

Fakultät für Physik und Astronomie
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

BACHELORARBEIT
im Studiengang Physik

vorgelegt von
David Uhrig
aus Wintersdorf

2013

Wärmeleitfähigkeit des massiven
metallischen Glases $\text{Zr}_{52.5}\text{Ti}_5\text{Cu}_{17.9}\text{Ni}_{14.6}\text{Al}_{10}$
im Temperaturbereich von 2 bis 300 Kelvin

Die Bachelorarbeit wurde von David Uhrig

ausgeführt am

Kirchhoff-Institut für Physik

unter der Betreuung von

Herrn Prof. Dr. C. Enss

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Wärmeleitfähigkeit des massiven metallischen Glases $\text{Zr}_{52.5}\text{Ti}_5\text{Cu}_{17.9}\text{Ni}_{14.6}\text{Al}_{10}$ im Temperaturbereich von 2 K bis 300 K untersucht. Bei der verwendeten Messmethode wird die Probe mittels eines Widerstandsheizers geheizt und der dadurch in der Probe verursachte Temperaturgradient mithilfe eines Thermopaars bestimmt. Hieraus lässt sich die Wärmeleitfähigkeit der Probe berechnen. Die vorgestellten Messergebnisse lassen sich durch ein Modell beschreiben, wodurch der Beitrag der Leitungselektronen und der Phononen voneinander getrennt betrachtet werden kann. Der Beitrag der Leitungselektronen weist dabei einen Temperaturverlauf auf, der über den untersuchten Temperaturbereich durch die Streuung an Punktdefekten bestimmt wird. Der phononische Anteil wird durch die Streuung an Elektronen und Punktdefekten bestimmt, wobei die Streuung an Elektronen vor allem im Bereich tiefer Temperaturen und die Streuung an Punktdefekten im Bereich hoher Temperaturen relevant ist. Unter Einbeziehung eines Modells, das lokalisierte Schwingungsmoden als zusätzliche Streuzentren für Phononen berücksichtigt, konnte auch der Temperaturverlauf des phononischen Anteils der Wärmeleitfähigkeit im Bereich zwischen 2 K und 50 K erfolgreich beschrieben werden.

Thermal conductivity of the bulk metallic glass

$\text{Zr}_{52.5}\text{Ti}_5\text{Cu}_{17.9}\text{Ni}_{14.6}\text{Al}_{10}$ in the temperature range from 2 to 300 Kelvin

This thesis describes the thermal conductivity of the bulk metallic glass $\text{Zr}_{52.5}\text{Ti}_5\text{Cu}_{17.9}\text{Ni}_{14.6}\text{Al}_{10}$ in the temperature range from 2 K to 300 K. To measure the thermal conductivity, the sample is heated by a resistance which resulting in a temperature gradient in the sample that is measured by a thermocouple. The presented results can be described by a model that splits the thermal conductivity into the part based on conduction electrons and the part based on phonons. The part based on conduction electrons shows a temperature characteristic, that is determined by point defect scattering throughout the analyzed temperature range. The part based on phonons is determined by point defect scattering and electron scattering, at which the electron scattering is relevant at low temperatures and the point defect scattering at high temperatures. Considering a model, that adds localized vibrational modes as additional scattering centers for the phonons, the temperature characteristics of the phonon based thermal conductivity in the temperature range from 2 K to 50 K was successfully described.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	3
2.1	Metallische Gläser	3
2.1.1	Entstehungsgeschichte metallischer Gläser	3
2.1.2	Tieftemperatureigenschaften metallischer Gläser	3
2.2	Wärmeleitung	5
2.3	Wärmeleitfähigkeit von metallischen Gläsern	6
2.3.1	Phononischer Beitrag zur Wärmeleitfähigkeit	6
2.3.2	Elektronischer Beitrag zur Wärmeleitfähigkeit	11
3	Experimenteller Aufbau	13
3.1	^4He -Verdampferkryostat	13
3.2	Wärmeleitfähigkeitsexperiment	15
4	Experimentelle Ergebnisse	21
4.1	Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit	21
4.2	Charakterisierung der $\text{Zr}_{52.5}\text{Ti}_5\text{Cu}_{17.9}\text{Ni}_{14.6}\text{Al}_{10}$ Probe	23
4.3	Wärmeleitfähigkeit von $\text{Zr}_{52.5}\text{Ti}_5\text{Cu}_{17.9}\text{Ni}_{14.6}\text{Al}_{10}$	25
4.4	Fehleranalyse des Wärmeleitfähigkeitsexperiments	30
5	Zusammenfassung	33

Literaturverzeichnis	35
7 Anhang	41
7.1 Tabelle zur Historie massiver metallischer Gläser	41
7.2 Kalibrierung der Siliziumdiode	42
Danksagung	43

1. Einleitung

Mit der Veröffentlichung von *Peter Debyes* grundlegender Theorie zur spezifischen Wärme 1912, glaubte man die Eigenschaften der Festkörper verstanden zu haben [Deb12]. Etwa 50 Jahre später zeigten Messungen an dielektrischen, amorphen Festkörpern jedoch ein unerwartetes Verhalten der Wärmeleitfähigkeit bei Temperaturen unterhalb von 1 Kelvin [And63]. Dieses unerwartete Verhalten, heutzutage bekannt als *Anomalie der Gläser*, konnte erst 10 Jahre später durch die Einführung des Standardtunnelmodells erklärt werden. Zudem stellte man fest, dass alle dielektrischen, amorphen Festkörper im Bereich tiefer Temperaturen das gleiche physikalische Verhalten aufweisen. Dies wird als *Universalität der Gläser* bezeichnet.

Durch die eher zufällige Entdeckung metallischer Gläser 1960 durch Duwez und die Entwicklung des ersten massiven metallischen Glases, einer stabförmigen Probe mit einigen Millimeter Durchmesser, 1974 durch Chen entstand ein enormes Interesse an diesen neu entdeckten Legierungen [Duw60b, Che74]. Die Frage, wie diese leitenden, amorphen Festkörper sich im Gegensatz zu den dielektrischen Gläsern verhalten und was für eine Auswirkung die Leitungselektronen auf die Eigenschaften dieser Stoffe haben, wurde Bestandteil der Grundlagenforschung. Durch ihre besonderen physikalischen Eigenschaften sind metallische Gläser auch für die Industrie von großer Bedeutung. Sie sind Bestandteil alltäglicher Dinge wie Schmuck, Reißverschlüsse, Mobiltelefone und Golfschläger und finden zudem Anwendung in anderen Fachbereichen wie zum Beispiel in der Biomedizin [Sch07, Sch09]. Die Erforschung der physikalischen Grundlagen dieser neuen Stoffe ist somit unabdinglich für die Entwicklung neuer Anwendungsgebiete sowie für das Verständnis ihrer besonderen Eigenschaften.

Aufgrund der besonderen Eigenschaften metallischer Gläser sind diese auch im Fokus der heutigen Tieftemperaturphysik. Diese Arbeit widmet sich dabei der Untersuchung der Glaseigenschaften bei höheren Temperaturen im Bereich von 2 bis 300 Kelvin. Der Fokus liegt dabei auf dem Aufbau eines Experiments zur Messung der Wärmeleitfähigkeit in diesem Temperaturbereich sowie der Untersuchung der Wärmeleitfähigkeit des metallischen Glases $\text{Zr}_{52.5}\text{Ti}_5\text{Cu}_{17.9}\text{Ni}_{14.6}\text{Al}_{10}$ in Bezug auf die dominierenden Streumechanismen. Zusätzlich wurden die im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Daten mit Daten der Wärmeleitfähigkeit bei tieferer Temperatur kombiniert [Rot13], wodurch zum ersten Mal der Verlauf der Wärmeleitfähigkeit eines metallischen Glases über 5 Größenordnungen beobachtet wurde.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in vier Abschnitte. Das nachfolgende Kapitel erläutert die theoretischen Grundlagen die im späteren Verlauf der Arbeit zum Verständnis und zur Analyse der Daten benötigt werden. Daraufhin wird der experimentelle Aufbau in Bezug auf das Erzeugen tiefer Temperaturen sowie der Entwicklung des Wärmeleitfähigkeitsexperiments erläutert. Im vorletzten Kapitel werden schließlich die aus dem Experiment gewonnen Daten vorgestellt und analysiert. Das letzte Kapitel dient als Zusammenfassung der Arbeit und Ausblick auf kommende Untersuchungen.

2. Theoretische Grundlagen

2.1 Metallische Gläser

2.1.1 Entstehungsgeschichte metallischer Gläser

Das erste metallische Glas wurde 1960 von Duwez, Klement und Willens durch rasches Abkühlen einer $\text{Au}_{75}\text{Si}_{25}$ Schmelze hergestellt [Duw60b, Löf03, Wan04, Hof13]. Dabei wurde die Schmelze von ungefähr 1300°C auf Raumtemperatur abgeschreckt. Entscheidend für das Entstehen einer amorphen Struktur war die immense Kühlrate von 10^6 K/s [Wan04], wodurch die Schmelze nicht auskristallisieren konnte. Die besonderen magnetischen und mechanischen Eigenschaften [Löf03, Wan04, Hof13] der metallischen Gläser, wie z.B. Korrosionsbeständigkeit, sorgten für großes Interesse in der Forschung und der Industrie. Die Herstellung der metallischen Gläser war jedoch noch beschränkt auf dünne Filme.

Der Durchbruch der metallischen Gläser gelang 1974 mit der Herstellung des ersten „bulk metallic glass“, also eines massiven metallischen Glases, einer ternären Pd-Cu-Si Legierung [Wan04, Che74]. Zur Herstellung dieses Glases wurde nicht mehr verstärkt auf die Kühlrate geachtet, sondern eher auf die Zusammensetzung der Komponenten [Löf03, Wan04, Hof13]. Dabei wurde hier das Erschließen der Millimeterskala als Kriterium für massive Gläser herangezogen. Metallische Gläser rückten immer mehr in den Fokus und die Herstellung solcher Legierungen wurde immer weiter entwickelt [Kui84, Pek93]. Zr-basierte Gläser, mit ähnlicher Zusammensetzung wie das Glas, das im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurde, wurden 1993 entwickelt (siehe Anhang Tabelle 7.1). Heutzutage kann man massive metallische Gläser herstellen, die durch ihre besonderen physikalischen Eigenschaften, neben der Forschung in vielen anderen Bereichen, wie z.B. bei der Herstellung von Schmuck oder in der Biomedizin, Anwendung finden [Wan04, Sch07, Sch09].

2.1.2 Tieftemperatureigenschaften metallischer Gläser

1912 veröffentlichte *Peter Debye* seine Theorie zur Beschreibung der Wärmekapazität, heute vor allem als *Debye-Modell* bekannt [Deb12]. Im Rahmen dieses Modells lassen sich die Tieftemperatureigenschaften von dielektrischen, kristallinen Festkörpern erfolgreich beschreiben [Hun11, Ens05, Kit06]. Da bei tiefen Temperaturen unterhalb von 1 K Phononen durch ihre lange Wellenlänge unbeeinflusst von der Struktur des Festkörpers sein sollten, nahm man an das Modell würde auch das Verhalten

von amorphen Festkörpern beschreiben. Bei der Untersuchung von amorphen Festkörpern durch *Anderson* und *Zeller* konnte das Modell die experimentellen Daten jedoch nicht mehr beschreiben [And63, Zel71]. Abbildung 2.1 verdeutlicht den fundamentalen Unterschied zwischen amorphen und kristallinen Festkörpern am Beispiel von Quarz (SiO_2). Der Verlauf der spezifischen Wärme zeigt anstatt der erwarteten T^3 Proportionalität eine lineare Abhängigkeit, der Verlauf der Wärmeleitfähigkeit eine T^2 Abhängigkeit.

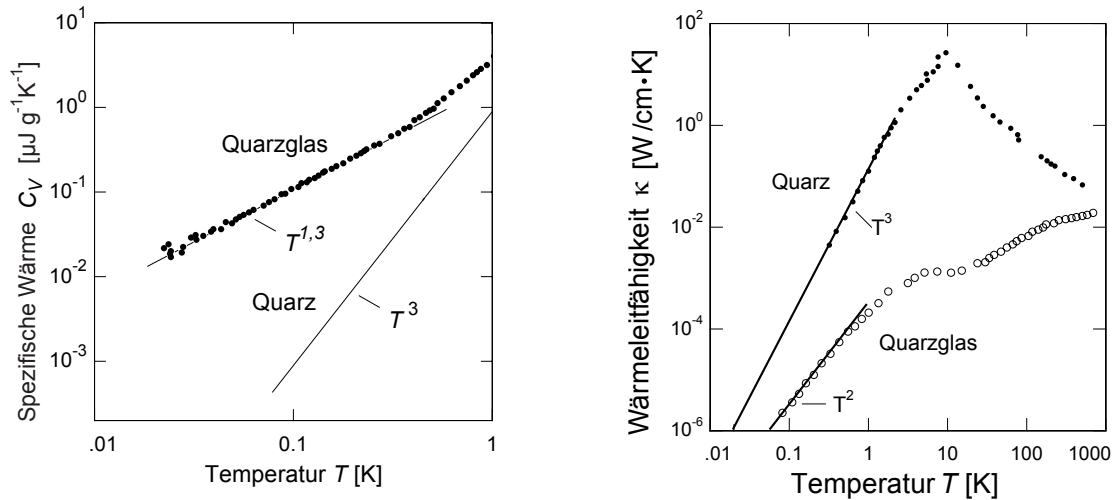


Abb. 2.1: (Links) Die linke Abbildung zeigt den Verlauf der spezifischen Wärme von Quarzglas und kristallinem Quarz in Abhängigkeit der Temperatur. Dabei kann man die Proportionalität zu T beim Quarzglas im Gegensatz zur T^3 Abhängigkeit des kristallinen Quarzes erkennen [Hun77]. (Rechts) Die rechte Abbildung zeigt den Verlauf der Wärmeleitfähigkeit von Quarzglas und kristallinem Quarz in Abhängigkeit der Temperatur. Auch hier zeigt sich für beide Festkörper ein anderer Verlauf. Bei tiefen Temperaturen folgt der Quarzkristall einer T^3 Abhängigkeit, das Quarzglas einer T^2 Abhängigkeit [Zel71].

Dieses abweichende Verhalten wird als *Anomalie der Gläser* bezeichnet. Grund dafür ist die in Kapitel 2.3.1 erläuterte Existenz von Tunnelsystem. Untersuchungen weiterer amorpher dielektrischer Festkörper zeigten noch ein viel verblüffenderes Verhalten. Qualitativ und quantitativ weisen alle dielektrischen Gläser bei Temperaturen unterhalb von 1 K nahezu das gleiche Verhalten auf. Die Wärmeleitfähigkeit verschiedener Gläser in Abbildung 2.2 verdeutlicht dies. Alle Gläser zeigen nahezu die gleiche Temperaturabhängigkeit und befinden sich absolut im Bereich einer Größenordnung. Dieses Verhalten wird als *Universalität der Gläser* bezeichnet. Durch die Entwicklung der metallischen Gläser und vor allem der BMG, ist es heutzutage möglich diese Untersuchungen auf leitende, amorphe Festkörper zu erweitern. Im Rahmen dieser Arbeit wird dazu die Wärmeleitfähigkeit von $\text{Zr}_{52.5}\text{Ti}_5\text{Cu}_{17.9}\text{Ni}_{14.6}\text{Al}_{10}$ im Temperaturbereich von 2 K bis 300 K untersucht.

