, so kann das Magnetfeld der Spule in das Innere des Aluminiumrohrs eindringen. Kühlt das Aluminiumrohr anschließend wieder unter seine kritische Temperatur ab, so bleibt das Magnetfeld im Feldzylinder eingefroren. Daraufhin kann der Strom wieder langsam aus dem Magneten herausgefahren werden.

Der im Rahmen des Experiments verwendete Magnet erzeugt im homogenen Bereich ein Magnetfeld von 20 Gauss bei einem eingespeisten Strom von 43 mA.

## 4.3 Thermometrie mit paramagnetischen Sensoren

In den folgenden Abschnitten soll die zuvor schon angesprochene berührungsfreie Thermometrie genauer erklärt werden. Dazu werden zuerst die Eigenschaften des paramagnetischen Sensormaterials und anschließend die Signalkette betrachtet.

### 4.3.1 Allgemeine Eigenschaften paramagnetischer Materialien

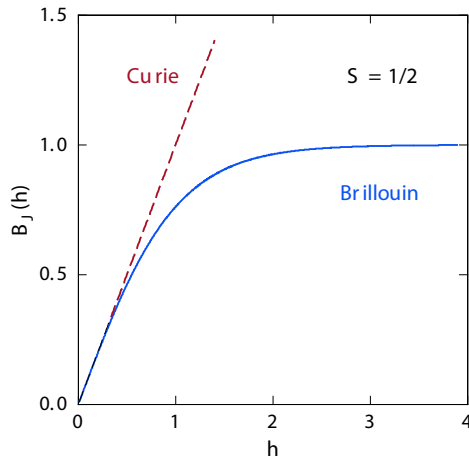
Im Rahmen der statistischen Physik kann gezeigt werden, dass die Magnetisierung eines paramagnetischen Materials mit Gesamtdrehimpuls  $J$  in Abhängigkeit von der Temperatur  $T$  und einem externen Magnetfeld  $B$  durch folgende Gleichung beschrieben werden kann [No107]

$$M(B, T) = n g J \mu_B B_J(h). \quad (4.4)$$

Die Größe  $n$  gibt die Anzahl der magnetischen Momente pro Volumen an,  $g$  den Landé-Faktor und  $B_J(h)$  die so genannte Brillouin-Funktion

$$B_J(h) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{(2J+1)h}{2J}\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{h}{2J}\right), \text{ mit } h = \frac{gJ\mu_B B}{k_B T}. \quad (4.5)$$

Abbildung 4.7 zeigt den Verlauf von  $B_J(h)$  mit  $J = 1/2$ . In diesem Spezialfall vereinfacht sich die Brillouin-Funktion zu  $B_{1/2}(h) = \tanh(h)$ . Im Limes großer Felder oder tiefer Tem-



**Abb. 4.7:** Verlauf der Brillouin-Funktion  $B_{1/2}(h)$  und der entsprechenden Curie-Näherung für  $h \ll 1$ .

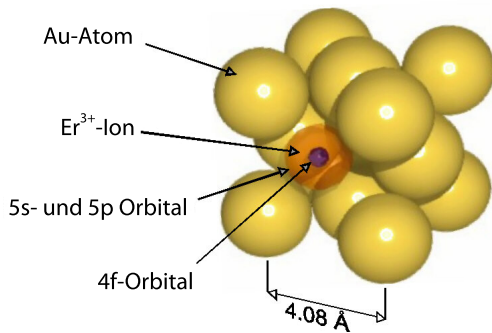
peraturen folgt für das Argument  $h \gg 1$ . In diesem Fall strebt  $B_J(h)$  asymptotisch gegen einen endlichen Grenzwert. Physikalisch besagt dies, dass die Magnetisierung in Sättigung getrieben wird und alle magnetischen Momente parallel ausgerichtet sind. Im Limes hoher Temperaturen oder kleiner Felder,  $h \ll 1$ , kann  $B_J(h)$  mit der Reihenentwicklung genähert werden. Daraus ergibt sich mit (4.4) das bekannte Curie-Gesetz, wonach die Magnetisierung proportional zu  $1/T$  abnimmt

$$M(T) = \frac{\lambda_C B}{\mu_0 T}, \text{ mit } \lambda_C = NJ(J+1)\mu_0\mu_B^2 g^2 / 3k_B. \quad (4.6)$$

Die Größe  $\lambda_C$  bezeichnet darin die Curie-Konstante. Aus obiger Überlegung folgt, dass ein paramagnetisches Material als Thermometer verwendet werden kann, solange die Bedingung  $T \geq gJ\mu_B/k_B B$  erfüllt bleibt. Vorteilhaft für eine Temperaturmessung bei tiefen Temperaturen mit einem Magnetisierungsthermometer ist außerdem, dass es aufgrund des  $1/T$ -Verhaltens mit sinkender Temperatur empfindlicher wird und somit eine verbesserte absolute Temperaturentauflösung erreicht werden kann.

### 4.3.2 Eigenschaften des verwendeten Sensormaterials Au:Er

Wie im vorangegangenen Abschnitt gezeigt wurde, spielt die Wahl des paramagnetischen Materials eine entscheidende Rolle für die Thermometrie. Hiervon hängt nicht nur die

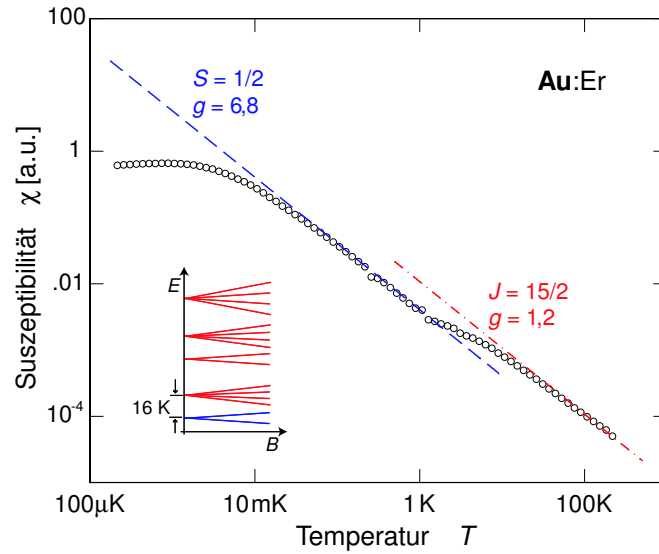


**Abb. 4.8:** Schaubild einer Einheitszelle des Gold-fcc-Gitters. Ein  $\text{Au}^+$  wurde hier durch ein  $\text{Er}^{3+}$ -Ion ersetzt.

Qualität der Messsignale ab, sondern auch der Temperaturbereich, in dem gemessen werden kann.

Das im Experiment verwendete Sensormaterial besteht aus einer verdünnten Legierung des Edelmetalls Gold und des Seltenen-Erden-Metalls Erbium ( $\underline{\text{Au}}:\text{Er}$ ). Dabei wird in einer Goldschmelze eine geringe Menge Erbium, wenige 100 ppm, gelöst. Jedes Erbiumatom gibt drei Elektronen an das System der delokalisierten Elektronen ab und setzt sich als  $\text{Er}^{3+}$ -Ion auf einen regulären Gitterplatz in der fcc-Goldmatrix. Die Elektronen der nur teilweise gefüllten  $4f$ -Schale tragen ein permanentes magnetisches Moment, was zu einem paramagnetischen Verhalten der  $\underline{\text{Au}}:\text{Er}$ -Legierung führt. Die  $4f$ -Schale des Erbiumions besitzt einen Radius von ungefähr  $0,3 \text{ \AA}$ . Wie in Abbildung 4.8 gut zu erkennen ist, sind die  $4f$ -Elektronen tief im Inneren des Ions lokalisiert und werden durch die Elektronen der größeren  $5s$  und  $5p$  Orbitale weitgehend vom Kristallfeld der Goldmatrix abgeschirmt. Die Quantenzahl des Gesamtdrehimpulses  $J$  lässt sich somit nach der Hundschen Regel zu  $J = 15/2$  berechnen, mit einem Landé-Faktor von  $g = 6/5$ . Mit diesen zwei Parametern lässt sich der Temperaturverlauf der Magnetisierung bis etwa 100 K hinab beschreiben. Bei tieferen Temperaturen kann der Einfluss des Kristallfeldes nicht mehr vernachlässigt werden. Als Folge spaltet sich der 16-fach entartete Grundzustand des  $\text{Er}^{3+}$ -Ions in eine Reihe von Multipletts auf. Die Energieaufspaltung im Nullfeld zwischen dem energetisch günstigsten Multiplett, einem  $\Gamma_7$ -Kramers-Doublett, und dem ersten angeregten Multiplett wurde durch eine Reihe verschiedener Experimente bestimmt [Dav73, Sjö75]. Der zur Zeit wohl zuverlässigste Wert stammt aus einem Neutronenstreuungsexperiment mit  $\Delta E = 17\text{K} \cdot k_B$  [Hah92]. Bei Temperaturen unter 1 K werden nur noch die Niveaus des  $\Gamma_7$ -Kramers-Doubletts thermisch besetzt. Daher kann  $\underline{\text{Au}}:\text{Er}$  bei diesen Temperaturen durch ein effektives Zwei-Niveau-System mit einem Quasi-Spin von  $\tilde{S} = 1/2$  und einem Landé-Faktor von  $g = 34/5$  betrachtet werden [Tao71].

Abbildung 4.9 zeigt die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität von  $\underline{\text{Au}}:\text{Er}$  im Temperaturbereich von  $100 \mu\text{K}$  bis 300 K [Fle03]. Wie bereits erwähnt, lässt sich der Verlauf oberhalb von 100 K durch ein Curie-Gesetz mit  $J = 15/2$  und  $g = 6/5$  beschreiben. Unterhalb von 100 K weichen die gemessenen Daten zunehmend von dieser Beziehung ab. Der Grund hierfür ist die Abnahme der thermischen Besetzung der energetisch höheren Multipletts. Im Temperaturbereich unterhalb von 1 K ist dann nur noch das Grundzustands-Doublett besetzt und die gemessene Suszeptibilität folgt einer Curie-



**Abb. 4.9:** Magnetische Suszeptibilität einer  $\text{Au:Er}_{660\text{ppm}}$ -Legierung als Funktion der Temperatur [Fle03]. Der diamagnetische Anteil von Gold wurde zuvor abgezogen. Für den Hochtemperaturbereich oberhalb 100 K und den Bereich unterhalb von 1 K sind die Curie-Geraden mit  $J = 15/2$  und  $g = 6/5$  bzw.  $\tilde{S} = 1/2$  und  $g = 34/5$  eingezeichnet.

Geraden mit  $\tilde{S} = 1/2$  und  $g = 34/5$ . Die Abweichung hiervon, die bei Temperaturen unterhalb von 50 mK beobachtbar ist, beruht auf den Wechselwirkungen zwischen den magnetischen Momenten der  $\text{Er}^{3+}$ -Ionen. Bei ungefähr 0,9 mK zeigt sich ferner ein Maximum im Verlauf der Suszeptibilität, das sich auf den Übergang in einen Spinglaszustand zurückführen lässt.

Die im Rahmen dieser Arbeit diskutierten Wärmeleitfähigkeitsmessungen wurden in einem Temperaturbereich zwischen 5 mK und etwa 100 mK durchgeführt. In diesem Temperaturbereich wird sowohl die Magnetisierung, als auch die spezifische Wärme der Legierung von den Erbiumionen dominiert. Abbildung 4.10 zeigt die gemessene Magnetisierung und spezifische Wärme von  $\text{Au:Er}_{300\text{ppm}}$  in Abhängigkeit von der Temperatur für eine Reihe von Magnetfeldern. Wie man sieht, lassen sich die beiden thermodynamischen Größen zwar qualitativ durch die Brillouin-Funktion beziehungsweise durch den Verlauf der für Zwei-Niveau-Systeme üblichen Schottky-Anomalie beschreiben. Für eine quantitative Beschreibung beider Größen müssen allerdings die Wechselwirkungen zwischen den magnetischen Momenten der  $\text{Er}^{3+}$ -Ionen berücksichtigt werden. Zu diesen zählen die Dipol-Dipol-Wechselwirkung und die indirekte Austausch-Wechselwirkung über die Leitungselektronen des Wirtmetalls, die so genannte RKKY-Wechselwirkung. Die durchgezogenen Linien in Abbildung 4.10 zeigen das Ergebnis numerischer Berechnungen der Magnetisierung beziehungsweise der spezifischen Wärme von  $\text{Au:Er}$  [Fle03]. Die berechneten Kurven reproduzieren die gemessenen Daten sehr präzise. Die Tatsache, dass die thermodynamischen Eigenschaften von  $\text{Au:Er}$ -Legierungen zuverlässig berechenbar sind, wird bei der Diskussion der im Rahmen dieser Arbeit aufgenommenen Daten von großer Bedeutung sein.

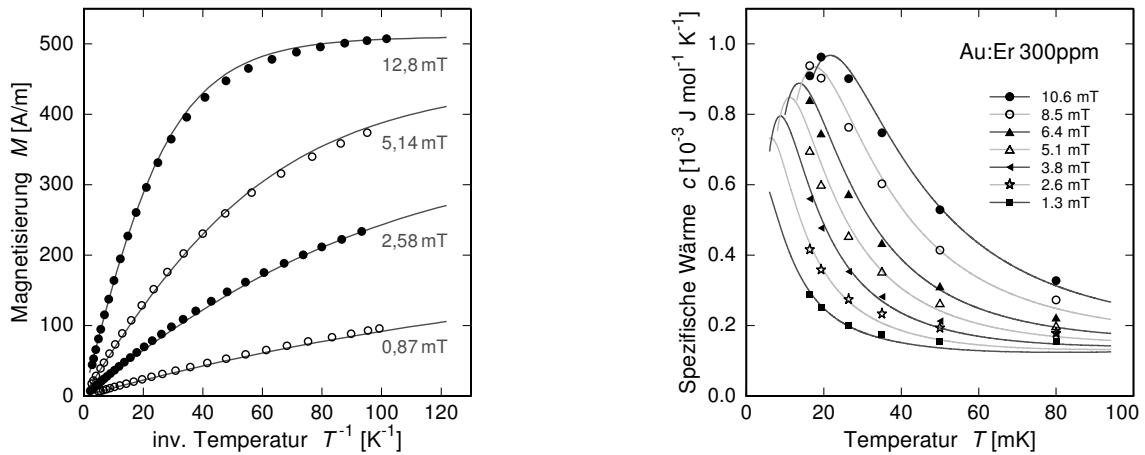


Abb. 4.10: Magnetisierung und Wärmekapazität einer  $\text{Au:Er}_{300\text{ppm}}$ -Legierung für verschiedene Magnetfelder. Die durchgezogenen Linien zeigen das Ergebnis numerischer Berechnungen.

### 4.3.3 dc-SQUID-Magnetometer

#### dc-SQUID

Für die Messung der Magnetisierung der paramagnetischen Sensoren wurden im Rahmen dieser Arbeit zwei sogenannte dc-SQUID-Magnetometer<sup>4</sup> verwendet. Dabei handelt es sich um ein supraleitendes Bauteil, das magnetische Flussänderungen auf ein Spannungssignal abbildet. Abbildung 4.11 zeigt den schematischen Aufbau eines dc-SQUIDS. Es besteht aus einem supraleitenden Ring, der an zwei Stellen durch dünne Isolationsschichten unterbrochen ist, den so genannten Josephson-Kontakten. Innerhalb eines geschlossenen supraleit-

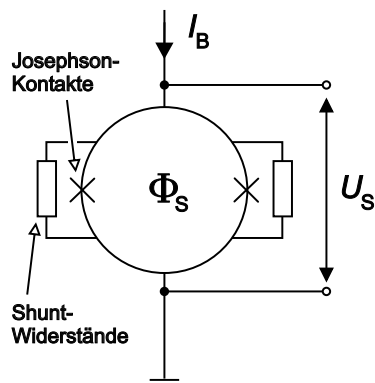
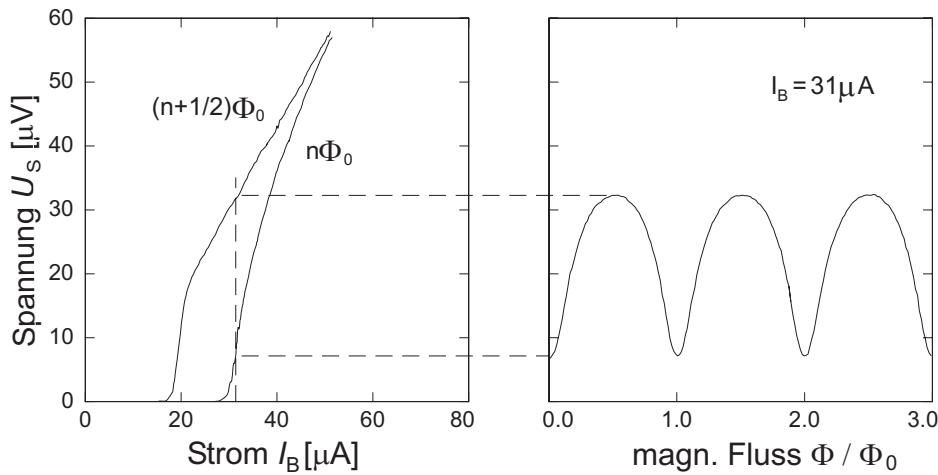


Abb. 4.11: Schematischer Aufbau eines dc-SQUIDS mit Shunt-Widerständen nach [Wei96]. Die Josephson-Kontakte sind durch Kreuze dargestellt.

