



Markus Heitz

---

Niederfrequente Messungen an abschreckend  
kondensierten Edelgasfilmen  
und strukturellen Gläsern

Untersuchungen mit mechanischen Oszillatoren

Dissertation

HD-KIP 02-08



INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Naturwissenschaftlich-Mathematischen

Gesamtfakultät

der

Ruprecht-Karls-Universität

Heidelberg

vorgelegt von

**Dipl.-Phys. Markus Heitz**

aus Berlin

Tag der mündlichen Prüfung: 08.05.2002



**Niederfrequente Messungen an abschreckend  
kondensierten Edelgasfilmen  
und strukturellen Gläsern**

—

**Untersuchungen mit  
mechanischen Oszillatoren**

Gutachter: Prof. Dr. Siegfried Hunklinger  
Priv. Doz. Dr. Reimer Kühn



Im Rahmen dieser Arbeit wurden niederfrequente akustische Messungen mit mechanischen Oszillatoren durchgeführt. In einem ersten Schwerpunkt wurden abschreckend kondensierte Edelgasfilme mithilfe von so genannten Double Paddle Oszillatoren aus Silizium, die eine sehr geringe Untergrunddämpfung aufweisen, untersucht. Aus dem Abdampfverhalten von binären Mischungen aus Neon und Argon, bei deren Präparation sowohl das Mischungsverhältnis als auch die Substrattemperatur variiert wurden, konnten Rückschlüsse auf mögliche Filmkonfigurationen gezogen werden. Die in mehreren diskreten Stufen stattfindende Desorption von Neon liefert starke Hinweise auf die Bildung von Strukturen mit festem stöchiometrischen Verhältnis der Form  $\text{Ne}_2\text{Ar}$  und  $\text{Ar}_2\text{Ne}$  sowie Indizien für eine weitere Struktur mit hohem Neonüberschuss. In einem zweiten Schwerpunkt wurde eine neuartige induktive Detektionstechnik für mechanische Oszillatoren mithilfe eines kommerziell erhältlichen dc-SQUIDs entwickelt. Die Überlegenheit dieser Technik gegenüber der konventionellen kapazitiven Methode wurde durch Messungen an einem Vibrating Reed aus Quarzglas demonstriert. Das Signal-Rausch-Verhältnis konnte bereits in diesen ersten Experimenten um etwa eine Größenordnung gegenüber der konventionellen Technik verbessert werden.

### Low frequency measurements on quench-condensed rare gas films and structural glasses – Investigations with mechanical oscillators:

Within this thesis low frequency measurements using mechanical oscillators were carried out. A main aspect was to investigate quench-condensed rare gas films on a high  $Q$  silicon double paddle oscillator. The desorption behavior of binary mixtures of neon and argon with different mixing ratios and preparation temperatures showed desorption of neon at several discrete temperatures. This gives strong evidence for the existence of structures with well defined stoichiometric ratios, namely  $\text{Ne}_2\text{Ar}$  and  $\text{Ar}_2\text{Ne}$ . Furthermore, the existence of another structure with a large excess of neon is most likely. The second objective of this thesis was the development of a novel inductive detection technique for mechanical oscillators using a commercial dc-SQUID. The superiority of the new technique compared to the conventional capacitive detection method was demonstrated by measurements on a vitreous silica vibrating reed. The signal-to-noise ratio was improved about one order of magnitude already in these first experiments.





# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Edelgase</b>	<b>3</b>
2.1	Van der Waals-Wechselwirkung . . . . .	3
2.2	Binäre Mischungen im thermodynamischen Gleichgewicht . . . . .	4
2.2.1	Harte Kugeln . . . . .	6
2.2.2	Lennard-Jones-Teilchen . . . . .	8
2.2.3	Zusammenfassendes Bild . . . . .	9
2.3	Abschreckend kondensierte Edelgasfilme . . . . .	9
<b>3</b>	<b>Tunnelsysteme in amorphen Festkörpern</b>	<b>15</b>
3.1	Thermische und akustische Eigenschaften bei tiefen Temperaturen . . . . .	15
3.2	Tunnelmodell . . . . .	16
3.2.1	Doppelmuldenpotenziale . . . . .	16
3.2.2	Wechselwirkung von Tunnelsystemen mit Phononen . . . . .	19
3.3	Vergleich der Vorhersagen mit experimentellen Daten . . . . .	22
<b>4</b>	<b>Mechanische Oszillatoren</b>	<b>25</b>
4.1	Vibrating Reed . . . . .	25
4.1.1	Analytische Lösung . . . . .	26
4.1.2	Finite-Element-Berechnungen . . . . .	27
4.2	Double Paddle Oszillator . . . . .	29
4.2.1	Innere Reibung von Festkörpern . . . . .	30
4.2.2	Das Double Paddle . . . . .	30
4.2.3	Einfluss eines dünnen Films . . . . .	34
4.3	Nichtlineare Effekte . . . . .	35

---

<b>5 Experimentelles</b>	<b>39</b>
5.1 Kapazitive Detektion . . . . .	39
5.1.1 Experimenteller Aufbau . . . . .	39
5.1.2 Messprinzip . . . . .	42
5.2 Induktive Detektion . . . . .	45
5.2.1 SQUID-Magnetometer . . . . .	45
5.2.2 Experimenteller Aufbau . . . . .	47
5.3 Der Kryostat . . . . .	50
5.4 Präparation der Filme . . . . .	52
5.5 Untergrund der Silizium-Paddles . . . . .	54
<b>6 Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>57</b>
6.1 Vergleich zwischen induktiver und kapazitiver Detektion . . . . .	57
6.1.1 Testmessungen an einem Niob-Reed . . . . .	57
6.1.2 Messungen an einem Glas-Reed . . . . .	58
6.1.3 Diskussion . . . . .	61
6.2 Elastische Eigenschaften von Edelgasfilmen . . . . .	63
6.2.1 Messungen an Neon . . . . .	63
6.2.2 Messungen an Argon . . . . .	64
6.2.3 Einfluss von Tunnelsystemen . . . . .	65
6.2.4 Tempereffekte . . . . .	67
6.2.5 Anstieg der inneren Reibung . . . . .	71
6.3 Desorptionsverhalten binärer Edelgasfilme . . . . .	74
6.3.1 Variation der Substrattemperatur beim Aufdampfen . . . . .	74
6.3.2 Variation des Mischungsverhältnisses . . . . .	79
6.3.3 Diskussion . . . . .	81
6.3.4 Zusammenfassendes Bild . . . . .	87
<b>7 Zusammenfassung</b>	<b>91</b>
<b>A Anhang</b>	<b>95</b>
A.1 Messgeräte und Gase . . . . .	95

**Literaturverzeichnis**

**97**

**Danksagung**

**103**



# 1. Einleitung

Amorphe Festkörper spielen heutzutage in den verschiedensten Einsatzbereichen eine immer wichtigere Rolle. So wird beispielsweise bei wiederbeschreibbaren DVDs, einer Weiterentwicklung der Compact Disc, gezielt die unterschiedliche Reflektivität des amorphen und des polykristallinen Zustands der Aufzeichnungsschicht ausgenutzt. Auch moderne Glasfaserkabel zur Nachrichtenübertragung sind im Zeitalter der Globalisierung kaum mehr wegzudenken.

Um so erstaunlicher erscheint es, dass viele physikalische Eigenschaften von Gläsern bis heute unverstanden sind. Die Festkörperphysik beschränkte sich lange Zeit auf die Untersuchung der Eigenschaften von Kristallen. Offensichtlich wurde nicht erwartet, dass das Fehlen einer Fernordnung der amorphen Festkörper zu prinzipiellen Unterschieden in den physikalischen Eigenschaften führen könnte. Vielmehr ging man davon aus, dass sich insbesondere bei tiefen Temperaturen, bei denen die Wellenlänge der dominanten Phononen groß gegenüber den strukturellen Unregelmäßigkeiten in Gläsern ist, auch diese Materialien mithilfe des Phononenkonzeptes beschreiben lassen sollten. Auch die unzureichenden Möglichkeiten, die Eigenschaften solch komplexer Systeme numerisch zu berechnen – eine analytische Berechnung scheidet von vornherein aus –, stellen sicherlich einen Grund für die lange Vernachlässigung der Gläser dar.

Messungen der spezifischen Wärme und der Wärmeleitfähigkeit von Gläsern zeigten Anfang der siebziger Jahre des 20. Jahrhunderts, dass sich diese Größen bei tiefen Temperaturen in charakteristischer Weise von denen entsprechender Kristalle unterscheiden [Zel71]. Außerdem fand man eine Universalität, die sich in einer sowohl qualitativen als auch quantitativen Ähnlichkeit vieler Tieftemperatureigenschaften unterschiedlichster Gläser äußert. Zur Erklärung dieses Verhaltens wurde das so genannte Tunnelmodell vorgeschlagen. Die zentrale Annahme dieses phänomenologischen Modells beruht auf der Existenz niederenergetischer Anregungszustände mit Zwei-Niveau-Charakter, zwischen denen bei tiefen Temperaturen ein Übergang durch quantenmechanisches Tunneln möglich ist [And72, Phi72]. Das Tunnelmodell liefert für viele physikalische Eigenschaften amorpher Festkörper bei tiefen Temperaturen eine befriedigende Beschreibung. Weitgehend ungeklärt sind bis heute jedoch die Fragen nach der mikroskopischen Natur der Tunnelsysteme und der Ursache für die Universalität. Außerdem zeigte sich insbesondere durch Experimente aus den letzten Jahren, dass die Wechselwirkung der Tunnelsysteme untereinander mit abnehmender Temperatur eine immer wichtigere Rolle spielt.

Zur Untersuchung dieser Fragestellungen sind bereits in der Vergangenheit u.a. niederfrequente akustische Messungen an unterschiedlichen Gläsern mithilfe verschiedener mechanischer Oszillatoren durchgeführt worden. Neben dem *Vibrating Reed* ist hier vor allem der so genannte *Double Paddle Oszillator* zu nennen, der dem einfacheren Reed insbesondere aufgrund seiner sehr viel kleineren Untergrunddämpfung und dem reichhaltigen Modenspektrum überlegen ist. Diese Messungen zeigten u.a., dass bei sehr tiefen Tempe-

raturen, wie sie zur Untersuchung von Wechselwirkungseffekten nötig sind, Messungen bei immer kleineren Schwingungsamplituden des Oszillators nötig sind, die mithilfe der konventionellen kapazitiven Messtechnik teilweise kaum noch zu detektieren sind. Aus diesem Grund wurde im Rahmen dieser Arbeit eine neuartige induktive Detektionstechnik mithilfe eines kommerziell erhältlichen SQUIDs entwickelt, und ihre Anwendbarkeit anhand von Vibrating Reed-Messungen untersucht.

Neben diesen Messungen an strukturellen Gläsern bieten sich Untersuchungen an Modellsystemen an, die auch theoretischen Konzepten und numerischen Simulationen relativ leicht zugänglich sind. Eine attraktive Möglichkeit stellen Edelgase dar, deren van der Waals-Wechselwirkung theoretisch gut verstanden ist. Binäre Mischungen dieser Gase stellen bei tiefen Temperaturen – unter geeigneten Präparationsbedingungen – amorphe Systeme dar, deren bestimmende Parameter wie Masse und Bindungsenergie durch die Wahl der Edelgassorten variiert werden kann.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden abschreckend kondensierte Edelgasfilme mithilfe von Double Paddle Oszillatoren aus Silizium untersucht. Diese Oszillatoren sind aufgrund ihrer niedrigen inneren Reibung und der geringen Temperaturabhängigkeit der Schallgeschwindigkeit bei tiefen Temperaturen besonders gut für Experimente an dünnen kondensierten Filmen geeignet.

In einem ersten Schwerpunkt wurden die Tieftemperatureigenschaften und deren Änderungen durch Temperprozesse von Filmen aus nur einer Edelgassorte untersucht. Den zweiten Schwerpunkt – und den Hauptteil dieser Arbeit – stellen Messungen an Argon/Neon-Mischungen dar. In vorangegangenen Experimenten mit akustischen Oberflächenwellen [Mei01] wurden Hinweise für die Existenz von geordneten Strukturen in diesen Filmen gefunden. Zudem existieren verhältnismäßig viele theoretische Vorhersagen für die Strukturbildung von binären Mischungen Lennard-Jones-wechselwirkender Teilchen; Ergebnisse von experimentellen Untersuchungen liegen bisher jedoch kaum vor. Es wurden daher Messungen an Argon/Neon-Filmen durchgeführt, bei deren Präparation sowohl das Mischungsverhältnis als auch die Substrattemperatur variiert wurde. Aus der Art des Abdampfverhaltens bei Energiezufuhr, insbesondere durch das Auftreten von wohldefinierten Desorptionsstufen bei diskreten Temperaturen, lassen sich Rückschlüsse auf die stöchiometrische Zusammensetzung und mögliche strukturelle Anordnungen ziehen.

In Kapitel 2 werden zunächst die Eigenschaften von Edelgasen sowie Ergebnisse verschiedener theoretischer Konzepte für Vorhersagen möglicher Strukturbildungen in binären Edelgasmischungen vorgestellt. Kapitel 3 zeigt die Grundlagen des Tunnelmodells mit seinen Annahmen und Vorhersagen auf. Kapitel 4 gibt einen Überblick über die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten mechanischen Oszillatoren. Die experimentellen Methoden werden in Kapitel 5 beschrieben, die Darstellung und Diskussion der Messergebnisse erfolgt in Kapitel 6. Kapitel 7 stellt schließlich eine Zusammenfassung der gewonnenen Ergebnisse dar.

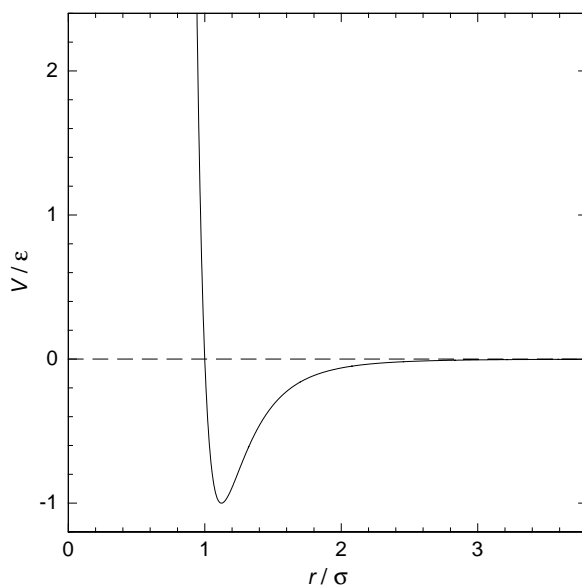
## 2. Edelgase

### 2.1 Van der Waals-Wechselwirkung

Edelgasatome besitzen aufgrund ihrer abgeschlossenen Elektronenschalen Kugelsymmetrie und eine isotrope Ladungsverteilung. Zwischen den einzelnen Atomen wirkt daher nur eine sehr schwache Wechselwirkung, die durch Fluktuationen in der Ladungsverteilung und den daraus resultierenden Dipolmomenten hervorgerufen wird. Diese induzierte Dipol-Dipol- oder van der Waals-Wechselwirkung bewirkt eine schwache Anziehungskraft, deren Potenzial für nicht zu große Abstände  $r$  zwischen den Atomen mit  $r^{-6}$  abfällt. Bei größeren Abständen ab etwa  $100 \text{ \AA}$  bewirken Retardierungseffekte einen Übergang zu einer  $r^{-7}$ -Abhängigkeit. Überlappen die Elektronenwellenfunktionen bei sehr kleinen Abständen, kommt es aufgrund des Pauliprinzips zu einer stark repulsiven Kraft. Dieser Teil des Wechselwirkung-Potenzials wird – hauptsächlich aufgrund der mathematischen Einfachheit – häufig durch eine  $r^{-12}$ -Abhängigkeit beschrieben. Die gesamte Wechselwirkung lässt sich durch das sogenannte Lennard-Jones-Potenzial

$$V(r) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (2.1)$$

beschreiben, dessen Verlauf in Abb. 2.1 dargestellt ist. Mit  $\epsilon$  wird die Muldentiefe bezeichnet, mit  $\sigma$  der Abstand, für den  $V(r) = 0$  gilt. Experimentell bestimmte Werte für diese Parameter sind in Tab. 2.1 aufgelistet. Teilchen, deren Wechselwirkung sich durch dieses Potenzial beschreiben lässt, werden häufig als „Lennard-Jones-Teilchen“ bezeichnet. Auch die Wasserstoffmoleküle  $\text{H}_2$ ,  $\text{D}_2$  und  $\text{HD}$  lassen sich im Wesentlichen als Lennard-Jones-Teilchen beschreiben.



**Abb. 2.1:** Verlauf des Lennard-Jones-Potenzials.

Der abstoßende Teil der van der Waals-Wechselwirkung wird häufig auch durch andere Potenzgesetze  $r^{-\alpha}$  oder durch eine exponentielle Abstandsabhängigkeit beschrieben. Die weitestgehende Vereinfachung stellt das so genannte Hardcore-Potenzial dar:  $V = \infty$  für  $r < \sigma$ .

	$m$ [amu]	$\epsilon/k_B$ [K]	$\sigma$ [Å]
H <sub>2</sub>	2,0	37,0	2,92
HD	3,0	37,0	2,92
D <sub>2</sub>	4,0	37,0	2,92
Neon	20,2	42,9	2,75
Argon	39,9	142,7	3,34
Krypton	83,8	198,4	3,64
Xenon	131,3	276,1	3,81

**Tab. 2.1:** Masse  $m$ , Potenzieltiefe  $\epsilon$  und Abstand  $\sigma$  für einige Edelgase und die Wasserstoffisotope [Nos80, Put95].

Die Potenzialparameter zur Beschreibung der Wechselwirkung zwischen zwei unterschiedlichen Edelgasatomen wurden bisher nur selten experimentell bestimmt. Die Werte der Potenzieltiefe  $\epsilon_{12}$  und des Abstands  $\sigma_{12}$  werden daher meist mithilfe der Lorentz-Berthelot-Mischungsregeln

$$\begin{aligned}\epsilon_{12} &= \sqrt{\epsilon_1 \epsilon_2} \quad \text{und} \\ \sigma_{12} &= \frac{1}{2}(\sigma_1 + \sigma_2)\end{aligned}\tag{2.2}$$

berechnet. Die sich daraus für die verschiedenen Edelgaskombinationen ergebenden Lennard-Jones-Parameter sowie die Größenverhältnisse<sup>1</sup>  $\eta = \sigma_1/\sigma_2$  lassen sich Tab. 2.2 entnehmen. Neben den Lorentz-Berthelot-Regeln werden teilweise auch andere Mischungsregeln wie z.B.  $\epsilon_{12} = 2\epsilon_1\epsilon_2/(\epsilon_1 + \epsilon_2)$  und  $\sigma_{12} = \sqrt{\sigma_1\sigma_2}$  verwendet [Put95].

	$\epsilon_{12}/k_B$ [K]	$\sigma_{12}$ [Å]	$\eta$
Ne/Ar	78,2	3,05	0,82
Ne/Kr	92,3	3,20	0,76
Ne/Xe	108,8	3,28	0,72
Ar/Kr	168,3	3,49	0,92
Ar/Xe	198,5	3,58	0,88
Kr/Xe	234,0	3,73	0,96

**Tab. 2.2:** Nach Gl. 2.2 berechnete Lennard-Jones-Parameter  $\epsilon_{12}$  und  $\sigma_{12}$  sowie das Größenverhältnis  $\eta$ .

## 2.2 Binäre Mischungen im thermodynamischen Gleichgewicht

Im thermodynamischen Gleichgewicht nimmt ein Festkörper die Kristallstruktur an, für die die freie Energie

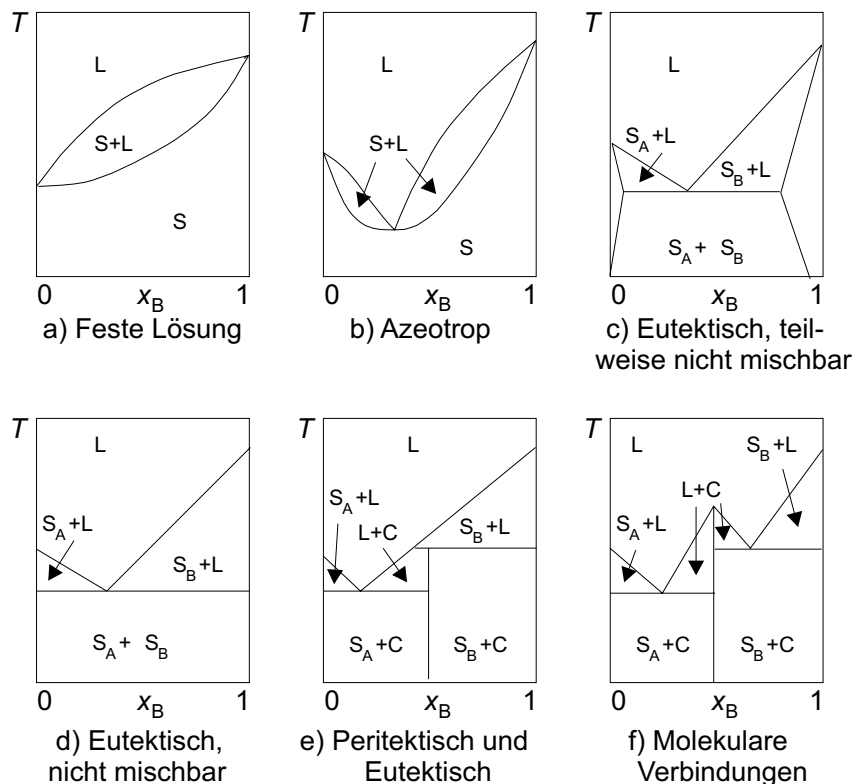
$$F = U - TS\tag{2.3}$$

<sup>1</sup>Auch wenn  $\eta$  hier der Einfachheit halber als Größenverhältnis bezeichnet wird, ist zu bedenken, dass  $\sigma$  nicht den Atomdurchmesser bezeichnet.



minimal ist.  $U$  bezeichnet hierbei die innere Energie,  $T$  die Temperatur und  $S$  die Entropie des Systems. Durch Elektronenbeugung und Röntgenstrukturuntersuchungen konnte gezeigt werden, dass die Edelgase i.Allg. im fcc-Gitter kristallisieren [Cur65, Pol64]. Bei Argon und Neon wurde beim Tempern ein Übergang in die hcp-Struktur beobachtet [Bar64, Mey64, Bos66].

Bei binären Mischungen unterscheidet man zwischen zwei Kategorien: In einer homogenen Mischung bilden die Bestandteile auf atomarer Ebene eine einzige Phase, wohingegen eine heterogene Mischung zwei oder mehr verschiedene Phasen enthält. Je nach Mischbarkeit der beiden Komponenten im festen Zustand kommen in der Natur unterschiedliche Typen von Phasendiagrammen für den Übergang fest-flüssig vor. Diese lassen sich auf lediglich sechs Grundtypen reduzieren, die in verschiedener Form kombiniert sein können (siehe Abb. 2.2).



**Abb. 2.2:** Die sechs Typen von fest-flüssig-Phasendiagrammen für binäre Mischungen. Aufgetragen ist die Temperatur gegen die Konzentration  $x_B$  der B-Komponente. Dabei gilt:  $L$  = flüssige Mischung aus A und B,  $S$  = feste Lösung aus A und B,  $S_A$  = feste Lösung mit hohem A-Anteil,  $S_B$  = feste Lösung mit hohem B-Anteil,  $C$  = geordneter Festkörper mit festem stöchiometrischen Verhältnis  $A_mB_n$  (nach [Hit99]).

Um Vorhersagen über den Verlauf der fest-flüssig-Phasenlinie machen zu können, muss die freie Energie der flüssigen und der festen Phasen berechnet werden. Der Gleichgewichtszustand ergibt sich dann durch Minimierung der gesamten freien Energie unter gleichen thermodynamischen Bedingungen für den Festkörper und die Flüssigkeit. Zur Bestimmung der freien Energie – und damit zur Bestimmung von Phasendiagrammen – gibt es

eine Vielzahl von Möglichkeiten, von denen im Folgenden drei kurz skizziert werden sollen.

### Dichtefunktionaltheorie

Bei der Dichtefunktionaltheorie wird davon ausgegangen, dass eine binäre Mischung bei einer bestimmten Temperatur  $T$  aus  $n$  verschiedenen Phasen zusammengesetzt sein kann. Dies können beispielsweise die flüssige Phase und mehrere feste Phasen sein. Für jede Phase  $\nu = 1 \dots n$  muss eine geeignet parametrisierte Dichteverteilung  $\rho_\nu(\mathbf{r})$  angenommen werden. Dieser Parameter kann in der festen Phase z.B. ein variabler Gitterabstand innerhalb einer bestimmten Kristallstruktur sein. Ziel ist es nun, die Funktionen  $\rho_\nu(\mathbf{r})$  innerhalb der gewählten Parametrisierung zu finden, die das Funktional  $F[\rho_1(\mathbf{r}), \dots, \rho_n(\mathbf{r})]$  der freien Energie minimieren. Anwendungen der Dichtefunktionaltheorie findet man beispielsweise in [Bar86, Ric90].

### Zelltheorie

Die Zelltheorie geht von der Annahme aus, dass die kanonische Zustandssumme  $Z$  des festen Zustands als Produkt der Zustandssummen einzelner Zellen beschrieben werden kann. Eine Zelle ist hierbei durch ein Zentralmolekül definiert, das sich innerhalb eines durch die Nachbarmoleküle begrenzten Bereichs bewegen kann. Die freie Energie lässt sich aus der Zustandssumme dann über die Beziehung

$$F = -k_B T \ln Z \quad (2.4)$$

berechnen. Die freie Energie der Flüssigkeit erhält man separat aus einer geeigneten Zustandsgleichung, wie z.B. der von Mansoori *et al.* für eine van der Waals-Flüssigkeit [Man71]. Für eine Einführung in die Zelltheorie siehe z.B. [Cot93, Cot95].

### Molekulardynamische Simulationen

Einen direkteren Zugang zur Bestimmung des Phasenverhaltens bieten molekulardynamische Simulationen. Die freie Energie einer Phase wird hierbei auf numerische Weise bestimmt, indem beispielsweise von einem bekannten Referenzzustand einer Phase entlang eines reversiblen Pfads zum Endzustand aufintegriert wird. Die hierfür benötigten Zwischenzustände werden meistens mithilfe von Monte-Carlo-Simulationen bestimmt. Anwendungen dieser Methode findet man z.B. in [Hit99, Fre84]

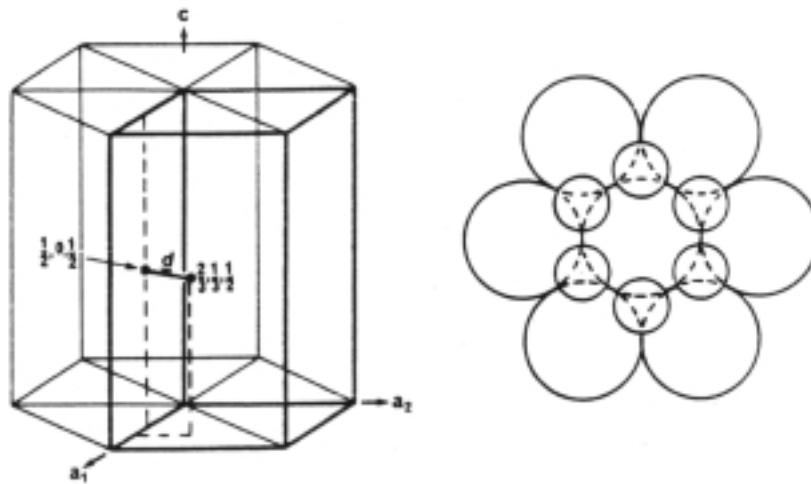
#### 2.2.1 Harte Kugeln

Den einfachsten Zugang zum Verständnis binärer Edelgasmischungen stellt die Untersuchung des Mischungsverhaltens harter Kugeln ohne attraktive Wechselwirkung dar.

Barrat *et al.* wenden die Dichtefunktionaltheorie auf die Koexistenz einer substitutionell ungeordneten Lösung mit der flüssigen Phase an [Bar87]. In Abhängigkeit vom Teilchendurchmesser Verhältnis  $\eta$  – dem einzigen Parameter bei diesen Berechnungen – ergeben sich unterschiedliche Typen von Phasendiagrammen:

- $0,94 < \eta < 1$  : feste Lösung
- $0,92 < \eta < 0,94$  : azeotrop
- $0,85 < \eta < 0,92$  : eutektisch
- $\eta < 0,85$  : Phasentrennung

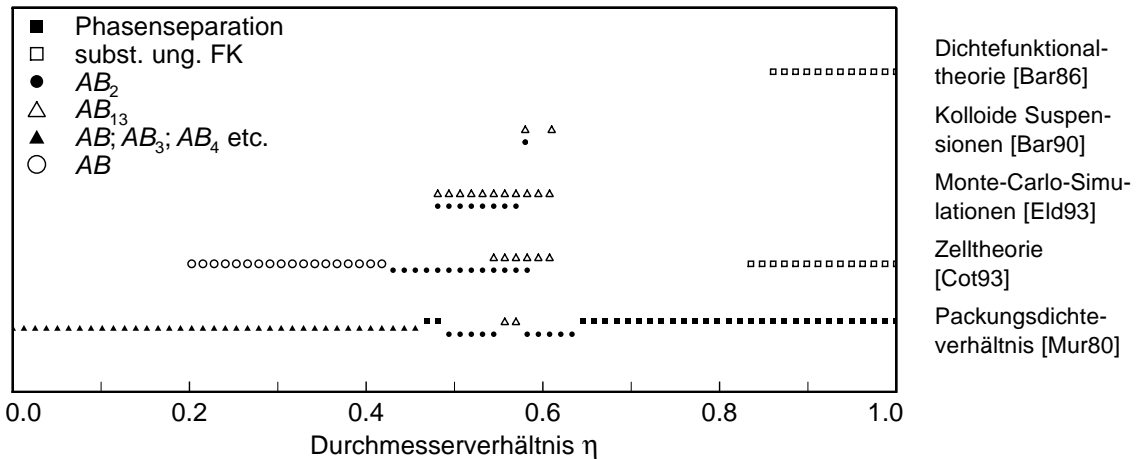
Ein qualitativ ähnliches Bild liefern Untersuchungen mithilfe der Zelltheorie [Cot93, Cot95]. Für  $\eta < 0,62$  wird jedoch die Existenz von Kristallen der Form  $AB$ ,  $AB_2$  und  $AB_{13}$  vorausgesagt. Diese Strukturen ergeben sich für ähnliche Werte von  $\eta$  auch durch einfache Packungsdichteargumente [Mur80]; für  $\eta = 0,225$  bzw.  $0,207$  sind nach diesen Argumenten Kristalle der Form  $AB_3$  bzw.  $AB_4$  sowie mit sinkendem  $\eta$  auch Kristalle mit noch höherem stöchiometrischen B-Anteil möglich.



**Abb. 2.3:** Modell der Einheitszelle der hexagonalen  $AB_2$ -Struktur (links, fett gezeichnet). Es wechseln sich Lagen aus dicht gepackten A-Schichten mit Lagen der kleineren B-Kugeln ab, wobei sich jeweils eine A-Kugel unter und über den Ringen aus je sechs B-Kugeln befindet (rechts). Nach [Mur80].

Die  $AB_2$ -Struktur kommt in der Natur beispielsweise bei kristallinem  $AlB_2$  vor. Die kleineren B-Kugeln bilden Schichten aus planaren hexagonalen Ringen. Diese Ebenen wechseln sich mit Schichten von dicht gepackten A-Kugeln ab, wobei jeweils eine A-Kugel über und unter den Zentren der B-Ringe liegt (siehe Abb. 2.3). Bei der  $AB_{13}$ -Struktur ist das größere Atom von 13 kleineren umgeben, die zusammen einen Ikosaeder bilden. Die komplette Einheitszelle besteht aus acht dieser (unterschiedlich orientierten) Ikosaeder und besteht aus 112 Atomen. In der Natur kommt diese Struktur z.B. bei der metallischen Legierung  $NaZn_{13}$  vor.

Auch Monte-Carlo-Simulationen [Eld93] und Messungen an kolloidalen Suspensionen [Bar90] fügen sich qualitativ gut in dieses Bild und sagen Inseln der Stabilität der  $AB_2$ - und der  $AB_{13}$ -Struktur voraus. Die Ergebnisse der in diesem Abschnitt erwähnten Arbeiten sind in Abb. 2.4 zusammenfassend dargestellt.

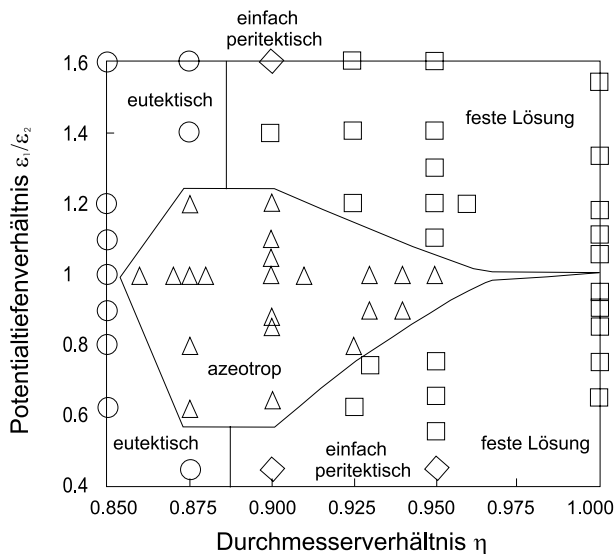


**Abb. 2.4:** Übersicht über die Ergebnisse verschiedener Arbeiten zur Strukturbildung harter Kugeln im Kristallgitter.

### 2.2.2 Lennard-Jones-Teilchen

Der nächste Schritt zum Verständnis des Verhaltens binärer Edelgasmischungen beim Phasenübergang besteht in der Berücksichtigung der van der Waals-Wechselwirkung zwischen den einzelnen Atomen. Im Gegensatz zu den Berechnungen mit harten Kugeln, bei denen lediglich der Entropiebeitrag  $-TS$  zur freien Energie 2.3 berücksichtigt wurde, kommt jetzt auch der Beitrag der inneren Energie  $U$  hinzu. Neben dem Durchmesser-Verhältnis  $\eta$  stellt hier das Verhältnis der Potentialtiefen  $\epsilon_1/\epsilon_2$  einen weiteren wichtigen Parameter dar.

Hitchcock und Hall [Hit99] fanden in molekulardynamischen Simulationen – im Gegensatz zu Berechnungen mithilfe der Zell- und der Dichtefunktionaltheorie – einen Einfluss des Potentialtiefenverhältnisses auf die Natur des fest-flüssig-Phasenübergangs binärer Mischungen. Die Ergebnisse dieser Arbeit sind in Abb. 2.5 zusammengefasst. Dieses Modell



**Abb. 2.5:** Typ des fest-flüssig-Phasenübergangs bei binären Lennard-Jones-Mischungen in Abhängigkeit vom Durchmesser-Verhältnis  $\eta$  und vom Potentialtiefenverhältnis  $\epsilon_1/\epsilon_2$  (nach [Hit99]).

beschreibt insbesondere den am System Ar/Xe beobachteten eutektischen Punkt [Hea60] und das bei Ar/Kr gefundene Phasendiagramm einer festen Lösung [Hea55] richtig.

Kambayashi *et al.* [Kam92] untersuchten den Einfluss des abstoßenden Terms des Lennard-Jones-Potenzials auf die Phasenseparation, die auftritt, wenn sich die Teilchendurchmesser um mehr als 15% unterscheiden (d.h. für  $\eta < 0,85$ , siehe Seite 7). Hierzu wurde im abstoßenden Potenzialterm  $(\sigma/r)^n$  ein sogenannter „Härteparameter“  $n$  eingeführt; große  $n$  beschreiben hierbei eine hohe „Härte“ der Teilchen. Je kleiner  $n$  gewählt wird desto früher – also bereits bei größeren Werten von  $\eta$  – tritt eine Separation in zwei Phasen auf.