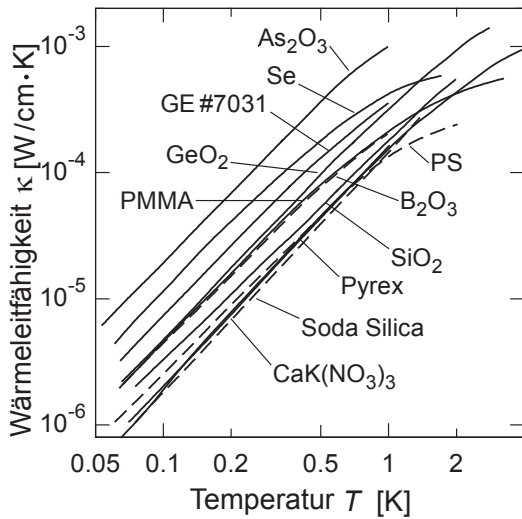


Abb. 2.2: Die Abbildung zeigt den Verlauf der Wärmeleitfähigkeit verschiedener dielektrischer Gläser in Abhängigkeit der Temperatur unterhalb von 2 K [Ste73]. Auffällig ist die qualitative Übereinstimmung des Verlaufs der Wärmeleitfähigkeit sowie dass alle absoluten Werte im Bereich einer Größenordnung liegen, obwohl die chemischen Zusammensetzungen der Gläser sich stark unterscheiden.

2.2 Wärmeleitung

Die Wärmeleitfähigkeit ist allgemein definiert durch die Wärmeleitungsgleichung:

$$\dot{Q} = -\kappa \nabla T \quad . \quad (2.1)$$

Hierbei steht \dot{Q} für die Wärme, κ für die Wärmeleitfähigkeit und ∇T für den Temperaturgradienten. In Festkörpern basiert die Wärmeleitung auf der Ausbreitung von Phononen und Elektronen durch den Festkörper. Dabei spielen Streuprozesse eine essentielle Rolle und charakterisieren die Wärmeleitfähigkeit jedes einzelnen Festkörpers. Zur Beschreibung eignet sich dafür die von *P. Debye* erstmals benutzte Analogie zur kinetischen Gastheorie, die Phononen und Elektronen näherungsweise als ideales Gas betrachtet. Die Wärmeleitfähigkeit wird durch die aus der kinetischen Gastheorie stammende Gleichung

$$\kappa = \frac{1}{3} C v l \quad (2.2)$$

bestimmt. Dabei steht κ für die Wärmeleitfähigkeit, C für die spezifische Wärme, v für die Propagationsgeschwindigkeit der Wärmeträger und l für deren mittlere freie Weglänge.

2.3 Wärmeleitfähigkeit von metallischen Gläsern

Die Wärmeleitfähigkeit von metallischen Gläsern setzt sich aus den Beiträgen der Phononen und Elektronen zusammen. Dabei können die beiden Beiträge voneinander getrennt betrachtet werden [Löh78]. Die Wärmeleitfähigkeit wird dann durch

$$\kappa = \kappa_{\text{el}} + \kappa_{\text{ph}} \quad (2.3)$$

bestimmt. Hierbei steht κ_{el} für den elektronischen Beitrag und κ_{ph} für den phononischen Beitrag zur Wärmeleitfähigkeit. Zum Verständnis ist es somit sinnvoll zuerst beide Beiträge voneinander getrennt zu betrachten.

2.3.1 Phononischer Beitrag zur Wärmeleitfähigkeit

Zur Beschreibung des phononischen Beitrags zur Wärmeleitfähigkeit dient Gleichung 2.2. Da alle Größen von der Frequenz ω abhängen und Phononen verschiedener Phononen-Zweige unterschiedlich zur Wärmeleitung beitragen, muss über die verschiedenen Zweige summiert sowie über alle Frequenzen integriert werden. Daraus ergibt sich folgende Gleichung mit der Anzahl an Zweigen N und der maximalen Frequenz ω_{max} :

$$\kappa_{\text{ph}} = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^N \int_0^{\omega_{\text{max}}} c_i(\omega) v_i(\omega) l_i(\omega) d\omega \quad . \quad (2.4)$$

Hierbei steht $c_i(\omega)$ für die spektrale spezifische Wärme, $v_i(\omega)$ für die von der Frequenz abhängige Schallgeschwindigkeit und $l_i(\omega)$ für die von der Frequenz abhängige mittlere freie Weglänge. Um die Beschreibung zu vereinfachen führt man üblicherweise zwei entscheidende Approximationen ein. Die erste Approximation ist die von Debye stammende Einführung eines *effektiven Phononenzweiges* mit $\omega = v_{\text{D}}q$, wobei v_{D} für die Debyegeschwindigkeit und q für den Wellenvektor steht. Dabei kann v_{D} mit der transversalen und longitudinalen Schallgeschwindigkeit v_t und v_l durch $\frac{3}{v_{\text{D}}^3} = \frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3}$ bestimmt werden. Dadurch fällt die Summation über die verschiedenen Phononenzweige weg. Zusätzlich verwendet man die sogenannte *dominante Phononennäherung*. Dabei geht man davon aus, dass hauptsächlich Phononen mit der Frequenz $\bar{\omega} \cong \frac{k_{\text{B}}T}{\hbar}$, also Phononen deren Energie vergleichbar mit der thermischen Energie ist, zur Wärmeleitung beitragen. Somit vereinfacht sich die Gleichung wieder zu Gleichung 2.2, die Summation und Integration fallen weg.

Da im Allgemeinen mehrere Streuprozesse zur mittleren freien Weglänge beitragen, berechnet sich die effektive mittlere freie Weglänge l , unter der Voraussetzung, dass alle Streuprozesse voneinander unabhängig sind, aus der inversen Summation aller M Beiträge (Matthiessen-Regel)

$$l^{-1} = \sum_{j=1}^M l_j^{-1} \quad . \quad (2.5)$$

Daraus folgt, dass der Prozess mit der kleinsten mittleren freien Weglänge charakterisierend für den Wärmewiderstand $R = \kappa^{-1}$ der Probe ist. Für den phononischen Beitrag in amorphen Festkörpern sind dabei vier Streuprozesse entscheidend: die Streuung an Punktdefekten, die Streuung an Elektronen, die Streuung an lokalisierten Schwingungsmoden und die Streuung an Tunnelsystemen. Die Phonon-Phonon und Oberflächen Streuung kann durch die hohe Punktdefektdichte vernachlässigt werden [Zim60, Ray80]. Aus Gleichung 2.5 folgt die phononische Wärmeleitfähigkeit κ_{ph} :

$$\kappa_{\text{ph}} = ((\kappa_{\text{ph}}^{\text{D}})^{-1} + (\kappa_{\text{ph}}^{\text{el}})^{-1} + (\kappa_{\text{ph}}^{\text{ts}})^{-1} + (\kappa_{\text{ph}}^{\text{E}})^{-1})^{-1}. \quad (2.6)$$

Hierbei steht $\kappa_{\text{ph}}^{\text{D}}$ für den Beitrag durch Streuung an Punktdefekten, $\kappa_{\text{ph}}^{\text{el}}$ für den Beitrag durch Streuung an Elektronen, $\kappa_{\text{ph}}^{\text{E}}$ für den Beitrag durch Streuung an lokalisierten Schwingungsmoden und $\kappa_{\text{ph}}^{\text{ts}}$ für den Beitrag durch Streuung an Tunnelsystemen.

Streuung an Punktdefekten

Ein charakterisierender Streuprozess in amorphen Festkörpern ist die Streuung an Punktdefekten. Diese führt zu einer *Rayleigh-artigen* Streuung, was wiederum zu einer ω^4 Abhängigkeit der inversen mittleren freien Weglänge l^{-1} führt. Aus der dominanten Phononennäherung folgt daraus eine T^{-4} Abhängigkeit der mittleren freien Weglänge. Der Prozess spielt also bei steigender Temperatur eine immer größere Rolle:

$$l_{\text{ph}}^{\text{D}} \propto T^{-4} \quad . \quad (2.7)$$

Streuung an Elektronen

Die Streuung der Phononen an Elektronen kann mithilfe des Modells hoch dotierter kristalliner Festkörper beschrieben werden [Ray80]. Dabei spielen die effektive mittlere freie Weglänge der Elektronen l_{el} und der Wellenvektor der Phononen q_{ph}

eine entscheidende Rolle. Unter Verwendung der freien Elektronen Näherung und des Modells von Nagel und Tauc [Nag75] ergibt sich für die mittlere freie Weglänge der Elektronen $l_{\text{el}} \approx 1 - 6 \text{ \AA}$. Betrachtet man zusätzlich nur die dominanten Phononen lässt sich im Limes tiefer Temperaturen der Beitrag durch

$$\kappa_{\text{ph}}^{\text{el}} = \frac{5}{\sqrt{3}} \left(\frac{1}{24} + \frac{1}{9} \right) \frac{\hbar^2 k_{\text{B}} M v_{\text{D}} \Theta_{\text{D}}}{V_0 m^{*3/2} (2/3 E_{\text{F}})^{5/2} (l_{\text{el}} v_{\text{F}})} \left(\frac{T}{\Theta_{\text{D}}} \right) \cdot J_2(\Theta_{\text{D}}/T) \quad (2.8)$$

bestimmen [Mor77]. Dabei steht Θ_{D} für die Debye-Temperatur, v_{D} für die Debye-Geschwindigkeit, m^* für die reduzierte Elektronenmasse, E_{F} für die Fermienergie, M für die mittlere Ionenmasse, V_0 für das mittlere Ionenvolumen und $J_2(\Theta_{\text{D}}/T)$ für das Integral

$$J_2(y) = \int_0^y z^2 e^z (e^z - 1)^{-2} dz \quad \text{mit } y = \frac{\Theta_{\text{D}}}{T} \quad . \quad (2.9)$$

Dies gilt bei superleitenden metallischen Gläsern allerdings nur oberhalb der kritischen Temperatur T_{C} . Unterhalb der kritischen Temperatur kondensieren die Elektronen zu Cooperpaaren, wodurch die Streuung an Elektronen mit fallender Elektronenanzahl abnimmt. Im Bereich sehr tiefer Temperaturen $(\Theta_{\text{D}}/T) \gg 1$, lässt sich mithilfe der freien Elektronen Näherung die Gleichung zu

$$\kappa_{\text{ph}}^{\text{el}} = \gamma_{\text{ph}}^{\text{el}} T, \quad \text{mit } \gamma_{\text{ph}}^{\text{el}} = (1,82 \cdot 10^{-9}) (\rho_0 \Theta_{\text{D}}) M z^{-2/3} \quad (2.10)$$

vereinfachen. Dabei steht ρ_0 für den spezifischen Widerstand und z für die mittlere Anzahl der Leitungselektronen pro Atom. Die Größe $\gamma_{\text{ph}}^{\text{el}}$ gibt somit die Kopplungsstärke der Phonon-Elektron-Streuung an.

Streuung an lokalisierten Schwingungsmoden

Durch computerbasierte Modellrechnungen konnte gezeigt werden, dass sich in metallischen Gläsern, unter der Voraussetzung dass die Metalle des Glases ein bestimmtes Atomradienverhältnis haben, clusterartige Strukturen bilden [Mir03]. Abbildung 2.3 zeigt die Darstellung mehrerer solcher Cluster. Dabei ist ein Atom (α bzw. β), von vielen Atomen (Ω) umgeben. Das Atom im Zentrum ist nur schwach gebunden und kann Schwingungen ausführen. Diese Schwingungsmoden tragen zwar nicht zur Wärmeleitung bei, jedoch dienen sie als zusätzliche Streuzentren.

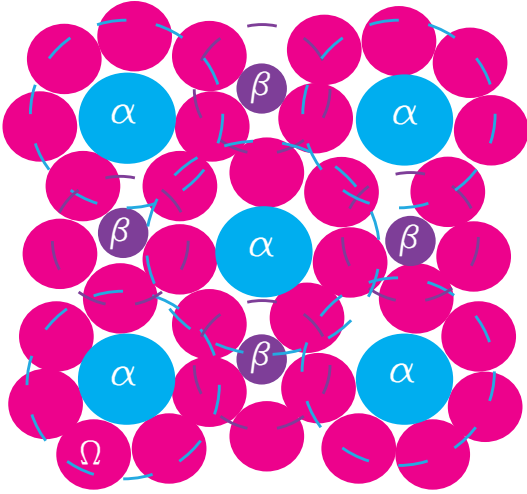


Abb. 2.3: Zweidimensionale Darstellung mehrerer Cluster. Die hier schematisierten Cluster bestehen aus drei verschiedenen Atomen, α , β und Ω . Dabei erkennt man die Clusterbildung durch Ω Atome um das Atom im Zentrum α bzw. β [Mir04].

Beschrieben werden sie als lokalisierte, harmonische *Einstein-Oszillatoren*, das heißt als Oszillatoren mit einer einzelnen Mode. Die Wärmeleitfähigkeit kann dann durch

$$\kappa_{\text{ph}}^{\text{E}}(T, \omega) = \frac{\hbar^2}{2\pi^2 v_{\text{D}} k_{\text{B}} T^2} \int_0^{\omega_{\text{D}}} \frac{\omega^4 e^{\hbar\omega/k_{\text{B}}T}}{(e^{\hbar\omega/k_{\text{B}}T} - 1)^2 \tau^{-1}(T, \omega)} d\omega \quad (2.11)$$

beschrieben werden [Cal59]. Dabei steht die Größe ω_{D} für die Debyefrequenz und v_{D} für die Debyegeschwindigkeit. Die Größe $\tau^{-1}(T, \omega)$ beschreibt die Relaxationsrate des Streuprozesses. Für die Streuung an lokalisierten Einstein-Oszillatoren lässt sich τ^{-1} durch

$$\tau_{\text{E}}^{-1}(T, \omega) = \frac{C\omega^2 T^2}{(\omega_{\text{E}}^2 - \omega^2)^2 + \Lambda\omega_{\text{E}}^2 \omega^2} \quad (2.12)$$

bestimmen [Rot13]. Hierbei steht die Größe C für einen Proportionalitätsfaktor, der die Konzentration der Oszillatoren berücksichtigt, ω_{E} für die Resonanzfrequenz des Einstein-Oszillators, und Λ für das gemittelte Deformationspotential. In diesem Bild der Relaxationszeit lassen sich zusätzlich die Streuung an Elektronen und Defekten beschreiben. Die Relaxationszeit dieser drei Prozesse lässt sich durch

$$\tau^{-1}(T, \omega) = A\omega^4 + B\omega^2 + \frac{C\omega^2 T^2}{(\omega_{\text{E}}^2 - \omega^2)^2 + \Lambda\omega_{\text{E}}^2 \omega^2} \quad (2.13)$$

beschreiben.

Der erste Summand resultiert dabei aus der *Rayleigh-artigen* Streuung an Punktdefekten, wobei die Größe A durch

$$A = \frac{V_0}{4\pi v_D^3} \sum_i f_i (1 - M_i/M)^2 \quad (2.14)$$

berechnet werden kann. Die Größe M_i steht für die Masse des i -ten Atoms und f_i für die zugehörige Konzentration. Der zweite Summand der Relaxationszeit resultiert aus der Streuung an Elektronen, wobei B als Parameter für die Stärke der Phonon-Elektron-Kopplung dient.