<sup>4</sup>SQUID: Superconducting QUantum Interference Device.

enden Rings kann der Zustand der Cooperpaare durch eine makroskopische Wellenfunktion beschrieben werden. Im Rahmen der Quantenmechanik lässt sich damit die Quantisierung des magnetischen Flusses durch den Ring beziehungsweise der an den dünnen Oxidschichten (Tunnelbarrieren) des unterbrochenen Rings auftretende Josephson-Effekt, auf dem das physikalische Prinzip des dc-SQUIDs basiert, herleiten [Hun07]. Über die Josephson-Kontakte kann äußerer magnetischer Fluss in das Innere des Rings eindringen. Dadurch ändert sich die Phasendifferenz der makroskopischen Wellenfunktion der Cooper-Paare zwischen den beiden Kontakten. Diese Differenz hängt dabei nicht nur empfindlich vom Biasstrom  $I_B$  durch den Ring ab, sondern auch vom umschlossenen Fluss  $\Phi_S$ .

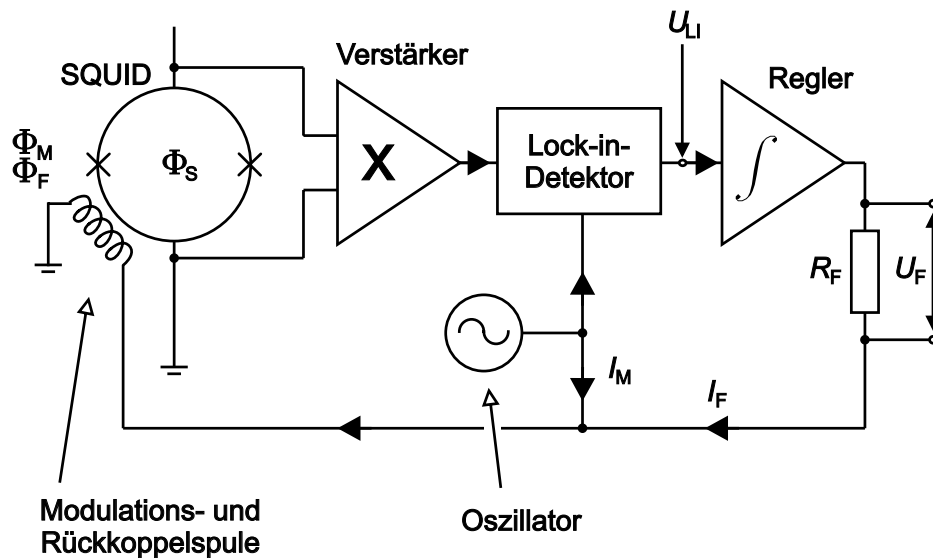


**Abb. 4.12:** *Links:* Typische Strom-Spannung Charakteristik eines dc-SQUIDs für  $\Phi_S = n\Phi_0$  und  $\Phi_S = (n + 1/2)\Phi_0$ . *Rechts:* Spannung-Fluß Charakteristik bei festem Biasstrom  $I_B > I_C$  [Cla96].

In Abbildung 4.12 ist der charakteristische Verlauf des Spannungsabfalls  $U_S$  in Abhängigkeit vom Biasstrom  $I_B$  aufgetragen. Solange der Strom kleiner ist als ein bestimmter kritischer Strom  $I_C$ , wird der Strom im SQUID durch die Cooper-Paare getragen, die verlustfrei durch die Josephson-Kontakte tunneln. Solange dies der Fall ist, fällt über dem SQUID keine Spannung ab. Überschreitet der Biasstrom einen kritischen Wert  $I_C$ , werden Cooper-Paare aufgebrochen und es kommt zum Tunneln von so genannten Quasiteilchen. Hierbei steigt die Spannung  $U_S$  zunächst steil an und geht dann in ein ohmsches Verhalten über. Der Wert des kritischen Stroms hängt dabei einerseits von der Geometrie der Tunnelbarrieren, andererseits periodisch vom magnetischen Fluss  $\Phi_S$  ab, der die vom SQUID eingeschlossene Fläche durchsetzt. Um dabei ein hysteretisches Verhalten des SQUIDs zu unterdrücken, sind parallel zu den Josephson-Kontakten Shunt-Widerstände verschaltet [Cla96]. In Abbildung 4.12 sind die beiden extremen Strom-Spannungs-Kennlinien eines SQUIDs dargestellt. Beträgt der Fluss durch das SQUID ein ganzzahliges Vielfaches des magnetischen Flussquants  $\Phi_0 = h/2e = 2,07 \cdot 10^{-15}$  Vs,  $\Phi_S = n\Phi_0$ , so ist der kritische Strom maximal und im Fall  $\Phi_S = (n + 1/2)\Phi_0$  ist er minimal.

Wird das SQUID mit einem Biasstrom  $I_B$  betrieben, der etwas größer ist als der größte





**Abb. 4.13:** Aufbau einer Flux-Locked-Loop-Schaltung zur Linearisierung der Spannung-Fluss-Charakteristik eines dc-SQUIDs mit einer flussmodulierten Auslesung.

kritische Strom  $I_C$ , dann hängt der Spannungsabfall  $U_S$  über dem SQUID sehr empfindlich vom eingeschlossenen Fluss  $\Phi_S$  ab. Wie im rechten Teil von Abbildung 4.12 zu sehen ist, oszilliert die Spannung mit der Periode von genau einem Flussquant  $\Phi_0$ . Diese periodische Abhängigkeit von  $\Phi_S$  macht das SQUID ohne weitere Beschaltung zu einem stark nicht-linearen Fluss-Spannungs-Wandler. Diese Tatsache beschränkt den nutzbaren Flussbereich, in dem Die Spannung linear vom magnetischen Fluss abhängt, auf ein kleines Intervall von nur  $\Phi_0/4$ . Daher wird eine weitere Elektronik benötigt, damit das SQUID in einem großen Flussbereich als linearer Fluss-Spannungs-Wandler linear betrieben werden kann.

### Flux-Locked-Loop-Schaltung

Die Linearisierung der periodischen Fluss-Spannung-Kennlinie eines SQUIDs wird unter der Verwendung der sogenannten Flux-Locked-Loop-Schaltung realisiert, wie sie in Abbildung 4.13 skizziert ist. Die Idee dieser Schaltung besteht darin, eine vom Experiment hervorgerufene Flussänderung durch einen äquivalenten Rückkoppelfluss zu kompensieren. Auf diese Weise kann das SQUID auf einem Punkt der Fluss-Spannungskennlinie maximaler Steigung, einem so genannten Arbeitspunkt, stabilisiert werden. Um das zu erreichen, wird über die Modulations- und Rückkoppelspule der zusätzliche Fluss  $\Phi_F$  in das SQUID eingekoppelt, der eine von außen, das heißt vom Experiment, im SQUID erzeugte Flussänderung genau kompensiert. Ein elektronischer Regler (Integrator) übernimmt die Steuerung des hierfür benötigten Stroms  $I_F$ . Dieser fließt durch den in Reihe geschalteten Rückkopplungswiderstand  $R_F$ . Die dabei abfallende Spannung  $U_F$  ist folglich proportional zur kompensierten Flussänderung und kann somit als Messsignal herangezogen werden.

Bei der im Experiment verwendeten Elektronik dient die Ableitung der Spannung  $U_S$  als Regelgröße. Durch die zusätzliche Verwendung der Lock-In-Technik wird eine verbesserte Empfindlichkeit für das Spannungssignal erreicht. Hierzu wird dem Kompensationsstrom  $I_F$  ein Modulationsstrom  $I_M$  mit einer Frequenz von 250 kHz überlagert, der im SQUID eine sinusförmige Änderung des magnetischen Flusses mit einer Amplitude von etwa  $1/4 \Phi_0$  erzeugt. Die Spannungsantwort des SQUIDs wird über einen Transformator, der zur Impedanzanpassung dient, von einem integrierten Lock-In-Verstärker ausgelesen und somit demoduliert. Die Trägerfrequenz der Flussmodulation limitiert folglich die Bandbreite der SQUID-Elektronik. Die beiden im Experiment verwendeten SQUIDs sowie die Rückkoppelelektronik gehören zu einem SQUID-System<sup>5</sup> mit einer Bandbreite von circa 100 kHz.

### Flusstransformator gekoppelte dc-SQUIDs

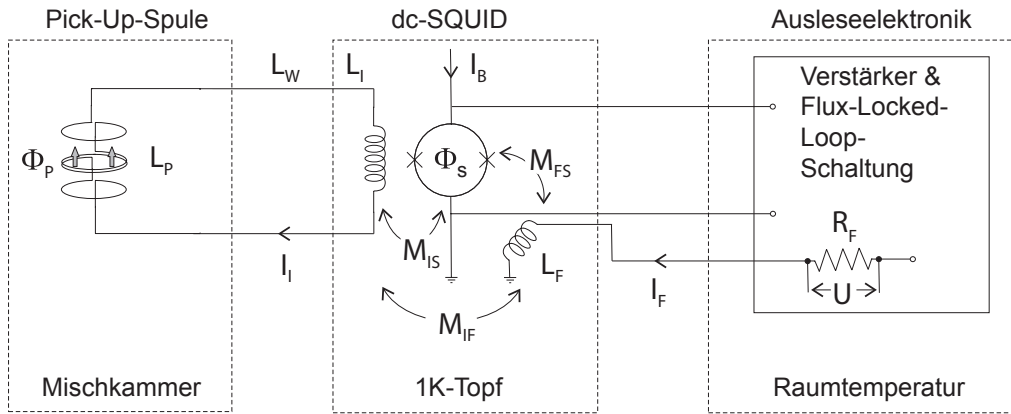
Im durchgeführten Experiment sind die SQUIDs und die zu vermessende Probe räumlich voneinander getrennt. So befindet sich das SQUID auf der 1K-Topf-Plattform bei konstanter Temperatur, wohingegen der eigentliche Versuchsaufbau zur Messung der Wärmeleitfähigkeit auf der Experimentierplattform an der Mischkammer montiert ist, deren Temperatur während des Experiments variiert wird. Um die zu messende magnetische Flussänderung in das SQUID einkoppeln zu können, wurde im Rahmen dieser Arbeit ein so genannter supraleitender Flusstransformator verwendet, wie er in Abbildung 4.14 schematisch dargestellt ist. Der Flusstransformator besteht aus einer Detektionsspule, die einen paramagnetischen Temperatursensor umgibt, und einer Einkoppelspule mit guter induktiver Kopplung zum SQUID und bildet einen komplett supraleitenden Stromkreis, in dem Fluss erhaltung gilt. Das Design und die Funktionsweise der Detektionsspule wird im Abschnitt 4.3.4 genauer behandelt.

Im Folgenden wird gezeigt, wie man von der gemessenen Spannung  $U$ , die über dem Widerstand  $R_F$  der Flux-Locked-Loop Schaltung abfällt, auf die magnetische Flussänderung in der Detektionsspule schließen kann. Eine hierbei wichtige und messbare Größe ist die Spannung  $U_{\Phi_0}$ . Diese entspricht genau der Spannung  $\delta U = R_F \delta I_F$ , die über  $R_F$  abfällt, wenn der Rückkopplungsstrom  $I_F$  eine Flussänderung im SQUID von einem Flussquant kompensiert. Unter Berücksichtigung der Fluss erhaltung erhalten wir nach einer kurzen Rechnung für die Spannung pro Flussquant den Ausdruck

$$U_{\Phi_0} = U_{\Phi_0}^{\text{offen}} \left( \frac{1}{1 - \frac{M_{IS} M_{IF}}{M_{FS} L_I} \frac{L_I}{L_P + L_W + L_I}} \right). \quad (4.7)$$

Dabei bezeichnet  $U_{\Phi_0}^{\text{offen}}$  die Spannungsänderung pro Flussquant, wenn die Einkoppelspule nicht mit der Detektorspule verbunden ist und somit einen offenen Stromkreis darstellt. Die restlichen Größen in (4.7) sind Induktivitäten und wurden in der Bildunterschrift von Abbildung 4.14 definiert.

<sup>5</sup>pcSQUID PCI-100, STAR Cryoelectronics, Santa Fee, NM, USA.



**Abb. 4.14:** Aufbau eines SQUID-Magneometers mit Flusstransformator: Flussänderungen, die in der Pick-Up-Spule detektiert werden, koppeln über den Flusstransformator in das SQUID ein. Die verwendeten Abkürzungen bedeuten:

$\Phi_P$	Fluss durch die Pick-Up-Spule	$I_F$	Strom des Rückkoppelkreises
$\Phi_S$	Fluss durch das SQUID	$I_I$	Strom in der Einkoppelspule
$L_P$	Induktivität der Pick-Up-Spule	$R_F$	Widerstand des Rückkoppelkreises
$L_W$	Induktivität der Leitungen	$U$	gemessene Spannung
$L_I$	Induktivität der Einkoppelspule	$M_{xy}$	Gegeninduktivitäten
$L_F$	Induktivität der Feedbackspule		

Für den Zusammenhang zwischen der Änderung des magnetischen Flusses  $\delta\Phi_P$  in der Pick-Up-Spule des Aufbaus und der ausgelesenen Spannungsänderung  $\delta U$  liefert eine analoge Rechnung

$$\delta U = U_{\Phi_0}^{\text{offen}} \frac{\delta\Phi_P}{\Phi_0} \frac{M_{IS}}{L_P + L_W + L_I \left(1 - \frac{M_{IS}M_{IF}}{M_{FS}L_I}\right)} = U_{\Phi_0} \frac{M_{IS}}{L_P + L_W + L_I} \frac{\delta\Phi_P}{\Phi_0}. \quad (4.8)$$

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

Die beiden im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten SQUIDs sind nahezu identisch. Ihre Spezifikationen sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst.

Abschließend zur Betrachtung der verwendeten dc-SQUIDs sollte noch als wichtiger Punkt erwähnt werden, dass es während langen, kontinuierlichen Messungen, vorallem wenn der insgesamt überstrichene Flussbereich groß ist, immer wieder zu sogenannten „Flusssprüngen“ kommt. Diese beruhen auf der Tatsache, dass der Spannungsbereich der Rückkoppelelektronik nur innerhalb von  $\pm 10$  V liegt. Wird dieser Bereich überschritten, wird die Eingangsspannung des Integrators für kurze Zeit auf Null gesetzt. Aufgrund der Periodizität der Fluss-Spannungs-Kennlinie, springt die Schaltung dabei auf einen neuen Arbeitspunkt, der sich um  $n \cdot \Phi_0$  vom vorherigen Arbeitspunkt unterscheidet. Für das ausgelesene

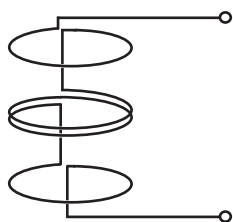
Spannungssignal führt dies zum einem Sprung von  $n \cdot U_{\Phi_0}$ .

$U_{\Phi_0}^{\text{offen}}/R_F$	5.5 $\mu\text{A}$
$L_I$	620 nH
$M_{IS}$	10 nH
$\frac{M_{IS}M_{IF}}{M_{FS}L_I}$	0.922

**Tab. 4.1:** Spezifikationen der verwendeten Stromsensor-dc-SQUIDS.

#### 4.3.4 Detektionsspulen

Im Experiment wird die Magnetisierungsänderung der beiden Au:Er-Sensoren induktiv über zwei Detektionsspulen nachgewiesen. Die in den Detektionsspulen bewirkte Flussänderung wird, wie in Abschnitt 4.3.3 beschrieben, über supraleitende Flusstransformatoren in jeweils ein dc-SQUID eingekoppelt.

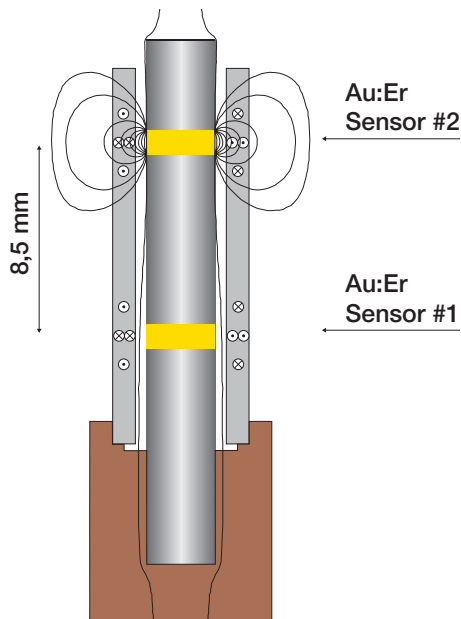


**Abb. 4.15:** Darstellung eines Gradiometers zweiter Ordnung: Die zwei Windungen in der Mitte besitzen eine gegensinnige Wicklungsrichtung gegenüber den zwei äußeren.

Die verwendeten Pick-Up-Spulen sind jeweils als koaxiale Gradiometer zweiter Ordnung aufgebaut. Wie in Abbildung 4.15 dargestellt ist, besteht ein Gradiometer dieser Art aus insgesamt vier Windungen, wobei die zwei äußeren gegenüber den mittleren zwei Windungen einen entgegengesetzten Windungssinn besitzen. Wird eine solche Detektionsspule von homogenen Magnetfeldern oder von Magnetfeldern mit linearem Gradienten durchsetzt, so bewirken diese Felder aufgrund der gegensinnigen Wicklungen keine Netto-Flussänderung und somit auch kein Signal im SQUID. Somit ist die Detektionsspule nur für die Änderung gekrümmter Feldlinien sensitiv, das heißt, auf Magnetfelder für die  $\partial^2 B/\partial z^2 \neq 0$  gilt. Die Detektionsspulen wurden aus supraleitendem Niob-Draht mit 125  $\mu\text{m}$  Durchmesser gewickelt und in einem Zylinder aus STYCAST 1266 Epoxidharz vergossen. Der Durchmesser der Spulen beträgt 4 mm und die Höhe jeder Spulen 2,5 mm.