### 2.2.3 Zusammenfassendes Bild

Alle in den letzten beiden Abschnitten vorgestellten Arbeiten über Anwendungen von Dichtefunktional- und Zelltheorie sowie von molekulardynamischen Simulationen auf binäre Mischungen von harten Kugeln bzw. Lennard-Jones Teilchen ergeben folgendes Gesamtbild:

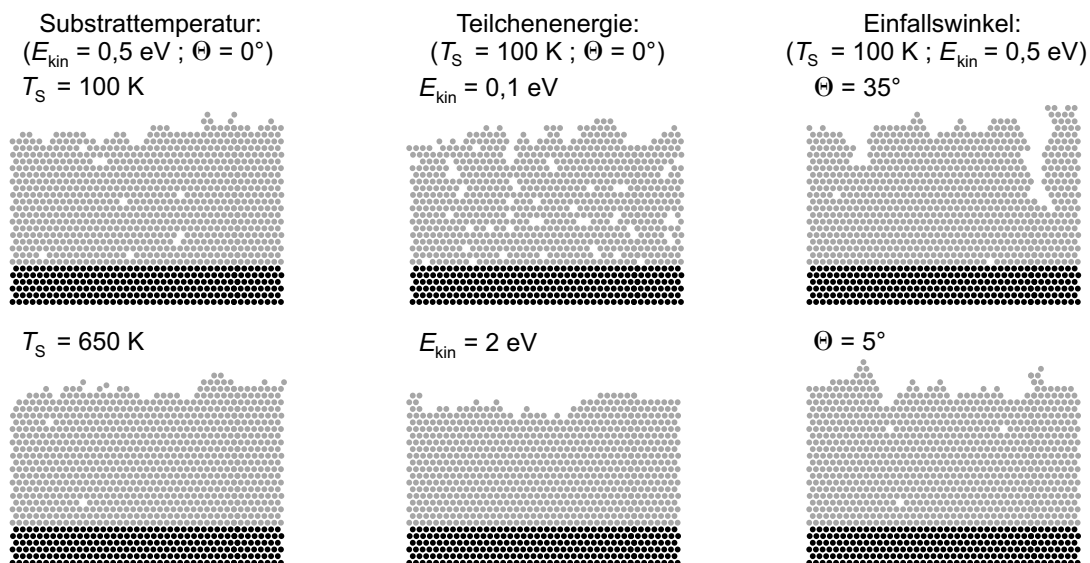
- Für Größenverhältnisse  $0,85 \leq \eta \leq 1$  bildet sich ein substitutionell ungeordneter Festkörper mit ZnS-, NaCl-, CsCl- oder fcc-Struktur.
- Bei kleineren Werten von  $\eta$  findet prinzipiell eine Phasenseparation statt. Für  $0,42 \leq \eta \leq 0,62$  werden Inseln der Stabilität für die Überstrukturen  $AB_2$  und  $AB_{13}$  vorausgesagt.
- Bei noch größeren Unterschieden der Durchmesser sind weitere Strukturen der Form  $AB$ ,  $AB_3$ ,  $AB_4$  etc. möglich.

## 2.3 Abschreckend kondensierte Edelgasfilme

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Edelgasfilme wurden durch abschreckende Kondensation aus der Gasphase auf ein kaltes Substrat präpariert. Infolge der niedrigen Substrattemperatur liegt der Sättigungsdampfdruck  $p_0$  deutlich unterhalb dem Druck  $p$  des im Experimentieravolumen angebotenen Gases. Prinzipiell lassen sich auf diese Weise beliebig dicke Filme herstellen. Aufgrund der geringen Mobilität der adsorbierten Atome wird eine strukturelle Relaxation verhindert, so dass die entstehenden Filme weit entfernt vom thermodynamischen Gleichgewichtszustand sind.

Röntgenstrukturuntersuchungen haben gezeigt, dass abschreckend kondensierte reine Edelgasfilme – also Filme aus jeweils nur einer Gassorte – eine polykristalline Struktur aufweisen [Men91]. Außerdem weisen diese Filme eine sehr hohe Porosität auf, da während des Aufdampfens viele Leerstellen entstehen, die aufgrund der fehlenden Mobilität nicht aufgefüllt werden können. Die Anzahl und Größe dieser Poren hängt entscheidend von den Aufdampfbedingungen ab, wie durch molekulardynamische Simulationen gezeigt werden konnte [Mül87, Zho97]. In Abb. 2.6 sind die Ergebnisse von Simulationen dargestellt, bei

denen die Substrattemperatur  $T_S$  sowie die kinetische Energie  $E_{\text{kin}}$  und der Einfallswinkel  $\Theta$  der auftreffenden Teilchen variiert wurde.



**Abb. 2.6:** Filmstruktur in Abhängigkeit von verschiedenen Aufdampfparametern. Die sechs unteren Atomlagen bilden das Substrat. Nach [Zho97].

Bei hoher kinetischer Energie entstehen Filme mit nur wenigen Fehlstellen. Fallen die Atome jedoch mit niedriger Geschwindigkeit ein, krümmen sich ihre Trajektorien aufgrund der Wechselwirkung mit bereits deponierten Teilchenansammlungen und es bilden sich teilweise säulenartige Strukturen mit großen Zwischenräumen. Die Entstehung dieser Strukturen wird durch Abschattungseffekte noch begünstigt, so dass auch eine Variation des Einfallswinkels einen großen Einfluss auf die Filmstruktur hat. Liegt die Substrattemperatur während des Aufdampfens nur knapp unterhalb der Sublimationstemperatur, so besitzen die adsorbierten Atome eine ausreichende Mobilität, um in den Gleichgewichtszustand zu gelangen, so dass es zu einem epitaktischen Filmwachstum mit einer dichtest gepackten Anordnung kommt [Sch85]. Mit abnehmender Substrattemperatur nimmt die Anzahl und Größe der Poren zu, für  $T_S = 4$  K tragen die Poren in Argonfilmen beispiels-

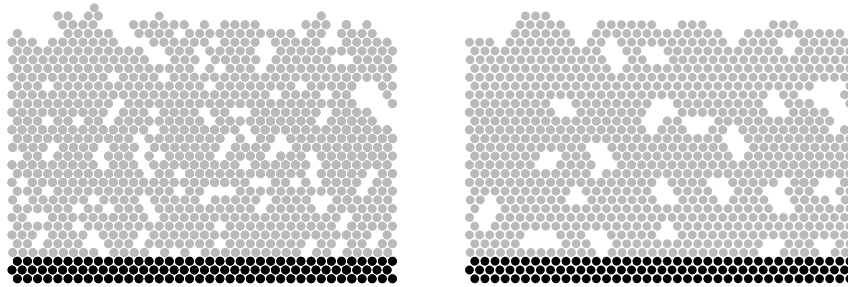
	$\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]	$c_{11}$ [10 <sup>9</sup> N/m <sup>2</sup> ]	$c_{44}$ [10 <sup>9</sup> N/m <sup>2</sup> ]
Ne-Film	1150	1,35	0,65
Ne-Bulk	1500	1,90	0,75
Ar-Film	1200	1,40	0,60
Ar-Bulk	1770	5,00	1,50
Kr-Film	2100	1,55	0,55
Kr-Bulk	3093	6,20	1,90

**Tab. 2.3:** Dichte und elastische Konstanten von abschreckend kondensierten Edelgasfilmen [Mei01]. Zum Vergleich sind auch die entsprechenden Bulk-Werte angegeben [Kor77].

weise zu etwa 25% zum Filmvolumen bei [Sch78].

In Messungen mit akustischen Oberflächenwellen wurde ein Einfluss der Poren auf die elastischen Eigenschaften abschreckend kondensierter Edelgasfilme beobachtet. Durch einen Vergleich der während der Filmpräparation auftretenden Schallgeschwindigkeitsänderungen bei mehreren Messfrequenzen mit numerischen Simulationen konnten die Dichte und die elastischen Konstanten der Filme bestimmt werden [Hei98, Hoh99, Mei01]. Die Dichte dieser Filme ist gegenüber der von Volumenkristallen um etwa 30% reduziert, die elastischen Konstanten teilweise sogar um mehr als 70% (siehe Tab. 2.3).

Durch Energiezufuhr, also durch Tempern der Filme bei Temperaturen zwischen der Aufdampf- und der Desorptionstemperatur, beginnen im Film thermisch aktivierte strukturelle Umlagerungsprozesse – die ursprünglich ungeordnete Struktur wird zunehmend geordneter. Die vielen kleinen Poren schließen sich zu wenigen großen zusammen oder werden durch die Umlagerung der Atome aufgefüllt. Auch diese Effekte wurden durch molekulardynamische Simulationen [Mül85] vorausgesagt (siehe Abb. 2.7).



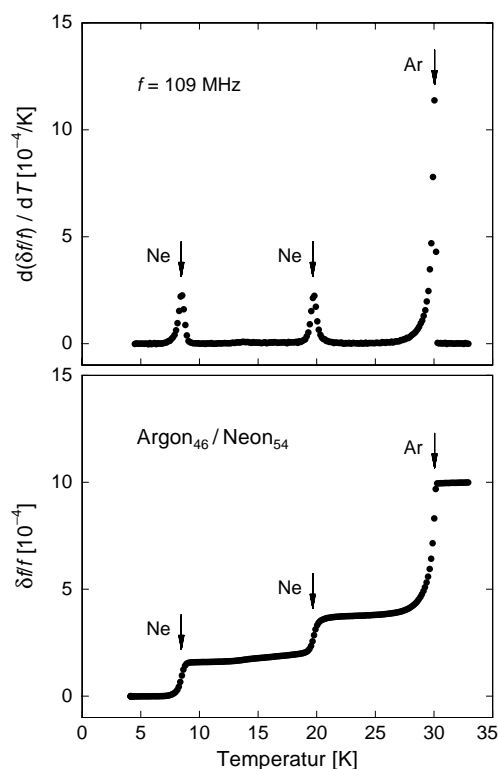
**Abb. 2.7:** Simulation der Filmstruktur eines abschreckend kondensierten Films vor (links) und nach (rechts) dem Tempern. Nach [Mül85].

### Binäre Mischungen

Im Fall der abschreckenden Kondensation einer Mischung aus zwei verschiedenen Edelgasarten spielt deren Größenverhältnis  $\eta$  eine entscheidende Rolle. In molekulardynamischen Studien konnte gezeigt werden, dass für  $\eta > 0,89$  eine polykristalline Struktur entsteht. Unterscheiden sich die Durchmesser der beteiligten Atome jedoch hinreichend ( $\eta < 0,89$ ), so wird eine amorphe Struktur vorausgesagt [Sch85]. Die Bildung einer amorphen Struktur wurde durch Röntgenstrukturuntersuchungen und Elektronenbeugungsexperimente am System Ar/Xe ( $\eta = 0,88$ ) für Xenonkonzentrationen im Bereich  $0,3 \leq x \leq 0,8$  experimentell bestätigt [Men91].

Durch Tempern lässt sich ein Übergang dieser zunächst weit entfernt vom thermodynamischen Gleichgewichtszustand liegenden Filme in gleichgewichtsnähere Zustände erzielen. So wären für die Systeme Ar/Ne und Kr/Ar beispielsweise eine Phasenseparation oder ein Übergang zu einem substitutionell ungeordneten (kristallinen) Festkörper denkbar (siehe Abb. 2.4). Für einen Übergang in die kristalline Struktur wurden jedoch beim Tempern von Kr/Ar-Filmen bis 25 K experimentell keine Hinweise gefunden [Men91].





**Abb. 2.8:** Mit Oberflächenwellen gemessene Frequenzänderung (unten) und deren Ableitung nach der Temperatur (oben) während der Desorption eines Ar/Ne-Films mit etwa gleichen Anteilen beider Komponenten [Mei01].

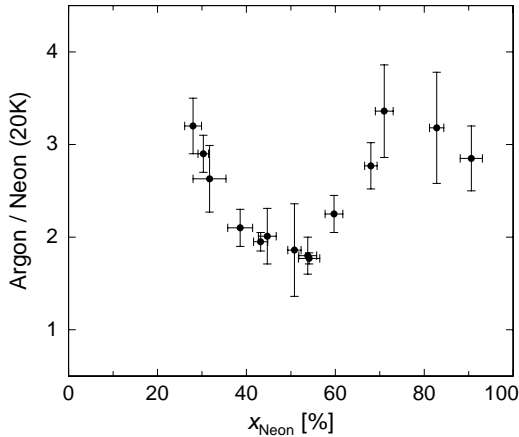
Meier *et al.* untersuchten das Desorptionsverhalten abschreckend kondensierter Ar/Ne-Mischungen ( $\eta = 0,82$ ) mithilfe akustischer Oberflächenwellen [Mei01, Mei02]. Die Oberflächenwellen dienen hierbei als „Mikrowaage“; die während des Aufheizens des kondensierten Films auftretenden Frequenzänderungen sind proportional zur Masse der desorbierenden Atome.

In Abb. 2.8 ist zu erkennen, dass die Desorption in drei wohldefinierten Stufen erfolgt. Aus der Kenntnis der jeweiligen Anteile der Komponenten bei der Filmpräparation lassen sich die Stufen bei etwa 8 und 20 K der Desorption von Neon, die bei ca. 30 K der von Argon zuordnen. Die Stufen bei 8 und 30 K stimmen mit den bekannten Desorptionstemperaturen reiner Neon- bzw. Argonfilme überein. Erstaunlich ist, dass ein Teil des Neons bis zu Temperaturen von etwa 20 K verbleibt.

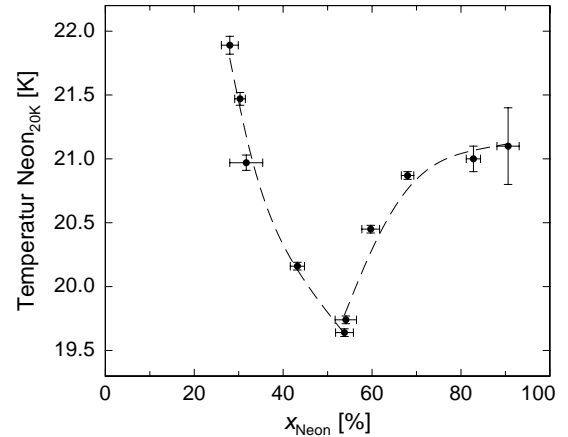
Messungen an Filmen mit unterschiedlicher Anfangs-Neonkonzentration  $x_{\text{Neon}}$  zeigten, dass für große  $x_{\text{Neon}}$  die meisten Neonatome bereits bei 8 K desorbieren, mit sinkendem  $x_{\text{Neon}}$  verbleibt jedoch immer Neon bis 20 K im Film. Außerdem wurde das Verhältnis des Argonanteils zu dem bei 20 K desorbierenden Neon ermittelt (siehe Abb. 2.9); hierbei muss die unterschiedliche Masse von Neon- und Argonatomen berücksichtigt werden (siehe Tab. 2.1). Es zeigt sich, dass je nach Neonkonzentration Verhältnisse im Bereich von 2 : 1 bzw. 3 : 1 auftreten. Dies lässt darauf schließen, dass während des Temporns Strukturen der Zusammensetzung  $\text{Ar}_2\text{Ne}$  bzw.  $\text{Ar}_3\text{Ne}$  entstanden sind <sup>2</sup>.

<sup>2</sup>Wie in Kap. 6.3.3 dargelegt wird, müssen die in den Abbn. 2.9 und 2.10 dargestellten Größen über dem Neonanteil aufgetragen werden, der unmittelbar vor der 20 K-Stufe noch vorhanden ist. Dabei zeigt sich, dass vermutlich nur die  $\text{Ar}_2\text{Ne}$ -Struktur in Koexistenz mit einem Argon-Überschuss existiert, der höhere Verhältnisse als 2 : 1 „vortäuscht“.





**Abb. 2.9:** Verhältnis zwischen dem Argonanteil und dem Neonanteil, der bei  $T \approx 20$  K desorbiert, in Abhängigkeit von der Gesamtkonzentration des Films der Zusammensetzung  $\text{Ar}_{1-x}\text{Ne}_x$  [Mei01].



**Abb. 2.10:** Temperatur der zweiten Neondesorptionsstufe in Abhängigkeit von der Neonkonzentration [Mei01]. Die eingezeichnete Kurve dient lediglich der optischen Führung.

Weiterhin wurde beobachtet, dass die Temperatur der zweiten Neondesorptionsstufe ebenfalls von  $x_{\text{Neon}}$  abhängt (siehe Abb. 2.10). Im Bereich niedriger und hoher Konzentrationen sind die im Film verbleibenden Neonatome also offensichtlich fester gebunden als im Bereich mittlerer Konzentrationen. Dies weist darauf hin, dass in den äußeren Konzentrationsbereichen die einzelnen Neonatome mehr Argonatome in ihrer unmittelbaren Nachbarschaft haben als im mittleren Konzentrationsbereich, was mit der Beobachtung der Verhältnisse von 2 : 1 bzw. 3 : 1 in den jeweiligen Bereichen übereinstimmt.

In den Konzentrationsbereichen  $x_{\text{Neon}} < 25\%$  und  $x_{\text{Neon}} > 92\%$  wurde ein anderes Desorptionsverhalten gefunden, das auf die Existenz eines substitutionell ungeordneten Festkörpers schließen lässt.

Diese Messungen liefern Hinweise darauf, dass in binären Edelgasmischungen Strukturen mit festem stöchiometrischen Verhältnis existieren können. Nach dem vorher Gesagten sollten diese Strukturen allerdings erst bei größeren Unterschieden der Teilchendurchmesser auftreten (siehe Abb. 2.4). Außerdem bezeichnet das „B“ in den vorgestellten Modellen immer das kleinere Atom, so dass eher Strukturen der Form  $\text{Ne}_2\text{Ar}$  erwartet würden. Offensichtlich spielt hier die Präparation der Filme in einen extremen Nichtgleichgewichtszustand eine wichtige Rolle. Weiterhin ist zu berücksichtigen, dass auch die Desorption der Filme kein Gleichgewichtsprozess ist, da die freiwerdenden Atome keine flüssige oder gasförmige Phase ausbilden können, sondern sofort an kalten Stellen des Kryostaten wieder kondensieren.

Das Nichtgleichgewicht und die hohe Unordnung abschreckend kondensierter Edelgasfilme geben aber auch Anlass zu interessanten Effekten auf atomarer Ebene. Einzelne Atome oder Atomgruppen können verschiedene benachbarte Gleichgewichtslagen besitzen, zwischen denen bei tiefen Temperaturen immer noch ein Übergang durch quantenmechani-

sches Tunneln möglich ist. Auf diese so genannten Tunnelsysteme soll im nächsten Kapitel ausführlicher eingegangen werden.

### 3. Tunnelsysteme in amorphen Festkörpern

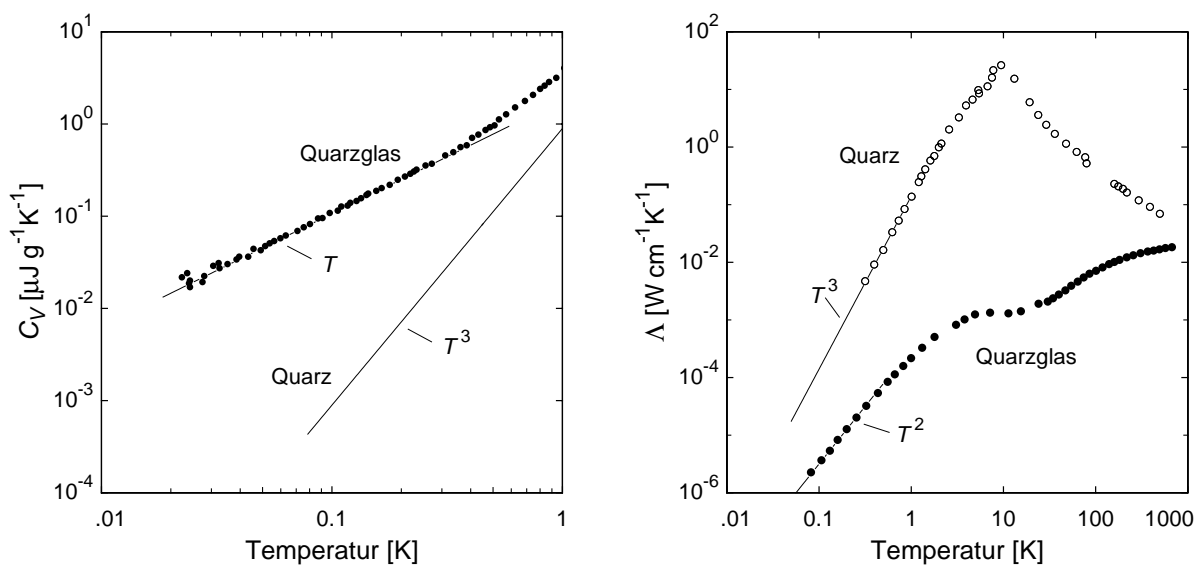
#### 3.1 Thermische und akustische Eigenschaften bei tiefen Temperaturen

Die thermischen Eigenschaften kristalliner Festkörper sind bereits seit Beginn des letzten Jahrhunderts gut verstanden. Im Rahmen des Debye-Modells [Deb12] kann die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme  $C_V$  mit nur einem materialabhängigen Parameter, der Debye-Temperatur  $\Theta$ , über einen weiten Temperaturbereich sehr gut beschrieben werden. Insbesondere die  $T^3$ -Abhängigkeit bei tiefen Temperaturen wird korrekt wiedergegeben. Unter der vereinfachenden Annahme, die wärmetransportierenden Phononen verhielten sich wie diffundierende Gasmoleküle, folgert man aus der kinetischen Gastheorie

$$\Lambda = \frac{1}{3} v l \rho C_V , \quad (3.1)$$

wobei  $C_V$  hierbei die spezifische Wärme pro Masseneinheit bezeichnet ( $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$ ). Somit ergibt sich auch eine kubische Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit  $\Lambda$ , da bei tiefen Temperaturen die Dichte  $\rho$ , die Schallgeschwindigkeit  $v$  und die mittlere freie Weglänge  $l$ , die im so genannten *Casimirbereich* durch die Probendimension bestimmt ist, als konstant angenommen werden können.

Zeller und Pohl konnten 1971 zeigen, dass sich das Tieftemperaturverhalten von Gläsern sowohl quantitativ als auch qualitativ beträchtlich von dem der entsprechenden Kristalle unterscheidet [Zel71], siehe Abb. 3.1. Die spezifische Wärme amorpher Festkörper weist bei

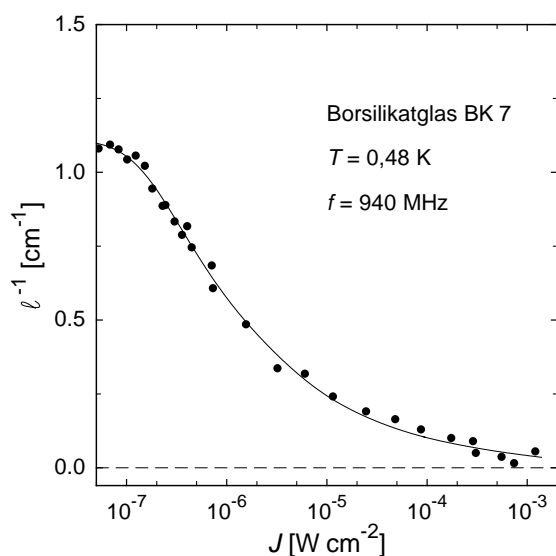


**Abb. 3.1:** Vergleich der spezifischen Wärme (linkes Teilbild, nach [Hun77]) bzw. der Wärmeleitfähigkeit (rechtes Teilbild, nach [Zel71]) von kristallinem und amorphem  $\text{SiO}_2$ .

tiefen Temperaturen einen nahezu linearen Temperaturverlauf auf und übertrifft zudem die von Kristallen um mehrere Größenordnungen. Die Wärmeleitfähigkeit von Gläsern zeigt im Tieftemperaturbereich eine  $T^2$ -Abhängigkeit und ist gegenüber der entsprechender Kristalle deutlich reduziert. Dies zeigt, dass in amorphen Festkörpern zusätzliche niederenergetische Anregungszustände vorkommen, die Energie aufnehmen können und Streuzentren für Phononen darstellen.

Diese Ergebnisse sind typisch für die meisten Gläser. Der Tieftemperaturverlauf von  $C_V$  und  $\Lambda$  stimmt bei sehr vielen unterschiedlichen amorphen Festkörpern nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ innerhalb einer Größenordnung überein. Man spricht in diesem Zusammenhang auch von der *Universalität* der Gläser.

In Messungen der Ultraschallabsorption konnte gezeigt werden, dass diese Anregungszustände Zwei-Niveau-Charakter besitzen [Hun74]. In Abb. 3.2 ist zu erkennen, dass mit steigender Intensität der eingestrahlten Welle die Ultraschalldämpfung sättigt. Entscheidend ist hier die resonante Wechselwirkung zwischen Phononen und den Zwei-Niveau-Systemen. Mit wachsender Intensität gelangen durch resonante Absorption immer mehr Zwei-Niveau-Systeme in den angeregten Zustand, so dass schließlich eine Gleichbesetzung von Grund- und angeregtem Zustand eintritt und gleichermaßen Emission und Absorption von Phononen stattfindet.

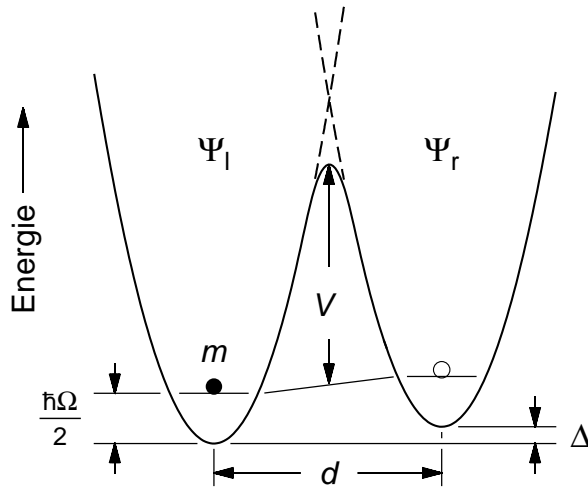


**Abb. 3.2:** Ultraschalldämpfung  $\ell^{-1}$  in BK7 in Abhängigkeit von der eingestrahlten Intensität  $J$  (nach [Hun74]).

## 3.2 Tunnelmodell

### 3.2.1 Doppelmuldenpotenziale

Ein Jahr nach der Beobachtung der besonderen Tieftemperatureigenschaften von Gläsern wurde von Anderson *et al.* [And72] und Phillips [Phi72] unabhängig voneinander das Tunnelmodell vorgestellt. Ausgangspunkt dieses Modells ist die Vorstellung, dass einzelne Atome – oder auch ganze Gruppen von Atomen – innerhalb der ungeordneten Struktur eines



**Abb. 3.3:** Schematische Darstellung eines Doppelmuldenpotenzials.

amorphen Festkörpers mehrere nahezu gleichwertige Gleichgewichtslagen besitzen können. Dies lässt sich vereinfachend durch ein Teilchen der Masse  $m$  in einem so genannten Doppelmuldenpotenzial beschreiben (Abb. 3.3), das sich aus zwei harmonischen Potenzialen zusammensetzt. Die Minima unterscheiden sich energetisch um die Asymmetrie  $\Delta$ , ihr Abstand im Konfigurationsraum (dies kann ein Winkel oder eine Länge sein) beträgt  $d$ . Die Wellenfunktion des Teilchens in den zunächst unabhängig voneinander betrachteten Potenzialtöpfen wird durch  $\Psi_l$  bzw.  $\Psi_r$  beschrieben, die Grundzustandsenergie beträgt jeweils  $\frac{1}{2}\hbar\Omega$ . Die beiden Gleichgewichtslagen sind durch die Energiebarriere  $V$  voneinander getrennt.

Bei tiefen Temperaturen sind die Besetzungswahrscheinlichkeiten der angeregten Zustände in den isolierten harmonischen Potenzialen verschwindend klein, so dass im Folgenden nur noch die Grundzustände betrachtet werden müssen. Überlappen sich nun die Wellenfunktionen  $\Psi_l$  und  $\Psi_r$  des lokalisierten Teilchens, so kann ein Übergang zwischen den beiden Grundzuständen durch quantenmechanisches Tunneln erfolgen. Die Energieeigenfunktionen  $\Psi_{\pm}$  lassen sich als eine Linearkombination von  $\Psi_l$  und  $\Psi_r$  darstellen.

In der Basis  $(\Psi_l, \Psi_r)$  lässt sich der Tunnelprozess durch den Hamiltonoperator

$$H_0 = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \Delta & -\Delta_0 \\ -\Delta_0 & -\Delta \end{pmatrix} \quad (3.2)$$

beschreiben, wobei die Tunnelaufspaltung  $\Delta_0$  ein Maß für die Tunnelwahrscheinlichkeit ist. Durch Diagonalisierung

$$H'_0 = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} E & 0 \\ 0 & E \end{pmatrix} \quad (3.3)$$

erhält man die Energieaufspaltung

$$E = \sqrt{\Delta^2 + \Delta_0^2} \quad (3.4)$$

zwischen den beiden Zuständen  $\Psi_+$  und  $\Psi_-$ . Für die Tunnelaufspaltung ergibt sich mithilfe der Störungstheorie 1. Ordnung

$$\Delta_0 \approx \hbar\Omega e^{-\lambda} \quad (3.5)$$

mit dem Tunnelparameter  $\lambda$ , der sich nach der WKB-Methode näherungsweise berechnen lässt:

$$\lambda \approx \frac{d}{2\hbar} \sqrt{2mV} . \quad (3.6)$$

Im so genannten Standardtunnelmodell für Gläser werden nun zwei zentrale Annahmen gemacht:

Erstens werden die Tunnelsysteme als unabhängig betrachtet, mögliche Wechselwirkungseffekte zwischen den Tunnelsystemen, wie man sie beispielsweise bei geladenen Teilchen aufgrund der Coulomb-Wechselwirkung erwarten würde, werden also vernachlässigt.

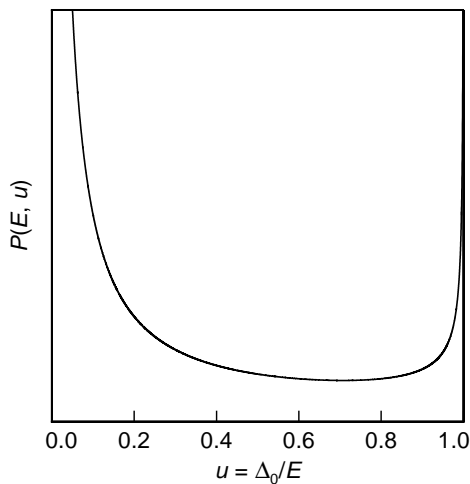
Zweitens wird von einer Gleichverteilung der beiden unabhängigen Parameter  $\Delta$  und  $\lambda$  ausgegangen:

$$P(\Delta, \lambda) d\Delta d\lambda = \bar{P} d\Delta d\lambda , \quad (3.7)$$

wobei  $\bar{P}$  eine Konstante ist. Durch Umstellung mittels Gl. 3.4 und Gl. 3.5 lässt sich diese Verteilung auch durch  $E$  und  $\Delta_0$  ausdrücken, wobei statt  $\Delta_0$  i.Allg. die dimensionslose Größe  $u = \Delta_0/E$  verwendet wird:

$$P(E, u) dE du = \frac{\bar{P}}{u\sqrt{1-u^2}} dE du . \quad (3.8)$$

Die Funktion  $P(E, u)$  weist zwei Singularitäten auf, nämlich bei  $u = 1$  – das entspricht den so genannten *symmetrischen* Tunnelsystemen mit  $\Delta = 0$  – und bei  $u = 0$ . Da letztere Singularität nichtintegabel ist, führt man eine minimale Tunnelaufspaltung  $\Delta_{0,\min}$  ein. Nach Gl. 3.5 und Gl. 3.6 entspricht dies einem maximalen Tunnelparameter  $\lambda_{\max}$  bzw. einer maximalen Potenzialbarriere  $V_{\max}$ . Damit erhält man eine nur schwach in  $E$  variierende



**Abb. 3.4:** Im Tunnelmodell angenommene Verteilungsfunktion  $P(E, u)$  der charakteristischen Parameter  $E$  und  $u = \Delta_0/E$  für  $E = \text{const.}$

Zustandsdichte

$$D(E) = \int_{\Delta_{0,\min}}^{\infty} P(E, \Delta_0) d\Delta_0 = \bar{P} \ln \left( \frac{2E}{\Delta_{0,\min}} \right), \quad (3.9)$$

mit der sich beispielsweise die lineare Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme erklären lässt.

### 3.2.2 Wechselwirkung von Tunnelsystemen mit Phononen

Phononen verursachen im Festkörper ein elastisches Verzerrungsfeld  $e$ , das eine zeitliche Variation  $\delta\Delta$  und  $\delta\Delta_0$  von Asymmetrie und Tunnelaufspaltung bewirkt. Im Folgenden wird die Annahme  $\delta\Delta \gg \delta\Delta_0$  gemacht, Änderungen von  $d$  und  $V$  werden also vernachlässigt. Für kleine Störungen lässt sich die Modulation der Asymmetrieenergie in linearer Näherung beschreiben, wobei der tensorielle Charakter der Größen hier nicht berücksichtigt wird:

$$\delta\Delta = 2\gamma e. \quad (3.10)$$

Das Deformationspotenzial  $\gamma = \frac{1}{2} \frac{\partial\Delta}{\partial e}$  beschreibt hierbei die Stärke der Kopplung zwischen Tunnelsystemen und Phononen. Zum Hamiltonoperator  $H_0$  tritt also noch der Störhamiltonian  $H_1$ , der in der Basis  $(\Psi_1, \Psi_r)$  die Form

$$H_1 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \gamma e \quad (3.11)$$

annimmt, bzw. in der Energiedarstellung  $(\Psi_+, \Psi_-)$

$$H'_1 = \frac{1}{E} \begin{pmatrix} \Delta & \Delta_0 \\ \Delta_0 & -\Delta \end{pmatrix} \gamma e. \quad (3.12)$$

Die Diagonalelemente sind ein Maß für die Änderung der Energieaufspaltung  $E$ , die Nichtdiagonalelemente beschreiben resonante Übergänge zwischen den beiden Niveaus.

Der Hamiltonoperator  $H'_{\text{ges}} = H'_0 + H'_1$  weist eine formale Äquivalenz zu dem eines Spin-1/2-Systems in einem statischen Magnetfeld mit senkrecht dazu eingestrahltm magnetischen Wechselfeld auf. Die Dynamik der Tunnelsysteme kann also genau wie die der Spin-1/2-Teilchen durch die Blochgleichungen beschrieben werden [Hun76]. Die Lösung führt auf eine komplexe elastische Suszeptibilität  $S$ , die typische Resonanz- und Relaxationsterme enthält. Der Realteil  $S'$  ist mit der relativen Schallgeschwindigkeitsänderung

$$\frac{\delta v}{v} = -\frac{\rho v^2}{2} S' \quad (3.13)$$

verknüpft, der Imaginärteil  $S''$  mit der Dämpfung  $\alpha \equiv \ell^{-1}$  bzw. der inneren Reibung

$$Q^{-1} = \alpha \frac{v}{\omega} = \rho v^2 S'' . \quad (3.14)$$

Schließlich muss noch die Verteilung der Parameter  $\Delta$  und  $\lambda$  berücksichtigt werden, indem über die Verteilungsfunktion  $P(\Delta, \lambda)$  integriert wird. Im Folgenden soll jedoch statt dieses formalen Wegs ein anschaulicherer dargestellt werden, indem getrennt auf Relaxations- und resonante Prozesse eingegangen wird.

## Relaxationsprozesse

Nach Gleichung 3.12 bewirkt eine Schallwelle eine Modulation

$$\delta E = 2\gamma e \frac{\Delta}{E} \quad (3.15)$$

der Energieaufspaltung eines Ensembles von Zwei-Niveau-Systemen. Hierdurch wird dessen Besetzungszahldifferenz, die im Gleichgewicht durch

$$\Delta N = N \tanh \frac{E}{2k_B T} \quad (3.16)$$

gegeben ist, gestört, so dass die Tunnelsysteme versuchen, durch Emission und Absorption thermischer Phononen in den jeweiligen Gleichgewichtszustand zu gelangen. Da dies jedoch nicht instantan erfolgen kann, sondern nur mit einer endlichen Relaxationszeit  $\tau$ , kommt es zu einer Phasenverschiebung zwischen wirkender Kraft und Auslenkung. Man führt daher die komplexe elastische Suszeptibilität  $S = S' + iS''$  ein, für die sich die typische Form eines Debyeschen Relaxators ergibt (siehe z.B. [Ens00]):

$$S = \frac{-4\bar{P}}{\rho^2 v^4} \left( \gamma \frac{\Delta}{E} \right)^2 \frac{\partial f}{\partial E} \frac{1}{1 - i\omega\tau}, \quad (3.17)$$

wobei  $f = (e^{E/k_B T} + 1)^{-1}$  für die Fermi-Dirac-Verteilung steht. Nach der Trennung in Realteil ( $S' \propto 1/[1 + (\omega\tau)^2]$ ) und Imaginärteil ( $S'' \propto \omega\tau/[1 + (\omega\tau)^2]$ ) erkennt man, dass die Dämpfung für  $\omega\tau = 1$  maximal wird. Systeme mit  $\omega\tau \ll 1$  sind so schnell, dass sie ständig in Phase mit der anregenden Kraft bleiben, solche mit  $\omega\tau \gg 1$  sind hingegen zu träge, um der Störung folgen zu können.