Mithilfe dieser Theorie ließen sich viele experimentelle Daten metallischer Gläser erklären [Tan05b, Kuo06, Ruo07, Wan12], allerdings hängt die Theorie stark von der Struktur der metallischen Gläser ab und ist somit nicht allgemein für alle metallischen Gläser anwendbar.

Streuung an Tunnelsystemen

Das Standardtunnelmodell wurde unabhängig voneinander 1972 von *Anderson* und *Phillips* vorgeschlagen [And72, Phi72]. Durch diesen phänomenologischen Ansatz gelang es erstmals die Tieftemperatureigenschaften amorpher Festkörper zu beschreiben, was allein durch das Debye-Modell nicht möglich war. Die Idee basiert dabei auf der Einführung von Doppelmuldenpotentialen, deren Entstehung auf die Anordnung der Atome in amorphen Festkörpern zurückgeführt wird (siehe Abbildung 2.4). Da die thermische Energie nicht ausreicht, um die Potentialbarriere zwischen zwei Potentialmulden zu überschreiten, basiert das Durchqueren allein auf Tunnelprozessen.

Aus Betrachtungen der statistischen Physik [Ens05, Hun11] ergibt sich für den Beitrag der Phononen durch Streuung an Tunnelsystemen $\kappa_{\text{ph}}^{\text{ts}}$ eine quadratische Abhängigkeit zur Temperatur:

$$\kappa_{\text{ph}}^{\text{ts}} \propto T^2 \quad . \quad (2.15)$$

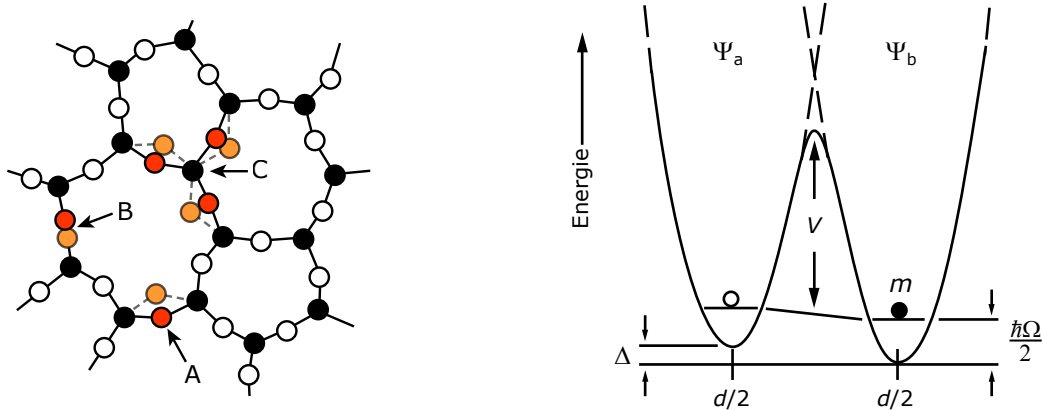


Abb. 2.4: (Links) Die linke Abbildung zeigt schematisch die Anordnung von amorphem SiO_2 . Dabei sind Anordnungen mit energetisch nahezu gleichen Zuständen rot beziehungsweise orange gekennzeichnet. Diese bilden die Doppelmuldenpotentiale. (Rechts) Die rechte Abbildung zeigt schematisch das Doppelmuldenpotential zur Beschreibung des Standardtunnelmodells. Das Teilchen mit der Masse m befindet sich im rechten Potential Ψ_b , links davon befindet sich das erhöhte Potential Ψ_a . Die Energie des Grundzustands ist $\frac{\hbar\Omega}{2}$, Δ steht für die Asymmetrieenergie und d für den Abstand der zwei Potentialminima.

2.3.2 Elektronischer Beitrag zur Wärmeleitfähigkeit

Der Beitrag der Elektronen zur Wärmeleitfähigkeit lässt sich analog zum Phononenbeitrag durch Gleichung 2.2 beschreiben:

$$\kappa_{el} = \frac{1}{3} c_{el} v_F l \quad (2.16)$$

Allerdings gehen hier die Fermigeschwindigkeit v_F und der elektronische Teil der spezifische Wärme c_{el} ein. Wie auch bei den Phononen tragen verschiedene Streuprozesse zur Wärmeleitfähigkeit bei. Unter der Voraussetzung unabhängiger Streuprozesse, lässt sich der Beitrag der Elektronen κ_{el} mithilfe der Matthiessen-Regel durch

$$\kappa_{el} = ((\kappa_{el}^D)^{-1} + (\kappa_{el}^{ph})^{-1})^{-1} \quad (2.17)$$

bestimmen. Die Größe κ_{el}^{ph} steht für den Beitrag durch die Streuung an Phononen und κ_{el}^D für den Beitrag durch die Streuung an Punktdefekten. Untersuchungen amorpher Metallfilme haben jedoch gezeigt, dass der Beitrag durch Streuung an Phononen zu vernachlässigen ist [Löh78]. Die Streuung an Punktdefekten dominiert die mittlere freie Weglänge der Elektronen, sowohl bei der Wärmeleitung als auch bei der elektrischen Leitfähigkeit [Löh78]. Zudem ist die elektrische Leitfähigkeit über den Temperaturbereich von 2 bis 300 K nahezu konstant (RRR von 0,985 bei Ni-basiertem BMG) [Wan07, Kuo06, Zho06]. Dies rechtfertigt die Verwendung des Wiedemann-

Franz Gesetzes. Somit lässt sich der elektronische Beitrag zur Wärmeleitfähigkeit κ_{el} durch

$$\kappa_{el} = \frac{L_0}{\rho_0} T, \quad \text{mit } L_0 = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 \cong 2.45 \cdot 10^{-8} W\Omega/K^2 \quad (2.18)$$

bestimmen. Hierbei steht L_0 für die Lorenz Zahl, ρ_0 für den spezifischen Widerstand und e für die Elementarladung.

Der phononische Anteil lässt sich folglich mit Gleichung 2.18 und 2.3 durch

$$\kappa_{ph} = \kappa - \kappa_{el} = \kappa - \frac{L_0}{\rho_0} T \quad (2.19)$$

bestimmen. Durch das Wiedemann-Franz Gesetz ist es also möglich den Beitrag der Elektronen und Phononen getrennt zu betrachten.

3. Experimenteller Aufbau

Um die Wärmeleitfähigkeit im Temperaturbereich von 2 bis 300 Kelvin zu messen, benötigt man eine Kühltechnik, die es ermöglicht das Experiment auf eine konstante Temperatur zu regeln, sowie eine präzise Thermometrie für diesen Temperaturbereich. Für den gesamten Temperaturbereich wurde dafür ein ^4He -Verdampferkryostat verwendet, der diese Temperaturen erzeugen kann.

3.1 ^4He -Verdampferkryostat

Abbildung 3.1 zeigt schematisch den Aufbau des verwendeten Kryostaten. Das eigentliche Experiment befindet sich dabei unterhalb der Experimentierplattform im Vakuumtopf. Um Wärmeverlust und -zufuhr durch Strahlung zu minimieren ist das Experiment zusätzlich von einem Messingzylinder, der als Strahlungsschutz dient, umgeben. Oberhalb der Experimentierplattform befindet sich der 1K-Topf, an den die Experimentierplattform mittels einer Messinggewindestange thermisch gekoppelt ist. Die Füllleitung des 1K-Topfs führt direkt in das Heliumbad des Dewars.

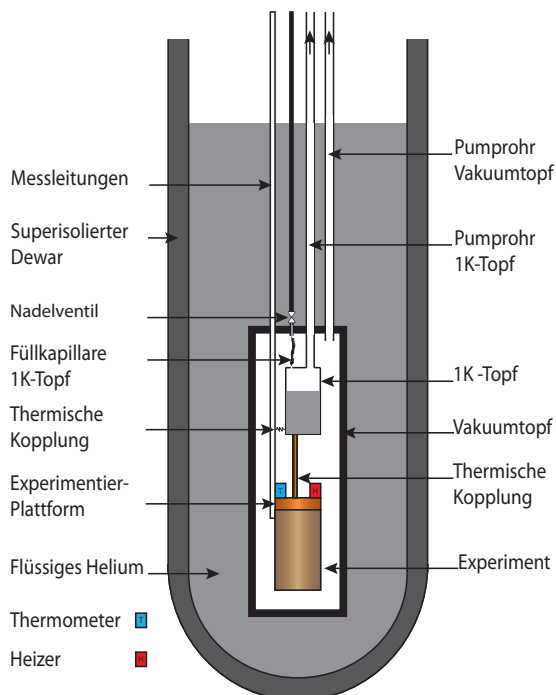


Abb. 3.1: Schematische Skizze des ^4He -Verdampferkryostaten. Der Vakuumtopf des Kryostaten befindet sich innerhalb des superisolierten Dewars. Im Vakuumtopf ist der 1K-Topf und die Experimentierplattform, auf der sich das Experiment befindet. Das Experiment selbst ist zum Strahlungsschutz von einem Messingzylinder umgeben. Zudem sieht man den Heizer und das Thermometer der Experimentierplattform sowie die thermische Kopplung der Plattform an den 1K-Topf durch eine Messinggewindestange.

Ursprünglich wurde dieser Kryostat als „Kannenkryostat“ konstruiert, das heißt als Kryostat, der direkt in einer Heliumkanne betrieben wird. Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Kryostat jedoch in einem eigenen Dewar betrieben.

Die tiefste Temperatur, die im Rahmen dieser Arbeit mit dem Kryostaten erreicht wurde, betrug 1,8 K. Massgeblich für das Erreichen tiefer Temperaturen sind die Kühlleistung des 1K-Topfes, der Wärmeeintrag durch Messleitungen und der Wärmeeintrag durch Strahlung. Um den Wärmeeintrag durch Messleitungen so klein wie möglich zu halten, wurden diese thermisch an den Flansch des Vakuumtopfs, der eine Temperatur von circa 4 K besitzt, gekoppelt. Dadurch wird der Wärmeeintrag der Zuleitungen minimiert, da die Wärme ins Heliumbad abfließt. Der verbleibende Wärmeeintrag, der auf 4 K vorgekühlten Zuleitungen, wird durch die Kühlleistung des 1K-Topfes abgeführt. Um die Wärmeleitung durch die Zuleitungen weiter zu reduzieren, werden diese am 1K-Topf thermisch abgefangen. Vor dem Experiment sind sie zudem an die Experimentierplattform gekoppelt, was den Temperaturgradienten zwischen Kabel und Experiment minimiert.

Der 1K-Topf des Verdampferkryostaten hat ein Volumen von ungefähr 6 cm^3 [Net03]. Zum Befüllen dient eine Füllleitung, die direkt in den Helium-Dewar führt. Zur Regelung des Flusses dient ein Nadelventil, dessen Regler sich oberhalb des Kryostatenflansches befindet und daher auch benutzt werden kann, während der Kryostat abgekühlt ist. Zusätzlich wurde zwischen der Zuleitung und dem 1K-Topf eine dünne Kapillare mit einem Innendurchmesser von 0,1 mm und einer Länge von etwa 30 cm eingebaut. Dies dient als zusätzliche Impedanz, um den Zufluss für den kontinuierlich arbeitenden 1K-Topf zu optimieren [Net03]. Die Funktionsweise des 1K-Topfs basiert auf der Verdampfungswärme von Helium. Durch eine Drehschieberpumpe wird der Druck im 1K-Topf verringert. Erreicht der Druck im 1K-Topf den Dampfdruck von Helium, beginnt das Helium zu siedeln. Beim Phasenübergang vom flüssigen in den gasförmigen Zustand nimmt das Helium die Wärme der Umgebung durch die latente Wärme auf und kühlt somit. Die Kühlleistung kann durch

$$\dot{Q} = \dot{n}L \propto e^{-L/RT} \quad (3.1)$$

bestimmt werden [Ens05]. Die Größe \dot{n} steht für die Verdampfungsrate der Heliumatome, L für die latente Wärme, T für die Temperatur, R für die universelle Gaskonstante und \dot{Q} für die Kühlleistung des 1K-Topfes. Limitiert ist die Kühlleistung durch den exponentiellen Abfall des Dampfdruckes mit fallender Temperatur, der sich auch durch Steigerung der Pumpleistung nicht ausgleichen lässt. Für den in dieser Arbeit verwendeten Kryostaten wurde die effektive Kühlleistung des 1K-Topfes experimentell bestimmt. Durch einen Widerstandsheizler wurde die Experimentierplattform mit konstanter Leistung geheizt, sodass sich eine konstante Temperatur einstellt. Die Kühlleistung des 1K-Topfes gleicht somit gerade die Heizleistung aus.

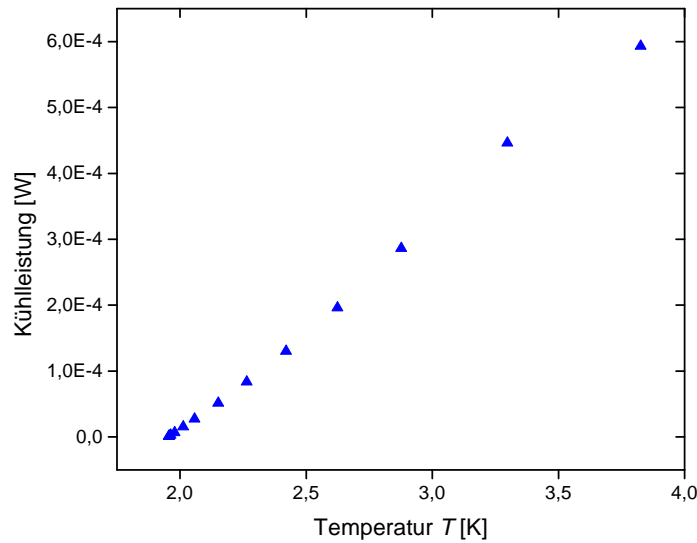


Abb. 3.2: Verlauf der Kühlleistung des 1K-Topfes in Abhängigkeit der Temperatur.

Durch die gemessene Heizleistung lässt sich somit die Kühlleistung bestimmen. Abbildung 3.2 zeigt die gemessene Kühlleistung in Abhängigkeit der Temperatur. Die hier bestimmte effektive Kühlleistung liegt im Bereich von 0,1 bis 0,5 mW. Zusätzlich zu der Heizleistung des Heizers tragen, wie zuvor erläutert, Zuleitungen und Strahlung auch zum Wärmeeintrag bei. Die gesamte Kühlleistung des 1K-Topfs ist daher etwas größer und liegt typischerweise im mW-Bereich [Net03]. Der 1K-Topf wurde bis etwa 10 K betrieben um die Temperatur der Experimentierplattform stabil zu halten und den Wärmeeintrag des Probenheizers sowie der Leitungen abzufangen. Oberhalb von 10 K genügt die Kühlung durch das Heliumbad.

3.2 Wärmeleitfähigkeitsexperiment

In diesem Kapitel soll der Messaufbau, der im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurde, genauer erläutert werden. Dazu lohnt es sich zunächst ein vereinfachtes thermisches Modell des experimentellen Aufbaus zu betrachten und danach auf die einzelnen Komponenten des Wärmeleitfähigkeitsexperiments einzugehen. Abbildung 3.3 zeigt ein solches thermisches Modell des Wärmeleitfähigkeitsexperiments einer stabförmigen Probe.