Im Aufbau sind die Detektionsspulen so angeordnet, dass die mittlere Doppelwindungen jeweils auf Höhe einer der beiden Au:Er-Sensoren liegen. Beide Sensoren haben zueinander einen Mitte-zu-Mitte Abstand von  $L = 8,5$  mm. Dieser Abstand gewährleistet, dass das magnetische Übersprechen zwischen den beiden Thermometern gering bleibt. Unter Verwendung von numerischen Finite-Elemente-Rechnungen<sup>6</sup> lässt sich das Übersprechen und die Signalthöhe für die gewählte Anordnung berechnen. Für die Simulation in Abbildung 4.16 wurde eine supraleitende Proben mit einem Durchmesser von 3 mm angenommen und

<sup>6</sup>FEMM, Freeware D.Meeker, <http://femm.berlios.de>



**Abb. 4.16:** Schnitt durch den Aufbau: Die Pick-Up-Spulen besitzen gradiometrische Geometrie. Der Windungssinn der einzelnen Schlaufen wird durch die Punkte und Kreuze in den Kreisen dargestellt. Der Punkt zeigt dabei aus der Zeichenebene hinaus und das Kreuz hinein. Die schwarzen Linien geben die Magnetfelder wieder und sind mit für eine supraleitende Probe FEMM berechnet.

für das aufgesputterte Sensormaterial eine Breite von 1 mm und eine Dicke von  $3\ \mu\text{m}$  gewählt. Der Radius der Pick-Up-Spule beträgt 2 mm. Wird als eine weitere Randbedingung für den oberen Sensor eine bestimmte Magnetisierung vorgegeben und die für den unteren gleich Null gesetzt, lässt sich der magnetische Nettofluss, der die Spulen durchsetzt, berechnen. Aus den gewonnenen Daten wird das magnetische Übersprechen zwischen den beiden Thermometern bestimmt. Für die weitere Betrachtung soll dabei  $\Phi_2$  der Fluss in der oberen und  $\Phi_1$  der Fluss in der unteren Pick-Up-Spule sein, der durch die Magnetisierung des oberen Sensors verursacht wird. Das berechnete Übersprechen kann durch den Quotienten  $\gamma = \Phi_1/\Phi_2 = 0,015\%$  ausgedrückt werden und ist vernachlässigbar klein. Bei der Auswertung und der Diskussion der Messdaten wird das magnetische Übersprechen zwischen den Thermometern daher nicht berücksichtigt werden.

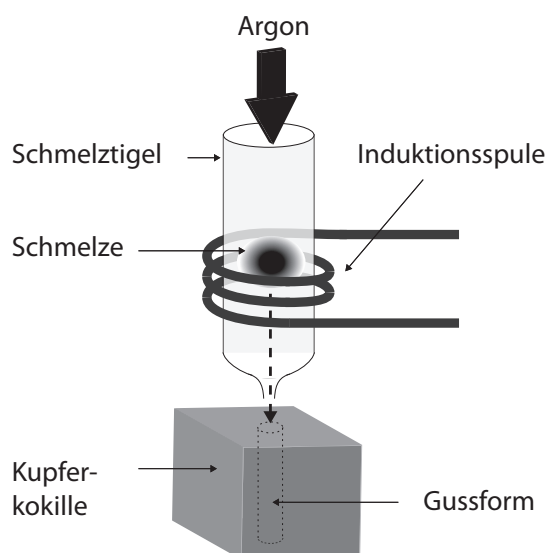
## 4.4 Durchführung des Experiments

### 4.4.1 Herstellung und Präparation der Probe

Das im Rahmen dieser Arbeit untersuchte metallische Glas wurde im Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung in Dresden hergestellt. Es handelt sich dabei um ein so genanntes „bulk metallic glass“, mit der Zusammensetzung  $\text{Zr}_{52,2}\text{Ti}_5\text{Cu}_{17,9}\text{Ni}_{14,6}\text{Al}_{10}$  [Xin99].

Die stabförmige Probe wurde im so genannten „Injection-Verfahren“ hergestellt. Diese spezielle Gießtechnik ist in Abbildung 4.17 schematisch dargestellt. Dabei werden die Komponenten der Legierung unter einer Schutzgasatmosphäre aus Argon in einem Induktions-

ofen aufgeschmolzen. Danach wird durch die obere Öffnung stoßartig Argongas mit etwa 200 mbar Überdruck in den Schmelztigel gepresst. Gleichzeitig wird der Induktionsofen ausgeschaltet und die Schmelze wird durch das Argon in die kupferne Kokille gedrückt. Aufgrund der immensen Kühlleistung des massiven Kupferblocks erstarrt die flüssige Legierung nahezu instantan in der Gussform. Auf diese Weise wurde ein Stab mit Durchmesser von 3 mm und einer Länge von etwa 100 mm gegossen. Für das Experiment wurde die



**Abb. 4.17:** Schematische Darstellung des Injection-Gießverfahrens. Der gezeigte Aufbau befindet sich dabei in einer Schutzgasatmosphäre aus Argon.

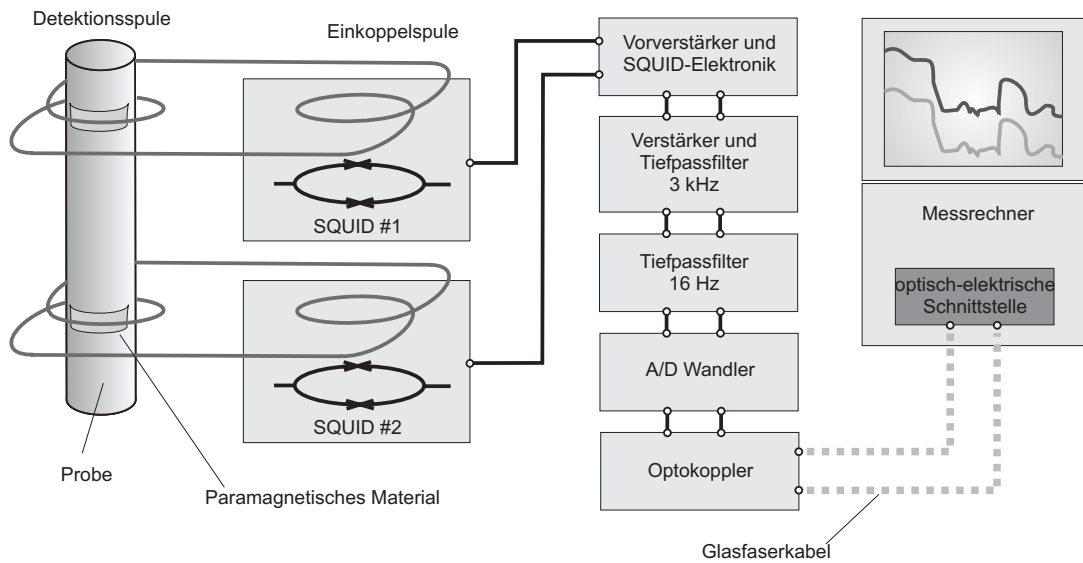
Probe auf eine Länge von knapp 23 mm abgelängt. Danach wurden die für die kontaktlose Thermometrie benötigten paramagnetischen Au:Er-Sensoren durch einen Sputterprozess auf die Probe aufgebracht. Die Erbium-Konzentration der Legierung betrug 750 ppm. Die beiden ringsher aufgesputterten dünnen Filme haben eine Dicke von etwa  $3\ \mu\text{m}$  und eine Breite von 1 mm. Der Mitte-zu-Mitte Abstand beider Sensoren beträgt 8,5 mm.

Zuletzt wurde eine Strinfläche der zylinderförmigen Probe mit einer dünnen Schicht aus CuO besputtert. Diese dient als Absorber, damit die optischen Heizpulse effizienter absorbiert werden.

#### 4.4.2 Messelektronik

Abbildung 4.18 zeigt den schematischen Aufbau der Ausleseelektronik der Au:Er-Thermometer, die auf der Probe aufgebracht sind. Die wesentlichen Komponenten sind die beiden bereits besprochenen dc-SQUIDS und die zugehörige „Flux-locked-loop“-Elektronik, ein Verstärker mit Tiefpass, ein weiterer Tiefpass, ein Analog-Digital-Wandler<sup>7</sup> (A/D Wandler) und ein Optokoppler, der schließlich das Messsignal über eine Glasfaser an den Messrechner weiterleitet. Die dc-SQUIDS sowie die zugehörige Elektronik und Konfigu-

<sup>7</sup>Multiplexer A295AD 12 Bit, ADC A295C 16 Bit. Entwickelt von A. Rausch, Physikalisches Institut Universität Heidelberg.



**Abb. 4.18:** Schematische Darstellung der Ausleseelektronik der Au:Er-Thermometer [Neu03].

rationssoftware gehören zu einem kommerziell erhältlichen SQUID-System<sup>8</sup>. Der SQUID-Controller erlaubt es die Ausgangssignale zu filtern. In den hier diskutierten Messungen wurde für beide Kanäle ein Tiefpassfilter mit einer Abschneidefrequenz von 3 kHz gewählt. Um das 50 Hz Netzbrummen zu unterdrücken, ist jeder Kanal zusätzlich mit einem weiteren 16 Hz RC-Tiefpass gefiltert. Die digitalisierten Messdaten werden über einen Optokoppler<sup>9</sup> an den Messrechner geleitet. Auf diese Weise ist die Masse des Versuchsaufbaus und die des Messrechners galvanisch von einander getrennt.

Wie zuvor erwähnt, wird die Leuchtdiode über einen Funktionsgenerator<sup>10</sup> betrieben. Dieser zeichnet sich durch eine hohe Signalqualität bezüglich der Amplitude und der Frequenz aus. Um den Stromfluss durch die Leuchtdiode zu definieren, ist die Leuchtdiode über einen 10 k $\Omega$  Vorwiderstand mit dem Ausgang des Funktionsgenerators verbunden. Zusätzlich kann das Signal zur LED durch eine Relaisschaltung unterbrochen werden, damit sichergestellt wird, dass nur in den Messphasen, in denen geheizt werden soll, Strom durch die Diode fließt.

Die Datenaufnahme sowie die Steuerung der gesamten Messelektronik erfolgt über ein automatisiertes Computerprogramm, das mit LabView<sup>11</sup> programmiert wurde. Das Messprogramm regelt die Mischkammertemperatur, berechnet und setzt die Repetitionsfrequenz am Frequenzgenerator, schaltet das erwähnte Relais und speichert die Messdaten auf dem Computer ab.

<sup>8</sup>pcSQUID PCI-100, STAR Cryoelectronics, Santa Fee, NM, USA.

<sup>9</sup>Optical Fiber Interface A295A. Entwickelt von A. Rausch, Physikalisches Institut Universität Heidelberg.

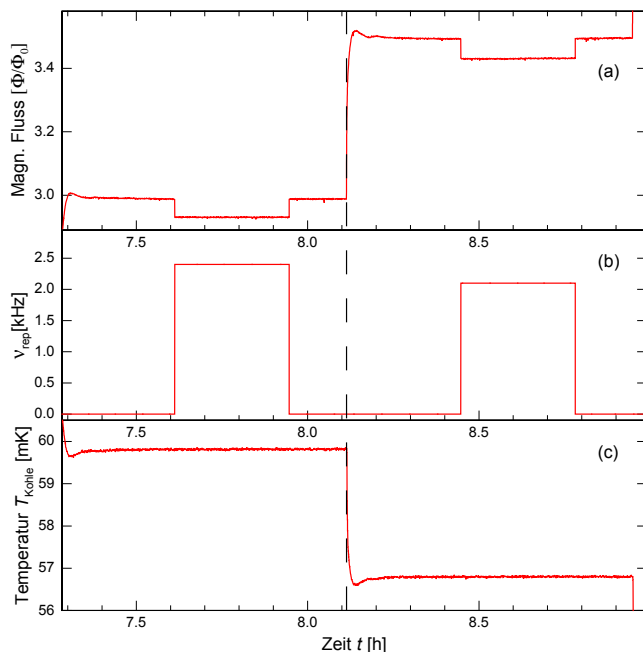
<sup>10</sup>DS345, Stanford Research Systems, Sunnyvale, CA, USA.

<sup>11</sup>LabView. National Instruments Corp., Austin Texas, USA.

### 4.4.3 Messprozedur

Zu Beginn der Messung wird ein schwaches, konstantes magnetisches Feld von etwa 20 Gauss im supraleitenden Feldzylinder aus Aluminium präpariert, wie in Abschnitt 4.2.3 beschrieben. Danach werden die Betriebs- und Modulationsströme der beiden SQUIDs so eingestellt, dass der Spannungsabfall über den SQUIDs maximal sensitiv auf Flussänderungen in der SQUID-Schleife reagiert.

In Abbildung 4.19 ist ein Ausschnitt der experimentellen Standardroutine für zwei Mess-



**Abb. 4.19:** Zeitlicher Verlauf der Messprozedur für zwei Temperaturstufen: (a) Gemessene magnetische Flussänderung eines der beiden Thermometer als Antwort auf die Temperaturänderungen in der Probe, (b) Repetitionsrate  $\nu_{\text{rep}}$  der LED, (c) stufenförmiger Verlauf der Mischkammertemperatur. Die gestrichelte Linie trennt die zwei Messzyklen.

zyklen dargestellt. In jedem dieser Zyklen wird die Wärmeleitfähigkeit der Probe bei einer festen Mischkammertemperatur (Badtemperatur) bestimmt. In Grafik (c) ist der zeitliche Verlauf der Badtemperatur aufgetragen. Diese wird stufenförmig geändert und bleibt für die Dauer eines Messzyklus's konstant. In Grafik (b) ist die Repetitionsrate  $\nu_{\text{rep}}$ , mit der die Leuchtdiode betrieben wird, aufgetragen. Da die Heizleistung  $\dot{Q}$  proportional zur Repetitionsrate ist, kann die Höhe der Rate als Maß für die Heizleistung herangezogen werden. Pro Messzyklus, das heißt pro Temperaturstufe, gibt es eine Heizphase. Grafik (a) zeigt den zeitlichen Verlauf des magnetischen Flusses, der von einem der beiden Au:Er-Sensoren im zugehörigen SQUID verursacht wird. Der dargestellte Verlauf ist somit ein Maß für die Magnetisierungsänderung des entsprechenden paramagnetischen Temperatursensors. Dabei ist deutlich die Korrelation zwischen der magnetischen Flussänderung und dem Verlauf der Mischkammertemperatur erkennbar. In der dargestellten Messung nimmt der Fluss mit fallender Badtemperatur zu. In den Heizphasen zeigt sich zudem eine negative Flussänderung, die einem Temperaturanstieg in der Probe entspricht. Somit spiegelt das dargestellte Flusssignal den erwarteten qualitativen Verlauf der Temperatur eines Au:Er-Sensors auf der Probe wider. Die Polarität des Flusssignals, das heißt ob der magnetische Fluss im SQUID mit steigender Temperatur zu- oder abnimmt, ist willkürlich und hängt



---

unter anderem von der Richtung des Magnetfelds ab. Für die Analyse der Messdaten ist dies jedoch ohne Belang.

Während den einzelnen Schritten eines jeden Messzyklus's muss gewährleistet sein, dass die Probe vollständig thermalisiert ist. Dies ist an einem konstant verlaufenden Magnetisierungssignal erkennbar. Bei den Messungen wurde stets darauf geachtet, dass erst nach vollständiger Thermalisierung eine neue Temperaturstufe angefahren wurde oder eine Heizphase begonnen oder beendet wurde.



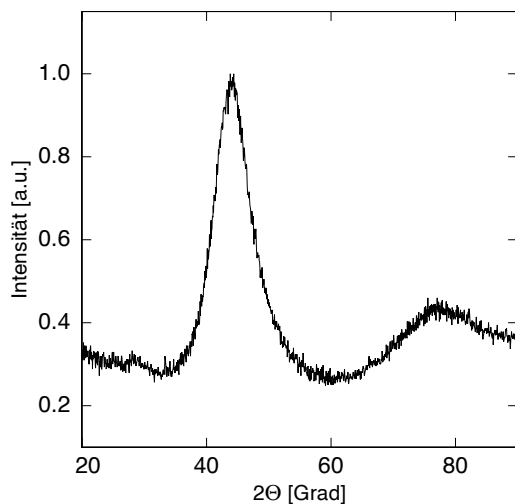
## 5. Experimentelle Ergebnisse

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

### 5.1 Charakterisierung der Probe

#### 5.1.1 Röntgenanalyse

Die untersuchte Probe  $\text{Zr}_{52,2}\text{Ti}_5\text{Cu}_{17,9}\text{Ni}_{14,6}\text{Al}_{10}$  gehört zu den auf Zirkon basierenden metallischen Gläsern. Diese werden aufgrund der verhältnismäßigen guten Glasbildneigen-schaft und der dadurch erzielbaren Gießstärke von einigen Zentimetern zu den „bulk metallic glasses“ gezählt.



**Abb. 5.1:** Röntgendiffraktogramm von  $\text{Zr}_{52,2}\text{Ti}_5\text{Cu}_{17,9}\text{Ni}_{14,6}\text{Al}_{10}$ . Die zwei breit verschmierten Maxima weisen auf einen vollständig amorphen Zustand der Probe hin.