Bei tiefen Temperaturen ( $T < 1$  K) wird die Annahme gemacht, dass die Relaxation ins Gleichgewicht über Emission bzw. Absorption jeweils eines thermischen Phonons dominiert. Für die Relaxationsrate dieses *direkten* oder *Ein-Phonon*-Prozesses findet man unter Berücksichtigung von longitudinalen (Index  $\ell$ ) und transversalen (Index  $t$ ) Phononen [Jäc72]

$$\tau_d^{-1} = \frac{1}{2\pi\rho\hbar^4} \left( \frac{\gamma_\ell^2}{v_\ell^5} + 2\frac{\gamma_t^2}{v_t^5} \right) E^3 \left( \frac{\Delta_0}{E} \right)^2 \coth \left( \frac{E}{2k_B T} \right). \quad (3.18)$$

Diese Rate wird maximal für symmetrische Tunnelsysteme ( $\Delta_0 = E$  bzw.  $\Delta = 0$ ), deren Relaxationszeit mit  $\tau_{\min}$  bezeichnet wird.

Zur Berechnung von  $\delta v/v$  und  $Q^{-1}$  muss schließlich noch ein Zweifach-Integral über die Verteilungsfunktion 3.7 gelöst werden. Diese Integration kann in zwei Grenzfällen analytisch durchgeführt werden:

- $T < T(\omega\tau_{\min} = 1)$

In diesem Bereich sind nur die symmetrischen Systeme schnell genug, um zur Absorption beitragen zu können, so dass die Dämpfung wegen  $\omega\tau \gg 1$  proportional zu  $\tau_{\min}^{-1}$  ist. In der dominanten Phononennäherung ( $E = k_B T$ ) erhält man mit  $\Delta_0 = E$  aus Gl. 3.18

$$Q^{-1} \propto C \frac{T^3}{\omega} \quad (3.19)$$



mit der *makroskopischen Kopplungskonstanten*

$$C = \frac{\overline{P}\gamma^2}{\rho v^2}, \quad (3.20)$$

für die man für die meisten Gläser Werte im Bereich von einigen  $10^{-4}$  findet (*Universalität der Gläser*). Die Schallgeschwindigkeit wird in diesem Bereich durch Relaxationsprozesse nicht beeinflusst, da die Systeme zu träge sind, um der Störung folgen zu können.

- $T > T(\omega\tau_{\min} = 1)$

Hier finden sich immer Systeme mit  $\omega\tau = 1$ , die voll zur Dämpfung beitragen können. Man erhält eine temperaturunabhängige innere Reibung

$$Q^{-1} = \frac{\pi}{2}C \quad (3.21)$$

und eine logarithmische Temperaturabhängigkeit der Schallgeschwindigkeit

$$\left. \frac{\delta v}{v} \right|_{\text{rel}} = -\frac{3}{2}C \ln\left(\frac{T}{T'}\right), \quad (3.22)$$

wobei  $T'$  eine beliebige Referenztemperatur ist.

Bei höheren Temperaturen gewinnen aufgrund der wachsenden Zahl thermischer Phononen andere – im Standardtunnelmodell jedoch nicht berücksichtigte – Relaxationsprozesse an Bedeutung, deren Raten sich unter der Annahme unabhängiger Prozesse zu einer Gesamtrelaxationsrate addieren: Zunächst setzt der Zwei-Phononen- oder Ramanprozess ein, bei dem der Übergang von einem zum anderen Niveau über einen reellen oder virtuellen Zwischenzustand mit der Rate  $\tau_r^{-1} \propto T^7$  erfolgt. Eine weitere Temperaturerhöhung bewirkt, dass Drei- und Mehr-Phononen-Prozesse immer wahrscheinlicher werden. Schließlich kann die Energiebarriere thermisch aktiviert überwunden werden, die Relaxationsrate ist hierbei durch das Arrhenius-Gesetz gegeben:

$$\tau_{\text{th}}^{-1} \propto E_0 \exp\left(-\frac{V}{k_{\text{B}}T}\right). \quad (3.23)$$

### Resonante Prozesse

Wenn die Energie  $\hbar\omega$  der eingestrahnten Phononen mit der Energieaufspaltung  $E$  übereinstimmt, kann induzierte Absorption und Emission stattfinden. Damit die Absorption überwiegt, muss die Besetzungszahldifferenz 3.16 signifikant von Null verschieden sein, also die Bedingung  $E > k_{\text{B}}T$  erfüllt sein. Beide Bedingungen zusammen,  $\hbar\omega > k_{\text{B}}T$ , sind bei den im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Frequenzen  $f < 20$  kHz erst im  $\mu\text{K}$ -Bereich zu erfüllen, so dass die resonante Absorption als Beitrag zur inneren Reibung hier vernachlässigt werden kann.

Da  $Q^{-1}$  und  $\delta v/v$  über die Kramers-Kronig-Relationen miteinander verknüpft sind (siehe z.B. [Ens00]), hängt die rel. Schallgeschwindigkeitsänderung aufgrund resonanter

Prozesse bei *einer* Frequenz von der Dämpfung bei *allen* Frequenzen ab, so dass auch Tunnelsysteme mit  $E \gg \hbar\omega$  beitragen. Nach Integration über  $P(\Delta, \lambda)$  findet man

$$\left. \frac{\delta v}{v} \right|_{\text{res}} = C \ln \left( \frac{T}{T'} \right) . \quad (3.24)$$

### Vorhersagen des Tunnelmodells

Fasst man die Beiträge der Relaxations- und resonanten Prozesse zusammen, kommt man zu folgenden Vorhersagen des Standardtunnelmodells über den Temperaturverlauf von  $Q^{-1}$  und  $\delta v/v$ :

Von tiefen Temperaturen kommend steigt die Schallgeschwindigkeit aufgrund resonanter Prozesse zunächst logarithmisch in der Temperatur an:

$$\frac{\delta v}{v} = C \ln \left( \frac{T}{T'} \right) \quad \text{für } T < T^* . \quad (3.25)$$

Bedingt durch das Einsetzen von Relaxationsprozessen wird ein Maximum bei einer Temperatur  $T^*$  erreicht, die sich mit der Bedingung  $\omega\tau_{\min} = 1$  nach Gl. 3.18 zu

$$T^* = \sqrt[3]{\frac{\pi\omega\rho\hbar^4}{k_{\text{B}}^3} \left( \frac{\gamma_{\ell}^2}{v_{\ell}^5} + 2\frac{\gamma_{\text{t}}^2}{v_{\text{t}}^5} \right)^{-1}} \quad (3.26)$$

ergibt. Bei höheren Temperaturen nimmt  $\delta v/v$  logarithmisch ab:

$$\frac{\delta v}{v} = -\frac{1}{2} C \ln \left( \frac{T}{T'} \right) \quad \text{für } T > T^* . \quad (3.27)$$

Trägt man  $\delta v/v$  über einer logarithmischen Temperaturskala auf, bilden die Steigungen links und rechts des Maximums also ein (frequenzunabhängiges) Verhältnis von  $2 : -1$ .

Die innere Reibung steigt bei tiefen Temperaturen proportional zu  $T^3$  an und mündet dann in ein temperatur- und frequenzunabhängiges Plateau.

### 3.3 Vergleich der Vorhersagen mit experimentellen Daten

In Abb. 3.5 ist exemplarisch die Temperaturabhängigkeit von  $\delta v/v$  und  $Q^{-1}$  von Quarzglas bei verschiedenen Frequenzen dargestellt. Die Messungen wurden mit zwei unterschiedlich großen Double-Paddles (siehe Kap. 4.2.2) an Proben der Quarzglassorte Suprasil 300 durchgeführt [Cla00a]. Qualitativ stimmen die Ergebnisse mit den Voraussagen des Tunnelmodells überein: Die Schallgeschwindigkeit steigt zunächst logarithmisch an, durchläuft ein Maximum und fällt dann logarithmisch ab. Die innere Reibung steigt mit wachsender Temperatur an und erreicht oberhalb von etwa 200 mK ein nahezu temperatur- und frequenzunabhängiges Plateau. Quantitativ ergeben sich allerdings deutliche Abweichungen: Das Verhältnis der Steigungen von Schallgeschwindigkeitsanstieg und -abfall beträgt nicht  $2 : -1$  wie nach Gleichung 3.25 und 3.27 gefordert, sondern ungefähr  $1 : -1$ . Außerdem

weisen die Steigungen des Anstiegs eine leichte Frequenzabhängigkeit auf. Weiterhin findet man für die innere Reibung unterhalb des Plateaus keine kubische Temperaturabhängigkeit, sondern ein Potenzgesetz  $Q^{-1} \propto T^\eta$ , wobei der Exponent  $\eta$  mit zunehmender Messfrequenz Werte von etwa 0,8 bis 2,3 durchläuft. Ein ähnliches Verhalten wurde auch in den Multikomponentengläsern BK7 und Fs21 beobachtet [Lay00].

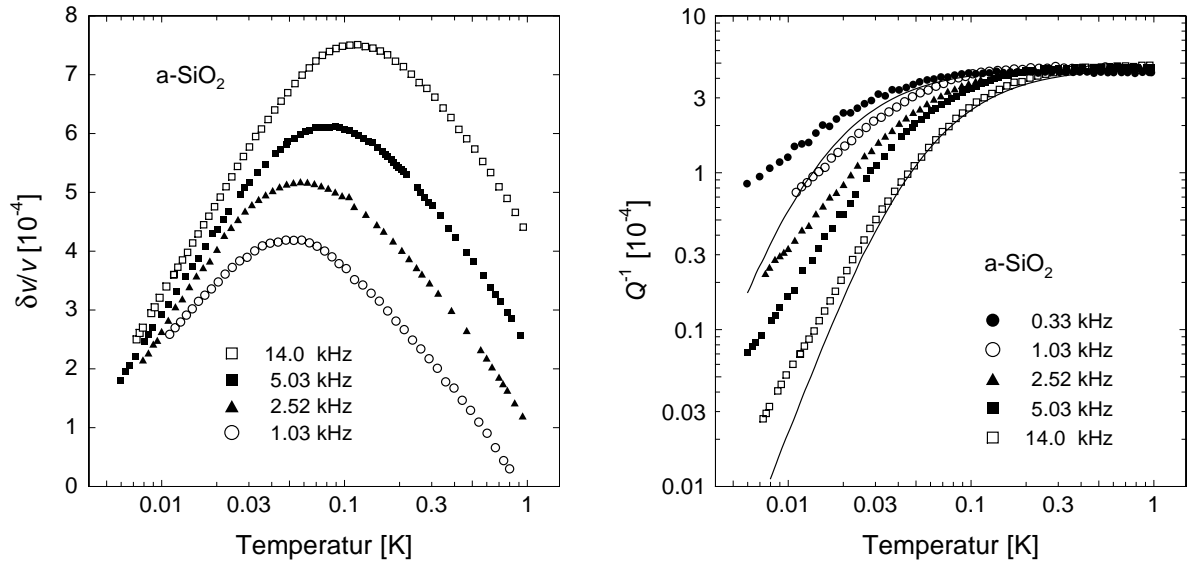
Verantwortlich für diese Abweichungen sind vermutlich Wechselwirkungseffekte zwischen den Tunnelsystemen, die im Standardtunnelmodell nicht berücksichtigt werden.

Ein Ansatz, der von Burin und Kagan vorgeschlagen wurde [Bur94, Bur95], berücksichtigt eine durch virtuelle akustische Phononen vermittelte Wechselwirkung zwischen Tunnelsystemen, die zur Ausbildung von Paar-Anregungen führt. Die Wechselwirkung zwischen Paaren mit ähnlicher Tunnelaufspaltung ermöglicht nun einen zusätzlichen Relaxationskanal mit der Rate

$$\tau_p^{-1} \approx \frac{10k_B C^3}{\hbar} \left( \frac{\Delta_0}{E} \right)^2 T, \quad (3.28)$$

der bei sehr tiefen Temperaturen zu einer linearen Temperaturabhängigkeit der inneren Reibung führen sollte. Numerische Berechnungen haben jedoch gezeigt, dass der Einfluss von  $\tau_p$  im interessierenden Temperaturbereich vernachlässigbar klein ist. Prinzipiell lassen sich die oben dargestellten Daten allerdings recht gut durch einen zusätzlichen Relaxationsbeitrag der Form  $\tau^{-1} \propto (\Delta_0/E)^2 T$  beschreiben, der nötige Vorfaktor, der allerdings nicht weiter begründbar ist, übertrifft den aus Gl. 3.28 allerdings um vier Größenordnungen.

Ein anderer Vorschlag beruht auf einer Theorie von Würger [Wür94, Wür95, Wür97] über die Dynamik substitutioneller Defekte in Alkalihalogenidkristallen. Nach diesem Modell führt die Kopplung der Defekte untereinander zu einer Unterdrückung von kohärenten



**Abb. 3.5:** Temperaturabhängigkeit von relativer Schallgeschwindigkeitsänderung und innerer Reibung von amorphem SiO<sub>2</sub> bei verschiedenen Frequenzen. Die durchgezogenen Linien zeigen Fits nach dem Standardtunnelmodell für 0,33 und 14,0 kHz (nach [Cla00a]).

Tunnelprozessen zugunsten einer Zunahme von inkohärenten Prozessen, wodurch der resonante Beitrag zur elastischen Suszeptibilität vermindert wird. Weiterhin ermöglicht die Kopplung der Defekte Relaxationsprozesse mit der Rate

$$\tau_i^{-1} \propto \mu^4 T . \quad (3.29)$$

Das Verhältnis  $\mu = \bar{J}/\Delta_0$  der mittleren Wechselwirkungsenergie der Tunnelsysteme  $\bar{J}$  und der Tunnelaufspaltung  $\Delta_0$  ist hierbei der zentrale Parameter dieses Modells. Von Enss und Hunklinger wurde vorgeschlagen, dieses Modell auf Gläser zu übertragen [Ens97], wobei hier die breite Verteilung von  $\Delta_0$  berücksichtigt werden muss. Auch wenn hierzu noch keine vollständig ausgearbeitete Theorie existiert, kann mit diesem Ansatz die schwächere Temperaturabhängigkeit von  $Q^{-1}$  und von  $\delta v/v$  auf der Tieftemperaturseite prinzipiell verstanden werden.

Diese Ergebnisse zeigen, dass die Wechselwirkung zwischen Tunnelsystemen ein unverzichtbarer Bestandteil künftiger Theorien sein muss. Außerdem ist es notwendig, Messungen bis zu möglichst tiefen Temperaturen durchzuführen, damit diese Wechselwirkungseffekte möglichst deutlich zutage treten.

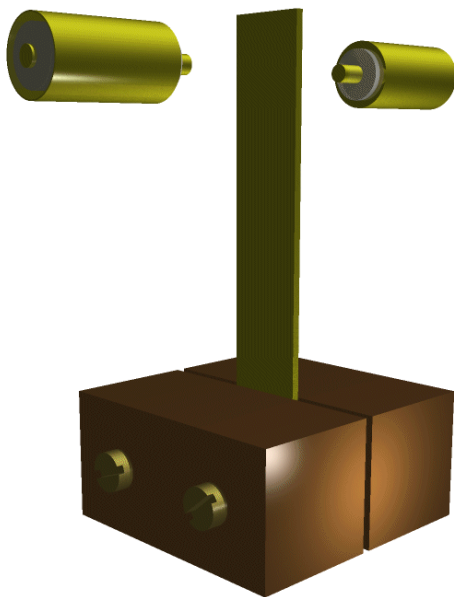
Das Tunnelmodell bietet eine rein phänomenologische Beschreibung des Tieftemperaturverhaltens ungeordneter Festkörper, ein mikroskopisches Bild existiert jedoch nicht. So ist z.B. bis heute ungeklärt, welches „Teilchen“ für den Tunnelprozess verantwortlich ist. Auch die Ursache für die Universalität der Gläser ist nicht bekannt. Um diese Fragestellungen beantworten zu können, bietet es sich an, Experimente an einem möglichst einfachen Modellsystem durchzuführen. Eine Möglichkeit stellen abschreckend kondensierte Edelgasfilme dar, die einen hohen Grad an Unordnung besitzen und deren Tieftemperatureigenschaften durch Tunnelsysteme dominiert werden, wie beispielsweise durch Messungen der spezifischen Wärme und Ultraschallmessungen gezeigt werden konnte [Men91, Hor88, Hor92, Mei01]. Da zwischen den Edelgasatomen die gut verstandene van der Waals-Wechselwirkung wirkt, bietet dieses System einen relativ einfachen theoretischen Zugang. Durch Verwendung verschiedener Edelgase und entsprechender Mischungen lassen sich viele relevante Parameter wie Masse, Größe und Bindungsenergie variieren, ohne die Natur der Wechselwirkung zwischen den Atomen zu verändern.

## 4. Mechanische Oszillatoren

Elastische Eigenschaften von Festkörpern im akustischen Frequenzbereich werden i.Allg. durch Anregung der Eigenschwingungen der Probe untersucht. Im einfachsten Fall werden die Resonanzfrequenzen eines dünnen rechteckigen Plättchens (*Vibrating Reed*) gemessen. Dieses Prinzip lässt sich auch auf kompliziertere geometrische Strukturen anwenden, beispielsweise auf den in Abschnitt 4.2 vorgestellten *Double Paddle Oszillator*.

### 4.1 Vibrating Reed

Das Vibrating Reed stellt den einfachsten mechanischen Oszillator zur Untersuchung niederfrequenter elastischer Eigenschaften dar. Ein dünnes Plättchen der Länge  $l$ , Breite  $b$  und Dicke  $d$  wird an einem Ende zwischen zwei Kupferbacken geklemmt und an seinem freien Ende zu Biegeschwingungen angeregt (Abb. 4.1). Gemessen werden die Resonanzfrequenz  $f_0$  und die Güte  $Q$  bzw. deren Kehrwert, die innere Reibung  $Q^{-1}$ . Die Anregung bzw. Detektion der Schwingung erfolgt in der Regel kapazitiv. Um die hierzu notwendige elektrische Leitfähigkeit des Reeds zu gewährleisten, muss auf dielektrische Proben ein dünner Metallfilm aufgebracht werden. Der elektronische Aufbau und das Messprinzip werden in Kap. 5.1 beschrieben. Wesentlich sensitiver lassen sich die Oszillationen induktiv detektieren. Hierzu wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Aufbau mithilfe eines SQUIDS realisiert (siehe Kap. 5.2).



**Abb. 4.1:** Aufbau eines Vibrating Reed Experiments. Die Probe ist zwischen zwei Kupferbacken geklemmt. Vor bzw. hinter der Probe befinden sich Elektroden zur Anregung und Detektion der Oszillation. Der Elektrodenabstand ist übertrieben dargestellt.

### 4.1.1 Analytische Lösung

Ein Vorteil der einfachen Probengeometrie ist die analytische Berechenbarkeit der Eigenfrequenzen des Oszillators. Auf die Lösung der entsprechenden Bewegungsgleichung (siehe z.B. [Kin62, Sku54, Cou53]) soll hier aber nicht näher eingegangen werden. Für die Resonanzfrequenzen findet man den Ausdruck

$$f_n = \alpha_n (2n + 1)^2 \frac{\pi}{16\sqrt{3}} \frac{d}{l^2} v_Y, \quad (4.1)$$

wobei die Modenkonstanten  $\alpha_n$  die Werte

$$\begin{aligned} \alpha_0 &= 1,424987 \\ \alpha_1 &= 0,992249 \\ \alpha_2 &= 1,000198 \\ \alpha_3 &= 0,999994 \\ \alpha_n &\simeq 1 \quad \text{für } n \geq 4. \end{aligned} \quad (4.2)$$

besitzen. Die Geschwindigkeit  $v_Y$  ist durch die Dichte  $\rho$  und das Elastizitätsmodul  $Y$  definiert:

$$v_Y := \sqrt{\frac{Y}{\rho}}. \quad (4.3)$$

Die Oberschwingungen sind also keine ganzzahligen Vielfachen der Grundfrequenz:

$$f_1/f_0 \approx 6,27 \quad f_2/f_0 \approx 17,55 \quad f_3/f_0 \approx 34,39 \quad \dots \quad (4.4)$$

Bei typischen Dimensionen eines Reeds von  $10 \times 3 \times 0,1$  mm liegen die Eigenfrequenzen zwischen ca. 100 Hz und einigen 10 kHz.

Die auftretenden Biegeschwingungen besitzen sowohl transversale als auch longitudinale Verzerrungskomponenten, für die relative Schallgeschwindigkeitsänderung  $\delta v_Y/v_Y$  und die innere Reibung  $Q^{-1}$  findet man

$$\frac{\delta v_Y}{v_Y} = \frac{\delta v_t}{v_t} g(\sigma) + \frac{\delta v_\ell}{v_\ell} (1 - g(\sigma)) \quad (4.5)$$

bzw.

$$Q^{-1} = Q_t^{-1} g(\sigma) + Q_\ell^{-1} (1 - g(\sigma)), \quad (4.6)$$

wobei die Indizes  $t$  und  $\ell$  den jeweiligen transversalen bzw. longitudinalen Anteil bezeichnen [Rab86]. Der Gewichtungsfaktor

$$g(\sigma) = \left( \frac{4\sigma - 2\sigma^2}{1 + \sigma} \right) \quad (4.7)$$

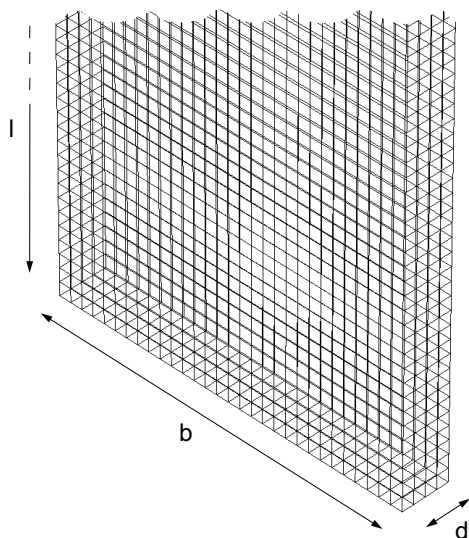
ist durch die Poissonzahl  $\sigma$  gegeben.

### 4.1.2 Finite-Element-Berechnungen

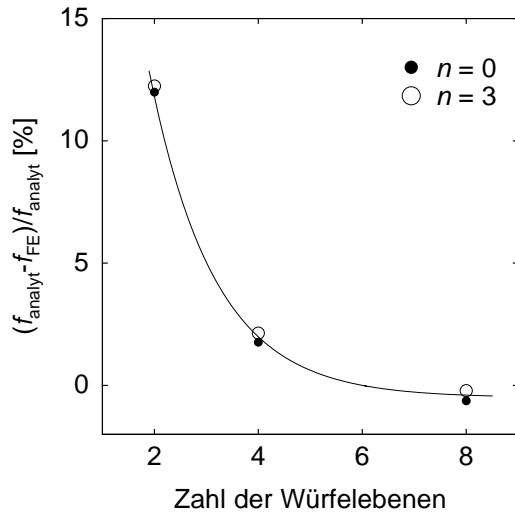
Eine weitere Möglichkeit, die Eigenmoden von Oszillatoren und deren Eigenfrequenzen zu berechnen, besteht in numerischen Methoden. Ein Ansatz, der mittlerweile weite Verbreitung in verschiedensten Bereichen der Physik und den Ingenieurwissenschaften gefunden hat, ist die Methode der finiten Elemente (FEM). Insbesondere bei komplizierteren geometrischen Strukturen, wie beispielsweise den in Abschnitt 4.2 beschriebenen Double Paddle Oszillatoren, die keine analytischen Berechnungen erlauben, ist dies der einzige Weg, die möglichen Eigenschwingungen rechnerisch zu bestimmen. Im Hinblick auf diese Oszillatoren ist es sinnvoll, auch für die einfachere Reed-Geometrie FE-Rechnungen anzustellen und diese mit den analytischen Berechnungen zu vergleichen, um mögliche Fehlerquellen und Einschränkungen der Finite-Element-Methode abschätzen zu können.

Die Methode der finiten Elemente soll hier nicht im Detail erläutert, sondern lediglich die Grundidee kurz skizziert werden. Für eine weitergehende Einführung siehe z.B. [Goe93]. Die FEM lässt sich auf Probleme anwenden, die durch Differenzialgleichungen mit vorgegebenen Randbedingungen beschrieben werden. Die für die Berechnungen maßgebliche Geometrie wird in einfache Teilgebiete zerlegt, zweidimensionale Gebiete etwa in Dreiecke oder Vierecke, dreidimensionale z.B. in Tetraeder oder Quader; das zu lösende Problem wird also diskretisiert. Es muss nun ein Gleichungssystem für Näherungswerte der gesuchten Größe in ausgezeichneten Punkten dieser *finiten Elemente* unter Beachtung gewisser Stetigkeitsbedingungen zwischen den Teilgebieten erzeugt und gelöst werden. Im vorliegenden Fall müssen neben der Geometrie die Dichte und die elastischen Konstanten vorgegeben werden. Die in dieser Arbeit dargestellten Ergebnisse wurden mit dem kommerziellen Programmpaket Abaqus [Aba99] gewonnen.

Die Reedgeometrie wurde für die FE-Rechnungen in würfelförmige Elemente zerlegt (Abb. 4.2). Um den Einfluss der Größe der finiten Elemente auf die Genauigkeit der Simulationen zu untersuchen, wurden Rechnungen mit verschiedenen Würfelgrößen durchgeführt, bei denen jeweils zwei, vier oder acht Kantenlängen der Dicke  $d$  des Reeds entsprachen, also mit Netzwerken aus zwei, vier oder acht „Würfebenen“.



**Abb. 4.2:** Für die Finite-Element-Rechnungen verwendetes Netzwerk von würfelförmigen Zellen. Eine „Lage“ von Zellen wird im Folgenden als *Würfebene* bezeichnet, das hier dargestellte Netzwerk besteht also aus vier Würfebenen.



**Abb. 4.3:** Abweichung der mithilfe von FE-Simulationen berechneten Resonanzfrequenzen von der nach Gleichung 4.1 analytisch berechneten für die Grundmode und die dritte Oberschwingung. Die eingezeichnete Kurve dient lediglich der optischen Führung.

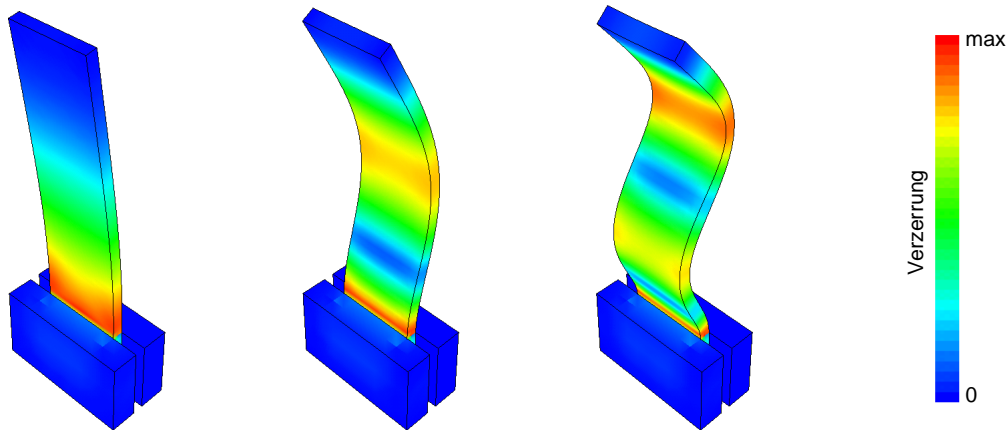
Abb. 4.3 zeigt die relative Abweichung der numerisch berechneten Resonanzfrequenzen eines Niob-Reeds ( $18,6 \times 2,6 \times 0,35$  mm) von den nach Gl. 4.1 analytisch berechneten für die Grundmode und die dritte Oberschwingung. Es zeigt sich, dass die FE-Simulationen mit acht Würfebenen sehr gut mit den analytisch berechneten Lösung übereinstimmen, die Abweichung beträgt hier etwa 0,5%. In Tab. 4.1 sind die experimentell bestimmten Resonanzfrequenzen  $f_{\text{exp}}$  sowie die nach Gl. 4.1 analytisch ( $f_{\text{analyt}}$ ) bzw. nach der FEM mit acht Würfebenen ( $f_{\text{FE}}$ ) berechneten Eigenfrequenzen aufgelistet. Man erkennt, dass die experimentellen Werte um einige Prozent von den berechneten abweichen. Dies lässt sich auf die nur unzureichend bekannten Probandimensionen und Einspannungsbedingungen zurückführen. Experimentell findet man, dass sich die Resonanzfrequenzen vermeintlich gleicher Reeds um mehrere Prozent unterscheiden können. Die Verhältnisse  $f_n/f_0$  stimmen jedoch sowohl experimentell als auch in den FE-Rechnungen gut mit Gl. 4.4 überein.

Abb. 4.4 zeigt das mithilfe der FEM gewonnene Auslenkungsprofil für drei verschiedene Moden mit den auftretenden Verzerrungen. Hier wird ein entscheidender Nachteil des Reeds deutlich: Die maximalen Verzerrungen treten im Bereich der Einspannung auf. Dies hat zur Folge, dass dort ein großer Teil der elastischen Energie lokalisiert ist, der teilweise in den Probenhalter dissipiert wird. Quantitativ ist dieser Beitrag zur gemessenen inneren Reibung  $Q^{-1}$  jedoch schwer abzuschätzen, da die Verlustmechanismen im Detail nicht

Mode	$f_{\text{analyt}}$ [Hz]	$f_{\text{FE}}$ [Hz]	$f_{\text{exp}}$ [Hz]	$(f_n/f_0)_{\text{analyt}}$	$(f_n/f_0)_{\text{FE}}$	$(f_n/f_0)_{\text{exp}}$
0	572	576	534	—	—	—
1	3585	3599	3368	6,27	6,25	6,31
2	10037	10067	9448	17,55	17,49	17,70
3	19669	19711	18486	34,39	34,24	34,63

**Tab. 4.1:** Vergleich zwischen den gemessenen Eigenfrequenzen eines Niobreeds mit den nach Gl. 4.1 analytisch berechneten und den Ergebnissen der FEM.





**Abb. 4.4:** Finite-Element-Berechnung der Grundmode und der beiden ersten Oberschwingungen eines Vibrating Reeds. Farbcodiert ist die relative Verzerrung dargestellt. Im Vergleich mit den Probenabmessungen sind die dargestellten Auslenkungen stark überzeichnet.

bekannt sind. Er dürfte aber in der Größenordnung von etwa  $10^{-5}$  liegen; Güten, die wesentlich größer als  $10^5$  sind, wurden in Vibrating Reed-Experimenten bisher nicht erreicht. Diese Untergrundverluste können in der Regel vernachlässigt werden, solange die intrinsische Probenämpfung – also die eigentlich interessierende Größe – größer als ca.  $10^{-4}$  ist. Insbesondere zur Untersuchung der elastischen Eigenschaften kondensierter Filme, bei denen der Oszillator nur als Substrat mit möglichst geringem Untergrund dient, ist das Vibrating Reed also nur begrenzt geeignet. Auch bei der Messung der inneren Reibung struktureller Gläser bei sehr tiefen Temperaturen stößt das Reed an seine Grenzen. So wurden beispielsweise mit den im nächsten Abschnitt behandelten Double Paddle Oszillatoren bei  $\text{SiO}_2$ - und BK7-Gläsern unterhalb von 10 mK innere Reibungen  $Q^{-1} \leq 10^{-5}$  gemessen [Cla00a, Lay00], also Werte, die kleiner als die Untergrunddämpfung des Vibrating Reeds sind.

Ein weiterer Nachteil der Vibrating Reed-Technik ist, dass mechanische Störungen, wie z.B. Pumpenvibrationen oder Trittschall, über den Probenhalter direkt in die Schwingung des Reeds einkoppeln können, so dass Messungen bei sehr kleinen Oszillationsamplituden, wie sie bei tiefen Temperaturen nötig sind (siehe Abschnitt 4.3), teilweise nur schwer möglich sind.

## 4.2 Double Paddle Oszillator

Das Hauptaugenmerk dieser Arbeit lag auf der Untersuchung der elastischen Eigenschaften kondensierter Edelmetallfilme. Hierzu war es nötig, als Substrat einen mechanischen Oszillator hoher Güte  $Q$  zu verwenden, um möglichst sensitiv auf die durch die Filme hervorgerufenen Effekte zu sein. Daher soll in Abschnitt 4.2.1 zunächst auf die Dämpfungsmechanismen in Festkörpern eingegangen werden. Anschließend wird in Kapitel 4.2.2 der Double Paddle Oszillator beschrieben, der eine möglichst verlustfreie Messung der inneren Reibung ermöglicht.

### 4.2.1 Innere Reibung von Festkörpern

In einem mechanischen Oszillator wird infolge der elastischen Deformation Energie gespeichert, die in einem idealen, vollkommen elastischen Festkörper für immer in diesem enthalten bliebe; eine einmal angeregte Schwingung dauerte also unendlich lange fort. In einem realen Festkörper existieren jedoch Dämpfungsmechanismen, die eine Energiedissipation bewirken, so dass die Oszillationsamplitude  $A(t)$  mit einer bestimmten Zeitkonstanten  $\tau$  abklingen wird:

$$A(t) = A_0 e^{-t/\tau} . \quad (4.8)$$

Als Maß für die Energiedissipation wird üblicherweise die innere Reibung

$$Q^{-1} := \frac{1}{2\pi} \frac{\Delta E}{E} \quad (4.9)$$

gewählt, wobei  $\Delta E$  den Energieverlust pro Schwingungsperiode und  $E$  die gesamte Schwingungsenergie bezeichnet. Der Kehrwert der inneren Reibung wird auch als Güte  $Q$  bezeichnet. Bei kleiner Dämpfung besteht zwischen  $Q^{-1}$  und der Abklingzeit  $\tau$  einer gedämpften harmonischen Oszillation der Frequenz  $f_0$  der Zusammenhang [Sku54]

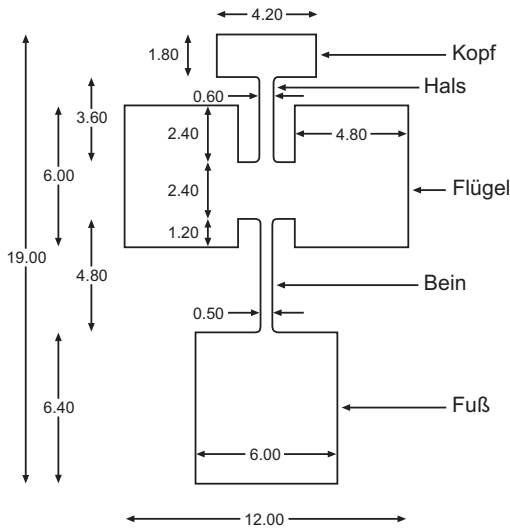
$$Q^{-1} \approx \frac{1}{\pi f_0 \tau} . \quad (4.10)$$

In der Regel wird die innere Reibung durch die Existenz von Defekten im Festkörper dominiert. So spielen beispielsweise Korngrenzen und die Bewegung von Versetzungen eine wichtige Rolle. In ungeordneten Festkörpern stellen die in Kap. 3 behandelten Tunnelsysteme bei tiefen Temperaturen den wichtigsten Beitrag dar, so dass Gläser im so genannten Plateaubereich typischerweise eine innere Reibung von einigen  $10^{-4}$  aufweisen.

In perfekten Einkristallen besteht bei tiefen Temperaturen der einzige intrinsische Beitrag zur inneren Reibung in der Phonon-Phonon-Streuung. Rechnungen, die lediglich diesen Prozess berücksichtigen, ergeben Werte von  $Q^{-1} \simeq 10^{-15}$ . Experimentell wurde die niedrigste Dämpfung von  $Q^{-1} \simeq 10^{-10}$  an  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Proben bei 4,2 K gemessen, mit Silizium erreichte man etwa  $10^{-9}$  [Bra85]. Da Silizium jedoch wesentlich leichter zu bearbeiten ist als  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , wurde für die hier vorgestellten Messungen Silizium als Substratmaterial gewählt. Die Diskrepanz zwischen den berechneten und gemessenen Werten legt nahe, dass neben der Phonon-Phonon-Streuung weitere Dämpfungsmechanismen existieren. Zum Einen spielt hier sicherlich eine Rolle, dass in jedem realen Kristall die Oberfläche einen nicht unbedeutenden Defekt darstellt. Weiterhin muss die genaue Probengeometrie und die notwendige Befestigung des Kristalls am Probenhalter berücksichtigt werden.

### 4.2.2 Das Double Paddle

Der Double Paddle Oszillator (DPO) wurde erstmals 1985 von Kleiman *et al.* vorgestellt [Kle85] und von White und Pohl weiterentwickelt [Hes96, Whi95]. Aufgrund seiner sehr geringen Untergrunddämpfung bei einer bestimmten Eigenschwingung (s.u.) eignet er sich besonders gut zur Messung von Proben mit niedriger innerer Reibung und zur Untersuchung von auf das Paddle kondensierten Filmen.