Die Probe ist thermisch an die Experimentierplattform gekoppelt, welche wiederum thermisch an den 1K-Topf gekoppelt ist. Die Stärke der Kopplung an den 1K-Topf G_1 ist dabei essentiell für die korrekte Einstellung einer Temperatur. Bei zu starker

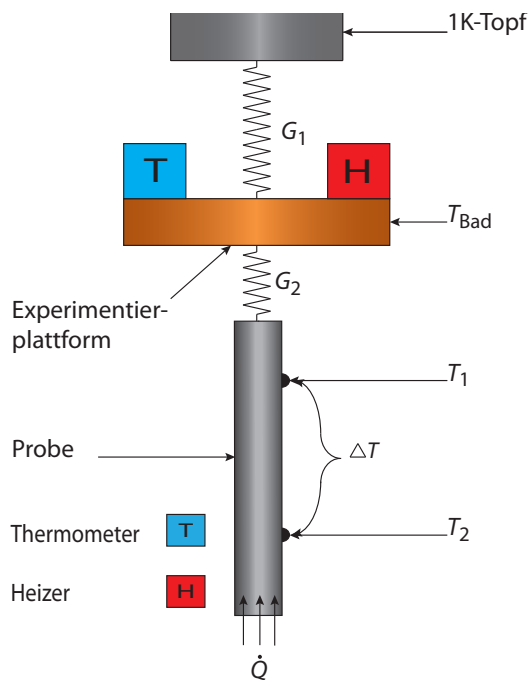


Abb. 3.3: Thermisches Modell des Wärmeleitfähigkeitsexperiments.

Die zylinderförmige Probe ist an einem Ende thermisch mit einer Ankopplungsstärke G_2 an die Experimentierplattform gekoppelt. Am anderen Ende wird der Probe die Wärme \dot{Q} zugeführt. Der entstehende lokale Temperaturunterschied ΔT wird zwischen T_2 und T_1 gemessen. Zusätzlich zeigt die Skizze den Heizer und das Thermometer der Experimentierplattform sowie die Ankopplung G_1 an den 1K-Topf.

Ankopplung ist die Kühlleistung des 1K-Topfes beziehungsweise des Heliumbads so groß, dass die Leistung des Heizers der Experimentierplattform nicht ausreicht, um gegen die Kühlung zu heizen und somit keine hohen Temperaturen erreicht werden können. Bei zu schwacher Ankopplung kann die Wärme des Heizers nicht komplett ins Bad abfließen und die Experimentierplattform wird durch den Probenheizer überheizt. Zusätzlich limitiert eine schwache Ankopplung das Erreichen tiefer Temperaturen. Im Experiment wurde die Stärke der Ankopplung durch die Länge der in Kapitel 3.1 erwähnten Messinggewindestange geregelt. Für den gesamten Temperaturbereich von 2 bis 300 K wurde dafür eine Länge von 35 mm gewählt. Die Stärke der Kopplung der Probe an die Experimentierplattform G_2 ist entscheidend für das Einstellen des gewünschten Gleichgewichtszustands. Ist die thermische Kopplung zu klein, bildet sich ein zusätzlicher Temperaturgradient. Dadurch bildet sich in der Probe nicht der Gleichgewichtszustand mit der Experimentierplattform aus, sondern zwischen der Probe und der durch den Temperaturgradienten der Kopplung erhöhten Badtemperatur. Um das zu verhindern sollte die thermische Kopplung G_2 so gut wie möglich sein.

Zur Bestimmung und Regelung der Temperatur der Experimentierplattform wurde ein Temperaturregler vom Typ LakeShore LS331¹ verwendet. Im wesentlichen besteht dieser aus zwei Komponenten: einem Thermometer und einem Heizer. Der Heizer besteht aus einem 1 k Ω Metallfilmwiderstand, der mit dem tiefemperatur-

¹Lake Shore Cryotronics Inc., Westerville, Ohio

tauglichem Epoxidharz Stycast² 1266 in einem Kupfergehäuse fixiert wurde. Das zylinderförmige Gehäuse besitzt an einem Ende ein Gewinde, mit welchem der Heizer fest mit der Experimentierplattform verschraubt werden kann. Durch Anlegen einer Spannung kann gemäß $\dot{Q} = U \cdot I$ der Experimentierplattform Wärme zugeführt werden. Als Material für die Kapsel wurde Kupfer gewählt, da Kupfer eine hohe Wärmeleitfähigkeit hat und somit die Wärme direkt an die Experimentierplattform übertragen wird. Mithilfe eines PID-Reglers wird die zugeführte Heizleistung so reguliert, dass sich eine konstante Temperatur einstellt. Als Thermometer dient eine nach ITS-90 bzw. PLTS-2000 [Rus00] kalibrierte Siliziumdiode³.

Abbildung 3.4 zeigt eine schematische Skizze und ein Foto des Wärmeleitfähigkeitsexperiments. Ein Ende der Probe befindet sich in einer etwa 5 mm tiefen Bohrung in der Experimentierplattform. Die Bohrung ist dabei auf Passung mit dem Außendurchmesser der Probe.

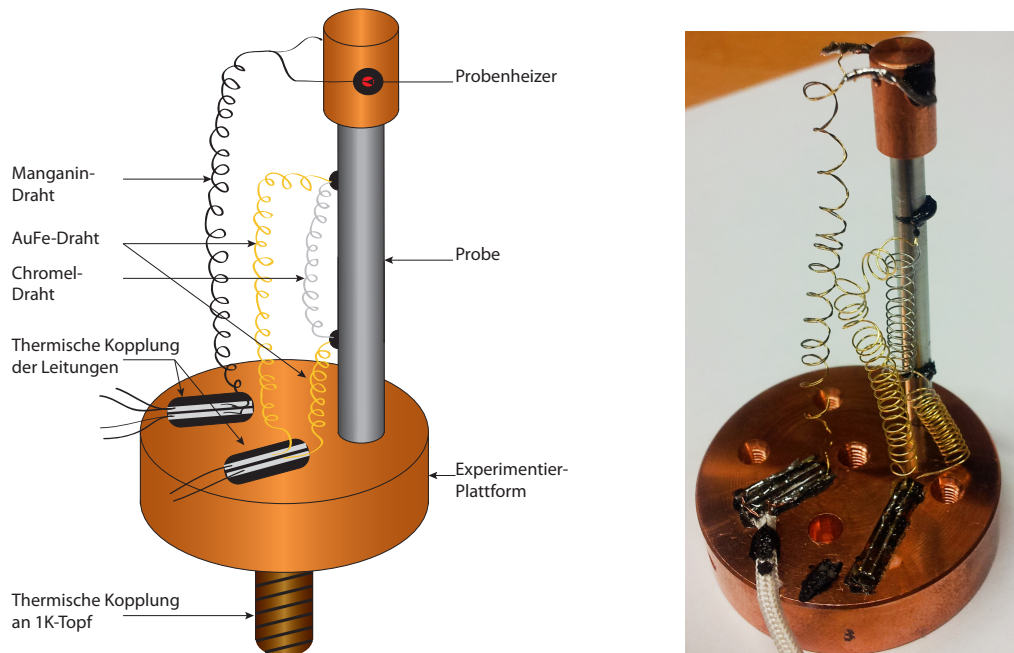


Abb. 3.4: (Links) Skizze des Wärmeleitfähigkeitsexperiments. Die Skizze zeigt das Thermopaar, die Probe, die sich 5 mm in der Experimentierplattform befindet, den Kupferhut, in dem sich der Probenheizer befindet und die thermische Kopplung an den 1K-Topf durch die Messinggewindeschraube. Der Manganin-Draht und die $\text{AuFe}_{0,07\%}$ Drähte sind thermisch an die Experimentierplattform gekoppelt. (Rechts) Foto des Wärmeleitfähigkeitsexperiments.

Dadurch ist die Probe thermisch so gut wie möglich an die Experimentier-

²Stycast 1266, Henkel AG & Co. KGaA, Düsseldorf, Deutschland

³LakeShore DT-670-CU-1.4L Diode, Lake Shore Cryotronics Inc., Westerville, Ohio

plattform gekoppelt. Zusätzlich wurde die Probe stirnseitig mit Epoxidharz⁴ in der Bohrung fixiert. Das andere Ende der Probe steckt etwa 5 mm in einem Kupferhut, in dem sich der Probenheizer befindet. Dadurch wird die Heizleistung des Probenheizers gleichmäßig auf den Probenquerschnitt verteilt. Auch hier ist die Probe zusätzlich mit Epoxidharz⁴ fixiert. Als Probenheizer dient ein 100 k Ω Metallfilmwiderstand, durch den ein konstanter Strom⁵ geschickt und mittels Vierleitermessung direkt die Leistung bestimmt wird. Der Widerstand selbst ist mit Epoxidharz⁴ im Kupferhut befestigt, um einen möglichst guten thermischen Kontakt zu erzielen. Als Zuleitung für den Heizer wurde Manganin-Draht gewählt, da dieser eine kleine Wärmeleitfähigkeit aufweist und somit kaum Wärme über ihn ab- oder zufließt [Per99]. Zudem ist der Draht thermisch an die Experimentierplattform gekoppelt, um parasitäre Wärmeeinträge durch die Zuleitungen zu verhindern. Eine genaue Betrachtung zum Einfluss von parasitären Wärmefluss folgt in Kapitel 4.4. Als Material für die Experimentierplattform wurde, wie auch für die Heizer, Kupfer gewählt. Durch die hohe Wärmeleitfähigkeit von Kupfer kann die Experimentierplattform schnell thermalisieren und es gibt nur vernachlässigbar kleine Temperaturgradienten in der Plattform.

Zum Auslesen der Temperatur ΔT wird ein Thermopaar verwendet. Dies besteht im Allgemeinen aus zwei Metallen, die an zwei Kontaktstellen elektrisch verbunden werden. Aufgrund des *Seebeck-Effekts* tritt eine Thermospannung auf, die proportional zum Temperaturunterschied der zwei Kontaktstellen ist:

$$\Delta T = S \cdot U_{\text{th}} \quad . \quad (3.2)$$

Hierbei steht S für den Seebeck-Koeffizienten, der abhängig von der Temperatur und spezifisch für jede Materialkombination ist, U_{th} für die Thermospannung und ΔT für den Temperaturunterschied zwischen den Kontaktstellen. Im Aufbau wurden zwei AuFe_{0.07%}-Drähte und ein Chromel-Draht⁶(Ni₉₀Cr₁₀) für das Thermopaar verwendet (Abbildung 3.4). Der Chromel-Draht wurde dabei als Verbindung zwischen den zwei Kontaktstellen gewählt, da die Wärmeleitfähigkeit bei tiefen Temperaturen mehr als eine Größenordnung kleiner als die des AuFe_{0.07%}-Drahtes ist und somit der Wärmefluss über den Draht auch wesentlich geringer [Sla61, Ber64]. Die Wärmeleitfähigkeit von Chromel ist bei hohen Temperaturen (Raumtemperatur) immer noch wesentlich kleiner als die von AuFe_{0.07%}, jedoch spielt der parasitäre Wärmefluss vor allem bei tiefen Temperaturen eine große Rolle, da die Wärmeleitfähigkeit des Zr-Glases, wie sich später zeigen wird, stärker mit der Temperatur fällt als die von Chromel

⁴Stycast 1266, Henkel AG & Co. KGaA, Düsseldorf, Deutschland

⁵Keithley 2601 SYSTEM SourceMeter, Keithley Instruments, Cleveland, Ohio

⁶Chromel, Concept Alloys, Inc., Whittemore Lake, Michigan

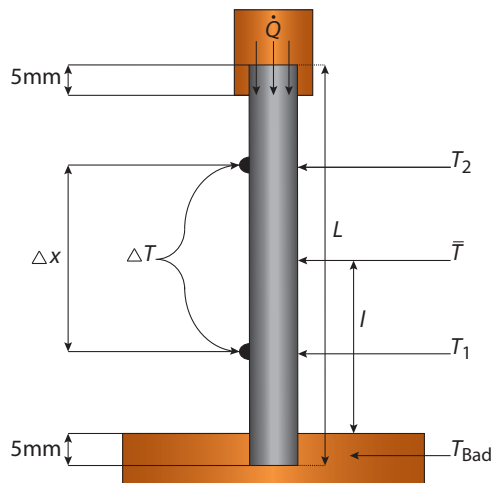


Abb. 3.5: Schematische Skizze des Wärmeleitfähigkeitsexperiments. Die Skizze zeigt die Experimentierplattform, die Probe und den Kupferhut, in dem sich der Probenheizer befindet. Zusätzlich sind alle wichtigen Größen des Aufbaus angegeben.

und $\text{AuFe}_{0.07\%}$. Um den parasitären Wärmefluss zusätzlich zu verringern, wurden die Drähte ähnlich einer Schraubenform aufgewickelt um ihre Länge zu erhöhen und dadurch den Wärmefluss über sie zu verkleinern (siehe Abbildung 3.4). Wie auch der Manganin-Draht sind die $\text{AuFe}_{0.07\%}$ -Drähte durch Kaptonfolien an die Experimentierplattform gekoppelt, um thermische Einträge zu vermindern. Zum Auslesen der Thermospannung wurde in diesem Experiment ein Präzisionsvoltmeter⁷ mit einer Auflösungsgenauigkeit von 100 nV gewählt.

Abbildung 3.5 veranschaulicht alle zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit benötigten Messgrößen und die Geometrie des Aufbaus. Im thermischen Gleichgewicht ergibt sich aus Gleichung 2.1 und den Randbedingungen der stabförmigen Probe die Wärmeleitfähigkeit κ :

$$\kappa(T) = \frac{\Delta x}{A} \cdot \frac{\dot{Q}}{\Delta T} \quad (3.3)$$

Dabei bezeichnet die Größe Δx den Abstand der Kontaktstellen des Thermopaars, A die Querschnittsfläche des Stabs, \dot{Q} die Leistung des Probenheizers und ΔT den Temperaturunterschied zwischen den Kontaktstellen.

⁷ 7061 Systems Voltmeter, Solatron-Schlumberger, Ametek Inc., Paoli, USA

Mithilfe eines Probenheizers wird in der Probe eine konstante Heizleistung \dot{Q} deponiert. Dadurch bildet sich nach einer gewissen Thermalisierungszeit ein Gleichgewichtszustand mit linearem Temperaturgradienten in der Probe. Dieser Temperaturgradient wird zwischen T_2 und T_1 gemessen. Die Geometriefaktoren A , l , L und Δx wurden mithilfe eines Messschiebers bestimmt (siehe Tabelle 3.1). Da die Temperatur in der Probe sich also lokal unterscheidet, wird für die Messtemperatur der Mittelwert der Temperatur der Probe \bar{T} gewählt. Dieser kann mit

$$\bar{T} = \frac{1}{2}(T_1 + T_2) \quad (3.4)$$

bestimmt werden.

Δx [mm]	l [mm]	L [mm]	r [mm]	m [g]
18,5	25,5	39,5	1,45	1,7296

Tab. 3.1: Geometriefaktoren der Probe. Die Größe Δx steht für den Abstand des Thermopaars, l für die Distanz bis zum Mittelpunkt der Probe, L für die gesamte Länge der Probe, r für den Radius der Probe und m für die Masse der Probe (siehe Abbildung 3.5).