Wie in Kapitel 3.2 vorgestellt wurde, kann mithilfe der Röntgenbeugung festgestellt werden, in welchem Maße der untersuchte Festkörper amorphe oder kristalline Strukturen enthält. Dabei wird die Probe unter einem variablen Ein- und Ausfallwinkel mit monochromatischen Röntgenquanten bestrahlt. Stimmt nach der Bragg-Bedingung unter einem gewissen Winkel der Netzebenenabstand mit einem Vielfachen der Wellenlänge der Röntgenstrahlen überein, erhält man im Diffraktogramm einen diskreten Peak. Für einen amor-

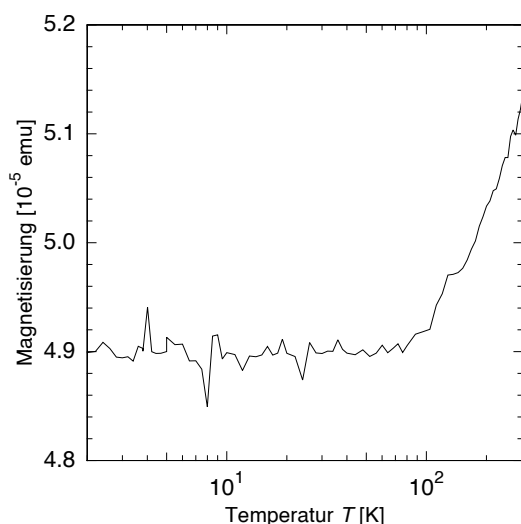
phen Festkörper ergeben sich im Gegensatz dazu keine diskreten Linien, sondern wenige stark verbreiterte Maxima.

Das Diffraktogramm in Abbildung 5.1 stammt von einer Legierung, die auf die gleiche Arte und Weise wie die im Rahmen dieser Arbeit untersuchte Probe hergestellt wurde und die identische Zusammensetzung besitzt. Aufgrund der amorphen Struktur der untersuchten Probe zeigt das Diffraktogramm keine diskreten Peaks, sondern zwei weit ausgeschmierte Maxima. Die Probe besitzt somit keine kristallinen Anteile und ist vollständig amorph.

### 5.1.2 Messung der Magnetisierung zwischen 2 K und 300 K

Da das metallische Multikomponentenglas zu 14,6 at.% Nickel beinhaltet, schien eine Bestimmung der magnetischen Eigenschaften dieses Materials von besonderer Bedeutung zu sein. Vorallem, da die Verwendung des paramagnetischen  $\text{Au:Er}$  als Thermometer voraussetzt, dass die dabei untersuchte Probe kein zusätzliches temperaturabhängiges Magnetisierungssignal liefert. Wäre dies der Fall, müsste der von der Probe verursachte Magnetisierungsverlauf aufwendig im Vorfeld des eigentlichen Experiments bestimmt werden, um diesen bei der Auswertung der Messdaten berücksichtigen zu können.

Zur Bestimmung der magnetischen Eigenschaften im Temperaturbereich zwischen 2 K und 300 K wurde ein etwa 6 mm langes Stück des Glasstabes abgetrennt und in einem kommerziellen SQUID-Magnetometer<sup>1</sup> in einem Magnetfeld von 0,01 T vermessen. Das Ergebnis dieser Messung ist in Abbildung 5.2 aufgetragen. Die Probe ist im gesamten untersuchten



**Abb. 5.2:** Temperaturverlauf der Magnetisierung des untersuchten Probenmaterials im Temperaturbereich von 2 K bis 300 K. Die Messung wurde in einem externen Magnetfeld von 10 mT durchgeführt.

Temperaturbereich paramagnetisch, wobei die Suszeptibilität beim Abkühlen von Zimmertemperatur zunächst um wenige Prozent abzunehmen scheint. Dabei ist im Temperaturverlauf der Magnetisierung ein leichtes Abschwächen von Raumtemperatur bis etwa 100 K erkennbar. Die für das Experiment wichtige Erkenntnis liefert der weitere Verlauf

<sup>1</sup>MPMS XL: Quantum Design, San Diego, CA, USA.

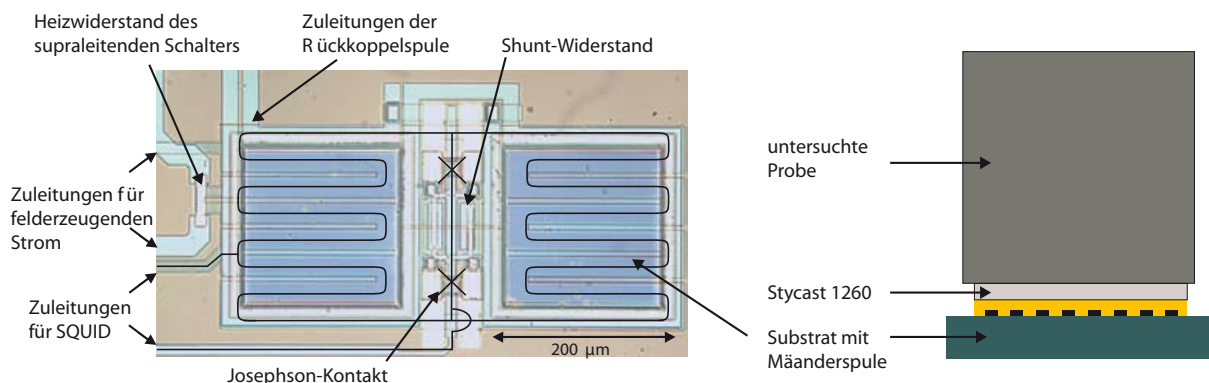
der Kurve. So zeigt die Messung ein temperaturunabhängiges Plateau der Magnetisierung im Bereich von 100 K bis zu 2 K. Das metallische Glas zeigt also trotz des relativ großen Nickelanteils keinen temperaturabhängigen Magnetisierungsverlauf bei tiefen Temperaturen. Wie die weiterführende Messung im nächsten Abschnitt zeigen wird, bleibt dieser auch bis zu einer Temperatur von etwa 1,05 K konstant.

### 5.1.3 Kritische Temperatur der Probe

Die Wärmeleitfähigkeit von metallischen Gläsern hängt grundlegend davon ab, ob das Glas normalleitend oder supraleitend ist. Wie in Kapitel 3.3 beschrieben wurde, unterscheidet sich der Temperaturverlauf der Wärmeleitfähigkeit hierfür nicht nur quantitativ, sondern auch qualitativ. Daher ist die Untersuchung der metallischen Glasprobe auf Supraleitung von entscheidender Bedeutung.

Die kritische Temperatur der verwendeten Probe wurde mithilfe eines speziellen dc-SQUID-Magnetometers ermittelt. Hierbei handelt es sich eigentlich um einen für die Detektion von Röntgenquanten mit magnetischen Kalorimetern entwickelten SQUID-Chip, einem so genannten MagCal-15 [Por07]. Die Besonderheit besteht darin, dass die SQUID-Induktivität aus zwei identischen, parallel zueinander verschalteten, mäanderförmigen Leiterschleifen gebildet wird. Alle allgemeinen Betrachtungen zum dc-SQUID aus Abschnitt 4.3.3 sind auch für diesen Typ gültig.

Abbildung 5.3 zeigt links ein Mikroskopbild des verwendeten SQUIDs, dem der schematische Verlauf der mäanderförmigen Schleifen überlagert ist. Die zu untersuchende Probe wird nun auf einen der beiden Mäander mit dem Epoxidharz STYCAST 1266 aufgebracht. Dies ist im Schnittbild rechts in Abbildung 5.3 dargestellt.

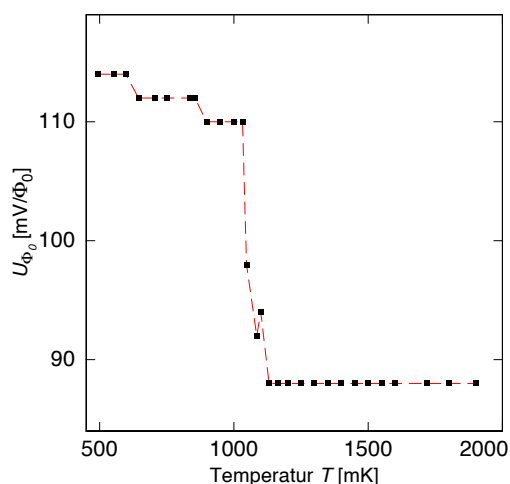


**Abb. 5.3:** *links:* Mikroskopisches Bild des dc-SQUIDS MagCal Nr.15. Die integrierte Mäanderstruktur ist schematisch eingezeichnet. *rechts:* Schematisches Schnittbild des Experiments.

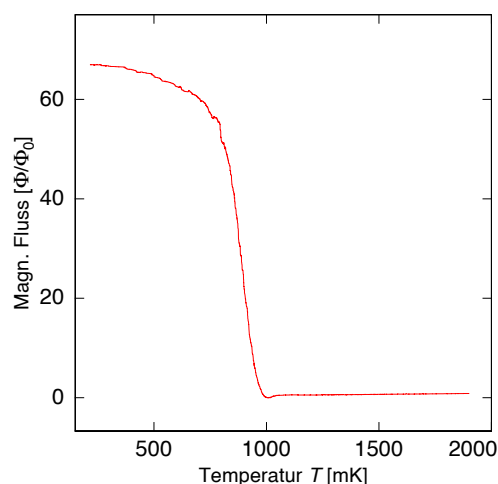
Das zur Bestimmung der kritischen Temperatur angewandte Verfahren basiert auf supraleitenden Abschirmströmen, die das Eindringen von Magnetfeldern in supraleitende

Materialien verhindert.

Eine charakteristische Größe des SQUIDs mit aufgeklebter Probe, deren Wert davon abhängt, ob sich die Probe im normal- oder im supraleitenden Zustand befindet, ist die Spannung pro Flussquant  $U_{\Phi_0}$ . Diese hängt von der Gegeninduktivität zwischen Detektionsspule und SQUID ab, wie in Abschnitt 4.3.3 gezeigt wurde. Im hier verwendeten Aufbau verhalten sich beide Größen inversproportional zu einander. Wird die Probe im Verlauf der Messung supraleitend, nimmt die Gegeninduktivität ab, da Abschirmströme in der Oberfläche der Probe das von der Rückkoppelspule erzeugte Magnetfeld abschwächen. Folglich ist in diesem Fall mit einem Anstieg des Spannungswertes  $U_{\Phi_0}$  zu rechnen. Im Experiment wurde daher das metallische Glas bis auf 200 mK abgekühlt und anschließend in kleinen Schritten bis auf 2 K aufgewärmt. Dabei wurde der Wert von  $U_{\Phi_0}$  bei jeder Temperaturstufe bestimmt. Abbildung 5.4 zeigt das Ergebnis dieser Messung. Die Spannung pro Flussquant  $U_{\Phi_0}$  zeigt bei etwa 1,03 K einen Sprung und besitzt oberhalb und unterhalb von dieser Temperatur einen nahezu konstanten Wert. Dieses unstetige Verhalten ist ein eindeutiges Zeichen dafür, dass bei  $T_c = 1,03$  K zumindest oberflächennahe Bereiche der Probe einen Phasenübergang zwischen normalleitendem und supraleitendem Zustand durchlaufen.



**Abb. 5.4:** Spannung pro Flussquant  $U_{\Phi_0}$ .



**Abb. 5.5:** Gemessene Flussänderung in der Detektionsspule des SQUIDs während des Abkühlvorgangs.

Eine weitere Größe, bei der sich der Phasenübergang in den supraleitenden Zustand bemerkbar macht, ist der magnetische Fluss in der SQUID-Induktivität, vorallem wenn der Aufbau in einem schwachen äußeren Magnetfeld abgekühlt wird. Oberhalb von  $T_c$  können die magnetischen Feldlinien das Glas ungehindert durchdringen, wobei der Fluss im SQUID konstant bleibt. Auf Grund des Meißner-Ochsenfeld-Effekts werden unterhalb von  $T_c$  Magnetfeldlinien aus dem Supraleiter verdrängt, worauf sich der Fluss in der Detektionsspule verändert. Abbildung 5.5 zeigt die gemessene Flussänderung während des Ab-

kühlvorgangs des Aufbaus in einem schwachen externen Magnetfeld. In Übereinstimmung mit dem vorherigen Abschnitt 5.1.2 zeigt die Messung einen temperaturunabhängigen magnetischen Fluss im SQUID im Temperaturbereich zwischen 2K und etwa 1K. Die plötzliche Flussänderung, die beim Unterschreiten von 1K einsetzt, ist ein klares Zeichen für die Feldverdrängung im supraleitenden Zustand. Im Vergleich zur Sprungtemperatur  $T_C$ , die in der  $U_{\Phi_0}$ -Messung bestimmt wurde, scheint die hier beobachtete Flussverdrängung erst bei einer etwas tieferen Temperatur einzusetzen. Dies könnte daran liegen, dass eine Messung während des Aufwärmens, die andere während des Abkühlens durchgeführt wurde und die beiden betrachteten Größen ein leicht hysteretisches Verhalten besitzen.

Abschließend soll angemerkt werden, dass der Supraleitende Phasenübergang auch im sogenannten magnetischen Johnson-Rauschen beobachtbar ist. Da für unsere Betrachtung nur der qualitative Verlauf des Rauschens von Interesse ist, soll an dieser Stelle nur kurz auf die zugrundeliegende Physik eingegangen werden. Weiterführende Details zur experimentellen Durchführung, sowie eine ausführliche theoretische Beschreibung finden sich in [Por07] und [Har68].

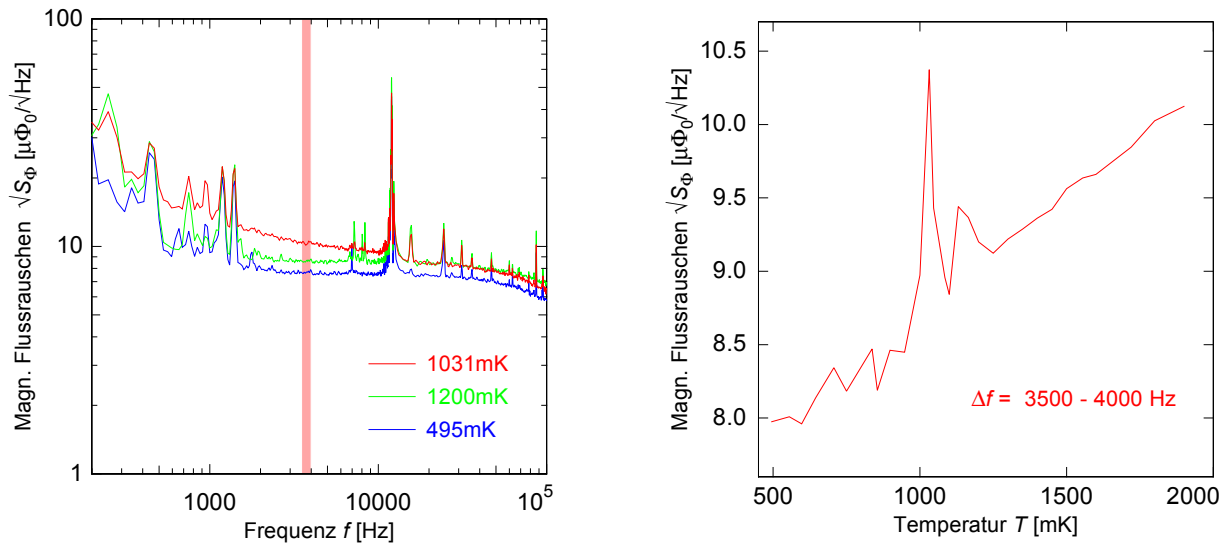
Das Rauschspektrum des SQUID-Signals setzt sich aus unterschiedlichen Beiträgen zusammen. Diese bestehen aus dem magnetischen Johnson-Rauschen, das auf der thermischen Bewegung der freien Ladungsträger in der Probe basiert, dem Rauschen des SQUIDs und dem Eingangsrauschen der zur Auslesung des SQUIDs benötigten Elektronik. Das magnetische Johnson-Rauschen, das heißt das Flussrauschen im SQUID, das durch die thermische Bewegung der Leitungselektronen in der Probe verursacht wird, ist proportional zur Temperatur  $T$  und zur elektrischen Leitfähigkeit  $\sigma$  der Probe:  $\sqrt{S_{\Phi}} \propto \sqrt{\sigma T}$ . Die spektrale Leistungsdichte des magnetischen Johnson-Rauschens zeigt dabei ein konstantes, niederfrequentes Plateau. Oberhalb einer Grenzfrequenz  $f_0$ , die von der Geometrie und Leitfähigkeit der Probe abhängt, nimmt das Rauschen zu hohen Frequenzen hin ab, da aufgrund des Skineffekts eine Selbstschirmung der Probe einsetzt. Nimmt die Leitfähigkeit der Probe zu, spiegelt sich dies direkt in einer Zunahme der spektralen Leistungsdichte im frequenzunabhängigen Plateau und in der Abnahme der Abschneidefrequenz  $f_0$  wieder. In der supraleitenden Phase ist diese so niedrig, dass das Plateau der Probe nicht mehr beobachtet werden kann. Das weiße Rauschen im Spektrum ergibt sich in diesem Fall durch die Ausleseelektronik und das SQUID.

Abbildung 5.6 zeigt das Frequenzspektrum des Flussrauschens bei verschiedenen Temperaturen oberhalb und unterhalb der Sprungtemperatur. Zusätzlich zum breit verteilten Rauschen sind einige Störungen bei diskreten Frequenzen zu erkennen. Diese werden größtenteils durch mechanische Schwingungen des Aufbaus und des verwendeten Kryostatens<sup>2</sup> verursacht. Da die spektrale Form des magnetischen Johnson-Rauschens sowohl mit der elektrischen Leitfähigkeit des metallischen Glases als auch mit dessen Temperatur variiert, wollen wir im Folgenden, bei der Bestimmung der Sprungtemperatur, die Rauschleistung

<sup>2</sup>Die Rauschmessung wurde nicht in dem in Kapitel 4.1.1 vorgestellten Verdünnungskryostat durchgeführt, sondern in einem Entmagnetisierungskryostaten mit Puls-Rohr-Vorkühlung [Ens05].

in dem schmalen, in Abbildung 5.6 (links) farbig unterlegten Frequenzbereich zwischen 3,5 kHz und 4 kHz betrachten. Abbildung 5.6 (rechts) zeigt den Mittelwert des Rauschens in diesem Frequenzintervall in Abhängigkeit von der Temperatur. Unterhalb von  $T_C$  wird der Verlauf vom Beitrag der Elektronik dominiert, oberhalb skaliert das Rauschen mit  $\sqrt{T}$ , da die Leitfähigkeit von metallischen Gläsern nahezu temperaturunabhängig ist. Am Phasenübergang vom supraleitenden in den normalleitenden Zustand zeigt der Verlauf des Rauschens ein scharfes Maximum. Grund für die Tatsache, dass dieses Maximum in einem derart kleinen Temperaturbereich auftritt, ist der Verlauf des elektrischen Widerstands am Phasenübergang zur Supraleitung. Auch dieser fällt in einem sehr kleinen Temperaturintervall auf Null. Betrachtet man, wie wir es hier tun, das Rauschen bei einer festen Frequenz, so gibt es nur ein kleines Leitfähigkeitsfenster, in dem der Plateauwert des Rauschens bereits sehr groß, und gleichzeitig die Abschneidefrequenz noch nicht zu niedrig ist. Als Ergebnis der Messung des magnetischen Johnson-Rauschens kann die kritische Temperatur des Phasenübergangs auf etwa 1030 mK bestimmt werden.