**Abb. 4.5:** Geometrie des verwendeten Silizium Paddles mit den hier benutzten Bezeichnungen. Alle Bemaßungen in mm, die Dicke beträgt 0.34 mm. Die Proben wurden aus beidseitig polierten {100}-Wafern hergestellt, Hals und Bein zeigen in  $\langle 110 \rangle$ -Richtung.

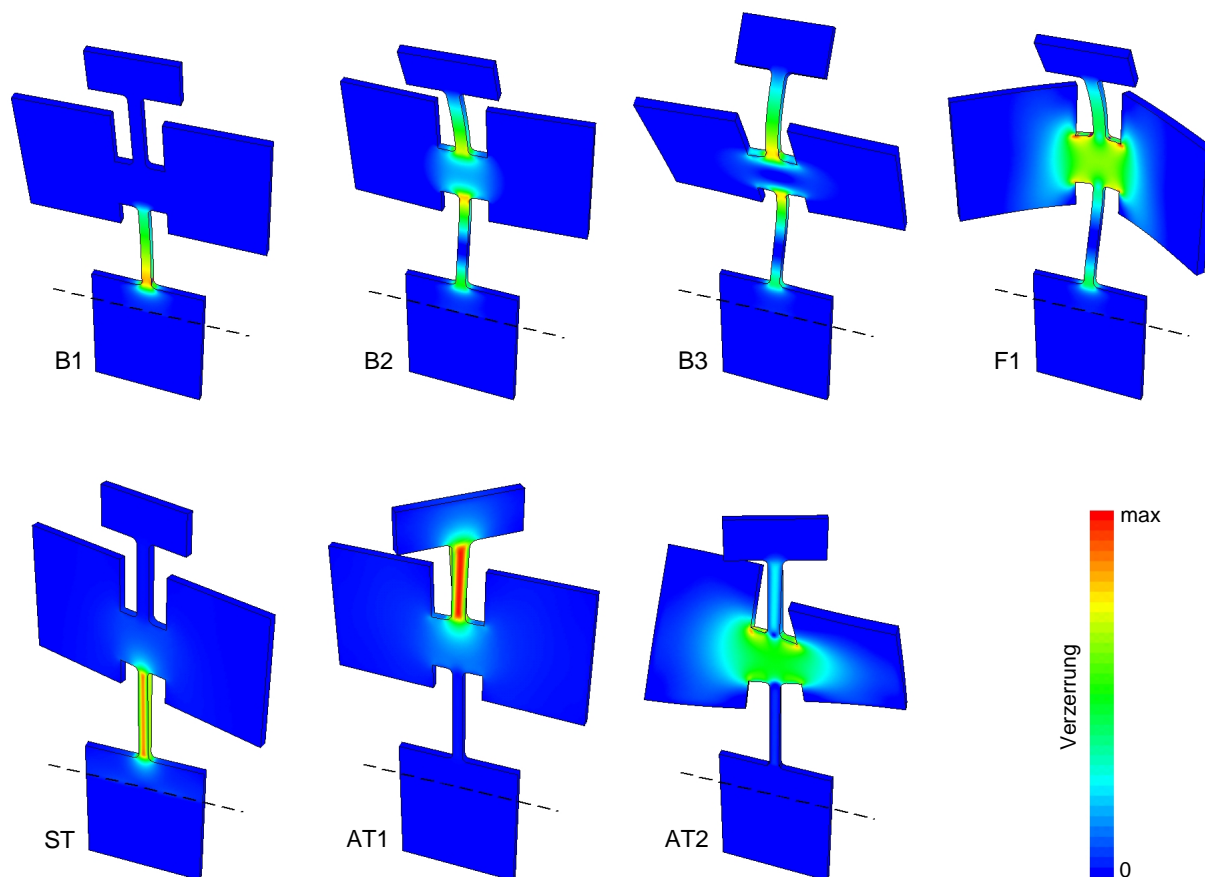
Abb. 4.5 zeigt die Geometrie des verwendeten Silizium-Oszillators mit den gebräuchlichen Bezeichnungen für die verschiedenen Elemente des Oszillators. Anregung und Detektion der Schwingung erfolgen durch Elektroden, die vor den Flügeln angebracht werden (eine detaillierte Beschreibung der experimentellen Anordnung erfolgt in Kap. 5.1).

In Abb. 4.6 sind FE-Berechnungen der experimentell relevanten Moden mit Bewegungskomponenten außerhalb der Paddle-Ebene dargestellt. So genannte „Scheibenwischermoden“, die nur Bewegungskomponenten parallel zu den Elektrodenflächen aufweisen, können mit dem in Abb. 5.1 dargestellten Messaufbau nicht angeregt und detektiert werden und werden daher im Weiteren nicht berücksichtigt. Die obere Reihe zeigt die ersten drei Biegeschwingungen (B1 – B3) sowie die sogenannte *Flapping*-Mode (F1), bei der zusätzlich zur Biegung von Hals und Bein ein „Flügelschlagen“ auftritt. In der unteren Reihe sind die symmetrische Torsionsmode (ST), bei der Kopf und Flügel gegenüber dem Fuß tordiert sind, sowie zwei antisymmetrische Torsionsmoden (AT1 und AT2), bei denen im Wesentlichen eine Drehung des Kopfes relativ zu den Flügeln erfolgt. Wie beim Reed weisen die Biegemoden sowohl longitudinale als auch transversale Polarisationskomponenten auf (siehe Gleichung 4.6), wohingegen insbesondere die Torsionsmoden ST und AT1 rein transversale Moden darstellen.

Tab. 4.2 zeigt einen Vergleich der berechneten Eigenfrequenzen mit den experimentell ermittelten. Insbesondere bei den Torsionsmoden ist eine sehr gute Übereinstimmung zwi-

Mode	$f_{\text{FE}}$ [Hz]	$f_{\text{exp}}$ [Hz]
Biegemode B1	811	924
Biegemode B2	4975	5632
Biegemode B3	9914	11020
Flapping Mode F1	16005	18653
Symmetrische Torsion ST	1335	1337
Antisymmetrische Torsion AT1	15301	15476
Antisymmetrische Torsion AT2	18477	18214

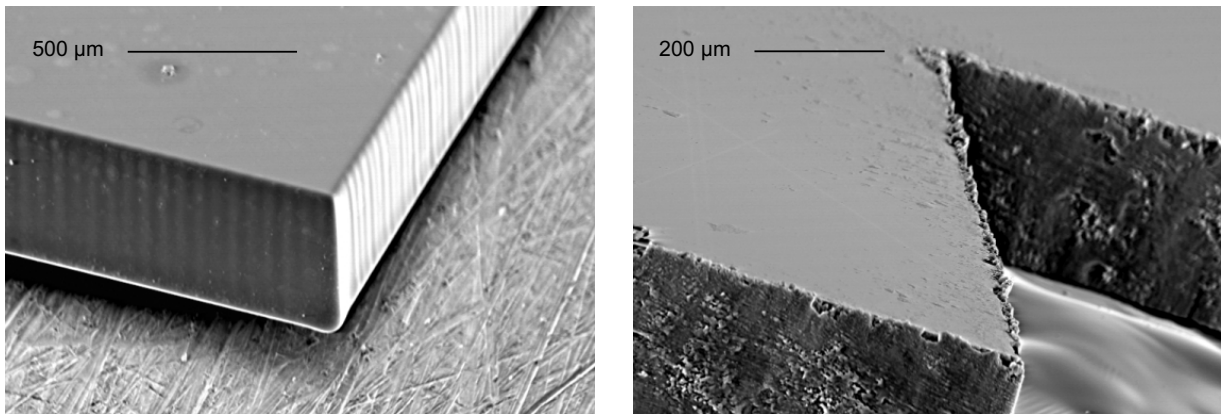
**Tab. 4.2:** Vergleich zwischen den gemessenen Eigenfrequenzen eines Si-Paddles mit den Ergebnissen der FEM.



**Abb. 4.6:** Finite-Element-Berechnung der experimentell relevanten Eigenmoden des Double Paddle Oszillators. Farbcodiert ist die relative Verzerrung dargestellt. Der Bereich unterhalb der gestrichelten Linie wurde in den Berechnungen jeweils „festgehalten“, um die Einspannung des Paddles zu simulieren.

schen FE-Rechnung und Experiment zu erkennen, die Abweichungen zwischen den jeweiligen Frequenzen beträgt 1% oder weniger. Bei den anderen Moden treten Abweichungen von etwa 10 – 15% auf. Die Ursache hierfür konnte nicht abschließend geklärt werden, vermutlich spielen aber Details der Oszillator-Geometrie, die bei den FE-Simulationen nicht berücksichtigt wurden, eine entscheidende Rolle. So unterscheiden sich die Resonanzfrequenzen zwischen vermeintlich identischen Paddles in der Regel um einige Prozent. Eine Ursache hierfür ist die infolge des Herstellungsprozesses auftretende Kantenstruktur (siehe Abb. 4.8). Bessere Übereinstimmungen zwischen FEM und Experiment können erreicht werden, wenn die genaue Geometrie des jeweiligen Oszillators unter dem Mikroskop ermittelt wird [Liu01].

Von Interesse ist vor allem die Mode AT1, da die Verzerrungen dort im Wesentlichen im Hals auftreten. Insbesondere der Fuß ist nahezu verzerrungsfrei, so dass die Schwingung weitestgehend vom Probenhalter entkoppelt ist. Dies bewirkt zum einen, dass in den Probenhalter nur wenig Schwingungsenergie dissipiert werden kann. Weiterhin wird dadurch die Einkopplung externer Störungen wie z.B. Pumpenvibrationen oder Trittschall minimiert; dies wird durch die hohen Güten des DPO noch unterstützt, da Störungen ohnehin



**Abb. 4.7:** Raster-Elektronen-Mikroskop-Aufnahmen von lasergeschnittenen Paddles. Die linke Abbildung zeigt ein Paddle aus amorphem  $\text{SiO}_2$ , die rechte eines aus Silizium.

nur in einem sehr kleinen Frequenzbereich einkoppeln können.

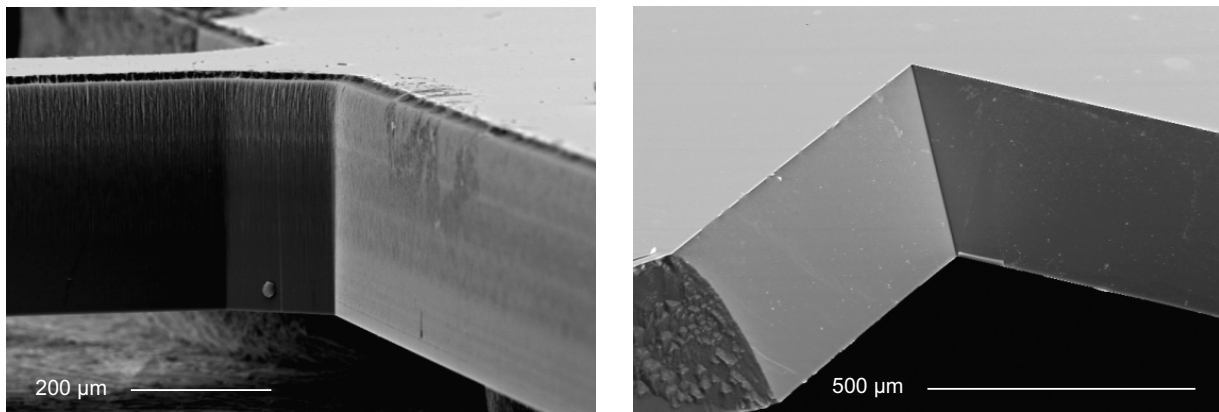
Tatsächlich wurden bei dieser Mode von Pohl *et al.* unterhalb von 10 K sehr niedrige innere Reibungen gemessen ( $Q^{-1} = 2 \times 10^{-8}$ ), wohingegen die übrigen Moden größere Werte von  $Q^{-1}$  aufwiesen. Außerdem konnte ein Zusammenhang zwischen der gemessenen inneren Reibung und den mithilfe von FE-Rechnungen bestimmten Auslenkungen im Spannungsbereich gezeigt werden. Die berechneten Normal-Komponenten der auftretenden Oberflächengeschwindigkeiten konnten experimentell durch *laser-Doppler vibrometry*-Messungen bestätigt werden [Spi01, Liu01].

Für die Herstellung der Paddles wurden zwei unterschiedliche Verfahren angewendet. Zunächst wurden die Proben durch eine Laserschneidetechnik hergestellt. Hierbei ist wichtig, dass die Frequenz des verwendeten Lasers im zu bearbeitenden Material absorbiert wird, so dass diese Methode nicht in jedem Fall anwendbar ist. Außerdem darf die thermische Expansion der Probe nicht zu groß sein, da die Proben sonst während des Schneidens zerspringen.

Sehr gute Erfahrungen wurden mit dieser Methode bei der Herstellung von Paddles aus amorphem  $\text{SiO}_2$  mithilfe eines Infrarotlasers gemacht. Das linke Teilbild der Abb. 4.7 zeigt eine Raster-Elektronen-Mikroskop Aufnahme (REM) eines solchen Glaspaddles. Die Randstrukturen lassen eine leichte Welligkeit erkennen, die auf den schrittweisen Schneidvorgang zurückzuführen ist, ansonsten ist die Oberfläche jedoch recht glatt. Mit solchen Proben konnten bei tiefen Temperaturen innere Reibungen unterhalb von  $10^{-5}$  gemessen werden, ohne dass der Einfluss einer Untergrunddämpfung wesentlich wurde [Bur99].

Für die Herstellung der Silizium-Oszillatoren stellte sich diese Vorgehensweise jedoch als weniger geeignet heraus. Im rechten Teilbild der Abb. 4.7 ist zu erkennen, dass hier der Rand sehr viel unsauberer ist. Der Laser hat im Material einen Grat sowie eine sehr rauhe Oberfläche – eine Art Kraterlandschaft – entstehen lassen. Mit diesen Proben konnten bei der AT1-Mode bei tiefen Temperaturen keine inneren Reibungen unterhalb von  $10^{-7}$  gemessen werden, was vermutlich auf diese Oberflächenstruktur zurückzuführen ist.

Bessere Ergebnisse wurden mit einem Trockenätz-Verfahren erzielt. Hierbei unterschei-



**Abb. 4.8:** REM-Aufnahmen von geätzten Silizium Paddles. Die linke Abbildung zeigt ein trockengeätztes Paddle, wie es für die vorliegende Arbeit verwendet wurde, die rechte ein nasschemisch geätztes aus der Gruppe von R. O. Pohl.

det man zwischen physikalischem und chemischem Trockenätzen. Im ersten Fall wird das Material mithilfe von Ionen oder Elektronen abgetragen, im zweiten wird die Probe einem Plasma chemisch reaktiver Teilchen ausgesetzt. Das linke Teilbild in Abb. 4.8 zeigt eine REM-Aufnahme eines trockengeätzten Si-Paddles. Auch wenn die Kantenstruktur auf der Oberseite infolge des Teilchenbeschusses gewisse Unregelmäßigkeiten aufweist, so ist die Oberflächenstruktur hier doch sehr viel glatter als bei der Laserschneidetechnik. Mit diesen Proben konnten innere Reibungen von etwa  $5 \times 10^{-8}$  gemessen werden.

Zum Vergleich ist im rechten Teilbild der Abb. 4.8 eine REM-Aufnahme der Si-Paddles aus der Pohl-Gruppe dargestellt, mit denen die oben erwähnten inneren Reibungen unterhalb von  $2 \times 10^{-8}$  gemessen werden konnten. Dort wurden die Proben durch ein nasschemisches anisotropes Ätzverfahren in KOH hergestellt. Diese Proben weisen sicherlich die beste Kantenstruktur auf, lediglich in den „Außenecken“ (im Bild links unten) sind Unregelmäßigkeiten zu erkennen.

Der Double Paddle Oszillator weist also gegenüber dem Vibrating Reed eine Reihe von Vorzügen auf. Neben der geringen Untergrunddämpfung ist hier vor allem die Modenvielfalt zu nennen. Auch wenn die meisten Moden aufgrund ihrer gegenüber der AT1-Schwingung höheren inneren Reibung nur bedingt zur Untersuchung kondensierter Filme geeignet sind, können mit dem Paddle frequenz- und polarisationsabhängige Messungen an strukturellen Gläsern, die höhere Werte von  $Q^{-1}$  aufweisen, an einer einzigen Probe durchgeführt werden.

### 4.2.3 Einfluss eines dünnen Films

Befindet sich ein dünner Film auf dem Paddle, setzen sich die gesamte Schwingungsenergie  $E = E_{\text{Sub}} + E_{\text{Film}}$  bzw. die dissipierte Energie  $\Delta E = \Delta E_{\text{Sub}} + \Delta E_{\text{Film}}$  aus jeweils einem Anteil im Substrat und im Film zusammen. Falls die Dicke  $d_{\text{Film}}$  des Films sehr viel kleiner als die Dicke  $d_{\text{Sub}}$  des Oszillators ist, gilt  $E \approx E_{\text{Sub}}$ . Nach Gleichung 4.9 ergibt sich damit



für die innere Reibung

$$Q^{-1} = \frac{1}{2\pi} \left( \frac{\Delta E_{\text{Sub}}}{E_{\text{Sub}}} + \frac{E_{\text{Film}}}{E_{\text{Sub}}} \frac{\Delta E_{\text{Film}}}{E_{\text{Film}}} \right) = Q_{\text{Sub}}^{-1} + \frac{E_{\text{Film}}}{E_{\text{Sub}}} Q_{\text{Film}}^{-1}, \quad (4.11)$$

wobei  $E_{\text{Sub}}$  und  $E_{\text{Film}}$  von der genauen Beschaffenheit des Oszillators abhängen.

Die Resonanzfrequenz eines Oszillators lässt sich vereinfacht durch eine effektive Masse  $m$  und eine effektive „Federkonstante“  $k$  beschreiben:

$$f_0 \propto \sqrt{\frac{k}{m}}. \quad (4.12)$$

Die Änderungen  $\Delta k$  bzw.  $\Delta m$  durch einen Film beeinflussen diese folgendermaßen:

$$\frac{\Delta f}{f_0} = \frac{1}{f_0} \left( \frac{\partial f}{\partial k} \Delta k + \frac{\partial f}{\partial m} \Delta m \right) = \frac{1}{2} \left( \frac{\Delta k}{k} - \frac{\Delta m}{m} \right). \quad (4.13)$$

Für die Torsionsmoden des Paddles lassen sich diese Gleichungen durch die Schermodule  $G_{\text{Sub}}$  und  $G_{\text{Film}}$  sowie die Dichten  $\rho_{\text{Sub}}$  und  $\rho_{\text{Film}}$  im Substrat bzw. im Film ausdrücken:

$$Q^{-1} = Q_{\text{Sub}}^{-1} + \frac{3d_{\text{Film}}G_{\text{Film}}}{d_{\text{Sub}}G_{\text{Sub}}} Q_{\text{Film}}^{-1} \quad (4.14)$$

und

$$\frac{\Delta f}{f_0} = \frac{d_{\text{Film}}}{2d_{\text{Sub}}} \left( \frac{3G_{\text{Film}}}{G_{\text{Sub}}} - \frac{\rho_{\text{Film}}}{\rho_{\text{Sub}}} \right). \quad (4.15)$$

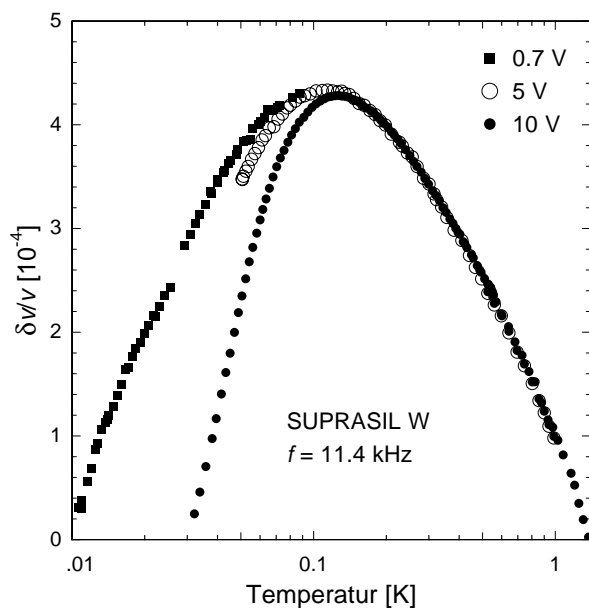
Hierbei wurde angenommen, dass lediglich der Hals des Paddles – also ein Stab mit rechteckigem Querschnitt – verdreht wird. Der Film bewirkt nun zum einen eine Änderung der effektiven Federkonstanten  $k$  infolge der Zunahme des Stabquerschnitts und zum anderen durch die Bedampfung des Paddles-Kopfs auch eine Zunahme des Masse  $m$  (eigentlich des Trägheitsmoments  $I$ ) [Cle91].

### 4.3 Nichtlineare Effekte

Vibrating Reed Messungen an ungeordneten Festkörpern haben gezeigt, dass die Schallgeschwindigkeit – bzw. nach Gleichung 4.1 die Resonanzfrequenz  $f_0$  – von der Schwingungsamplitude abhängt, wenn die Verzerrungsenergie die Größenordnung der thermischen Energie der Probe erreicht [Esq92, Cla94a].

In Abb. 4.9 ist die Temperaturabhängigkeit der relativen Schallgeschwindigkeitsänderung  $\delta v/v$  von amorphem  $\text{SiO}_2$  (Suprasil W) bei verschiedenen Anregungsspannungen dargestellt. Der Temperaturverlauf stimmt qualitativ mit den Vorhersagen des in Kap. 3 vorgestellten Tunnelmodells überein. Um die Amplitudenabhängigkeit zu verstehen, muß berücksichtigt werden, dass die Asymmetrie-Energie  $\Delta$  durch die elastischen Verzerrungen moduliert wird, so dass sich eine zeitabhängige Energieaufspaltung ergibt (siehe z.B. [Esq98]):

$$E(t) = \sqrt{\Delta_0^2 + (\Delta + 2\gamma e_0 \sin(\omega t))^2}. \quad (4.16)$$

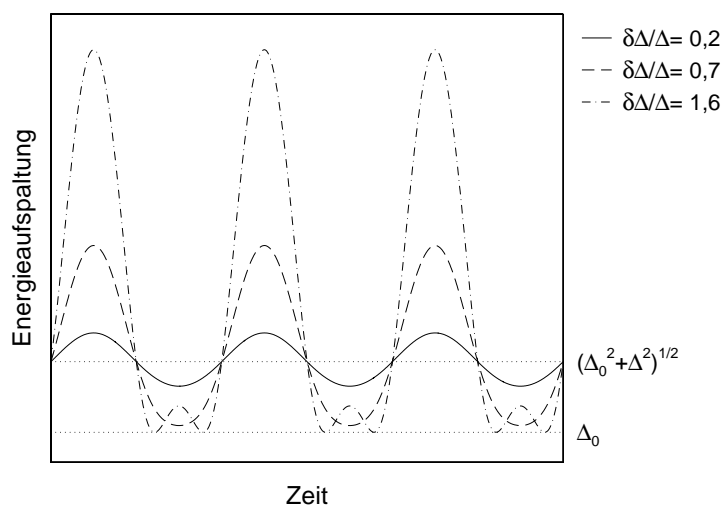


**Abb. 4.9:** Temperaturabhängigkeit von  $\delta v/v$  in amorphem  $\text{SiO}_2$  bei verschiedenen Anregungsspannungen. Unterhalb von 100 mK ist eine deutliche Abhängigkeit der Schallgeschwindigkeit von der Schwingungsamplitude zu erkennen. Die Messungen wurden mit der Vibrating Reed-Technik durchgeführt (nach [Cla94a]).

Im zeitlichen Mittel wird die Energieaufspaltung also um einen Beitrag  $\delta E > 0$  erhöht (siehe Abb. 4.10), so dass die Besetzungszahldifferenz 3.16 die Form

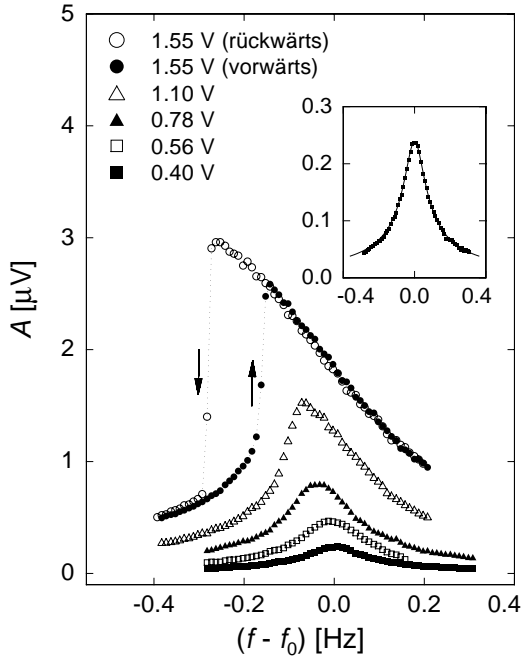
$$\Delta N \propto \tanh\left(\frac{E + \delta E}{2k_B T}\right) \quad (4.17)$$

annimmt. Der Gleichgewichtszustand eines Ensembles von Tunnelsystemen bei einer endlichen Verzerrungsamplitude  $e_0$  entspricht also einem Zustand ohne Verzerrung bei einer entsprechend tieferen Temperatur. Da man sich bei Temperaturen  $T \approx \gamma e_0/k_B$  i.Allg. im resonanten Anstieg befindet, hat dies eine Reduzierung der Schallgeschwindigkeit bzw. der Resonanzfrequenz zur Folge. Eine quantitative Analyse dieser Problematik findet man in [Sto95].

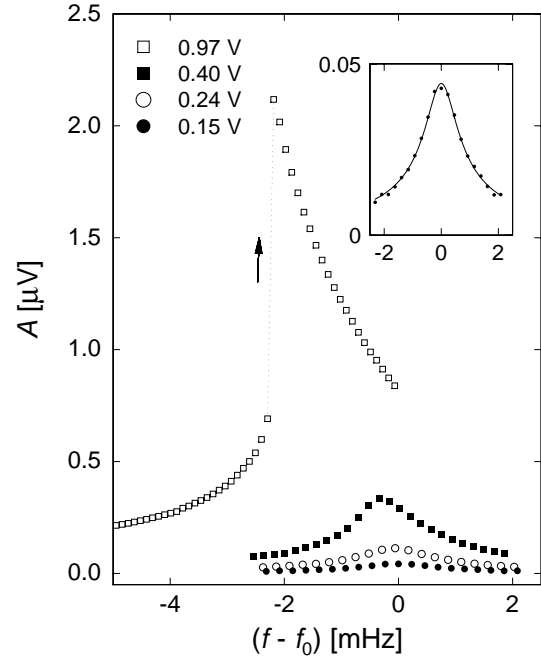


**Abb. 4.10:** Zeitabhängigkeit der Energieaufspaltung eines Tunnelsystems bei einer elastischen Störung  $\delta\Delta = 2\gamma e_0 \sin(\omega t)$ .





**Abb. 4.11:** Resonanzkurven der AT1-Mode ( $f_0 = 14017$  Hz) eines a-SiO<sub>2</sub>-Paddles bei 12,6 mK bei verschiedenen Anregungsspannungen. Die Pfeile kennzeichnen die Richtung der Frequenzläufe bei 1,55 V. Das kleine Bild zeigt eine Vergrößerung der 0,40 V-Kurve mit einem Lorentz-Fit (nach [Cla01]).



**Abb. 4.12:** Resonanzkurven der AT1-Mode ( $f_0 = 15558$  Hz) eines Silizium-Paddles bei 30 mK bei verschiedenen Anregungsspannungen. Das kleine Bild zeigt eine Vergrößerung der 0,15 V-Kurve mit einem Lorentz-Fit.

Dieser Effekt hat drastische Auswirkungen auf die Form von Resonanzkurven, die im linearen Fall lorentzförmig sind. Mit zunehmender Annäherung der Anregungsfrequenz an die – für  $e_0 = 0$  gültige – Resonanzfrequenz  $f_0$  steigt die Schwingungsamplitude und damit auch die Verzerrung an, so dass die tatsächliche Resonanzfrequenz beständig abnimmt. Mit steigender Anregungsspannung kippen die Resonanzkurven also immer stärker nach „links“.

Abb. 4.11 zeigt diesen Effekt an mit einem a-SiO<sub>2</sub>-Paddle gemessenen Resonanzkurven. Dort ist auch zu erkennen, dass bei zu starker „Verkipfung“ Hysterese-Effekte auftreten: Je nach Richtung des Frequenzlaufs springt die Amplitude an unterschiedlichen Stellen von einem Ast zum anderen.

Der Einfluss von Nichtlinearitäten wurde im mK-Bereich auch in Silizium-Paddles beobachtet (Abb. 4.12). Bei 4,2 K wurden mit den in Abb. 4.12 verwendeten Anregungsspannungen keine verkippten Resonanzkurven mehr gemessen. Dies deutet darauf hin, dass auch in den verwendeten Silizium-Einkristallen Tunnelsysteme existieren. Eine mögliche Ursache hierfür können im Silizium vorhandene Verunreinigungen sein oder auch die oben erwähnten Rauigkeiten an den Kanten.

Diese Ergebnisse zeigen, dass es mit abnehmender Temperatur immer wichtiger wird, Messungen bei möglichst kleinen Amplituden durchzuführen. Allerdings stößt in diesem

Bereich die konventionelle kapazitive Detektionstechnik (Kap. 5.1) bald an ihre Grenzen. Bei den erforderlichen niedrigen Verzerrungen geht das Messsignal teilweise im Rauschen unter. Aus diesem Grund wurde im Rahmen dieser Arbeit eine sehr viel empfindlichere induktive Detektionstechnik mithilfe eines SQUID-Magnetometers entwickelt (siehe Kap. 5.2).

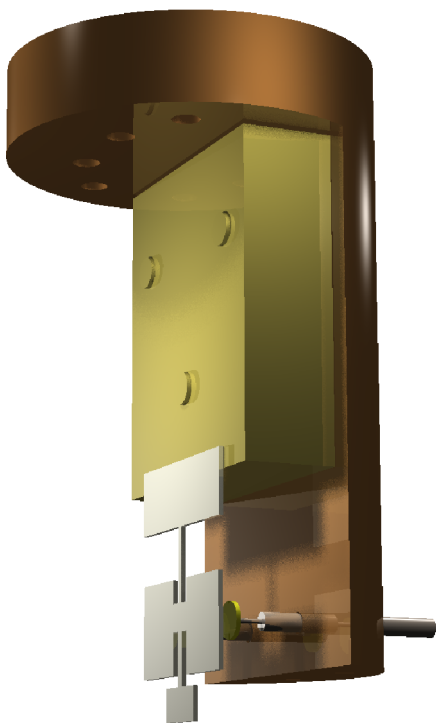
## 5. Experimentelles

### 5.1 Kapazitive Detektion

Im Folgenden wird zunächst der im Rahmen dieser Arbeit verwendete experimentelle Aufbau zur kapazitiven Anregung und Detektion der Oszillation eines Double Paddles vorgestellt. Anschließend wird das Messprinzip zur Bestimmung der inneren Reibung  $Q^{-1}$  und der Resonanzfrequenz  $f_0$  beschrieben. Beide Abschnitte (5.1.1 und 5.1.2) lassen sich auch auf das Vibrating Reed übertragen; der entsprechende experimentelle Aufbau ist in Abb. 4.1 dargestellt.

#### 5.1.1 Experimenteller Aufbau

In Abb. 5.1 ist ein Paddle-Probenhalter schematisch dargestellt. Zur Befestigung des Paddles wurden zwei verschiedene Methoden angewendet: Eine Möglichkeit besteht darin, das Paddle mittels zweier Schrauben zwischen einem Kupferblock (in Abb. 5.1 golden dargestellt) und einem kleinen Kupferklötzchen (in Abb. 5.1 nicht dargestellt) zu klemmen. Allerdings wurde beobachtet, dass das Kupferklötzchen unter der Spannung der Schrauben langsam deformiert wird, so dass die Fixierung des Paddles im Lauf der Zeit nachlässt. Aus diesem Grund wurde das Paddle mit einem tieftemperaturtauglichen Zweikomponentenkleber (Stycast 2850 FT) auf einen Invarblock geklebt. Invar ist hierzu besonders geeignet, da es eine sehr geringe thermische Expansion aufweist, so dass die an der Klebeverbindung



**Abb. 5.1:** Probenhalter mit Double Paddle und an der Rückseite angebrachten Elektroden. Das Paddle kann entweder mit Klebstoff oder durch eine geeignete Klemmung am Probenhalter befestigt werden. Der Abstand zwischen Elektroden und Probe ist übertrieben dargestellt.

während des Abkühlens auftretenden Verspannungen minimiert werden.

Der Invar- bzw. Kupferblock wird mit Schrauben am Probenhalter befestigt, der mit der Mischkammer des Kryostaten (Kap. 5.3) verbunden ist. Der Probenhalter besteht aus Kupfer, um eine gute Wärmeleitung zu gewährleisten. Die Anregung des Paddles zu erzwungenen Schwingungen und deren Detektion erfolgen bei diesem Aufbau auf elektrostatischem Weg mithilfe von zwei Elektroden, die sich auf Höhe der Flügel hinter dem Paddle befinden. Das nichtleitende Silizium-Paddle muss vorher einseitig metallisiert werden. Um die elastischen Eigenschaften des Paddles hierdurch so wenig wie möglich zu beeinflussen, wurde für die vorgestellten Experimente ein möglichst dünner Goldfilm (ca. 30 nm) aufgesputtert. Hals und Kopf des Paddles wurden nicht metallisiert, so dass zumindest bei der antisymmetrischen Torsionsmode AT1 ein Einfluss des Films auf die elastischen Eigenschaften des Paddles nahezu ausgeschlossen werden konnte.

Die Elektroden mit der Stirnfläche  $S$  bilden zusammen mit der Paddlefläche jeweils einen Kondensator mit der Kapazität

$$C_{a/d} = \frac{\epsilon_0 S}{x_{a/d}}, \quad (5.1)$$

wobei  $x_{a/d}$  den Abstand zwischen Elektrode und Paddle bezeichnet, der Index a bzw. d steht für Anregung bzw. Detektion. Mit typischen Abständen von  $100 \mu\text{m}$  und einer Stirnfläche von ca.  $0,3 \text{ cm}^2$  ergeben sich Kapazitäten von einigen pF.

Wird auf der Anregungsseite eine Spannung  $U(t) = U_0 \cos(\frac{1}{2} \omega t)$  angelegt, so wirkt bei nicht zu großem Elektrodenabstand die Kraft

$$F(t) = \frac{1}{2} C_a \frac{U(t)^2}{x_a} = \frac{1}{4} C_a \frac{U_0^2}{x_a} (1 + \cos \omega t) \quad (5.2)$$

zwischen den Kondensatorplatten. Das Paddle schwingt also mit der doppelten Frequenz der angelegten Wechselspannung. Die Abstandsabhängigkeit der Kraft kann im Rahmen der tatsächlichen Auslenkungen (s.u.) vernachlässigt werden.