4. Experimentelle Ergebnisse

In diesem Abschnitt soll auf die Ergebnisse des Experiments sowie die Analyse dieser eingegangen werden. Dabei liegt der Fokus auf der Untersuchung von Streuprozessen anhand der Wärmeleitfähigkeit und dem Vergleich der Wärmeleitfähigkeit des Zr-BMG mit drei weiteren massiven metallischen Gläsern. Bevor die Ergebnisse dieser Arbeit diskutiert werden, soll zunächst auf die Bestimmung der Messwerte und die Charakterisierung der Probe eingegangen werden.

4.1 Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit

Zur präziseren Auswertung der Daten wurden alle relevanten Messgrößen (Heizleistung \dot{Q} , Thermospannung U_{th} , Badtemperatur T_{Bad}) mit einem Computerprogramm, das in LabView¹ implementiert wurde, aufgezeichnet. Zur Berechnung des Temperaturunterschieds ΔT aus der Thermospannung U_{th} wurde eine abschnittsweise definierte Funktion des Seebeck-Koeffizienten konstruiert. Dazu wurden als Stützstellen die vom Hersteller gegebenen Werte [Lak13, Lak00] verwendet. Zwischen diese Stützstellen wurden lineare Ausgleichsgeraden gezogen, um eine wohldefinierte Funktion $S(T)$ über den gesamten Temperaturbereich zu erhalten (Abbildung 4.1).

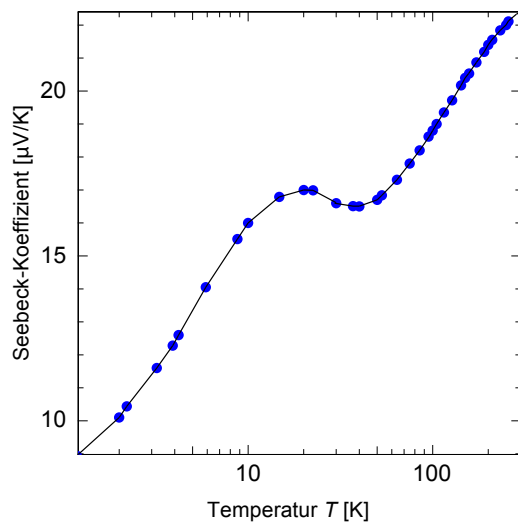


Abb. 4.1: Seebeck-Koeffizient in Abhängigkeit der Temperatur T für das im Experiment verwendete Thermopaar.

¹National Instruments, Austin, Texas

Die Durchführung der Messung der Wärmeleitfähigkeit kann in zwei Teile unterteilt werden: die Messung bevor die Probe mit dem Probenheizer geheizt wurde und währenddessen. Zuerst wurde die Experimentierplattform auf die gewünschte Badtemperatur T_{Bad} geregelt. Nach Erreichen der gewünschten konstanten Badtemperatur T_{Bad} , benötigte das Zr-BMG eine Zeit von wenigen Sekunden bei tiefen Temperaturen bis hin zu mehreren Stunden bei hohen Temperaturen um zu thermalisieren (siehe Abbildung 4.2). Dies begründet sich durch die mit der Temperatur stark ansteigende Wärmekapazität der Probe, die durch den schwachen Anstieg der Wärmeleitfähigkeit nicht ausgeglichen werden kann. Nach der Thermalisierung wurden mindestens 100 Messwerte aufgenommen, bevor die Probe mit dem Probenheizer erhitzt wurde. Während die Probe geheizt wurde, wurden, analog wie davor, nach Einstellen des Gleichgewichtszustands mindestens 100 Messwerte aufgenommen. Das Lab-View Programm lief dabei ununterbrochen und nahm kontinuierlich alle Messgrößen auf.

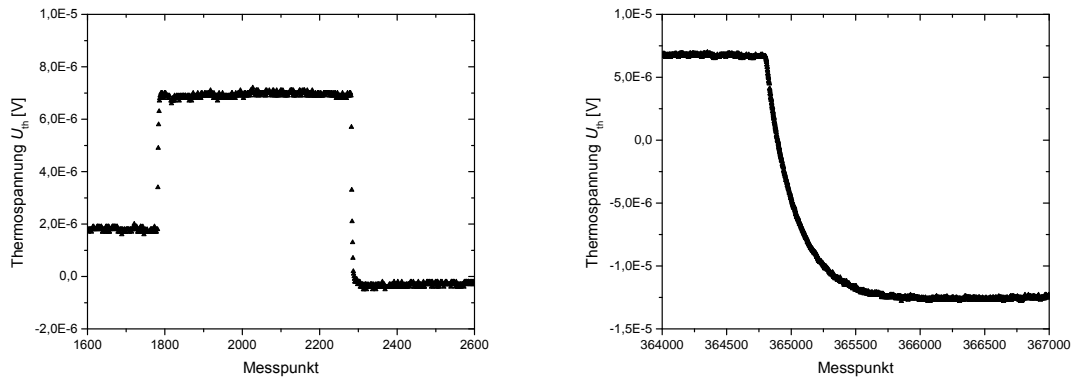


Abb. 4.2: (Links) Thermospannung über die Anzahl der Messpunkte bei 5 K. Annähernd instantane Thermalisierung nach dem Einstellen einer neuen Badtemperatur T_{Bad} bei Messpunkt 1800. Annähernd instantane Thermalisierung beim Anschalten des Probenheizers bei Messpunkt 2280. (Rechts) Thermospannung über die Anzahl der Messpunkte bei 280 K. Die Probe benötigt ungefähr 1250 Messpunkte bis zur Thermalisierung nach dem Einschalten des Probenheizers. Dies entspricht ungefähr einer Zeit von 100 Minuten. Dies verdeutlicht das Ansteigen der Thermalisierungszeit durch den Anstieg der Wärmekapazität bei hohen Temperaturen.

Die Auswertung der Messdaten zur Wärmeleitfähigkeit wurde mit Hilfe eines Mathematica²-Programmes durchgeführt. Dazu wurden manuell die Bereiche konstanter Thermospannung vor dem Heizen der Probe und währenddessen protokolliert und an das Mathematica-Programm übermittelt. Aus denen von Lab-View aufgezeichneten Daten berechnet das Programm dann über die gewählten Bereiche (mindestens 100 Messwerte) die Mittelwerte aller Messgrößen und durch Einspeisen der $S(T)$ Funkti-

²Wolfram Research, Champaign, USA

on und der Geometriefaktoren die Wärmeleitfähigkeit $\kappa(\bar{T})$ in Abhängigkeit von der korrigierten Messtemperatur. Durch die Mittelung werden Fehler durch statistische Schwankungen der Thermospannung oder der Heizleistung minimiert.

4.2 Charakterisierung der $\text{Zr}_{52.5}\text{Ti}_5\text{Cu}_{17.9}\text{Ni}_{14.6}\text{Al}_{10}$ Probe

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Wärmeleitfähigkeit einer stabförmigen $\text{Zr}_{52.5}\text{Ti}_5\text{Cu}_{17.9}\text{Ni}_{14.6}\text{Al}_{10}$ Probe untersucht. Dabei handelt es sich um ein supraleitendes metallisches Glas, mit einer kritischen Temperatur von $T_C \cong 1 \text{ K}$ [Rot08]. Die geometrischen Ausmaße sowie die Masse der Probe sind im vorherigen Kapitel in Tabelle 3.1 zusammengefasst.

Zur Bestimmung des elektronischen Anteils der Wärmeleitfähigkeit mithilfe des Wiedemann-Franz Gesetzes (Gleichung 2.18), wird zudem der spezifische Widerstand ρ_0 der Probe benötigt. Dieser wurde mit dem in Abbildung 4.3 (Links) skizzierten Aufbau bestimmt. Dabei wurde ein konstanter Strom durch die Probe geschickt und mit einem Spannungsmessgerät für zwei verschiedene Abstände $a_1 = 23,5 \text{ mm}$ und $a_2 = 13,5 \text{ mm}$ die Spannung gemessen. Aus der Steigung der Geraden in Abbildung 4.3 (Rechts), ergibt sich der Widerstand R_i . Daraus lässt sich $\rho_0 = R_i \frac{A}{a_i}$ berechnen. Für die Probe ergibt sich bei Raumtemperatur $\rho_0 = 180 \pm 2 \mu\Omega\text{cm}$.

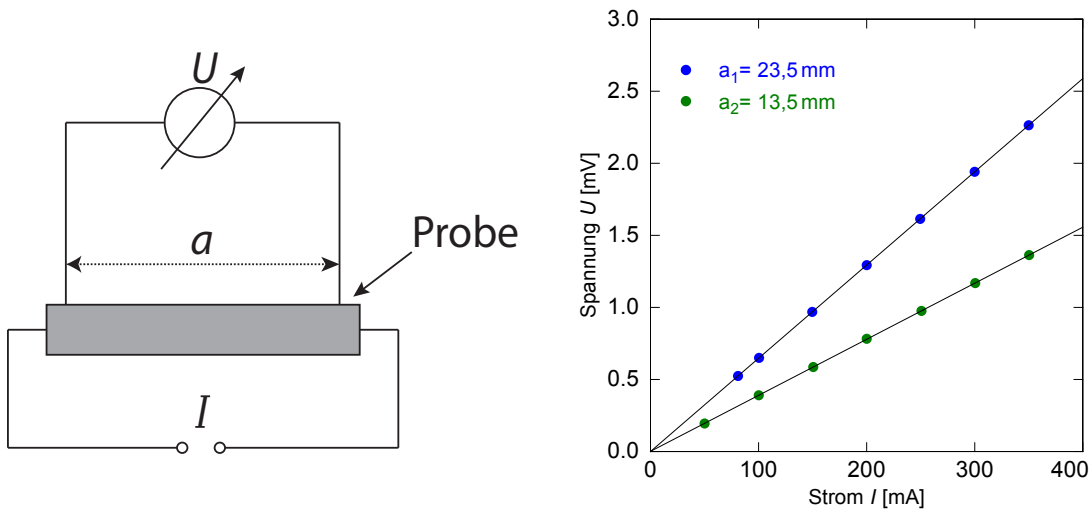


Abb. 4.3: (Links) Schematische Skizze des experimentellen Aufbaus zur Bestimmung des spezifischen Widerstands der $\text{Zr}_{52.5}\text{Ti}_5\text{Cu}_{17.9}\text{Ni}_{14.6}\text{Al}_{10}$ Probe. Dabei wurde ein konstanter Strom durch die Probe geschickt und mit einem Spannungsmessgerät für zwei verschiedene Abstände a_1 und a_2 die Spannung gemessen. (Rechts) Verlauf der gemessenen Spannung U in Abhängigkeit des Stroms I . Die blauen Werte entsprechen der Messung mit $a_1 = 23,5 \text{ mm}$, die grünen Werte der Messung mit $a_2 = 13,5 \text{ mm}$.

Da der elektrische Widerstand bei metallischen Gläsern im Temperaturbereich von 2 bis 300 K annähernd konstant ist (siehe Kapitel 2.3.2), wurde zur Bestimmung des elektronischen Anteils der Wärmeleitfähigkeit κ_{el} der hier bestimmte Wert des spezifischen Widerstands verwendet.

Der theoretische Verlauf des phononischen Beitrags κ_{ph} , unter Berücksichtigung von Streuung an Elektronen, Punktdefekten und lokalisierten Einstein Oszillationen, berechnet sich durch Gleichung 2.11 und 2.13. Die zur Berechnung benötigten Parameter sind dazu in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Die Debyetemperatur wurde der Literatur entnommen [Wan03] und durch $\omega_{\text{D}} = \Theta_{\text{D}} k_{\text{B}} / \hbar$ daraus die benötigte Debyefrequenz ω_{D} berechnet. Die Debyegeschwindigkeit wurde durch die tangentielle und longitudinale Schallgeschwindigkeiten v_{t} und v_{l} berechnet [Wan12]. Zur Bestimmung der Parameter A , B , C , Λ und ω_{E} wurden die Funktion unter Variation dieser Parameter an die experimentellen Werte angeglichen. Für die in Abbildung 4.7 gezeigte Anpassung der Theorie, wurden die in Tabelle 4.1 aufgelisteten Werte verwendet.

ω_{D} [1/s]	v_{D} [m/s]	A	B	C	ω_{E} [1/s]	Λ
$3,6 \cdot 10^{13}$	2470	$8,7 \cdot 10^{-42}$	$3,8 \cdot 10^{34}$	$2 \cdot 10^{-15}$	$1,06 \cdot 10^{12}$	4,2

Tab. 4.1: Zusammenfassung der Materialeigenschaften des $\text{Zr}_{52.5}\text{Ti}_5\text{Cu}_{17.9}\text{Ni}_{14.6}\text{Al}_{10}$ Glases, die zur Anpassung der Theorie des phononischen Beitrags κ_{ph} benutzt wurden [Wan12, Wan03].

4.3 Wärmeleitfähigkeit von $\text{Zr}_{52.5}\text{Ti}_5\text{Cu}_{17.9}\text{Ni}_{14.6}\text{Al}_{10}$

In diesem Kapitel werden die Daten, die mit dem in Kapitel 3 erläuterten Experiment gemessen wurden, vorgestellt und analysiert. Zur Analyse werden die Daten zusätzlich mit Daten aus [Rot13] kombiniert und somit auf einen Temperaturbereich von 5 mK bis 300 K ausgeweitet. Dabei handelt es sich um Messungen der Wärmeleitfähigkeit von $\text{Zr}_{52.5}\text{Ti}_5\text{Cu}_{17.9}\text{Ni}_{14.6}\text{Al}_{10}$ im Bereich von 5 bis 5000 mK. Eine Beschreibung der dafür verwendeten Messaufbauten findet sich in [Rot13]. Zusätzlich werden die Daten des Zr-basierten Glases mit der Wärmeleitfähigkeit drei weiterer metallischer Gläser verglichen.

Abbildung 4.4 (Links) zeigt den Verlauf der Wärmeleitfähigkeit von $\text{Zr}_{52.5}\text{Ti}_5\text{Cu}_{17.9}\text{Ni}_{14.6}\text{Al}_{10}$. Die Wärmeleitfähigkeit steigt dabei stetig an, mit einer leichten Abflachung im Bereich von 6 bis 40 K. Zur Beschreibung wurde der Verlauf in drei Regime eingeteilt.