Zusammenfassend können wir also sagen, dass alle Messungen, die im Rahmen dieser Arbeit zur Bestimmung der kritischen Temperatur der untersuchten metallischen Glasprobe  $\text{Zr}_{52,2}\text{Ti}_5\text{Cu}_{17,9}\text{Ni}_{14,6}\text{Al}_{10}$  durchgeführt worden sind, auf eine kritische Temperatur  $T_C$  zwischen 1000 mK und 1030 mK hindeuten.



**Abb. 5.6:** *links:* Frequenzspektrum der Rauschmessung bei verschiedenen Temperaturen. Der rote Bereich markiert das konstante Frequenzintervall im Plateau, das für die Darstellung des Rauschniveaus verwendet wird. *rechts:* Rauschniveau im Frequenzbereich zwischen 3500 Hz und 4000 Hz in Abhängigkeit der Temperatur.

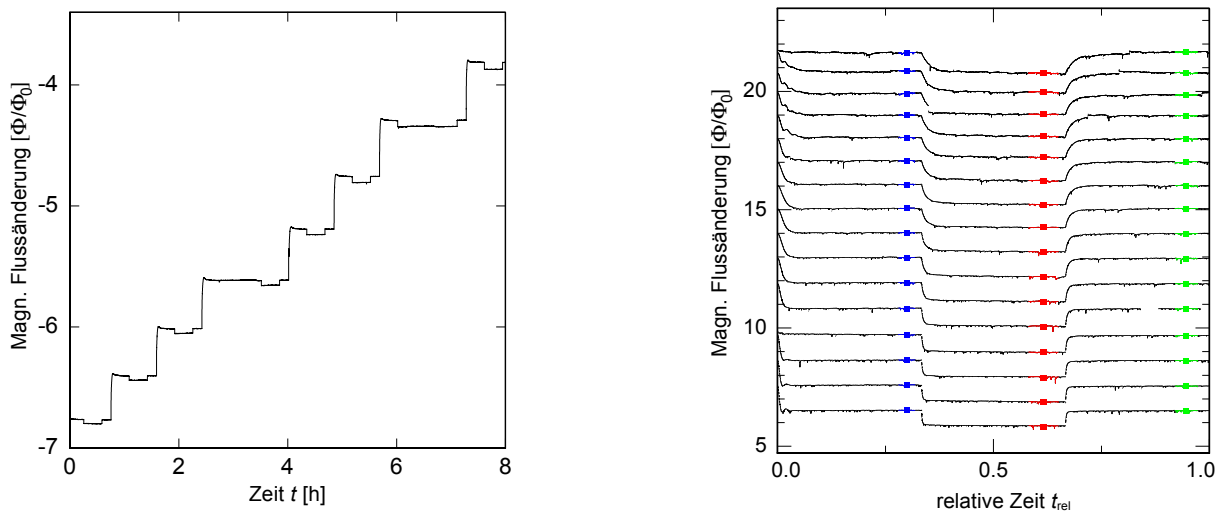


## 5.2 Messung der Wärmeleitfähigkeit

In den folgenden Abschnitten werden die Daten der Wärmeleitfähigkeitsmessung vorgestellt und analysiert. Dabei werden wir zunächst die Ausgangssignale der SQUIDs in Temperaturen umrechnen. Dies geschieht über zwei Zwischenschritte. Anschließend wird aus den so gewonnenen Temperaturgradienten in der Probe die Wärmeleitfähigkeit bestimmt und diskutiert.

### 5.2.1 Umrechnung der SQUID-Signale in magnetischen Fluss

In einem ersten Schritt der Datenauswertung werden für beide Au:Er-Thermometer die Ausgangsspannungen  $U_1$  beziehungsweise  $U_2$  der SQUID-Elektronik in die entsprechenden Flußänderungen im SQUID umgerechnet. Hierfür müssen die gewonnenen SQUID-Daten zuerst bearbeitet werden, denn wie in Kapitel 4.3.3 beschrieben, kommt es während Messungen, in denen ein großer Flussbereich überstrichen wird, zu Flusssprüngen um ganzzahlige Vielfache des magnetischen Flussquanten  $\Phi_0$ . In Kenntnis dessen, werden die Datensätze zuerst von diesen Sprüngen bereinigt, wodurch sich ein stetiger Spannungsverlauf entsteht. Der magnetische Fluss in den beiden SQUIDs lässt sich nun mithilfe des Spannungswertes pro Flussquant  $U_{\Phi_0}$  berechnen. Der Umrechnungsfaktor beträgt für SQUID 1  $U_{\Phi_0} = 14,8 \text{ V}/\Phi_0$  und für SQUID 2  $U_{\Phi_0} = 15,3 \text{ V}/\Phi_0$ . Hieraus folgt ein stetiger Signalverlauf des magnetischen Flusses in Einheiten des Flussquanten  $\Phi_0$ . Der linke Graph in Abbildung 5.7 zeigt hiervon einen Ausschnitt, in dem die Messung mehrere Temperaturstufen überstreicht.



**Abb. 5.7:** *links:* Detektierte Flussänderung in SQUID 1. Im zeitlichen Verlauf werden dabei mehrere Temperaturstufen überstrichen. *rechts:* Skalierung der Temperaturstufen auf eine relative Zeitskala  $t_{\text{rel}}$  zum besseren Vergleich der einzelnen Messphasen. Die markierten Bereiche zeigen die zwei Thermalisierungsphasen (blau, grün) und die Heizphase (rot) der einzelnen Messzyklen.

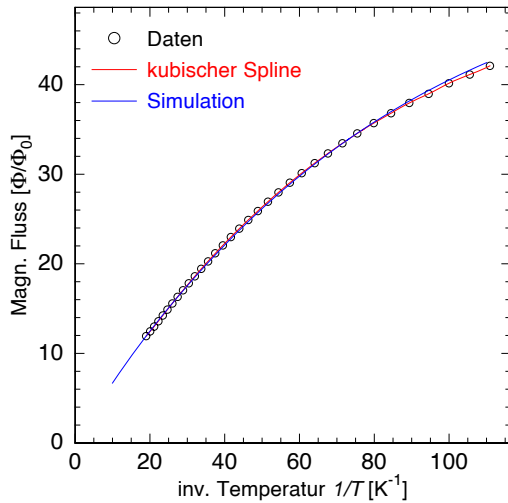
Dabei wird deutlich, dass bei den einzelnen Temperaturstufen unterschiedlich lange Messdauern gewählt wurden. Dies liegt einerseits an der Thermalisierungszeit der Probe, die zu tiefen Temperaturen immer länger wird, andererseits pausiert die Messprozedur immer dann für etwa eine halbe Stunde, wenn der 1K-Topf des Kryostaten gefüllt wird, um störende Einflüsse durch Vibrationen zu vermeiden. Die daraus resultierenden unterschiedlich langen Messzeiten machen eine Skalierung auf die relative Messdauer  $t_{\text{rel}}$  notwendig, um den Signalverlauf der einzelnen Temperaturstufen besser miteinander vergleichen zu können. Dabei wird jeder einzelne Messzyklus auf seine Gesamtlänge normiert:  $t_{\text{rel}} = t/t_{\text{total}}$ . Diese Umrechnung resultiert in einer Darstellung der Messung, in der alle Messzyklen dieselbe relative Dauer besitzen. In Abbildung 5.7 ist dies im rechten Graphen dargestellt. Dabei sind die unterschiedlichen Phasen einer jeden Temperaturstufe klar erkennbar und mit einer entsprechenden Farbe markiert. Die blauen und grünen Bereiche entsprechen den Thermalisierungsphasen nach Anfahren einer neuen Temperaturstufe beziehungsweise nach der Heizphase. Der rot markierte Bereich entspricht der Heizphase. Dabei ist deutlich erkennbar, dass eine negative Änderung im magnetischen Fluss einer Temperaturzunahme entspricht. In der dargestellten Abbildung wird ein Temperaturbereich von etwa 6,5 mK bis 15 mK überstrichen.

### 5.2.2 Kalibrierung der Temperatur-Sensoren

Der nächste Schritt der Datenauswertung besteht darin, für die Kalibrierung der Au:Er-Sensoren das zuvor gewonnene Flusssignal in eine Temperatur umzurechnen.

Dabei wird die Annahme gemacht, dass in den blau und grün markierten Bereichen aus Abbildung 5.7 die Probe vollständig thermalisiert ist und sich im thermischen Gleichgewicht mit dem Wärmebad befindet. Somit entspricht der magnetische Fluss  $\Phi$  in diesen Bereichen der Temperatur  $T_{\text{MK}}$  der Experimentierplattform an der Mischkammer. Daher gilt für die Temperatur der Sensoren:  $T_1 = T_2 = T_{\text{MK}}$ . Um dabei das statistische Rauschen des Signals zu reduzieren, wird der magnetische Fluss in den farbig markierten Bereichen vor und nach der Heizphase addiert und gemittelt. Danach wird für jede Temperaturstufe  $T_{\text{MK},i}$  der entsprechende magnetische Fluss  $\Phi_i$  bestimmt. Dadurch ergibt sich für jeden Au:Er-Sensor ein Satz von den Datenpaaren  $(\Phi_i|T_{\text{MK},i})$ . In Abbildung 5.8 sind diese Datenpunkte dargestellt. Unter Verwendung eines kubischen Splines erhält man eine kontinuierliche Kalibrationskurve. Mit deren Hilfe ist es nun möglich, den kompletten Verlauf des magnetischen Flusses in Temperaturwerte umzurechnen.

Abbildung 5.8 zeigt die gemessenen Datenpunkte eines der beiden SQUIDS in Abhängigkeit der inversen Temperatur. Das gemessene Signal verläuft im Temperaturbereich oberhalb von 40 mK ( $T^{-1} < 25\text{K}^{-1}$ ) gemäß des erwarteten Curie-Verhaltens, proportional zu  $1/T$ . Zu tieferen Temperaturen flacht der Verlauf leicht ab. Dies wird von den in Abschnitt 4.3.2 diskutierten Wechselwirkungen zwischen den Erbiumionen verursacht, die bei tiefen Temperaturen nicht mehr vernachlässigt werden können. Dennoch ist die Steigung der Kurve in diesem Bereich groß genug, um über die Magnetisierung der Au:Er-Sensoren ein



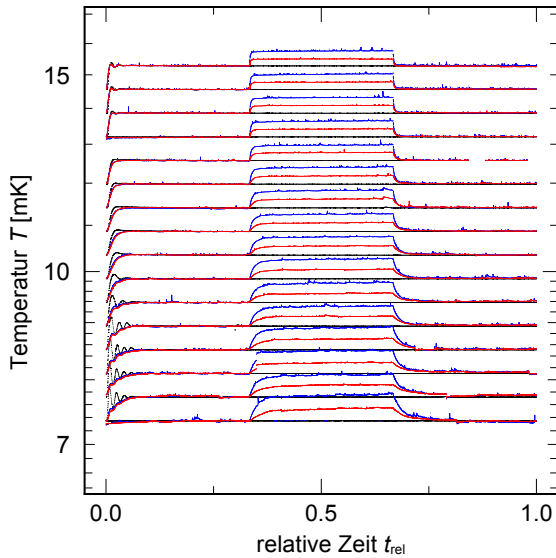
**Abb. 5.8:** Kalibrationskurve für den paramagnetischen Au:Er-Sensor 1. Die eingezeichneten Punkte geben die gemessenen Datenpaare wieder. Die blaue Kurve entspricht einem numerisch berechneten Magnetisierungsverlauf einer Au:Er-Legierung mit 750 ppm in einem äußeren Magnetfeld von 21,5 Gauss.

hochaufgelöstes Temperatursignal zu erhalten. Um die Eigenschaft  $\Phi/\Phi_0 \rightarrow 0$  für  $1/T \rightarrow 0$  des Curie-Gesetzes zu genügen, wurde zu den Flusswerten des Datensatzes ein konstanter Wert addiert. Dieses Vorgehen ist legitim und sinnvoll, da das SQUID nur relative Flussänderungen detektieren kann und keine absoluten Werte.

Die blaue Linie in 5.8 zeigt den numerisch berechneten magnetischen Fluss im SQUID. In die Berechnungen gingen sowohl die Wechselwirkungen zwischen den Erbium-Ionen ein, wie auch die Geometrie des Sensors, dessen Kopplung zur Detektionsspule und die Induktivitäten des supraleitenden Flusstransformators. Der berechnete Verlauf des magnetischen Flusses stimmt bis etwa 10 mK ( $T^{-1} = 100 \text{ K}^{-1}$ ) sehr gut mit den Messwerten überein. Dies ist ein bedeutender Punkt in der Auswertung des Experiments, denn die Übereinstimmung zwischen der Simulation und den Messwerten bedeutet, dass die Temperatur der Sensoren in der Tat mit der Mischkammertemperatur übereinstimmt. Es kommt während der Messung somit zu keiner thermischen Abkopplung der Probe und der paramagnetischen Sensoren, sondern diese folgen der Temperatur des Wärmebads bis hin zu sehr tiefen Temperaturen. Das heißt, die Probe ist im thermischen Gleichgewicht mit dem Wärmebad, gemäß der anfangs gemachten Annahme. Somit können die gewonnenen Daten zur Kalibrierung der Au:Er-Sensoren herangezogen werden.

Unter Anwendung der Kalibrationskurve werden die Daten aus Abbildung 5.7 umgerechnet. Aus dem ursprünglichen Spannungssignal der Rückkoppel Elektronik der beiden SQUIDs ergibt sich der Temperaturverlauf gegenüber der relativen Zeit, wie in Abbildung 5.9 dargestellt. Dabei sind während jeder Temperaturstufe die drei Messphasen erkennbar. Die schwarze Kurve zeigt die mit dem Kohlethermometer gemessene Temperatur der Experimentierplattform. Der konstante Verlauf auch während der Heizphase zeigt, dass die Heizleistung der Leuchtdiode keinen Einfluss auf die Temperaturregulierung der Mischkammer hat.

In der dargestellten Messung beträgt der Temperatursprung zwischen den einzelnen Temperaturstufen jeweils 5% der vorherigen Stufe:  $(T_{\text{MK},i+1} - T_{\text{MK},i})/T_{\text{MK},i} = 5\%$ . Desweiteren



**Abb. 5.9:** Darstellung des Temperaturverlaufs der einzelnen Messzyklen. Diese sind auf die relative Messzeit skaliert. Deutlich erkennbar sind die verschiedenen Messphasen jeder Temperaturstufe. Dabei gibt die blaue Kurve den Temperaturverlauf von Sensor 2 wieder, welcher näher am Heizer angebracht ist. Die rote Kurve entspricht der Temperatur von Sensor 1. Die Mischkammertemperatur wird durch die schwarze Kurve dargestellt.

wurde die Heizleistung der Leuchtdiode auf jeder Temperaturstufe in etwa so gewählt, dass während der Heizphase die Temperatur des wärmeren Au:Er-Sensors (Sensor 2) gerade der Temperatur der nächst höheren Temperaturstufe entspricht. Die in der Messprozedur gewählte Heizleistung folgt dabei einem Potenzgesetz der Form  $T^x$ . Der hierfür notwendige Exponent  $x$  wurde in einer vorherigen Messung bestimmt. Im hier betrachteten Temperaturbereich zwischen 7 mK und 15 mK ist dieser mit  $x = 2,7$  etwas zu klein gewählt, da ab der vierten Temperaturstufe die Heizleistung nicht mehr ausreicht, um die gewünschte Temperaturerhöhung zu erzielen. Bei der Durchführung des Experiments stellte sich außerdem heraus, dass die Heizleistung der verwendeten Leuchtdiode nicht ausreicht, um entsprechend große Temperaturgradienten zu erzeugen. Hierauf wird in Kapitel 5.2.5 genauer eingegangen.

Die SQUID-Signale weisen in der Abbildung einen deutlichen Unterschied während der Heizphase auf. Dies entspricht dem erwarteten linearen Temperaturgradienten in der Probe. Zur Überprüfung der angenommenen Linearität kann der Quotient aus den Abständen  $x_1, x_2$  der beiden Sensoren von der thermischen Ankopplung der Probe ans Wärmebad mit dem Quotienten der beiden Temperaturdifferenzen  $\Delta T_1$  und  $\Delta T_2$  zur Badtemperatur verglichen werden. Mit  $x_1 = 9,60$  mm und  $x_2 = 18,55$  mm ergibt sich

$$\frac{\Delta T_2}{\Delta T_1} = \frac{T_2 - T_{\text{MK}}}{T_1 - T_{\text{MK}}} = \frac{x_2}{x_1} \cong 2. \quad (5.1)$$

Somit ist die Temperaturerhöhung von Sensor 2, der näher am Heizer sitzt, immer zweimal größer als die von Sensor 1.