Die Kapazität auf der Detektionsseite wird infolge der Schwingung der Probe moduliert; mit der Auslenkung  $\xi(t)$  findet man

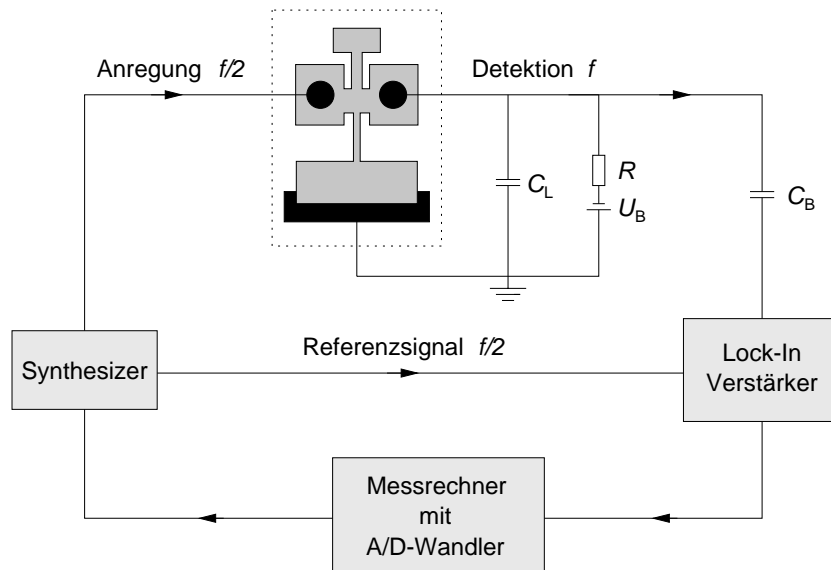
$$C(t) = C_d \frac{1}{1 - \xi(t)/x_d} \stackrel{(\xi(t) \ll x_d)}{\approx} C_d \left( 1 + \frac{\xi(t)}{x_d} \right). \quad (5.3)$$

Legt man an der Detektionselektrode über einen hochohmigen Vorwiderstand  $R \approx 400 \text{ M}\Omega$  eine Vorspannung  $U_B$  an, die im Experiment typischerweise  $200 \text{ V}$  betrug, so fällt aufgrund der Modulation der Kapazität am Widerstand  $R$  eine Wechselspannung

$$U_d(t) = U_B \frac{\xi(t)}{x_d} \frac{C_d}{C_d + C_L} \frac{\omega R (C_d + C_L)}{\sqrt{1 + (\omega R (C_d + C_L))^2}} \quad (5.4)$$

ab [Ber75]. Hierbei wurde auch die Kapazität  $C_L$  der Zuleitungen berücksichtigt, die einige  $100 \text{ pF}$  beträgt. Für die im Experiment verwendeten Frequenzen im Bereich einiger kHz lässt sich der letzte Term in Gl. 5.4 durch 1 ersetzen. Wegen  $C_L \gg C_d$  ergibt sich

$$U_d(t) = U_B \frac{\xi(t)}{x_d} \frac{C_d}{C_L} = U_B \frac{\xi(t)}{x_d^2} \frac{\epsilon_0 S}{C_L}. \quad (5.5)$$



**Abb. 5.2:** Schematischer Aufbau der Messelektronik. Der punktierte Rahmen symbolisiert den Kryostaten.

Die detektierte Spannung ist also proportional zur angelegten Vorspannung  $U_B$  sowie zur Schwingungsamplitude  $\xi$  des Paddles. Da  $U_d$  außerdem umgekehrt proportional zum Abstandsquadrat zwischen Probe und Detektionselektrode ist, muss insbesondere die Positionierung dieser Elektrode mit besonderer Sorgfalt erfolgen. Mit typischen Detektionsspannungen von einigen  $\mu V$  ergeben sich aus Gl. 5.5 Oszillationsamplituden von einigen nm. Dies rechtfertigt die in Gl. 5.2 vernachlässigte Abstandsabhängigkeit der Kraft und die Näherung in Gl. 5.3.

In Abb. 5.2 ist der Aufbau der verwendeten Messelektronik dargestellt. Das Paddle wird mithilfe eines Funktionsgenerators, der eine Wechselspannung der Frequenz  $f/2$  von einigen Volt ausgibt, zu einer Schwingung mit der Frequenz  $f$  angeregt. Die Detektionsspannung  $U_d$  wird durch die Kapazität  $C_B$  von der Vorspannung  $U_B$  getrennt und einem Lock-In-Verstärker zugeführt, der dieses Signal nun mit dem Referenzsignal des Funktionsgenerators vergleicht. Da das Paddle mit der doppelten Frequenz der Anregungsspannung schwingt, muss der Verstärker im so genannten  $2f$ -Modus betrieben werden, d.h. nur Signale mit der doppelten Frequenz des Referenzsignals werden detektiert. Alle Signale, deren Frequenzen sich von  $f$  unterscheiden, werden durch das Lock-In-Prinzip unterdrückt. Insbesondere das elektrische Übersprechen der Anregungsspannung mit der Frequenz  $f/2$  von der Anregungs- zur Detektionselektrode wird auf diese Weise herausgefiltert. Außerdem wurde zur Minimierung des Übersprechens zwischen den Elektroden ein metallischer Steg als Abschirmung in den Probenhalter integriert (bei Vibrating Reed-Messungen dient die in diesem Fall zwischen den Elektroden befindliche metallisierte Probe selbst als Abschirmung).

Der Lock-In-Verstärker liefert nun die beiden Signale  $X = A \cos \Phi$  und  $Y = A \sin \Phi$ , wobei  $A$  die Amplitude des Eingangssignals und  $\Phi$  dessen Phasenverschiebung zum Referenzsignal ist. Die Amplitude lässt sich daraus gemäß  $A = \sqrt{X^2 + Y^2}$  berechnen. Da bei den

Torsionsmoden des Paddles ein minimaler Abstand zwischen Probe und Elektrode auf der Anregungsseite mit einem maximalen Abstand auf der Detektionsseite verbunden ist, tritt hier gegenüber den Biegemoden eine zusätzliche Phasenverschiebung um  $\pi$  auf. Auf diese Weise lassen sich diese Modentypen experimentell leicht unterscheiden. Bei der Interpretation der Signale  $X$  und  $Y$  muss außerdem beachtet werden, dass die Kapazität  $C_B$  eine weitere Phasenverschiebung um  $\pi/2$  bewirkt. Diese Zusatzphasen lassen sich am Lock-In-Verstärker kompensieren, so dass sie im Folgenden nicht weiter berücksichtigt werden müssen.

Die beiden Messsignale werden nun mithilfe eines Analog-Digital-Konverters von einem Computer ausgelesen, der die Daten speichert und eine Regelung der Anregungsfrequenz auf die Resonanz der Probe realisiert. Hierzu ist der Rechner über einen IEC-Bus mit dem Funktionsgenerator verbunden. Eine geeignete Regelgröße ist  $X$ : Da in Resonanz die anregende Kraft der Auslenkung des Paddles um  $\pi/2$  vorausschlägt, nimmt  $X = A \cos \Phi$  dort den Wert Null an; bei zu niedrigen Anregungsfrequenzen wird  $X$  positiv, bei zu hohen negativ (siehe Abb. 5.4). Um eine amplitudenunabhängige Regelung zu erzielen, normiert man die Regelgröße zu  $X_r = X/\sqrt{X^2 + Y^2}$ . Der Computer regelt die Anregungsfrequenz  $f/2$  nun bei jedem Schritt  $i$  innerhalb der Regelschleife durch einen PID-Algorithmus gemäß

$$\left. \frac{f}{2} \right|_i = \left. \frac{f}{2} \right|_{i-1} + P X_r + I \int_{-\Delta t}^0 X_r dt + D \frac{dX_r}{dt} \quad (5.6)$$

nach. Die Werte für  $P$ ,  $I$  und  $D$  hängen hierbei empfindlich von der Güte  $Q$  der betrachteten Mode ab. Insbesondere bei der AT1-Mode, deren Einschwingzeit bei einer Güte von einigen  $10^7$  nach Gl. 4.10 im Bereich von ca. 10 min liegt, können ungeeignete Regelparameter leicht zu Regelschwingungen führen. Andererseits müssen die Regelparameter genügend groß gewählt werden, damit die Regelung beispielsweise den großen Frequenzänderungen während der Kondensation der Edelgasfilme (siehe Kap. 5.4) folgen kann. Aus diesem Grund wurde im Messprogramm ein Algorithmus implementiert, der die optimalen Regelparameter bei bekannter Güte automatisch berechnet und nachstellt.

### 5.1.2 Messprinzip

#### Relative Schallgeschwindigkeitsänderung

Die relative Änderung der Schallgeschwindigkeit  $\delta v/v$  lässt sich direkt über die Verschiebung der Resonanzfrequenz  $f_0$  bestimmen. Wegen  $f_0 \propto v$  gilt unter Vernachlässigung der thermischen Expansion

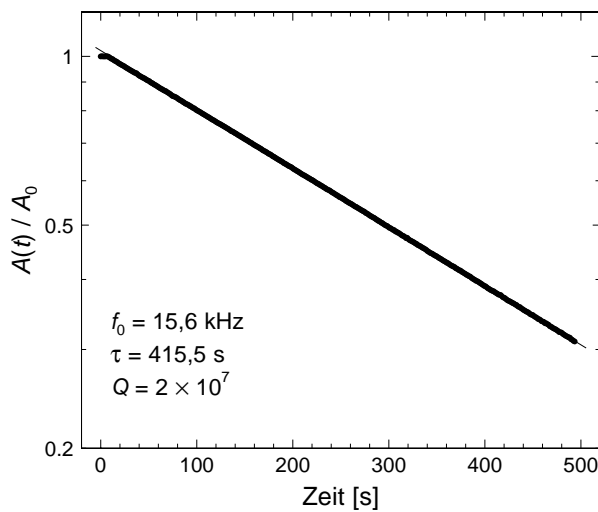
$$\frac{\delta f_0}{f_0} = \frac{f_0(T) - f_0(T_0)}{f_0(T_0)} = \frac{v(T) - v(T_0)}{v(T_0)} = \frac{\delta v}{v}, \quad (5.7)$$

wobei  $T_0$  eine beliebige Referenztemperatur ist.

## Innere Reibung

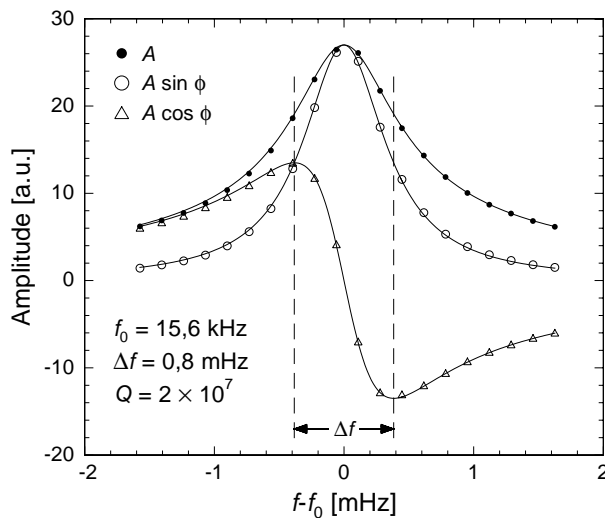
In einem realen mechanischen Oszillator wird während einer Schwingungsperiode ein Teil der Schwingungsenergie dissipiert. Ein Maß für diese Schwingungsdämpfung ist die innere Reibung  $Q^{-1}$  (Gl. 4.9). Experimentell lässt sich diese durch zwei unterschiedliche Methoden bestimmen.

Beim *freien Amplitudenzerfall* (siehe Abb. 5.3) schaltet man die Anregungsspannung ab; aus der Zeitkonstante  $\tau$  des folgenden exponentiellen Abfalls der Amplitude lässt sich nach Gl. 4.10 die innere Reibung bzw. die Güte  $Q$  berechnen.



**Abb. 5.3:** Freier Amplitudenzerfall eines Silizium-Paddles bei 4,2K. Nach 6 s wurde die Anregungsspannung abgeschaltet. Die durchgezogene Linie ist ein Fit gemäß Gl. 4.8.

Eine weitere Methode zur Bestimmung der Güte ist das Aufnehmen von *Resonanzkurven* (siehe Abb. 5.4). Hierbei werden in einem Intervall um die Resonanzfrequenz  $f_0$   $A$ ,  $A \sin \Phi$  und  $A \cos \Phi$  in Abhängigkeit von der Anregungsfrequenz  $f$  gemessen. Die Fre-



**Abb. 5.4:** Resonanzkurven eines Silizium-Paddles bei 4,2K. Aufgetragen sind  $A$ ,  $A \sin \Phi$  und  $A \cos \Phi$  als Funktion der Frequenz. Die durchgezogenen Kurven sind Lorentz-Fits gemäß Gl. 5.8 – 5.10.

quenzabhängigkeit der Amplitude ist hierbei durch eine Lorentzkurve

$$A \propto \frac{Q}{\sqrt{(f_0^2 - f^2)^2 Q^2 + f_0^2 f^2}} \stackrel{(f \approx f_0)}{\approx} \frac{Q}{f_0 \sqrt{f_0^2 + 4Q^2(f_0 - f)^2}}, \quad (5.8)$$

gegeben, wobei  $f_0$  hier eigentlich die Resonanzfrequenz des freien ungedämpften Oszillators bezeichnet. Infolge der hohen Güte des Paddles kann jedoch der Unterschied zur Frequenz  $f_e = f_0 \sqrt{1 - 1/2Q^2}$ , bei der die Amplitude der erzwungenen gedämpften Schwingung maximal ist, und zur Resonanzfrequenz  $f_g = f_0 \sqrt{1 - 1/4Q^2}$  der freien gedämpften Schwingung vernachlässigt werden. Für den Phasenwinkel  $\Phi$  gelten die Beziehungen

$$\cos \Phi = \frac{Q(f_0^2 - f^2)}{\sqrt{(f_0^2 - f^2)^2 Q^2 + f_0^2 f^2}} \stackrel{(f \approx f_0)}{\approx} \frac{2Q(f_0 - f)}{\sqrt{f_0^2 + 4Q^2(f_0 - f)^2}} \quad (5.9)$$

und

$$\sin \Phi = \frac{f_0 f}{\sqrt{(f_0^2 - f^2)^2 Q^2 + f_0^2 f^2}} \stackrel{(f \approx f_0)}{\approx} \frac{f_0}{\sqrt{f_0^2 + 4Q^2(f_0 - f)^2}}. \quad (5.10)$$

Aus der Halbwertsbreite  $\Delta f$  lässt sich die Güte dann gemäß

$$Q = \frac{f_0}{\Delta f} \quad (5.11)$$

berechnen, wobei  $\Delta f$  den Frequenzabstand der beiden Punkte bezeichnet, an denen die Amplitude jeweils auf  $A_0/\sqrt{2}$  abgefallen ist.

Beide Methoden liefern in einem Rahmen von etwa 1-5% die gleichen Ergebnisse. Die Aufnahme von Resonanzkurven weist jedoch eine Reihe von Vorzügen auf. So lassen sich Nichtlinearitäten aufgrund zu hoher Anregungsspannungen durch eine Verkippung der Resonanzkurven leicht erkennen (siehe Kap. 4.3). Außerdem können mit dieser Methode Amplitudenoffsets und Zusatzphasen, mit denen die Signale häufig behaftet sind und die vermutlich elektronischen Ursprungs sind, bestimmt und korrigiert werden. Allerdings ist diese Methode bei hohen Güten sehr zeitaufwendig. Eine Mode mit  $Q = 3 \times 10^7$  weist bei einer Frequenz von 16 kHz eine Einschwingzeitkonstante von  $\tau \approx 10$  min auf. Das Aufnehmen einer Resonanzkurve mit 20 Punkten dauert dann ca. 10 h, da man nach jeder Frequenzänderung etwa eine Einschwingzeit von  $3\tau$  abwarten muss. Hier ist die Aufnahme von Amplitudenzerfällen geeigneter, da die Amplitude bereits nach einer Zeit  $t \approx \tau$  weit genug abgeklungen ist, um die Güte zuverlässig bestimmen zu können.

Zur Messung der Temperaturabhängigkeit der inneren Reibung genügt es, den Verlauf der Amplitude zu messen, die nach Gl. 5.8 für  $f = f_0$  proportional zur Güte ist, und bestimmt den Absolutwert von  $Q^{-1}$  lediglich an ausgewählten Temperaturpunkten durch Resonanzkurven und/oder Amplitudenzerfälle.



## 5.2 Induktive Detektion

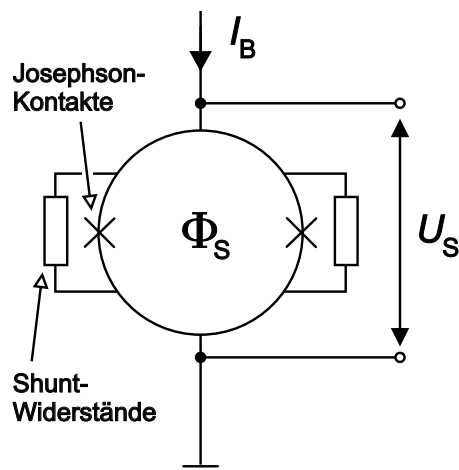
In Kap. 4.3 wurde die Notwendigkeit von möglichst kleinen Schwingungsamplituden bei der Durchführung von Vibrating Reed- oder Paddle-Messungen deutlich. Die konventionelle kapazitive Detektionstechnik stößt hierbei jedoch rasch an ihre Grenzen. Eine Möglichkeit, sehr kleine Verschiebungen zu bestimmen, liefert die Verwendung von SQUIDS. Diese Methode wurde beispielsweise beim Aufbau von Gravitationswellen-Detektoren [Ric97] oder für Messungen der Rotverschiebung von  $\gamma$ -Strahlen im Gravitationsfeld der Erde mittels Mößbauer-Spektroskopie [Iko91] eingesetzt. In den folgenden Abschnitten wird zunächst die Funktionsweise eines SQUID-Magnetometers erläutert sowie dessen Anwendung für die Detektion von Vibrating Reed-Schwingungen.

### 5.2.1 SQUID-Magnetometer

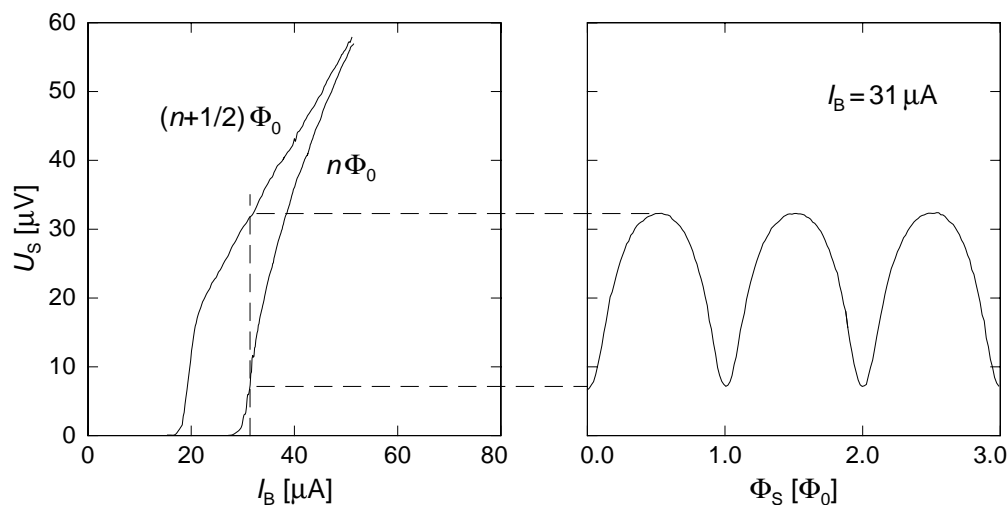
Ein dc-SQUID (*Superconductive QUantum Interference Device*) ist ein supraleitender Kreis, der an zwei Stellen von so genannten Josephson-Kontakten unterbrochen wird (Abb. 5.5). An diesen dünnen Isolationsschichten kann ein äußerer magnetischer Fluss in das Innere der SQUID-Schleife eindringen.

Die über dem SQUID abfallende Spannung  $U_S$  hängt neben dem Biasstrom  $I_B$  in charakteristischer Weise vom magnetischen Fluss  $\Phi_S$  durch die vom SQUID umschlossene Fläche ab (siehe z.B. [Lou74]). Das linke Teilbild der Abb. 5.6 zeigt  $U_S$  in Abhängigkeit von  $I_B$  für die magnetischen Flüsse  $\Phi_S = n\Phi_0$  und  $\Phi_S = (n + 1/2)\Phi_0$ .  $\Phi_0 = h/2e = 2,07 \times 10^{-15} \text{ Tm}^2$  bezeichnet hierbei das so genannte Flussquant. Bis zu einem kritischen Strom  $I_C$  fällt keine Spannung über dem SQUID ab, da der Strom durch das Bauteil durch Cooper-Paare verursacht wird, die die dünne Isolationsschicht durchtunneln. Oberhalb von  $I_C$  setzt das Tunneln von Quasiteilchen ein, so dass  $U_S$  einen endlichen Wert annimmt. Wählt man  $I_B$  nun etwas größer als den größten kritischen Strom, so hängt  $U_S$  besonders stark vom magnetischen Fluss  $\Phi_S$  ab (Abb. 5.6, rechts). Ohne weitere äußere Beschaltung ist das SQUID also ein nichtlinearer Fluss-Spannungs-Wandler.

Um das SQUID als lineares Messgerät nutzen zu können, ist eine zusätzliche Elektronik

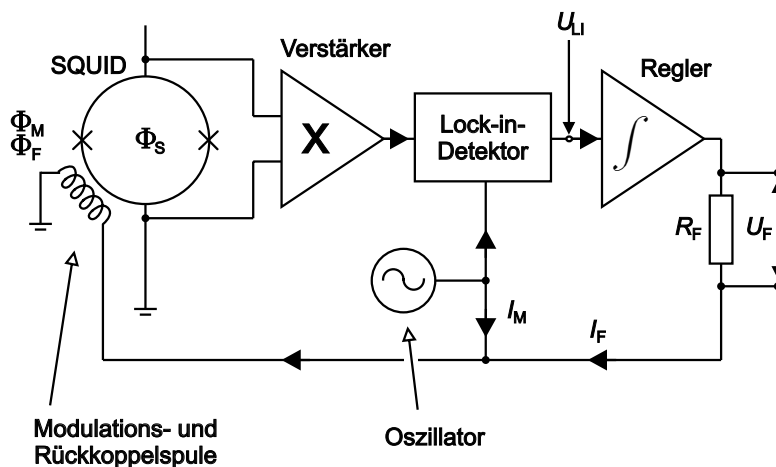


**Abb. 5.5:** Schematische Darstellung eines dc-SQUIDs (nach [Wei96]). Die Shunt-Widerstände unterdrücken das sonst hysteretische Verhalten der Strom-Spannungskennlinie.



**Abb. 5.6:** Links: Spannungs-Strom-Charakteristik eines dc-SQUIDs für  $\Phi_S = n\Phi_0$  und  $\Phi_S = (n+1/2)\Phi_0$  (links). Rechts: Spannungs-Fluss-Charakteristik bei festem Biasstrom  $I_B > I_C$  (nach [Wei96]).

nötig. Eine mögliche Realisierung stellt die so genannte *Flux-Locked-Loop*-Schaltung dar (Abb. 5.7). Das Messsignal ist hierbei der Strom  $I_F$  (bzw. der Spannungsabfall  $U_F$  über dem Feedback-Widerstand  $R_F$ ), der über eine Rückkoppelspule zusätzlich eingekoppelt werden muss, um den Fluss im SQUID konstant zu halten. Es wird also eine Regelung benötigt, um an einem festen Arbeitspunkt der Fluss-Spannungs-Kennlinie zu bleiben. Als Regelgröße wird die Ableitung der Spannung  $U_S$  verwendet, so dass der Kompensationsfluss stets so nachgeregelt wird, dass der Nettofluss durch das SQUID in einem lokalen Extremum der Fluss-Spannungs-Kennlinie festgehalten wird und der Kompensationsfluss linear mit dem zu messenden Fluss zusammenhängt. Steigt der Fluss durch das SQUID schneller an, als der Regler den Rückkoppelfluss  $\Phi_F$  nachführen kann, so kann der Arbeitspunkt auf ein



**Abb. 5.7:** Prinzipieller Aufbau einer Flux-Locked-Loop-Elektronik zur Linearisierung der Fluss-Spannungs-Charakteristik eines dc-SQUIDs mit einer flussmodulierten Auslesetechnik.

anderes Maximum der Fluss-Spannungs-Kennlinie springen.

Die Ableitung von  $U_S$  wird durch die Lock-In-Detektion der SQUID-Antwort auf ein Modulationssignal  $I_M$  gemessen. Die Frequenz dieses Modulationsstroms stellt eine obere Grenze für die Bandbreite der SQUID-Elektronik dar.

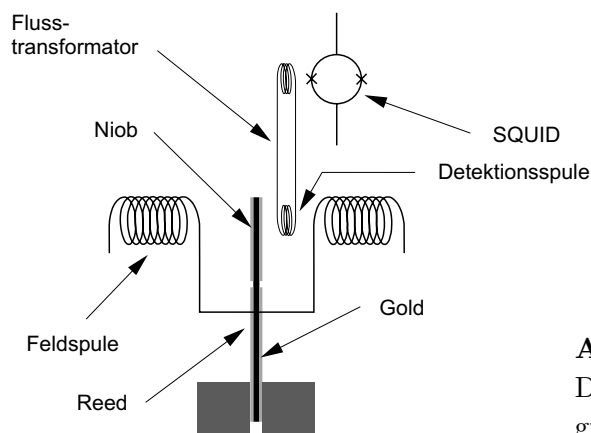
### 5.2.2 Experimenteller Aufbau

Um das SQUID zur Detektion der Schwingung eines Vibrating Reeds verwenden zu können, muss die Bewegung des Reeds zu Änderungen eines Magnetfelds führen. Ein nahe liegender Ansatz ist, ein kleines Stück eines Permanentmagneten am Reed zu befestigen. Bei dieser Vorgehensweise besteht jedoch keine Möglichkeit, die mit der Reed-Bewegung verbundenen Flussänderungen im SQUID auf die jeweilige Oszillationsamplitude anzupassen, um beispielsweise zu große Flussänderungen zu vermeiden, die zu Sprüngen des Arbeitspunkts auf der Fluss-Spannungs-Kennlinie führen können.

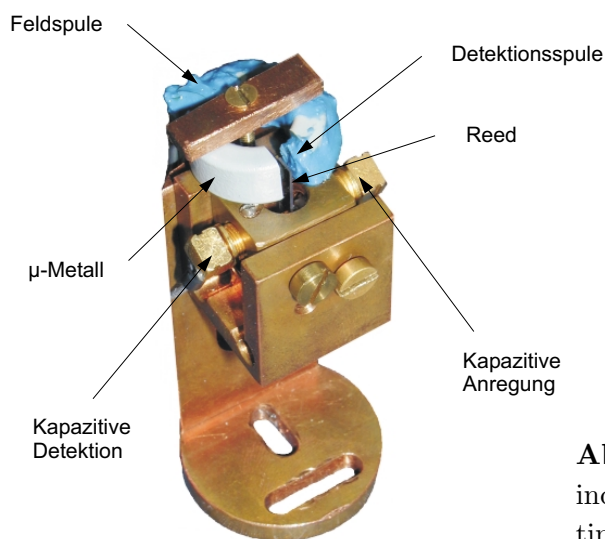
Aus diesem Grund wurde im Rahmen dieser Arbeit ein anderer Ansatz gewählt, der in Abb. 5.8 dargestellt ist. Ein supraleitendes Reed befindet sich zwischen einer Feldspule und einer Detektionsspule. Aufgrund der Supraleitung kann das durch die Feldspule erzeugte Magnetfeld nicht in das Reed eindringen, so dass dessen Bewegung im magnetischen Feld zu deutlichen Änderungen des magnetischen Flusses durch die Detektionsspule führt (siehe auch Abb. 5.10 und 5.11), die über einen Flusstransformator in das SQUID eingekoppelt werden. Man misst also die Gegeninduktivität  $M_{FD}(x)$  zwischen Feld- und Detektionsspule, die eine Funktion der Reedposition  $x$  ist.

Für die in Kap. 6.1.2 vorgestellten Messungen wurde auf ein Reed aus a-SiO<sub>2</sub> auf der oberen Hälfte beidseitig ein ca. 100 nm dicker Niob-Film aufgedampft. Der untere Teil wurde von beiden Seiten mit etwa 30 nm Gold beschichtet, um einen guten thermischen Kontakt mit dem Probenhalter zu gewährleisten.

Abb. 5.9 zeigt die verwendete Messapparatur. Das obere Ende des Reeds befindet sich in der Mitte einer etwa 4 mm breiten Aussparung eines Rings aus  $\mu$ -Metall mit einem Durchmesser von etwa 10 mm.  $\mu$ -Metall ist eine Eisenlegierung mit einer sehr hohen Permeabilität von  $\mu \approx 10^5$ , die 76% Nickel, 5% Kupfer und 2% Kobalt enthält. Als Feldspule dienen 130 Windungen eines um den Ring gewickelten Niob-Titan-Drahts. Auf diese Weise



**Abb. 5.8:** Prinzipieller Aufbau der SQUID-Detektion. Die Elektroden zur kapazitiven Anregung und Detektion sind nicht eingezeichnet.



**Abb. 5.9:** Foto des experimentellen Aufbaus zur induktiven Detektion der Schwingung eines Vibrating Reeds.

lassen sich mit einem Strom  $I_{\text{Feld}} = 10 \text{ mA}$  durch die Feldspule innerhalb der Aussparung des Rings Magnetfelder von einigen Gauß erzeugen. Die Detektionsspule (2 mm Durchmesser) besteht aus zehn Windungen eines Niob-Drahts und befindet sich in ca. 1 mm Abstand vom Reed. Die Induktivität beträgt etwa 600 nH und stimmt mit der Induktivität der Einkoppelspule des SQUIDs überein. Der Flusstransformator aus Detektionsspule und Einkoppelspule ist ein geschlossener supraleitender Kreis, der zur Abschirmung von Störfeldern von einer supraleitenden Abschirmung aus Lötzinn umgeben ist. Sowohl die Feldspule als auch die Detektionsspule sind mit Stycast 2850 FT fest mit dem  $\mu$ -Metall-Ring verklebt.

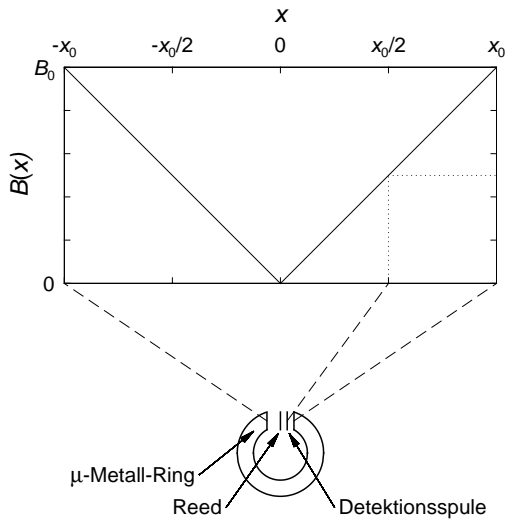
Die Anregung erfolgt mit der in Abschnitt 5.1 beschriebenen kapazitiven Methode mithilfe einer Elektrode, die sich vor dem unteren vergoldeten Bereich des Reeds befindet. Eine zweite Elektrode auf der gegenüberliegenden Seite dient der kapazitiven Detektion, so dass ein Vergleich der beiden Detektionstechniken möglich ist.

Das Messprinzip erfolgt nach der gleichen Methode, die in Abschnitt 5.1.2 für die kapazitive Detektion vorgestellt wurde. Auch die äußere elektronische Beschaltung kann komplett übernommen werden. In Abb. 5.2 muss lediglich berücksichtigt werden, dass nun die SQUID-Spannung  $U_S$  das Eingangssignal für den Lock-In-Verstärker darstellt <sup>1</sup>.

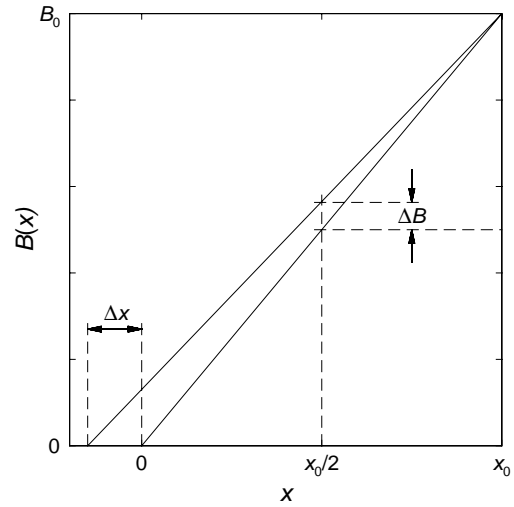
### Auflösung der SQUID-Detektion

In Abb. 5.10 ist der prinzipielle Verlauf des Magnetfeldes innerhalb des Spalts im  $\mu$ -Metall-Ring dargestellt. An den Rändern des  $2x_0$  breiten Spalts nimmt das Feld den Wert  $B_0$  an, der ohne Reed im gesamten Zwischenraum herrschte. In der Mitte muss das Feld infolge der supraleitenden Beschichtung des Reeds verschwinden. Berechnungen des Feldverlaufs mit finiten Elementen haben gezeigt, dass der Verlauf an den Rändern etwas flacher als der in Abb. 5.10 dargestellte ist, für eine Abschätzung der auftretenden Effekte kann jedoch

<sup>1</sup>Nach Abb. 5.7 eigentlich  $U_F$ . Dieser Unterschied wird im Folgenden einfachheitshalber vernachlässigt.



**Abb. 5.10:** Prinzipieller Verlauf des Magnetfeldes im Spalt der Breite  $2x_0$  des  $\mu$ -Metall-Rings in Abhängigkeit vom Abstand zum Reed. Die gestrichelten Linien deuten die Breite des Spalts und die Position der Detektionsspule an.



**Abb. 5.11:** Eine Auslenkung des Reeds um  $\Delta x$  bewirkt eine Änderung des Magnetfeldes innerhalb der Detektionsspule um  $\Delta B$ . Dies entspricht einer Flussänderung  $\Delta\Phi = A\Delta B$  durch die Querschnittsfläche  $A$  der Spule, die mit dem SQUID gemessen werden kann.

von einem linearen Verlauf

$$B(x) = \frac{B_0}{x_0} x \quad (5.12)$$

für  $x \geq 0$  ausgegangen werden.

Wird das Reed um  $\Delta x$  aus der Ruhelage ausgelenkt, muss das Magnetfeld an der neuen Position verschwinden, so dass der Feldverlauf nun durch

$$B_{\Delta x}(x) = \frac{B_0}{x_0 + \Delta x} (x + \Delta x) \quad (5.13)$$

gegeben ist. Am Ort der Detektionsspule kommt es dadurch zu einer Magnetfeldänderung um

$$\Delta B = B_{\Delta x}(x_0/2) - B(x_0/2) = \frac{B_0}{x_0 + \Delta x} \left( \frac{x_0}{2} + \Delta x \right) - \frac{B_0}{2} \quad (5.14)$$

Für  $\Delta x \ll x_0$  lässt sich eine Taylorentwicklung durchführen, und man findet in erster Ordnung

$$\Delta B \approx \frac{B_0}{2x_0} \Delta x \quad (5.15)$$

Dies entspricht einer Flussänderung  $\Delta\Phi = A\Delta B$  durch die Querschnittsfläche  $A \approx 31 \text{ mm}^2$  der Detektionsspule (man beachte die zehn Windungen der Spule).

Die minimale Flussänderung, die mit dem SQUID gemessen werden kann, ist prinzipiell nur durch sein weißes Rauschen von  $4\mu\Phi_0/\sqrt{\text{Hz}}$  limitiert; bei einer typischen Integrationszeit bei der Lock-In-Detektion von 1 s entspricht dies einem Flussrauschen von  $\Delta\Phi_R = 4\mu\Phi_0$ .

Nimmt man nun an, dass  $\Delta\Phi$  das SQUID-Rauschen um mindestens eine Größenordnung übertreffen soll, ergibt sich damit für ein Magnetfeld von  $B_0 = 5 \text{ G}$  eine Ortsauflösung von  $\Delta x < 10^{-13} \text{ m}$ . Es sei allerdings betont, dass sich die Empfindlichkeit durch Verwendung höherer Magnetfelder prinzipiell beliebig steigern lässt, solange das Feld – beispielsweise durch Wirbelströme – nicht die Schwingungseigenschaften des Reeds beeinflusst.

Bei der kapazitiven Methode beträgt das Rauschen der Detektionsspannung typischerweise einige  $10 \text{ nV}$ , so dass Reedauslenkungen gemessen werden können, die zu Messsignalen  $U_d \geq 100 \text{ nV}$  führen. Nach Gl. 5.4 ergibt sich damit mit typischen Werten  $C_L \approx 500 \text{ pF}$ ,  $C_d \approx 1 \text{ pF}$ ,  $U_B \approx 200 \text{ V}$  und  $x_d \approx 100 \mu\text{m}$  eine Ortsauflösung von einigen  $10^{-11} \text{ m}$ . Diese Auflösung lässt sich zwar prinzipiell durch eine höhere Vorspannung  $U_B$  oder einen kleineren Elektrodenabstand  $x_d$  verbessern, allerdings erfordert dies zum einen eine sehr aufwendige Elektrodenjustierung und erhöht zum anderen die Gefahr elektrischer Überschläge zwischen Elektrode und Probe.

Ein Vergleich der experimentell mit beiden Methoden gewonnenen Ergebnisse erfolgt in Kap.6.1.