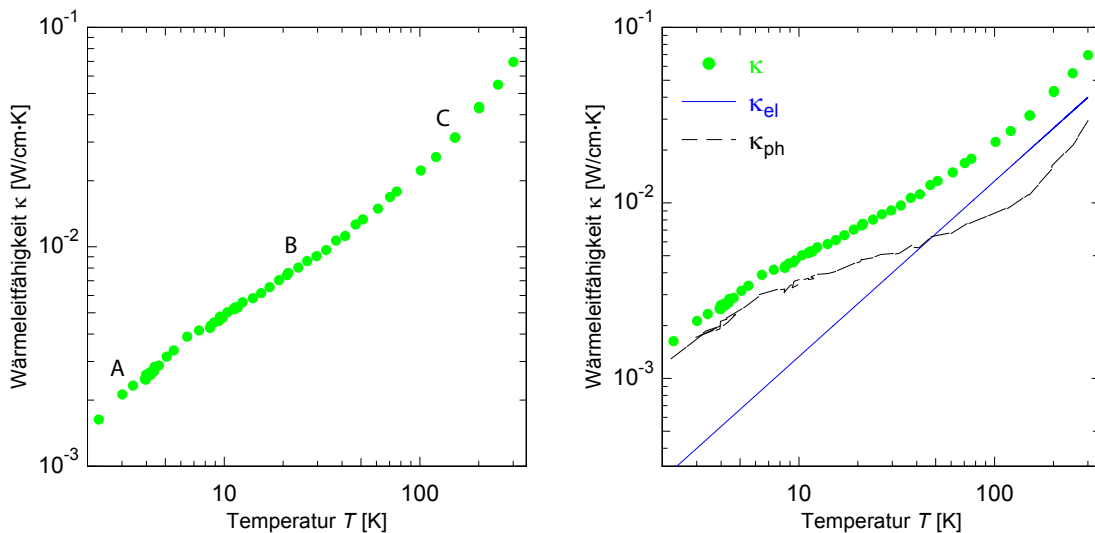


Abb. 4.4: (Links) Experimentell bestimmter Verlauf der Wärmeleitfähigkeit von $\text{Zr}_{52.5}\text{Ti}_5\text{Cu}_{17.9}\text{Ni}_{14.6}\text{Al}_{10}$ im Bereich von 2 bis 300 Kelvin. Dabei lässt sich der Verlauf in drei Regime einteilen. Der Temperaturbereich unterhalb von 6 K (A), der zwischen 6 und 40 K (B) und der restliche Verlauf oberhalb von 40 K (C). (Rechts) Experimentell bestimmter Verlauf der Wärmeleitfähigkeit von $\text{Zr}_{52.5}\text{Ti}_5\text{Cu}_{17.9}\text{Ni}_{14.6}\text{Al}_{10}$ im Bereich von 2 K bis 300 K [Rot13]. Dabei wurde die Wärmeleitfähigkeit κ zusätzlich in den elektronischen Anteil κ_{el} , berechnet aus Gleichung 2.18 und den phononischen Anteil κ_{ph} , berechnet aus Gleichung 2.19, aufgeteilt.

Regime A, unterhalb von 6 K, wird durch die Wärmeleitung der Phononen charakterisiert. Dies zeigt sich in Abbildung 4.4 (Rechts). Der elektronische Beitrag, der mit Hilfe von Gleichung 2.18 berechnet wurde, macht nur etwa 20% der Wärmeleitfähigkeit aus (siehe auch Abbildung 4.6). Die mittlere freie Weglänge der Phononen wird durch drei Streuprozesse bestimmt. Bei tiefen Temperaturen dominiert dabei die Streuung an Elektronen die mittlere freie Weglänge der Phononen. Dies verdeutlicht sich in Abbildung 4.5, die den bis auf 5 mK erweiterten Verlauf der Wärmeleitfähigkeit zeigt [Rot13]. Die Wärmeleitfähigkeit fällt mit fallender Temperatur stetig ab bis zur kritischen Temperatur T_C bei etwa 1 K. Unterhalb der kritischen Temperatur T_C steigt die Wärmeleitfähigkeit bis zu einem lokalen Maximum an. Dies verdeutlicht, dass die effektive mittlere freie Weglänge l des phononischen Beitrags oberhalb von 1 K durch die Streuung an Elektronen limitiert wird. Unterschreitet die Probe die kritische Temperatur T_C kondensieren die Elektronen zu Cooper-Paaren und die Wärmeleitfähigkeit steigt schlagartig an, da die Limitierung durch die Streuung an Elektronen exponentiell verschwindet. Durch die T^4 Abhängigkeit der Rayleigh-artigen Streuung an Punktdefekten, trägt diese mit steigender Temperatur immer mehr zur mittleren freien Weglänge bei, ist jedoch vorallem oberhalb von 6 K entscheidend. Die Wärmeleitfähigkeit in Regime A hat eine Steigung von $T^{1,2}$.

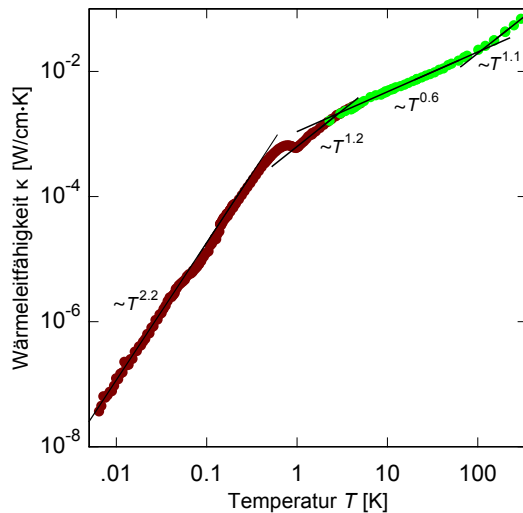


Abb. 4.5: Wärmeleitfähigkeit im Bereich von 5 mK bis 300 K mit deren Steigung in den drei Temperaturregime und dem Bereich von 5 mK bis 100 mK. Die dunkelroten Werte wurden [Rot13] entnommen.

Regime B, oberhalb von 6 bis etwa 40 K, wird sowohl durch den elektronischen als auch durch den phononischen Beitrag charakterisiert. Am besten zeigt sich dies durch Abbildung 4.4 (Rechts). Betrachtet man den phononischen Anteil, fällt das starke Abflachen bei 6 K auf. Bei dielektrischen Gläsern wird dieser Bereich oft als *Plateau-Bereich* bezeichnet, da die Wärmeleitfähigkeit nahezu konstant ist. Ursache dafür ist die Rayleigh-artige Streuung der Phononen an Defekten. Diese Streuung führt zu einer T^{-4} Abhängigkeit der mittleren freien Weglänge (Gleichung 2.7). Da die phononische Wärmeleitfähigkeit nicht mit T^{-4} abfällt sondern einen nahezu kon-

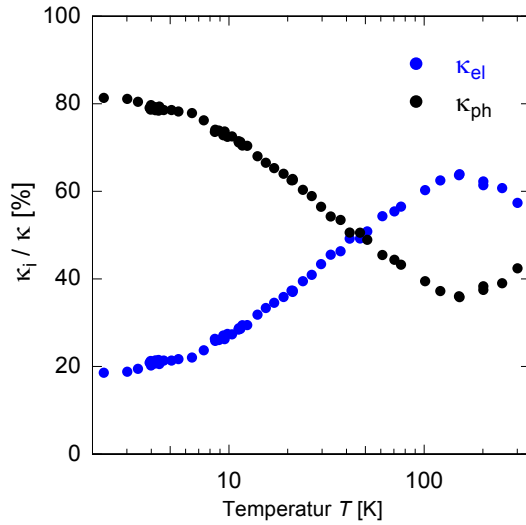


Abb. 4.6: Prozentualer Anteil des phononischen und elektronischen Beitrags κ_{ph} und κ_{el} zur gesamten Wärmeleitfähigkeit κ im Temperaturbereich von 2 bis 300 K.

stanten Verlauf zeigt, muss dies durch den Anstieg der phononischen Wärmekapazität ausgeglichen werden (siehe Gleichung 2.2). Dieser Anstieg der Wärmekapazität zeigt sich auch an Messungen von Quarzglas [Hun77]. Betrachtet man die gesamte Wärmeleitfähigkeit κ in diesem Temperaturbereich, erkennt man einen leichten Anstieg des Plateaus (Steigung $T^{0.6}$, siehe Abbildung 4.5). Ursache des leichten Anstiegs der Wärmeleitfähigkeit ist der lineare Anstieg des elektronischen Anteils κ_{el} der oberhalb von etwa 10 K etwa 25% der gesamten Wärmeleitfähigkeit κ ausmacht. Das Plateau ist somit in $\text{Zr}_{52.5}\text{Ti}_5\text{Cu}_{17.9}\text{Ni}_{14.6}\text{Al}_{10}$ nicht so stark ausgeprägt wie in dielektrischen Gläsern. Abbildung 4.6 zeigt den prozentualen Anteil des elektrischen und des phononischen Beitrags zur Wärmeleitfähigkeit. Dies verdeutlicht die Relevanz beider Beiträge in den verschiedenen Temperaturbereichen.

Abbildung 4.7 zeigt einen an die Theorie angepassten Verlauf des phononischen Anteils der Wärmeleitfähigkeit, der sich aus der Streuung an lokalisierten Schwingungsmoden, Elektronen und Punktdefekten ergibt, sowie die aus dem Experiment bestimmten Werte des phononischen Anteils der Wärmeleitfähigkeit im Bereich von 1 K bis 50 K. Wie man sieht lassen sich die experimentellen Werte gut mit der Theorie dieser drei Streuprozesse beschreiben. Dabei wird der Bereich tiefer Temperaturen unterhalb von 6 K durch die Streuung an Elektronen charakterisiert. Der Bereich höherer Temperaturen oberhalb von 6 K wird zunehmend durch die Streuung an Punktdefekten bestimmt. Die Streuung an lokalisierten Schwingungsmoden trägt über den Bereich von 4 K bis 50 K zur Wärmeleitfähigkeit bei. Wie man sieht lassen sich durch diese Beschreibung die experimentellen Werte gut beschreiben. Die zu erkennende Abweichung lassen sich auf die leichte Streuung der Messwerte sowie die Näherung des temperaturunabhängigen spezifischen elektrischen Widerstands ρ_0 , mit dem über das Wiedemann-Franz Gesetz der phononische Anteil bestimmt wurde,

zurückführen.

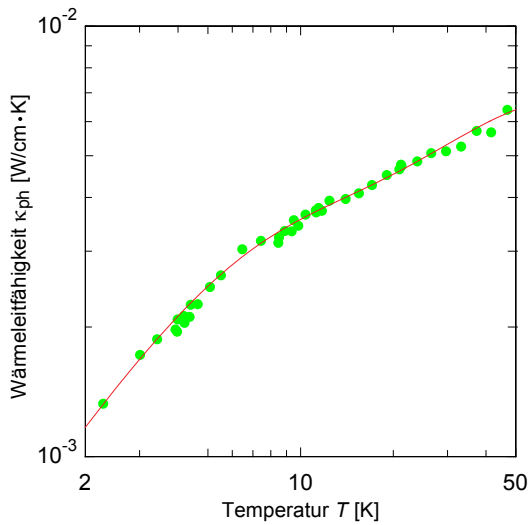


Abb. 4.7: Angepasster theoretischer Verlauf und experimentelle Werte des phononischen Anteils der Wärmeleitfähigkeit im Temperaturbereich von 2 K bis 50 K. Der theoretische Verlauf wurde wie im Text erläutert durch Literaturwerte und Anpassung der Parameter ermittelt. Dabei wird die Streuung an Elektronen, lokalisierten Schwingungsmoden und Punktdefekten berücksichtigt.

Regime C, der Bereich hoher Temperaturen oberhalb von 40 K, zeigt einen stärkeren Anstieg als zuvor in Regime B (Steigung $T^{1.1}$, siehe Abbildung 4.5). Obwohl die Steigung in Regime C nahezu gleich der Steigung in Regime A ist, spielen hier andere Streuprozesse eine entscheidende Rolle. Wie in Abbildung 4.4 (Rechts) zu sehen, ist der elektronische Beitrag in diesem Temperaturbereich bereits größer als der phononische Beitrag. Die nahezu lineare Steigung der Wärmeleitfähigkeit liegt also dem linearen Anstieg des elektronischen Beitrag κ_{el} zugrunde. Der phononische Beitrag steigt bis zu einer Temperatur von 100 K nur schwach an. Ab 100 K steigt er jedoch stark an und wird ab 300 K vermutlich wieder einen größeren Beitrag zur Wärmeleitfähigkeit liefern als der elektronische Anteil. Da in diesem Temperaturbereich die Wellenlänge der dominanten Phononen und die mittlere freie Weglänge vergleichbar sind, ist die eigentliche Definition im Sinne von Elementaranregungen fraglich [Hun11]. Daher geht man über in die Vorstellung dass die Schwingungsenergie von Atom zu Atom diffundiert wie von A. Einstein 1911 vorgeschlagen [Ein11]. Eine akzeptierte Theorie steht jedoch noch aus und ist Bestand aktueller Forschung.

Zur Vollständigkeit sei hier noch erwähnt, dass die Wärmeleitfähigkeit unterhalb der kritischen Temperatur T_C proportional zu $T^{2.2}$ steigt. Die Wärmeleitfähigkeit der Probe wird durch Tunnelsysteme charakterisiert. Da die Elektronen zu Cooper-Paaren kondensiert sind, verhalten sich metallische Gläser annähernd wie dielektrische Gläser. Eine genaue Analyse der Wärmeleitfähigkeit von metallischen Gläsern in diesem Bereich findet sich in [Rot13].

Zum Vergleich der gemessenen Daten des Zr-basierten Glases zeigt Abbildung 4.8 den Verlauf drei weiterer metallischer Gläser [Sch13, Tia09, Zho06]. Qualitativ zeigen alle vier Gläser einen sehr ähnlichen Verlauf. Die Wärmeleitfähigkeit unterscheidet

sich dabei im gesamten Temperaturbereich um weniger als eine halbe Größenordnung. Der genaue Vergleich mit dem Au-basierten Glas zeigt, dass die Wärmeleitfähigkeit des Zr-basierten Glases über den gesamten Temperaturbereich unterhalb des Au-basierten Glases liegt. Grund dafür ist vermutlich der hohe Anteil an Gold von etwa 50%, der zu einem kleineren elektrischen Widerstand führt und somit zu einem größeren Beitrag der Leitungselektronen zur gesamten Wärmeleitfähigkeit. Zusätzlich ist hier das Plateau stärker ausgebildet als bei dem Zr-basierten Glas. Eine genauere Analyse des Au-basierten Glases findet sich in [Sch13]. Der Verlauf des Cu-basierten Glases ähnelt dem Verlauf des Zr-basierten Glases am meisten. Wie das Au-basierte Glas, hat auch das Cu-basierte Glas jedoch generell eine höhere Wärmeleitfähigkeit. Auffällig beim Verlauf des Cu-basierten Glases ist der starke Abfall unterhalb von 5 K, der bei den anderen drei Gläsern nicht so markant ist. Der Verlauf des Ni-basierten Glases ähnelt durch ein stark ausgeprägtes Plateau dem Verlauf des Au-basierten Glases. Jedoch fällt das Plateau schon oberhalb von 10 K stark ab. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die hier verglichenen Gläser einen ähnlichen Verlauf zeigen, insbesondere oberhalb von 50 K. Der Unterschied liegt vor allem in der Ausprägung des Plateaus sowie der Verschiebung der Regime, das heißt ab welcher Temperatur der Plateau Bereich beginnt oder ab welcher Temperatur die Wärmeleitfähigkeit stark ansteigt oder abfällt.