Die Dauer der jeweiligen Temperaturstufe wird im Experiment ähnlich wie die Heizleistung der LED mit einem  $T^y$ -Gesetz skaliert. In der vorliegenden Messung beträgt der Wert  $y = 3,4$ .

Im Laufe des Experiments stellte sich heraus, dass bei Temperaturen unterhalb von etwa 40 mK kleine, pulsartige Temperaturerhöhungen sichtbar werden. Diese sind auch in

Abbildung 5.9 erkennbar. Hierauf soll in Abschnitt 5.2.6 genauer eingegangen werden.

### 5.2.3 Berechnung der Wärmeleitfähigkeit

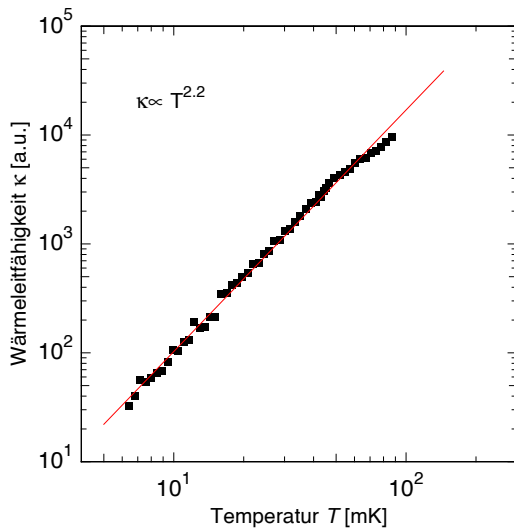
Die Wärmeleitfähigkeit lässt sich nun aus dem gewonnenen Temperaturverlauf bestimmen. Unter Verwendung von (4.2) berechnet sich die Wärmeleitfähigkeit für die gemittelte Temperatur  $\bar{T} = \frac{1}{2}(T_2 + T_1)$  mit

$$\kappa(\bar{T}) = \frac{A}{L} \frac{\dot{Q}}{T_2 - T_1}, \quad (5.2)$$

wobei  $T_1$  und  $T_2$  die Temperaturen der beiden Au:Er-Sensoren während der Heizphase der Leuchtdiode sind. Da der Absolutwert der in die Probe eingebrachten Heizleistung  $\dot{Q}$  aufgrund des Heizprinzips unbekannt ist, können wir für die Wärmeleitfähigkeit leider keine Absolutwerte berechnen. Doch unter Verwendung der Proportionalität  $\dot{Q} \propto \nu_{\text{rep}}$  ergibt sich aus (5.2)

$$\kappa(\bar{T}) = \alpha \frac{\nu_{\text{rep}}}{\Delta T}, \quad \text{mit } \alpha = \frac{A}{L} \frac{\dot{Q}}{\nu_{\text{rep}}}. \quad (5.3)$$

Dabei ist  $\Delta T = T_2 - T_1$  der Temperaturgradient zwischen den zwei Au:Er-Sensoren. Da sowohl  $\Delta T$ , als auch  $\nu_{\text{rep}}$  aus dem Experiment bekannte Größen sind, lässt sich nach (5.3) die relative Änderung der Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit der Temperatur berechnen.

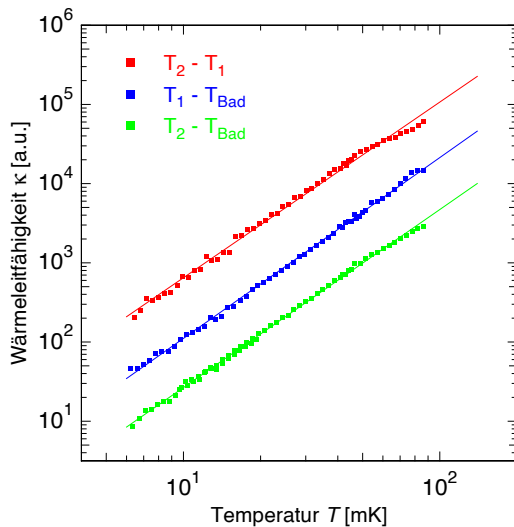


**Abb. 5.10:** Temperaturverlauf der Wärmeleitfähigkeit des metallischen Glas  $\text{Zr}_{52,2}\text{Ti}_5\text{Cu}_{17,9}\text{Ni}_{14,6}\text{Al}_{10}$  im Bereich von 6,2 mK bis 100 mK. Die aufgetragenen Datenpunkte stammen aus drei stark überlappenden Messungen.

In Abbildung 5.10 ist der so ermittelte Temperaturverlauf der Wärmeleitfähigkeit dargestellt. Die dargestellten Messpunkte decken einen Temperaturbereich von 6,2 mK bis 100 mK ab. Die Wärmeleitfähigkeit zeigt in diesem Bereich eine Temperaturabhängigkeit von  $T^{2,2}$ .

### 5.2.4 Grenzflächenwiderstand

Der experimentelle Aufbau der Messung erlaubt es, zwei weitere Temperaturgradienten  $\Delta T$  für die Berechnung der Wärmeleitfähigkeit nach (5.3) zu bestimmen. Wie in Kapitel 4.2.1 vorgestellt, lässt sich auch über die Einbeziehung der Badtemperatur  $T_{\text{Bad}}$  die Wärmeleitfähigkeit berechnen. Hierfür wird jeweils die Temperaturdifferenz zwischen der Experimentierplattform und einem der beiden paramagnetischen Temperatursensoren, also  $T_1$  oder  $T_2$ , verwendet. In Abbildung 5.11 ist das Ergebnis dieser Auswertung aufgetragen. Die roten Datenpunkte entsprechen dem Ergebnis, das im vorangegangenen Abschnitt vorgestellt wurde. In Blau und Grün ist der Verlauf der Wärmeleitfähigkeit dargestellt, der sich unter Verwendung der Badtemperatur und den beiden Thermometern an der Probe ergibt. Dabei steht Thermometer 2 für den Sensor, der näher am Heizer angebracht ist, und Thermometer 1 für den, der näher am Wärmebad ist. Um die einzelnen Temperaturverläufe besser erkennen zu können, sind die Absolutwerte der Kurven entlang der Ordinate gegeneinander verschoben. Die eingezeichneten Geraden beschreiben dabei die Temperaturabhängigkeit in Form eines Potenzgesetzes und zeigen einen nahezu parallelen Verlauf. Hieraus lässt sich der Schluss ziehen, dass der Wärmewiderstand zwischen der Probe und dem Wärmebad keinen Einfluss auf die Messung hat. Die Probe besitzt folglich eine gute thermische Ankopplung an die Experimentierplattform.

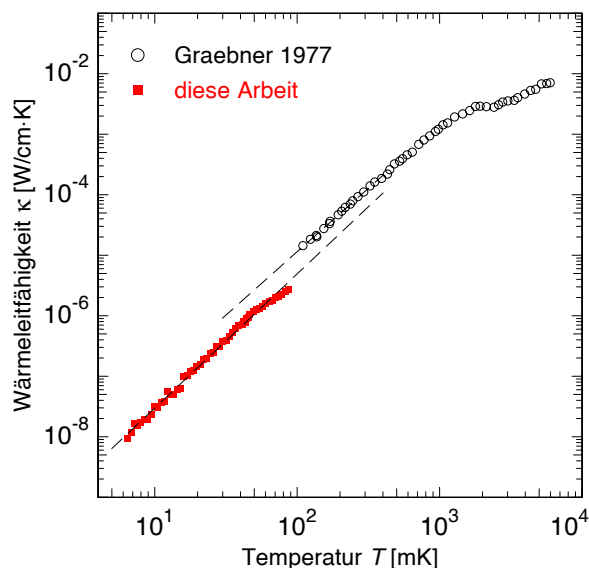


**Abb. 5.11:** Verlauf der Wärmeleitfähigkeit für drei unterschiedliche Temperaturgradienten. Für die rote Kurve wird dieser aus den beiden Thermometern auf der Probe gewonnen, für die blaue und grüne aus Thermometer 1 beziehungsweise Thermometer 2 und der Badtemperatur.

Im Temperaturbereich oberhalb von 80 mK variieren die Verläufe etwas von einander. Dies liegt daran, dass hier die Heizleistung der Leuchtdiode während der Heizphase nur noch eine Temperaturerhöhung von etwa 1,5 % erzielt. Dies beeinflusst die Genauigkeit der Temperaturkalibrierung beider Sensoren. Für die Auswertung, in der der Temperaturgradient aus den beiden paramagnetischen Temperatursensoren gewonnen wird, führt dies zu einer größeren Ungenauigkeit. Hierauf lässt sich vermutlich auch das scheinbare Abflachen der oberen Kurve in Abbildung 5.11 zurückführen.

### 5.2.5 Heizleistung

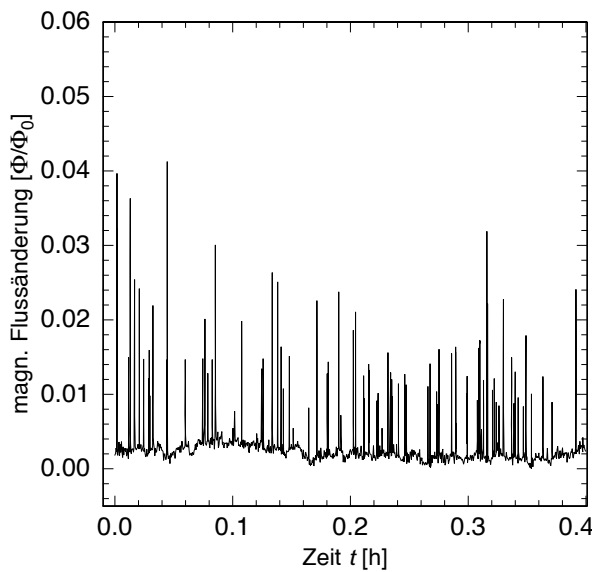
Obwohl die absolute Heizleistung  $\dot{Q}$  experimentell nicht direkt zugänglich ist, kann diese zumindest näherungsweise mithilfe eines Vergleichs bestimmt werden. Hierzu wird auf die Arbeit von [Neu03] verwiesen. In dieser Arbeit wurde ein nahezu baugleicher Aufbau zur Messung der Wärmeleitfähigkeit von dielektrischen Gläsern verwendet, wobei die absolute Heizleistung ermittelt wurde. Anhand der Verhältnisse der Repetitionsraten und unter Berücksichtigung der Probengeometrie, lässt sich daraus sowohl die Heizleistung, als auch ein Absolutwert für die Wärmeleitfähigkeit im hier diskutierten Experiment abschätzen. Somit ergibt sich für die Heizleistung bei 7 mK circa 90 pW und bei 100 mK etwa 180 nW. Es sei an dieser Stelle jedoch ausdrücklich betont, dass die so gewonnenen Daten nur eine Näherung darstellen und durchaus um einem Faktor von zwei bis drei abweichen können. Abbildung 5.12 zeigt die mithilfe dieser Abschätzung berechneten Absolutwerte der spezifischen Wärmeleitfähigkeit des untersuchten  $\text{Zr}_{52,2}\text{Ti}_5\text{Cu}_{17,9}\text{Ni}_{14,6}\text{Al}_{10}$  Glases. Zum Vergleich der Absolutwerte ist in der Abbildung zusätzlich die Wärmeleitfähigkeit von  $\text{Zr}_{70}\text{Pd}_{30}$  [Gra77] aus Kapitel 3.3.3 dargestellt. Beide Datensätze zeigen im supraleitenden Bereich eine nahezu quadratische Temperaturabhängigkeit. Die Absolutwerte aus der Messung von Graebner *et al.* für die Wärmeleitfähigkeit der binären Legierung und die der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Multikomponentenlegierung liegen innerhalb der gleichen Größenordnung. Dieses Ergebnis stimmt mit der Beobachtung anderer Gruppen [Löh81a] überein, die für die Wärmeleitfähigkeit von metallischen Gläsern eine ähnliche Universalität festgestellt haben, wie sie zuvor schon von dielektrischen Gläsern bekannt war.



**Abb. 5.12:** Spezifische Wärmeleitfähigkeit von  $\text{Zr}_{52,2}\text{Ti}_5\text{Cu}_{17,9}\text{Ni}_{14,6}\text{Al}_{10}$  (diese Arbeit) und  $\text{Zr}_{70}\text{Pd}_{30}$  von Graebner 1977 [Gra77].

### 5.2.6 Parasitäre Wärmeeinträge

Bei der genaueren Untersuchung der Messsignale werden im Temperaturbereich unterhalb von circa 40 mK kleine Spitzen im Verlauf beobachtet, deren Amplitude zu tiefen Temperaturen hin anwächst. Beispielhaft hierfür ist in Abbildung 5.13 das Signal von SQUID 1 bei einer Mischkammertemperatur von 33,75 mK dargestellt. Die Pulse nach oben entsprechen hierbei einer Temperaturzunahme. Der qualitative Verlauf dieser Peaks, der nahezu instantane Anstieg mit einem darauffolgenden schnellen Abklingen, suggeriert, dass es sich um die Absorption hochenergetischer Teilchen in der Glasprobe handeln könnte. Allerdings sind die aufgenommenen Punkte pro Puls zu gering, um den zeitlichen Verlauf der einzelnen Pulse genauer analysieren zu können.



**Abb. 5.13:** Signalverlauf von SQUID 1 bei einer Badtemperatur von 33,75 mK.

Geht man dennoch davon aus, dass es sich bei den Spitzen um tatsächliche Wärmeeinträge handelt, so kann die in der Probe deponierte Energie  $\Delta E$  abgeschätzt werden. Der mittlere Wärmeeintrag ist dabei über  $\overline{\Delta E} = C \overline{\Delta T}$  mit der Wärmekapazität  $C$  und der mittleren typischen Temperaturänderung  $\overline{\Delta T}$  verknüpft. Im gezeigten Signalverlauf kann die mittlere Flussänderung der Pulse zu  $\overline{\Delta \Phi} = 0,014 \Phi_0$  abgeschätzt werden. Über die Kalibrationskurve des Sensors 1 aus Abbildung 5.8 lässt sich damit die Temperaturänderung zu  $\overline{\Delta T} \approx 0,03 \text{ mK}$  bestimmen. Die gesamte Wärmekapazität des Systems berechnet sich aus dem Beitrag der Au:Er-Sensoren mit  $C_{\text{Au:Er}} \approx 0,3 \text{ nJ/K}$  und des metallischen Glases mit  $C_{\text{BMG}} \approx 3 \text{ nJ/K}$  zu  $C_{\text{ges}} \approx 4 \text{ nJ/K}$ . Hieraus ergibt sich für die deponierte Energie ein Wert von  $\overline{E} \approx 700 \text{ keV}$ .

Die beobachteten Energieeinträge können dabei durch kosmische Myonen oder durch die natürliche Umgebungsradioaktivität verursacht werden. Beide Möglichkeiten werden in [Naz04] ausführlich diskutiert. Danach liegt die Energie der in Betracht gezogenen Myonen im Bereich zwischen 2-90 MeV, wohingegen die  $\gamma$ -Strahlung durch die natürliche Radioaktivität der Laborumgebung circa 0,3-2 MeV beträgt. Somit lassen sich die detektierten



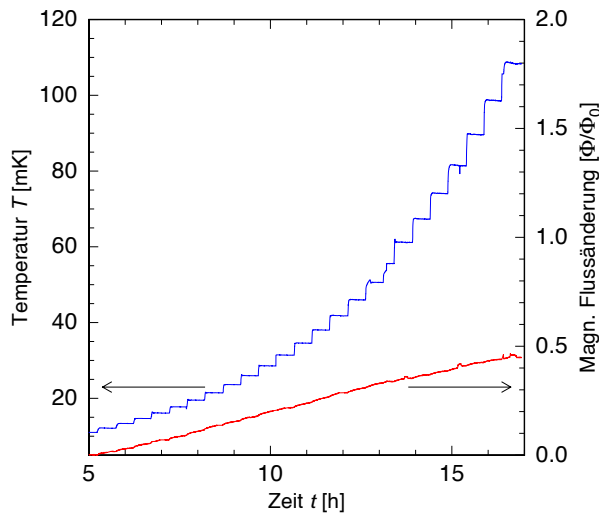
Peaks möglicherweise auf die Umgebungsradioaktivität zurückführen. Andere Ursachen können an dieser Stelle jedoch nicht ausgeschlossen werden.

Die mittlere Heizleistung, die durch die hier diskutierten Energieeinträge im metallischen Glas verursacht wird, berechnet sich im Rahmen der obigen Abschätzung zu  $P \approx 0,1\text{fW}$ . Da dieser Wert um vier Größenordnungen kleiner ist als die Heizleistung der Leuchtdiode bei 7 mK, der tiefsten hier betrachteten Temperatur, kann dieser parasitäre Wärmeeintrag vernachlässigt werden.

### 5.2.7 Leermessung des Versuchsaufbaus

Da die Thermometrie der Probe auf der induktiven Detektion der Magnetisierungsänderung der Au:Er-Sensoren beruht, ist es wichtig, dass es kein zusätzliches temperaturabhängiges Magnetisierungssignal gibt. Um diese mögliche Fehlerquelle zu untersuchen, wurde im Rahmen dieser Arbeit auch eine so genannte Leermessung durchgeführt.

Hierbei wird zunächst die eigentliche Probe aus dem Versuchsaufbau entfernt und durch eine nahezu identische Probe ersetzt, die aus dem gleichen metallischen Glas besteht. Jedoch befinden sich auf dem neu eingesetzten Glas keine paramagnetischen Sensoren. Anschließend werden gemäß der in Kapitel 4.4.3 vorgestellten Messprozedur verschiedene Temperaturstufen angefahren. Abbildung 5.14 zeigt den Temperaturverlauf und die dabei aufgenommene magnetische Flussänderung in einem der beiden SQUIDs.