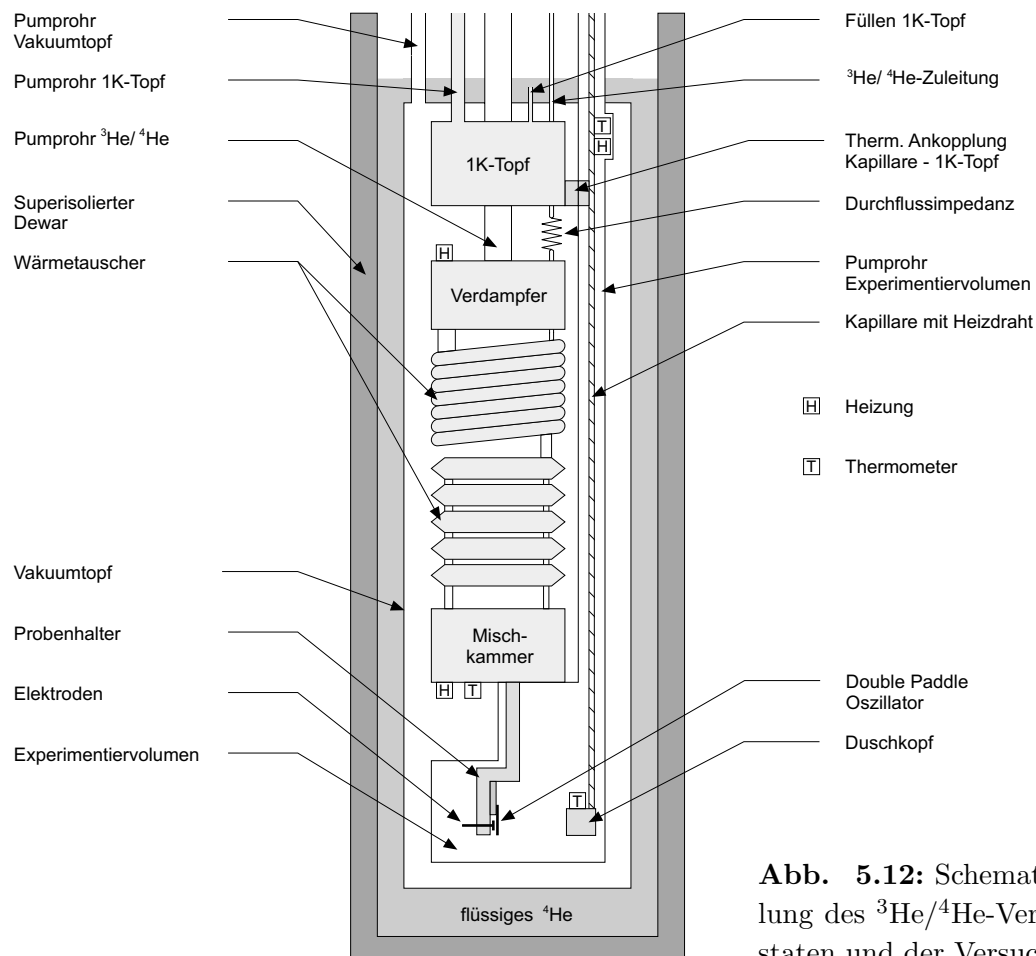
### 5.3 Der Kryostat

Um das Paddle auf Temperaturen im Millikelvinbereich abkühlen zu können, ist der Probenhalter (Abb. 5.1) an der Mischkammer eines  $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verdünnungskryostaten befestigt (siehe Abb. 5.12). Auf die Funktionsweise eines solchen Kryostaten soll hier nicht eingegangen werden, für einen Überblick siehe z.B. [Pob92, Ens00]. Die eigentliche Versuchsanordnung befindet sich innerhalb eines am Mischkammerboden angebrachten kupfernen Experimentiervolumens. Dieser abgeschlossene Behälter hat den Vorteil, dass zum Abkühlen benötigtes Heliumaustauschgas nicht mit dem Paddle und darauf kondensierten Edelgasfilmen in Berührung kommen kann. Die Mischkammertemperatur wird über Widerstandsthermometrie nach der Vierdrahtmethode bestimmt. Durch hinreichend niedrige Anregungsspannungen kann auch bei sehr tiefen Temperaturen eine Selbstheizung des Thermometers weitgehend vermieden werden. Für Temperaturen oberhalb von etwa  $2 \text{ K}$  wird ein Widerstand aus Rhodium-Eisen verwendet, für tiefere Temperaturen ein Kohlethermometer, das für sehr tiefe Temperaturen mittels  $^{60}\text{Co}$ -Kernorientierungsthermometrie geeicht wurde. Ohne experimentelle Aufbauten erreicht der Kryostat eine Basistemperatur von etwa  $5 \text{ mK}$ , mit eingebautem Experiment ca.  $8 - 15 \text{ mK}$ , da ein zusätzlicher Wärmeeintrag durch die elektrischen Zuleitungen und die Wärmestrahlung der Dusche erfolgt.

Um bei Temperaturen oberhalb der Basistemperatur arbeiten zu können, befinden sich zwei Heizwiderstände von  $150$  bzw.  $500 \Omega$  an der Mischkammer. Die Temperaturregelung erfolgt mithilfe eines in die Widerstandsmessbrücke integrierten PID-Reglers. Die damit erreichbare Temperaturstabilität beträgt wenige Promille.

Zum Aufdampfen der Filme dient eine etwa  $2 \text{ m}$  lange Edelstahlkapillare (Außendurchmesser  $1,4 \text{ mm}$ ), die berührungsfrei durch das Pumprohr des Experimentiervolumens geführt wird und auf Höhe der Probe in einem Abstand von  $5 \text{ cm}$  vor ihr endet, so dass ein ho-

mogenes Filmwachstum auf der gesamten Substratfläche gewährleistet wird. An diesem Ende befindet sich ein „Duschkopf“, der aus einem Kupferhohlzylinder besteht und mit einem feinmaschigen Metallgitter abgeschlossen ist. Die Kapillare ist thermisch an den 1 K-Topf angekoppelt, so dass die Dusche eine minimale Temperatur von etwa 2,2 K erreicht. Um während der Filmpräparation ein Ausfrieren der Edelgase an den Innenwänden der Kapillare zu verhindern, ist diese auf ihrer gesamten Länge mit mehreren Heizdrähten umwickelt. An der thermischen Ankopplung an den 1 K-Topf befindet sich ein zusätzlicher Heizwiderstand, der der starken Kühlung der Kapillare an dieser Stelle entgegenwirkt. Aus diesem Grund muss bei der Kopplung zwischen Kapillare und 1 K-Topf darauf geachtet werden, dass die Kapillare nach der Filmpräparation zwar möglichst tiefe Temperaturen erreichen kann, der 1 K-Topf aber dennoch auch während des Aufdampfens trotz der notwendigen großen Heizleistung an der Kapillare noch betrieben werden kann. Die Kapillarentemperatur wird durch zwei  $\text{RuO}_2$ -Thermometer, die am Duschkopf bzw. an der 1 K-Topf-Ankopplung angebracht sind, gemessen. Bis zu Temperaturen der Dusche von etwa 20 – 30 K kann der Mischbetrieb des Kryostaten bei einer Mischkammertemperatur von etwa 100 mK aufrechterhalten werden. Bei höheren Temperaturen der Dusche ist durch Zirkulation des  $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Gemischs eine Stabilisierung der Mischkammertemperatur bei et-



**Abb. 5.12:** Schematische Darstellung des  $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verdünnungskryostaten und der Versuchsanordnung.

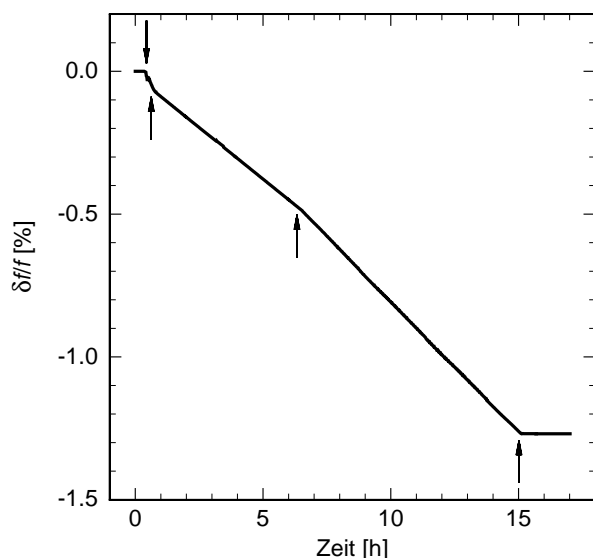
wa 1 K möglich. Ab Duschkopftemperaturen von etwa 80 K kann die Mischkammer durch Verwendung von Austauschgas außerhalb des Experimentiervolumens bei Temperaturen von etwa 5 K gehalten werden.

## 5.4 Präparation der Filme

Für die Präparation der aufzudampfenden Edelgase stehen zwei 1,4 l große Behälter zur Verfügung. Dieses relativ große Vorratsvolumen gewährleistet, dass sich der Gasdruck während des Aufdampfens nur wenig ändert, um den Gasstrom möglichst konstant halten zu können. Für eine Edelgasmischung werden beide Behälter separat mit einer geeigneten Menge einer Gassorte gefüllt und mindestens eine Stunde vor Aufdampfbeginn miteinander verbunden, um eine vollständige Durchmischung der Gassorten sicherzustellen.

Zur Vorbereitung des Aufdampfprozesses wird zunächst die im letzten Abschnitt beschriebene Kapillare auf die gewünschte „Betriebstemperatur“ geheizt, um einen ungehinderten Gasfluss zu gewährleisten. Insbesondere bei Edelgasmischungen muss darauf geachtet werden, dass die Gassorte mit der höheren Sublimationstemperatur an keiner Stelle der Kapillare ausfrieren kann, um eine Verfälschung des gewünschten Mischungsverhältnisses zu vermeiden. Die Aufdampfgeschwindigkeit kann mit einem Nadelventil reguliert werden.

Infolge der hohen Güte der AT1-Mode des Paddles können die während der Filmdposition auftretenden Frequenzänderungen nicht schnell genug nachgeregelt werden, um den Aufdampfprozess in situ verfolgen zu können. Aus diesem Grund wurde das Paddle während der Filmpräparation meist auf der AT2-Mode betrieben, deren Güte etwa 5–10 mal niedriger ist. In Abb. 5.13 ist der Aufdampfprozess eines Neonfilms bei einer Substrattemperatur von etwa 100 mK dargestellt. Der erste Pfeil kennzeichnet den Zeitpunkt, an dem das Nadelventil geöffnet wurde, bei den beiden folgenden Pfeilen wurde das Ventil jeweils weiter geöffnet, beim letzten wurde es geschlossen. Bei gleicher Nadelventilstellung



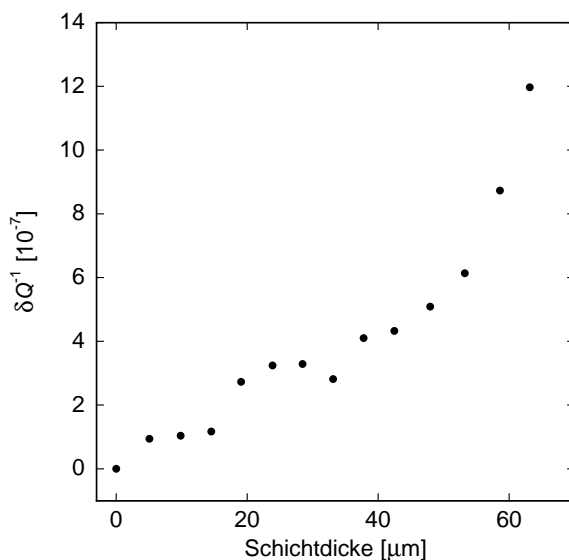
**Abb. 5.13:** Frequenzänderung während der Präparation eines Neonfilms. Die Pfeile kennzeichnen die Zeitpunkte, an denen die Nadelventilstellung verändert wurde. Die erreichte Filmstärke beträgt etwa  $18,8 \mu\text{m}$ .



– also bei konstanter Aufdampfgeschwindigkeit – nimmt die Frequenz wie nach Gl. 4.15 erwartet linear ab.

Bei Aufdampfraten oberhalb von etwa 30 nm/min kann die Regelung den Frequenzänderungen nicht mehr folgen. Um Filme mit Raten von einigen 100 nm/min aufdampfen zu können, lässt sich jedoch eine manuelle „Regelung“ verwenden: Die Frequenz des Synthesizers wird auf einen Wert unterhalb der aktuellen Resonanzfrequenz gesetzt. Wenn die Resonanzfrequenz die aktuelle Messfrequenz erreicht – dies lässt sich leicht durch den Vorzeichenwechsel des  $A \cos(\Phi)$ -Signals erkennen – wird die Messfrequenz weiter erniedrigt.

Der Verlauf der inneren Reibung lässt sich in situ während des Aufdampfprozesses kaum bestimmen, da auch bei niedrigen Wachstumsraten die Regelung zu langsam ist, um den Frequenzänderungen genau genug folgen zu können, so dass keine zuverlässige Amplitudenmessung möglich ist. Um dennoch die Abhängigkeit der inneren Reibung von der Filmdicke messen zu können, wurde ein Neonfilm in mehreren Schritten bei etwa 100 mK aufgedampft, so dass zwischen den einzelnen Aufdampfvorgängen  $Q^{-1}$  (bei der AT1-Mode) mithilfe von Amplitudenzerfällen bestimmt werden konnte (Abb. 5.14). Die gemessene Filmdickenabhängigkeit weicht deutlich von dem nach Gl. 4.14 vorhergesagten linearen Verlauf ab. Der starke Anstieg oberhalb von etwa  $50 \mu\text{m}$  lässt sich vermutlich darauf zurückführen, dass in diesem Bereich die Filmdicke nicht mehr sehr viel kleiner als die Dicke des Paddles ist, was jedoch Voraussetzung für die Gültigkeit von Gl. 4.14 ist. Bei kleineren Filmdicken lassen sich Abweichungen bis zu einem gewissen Grad durch die schichtweise Präparation des Films erklären: Bei jeder Teilschicht lagen geringfügig unterschiedliche Aufdampfbedingungen vor, was unterschiedliche Werte der Dichte und der elastischen Konstanten zur Folge haben kann. Allerdings lässt sich auf diese Weise nicht erklären, dass die innere Reibung mit zunehmender Dicke teilweise sogar abnimmt. Dies legt den Schluss nahe, dass die Verzerrungsenergie sehr viel komplexer zwischen Substrat und Film verteilt ist, als für Gl. 4.14 angenommen wurde.



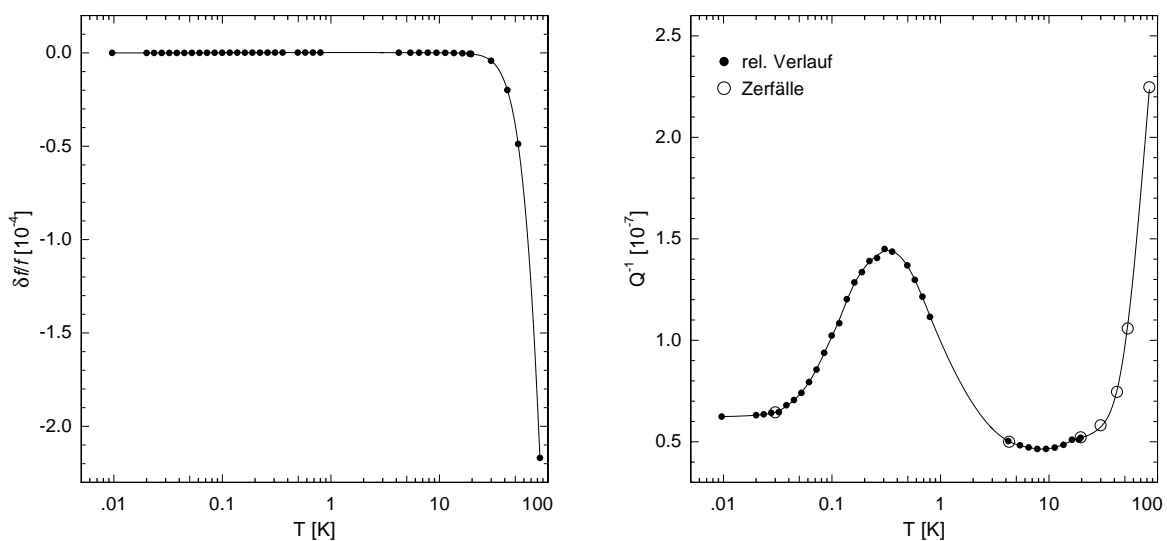
**Abb. 5.14:** Abhängigkeit der inneren Reibung eines Neonfilms von der Schichtdicke.  $Q^{-1}$  wurde durch Amplitudenzerfälle während Aufdampfpausen gemessen.

## 5.5 Untergrund der Silizium-Paddles

In Abb. 5.15 ist die Temperaturabhängigkeit der relativen Schallgeschwindigkeitsänderung  $\delta v/v$  und der inneren Reibung  $Q^{-1}$  der AT1-Mode des verwendeten trocken geätzten Silizium-Paddles dargestellt. Unterhalb von etwa 30 K zeigt  $\delta v/v$  nur eine sehr geringe Temperaturabhängigkeit, oberhalb hiervon fällt  $\delta v/v$  deutlich ab, bis 80 K um etwa  $2 \times 10^{-4}$ . Die innere Reibung nimmt von hohen Temperaturen ausgehend zunächst ab, bis zwischen 30 und 4 K ein nahezu temperaturunabhängiger Wert von etwa  $5 \times 10^{-8}$  erreicht wird. Unterhalb von 4 K steigt  $Q^{-1}$  allerdings wieder an, bis bei etwa 300 mK ein deutlich ausgeprägtes Maximum erreicht wird, und fällt schließlich wieder auf  $6 \times 10^{-8}$  ab.

Dieses Maximum in der inneren Reibung wurde auch in der Pohl-Gruppe an einigen Paddles beobachtet und auf die Existenz von Bor-Verunreinigungen im Silizium zurückgeführt [Whi96].

Erstaunlicherweise verschwand dieses Maximum nach dem Bedampfen des Paddles mit mehreren  $\mu\text{m}$  dicken Edelgasfilmen fast vollständig (siehe Abbn. 6.5 und 6.6), so dass durch eine Untergrundkorrektur gemäß Gl. 4.14 ein „Dip“ im Temperaturverlauf der inneren Reibung der Filme entstünde. Neben den trocken geätzten Paddles wurden zunächst auch lasergeschnittene Oszillatoren eingesetzt. Diese zeigen zwar einen deutlich höheren Absolutwert der inneren Reibung, jedoch kein Maximum im Temperaturverlauf. Messungen mit diesen Paddles an Neonfilmen ergaben bei tiefen Temperaturen eine nahezu temperaturunabhängige innere Reibung, deren Verlauf sehr gut mit den im Rahmen dieser Arbeit gemessenen (Roh-)Daten übereinstimmt (siehe [Cla00b]). Dies stellt – wie auch schon die Filmdickenabhängigkeit von  $Q^{-1}$  in Abb. 5.14 – die Anwendbarkeit von Gl. 4.14 zur Untergrundkorrektur in Frage. Aus diesem Grund wird in Kap. 6.2 auf eine Untergrundkorrektur der inneren Reibung verzichtet. Infolge der hohen Filmdicken von mehr als  $10 \mu\text{m}$  sollte



**Abb. 5.15:** Temperaturabhängigkeit der relativen Schallgeschwindigkeitsänderung (links) und der inneren Reibung (rechts) der AT1-Mode des verwendeten trocken geätzten Silizium-Paddles.

---

diese Vorgehensweise den relativen Verlauf von  $Q^{-1}$  nur unwesentlich beeinflussen, insbesondere den an den Edelgasfilmen beobachteten Dämpfungsanstieg oberhalb von einigen Kelvin. Für die in Kap. 6.3 gezeigten Desorptionsprozesse ist diese Problematik belanglos, da in diesen Experimenten lediglich der Verlauf der Resonanzfrequenz von Bedeutung ist.

Einige der in dieser Arbeit vorgestellten Messungen wurden mit einem Paddle durchgeführt, das von R. O. Pohl zur Verfügung gestellt wurde. Diese Messungen sind an der Frequenz der AT1-Mode von etwa 5,6 kHz erkennbar. Der Untergrund dieses Paddles entspricht qualitativ dem in Abb. 5.15 dargestellten, die innere Reibung betrug bei 20 mK allerdings nur etwa  $2 \times 10^{-8}$ .



## 6. Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen vorgestellt und diskutiert.

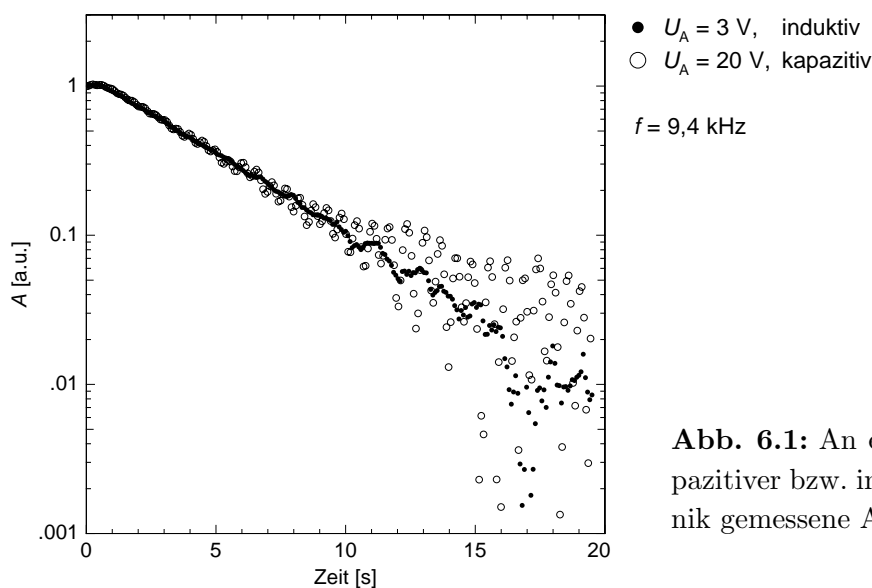
In Abschnitt 6.1 wird zunächst die induktive Detektionstechnik mit der konventionellen Methode anhand von Messungen an Niob- und  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>-Reeds verglichen.

In den beiden folgenden Kapiteln werden Messungen an Edelgasfilmen, die auf Double Paddle Oszillatoren aufgedampft wurden, vorgestellt. Diese Messungen wurden alle mithilfe der kapazitiven Detektionstechnik durchgeführt. Abschnitt 6.2 behandelt die elastischen Eigenschaften reiner Edelgasfilme, während in Abschnitt 6.3 das Desorptionsverhalten binärer Edelgasgemischungen diskutiert wird.

### 6.1 Vergleich zwischen induktiver und kapazitiver Detektion

#### 6.1.1 Testmessungen an einem Niob-Reed

Um die prinzipielle Funktionsfähigkeit des in Kap. 5.2.2 vorgestellten experimentellen Aufbaus zur induktiven Detektionstechnik mithilfe eines dc-SQUIDS zu überprüfen, wurden zunächst Testmessungen an einem Niob-Reed durchgeführt. Bei großen Anregungsspannungen zeigte sich die induktive Detektionstechnik als gleichwertig gegenüber der kapazitiven Methode. Insbesondere bei der Grundmode des verwendeten Reeds mit einer Frequenz von 534 Hz stellte es sich jedoch als schwierig heraus, das Reed bei möglichst kleinen Amplituden zu betreiben, da niederfrequente Störungen wie z.B. Pumpenvibrationen oder Trittschall die Schwingung des Reeds störten. Aus diesem Grund wurden die im Folgenden



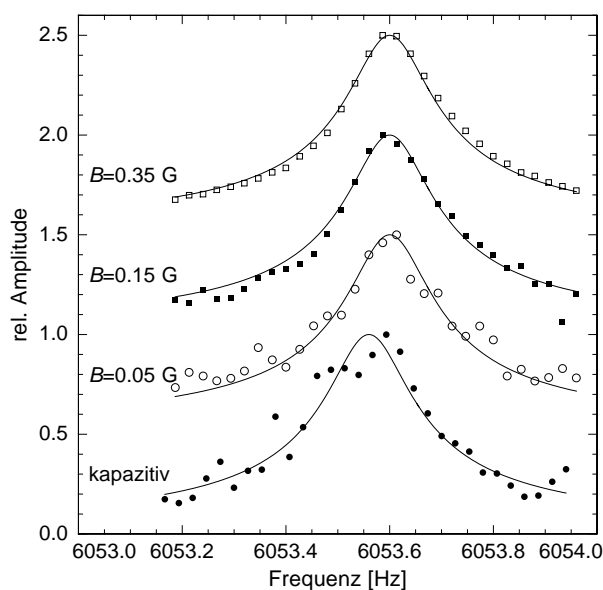
**Abb. 6.1:** An einem Niob-Reed mit kapazitiver bzw. induktiver Detektionstechnik gemessene Amplitudenzerfälle.

vorgestellten Messungen bei der zweiten Oberschwingung des Reeds mit einer Frequenz von 9448 Hz durchgeführt, bei der externe Störungen einen wesentlich geringeren Einfluss auf die eigentliche Schwingung hatten.

Abb. 6.1 zeigt Amplitudenzerfälle, die mithilfe beider Detektionsmethoden aufgenommen wurden. Die induktive Messung wurde mit einem Feldstrom durchgeführt, der einem Magnetfeld von etwa 0,02 G entspricht. Höhere Feldströme waren bei diesen ersten Testmessungen aus technischen Gründen nicht möglich. Wie sich bei späteren Messungen herausstellte (siehe auch Abb. 6.3), herrschte am Ort der Probe jedoch auch ohne Feldstrom bereits ein Magnetfeld von etwa 0,1 G. Die Mischkammertemperatur betrug 12 mK. Infolge der niedrigen Wärmeleitfähigkeit von supraleitendem Niob kann jedoch nicht mit letzter Sicherheit davon ausgegangen werden, dass auch das Reed diese Temperatur hatte; für einen prinzipiellen Test der neuen Detektionsmethode spielt dies jedoch keine Rolle. Während der mit der induktiven Methode gemessene Amplitudenzerfall bereits bei einer Anregungsspannung von 3 V eine gute Signalqualität aufweist, wird ein vergleichbares Signal-Rausch-Verhältnis mit der kapazitiven Technik erst mit einer um fast eine Größenordnung auf 20 V erhöhten Anregungsspannung erreicht. Bei  $U_A = 3$  V geht das kapazitive Signal vollständig im Rauschen unter.

### 6.1.2 Messungen an einem Glas-Reed

Eine wichtige Voraussetzung, die von der induktiven Detektionstechnik erfüllt werden muss, ist, dass die Schwingungseigenschaften des Reeds durch das angelegte Magnetfeld nicht beeinflusst werden. So wurde z.B. bei mit Silber bedampften Glas-Paddles im Magnetfeld ein Dämpfungsbeitrag aufgrund von Wirbelströmen beobachtet [Lay00]. Da bei den hier vorgestellten Messungen das Reed in dem Bereich, der sich innerhalb des Magnetfeldes befindet, supraleitend beschichtet ist (siehe Abb.5.8), sollten solche Effekte hier



**Abb. 6.2:** Resonanzkurve der zweiten Obermode eines Reeds aus  $a\text{-SiO}_2$ , die sowohl kapazitiv als auch induktiv bei verschiedenen Magnetfeldern gemessen wurde. Die Anregungsspannung betrug bei allen Messungen 2 V, die Temperatur 12 mK. Die Kurven wurden auf die jeweiligen Maxima normiert.

jedoch keine Rolle spielen, da evtl. vorhandene Wirbelströme höchstens eine vernachlässigbare Energiedissipation bewirken.

In Abb. 6.2 sind Resonanzkurven dargestellt, die an einem Quarzglas-Reed mit der kapazitiven Technik und der induktiven Methode bei unterschiedlichen Magnetfeldern aufgenommen wurden. Alle Kurven wurden mit einer Lorentzkurve gefittet, deren Halbwertsbreite einer Güte von 38000 entspricht, es konnte also keine signifikante Abhängigkeit der inneren Reibung vom angelegten Magnetfeld beobachtet werden.

Auch die Resonanzfrequenz zeigt keine Magnetfeldabhängigkeit. Allerdings ist zu erkennen, dass die induktiv gemessenen Resonanzfrequenzen einige hundertstel Hertz größer als die kapazitiv gemessene Frequenz ist. Dieser Effekt lässt sich verstehen, wenn man bedenkt, dass für die kapazitive Detektion eine Vorspannung  $U \approx 200 \text{ V}$  benötigt wird. Die Resonanzfrequenz des Reeds lässt sich vereinfacht durch einen Ausdruck der Form

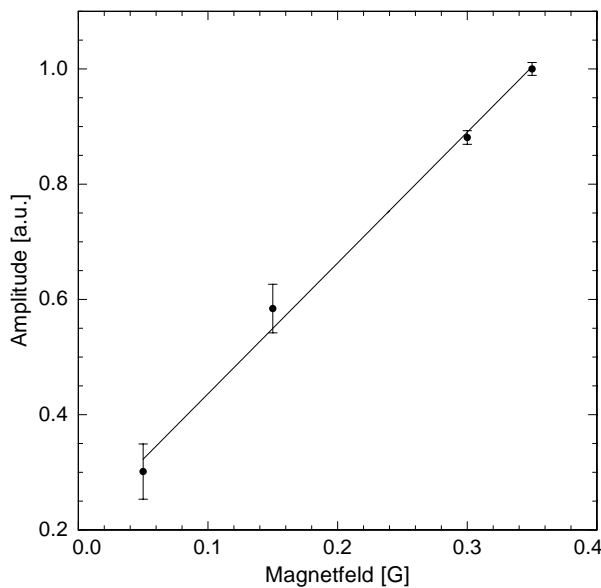
$$f_0 = \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (6.1)$$

mit einer effektiven Federkonstanten  $k$  und der Masse  $m$  beschreiben. Die Detektionselektrode bildet mit dem Reed einen Plattenkondensator mit dem Gleichgewichtsabstand  $g_d$ , so dass sich die rücktreibende Kraft

$$F = -k_{\text{mech}}x + \frac{1}{2}C\frac{U^2}{g_d - x} = -k_{\text{mech}}x + \frac{1}{2}\frac{\epsilon_0AU^2}{(g_d - x)^2} \quad (6.2)$$

des um  $x$  ausgelenkten Reeds durch einen elastischen und einen elektrischen Term ausdrücken lässt. Für die effektive Federkonstante ergibt sich damit

$$k = -\frac{dF}{dx} = k_{\text{mech}} - \frac{\epsilon_0AU^2}{(g_d - x)^3} \stackrel{(x \ll g_d)}{\approx} k_{\text{mech}} - \frac{\epsilon_0AU^2}{g_d^3}. \quad (6.3)$$



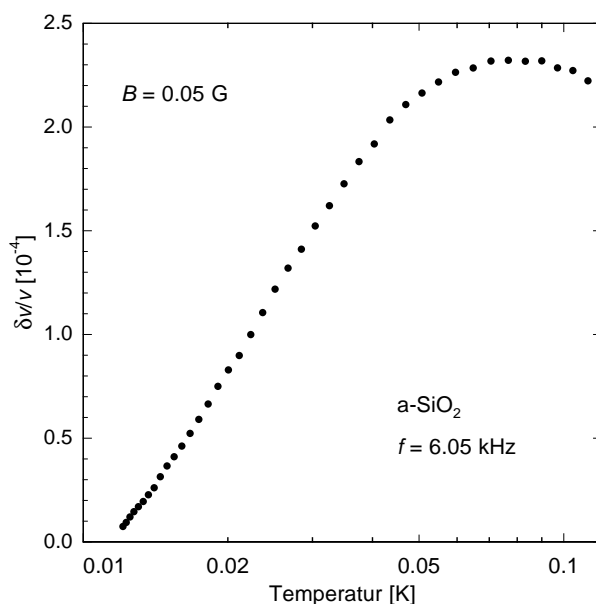
**Abb. 6.3:** Abhängigkeit der Schwingungsamplitude vom angelegten magnetischen Feld bei der SQUID-Detektion. Die Werte wurden auf die bei  $B = 0,35 \text{ G}$  gemessene Amplitude normiert.

Die Vorspannung  $U$  bewirkt also eine Verkleinerung der effektiven Federkonstanten und damit eine Reduktion der Resonanzfrequenz.

Weiterhin ist Abb. 6.2 zu entnehmen, dass sich das Signal-Rausch-Verhältnis mit wachsendem Magnetfeld kontinuierlich verbessert; bei  $B = 0,35$  G übertrifft es den entsprechenden Wert der kapazitiven Messung bereits um eine Größenordnung. An dieser Stelle sei betont, dass die verwendeten Magnetfelder verhältnismäßig klein sind; das Erdmagnetfeld beträgt zum Vergleich beispielsweise einige zehntel Gauss.

Abb. 6.3 zeigt schließlich die Abhängigkeit der Schwingungsamplitude vom Magnetfeld. Zwischen der Amplitude und dem Magnetfeld ist ein linearer Zusammenhang zu erkennen, wie nach Gl. 5.15 zu erwarten ist. Dieses Ergebnis demonstriert die praktische Einsetzbarkeit der SQUID-Detektion; ein nichtlinearer Zusammenhang zwischen Amplitude und Magnetfeld wäre hingegen mit erheblichen Komplikationen bei der Interpretation der Daten verbunden. Dass die Amplitude für  $B = 0$  nicht verschwindet, lässt sich auf Magnetfelder zurückführen, die auch ohne Strom durch die Feldspule im Kryostaten vorhanden sind; es handelt sich hierbei um eine permanente Magnetisierung, deren Vorzeichen sich durch Umpolung des Feldstroms umkehren lässt. Die in Abb. 6.3 aufgetragene Größe  $B$  bezeichnet jedoch nur das durch die Feldspule erzeugte Feld.

Als letzter Test der neuen Detektionsmethode wurde die Temperaturabhängigkeit der Schallgeschwindigkeit des Glas-Reeds gemessen (Abb. 6.4). Prinzipiell stimmt der Temperaturverlauf von  $\delta v/v$  gut mit der in Abb. 3.5 dargestellten kapazitiven Messung bei 5,03 kHz an einem  $\text{SiO}_2$ -Paddle überein: Bei tiefen Temperaturen steigt  $\delta v/v$  zunächst logarithmisch an, durchläuft bei ca. 80 mK ein Maximum und beginnt schließlich wieder abzufallen. Das Abknicken der Kurve – die während des Abkühlvorgangs des Kryostaten gemessen wurde – bei tiefen Temperaturen ist vermutlich auf ein Thermalisierungsproblem der Probe zurückzuführen. Neben dem Vibrating Reed befand sich ein weiteres Experiment



**Abb. 6.4:** Mit der induktiven Detektionstechnik gemessene Temperaturabhängigkeit der relativen Schallgeschwindigkeitsänderung von amorphem  $\text{SiO}_2$ .



innerhalb einer Spule, deren Edelstahlzylinder eine verhältnismäßig hohe Wärmekapazität und eine schlechte Wärmeleitfähigkeit besitzt. Diese Spule stellt bei tiefen Temperaturen ein „Wärmereservoir“ dar, dessen Energie nur langsam abgegeben werden kann. Dies hat zur Folge, dass die Temperatur auf der Experimentierplattform des Kryostaten bei einem zu schnellen Abkühlen höher ist, als das Thermometer anzeigt, das einige Zentimeter entfernt an der Mischkammer angebracht ist. Dieser Effekt wurde bereits bei früheren Experimenten an Double Paddle Oszillatoren, die sich innerhalb dieser Spule befanden, beobachtet [Lay00].

### 6.1.3 Diskussion

Abschließend sollen in diesem Abschnitt einige experimentelle Probleme, die bei den Messungen auftraten, diskutiert sowie auf Verbesserungsmöglichkeiten hingewiesen werden.

Als etwas problematisch stellte sich die Verwendung des  $\mu$ -Metall-Rings (siehe Abb. 5.9) heraus. In diesem Material existieren magnetische Domänen, deren Ausrichtung in den thermodynamischen Gleichgewichtszustand bei einem äußeren Magnetfeld mit einer gewissen Relaxationszeit erfolgt. Wurde beispielsweise bei einer Temperatur von 12 mK das Magnetfeld von 0 auf 0,3 G erhöht, so dauerte es etwa 30 min, bis das Magnetfeld einen konstanten Wert erreichte. Dieser Vorgang konnte beschleunigt werden, indem zunächst ein höherer Feldstrom eingestellt wurde, der zum „richtigen“ Zeitpunkt auf den gewünschten Wert korrigiert wurde. Allerdings ist der Gleichgewichtszustand temperaturabhängig, bei tiefen Temperaturen sind mehr Domänen parallel zum Feld ausgerichtet als bei höheren Temperaturen. Dies führt bei temperaturabhängigen Messungen – bei konstantem Feldstrom – zu einer Variation des tatsächlichen Magnetfeldes, was neben dem eigentlichen Messsignal zu einer weiteren Änderung der über dem SQUID abfallenden Spannung führt. Da diese Änderung i.Allg. jedoch sehr viel langsamer als die Reed-Oszillation erfolgt, lässt sie sich durch einen Hochpass herausfiltern. Im Lauf der Zeit wird diese zusätzliche Flussänderung jedoch so groß, dass die SQUID-Elektronik in regelmäßigen Abständen einen neuen Arbeitspunkt suchen muss, wodurch Spannungssprünge entstehen, die zu Störungen bei der Lock-In-Detektion führen.

In zukünftigen Realisierungen der induktiven Detektionstechnik sollte die Feldspule nicht mehr mit einer externen Stromquelle betrieben werden, da das Rauschen der Stromquelle zu Störungen des Magnetfeldes führt. Dies kann vermieden werden, indem ein Dauerstrom in einem supraleitenden Kreis, der die Feldspule beinhaltet, eingefroren wird. Auf diese Weise kann gleichzeitig auf die Verwendung des  $\mu$ -Metall-Rings verzichtet werden.