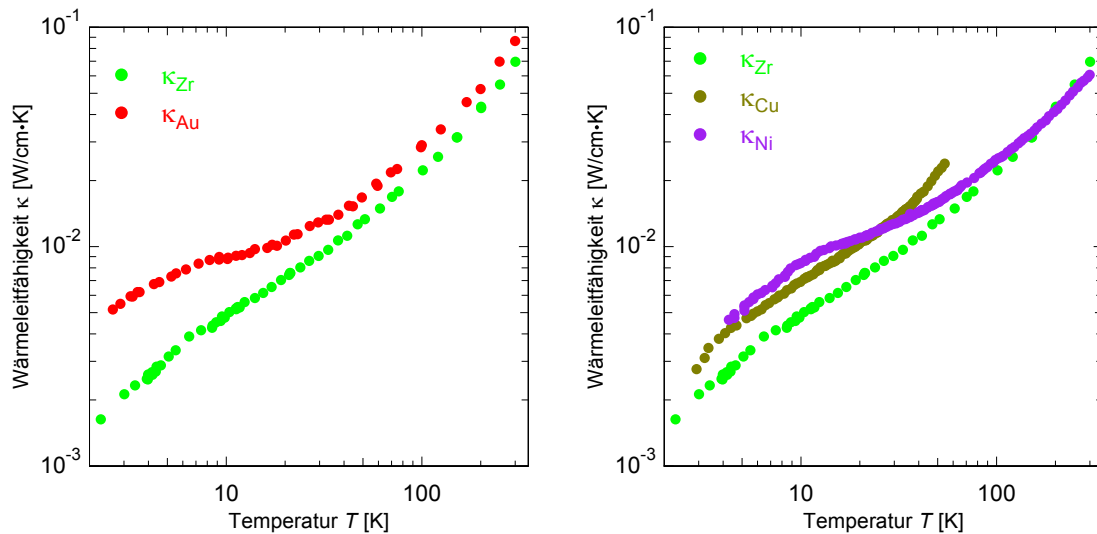


Abb. 4.8: (Links) Wärmeleitfähigkeit des massiven metallischen Glases $\text{Au}_{49}\text{Ag}_{5.5}\text{Pd}_{2.3}\text{Cu}_{26.9}\text{Si}_{16.3}$ κ_{Au} und des im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Zr-basierten Glases κ_{Zr} im Bereich von 2 K bis 300 K [Sch13]. Das Au-basierte Glas zeigt ein stärker ausgeprägtes Plateau und einen höheren Absolutwert über den gesamten Temperaturbereich. (Rechts) Wärmeleitfähigkeit der massiven metallischen Gläser $\text{Ni}_{59.5}\text{Nb}_{33.6}\text{Sn}_{6.9}$ κ_{Ni} , $(\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50})_{94}\text{Al}_6$ κ_{Cu} und des Zr-basierten Glases κ_{Zr} [Tia09, Zho06]. Absolut liegen alle drei Gläser im Bereich einer halben Größenordnung.

4.4 Fehleranalyse des Wärmeleitfähigkeitsexperiments

In diesem Kapitel sollen mögliche Fehlerquellen analysiert und die Reproduzierbarkeit der Messung gezeigt werden. Die Fehler des Experiments lassen sich dabei hauptsächlich auf drei Quellen zurückführen: die Auflösungsgenauigkeit der Messelektronik, den parasitären Wärmefluss und die Geometrie der Probe.

Wie in Kapitel 2.2 erläutert, wurde zum Auslesen der Heizleistung des Probenheizers ein Messgerät vom Typ Keithley 2601 SYSTEM SourceMeter verwendet. Da diese mittels Vierleitermessung bestimmt wurde, sind Fehler durch Zuleitungswiderstände zu vernachlässigen. Die relative Auflösungsgenauigkeit betrug etwa 0,1%. Der Fehler der Heizleistungsmessung kann somit vernachlässigt werden. Die Thermospannung wurde mit Hilfe eines Präzisionsvoltmeters bestimmt (siehe. Kapitel 2.2). Typischerweise wurden dabei Thermospannungen im Bereich von 10 bis 20 μV gemessen. Da die Auflösungsgenauigkeit des Gerätes auf 0,1 μV beschränkt ist, führt dies zu einem relativen Fehler von 0,5 bis 1%.

Zur Beschreibung des parasitären Wärmeflusses eignet sich eine schematische Skizze des Aufbaus, die alle relevanten thermischen Widerstände R_i aufzeigt. Abbildung 4.9 zeigt eine solche Skizze. Durch den Probenheizer wird der Probe die Wärme \dot{Q} zugeführt, die über die verschiedenen thermischen Widerstände abfließt. Für eine präzise Messung der Wärmeleitfähigkeit ist es wichtig den Wärmefluss über Zuleitungen und das Thermopaar zu mimieren, sodass die Wärme über die Probe abfließt (siehe auch Kapitel 3.2). Zur quantitativen Abschätzung wurde dazu der Wärmefluss über die einzelnen Wärmewiderstände bei 10 K und 300 K durch

$$\dot{Q} = \frac{A}{l} \kappa \Delta T \quad (4.1)$$

berechnet. Dabei steht die Größe A für die Querschnittfläche der Drähte bzw. der Probe, l für deren Länge, κ für die Wärmeleitfähigkeit und ΔT für den Temperaturunterschied. Tabelle 4.2 führt alle zur Berechnung benötigten Größen und den daraus resultierenden Wärmefluss auf.

Dabei sei erwähnt, dass das verwendete Thermopaar eigentlich aus $\text{AuFe}_{0,07\%}$ besteht. Da jedoch keine Literatur dazu gefunden wurde, wird für die Rechnung hier die Wärmeleitfähigkeit von $\text{AuFe}_{0,03\%}$ verwendet. Der parasitäre Wärmefluss über das Thermopaar wird somit nach oben abgeschätzt, da mit steigender Fe-Dotierung die Wärmeleitfähigkeit und somit auch der parasitäre Wärmefluss sinkt. Der Wärmefluss über R_{Au} unterhalb von T_1 wurde zudem vernachlässigt, da der Temperaturunterschied der Probe oberhalb gemessen wird und somit der Wärmefluss unterhalb keine Auswirkung hat.

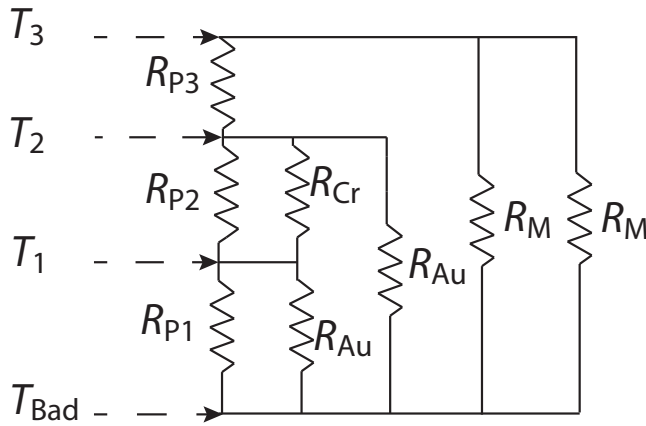


Abb. 4.9: Schematische Skizze des Aufbaus zur Veranschaulichung des parasitären Wärmeflusses. (Zum Vergleich siehe Abbildung 3.4). Hierbei steht R_M für den thermischen Widerstand des Manganindrahts, R_{Cr} für den des Chromel-Drahts, R_{Au} für den des $AuFe_{0,03\%}$ -Drahts und R_{P_i} für den der Probe. Die Größe T_i gibt die verschiedenen Temperaturstufen an.

Die Temperaturen T_1 , T_2 und T_3 wurden durch

$$T(x) = T_{\text{Bad}} + \frac{x}{\Delta x} \cdot \Delta T \quad (4.2)$$

berechnet. Dabei steht die Größe Δx für den Abstand des Thermopaars, ΔT für den Temperaturunterschied über den Abstand des Thermopaars und $T(x)$ für die Temperatur an der Stelle mit Abstand x zur Experimentierplattform (T_{Bad}).

Material	l [mm]	A [mm ²]	T [K]	$\kappa(T)$ [W/(cm K)]	\dot{Q} [W]	rel. Wärmefluss [%]
Manganin	100	0,008	10	0,02	$1,1 \cdot 10^{-7}$	0,1
	100	0,008	300	0,23	$2,5 \cdot 10^{-6}$	0,1
AuFe	170	0,0127	10	1,5	$5,0 \cdot 10^{-6}$	5,0
	170	0,0127	300	3	$2,0 \cdot 10^{-5}$	1,0
Chromel	123,5	0,0127	10	0,04	$2,1 \cdot 10^{-7}$	0,2
	123,5	0,0127	300	0,2	$6,0 \cdot 10^{-6}$	0,3

Tab. 4.2: Tabelle zur Analyse des parasitären Wärmeflusses. Die Größe l gibt die Länge der Drähte, A die Querschnittsfläche, T die Temperatur, $\kappa(T)$ die entsprechende Wärmeleitfähigkeit und \dot{Q} den Wärmefluss an. Zusätzlich wurde der relative Wärmefluss berechnet, das heißt der prozentuale Anteil der parasitär abfließt. Die Wärmeleitfähigkeit von Manganin, Chromel und $AuFe_{0,03\%}$ wurden [Ber64, Sla61, Pow66] entnommen.

Wie man anhand der Tabelle 4.2 erkennen kann, hat der parasitäre Wärmefluss wie erwartet bei tiefen Temperaturen den größten Einfluss. Dabei trägt vor allem der $AuFe_{0,07\%}$ -Draht mit einem relativen Wärmefluss von 5% zum parasitären Wärmefluss bei. Der Wärmefluss über den Manganin und den Chromel-Draht kann vernachlässigt werden. Wie bereits erwähnt, ist der parasitäre Wärmefluss jedoch tendenziell geringer, da die Berechnung für $AuFe_{0,03\%}$ durchgeführt wurde. Der parasitäre

Wärmefluss führt somit zu einer von der Temperatur abhängigen systematischen Abweichung von unter 5%.

Der vermutlich größte Fehler resultiert aus der Geometrie. Entscheidend für die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit ist dabei der Querschnitt der Probe und der Abstand des Thermopaars Δx . Da der Querschnitt der Probe jedoch aus Produktionsgründen variiert und die Probe sich zusätzlich beim Abkühlen zusammenzieht, resultiert daraus ein schwer abzuschätzender systematischer Fehler. Zusätzlich unterliegt der Abstandes des Thermopaars Δx dem gleichen Fehler durch den Abkühlvorgang.

Zur Veranschaulichung der Reproduzierbarkeit der Messung, wurden die Werte verschiedener Messläufe nochmal in verschiedenen Farben und Symbole dargestellt (Abbildung 4.10). Wie man sieht, überschneiden sich die Messwerte der verschiedenen Messläufe und folgen zudem dem gleichen Verlauf. Man kann also davon ausgehen, dass die Messung keiner kurzzeitigen Störung unterliegt, sondern jederzeit reproduzierbar ist.

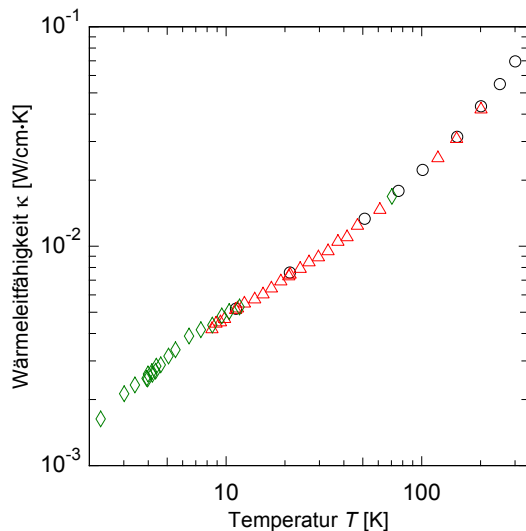


Abb. 4.10: Experimentell bestimmter Verlauf der Wärmeleitfähigkeit von $\text{Zr}_{52.5}\text{Ti}_5\text{Cu}_{17.9}\text{Ni}_{14.6}\text{Al}_{10}$ im Bereich von 2 bis 300 Kelvin. Die verschiedenen Symbole sind dabei repräsentativ für verschiedene Messläufe.

5. Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war der Aufbau eines Wärmeleitfähigkeitsexperiments für den Temperaturbereich von 2 K bis 300 K sowie die Bestimmung und Analyse der Wärmeleitfähigkeit des massiven metallischen Glases $\text{Zr}_{52.5}\text{Ti}_5\text{Cu}_{17.9}\text{Ni}_{14.6}\text{Al}_{10}$ in diesem Temperaturbereich. Die Messung wurde dabei über den gesamten Temperaturbereich in einem ^4He -Verdampferkryostat gemessen. Die Wärmeleitfähigkeit der stabförmigen Probe wurde mittels eines klassischen Wärmeleitfähigkeitsexperimentes bestimmt. Mittels eines Widerstandheizers wurde der Probe konstant Wärme zugeführt. Dabei ist die Probe so gut wie möglich thermisch an die Experimentierplattform angekoppelt, wodurch die Wärme über die Probe abfließt und sich ein Gleichgewichtszustand einstellt. Nach Ausbilden dieses Gleichgewichtszustand wurde der Temperaturgradient der Probe mithilfe eines Thermoelements bestimmt. Es sei erwähnt, dass die Thermalisierungszeit abhängig von der Temperatur von wenigen Sekunden bei tiefen bis zu einigen Stunden bei höheren Temperaturen betrug. Die aus der Messung gewonnenen Rohdaten wurden gespeichert und später mittels eines Computerprogrammes ausgewertet. Zur Minimierung statistischer Fehler durch Rauschen wurden für einen Messpunkt mindestens 100 Datenpunkte gemittelt. Parasitärer Wärmefluss über die Zuleitungen und das Thermopaar und ein nicht konstanter Durchmesser der Probe führen zu einem systematischen Fehler unterhalb von 5%.

Die Analyse der Daten hat gezeigt, dass sich der Verlauf der Wärmeleitfähigkeit in drei Regime einteilen lässt. Das erste Regime im Bereich unterhalb von 6 K wird durch den phononischen Beitrag zur Wärmeleitfähigkeit dominiert. Der elektronische Beitrag macht hier gerade 20% aus. Der phononische Verlauf wird in diesem Temperaturbereich vor allem durch die Streuung an Elektronen bestimmt. Dies verdeutlicht sich der bei Betrachtung des Verlaufes der Wärmeleitfähigkeit unterhalb der kritischen Temperatur T_C , bei der die Wärmeleitfähigkeit mit fallender Temperatur ansteigt. Die lässt sich durch die Kondensation der Elektronen zu Cooper-Paaren erklären. Mit fallender Temperatur kondensieren immer mehr Elektronen zu Cooper-Paaren, wodurch Phononen nicht mehr an ihnen streuen können und sich somit die mittlere freie Weglänge der Phononen erhöht. Dies verdeutlicht, dass die Streuung an Elektronen in diesem Temperaturbereich die Wärmeleitfähigkeit limitiert. Das zweite Regime oberhalb von 6 K bis etwa 40 K, zeigt einen leicht abflachenden Verlauf der Wärmeleitfähigkeit. Der phononische Beitrag zeigt dabei einen Plateau-artigen Verlauf, wie er auch bei dielektrischen Gläsern beobachtet wird. Der lineare elektronische Beitrag führt jedoch dazu, dass die gesamte Wärmeleitfähigkeit mit einer Steigung von $T^{0,6}$ ansteigt. Das dritte Regime im Bereich oberhalb von 40 K kenn-

zeichnet sich durch einen nahezu linearen Anstieg ($T^{1.1}$). In diesem Bereich tragen der elektronische und der phononische Beitrag beide jeweils etwa 50% zur gesamten Wärmeleitfähigkeit bei. Zur Beschreibung des phononischen Anteils der Wärmeleitfähigkeit im Temperaturbereich von 2 K bis 50 K wurde zudem erfolgreich eine Theoriekurve an die experimentell ermittelten Werte angepasst. Dabei berücksichtigt die Theorie die Streuung der Phononen an Elektronen, Punktdefekten und lokalisierten Schwingungsmoden. Der Vergleich mit anderen metallischen Gläsern zeigt qualitativ einen ähnlichen Verlauf der Wärmeleitfähigkeit. Dabei unterscheiden sich die Absolutwerte der Wärmeleitfähigkeit innerhalb des untersuchten Temperaturbereichs um weniger als eine halbe Größenordnung. Wie sich gezeigt hat führen die unterschiedlichen Zusammensetzungen der metallischen Gläser vor allem zu einer Verschiebung der Regime und zu unterschiedlich starker Ausprägung eines Plateaus.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte somit gezeigt werden, dass der phononische Anteil der Wärmeleitfähigkeit metallischer Gläser dem Verlauf dielektrischer Gläser ähnelt. Entscheidend für den Verlauf sind dabei vor allem die Streuung an Punktdefekten sowie die Streuung an Elektronen. Zudem trägt das gewonnene Verständnis der Streuprozesse bei, die komplexen Mechanismen metallischer Gläser auch bei tieferen Temperaturen zu entschlüsseln. Eine temperaturabhängige Messung des spezifischen elektrischen Widerstands und der Wärmekapazität des $\text{Zr}_{52.5}\text{Ti}_5\text{Cu}_{17.9}\text{Ni}_{14.6}\text{Al}_{10}$ Glases, wird es ermöglichen direkt die mittlere freie Weglänge der Elektronen und Phononen zu bestimmen und somit weiter zum Verständnis metallischer Gläser beitragen.