**Abb. 5.14:** Zeitlicher Verlauf der Leermessung: Die rote Kurve zeigt die detektierte Flussänderung, die blaue Kurve die verschiedenen Temperaturstufen.

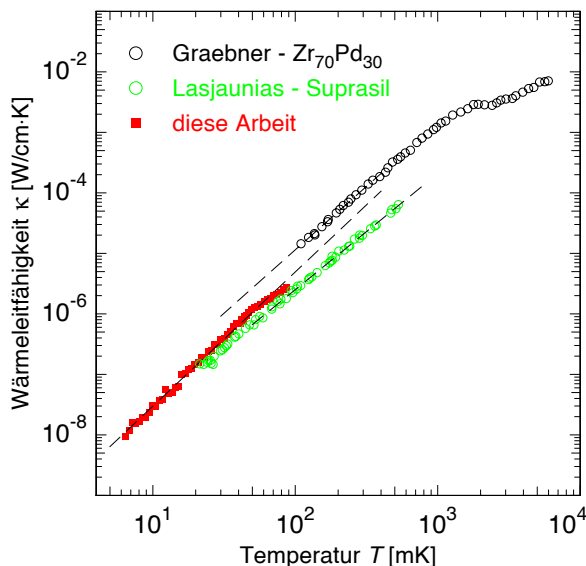
Da die Leermessung ohne paramagnetische Sensoren durchgeführt wird, basiert die Flussänderung auf dem temperaturabhängigen magnetischen Hintergrund. Dieser kann beispielsweise durch das Epoxidharz verursacht werden, in dem die Detektionsspulen eingelassen sind. Untersuchungen am verwendeten Epoxidharz haben dabei gezeigt, dass dieser bei tiefen Temperaturen sowohl einen dia- als auch einen schwachen temperaturabhängigen paramagnetischen Anteil zeigt [Aze83]. Überraschend ist jedenfalls die enorm langsame

Relaxationszeit mit der dieses parasitäre Magnetisierungssignal den Temperaturänderungen der Experimentierplattform folgt. Aufgrund dieser wirkt das Flusssignal in Abbildung 5.14 als würde es mit konstanter Rate anwachsen, was es bei genauer Betrachtung jedoch nicht tut. Relaxationszeiten von mehreren Minuten sind alles andere als typisch für Elektronen-Spins bei Temperaturen von 100mK. Die langsame Relaxationszeit könnte daher ein Hinweis dafür sein, dass z.B. Kernspins die Ursache für das beobachtete parasitäre Signal sind.

Die genaue Ursache für den hier beobachteten Untergrund konnte jedoch im Rahmen dieser Leermessung nicht festgestellt werden. Der Vergleich der Flussänderung der Leermessung mit der der Wärmeleitfähigkeitsmessung zeigt allerdings auch, dass der Beitrag durch den Hintergrund vernachlässigt werden kann. Im Temperaturbereich von 10 mK bis 100 mK trägt dieser mit circa  $0,45 \Phi_0$  nur zu einem Prozent zum Gesamtsignal bei.

### 5.3 Diskussion und Interpretation

Zum Abschluss dieses Kapitels werden im nun folgenden Abschnitt die bisher vorgestellten Ergebnisse der Wärmeleitfähigkeitsmessung diskutiert und interpretiert. Hierbei werden die gewonnenen Daten mit den Werten von anderen metallischen Gläsern und von dielektrischen Gläsern verglichen. Des Weiteren soll unter Berücksichtigung der Tatsache, dass das untersuchte metallische Glas im hier betrachteten Temperaturbereich supraleitend ist, das Ergebnis im Rahmen des Standardtunnelmodells diskutiert werden.



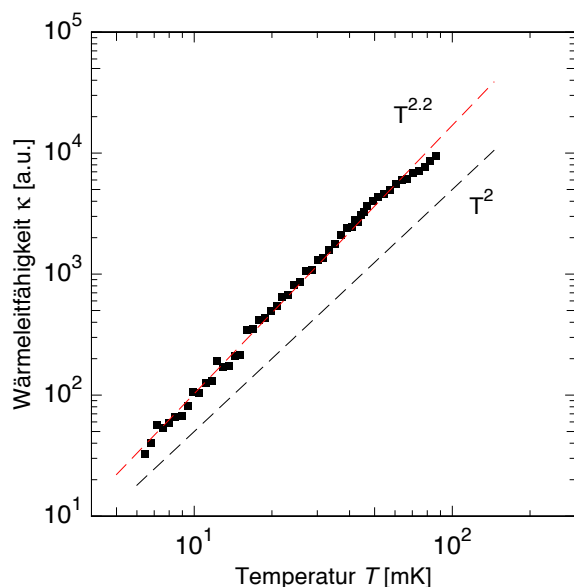
**Abb. 5.15:** Vergleich der Absolutwerte der Wärmeleitfähigkeit von  $\text{Zr}_{70}\text{Pd}_{30}$  [Gra77], Suprasil [Las75] und  $\text{Zr}_{52,2}\text{Ti}_5\text{Cu}_{17,9}\text{Ni}_{14,6}\text{Al}_{10}$ .

In Abbildung 5.15 ist zum Vergleich mit den in dieser Arbeit gewonnenen Ergebnissen sowohl die Wärmeleitfähigkeit des bereits vorgestellten metallischen Glases  $\text{Zr}_{70}\text{Pd}_{30}$  als auch die des dielektrischen Glases Suprasil (Quarzglas) aufgetragen. Die gezeigten Daten

stammen für  $\text{Zr}_{70}\text{Pd}_{30}$  von Garbener *et al.* [Gra77], die für Suprasil von Lasjaunias *et al.* [Las75]. Wie bereits erwähnt, liegen die Absolutwerte der Wärmeleitfähigkeit beider metallischer Gläser in derselben Größenordnung. Darüber hinaus weisen beide eine nahezu quadratische Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit auf. Zusätzlich lässt sich im Verlauf von  $\text{Zr}_{70}\text{Pd}_{30}$  bei  $T = 2.5\text{K}$  der Übergang vom supra- in den normalleitenden Zustand beobachten. Wie in Abschnitt 3.3.3 diskutiert, führt dieser Phasenübergang, von tiefen Temperaturen her kommend, zu einem kleinen Maximum oder Abknicken und zu einem darauffolgenden linearen Anstieg der Wärmeleitfähigkeit. Betrachtet man unter diesem Gesichtspunkt den Verlauf der in dieser Arbeit vermessenen Glasprobe, so könnte man annehmen, dass aufgrund des Abflachens der Kurve bei circa  $55\text{mK}$  ein ähnlicher Phasenübergang stattfindet. Im Zuge der Charakterisierung der Probe konnte allerdings die Sprungtemperatur zu  $T_c = 1,03\text{K}$  bestimmt werden und liegt somit deutlich höher. Desweiteren hatte die Diskussion in Abschnitt 5.2.4 gezeigt, dass das scheinbare Abflachen der Wärmeleitfähigkeit oberhalb von  $55\text{mK}$  vermutlich eher durch Messunsicherheiten aufgrund zu kleiner Heizleistungen zurückzuführen ist.

Da das untersuchte metallische Glas im betrachteten Temperaturbereich supraleitend ist, können neben den Phononen nur die verbleibenden Quasiteilchen zum Wärmetransport beitragen. Dieser Anteil sollte bei Temperaturen, die unter einem zehntel der Sprungtemperatur liegen allerdings so gering sein, dass er vernachlässigt werden kann. Somit beruht die thermische Leitfähigkeit hauptsächlich auf der diffusiven Ausbreitung von Phononen. Dies ist der gleiche Prozess wie in dielektrischen Gläsern, weshalb ein Vergleich beider Stoffklassen durchaus interessant ist. Aus diesem Grund ist in Abbildung 5.15 zusätzlich der Verlauf der Wärmeleitfähigkeit von Suprasil dargestellt. Obwohl die atomare Struktur beider Gläser stark verschieden ist, zeigen auch hier beide Kurven eine nahezu identische Temperaturabhängigkeit und sehr ähnliche Absolutwerte. Somit scheint die anfangs vorgestellte Universalität der Gläser nicht nur amorphe Dielektrika, sondern auch amorphe Metalle im supraleitenden Zustand mit einzuschließen [Bhu03]. Folglich beruht in beiden Glassorten die Wärmeleitung auf demselben elementaren Prozess der Wechselwirkung zwischen Phononen und Tunnelsystemen. Damit scheint die Beschreibung der Wärmeleitfähigkeit von supraleitenden metallischen Gläsern bei tiefen Temperaturen im Rahmen des Standardtunnelmodells gerechtfertigt.

Das Standardtunnelmodell sagt für die Wärmeleitfähigkeit von dielektrischen Gläsern eine quadratische Temperaturabhängigkeit voraus, wie in Abschnitt 2.3.2 gezeigt wurde. In Abbildung 5.16 ist neben den gemessenen Daten auch die vorhergesagte quadratische Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit skizziert (schwarze gestrichelte Linie). Die experimentell gewonnene Wärmeleitfähigkeit zeigt mit  $\kappa \propto T^{2,2}$  eine etwas stärkere Temperaturabhängigkeit als das erwartete  $T^2$ -Verhalten. Eine Differenz um 10 % im Exponenten ist auch schon in anderen Messungen an metallischen Gläsern beobachtet worden [Löh81a], allerdings ohne genauer auf eine mögliche Ursache der Abweichung einzugehen. Da die verwendete Probe knapp 15 at.% Nickel enthält, könnte als möglicher Grund für



**Abb. 5.16:** Vergleich der Temperaturabhängigkeit: Zusätzlich zu den gemessenen Wärmeleitfähigkeitsdaten (Punkte) gibt die schwarze gestrichelte Linie die nach dem Standardtunnelmodell erwartete quadratische Temperaturabhängigkeit an.

die stärkere Temperaturabhängigkeit eine zusätzliche Streuung der Phononen an magnetischen Verunreinigungen in Betracht gezogen werden. Untersuchungen in diese Richtung [Her81] haben jedoch gezeigt, dass hierdurch zwar der phononische Beitrag und somit auch der Absolutwert zur thermischen Leitfähigkeit reduziert wird, der Verlauf der Temperaturabhängigkeit allerdings unverändert bleibt.

Eine andere Ursache für die geringe Abweichung kann in der vereinfachenden Annahme einer konstanten Zustandsdichte  $D_0$  der Tunnelsysteme liegen. Diese Näherung wird im Standardtunnelmodell zur Herleitung der Wärmeleitfähigkeit verwendet, siehe Abschnitt 2.3.2, und führt zu der hier diskutierten  $T^2$ -Abhängigkeit. Im Gegensatz hierzu würde eine leichte Zunahme der Zustandsdichte zu niedrigen Energien eine stärkere Abnahme der Wärmeleitfähigkeit bewirken, wodurch sich eine steilere Temperaturabhängigkeit ergäbe. Dies ist allerdings nur eine Vermutung und kann zum momentanen Zeitpunkt nicht durch experimentelle Daten gestützt werden.

Abschließend soll erwähnt werden, dass die hier vorgestellte Messung die erste zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit von massiven, gegossenen metallischen Gläsern bei sehr tiefen Temperaturen ist. Aus diesem Grund gibt es zu metallischen Multikomponentengläsern noch keine vergleichbaren Ergebnisse. Alle bisher unter einem Kelvin durchgeführten Experimente untersuchten bi- und ternäre Mischungen oder endeten bei einer Temperatur oberhalb von 1,5K. Somit sind weitere Messungen notwendig, um die hier gefundenen Ergebnisse zu überprüfen beziehungsweise im Detail interpretieren zu können.

## 6. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit einer metallischen Glasprobe im Temperaturbereich von 6 mK bis 100 mK gemessen. Das Ziel dieser Messung bestand darin, die Vorhersagen des Standardtunnelmodells für die Wärmeleitfähigkeit von metallischen Gläsern experimentell zu überprüfen.

Die verwendete Probe  $\text{Zr}_{52,2}\text{Ti}_5\text{Cu}_{17,9}\text{Ni}_{14,6}\text{Al}_{10}$  basiert auf einer komplexen Multikomponentenlegierung und zählt zu den so genannten bulk metallic glasses. Ein wesentlicher Teil der Arbeit bestand darin, die Probe genau zu charakterisieren. Im Zuge dieser Charakterisierung konnte gezeigt werden, dass die verwendete Probe unterhalb einer Temperatur von etwa 1030 mK supraleitend wird, was sich auf den erwarteten Verlauf der Wärmeleitfähigkeit auswirkt.

Der für die Messung der thermischen Leitfähigkeit verwendete Aufbau beruht auf einem kontaktfreien Messprinzip, bei dem weder der Heizer noch die Zuleitungen der Thermometer eine direkte Verbindung zu der Probe haben. Hierfür wurde eine optische Heizmethode eingesetzt, bei der das emittierte Licht einer Leuchtdiode über eine Glasfaser auf einen auf der Probe befindlichen Absorber geleitet wurde. Zur Temperaturmessung wurden zwei paramagnetische Au:Er-Sensoren auf das Glas aufgebracht. Das temperaturabhängige Magnetisierungssignal der Sensoren wurde induktiv über zwei gradiometrische Detektionsspulen mithilfe von dc-SQUIDs ausgelesen. Durch diese kontaktfreie Methode konnten parasitäre Wärmeeinträge minimiert werden. Zusätzlich wurde eine Leermessung des Versuchsaufbaus durchgeführt. Hiermit konnte gezeigt werden, dass der temperaturabhängige magnetische Hintergrund nur circa 1% des gesamten Messsignals entspricht und somit keinen Einfluss auf die Messgenauigkeit hat. Durch den Vergleich des gemessenen Magnetisierungsverlaufs mit einer numerischen Simulation von Au:Er stellte sich heraus, dass das metallische Glas der Badtemperatur über den gesamten Temperaturbereich folgte und es zur keiner thermischen Abkopplung der Probe kam.

Als wichtiges Ergebnis der durchgeführten Wärmeleitfähigkeitsmessung zeigte sich eine nahezu quadratische Temperaturabhängigkeit mit  $\kappa \propto T^{2,2}$ . Der gewonnene Verlauf entspricht somit ungefähr der Voraussage des Standardtunnelmodells mit  $\kappa \propto T^2$ . Abweichungen im Bereich von zehn Prozent wurden bereits in vergleichbaren Messungen gefunden [Löh81a]. Somit zeigen supraleitende metallische Gläser weit unterhalb der kritischen Temperatur das gleiche Verhalten wie dielektrische Gläser. Die Absolutwerte der thermischen Leitfähigkeit liegen dabei innerhalb der selben Größenordnung wie vergleichbare amorphe Metalle.

Die im Rahmen dieser Arbeit erzielten Ergebnisse zeigen, dass es mit amorphen Metallen möglich ist, die Wärmeleitfähigkeit von Gläsern bis zu wenigen Millikelvin zu messen. Der große Vorteil gegenüber dielektrischen Gläsern liegt hierbei in einer um drei bis zu

vier Größenordnungen schnelleren Thermalisierungszeit. Somit kann die Messzeit für eine Temperaturstufe von mehreren Tagen auf wenige Stunden reduziert werden. Es ist also prinzipiell möglich mit dem vorhanden experimentellen Aufbau und der verwendeten Probe auch im Temperaturbereich bis zu einigen Mikrokkelvin die Wärmeleitfähigkeit zu messen. Darüber hinaus ist es von großem Interesse, den vorhanden Versuchsaufbau soweit zu modifizieren, dass supraleitende metallische Gläser auch in Magnetfeldern oberhalb ihres kirtischen Feldes  $B_c$  untersucht werden können. Es eröffnet sich somit die einmalige Möglichkeit, nicht nur die Wechselwirkung der Tunnelsysteme mit Phononen, sondern zusätzlich auch mit Elektronen zu untersuchen.

Mit dieser Arbeit wurde der erste Schritt für eine Messung der Wärmeleitfähigkeit im Mikrokkelvinbereich getan. Dieser Temperaturbereich verspricht dabei neue Erkenntnisse über die Wechselwirkung der Tunnelsysteme untereinander und der Gültigkeit des Standardtunnelmodells. Die Untersuchung der thermischen Leitfähigkeit wird dabei zur Entdeckung und zum besseren Verständnis neuer elementarer Prozesse beitragen.

## Literaturverzeichnis

- [And72] P.W. Anderson, B.I. Halperin, und C.M. Varma, Anomalous low-temperature thermal properties of glasses and spin glasses, *Philos. Mag.*, **25**, 1–9, 1972.
- [And74] A. C. Anderson und S. G. O’Hara, The lattice thermal conductivity of normal an superconducting niobium, *J. Low Temp. Phys.*, **15**, 323–333, 1974.
- [Aze83] L.J. Azevedo, Magnetic susceptibility of Stycast 1266 epoxy, *Rev. Sci. Instr.*, **54**, 1793, 1983.
- [Bai02] Hai Yang Bai, Jian Lin Luo, Jie Zhang, und Zhao Jia Chen, Low temperature specific heat of a typical glass forming alloy, *J. App. Phys.*, **91**(11), 9123–9127, 2002.
- [Bar59] J. Bardeen, G. Rickayzen, und L. Tewordt, Theory of the thermal conductivity of superconductors, *Phys. Rev.*, **113**(4), 982–994, 1959.
- [Bhu03] G.M. Bhuiyan, MD. Shahjahan, A. Issam, und S.M. Mujibur Rahman, Two-level tunneling model description of thermal conductivity for  $\text{Cu}_x\text{Sn}_{1-x}$  metallic glasses at very low temperature, *Int. J. Mod. Phys. B*, **17**(11), 2259–2271, 2003.
- [Bla78] J. L. Black, Relationship between the time-dependent specific heat and the ultrasonic properties of glasses at low temperatures, *Phys. Rev. B*, **17**(6), 2740–2761, 1978.
- [Bla79] J. L. Black und P. Fulde, Influence of the superconducting state upon the low-temperature properties of metallic glasses, *Phys. Rev. Lett.*, **43**(6), 453–456, 1979.
- [Bla81] J. L. Black, Low-energy excitations in metallic glasses, in H. J. Güntherodt und H. Beck (Ed.), *Glassy Metals 1*, volume 46 of *Topics in applied physics*, 167–190, Springer-Verlag, Berlin, 1981.
- [Buc54] W. Buckel, Elektronenbeugungs-Aufnahmen von dünnen Metallschichten bei tiefen Temperaturen, *Z. Phys.*, **138**, 136–150, 1954.
- [Cla96] J. Clarke, *SQUID Sensors: Fundamentals, Fabrication and Applications.*, Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 1996.