Ein großer Vorteil der neuen Methode ist der unkomplizierte Zusammenbau. Während bei der kapazitiven Technik eine sehr sorgfältige Elektrodenjustierung – der Elektrodenabstand beträgt typischerweise 100  $\mu\text{m}$  – erforderlich ist, um überhaupt ein Signal detektieren zu können, kann die Detektionsspule für die SQUID-Technik einige mm vom Reed entfernt befestigt werden.

Da das Vibrating Reed sehr empfindlich auf externe Vibrationen reagiert, konnte das Potenzial der induktiven Detektionstechnik bei den durchgeführten Experimenten nicht voll ausgeschöpft werden: Sehr kleine Schwingungsamplituden, die prinzipiell ohne weiteres

messbar sind, gingen in diesen Störungen unter. Hier bietet sich vor allem die Verwendung des Double Paddle Oszillators an, der – insbesondere bei der antisymmetrischen Torsionsmode AT1 (siehe Abb. 4.6) – sehr viel besser als das Reed von externen Störquellen des Kryostaten entkoppelt ist. Zudem können solche Störungen durch ein geeignetes Dämpfungssystem reduziert werden. Denkbar wäre beispielsweise eine Wirbelstrom-Dämpfung, wie sie bei Raster-Tunnel-Mikroskopen eingesetzt wird [Weh99].

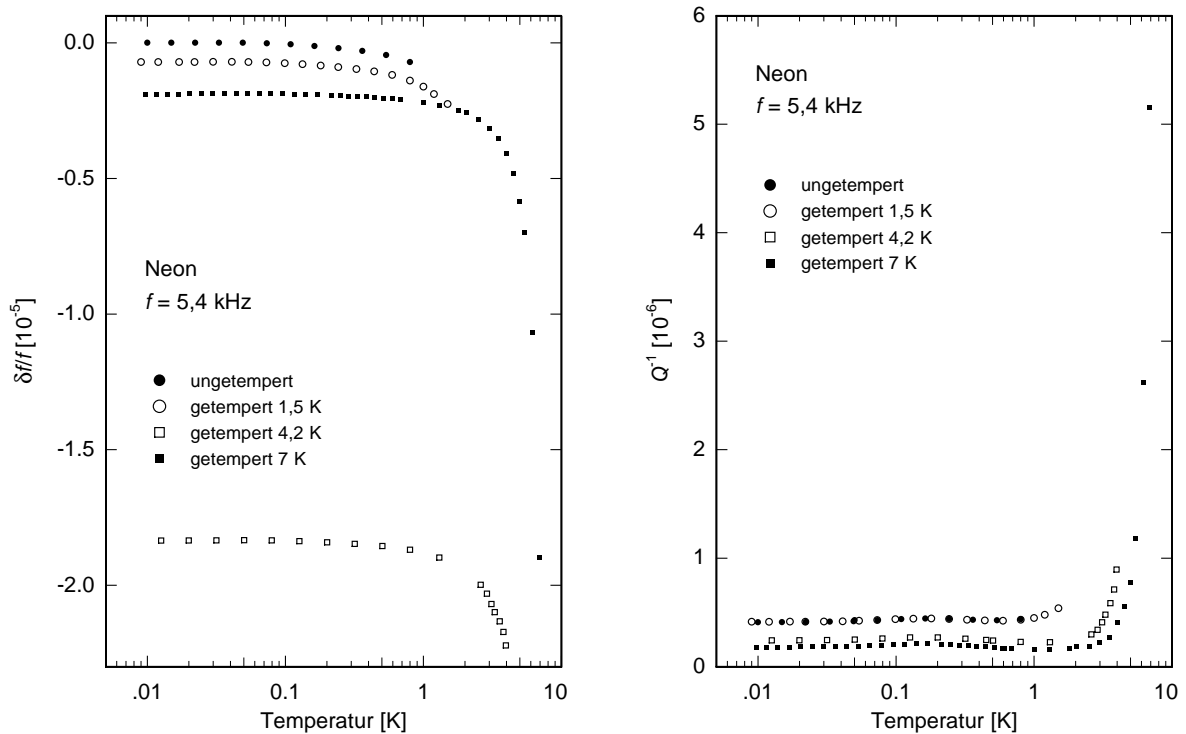
Abgesehen von den erwähnten Einschränkungen, die jedoch leicht behoben werden können, stellte sich die induktive Detektionstechnik der konventionellen kapazitiven Methode als deutlich überlegen heraus. Bereits mit magnetischen Feldern, die kleiner als das Erdmagnetfeld waren, konnte die Detektionsempfindlichkeit um etwa eine Größenordnung erhöht werden. Durch Verwendung größerer Felder sollte sich das Signal-Rausch-Verhältnis noch deutlich weiter verbessern lassen.

## 6.2 Elastische Eigenschaften von Edelgasfilmen

### 6.2.1 Messungen an Neon

Der untersuchte Neonfilm wurde bei einer Mischkammertemperatur von etwa 200 mK aufgedampft. Die Filmdicke betrug nach dem Aufdampfen etwa  $29\ \mu\text{m}$ , wobei zu dessen Berechnung (nach Gl. 4.15) die „Film“-Parameter aus Tab. 2.3 für die Dichte und die elastischen Konstanten verwendet wurden. Abb. 6.5 zeigt den Verlauf von  $\delta f/f$  (bzw. nach Gl. 5.7 die relative Schallgeschwindigkeitsänderung  $\delta v/v$ ) und der inneren Reibung  $Q^{-1}$  direkt nach dem Aufdampfen bzw. nach Tempern bei 1,5 K, 4,2 K und 7 K. Bei den einzelnen Tempervorgängen wurde die Temperatur jeweils mindestens 1 h lang bei den angegebenen Werten konstant gehalten.

Generell gilt, dass der Temperaturverlauf von  $\delta f/f$  vollständig reversibel ist, solange die jeweils erreichte Maximaltemperatur des Films nicht überschritten wird, eine weitere Temperaturerhöhung führt dann zu einer irreversiblen Schallgeschwindigkeitserniedrigung. Beim ersten Hochheizen des Films – unmittelbar nach dem Aufdampfvorgang wurde der Film zunächst auf 20 mK abgekühlt – treten die ersten Tempereffekte erst bei etwa 800 mK auf. Dies deutet darauf hin, dass infolge der frei werdenden Kondensationswärme der Film während des Aufdampfprozesses wärmer war als die gemessene Mischkammertemperatur. Metcalf konnte diesen Effekt durch ein am Paddle angebrachtes Thermometer bestätigen: Je nach Aufdampfgeschwindigkeit wurden am Paddle Temperaturen zwischen 700 mK und



**Abb. 6.5:** Reversible Temperaturverläufe von  $\delta f/f$  und  $Q^{-1}$  des untersuchten Neonfilms im ungetemperten Zustand und nach Durchführung mehrerer Temperschnitte.

1,5 K gemessen, wobei die Temperatur des Probenhalters zu Beginn des Aufdampfprozesses 100 mK betrug. Bei Argonfilmen wurden bei gleichen Aufdampfbedingungen Paddle-Temperaturen zwischen 1,7 und 3 K gemessen [Met02].

Die Tempervorgänge bei 800 mK, 1,5 K und 4,2 K führten alle zu einer Frequenzerniedrigung (man beachte, dass die Verläufe von  $\delta f/f$  in Abb. 6.5 sich alle auf den Frequenzwert bei der tiefsten Temperatur des ungetemperten Films beziehen). Das Tempern bei 7 K ist mit einer Frequenzerhöhung verbunden. Bei der Interpretation dieses Temperschrittes muss allerdings berücksichtigt werden, dass bei der Substrattemperatur von 7 K schon eine merkliche Film-desorption einsetzt. Es handelt sich bei der gemessenen Frequenzänderung somit um eine Überlagerung zweier Effekte, die experimentell nicht getrennt werden können.

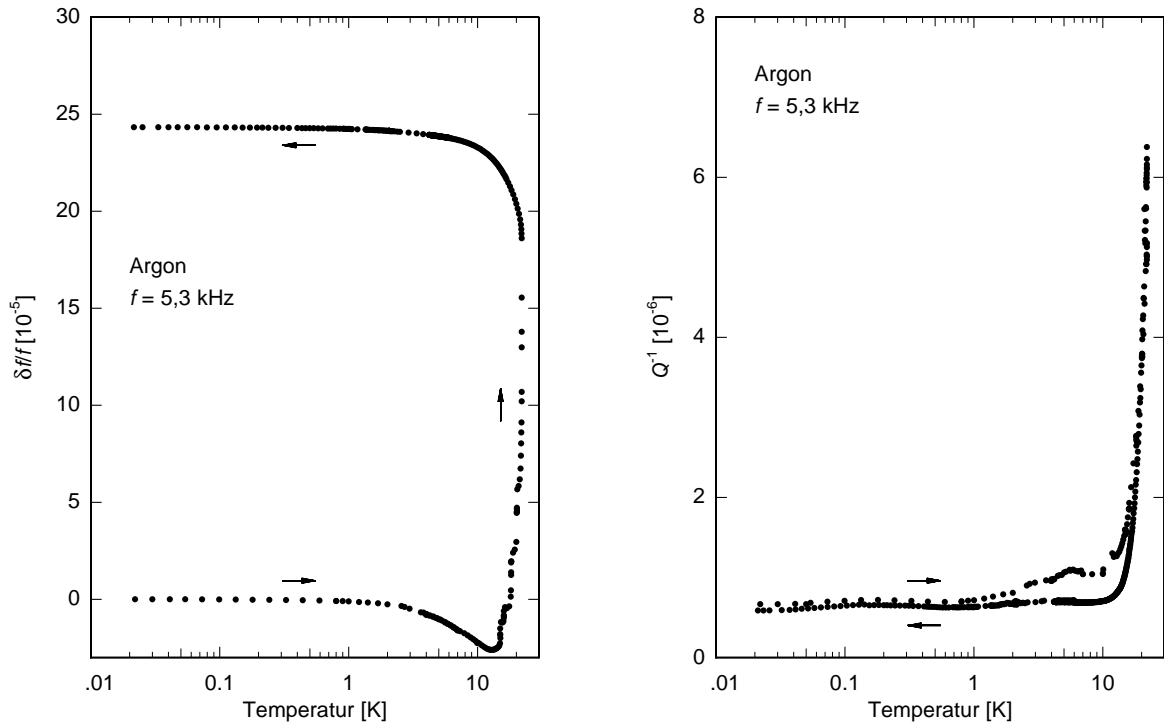
Beim Abkühlen nach den einzelnen Temperschritten wächst die Schallgeschwindigkeit zunächst mit fallender Temperatur steil an. Die Steigung dieses Anstiegs nimmt mit wachsender Temper-Temperatur immer weiter ab – dies wird besonders deutlich, wenn man die Steigung der 1,5 K-Kurve mit der 7 K-Kurve im Temperaturbereich zwischen 0,5 und 1 K vergleicht. Unterhalb von 1 K wird der Verlauf zunehmend flacher, eine Schallgeschwindigkeitsabnahme bei tiefen Temperaturen ist nicht zu erkennen.

Die innere Reibung weist bei tiefen Temperaturen praktisch keine Temperaturabhängigkeit auf. Das schwach ausgeprägte Maximum bei etwa 200–300 mK beruht auf dem Untergrund des Paddles; an dieser Stelle sei nochmals daran erinnert, dass aufgrund der in Kap. 5.5 erwähnten Problematik bei den hier gezeigten Daten der Untergrund nicht abgezogen wurde. Oberhalb von etwa 2 K beginnt  $Q^{-1}$  jedoch steil anzusteigen, bei 7 K wird der Tieftemperaturwert bereits um mehr als eine Größenordnung übertroffen. Beim Tempern wird der Beginn dieses Dämpfungsanstiegs zu immer höheren Temperaturen verschoben, der qualitative Kurvenverlauf wird jedoch nicht verändert. Außerdem ist die innere Reibung des ungetemperten Films etwa doppelt so groß wie die des bei 7 K getemperten.

### 6.2.2 Messungen an Argon

Der untersuchte Argonfilm wurde bei einer Mischkammertemperatur von etwa 1,7 K aufgedampft. Die Filmdicke – wiederum mit den entsprechenden „Film“-Parametern aus Tab. 2.3 berechnet – betrug nach dem Aufdampfen etwa  $52 \mu\text{m}$ . Abb. 6.6 zeigt die Temperaturabhängigkeit von  $\delta f/f$  und  $Q^{-1}$  während des ersten Hochheizens, dem Tempern bei 22 K (etwa 1 h lang) und dem anschließenden Abkühlen. Bei der inneren Reibung handelt es sich wie bereits bei den Neon-Daten aufgrund der in Kap. 5.5 diskutierten Effekte um Rohdaten.

Der reversible Schallgeschwindigkeitsverlauf nach dem Tempern entspricht qualitativ den entsprechenden Verläufen des Neonfilms, der steile Abfall von  $\delta v/v$  beginnt allerdings erst bei höheren Temperaturen. Auffallend ist, dass das Tempern hier zu einer Frequenzzunahme führt, während bei Neon eine Abnahme der Frequenz beobachtet wurde; eine Desorption von Argon kann bei der Substrattemperatur von 22 K ausgeschlossen werden. Aus diesem Grund erscheint der Schallgeschwindigkeitsabfall beim Hochheizen sehr flach, da die Tempereffekte dem reversiblen Temperaturverlauf entgegenwirken.



**Abb. 6.6:** Temperaturabhängigkeit von  $\delta f/f$  und  $Q^{-1}$  des untersuchten Argonfilms während des ersten Hochheizens, dem Tempern bei 22 K und dem anschließenden Abkühlen. Die Pfeile kennzeichnen die Richtung des durchgeführten Temperaturzyklus.

Auch der Verlauf der inneren Reibung entspricht qualitativ dem Verhalten des Neonfilms, wobei der charakteristische Dämpfungsanstieg hier erst oberhalb von 10 K beginnt. Während des Hochheizens wurde die Temperatur sehr schnell erhöht, um möglichst rasch die Temper-Temperatur von 22 K zu erreichen. Aus diesem Grund war das Paddle teilweise nicht optimal eingeregelt, so dass oberhalb von etwa 1 K teilweise eine zu kleine Amplitude bzw. eine zu große innere Reibung gemessen wurde.

### 6.2.3 Einfluss von Tunnelsystemen

In hochfrequenten Messungen mit akustischen Oberflächenwellen (OFW) an abschreckend kondensierten Edelgasfilmen konnte die Existenz von Tunnelsystemen in diesen (polykristallinen) Filmen nachgewiesen werden [Wei98, Mei01]. Es wurde von tiefen Temperaturen kommend zunächst ein annähernd logarithmischer Anstieg der relativen Schallgeschwindigkeitsänderung  $\delta v/v$  aufgrund von resonanter Wechselwirkung zwischen Tunnelsystemen und Phononen beobachtet. Nach Durchlaufen eines Maximums bei einigen 100 mK nahm  $\delta v/v$  schließlich wieder ab. Dieser Abfall war jedoch nicht logarithmisch, was darauf hindeutet, dass bei diesen Temperaturen bereits der Einfluss von Mehrphononen- und thermisch aktivierten Prozessen relevant wird. Auch die innere Reibung entsprach qualitativ den Vorhersagen des Tunnelmodells unter Berücksichtigung der oben erwähnten Prozesse. Durch Tempern wurde die Anzahl der Tunnelsysteme immer weiter verringert [Mei01].

Auch bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten niederfrequenten Messungen wurde mit zunehmender Temperatur ein Schallgeschwindigkeitsabfall beobachtet, der auf eine Relaxationswechselwirkung von Tunnelsystemen mit Phononen hindeutet. Durch Tempern bei immer höheren Temperaturen wird die Temperaturabhängigkeit von  $\delta v/v$  zunehmend schwächer, was auf eine Reduktion der makroskopischen Kopplungskonstanten  $C = \overline{P}\gamma^2/\rho v^2$  hindeutet. Eine quantitative Bestimmung von  $C$  ist jedoch nicht möglich, da der gekrümmte Verlauf von  $\delta v/v$  (über dem Logarithmus der Temperatur aufgetragen) darauf hinweist, dass die Relaxation in diesem Bereich nicht ausschließlich über den Ein-Phononen-Prozess erfolgt.

Bei tiefen Temperaturen tritt im Gegensatz zu den OFW-Messungen kein eindeutiges Maximum auf. Der Verlauf von  $\delta v/v$  wird zu tiefen Temperaturen hin lediglich immer flacher. Da bei den OFW-Messungen (700 MHz) an Neon das Maximum bei etwa 550 mK beobachtet wurde, sollte es aufgrund der Beziehung  $T^* \propto f^{1/3}$  (siehe Gl. 3.26) bei niederfrequenten Messungen (5,4 kHz) etwa bei 11 mK auftreten<sup>1</sup>. Da dies am Rand des zur Verfügung stehenden Temperaturbereichs liegt, kann keine eindeutige Aussage darüber getroffen werden, ob dieses Maximum tatsächlich erreicht wurde. Das Durchlaufen der Temperatur  $T^*$  sollte jedoch auch in der inneren Reibung sichtbar werden, da  $Q^{-1}$  nach dem Tunnelmodell dort etwa 2/3 des Plateauwerts annimmt. Im Experiment wurde hingegen bis zu den tiefsten Temperaturen eine nahezu konstante innere Reibung beobachtet.

Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten wäre ein Thermalisierungsproblem bei tiefen Temperaturen, so dass das an der Mischkammer angebrachte Thermometer eine niedrigere Temperatur als die tatsächliche Proben­temperatur anzeigt. Ein solches Problem trat auch bei den OFW-Messungen unterhalb von etwa 100 mK auf. Dort wurde das Abknicken der  $\delta v/v$ -Kurve auf einen zusätzlichen Wärmeeintrag über die koaxialen Zuleitungen zum Bauteil und/oder eine Berührung der Kapillare an der Mischkammer zurückgeführt. Denkbar wäre außerdem, dass die auftretenden Verzerrungen so groß sind, dass die während der Oszillation des Paddles im Film dissipierte Energie nicht schnell genug abgeführt werden kann. Dieses Problem sollte sich durch den Einsatz der in Kap. 5.2 vorgestellten SQUID-Detektion reduzieren lassen, die diese Technik Messungen bei kleineren Verzerrungen ermöglicht.

Der Wert des Dämpfungsplateaus bei tiefen Temperaturen wird durch Tempern zunehmend kleiner. Auch dies deutet auf eine Reduktion der Konstanten  $C$  hin, die nach Gl. 3.2.2 proportional zum Plateauwert der inneren Reibung ist. Eine quantitative Bestimmung von  $C$  ist jedoch auch hier schwierig, da infolge der Untergrundproblematik keine Trennung der inneren Reibung in den Film- und den Substratanteil durchgeführt werden konnte. Außerdem ist fraglich, ob das beobachtete Dämpfungsplateau tatsächlich das nach dem Tunnelmodell erwartete Plateau aufgrund des Ein-Phononen- (oder auch des Zwei-Phononen-) Prozesses ist. In diesem Fall sollte man in diesem Temperaturbereich einen logarithmischen Abfall der Schallgeschwindigkeit beobachten. Der gemessene Verlauf von

<sup>1</sup>Es sei jedoch daran erinnert, dass Gl. 3.26 eigentlich nur für amorphe Festkörper mit einer konstanten Verteilung der Parameter  $\Delta$  und  $\lambda$  (Gl. 3.7) gilt. Auch im Folgenden wird stillschweigend von dieser Annahme ausgegangen.

$\delta v/v$  ist jedoch in diesem Bereich deutlich gekrümmt. Es sei allerdings nochmals darauf hingewiesen, dass es sich bei den Edelgasfilmen um polykristalline Filme handelt, die zwar offensichtlich Tunnelsysteme enthalten, die Verteilungsfunktion  $P(\Delta, \lambda)$  muss jedoch nicht mit der von amorphen Festkörpern übereinstimmen.

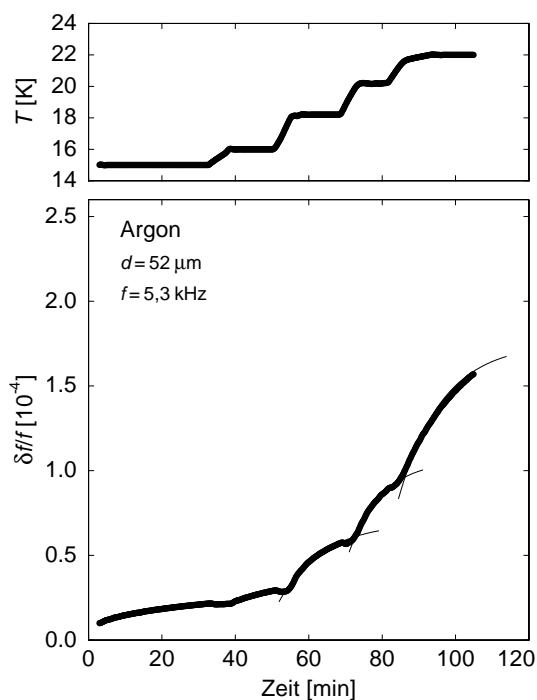
Bei hohen Temperaturen setzt ein weiterer Relaxationsprozess ein, der zu einem Anstieg der inneren Reibung um mehr als eine Größenordnung bis zur Desorption des Films führt. In Kap. 6.2.5 wird dieser Anstieg genauer diskutiert. Es zeigt sich, dass er durch ein Arrheniusgesetz beschrieben werden kann und es sich somit um eine thermisch aktivierte Relaxation handelt. Die Temperatur, bei der diese Prozesse einsetzen, wird durch Tempern zu höheren Werten verschoben, d.h. dass die Systeme, die bereits bei tieferen Temperaturen zu diesem Relaxationsprozess beitragen können, bei höheren Temperaturen zerstört werden.

#### 6.2.4 Tempereffekte

##### Dynamik des Temperprozesses

Abb. 6.7 zeigt den zeitlichen Verlauf  $\delta f/f$  während des Temperns eines frisch aufgedampften  $52 \mu\text{m}$  dicken Argonfilms bei mehreren Temperaturen (15 K, 16 K, 18,2 K, 20,2 K und 22 K). Bei jedem Temperschnitt von ca. 10 – 20 min Dauer kommt es zu einer irreversiblen Frequenzerhöhung aufgrund struktureller Umlagerungsprozesse im Film, die mit einer Zunahme der Dichte und der elastischen Konstanten einhergehen.

Der Frequenzanstieg bei den einzelnen Temperschnitten lässt sich gut durch eine Expo-



**Abb. 6.7:** Zeitlicher Verlauf der Frequenz und der Temperatur beim ersten Hochheizen eines  $52 \mu\text{m}$  dicken Argonfilms. Die durchgezogenen Linien geben Exponentialfits mit den Zeitkonstanten 56 min, 74 min und 86 min (von links nach rechts) an.



nentialfunktion der Form

$$\frac{\delta f}{f}(t) = \Delta_f(T) \left[ 1 - \exp\left(-\frac{t-t_0}{\tau}\right) \right] \quad (6.4)$$

beschreiben, wobei  $\Delta_f(T)$  den Anstieg von  $\delta f/f$  und  $t_0$  den Zeitpunkt der Temperaturerhöhung bezeichnet. Die Zeikonstante  $\tau$  beträgt bei den Tempervorgängen bei 18,2 K, 20,2 K bzw. 22 K etwa 56 min, 74 min bzw. 86 min.

Diese exponentielle Zeitabhängigkeit wurde auch bei OFW-Experimenten an Edelgasen beobachtet [Mei01]. Auch dort wurde eine Zunahme der Zeitkonstanten bei höheren Temperaturen gefunden. Allerdings betragen die Zeitkonstanten bei dem untersuchten dünnen Film von 45 nm nur etwa 10 min. Bei länger andauernden Tempervorgängen, bei denen das Substrat in einem Schritt von der Präparationstemperatur auf eine deutlich höhere Temperatur gebracht wurde, konnte der Frequenzverlauf dort durch eine logarithmische Zeitabhängigkeit der Form

$$\frac{\delta f}{f}(t) \propto \log\left(\frac{t}{t_0}\right) \quad (6.5)$$

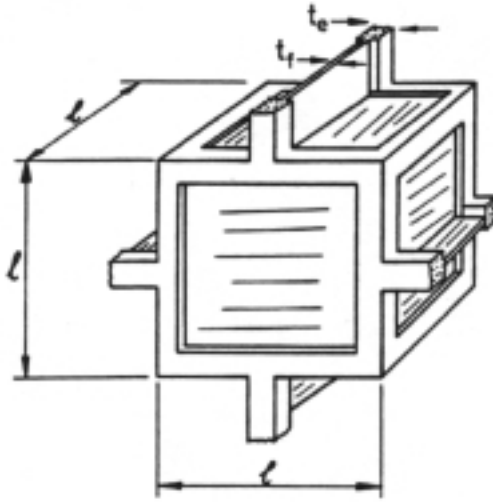
beschrieben werden. Dieses logarithmische Verhalten wurde auch von White *et al.* bei Paddle-Experimenten an Argon- und Neon-Filmen beobachtet [Whi98].

### Vorzeichen der Frequenzänderung

Beim Vergleich der Abbn. 6.5 und 6.6 fällt auf, dass die Frequenzänderungen bei den untersuchten Neon- bzw. Argon-Filmen unterschiedliche Vorzeichen besitzen: Beim Argon führt der Temperprozess zu einer Frequenzerhöhung, während beim Neon eine Frequenzerniedrigung auftritt. Eine solche Frequenzabnahme wurde bei der Untersuchung abschreckend kondensierter Edelgasfilme bisher nicht beobachtet. Sowohl bei Messungen mit akustischen Oberflächenwellen [Cla98, Mei01] als auch in Paddle-Experimenten der Pohl-Gruppe [Whi98, Met02] traten bei allen untersuchten Edelgasfilmen ausschließlich Frequenzerhöhungen auf. Es sei allerdings darauf hingewiesen, dass die Filme für die OFW-Messungen zwar mit der selben Technik, jedoch sehr viel langsamer aufgedampft wurden und nur etwa 100 nm dick waren. Die Pohl-Gruppe verwendete eine etwas andere Aufdampftechnik, bei der die Edelgase während des Abkühlens des Kryostaten zunächst auf einem Stück Vycor kondensieren und dann durch gezieltes Heizen des Vycors auf das Paddle aufgebracht werden können. Wie in Kap. 2.3 erläutert wurde, können die Aufdampfbedingungen die entstehende Filmstruktur, insbesondere die Anzahl und Größe von Poren, jedoch entscheidend beeinflussen.

Beim Tempern nähert sich der nach der abschreckenden Kondensation zunächst sehr poröse Film immer weiter dem Gleichgewichtszustand, so dass es zu einer Vergrößerung der Dichte  $\rho$  und des Schermoduls  $G$  sowie zu einer Reduktion der Filmdicke  $d$  kommt. Dies bewirkt nach Gl. 4.15 eine Änderung der Resonanzfrequenz der AT1-Mode des Paddles (der in Gl. 4.15 verwendete Index „Film“ wird im Folgenden weggelassen). Unter der Voraussetzung  $\rho d = \text{const.}$  – dies bedeutet, dass die Filmmasse konstant bleibt und keine





**Abb. 6.8:** Kubische Zelle für ein Modell eines Schaums mit geschlossenen Zellen. Die Dicke der Kanten wird durch  $t_e$  bezeichnet, die der Wände durch  $t_f$ . Für  $\Phi = 0$  ist  $t_e = 0$ , für  $\Phi = 1$  gilt  $t_f = 0$  (offene Zelle). Aus [Gib97].

Desorption beim jeweiligen Temperschnitt auftritt – findet man mithilfe von Gl. 4.15 als Kriterium für das Vorzeichen der Frequenzänderung  $\delta f$  beim Tempern

$$\frac{\delta G}{G} > \frac{\delta \rho}{\rho} \Rightarrow \delta f > 0. \quad (6.6)$$

Es kommt also zu einer Frequenzzunahme (-abnahme), wenn die relative Änderung von  $G$  größer (kleiner) ist als die relative Änderung von  $\rho$ .

Zur Berechnung der elastischen Konstanten poröser Materialien gibt es eine Vielzahl von Modellen, von denen hier eines herausgegriffen werden soll. Der zentrale Parameter dieser Modelle ist der Porositätsgrad

$$p = 1 - \frac{\rho}{\rho_B}, \quad (6.7)$$

der den Volumenanteil der Poren im Material angibt. Die Dichte des Bulk-Materials wird durch  $\rho_B$  bezeichnet,  $\rho$  ist die Dichte des porösen Materials.

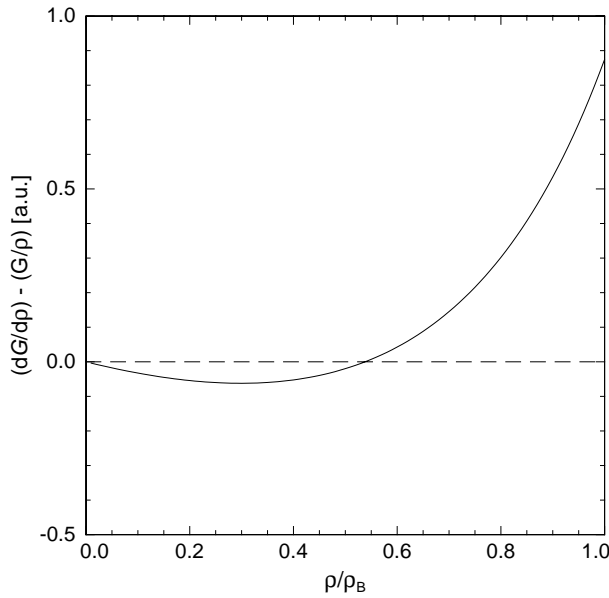
Das Modell von Pithia [Pit95] vereinigt zwei prinzipiell unterschiedliche Ansätze. Für kleine  $p$  wird der Einfluss weniger kugelförmiger Poren berücksichtigt. Mit wachsendem  $p$  findet ein Übergang zu einer schaumartigen Struktur statt, bei der das Material nur noch in den Kanten und Wänden einer Art von „Bienenwaben“ enthalten ist. Der Parameter  $\Phi$  gibt hierbei den Materialanteil in den Kanten an (siehe Abb. 6.8). Für den Schermodul  $G$  ergibt sich nach diesem Modell

$$\frac{G(p)}{G_B} = \frac{(1-p)^2}{1+\beta p} + \frac{3}{8} \frac{E_B}{G_B} p [\Phi^2(1-p)^2 + (1-\Phi)(1-p)] \quad (6.8)$$

mit

$$\beta = 2 \frac{4 - 5\mu_B}{7 - 5\mu_B}. \quad (6.9)$$

$G_B$ ,  $E_B$  und  $\mu_B$  bezeichnen hierbei den Schermodul, den Elastizitätsmodul und die Poissonzahl des Bulkmaterials.



**Abb. 6.9:** Nach Gl. 6.8 berechnete Abhängigkeit der Größe  $\frac{dG}{d\rho} - \frac{G}{\rho}$  von der Dichte.

Mithilfe von Gl. 6.8 lässt sich nun die Änderung  $\delta G$  berechnen, die aufgrund einer Verdichtung  $\delta\rho$  des Materials beim Tempern auftritt. Die Bedingung 6.6 ist für  $\delta\rho > 0$  äquivalent zu

$$\frac{dG}{d\rho} - \frac{G}{\rho} > 0 \quad \Rightarrow \quad \delta f > 0. \quad (6.10)$$

Abb. 6.9 zeigt die auf diese Weise berechnete Größe  $dG/d\rho - G/\rho$ , wobei für  $\rho_B$ ,  $G_B$ ,  $E_B$  und  $\mu_B$  die Bulkwerte von Neon verwendet wurden (die Materialparameter anderer Edelgase liefern qualitativ die gleichen Ergebnisse). Es zeigt sich, dass das verwendete Modell für sehr poröse Materialien mit ca.  $\rho/\rho_B < \frac{1}{2}$  (bzw.  $p > \frac{1}{2}$ ) tatsächlich eine größere Zunahme der Dichte als des Schermoduls voraussagt bzw. nach Gl. 6.6 eine Abnahme der Frequenz beim Tempern. Allerdings sollte während des Temperprozesses die Dichte soweit ansteigen, dass irgendwann eine Umkehrung der „Temperrichtung“ zu erwarten ist. Ob dies im Experiment tatsächlich der Fall ist, lässt sich nicht eindeutig feststellen, da beim Tempern bei 7 K bereits eine geringe Desorption von Filmmaterial auftritt (siehe Abb. 6.5). Es ist allerdings fraglich, ob die für negative  $\delta f$  nötige Porosität  $p > \frac{1}{2}$  realistisch ist. Aus OFW-Messungen ist zwar bekannt, dass die Dichte abschreckend kondensierter Edelgasfilme nur weniger als 75% der Bulkdichte beträgt [Mei01], um mehr als 50% reduzierte Dichten wurden jedoch nicht beobachtet. Außerdem bleibt offen, weshalb nur bei Neon eine negative Temperrichtung beobachtet wurde. Dies bedeutet, dass nach dem vorgestellten Modell der Neonfilm deutlich poröser als der Argonfilm sein muss. Um diese Fragestellungen endgültig zu klären, sind weitere Messungen unter verschiedenen Aufdampfbedingungen nötig. Weiterhin ist nicht geklärt, inwiefern das Pithia-Modell zufrieden stellende quantitative Ergebnisse liefert. Es zeigt aber dennoch zumindest qualitativ, dass prinzipiell sowohl eine Zunahme als auch eine Abnahme der Frequenz beim Tempern möglich ist.

### 6.2.5 Anstieg der inneren Reibung

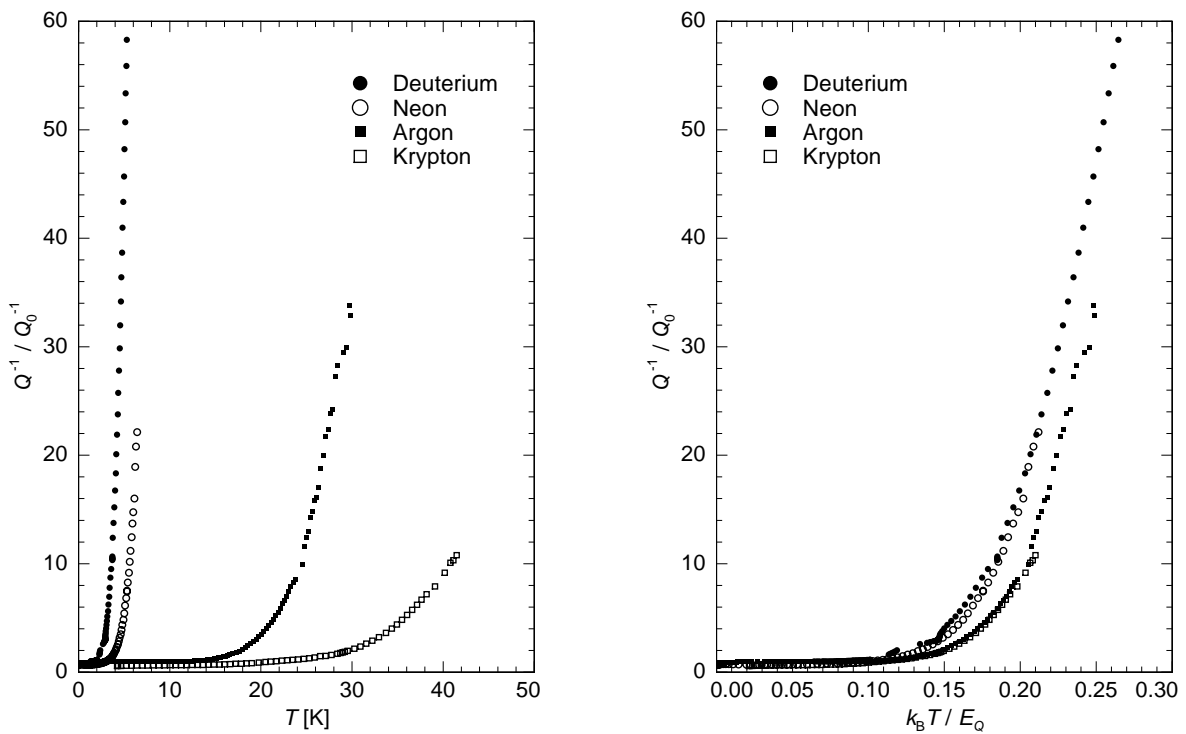
Abb. 6.10 zeigt den bereits in den Abbn. 6.5 und 6.6 erkennbaren Dämpfungsanstieg in Neon- bzw. Argonfilmen. Außerdem ist die Temperaturabhängigkeit der inneren Reibung von Filmen aus Krypton und Deuterium, das als van der Waals-wechselwirkendes Molekül eine große Ähnlichkeit mit den Edelgasatomen aufweist (siehe Kap. 2.1), dargestellt. Die innere Reibung wurde hierbei auf den jeweiligen Plateauwert  $Q_0^{-1}$  bei tiefen Temperaturen normiert.