Literaturverzeichnis

- [And63] A.C. Anderson, W. Reese, J.C. Wheatley, Thermal conductivity of some amorphous dielectric solids below 1K, *Rev. Sci. Instrum.*, **34**(12), 1386-1390
- [And72] P.W. Anderson, B.I. Halperin, C.M. Varma, Anomalous low-temperature thermal properties of glasses and spin glasses, *Philos. Mag.*, **25**(1), 1-9, 1972
- [Ber64] R. Berman, J. C. F. Brock, D.J. Huntley, Properties of Gold +0.03 per cent(at.), Iron Thermoelements between 1 and 300K and Behavior in a Magnetic Field, *Cryogenics*, **4**(4), 233-239, 1964
- [Cal59] J. Callaway, Model for lattice thermal conductivity at low temperatures, *Phys. Rev.*, **113**, 1056-1051, 1959
- [Che74] H.S.Chen, Thermodynamic considerations on the formation and stability of metallic glasses, *Acta Metall.*, **22**, 1505, 1974
- [Coh61] M.H. Cohen, D. Turnbull, Composition Requirements for Glass Formation in Metallic and Ionic Systems, *Nature*, **189**, 131-132, 1961
- [Deb12] P. Debye, Zur Theorie der spezifischen Wärmen, *Ann. d. Physik*, **344**(14), 789-839, 1912
- [Duw60a] P. Duwez, R.H. Willen, W.Klement, Continuous series of metastable solid solutions in silver copper alloys, *J. Appl. Phys.*, **31**, 1136-1137, 1960
- [Duw60b] P. Duwez, R.H. Willens, W. Klement, Non-crystalline Structure in Solidified Gold-Silicon Alloys, *Nature*, **187**, 869-870, 1960
- [Ein11] A. Einstein, Elementare Betrachtung über die thermische Molekularbewegung in festen Körpern, *Ann. d. Phys.*, **340**(9), 679-694, 1911
- [Ens05] C. Enss, S. Hunklinger, *Tieftemperaturphysik*, Springer-Verlag, Heidelberg 2005
- [Hof13] D.C. Hofmann, Bulk Metallic Glasses and Their Composites: A Brief History of Diverging Fields, *J. Mater.*, **2013**(517904), 1-8, 2013
- [Hun77] S. Hunklinger, *Adv. Solid State Physics*, **17**(1), 1977
- [Hun11] S. Hunklinger, *Festkörperphysik*, Oldenbourg Verlag, München 2011

- [Kit06] Ch.Kittel, S.Hunklinger, *Einführung in die Festkörperphysik*, Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH., München 2006
- [Kle60] W. Klement, R.H. Willens, P. Duwez, Non-crystalline structure in solidified gold-silicon alloys, *Nature*, **187**(4740), 869-870, 1960
- [Kui84] H.W. Kui, A.L. Greer, D. Turnbull, Formation of bulk metallic glass by fluxing, *Appl. Phys. Lett.*, **45**, 615-616, 1984
- [Kuo06] Y.K.Kuo, K.M.Sivakumar, C.A.Su, C.N.Ku, S.T.Lin, A.B.Kaiserm A.B.Qiang, Q.Wang, C.Dong, Measurement of low-temperature transport properties of Cu-based Cu-Zr-Ti bulk metallic glass, *Phys. Rev. B*, **74**(1),014208,2006
- [Lak00] *Form Number F036-00-00 Revision 0* - 2000 Lake Shore Cryotronics, Inc. -18 January 2000, Westerville, Ohio
- [Lak13] Lake Shore Cryotronics, http://www.lakeshore.com/Documents/LSTC_appendixG_1.pdf , Lake Shore Cryotronics, Westerville, Ohio, Stand: 02.08.2013
- [Lid96] D.R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, National Institute of Standards and Technology, 1996
- [Löf03] J.F. Löffler, Bulk metallic glasses, *Intermetallics*, **11**(6), 529-540, 2003
- [Löh78] H. Löhneysen, F.Steglich, The thermal conductivity of disordered and amorphous metal films, *Z. Phys. B*, **29**(2), 1978
- [Mir03] D.B. Miracle, W.S. Sanders, O.N. Senkov, The influence of efficient atomic packing on the constitution of metallic glasses, *Phil. Mag.*, **83**(20), 2409-2428, 2003
- [Mir04] D.B. Miracle, A structural model for metallic glasses, *Nat. Mater.*, **3**, 697-707, 2004
- [Mir08] D.B. Miracle, A.L. Greer, K.F. Kelton, Icosahedral and dense random cluster packing in metallic glass structures, *J. Non-Cryst. Solids*, **353**(34), 4049-4055, 2008
- [Mor77] N. Morton, Electron scattering and the lattice thermal conductivity of superconducting transition metal alloys, *Cryogenics*, **17**(335), 335-340, 1977
- [Nag75] N.R. Nagel, J. Tauc, Nearly-free-electron approach to the theory of metallic glass alloys, *Phys. Rev. Lett.*, **35**(6), 380-383, 1975

-
- [Net03] A. Netsch, Untersuchung des Desorptionsverhaltens von abschreckend kondensierten Edelgasfilmen - Messung an binären Mischungen aus Krypton und Neon, Diplomarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, Kirchhoff-Institut für Physik, 2003
- [Pek93] A. Peker, W.L. Johnson, A highly processable metallic glass: $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10.0}Be_{22.5}$, *Appl. Phys. Lett.*, **63**(17), 2342-2344, 1993
- [Per99] I. Peroni, E. Gottardi, A. Peruzzi, G. Ponti, G. Ventura, Thermal conductivity of manganin below 1K, *Nuclear Physics B (Proc. Suppl.)*, **78**(1-3), 573-575, 1999
- [Phi72] W.A. Phillips, Two-level states in glasses, *Rep. Prog. Phys.*, **50**(12), 1657, 1987
- [Pow66] R.W. Powell, C.Y. Ho, P.E. Liley, Thermal Conductivity of Selected Materials, National Standard Reference Data Series, *National Bureau of Standards*, 1966
- [Ray80] A.K. Raychaudhuri, R. Hasegawa, Phonon scattering by electrons in non-crystalline alloys, *Phys. Rev. B.*, **21**(2), 479-486, 1980
- [Rot08] D. Rothfuß, Wärmeleitfähigkeit von metallischen Gläsern bei sehr tiefen Temperaturen, Diplomarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, Kirchhoff-Institut für Physik, 2008
- [Rot13] D. Rothfuß, Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, Kirchhoff-Institut für Physik, geplante Veröffentlichung 2013
- [Rus00] R.L. Rusby, M. Durieux, A.L. Reesink, R.P. Hudson, G.Schuster, M.Kühne, W.E.Fogle, R.J.Soulen, E.D.Adams, The Provisional Low Temperature Scale from 0.9mK to 1K, PLTS.2000, http://hdleiden.home.xs4all.nl/srd1000/reports/plts-2000/plts2000qfs_2001.pdf, Stand: 07.08.2013
- [Ruo07] T. Rouxel, Elastic properties and short-to medium-range order in glasses, *J. Am. Ceram. Soc.*, **90**(10), 3019-3039, 2007
- [Sch07] J. Schroers, B. Lohwongwatana, W.L. Johnson, A. Peker, Precious bulk metallic glasses for jewelry applications, *Mater. Sci. Eng. A*, **449-551**(0), 235-238, 2007
- [Sch09] J. Schroers, G. Kumar, T.M. Hodges, S. Chan, T.R. Kyriakides, Bulk metallic glasses for biomedical applications, *JOM*, **61**(9), 21-29, 2009

- [Sch13] A. Schaller, Wärmeleitfähigkeit des massiven metallischen Glases $\text{Au}_{49}\text{Ag}_{5.5}\text{Pd}_{2.3}\text{Cu}_{26.9}\text{Si}_{16.3}$ κ_{Au} im Temperaturbereich von 2 bis 300 Kelvin, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, Kirchhoff-Institut für Physik, 2013
- [Sla61] G. A. Slack, Thermal Conductivity of CaF_2 , MnF_2 , CoF_2 , and ZnF_2 Crystals, *Phys. Rev.*, **122**, 1451-1464, 1961
- [Ste73] R.B. Stephens, Low-temperature specific heat and thermal conductivity of noncrystalline dielectric solids, *Phys. Rev. B*, **8**(6), 2896, 1973
- [Swa89] E.T. Swartz, R.O. Pohl, Thermal boundary resistance, *Rev. Mod. Phys.*, **61**(3), 605, 1989
- [Tan05a] M.B. Tang, H.Y. Bai, M.X. Pan, D.Q. Zhao, W.H. Wang, *Einstein oscillator in highly-random-packed bulk metallic glass*, *Appl. Phys. Lett.*, **86**(2), 021910, 2005
- [Tan05b] M.B. Tang, H.Y. Bai, W.H. Wang, Tunneling states and localized mode in binary bulk metallic glass, *Physica B*, **71**(1), 012202, 2005
- [Tia09] Z. Tian, Y.Q. Li, E.Y. Jiang, Low temperature specific heat and thermal conductivity of bulk metallic glass $(\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50})_{94}\text{Al}_6$, *Solid State Comm.*, **149**(37-38), 1527-1530, 2009
- [Wan03] B.Z. Wang, Pan MX, Zhao DQ, Wang WH, Excellent wave absorption ability of Zr-based bulk metallic glass composites containing carbon nanotubes, *Adv Mater*, **15**, 616, 2003
- [Wan04] K.Wang, C. Dong, C.H. Shek, Bulk metallic glasses, *Mat. Sci. Eng. R.*, **44**(2-3), 1-45, 2004
- [Wan07] K.Wang, T.Fujita, M.W.Chen, T.G. Nieh, H.Okada, K.Koyama, W.Zhang, A. Inoue, Electrical conductivity of a bulk metallic glass composite, *Appl. Phys. Lett.*, 91(15), 154101, 2007
- [Wan12] W.H. Wang, The elastic properties, elastic models and elastic perspectives of metallic glasses, *Prog. Mater Sci.*, **57**(3), 487-656, 2012
- [Zho06] Zhenhua Zhou, Ctirad Uher, Donghua Xu, W.L.Johnson, W.Gannon, M.C. Aronson, On the existence of einstein oscillators and thermal conductivity in bulk metallic glass, *Appl. Phys. Lett.*, **89**(3), 031924, 2006
- [Zim60] J.M. Ziman, Electrons and phonons, The international series of monographs on physics, Clarendon Pr. Oxford, 1960

-
- [Zel71] R.C. Zeller, R.O. Pohl, Thermal conductivity and specific heat of noncrystalline solids, *Phys. Rev. B*, **4**(6), 2029-2041, 1971

7. Anhang

7.1 Tabelle zur Historie massiver metallischer Gläser

BMG System	Jahr der Veröffentlichung
Pd-Cu-Si	1974
Pt-Ni-P	1975
Au-Si-Ge	1975
Pd-Ni-P	1982
Mg-Ln-Cu (Ln=Lanthanoide)	1988
Ln-Al-TM (TM=Übergangsmetalle)	1989
Zr-Ti-Al-TM	1990
Ti-Zr-TM	1993
Zr-Ti-Cu-Ni-Be	1993
Nd(Pr)-Al-Fe-Co	1994
Zr-(Nb,Pd)-Al-TM	1995
Cu-Zr-Ni-Ti	1995
Fe-(Nb,Mo)-(Al,Ga)-(P,C,B,Si,Ge)	1995
Pd-Cu(Fe)-Ni-P	1996
Co-(Al,Ga)-(P,B,Si)	1996
Fe-(Zr,Hf,Nb)-B	1996
Co-Fe-(Zr,Hf,Nb)-B	1996
Ni-(Zr,Hf,Nb)-(Cr,Mo)-B	1996
Ti-Ni-Cu-Sn	1998
La-Al-Ni-Cu-Co	1998
Ni-Nb	1999
Ni-(Nb,Cr,Mo)-(P,B)	1999
Zr-basierte metallische Gläser	1999
Zr-Nb-Cu-Fe-Be	2000
Fe-Mn-Mo-Cr-C-B	2002
Ni-Nb-(Sn,Ti)	2003
Pr(Nd)-(Cu,Ni)-Al	2003

Tab. 7.1: Tabelle zur Historie massiver metallischer Gläser [Wan04]

Danksagung

Zum Abschluss dieser Arbeit möchte ich mich noch bei all jenen bedanken, die mich während den letzten Monaten unterstützt haben und zum Gelingen dieser Bachelorarbeit beigetragen haben. Mein besonderer Dank gilt:

PROF. DR. CHRISTIAN ENSS für die freundliche Aufnahme in seine Arbeitsgruppe sowie für die interessante Themenstellung dieser Arbeit.

DR. ANDREAS REISER für die direkte Betreuung dieser Arbeit und jegliche Unterstützung ohne die diese Arbeit nicht denkbar gewesen wäre.

DR. ANDREAS FLEISCHMANN für die fachliche Unterstützung und den letzten Schliff dieser Arbeit.

DANIEL ROTHFUSS für die direkte Betreuung dieser Arbeit sowie die Unterstützung im Labor und bei der theoretischen Analyse der Daten.

ANDREAS SCHALLER für die gute Teamarbeit im Labor, die Unterstützung bis zur letzten Minute, den trockenen Humor im Büro und vor allem den köstlichen Dialekt!

FELIX AHRENS UND ALEXANDER ARCHER für die lustige Zeit im Labor und Büro, die Unterstützung beim Verfassen der Arbeit und die Toleranz meines dauerhaften Geredes.

ANNINA LUCK, MARIUS HEMPEL UND ANDREAS REIFENBERGER für die Hilfe bei Problemen im Labor, das Korrekturlesen und den ersten Tag bis 20:30 Uhr im Labor.

RUDOLF EITEL für die technische Unterstützung, ohne die dieses Projekt wohl in einer Kanne stecken geblieben wäre.

Der gesamten Arbeitsgruppen F3 und F4, die mir bei allen Problemen und Fragen zur Hilfe standen.

Zu guter Letzt möchte ich mich bei meinen Eltern bedanken, die mich bei allem unterstützen was ich mir in meinem Kopf so ausdenke.

Erklärung:

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

Heidelberg, den 1. November 2012

.....