- [Cla00] J. Classen, T. Burkert, C. Enss, und S. Hunklinger, Anomalous frequency dependence of the internal friction of vitreous silica, *Phys. Rev. Lett.*, **84**(10), 2176–2179, 2000.
- [Dav73] D. Davidov et al., Crystalline-Field Effects in the Electron-Spin Resonance of Rare Earths in the Noble Metals, *Phys. Rev. B*, **8**(8), 3563–3568, 1973.
- [Deb12] P. Debye, Zur Theorie der spezifischen Wärmen, *Ann. d. Physik*, **344**(14), 789–839, 1912.
- [Dey89] M. Deye und P. Esquinazi, Time and temperature dependence of the specific heat of non-crystalline solids within the tunneling model, *Z. Phys. B*, **76**, 283–288, 1989.
- [Don01] E.-J. Donth, *The glass transition*, Springer series in materials science ; 48, Springer, 2001.
- [Duw60] P. Duwez, R.H. Willen, und W. Klement, Continuous series of metastable solid solutions in silver-copper alloys, *J. App. Phys.*, **31**, 1136–1137, 1960.
- [Ens05] C. Enss und S. Hunklinger, *Low temperature physics*, Springer, Heidelberg, 2005.
- [Fle98] A. Fleischmann, *Hochauflösendes magnetisches Kalorimeter zur Detektion von einzelnen Röntgenquanten*, Diplomarbeit, Institut für Angewandte Physik, Universität Heidelberg, 1998.
- [Fle03] A. Fleischmann, *Magnetische Mikrokalorimeter: Hochauflösende Röntgenspektroskopie mit energiedispersiven Detektoren*, Dissertation, Universität Heidelberg, 2003.
- [Gol78] Brage Golding, John E. Graebner, Anne B. Kane, und J. L. Black, Relaxation of tunneling systems by conduction electrons in a metallic glass, *Phys. Rev. Lett.*, **41**(21), 1487–1491, 1978.
- [Gra77] John E. Graebner, Brage Golding, R. J. Schutz, F. S. L. Hsu, und H. S. Chen, Low-temperature properties of a superconducting disordered metal, *Phys. Rev. Lett.*, **39**(23), 1480–1483, 1977.
- [Hah92] W. Hahn und M. and Loewenhaupt, Crystal field excitations in dilute rare earth nobel metal alloys, *Physica B*, **180**, 176, 1992.
- [Hao04a] H.-Y. Hao, A. Fleischmann, C. Enss, und S. Hunklinger, Thermal transport in glasses at very low temperatures, *phys. stat. sol. (c)*, **1**(11), 2908, 2004.



- 
- [Hao04b] H.-Y. Hao, M. Neumann, C. Enss, und A. Fleischmann, Contactless technique for thermal conductivity measurement at very low temperature, *Rev. Sci. Instr.*, **75**(8), 2718–2725, 2004.
- [Har68] J.T. Harding und J.E. Zimmermann, Quantum interference magnetometry an thermal noise from conducting enviroment, *Phys. Lett. A*, **27**(10), 670–671, 1968.
- [Her81] D. M. Herlach, E. F. Wassermann, und J. Kästner, Heat conductivity of amorphous PdCuSi alloys containing Fe and Mn impurities, *Phys. Rev. B*, **24**(6), 3204–3210, 1981.
- [Hön96] G. Höne, W. Hemminger, und H.-J. Flammersheim, *Differential scanning calorimetry*, Springer, Berlin ; Heidelberg, 1996.
- [Hor99] K. Horst, *Hochauflösende Röntgenspektroskopie mit kalorimetrischen Tieftemperaturdetektoren basierend auf <sup>166</sup>Erbium-dotiertem Gold*, Diplomarbeit, Institut für Angewandte Physik, Universität Heidelberg, 1999.
- [Hun76] S. Hunklinger und W. Arnold, *Physical Acoustics XII*, chapter 3, 155, Academic Press, New York, 1976, Glass.
- [Hun07] S. Hunklinger, *Festkörperphysik*, Oldenbourg, München, 2007.
- [Jäc72] J. Jäckle, On the ultrasonic attenuation in glasses at low temperatures, *Z. Phys.*, **257**(3), 212–223, 1972.
- [Kag87] Y. Kagan und N. V. Prokofev, Relaxation of two-level systems and sound absorption in metallic glasses, *JETP Lett.*, **45**, 114, 1987.
- [Kag88] Y. Kagan und N. V. Prokofev, Acoustic properties of metallic and superconducting glasses, *Solid State Comm.*, **65**, 1385–1389, 1988.
- [Kar83] V. G. Karpov, M. I. Klinger, und F. N. Ignat'ev, Theory of the low-temperature anomalies in the thermal properties of amorphous structures, *Sov. Phys. JETP*, **57**, 439, 1983.
- [Kit02] C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, Oldenbourg, München ; Wien, 2002.
- [Kle60] W. Klement, R.H. Willens, und P. Duwez, Non-crystalline structure in solidified gold-silicon alloys, *Nature*, **187**(4740), 869–870, 1960.
- [Kor50] J. Korringa, Nuclear magnetic relaxation and resonance line shift in metals, *Physica*, **16**(7-8), 601–610, 1950.

- [Kui84] H.W. Kui, A.L. Greer, und D. Turnbull, Formation of bulk metallic glass by fluxing, *App. Phys. Lett.*, **45**, 615–616, 1984.
- [Las75] J.C. Lasjaunias, A. Ravex, A. Vandorpe, und S. Hunklinger, The density of low energy states in vitreous silica: Specific heat and thermal conductivity down to 25mk, *Solid State Comm.*, **17**, 1045, 1975.
- [Löf03] J. F. Löffler, Bulk metallic glasses, *Intermetallics*, **11**(6), 529–540, 2003.
- [Löh81a] H. v. Löhneysen, Low energy excitations in amorphous metals, *Phys. Rep.*, **79**(3), 161–212, 1981.
- [Löh81b] H.v. Löhneysen, D.M. Herlach, und E.F. Wassermann, Phonon scattering by electrons and low energy excitations in metallic glass, *Solid State Comm.*, **39**, 591–594, 1981.
- [Mat77] J. R. Matey und A. C. Anderson, Phonon transport in glassy metals below 100 k, *Phys. Rev. B*, **16**(8), 3406–3410, 1977.
- [Mor77] N. Morton, Electron scattering and the lattice thermal conductivity of superconducting transition metal alloys, *Cryogenics*, **17**(335), 335–340, 1977.
- [Nag75] S. R. Nagel und J. Tauc, Nearly-free-electron approach to the theory of metallic glass alloys, *Phys. Rev. Lett.*, **35**(6), 380–383, 1975.
- [Naz04] E. Nazaretski, V.O. Kostroun, S. Dimov, R.O. Pohl, und J.M. Parpia, Heat inputs to sub-mk temperature cryostats and experiments from  $\gamma$ -radiation and cosmic rays, *J. Low Temp.*, **137**(5/6), 609, 2004.
- [Net07] A. Netsch, *Suche nach einem neuartigen, auf wechselwirkenden atomaren Tunnelssystemen basierenden Wärmediffusionsprozess in Gläsern bei ultratiefen Temperaturen*, Dissertation, Universität Heidelberg, 2007.
- [Neu03] M. Neumann, *A Novel Technique to Measure Thermal Conductivity of Amorphous Dielectrics at Very Low Temperature*, Diplomarbeit, Universität Heidelberg, 2003.
- [Nol06] W. Nolting, *Quantenmechanik*, volume 5,2, Springer, Berlin ; Heidelberg [u.a.], 2006.
- [Nol07] W. Nolting, *Statistische Physik*, Springer, Berlin ; Heidelberg, 2007.
- [Par94] D. A. Parshin, Interactions of soft atomic potentials and universality of low-temperature properties of glasses, *Phys. Rev. B*, **49**(14), 9400–9418, 1994.
- [Pek93] A. Peker und W. L. Johnson, A highly processable metallic glass:  $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10.0}Be_{22.5}$ , *App. Phys. Lett.*, **63**(17), 2342–2344, 1993.

- 
- [Phi72] W.A. Phillips, Tunneling states in amorphous solids, *J. Low Temp.*, **7**(3/4), 351, 1972.
- [Phi81] W.A. Phillips, *Amorphous Solids*, Springer, Heidelberg, 1981.
- [Pob07] Frank Pobell, *Matter and methods at low temperatures*, Springer, Berlin ; Heidelberg [u.a.], 2007.
- [Poh02] R.O. Pohl, X. Liu, und E. Thompson, Low-temperature thermal conductivity and acoustic attenuation in amorphous solids, *Rev. Mod. Phys.*, **74**(4), 991, 2002.
- [Por07] J.P. Porst, *Towards MARE: Development of a Metallic Magnetic Calorimeter with Superconducting Rhenium Absorber*, Diplomarbeit, Universität Heidelberg, 2007.
- [Ray80] Arup K. Raychaudhuri und R. Hasegawa, Phonon scattering by electrons in noncrystalline alloys, *Phys. Rev. B*, **21**(2), 479–485, 1980.
- [Ros00] D. Rosenberg, D. Natelson, und D.D. Osheroff, Thermal conductivity in glasses below 1k; new technique and results, *J. Low Temp.*, **120**(3/4), 259, 2000.
- [Sam82] K. Samwer und H. v. Löhneysen, Amorphous superconducting  $Zr_xCu_{1-x}$ : Electronic properties, stability, and low-energy excitations, *Phys. Rev. B*, **26**(1), 107–123, 1982.
- [Sjö75] M. E. Sjöstrand und G. Seidel, Hyperfine resonance properties of  $Er^{3+}$  in Au, *Phys. Rev. B*, **11**(9), 3292–3297, 1975.
- [Spi05] L. Spieß, *Moderne Röntgenbeugung*, Vieweg+Teubner, 2005.
- [Ste73] R.B. Stephens, Low-temperature specific heat and thermal conductivity of non-crystalline dielectric solids, *Phys. Rev. B*, **8**(6), 2896, 1973.
- [Str98] P. Strehlow, C. Enss, und S. Hunklinger, Evidence for a phase transition in glasses at very low temperature: A macroscopic quantum state of tunneling systems?, *Phys. Rev. Lett.*, **80**(24), 5361–5364, 1998.
- [Str99] P. Strehlow und M. Meissner, Thermodynamically consistent determination of the specific heat of vitreous silica down to 15mk, *Physica B*, **263-264**, 273–275, 1999.
- [Swa89] E.T. Swartz und R.O. Pohl, Thermal boundary resistance, *Rev. Mod. Phys.*, **61**(3), 605, 1989.

- [Tao71] L.J. Tao et al., Hyperfine Splitting of Er and Yb Resonance in Au: A Separation between the Atomic and Covalent Contributions to the Exchange Integral, *Phys. Rev. B*, **4**(1), 5–9, 1971.
- [Tse77] C. C. Tseui, W. L. Johnson, R. B. Laibowitz, und J.M. Viggiano, The ratio of energy gap to transition temperature in amorphous, *Solid State Comm.*, **24**(9), 615–618, 1977.
- [Wei91] G. Weiss, Influence of conduction electrons on tunneling states in amorphous metals, *Materials Science and Engineering: A*, **68**, 45–50, 1991.
- [Wei95] R. Weiss, Dissertation, Universität Heidelberg, 1995.
- [Wei96] H. Weinstock, *SQUID Sensors: Fundamentals, Fabrication and Applications*, Kluwer Academic Publishers, Niederlande, 1996.
- [Wil85] R. Willnecker, D. M. Herlach, und E. F. Wassermann, Phonon scattering from electrons and low-energy excitations in amorphous Pd-Cu-Si containing 3d transition metals, *Phys. Rev. B*, **31**(10), 6324–6331, 1985.
- [Wol05] S. Wolf, *Thermische Eigenschaften von Gläsern bei tiefen Temperaturen*, Diplomarbeit, Universität Heidelberg, 2005.
- [Xin99] L. Q. Xing, J. Eckert, W. Löser, und L. Schultz, High-strength materials produced by precipitation of icosahedral quasicrystals in bulk Zr-Ti-Cu-Ni-Al amorphous alloys, *App. Phys. Lett.*, **74**(5), 664–666, 1999.
- [Zai75] M.P. Zaitlin und A.C. Anderson, Phonon thermal transport in noncrystalline materials, *Phys. Rev. B*, **12**(10), 4475–4486, 1975.
- [Zel71] R. C. Zeller und R. O. Pohl, Thermal conductivity and specific heat of noncrystalline solids, *Phys. Rev. B*, **4**(6), 2029, 1971.

## Danksagung

Zum Abschluss möchte ich all jenen Danken, die sowohl zum erfolgreichen Gelingen meiner Arbeit beigetragen haben, als auch denen, die mich die letzten Jahre begleitet und unterstützt haben. Mein besonderer Dank gilt:

Herrn PROF. CHRISTIAN ENSS für die freundliche Aufnahme in seine Arbeitsgruppe und für die interessante Themenstellung dieser Arbeit, sowie dafür für Fragen immer ein offenes Ohr gehabt zu haben.

ANDREAS FLEISCHMANN für seine Unterstützung, Ideen und Durchsicht dieser Arbeit, sogar in seinem wohlverdienten Urlaub.

ANDREAS REISER für seine vielseitige technische Unterstützung auf allen Gebieten, ohne die ich sprichwörtlich im Dunkeln gestanden wäre.

DR. U. KÜHN UND S. DONATH vom IFW Dresden für die Herstellung der metallischen Glasproben und für die gute Zusammenarbeit.

LOREDANA FLEISCHMANN für ihre erfrischende Neugierde bezüglich supraleitenden metallischen Gläsern und für ihre Hilfe auf der Suche nach  $T_C$ .

SANDRA JENEWEIN, MICHEL KINZER, MARIUS HEMPEL, CELINE RÜDIGER, ANGELA HALFAR UND JENS SCHINDELE für all die lustigen Momente in den letzten 12 Monaten im Büro und Labor.

MASOOMEH BAZRAFESHAN für die Einführung ins Kryo-Fahren.

J.P., SÖHNKE SCHÄFER UND RICHARD WELDLE für den MagCal, für die Hilfe beim Würfelkleben und für die Messzeit im Pulsröhrenkryo.

RUDOLF EITEL nicht nur für frisches Helium, sondern auch für die schnelle und unkomplizierte Hilfe bei technischen Problemen.

THOMAS WOLF UND VOLKER SCHULTHEISS für das Besputtern und Sägen meiner Glasproben.

SIEGFRIED SPIEGEL UND WERNER LAMADE und der gesamten feinmechanischen Werkstatt für das gekonnte Drehen, Sägen, Fräsen und was es sonst noch notwendig war, um den Versuchsaufbau zu erstellen und Pumpen am Laufen zu halten.

SEBASTIAN KEMPF für die Beantwortung aller Genplot-Fragen und Korrekturlesen dieser Arbeit.

ANDREAS BURCK für die Simulationsdaten von Au:Er mit  $^{167}\text{Er}$  und seinem einzigartigen Humor.

GERNOT KASPER UND MANFRED VON SCHICKFUSS unseren *Best Agern*, für ihre langjährigen Erahrungen, von denen ich profitieren durfte und den lustigen und interessanten Anekdoten.

GANZ F3 UND F4: GUDRUN FICKENSCHER, CHRISTIAN PIES&HÖHN&DOMESLE, STEFAN LAUSBERG, LENA MAERTEN, FLORIAN KLOTZ, ANDI PABINGER UND MATIAS RODRIGUEZ für die lustigen und unterhaltsamen Gespräche in der Kaffeecorke, beim täglichen Mensaessensurvivaltraining und den spannenden Tischkickerspielen. Und natürlich bei der wissenschaftlichen Erforschung unterschiedlicher Aggregatzustände von LN in PET-Flaschen.

ASTRID NETSCH, meiner Vorgängerin, für die Einführung in das  $\kappa$ -Experiment und ihr Wissen darüber, das sie mir in der kurzen gemeinsamen Zeit vermitteln konnte.

DEM KRYOGOTSCHI, aus Labor 1, das sich durch Helium- und Wochenendopfergaben gnädig stimmen lies.

DEN PHYSICIANS DANIEL WEBER, LEO PÖTTINGER, MARIUS HEMPEL, MICHEL KINZER, SEBASTIAN NÖBEL UND STEFFEN WETZEL für die gemeinsame Zeit in den vergangenen 10,17 Semestern. Für das kollektive Zettelrechnen von der ersten EX-Stunde an, über die zusammen durchgestandenen Klausuren und Praktika bis hin zur letzten Diplomprüfung.

SILVIA für die geduldige und liebevolle Unterstützung in den ganzen Jahren und vor allem in den letzten Wochen. Mit dir war jedes Tief nur halb so schlimm und jedes Hoch dafür doppelt so schön. Du bist mein Sonnenschein im elfdimensionalen Quantenschaum.

MEINER GANZEN FAMILIE, IM BESONDEREN MEINEN ELTERN, die mir das Studium überhaupt erst ermöglicht haben. Für die Kraft und den Rückhalt und für die Geduld und Ausdauer, die ihr mir mit auf den Weg gegeben habt.

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

Heidelberg, den 01.10.08

.....  
(Daniel Simon Rothfuß)