Dieser Dämpfungsanstieg lässt sich durch ein Arrheniusgesetz

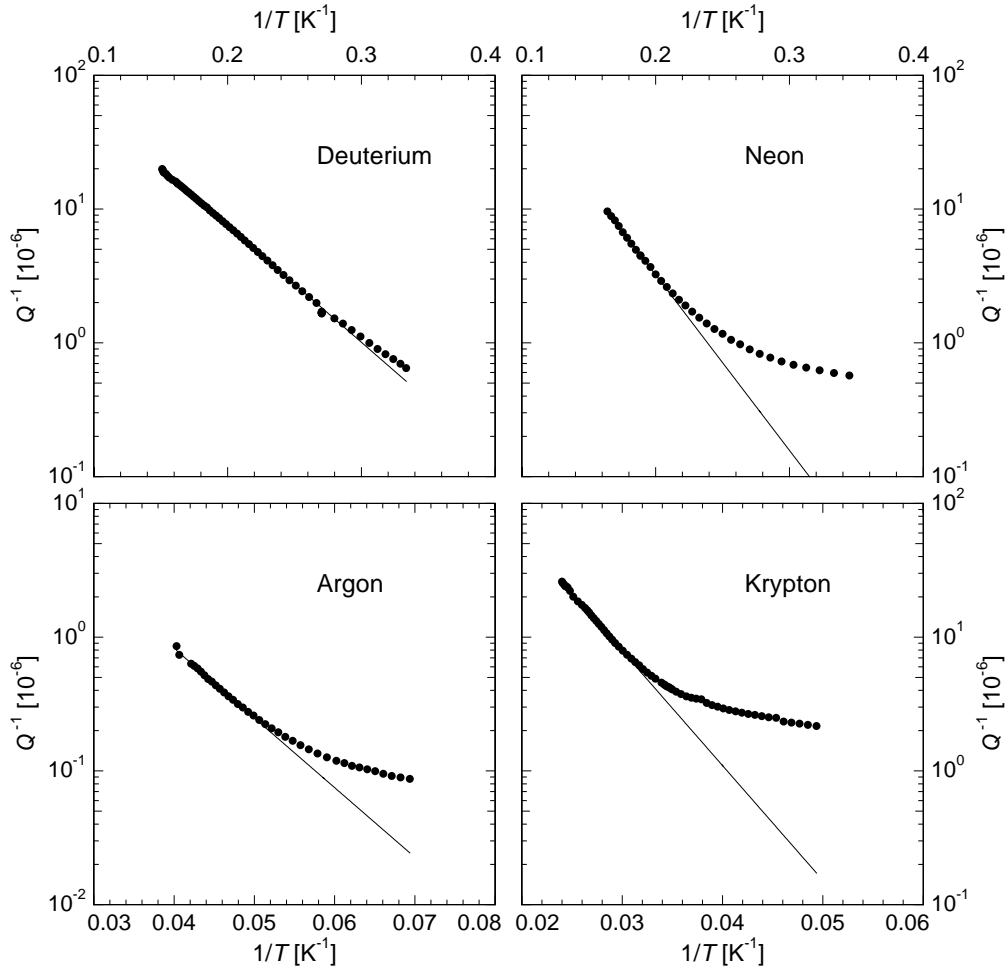
$$Q^{-1} \propto e^{-E_Q/k_B T} \quad (6.11)$$

mit einer Aktivierungsenergie  $E_Q$  beschreiben.  $Q^{-1}$  ist in Abb. 6.11 logarithmisch über der inversen Temperatur aufgetragen. Bei niedrigen inversen Temperaturen ergibt sich eine Gerade, die bei großen Werten von  $1/T$  – also tiefen Temperaturen – in das Dämpfungsplateau übergeht. Die sich aus den Geradensteigungen ergebenden Aktivierungsenergien  $E_Q$  lassen sich Tab. 6.1 entnehmen.

Dieser Anstieg der inneren Reibung wurde auch von Metcalf in Argon- und Neonfilmen beobachtet und dort ebenfalls durch ein Arrheniusgesetz beschrieben [Met02]. Es ergaben sich bei diesen Messungen an wesentlich dünneren Filmen tendenziell kleinere Werte für die Aktivierungsenergie  $E_Q$ .



**Abb. 6.10:** Temperaturabhängigkeit der inneren Reibung in Filmen aus  $D_2$ , Ne, Ar und Kr. Im rechten Teilbild ist die Temperaturskala bzgl. der Aktivierungsenergie  $E_Q$  aus Tab. 6.1 normiert.



**Abb. 6.11:** Arrheniusplots der Dämpfungsverläufe aus Abb. 6.10 als Funktion der inversen Temperatur. Die durchgezogenen Linien sind lineare Fits, deren Steigungen die in Tab. 6.1 angegebenen Aktivierungsenergien liefern.

Es handelt sich bei dem Anstieg der inneren Reibung offensichtlich um einen thermisch aktivierten Prozess, der typisch für Filme aus van der Waals-wechselwirkenden Teilchen ist. Seine Universalität wird besonders deutlich, wenn der Dämpfungsanstieg über einer bzgl.  $E_Q$  normierten Temperaturskala aufgetragen wird (siehe Abb. 6.10, rechts). Es fällt jedoch auf, dass der Anstieg bei der Neon- und der Deuterium-Kurve früher beginnt als bei der Krypton- und der Argon-Kurve. Dies ist vermutlich auf den Einfluss der Nullpunktenergie zurückzuführen, die bei den leichteren Lennard-Jones-Teilchen eine größere Rolle im Vergleich zur Muldentiefe des van der Waals-Potenzials spielt als bei den schwereren.  $E_Q/k_B$  ist in Übereinstimmung mit den Messungen von Metcalf bei allen Filmen von der Größenordnung der Tripelpunkttemperatur  $T_{Tr}$ , wobei die Abweichung zwischen  $E_Q/k_B$  und  $T_{Tr}$  mit zunehmender Atom- bzw. Molekülmasse immer ausgeprägter wird.

Die mikroskopische Ursache für dieses Verhalten konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht abschließend geklärt werden. Eine wichtige Rolle dürfte aber die strukturelle Unordnung

in den abschreckend kondensierten Filmen spielen, weil sich der Beginn des Anstiegs der inneren Reibung durch Tempern zu höheren Temperaturen verschiebt (siehe Abb. 6.5). Da der Dämpfungsanstieg in hochfrequenten Messungen ( $f \geq 100$  MHz) mit akustischen Oberflächenwellen nicht beobachtet wurde [Mei01], muss es sich um Prozesse auf einer langsamen Zeitskala handeln. Eine quantitative Abschätzung der Relaxationsrate  $\tau^{-1}$  ist jedoch nicht möglich, da der Film vor dem Erreichen eines Maximums, das bei einem Debyeschen Relaxator für  $\omega\tau = 1$  erwartet wird, bereits desorbiert. Da  $Q^{-1}$  sich durch ein Arrheniusgesetz beschreiben lässt, muss die Bedingung  $\omega\tau \gg 1$  erfüllt sein, damit die innere Reibung  $Q^{-1} \propto \omega\tau/[1 + (\omega\tau)^2]$  (siehe Gl. 3.17) proportional zur Relaxationsrate  $\tau^{-1} = \tau_0^{-1} \exp(-E_A/k_B T)$  eines thermisch aktivierten Prozesses mit einer Aktivierungsenergie  $E_A$  sein kann. Für die Versuchsrate  $\tau_0^{-1}$  ergibt sich damit die Abschätzung  $\tau_0^{-1} \ll 10^7 \text{ s}^{-1}$ . Dies ist sehr viel kleiner als die Debye-Frequenz von etwa  $10^{13} \text{ s}^{-1}$ , die im Festkörper typischerweise die Versuchsfrequenz thermisch aktivierter Prozesse bestimmt. Ein möglicher Prozess könnte die Diffusion von Leerstellen sein, die in der porösen Struktur der abschreckend kondensierten Filme vorhanden sind. Hierbei ist zu beachten, dass in die effektive Versuchsfrequenz auch ein Entropiefaktor  $\exp(S_L/k_B)$  eingeht (siehe z.B. [Hun94]). Ob dieser Faktor jedoch ausreicht, um eine Abweichung von sechs Größenordnungen zu erklären, ist fraglich. Vermutlich ist entscheidend, dass die Leerstellen hier nicht nur einzelnen fehlenden Atomen entsprechen, sondern eine verhältnismäßig große Ausdehnung besitzen, wie die niedrigen Dichten der abschreckend kondensierten Filme nahelegen (siehe Tab. 2.3).

	$m$ [amu]	$E_Q/k_B$ [K]	$T_{\text{Tr}}$ [K]	$E_Q/k_B T_{\text{Tr}}$
Deuterium	4,0	20,0	18,7	1,07
Neon	20,2	30,2	24,6	1,23
Argon	39,9	119,8	83,8	1,44
Krypton	83,8	197,5	115,8	1,71

**Tab. 6.1:** Aktivierungsenergie  $E_Q$ , die aus den in Abb. 6.11 dargestellten Arrhenius-Fits gewonnen wurde. Außerdem sind die jeweilige Atom- bzw. Molekülmasse  $m$ , die Tripelpunktstemperatur  $T_{\text{Tr}}$  und das Verhältnis  $E_Q/k_B T_{\text{Tr}}$  aufgelistet.

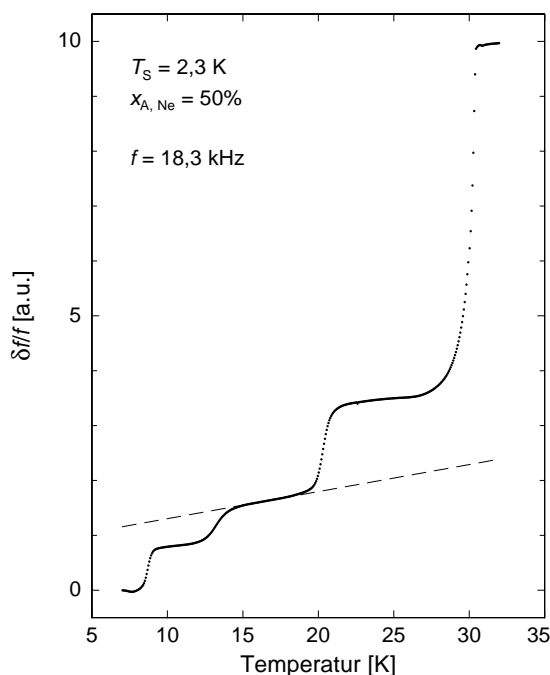
### 6.3 Desorptionsverhalten binärer Edelgasfilme

Im Folgenden wird das Desorptionsverhalten von binären Mischungen aus Argon und Neon vorgestellt. Hierzu wurden etwa 100 nm dicke Filme präpariert, wobei zum einen bei fester Neonkonzentration  $x_{\text{A,Ne}} = 50\%$  die Substrattemperatur  $T_{\text{S}}$  bei den einzelnen Aufdampfvorgängen variiert wurde (Abschnitt 6.3.1) und zum anderen bei einer konstanten Substrattemperatur  $T_{\text{S}} = 4,2 \text{ K}$  der Neonanteil  $x_{\text{A,Ne}}$  (Abschnitt 6.3.2). Die Temperaturerhöhung erfolgte bei allen Desorptionsvorgängen mit einer konstanten Heizrate von  $2 \text{ K/h}$ . Da die Einschwingzeit des Paddles bei der AT1-Mode infolge der hohen Güte sehr groß ist, konnten die während der Desorption auftretenden Frequenzänderungen nicht schnell genug nachgeregelt werden. Daher wurden alle in diesem Abschnitt vorgestellten Messungen mit der AT2-Mode bei etwa  $18,3 \text{ kHz}$  durchgeführt. Da für diese Experimente lediglich die Frequenz des Paddles zur Bestimmung der Filmmasse (siehe Gl. 4.15) von Interesse war, spielt die schlechtere Güte dieser Mode hier keine Rolle.

#### 6.3.1 Variation der Substrattemperatur beim Aufdampfen

Abb. 6.12 zeigt den Desorptionsvorgang eines Ar/Ne-Films, der bei einer Substrattemperatur  $T_{\text{S}} = 2,3 \text{ K}$  aufgedampft wurde. Bei der Filmpräparation wurden gleich große Partialdrücke der beiden Komponenten verwendet (siehe auch Kap. 5.4), so dass die Anfangs-Neonkonzentration  $x_{\text{A,Ne}} = 50\%$  betrug.

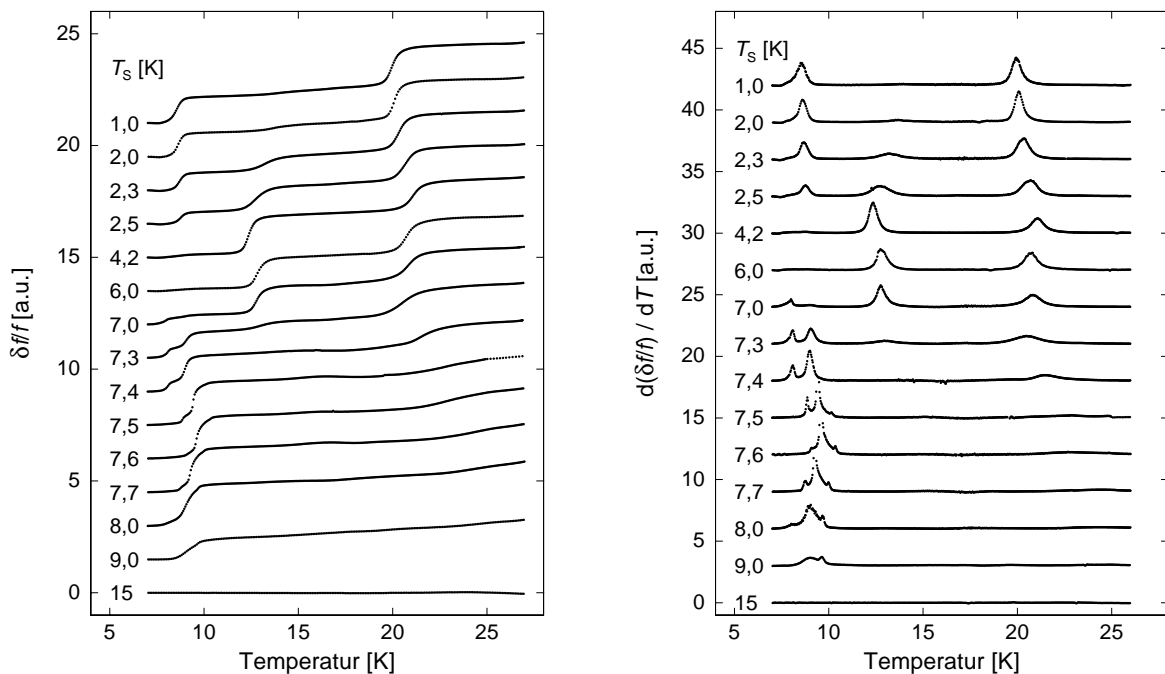
Der Frequenzverlauf weist vier charakteristische Stufen bei etwa 8, 12, 20 und 30 K auf. Außerdem tritt vor allem nach der zweiten Stufe eine kontinuierliche Frequenzzunahme auf. Oberhalb von 32 K entspricht die Frequenz der des unbedampften Paddles. Aufgrund der



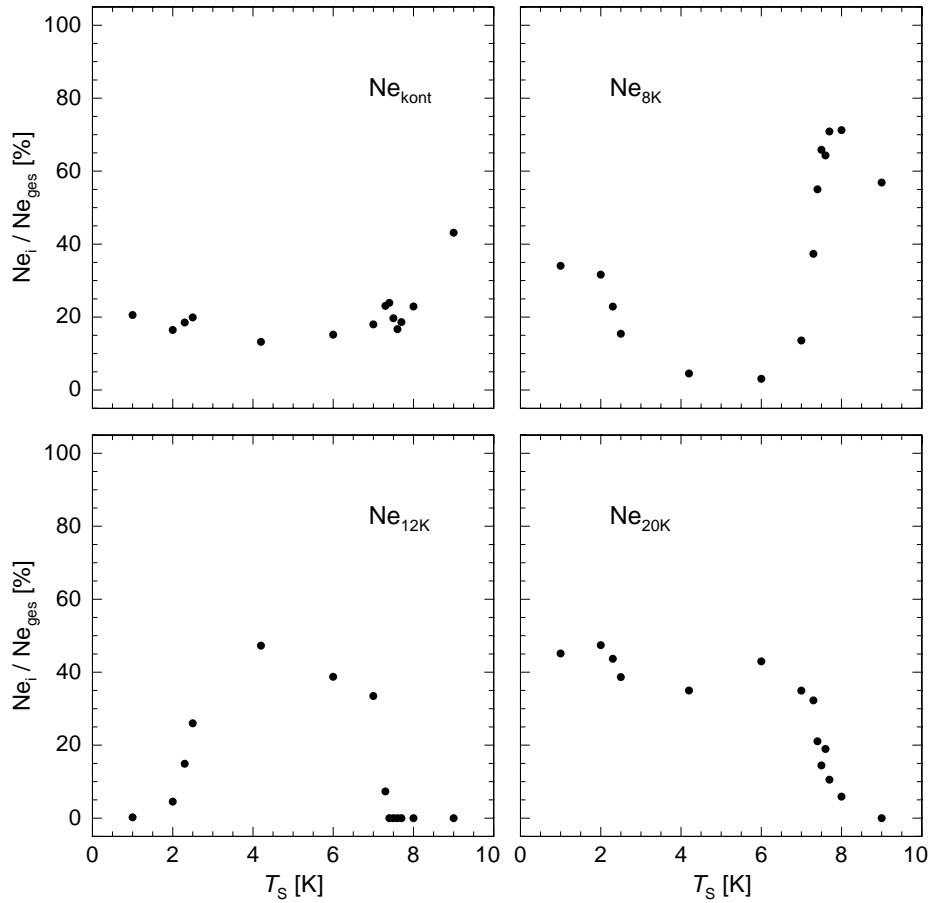
**Abb. 6.12:** Frequenzänderung während der Desorption eines Ar/Ne-Films, der bei einer Substrattemperatur von  $2,3 \text{ K}$  mit gleichen Anteilen beider Komponenten präpariert wurde. Es treten vier charakteristische Stufen und eine kontinuierliche Frequenzzunahme (durch die gestrichelte Linie exemplarisch zwischen der zweiten und dritten Stufe hervorgehoben) auf.

bekanntes Desorptionstemperaturen von reinen Neon- bzw. Argonfilmen (siehe [Mei01]) lassen sich die Stufen bei 8 und 30 K eindeutig der Desorption von Neon bzw. Argon zuordnen. Die beiden Stufen bei 12 und 20 K sowie die kontinuierliche Frequenzzunahme können aufgrund der Temperaturen  $T < 30$  K nur durch eine weitere Desorption von Neon verursacht werden. Temperatureffekte sind typischerweise zwei Größenordnungen kleiner als Desorptionseffekte und können daher als Ursache ausgeschlossen werden. Der Frequenzhub der vierten Stufe ist doppelt so groß wie die Summe der Frequenzänderungen der ersten drei Stufen und der kontinuierlichen Desorption. Da die Masse von Argon – und daher nach Gl. 4.15 auch die Frequenzänderung bei der Desorption – etwa doppelt so groß wie die von Neon ist, ist dies konsistent mit den gleichen Anteilen beider Edelgassorten bei der Filmpräparation. Bei allen durchgeführten Messungen stimmten die aus der Desorption bestimmten Neonanteile bis auf etwa einen Prozentpunkt mit den bei der Filmpräparation verwendeten Neonanteilen überein.

Wie bereits in Kap. 2.3 erwähnt, wurde diese stufenförmige Desorption bereits bei Messungen mit akustischen Oberflächenwellen beobachtet, in denen bei einer Substrattemperatur während des Aufdampfens von  $T_S = 1$  K der Neonanteil im Film variiert wurde. Die Stufe bei 20 K wurde dort durch die Bildung von Strukturen der Form  $\text{Ar}_2\text{Ne}$  oder  $\text{Ar}_3\text{Ne}$  erklärt [Mei01, Mei02]. Für die 12 K-Stufe, die bei  $T_S = 1$  K zunächst nur in sehr schwach ausgeprägter Form beobachtet wurde, konnten in diesen Untersuchungen bei höheren Aufdampftemperaturen erste Hinweise gefunden werden.



**Abb. 6.13:** Frequenzänderung (links) bzw. deren Ableitung nach der Temperatur (rechts) während der Desorption von Ar/Ne-Filmen, die bei unterschiedlichen Substrattemperaturen mit gleichen Anteilen beider Komponenten präpariert wurde. Die von  $T_S$  unabhängige Argondesorption bei 30 K ist zur besseren Übersicht nicht dargestellt.



**Abb. 6.14:** Relative Neonanteile der kontinuierlichen Neondesorption sowie der Stufen bei 8, 12 und 20 K in Abhängigkeit von der Aufdampftemperatur  $T_s$ . Die Aufspaltung der 8 K-Stufe in drei einzelne Stufen wurde hierbei nicht berücksichtigt. Der Index  $i$  steht jeweils für „kont“, „8 K“, „12 K“ bzw. „20 K“.

Um zu einem tieferen Verständnis des Auftretens (insbesondere) der 12 K-Stufe zu gelangen, wurden im Rahmen dieser Arbeit zunächst Desorptionsexperimente an Ar/Ne-Filmen durchgeführt, die mit gleichen Anteilen beider Komponenten bei unterschiedlichen Aufdampftemperaturen  $T_s$  präpariert worden waren. Unmittelbar nach dem Aufdampfen der Filme bei  $T_s \geq 6$  K wurde der Film vor Beginn des eigentlichen Desorptionsprozesses zunächst auf 4,2 K abgekühlt. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass bei Substrattemperaturen oberhalb von 7 K bereits während der Filmpräparation ein merklicher Neonanteil desorbiert: Bei  $T_s = 7,7$  K beträgt der Neonanteil nach dem Aufdampfen beispielsweise nur 44%, bei  $T_s = 15$  K konnte kein Neon im Film gebunden werden. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abb. 6.13 dargestellt.

Der auffälligste Unterschied zwischen den einzelnen Messungen besteht in der ausgeprägten Abhängigkeit der Höhen der einzelnen Stufen von der Präparationstemperatur. Um diesen Effekt quantitativ erfassen zu können, ist die Definition der Größen

$$\frac{Ne_{\text{kont}}}{Ne_{\text{ges}}} := \frac{\text{kontinuierlich desorbierender Neonanteil}}{\text{Gesamtneonanteil des Films}}, \quad (6.12)$$



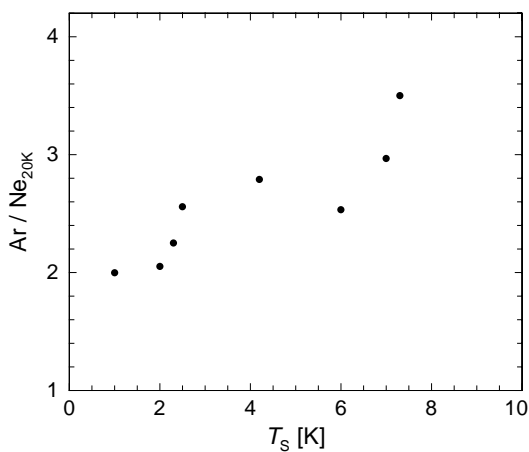
$$\frac{Ne_{8K}}{Ne_{ges}} := \frac{\text{bei 8 K desorbierender Neonanteil}}{\text{Gesamtneonanteil des Films}}, \quad (6.13)$$

$$\frac{Ne_{12K}}{Ne_{ges}} := \frac{\text{bei 12 K desorbierender Neonanteil}}{\text{Gesamtneonanteil des Films}} \quad \text{und} \quad (6.14)$$

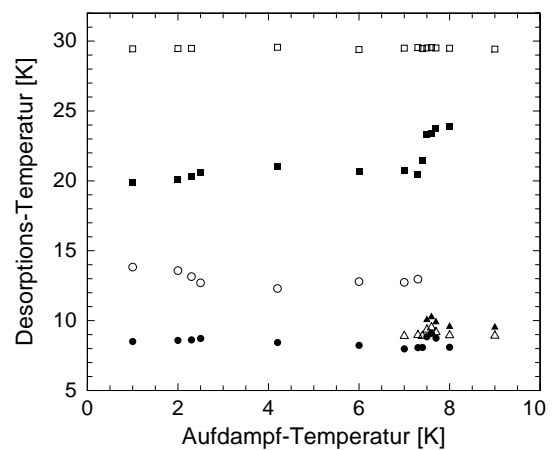
$$\frac{Ne_{20K}}{Ne_{ges}} := \frac{\text{bei 20 K desorbierender Neonanteil}}{\text{Gesamtneonanteil des Films}} \quad (6.15)$$

hilfreich, die in Abb. 6.14 in Abhängigkeit von  $T_S$  aufgetragen sind. Bei der Bestimmung der Stufenhöhen  $Ne_{12K}$  und  $Ne_{20K}$  wurde der kontinuierliche Frequenzhub von den gemessenen Frequenzverläufen abgezogen. Der Fehler bei der Bestimmung der einzelnen Anteile  $Ne_i/Ne_{ges}$  dürfte bei etwa einem Prozentpunkt liegen, wobei der Fehler beim kontinuierlichen Anteil tendenziell größer ist.

Der kontinuierliche Anteil beträgt bei fast allen Filmen etwa 20%. Oberhalb von  $T_S = 8$  K beginnt dieser Anteil anzuwachsen, bei  $T_S = 9$  K desorbiert fast die Hälfte des Neons kontinuierlich. Die 8 K-Stufe dominiert bei niedrigen und hohen Aufdampftemperaturen. Außerdem spaltet diese Stufe oberhalb von  $T_S = 7$  K in bis zu drei Stufen auf (siehe Abb. 6.13, rechts). Bei der Bestimmung der Größe  $Ne_{8K}$  wurde diese Aufspaltung jedoch nicht berücksichtigt. Die 12 K-Stufe tritt erst bei Präparationstemperaturen oberhalb von etwa 2 K – wobei der Anteil der 8 K-Stufe entsprechend kleiner wird – signifikant auf, trägt dann bis zu  $T_S \approx 7$  K zu etwa 40% zur Neondesorption bei und verschwindet schließlich wieder. Die 20 K-Stufe ist bei niedrigen Aufdampftemperaturen weitgehend unabhängig von  $T_S$  mit einem Wert von  $Ne_{20K}/Ne_{ges} \approx 40\%$  und verschwindet zusammen mit der 12 K-Stufe bei einer Aufdampftemperatur von etwa 7 K.



**Abb. 6.15:** Verhältnis  $Ar/Ne_{20K}$  in Abhängigkeit von der Substrattemperatur bei der Filmpräparation.



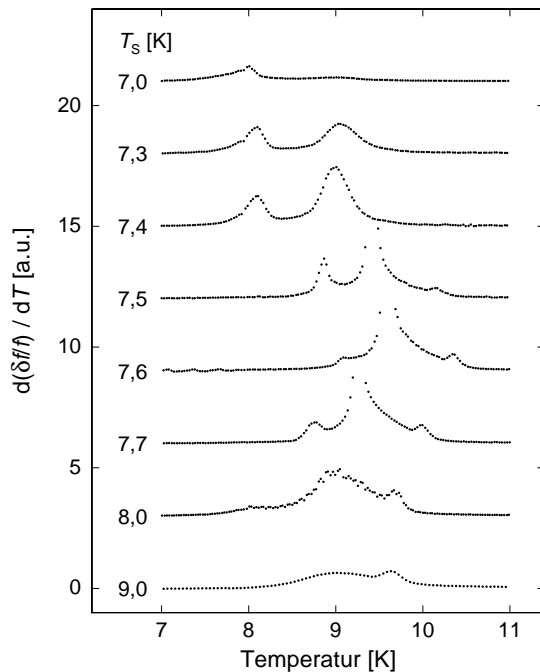
**Abb. 6.16:** Abhängigkeit der Temperatur der einzelnen Desorptionsstufen von der Substrattemperatur während der Filmpräparation.

Eine weitere wichtige Größe ist das Verhältnis

$$\frac{\text{Ar}}{\text{Ne}_{20\text{K}}} := \frac{\text{Argonanteil des Films}}{\text{bei 20 K desorbierender Neonanteil}}, \quad (6.16)$$

deren Abhängigkeit von der Aufdampf­temperatur in Abb. 6.15 dargestellt ist. Bei niedrigen Aufdampf­temperat­uren beträgt das Verhältnis  $\text{Ar}/\text{Ne}_{20\text{K}} = 2 : 1$ . Bei mittleren Filmpräparationstemperat­uren – bei denen auch die 12 K-Stufe sichtbar ist – wächst dieses Verhältnis auf etwa 2,5 an und wird oberhalb von  $T_S \approx 6\text{ K}$  schließlich noch größer; bei  $T_S = 8\text{ K}$  beträgt dieses Verhältnis bereits etwa 24. Um die wesentlichen Aspekte hervorzuheben, sind in Abb. 6.15 nur Werte  $\text{Ar}/\text{Ne}_{20\text{K}} < 4$  dargestellt.

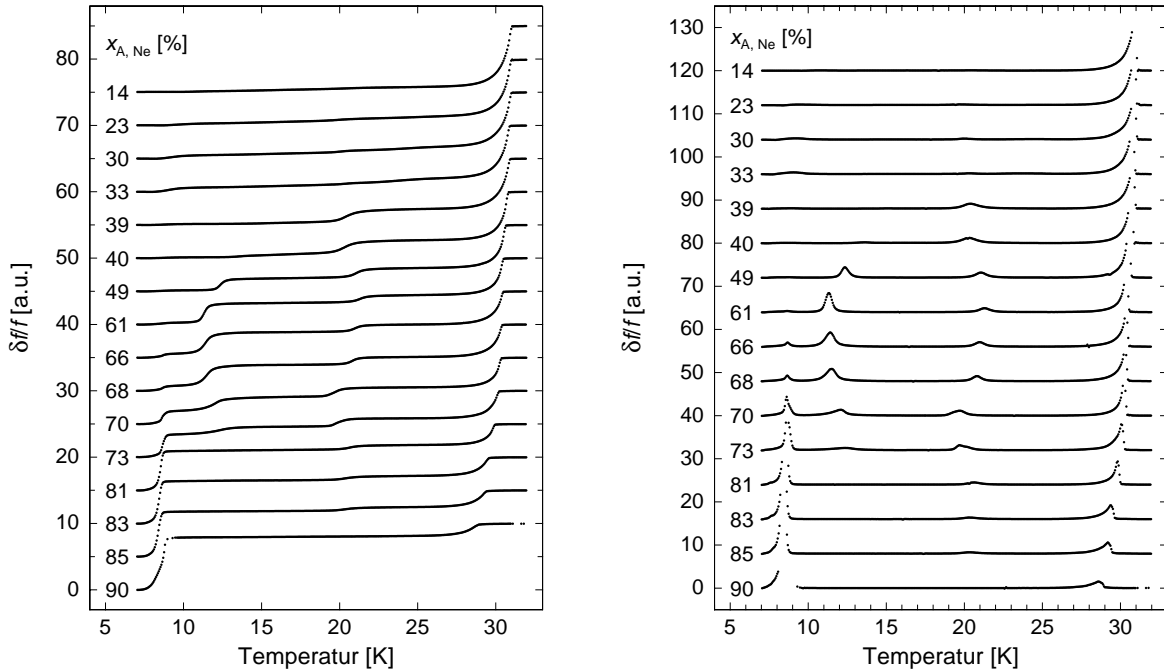
Insbesondere in der differentiellen Auftragung der Desorptionsvorgänge (Abb. 6.13, rechts) wird deutlich, dass nicht nur die Höhen der einzelnen Stufen von der Aufdampf­temperatur abhängt, sondern dass auch deren Temperaturen variieren. Die in Abb. 6.16 dargestellten Temperaturen der Neonstufen wurden aus den Maxima der differentiellen Auftragung, also den Wendepunkten der Stufen, bestimmt. Die Argon-Desorptionstemperaturen wurden jeweils bei einer Desorptionsrate von etwa 1 nm/min bestimmt, da die Desorption nach der Argonstufe abrupt endet, so dass diese Stufe keinen Wendepunkt besitzt. Die Genauigkeit der Bestimmung dieser Temperaturen liegt bei etwa 0,1 K. Insbesondere die beiden letzten Neonstufen zeigen eine deutliche Abhängigkeit von der Aufdampf­temperatur. Zwischen 1 und 7 K verlaufen die Temperaturen dieser Stufen komplementär zueinander, bis  $T_{20\text{K}}$  schließlich oberhalb von 7 K bis auf 24 K ansteigt, die 12 K-Stufe jedoch verschwindet. Die 8 K-Stufe zeigt insbesondere im Bereich der Aufspaltung in eine Dreifachstruktur (Aufdampf­temperat­uren  $T_S \approx 7 - 9\text{ K}$ ) eine signifikante Abhängigkeit von der Präparationstemperatur (siehe Abb. 6.17). Die Temperatur der Argondesorption bei etwa 30 K zeigt hingegen keine signifikante Abhängigkeit von  $T_S$ .



**Abb. 6.17:** Differentielle Auftragung der Desorptionsvorgänge der bei Substrattemperat­uren zwischen 7 und 9 K präparierten Filme. Es ist eine deutliche Aufspaltung der 8 K-Stufe in eine Dreifachstruktur zu erkennen. Zur besseren Übersicht wurde die Spitze der mittleren Maxima teilweise „abgeschnitten“.

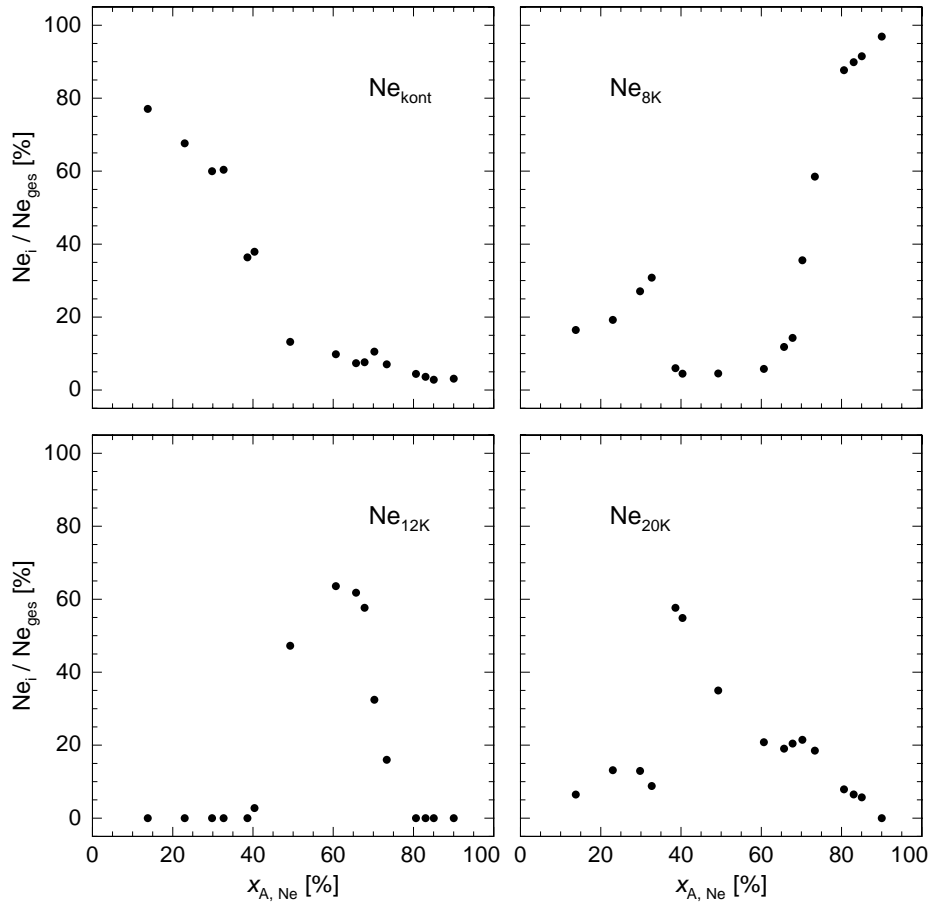
### 6.3.2 Variation des Mischungsverhältnisses

Abb. 6.18 zeigt Desorptionsprozesse von Ar/Ne-Filmen, die bei einer Substrattemperatur von 4,2 K mit unterschiedlichen Partialdrücken beider Komponenten präpariert wurden, so dass sich die Anfangsneonkonzentrationen  $x_{A,Ne}$  der frisch aufgedampften Filme unterscheiden.



**Abb. 6.18:** Frequenzänderung (links) bzw. deren Ableitung nach der Temperatur (rechts) während der Desorption von Ar/Ne-Filmen, die bei einer Substrattemperatur von  $T_S = 4,2$  K mit verschiedenen Anfangs-Neonkonzentrationen  $x_{A,Ne}$  präpariert wurden.

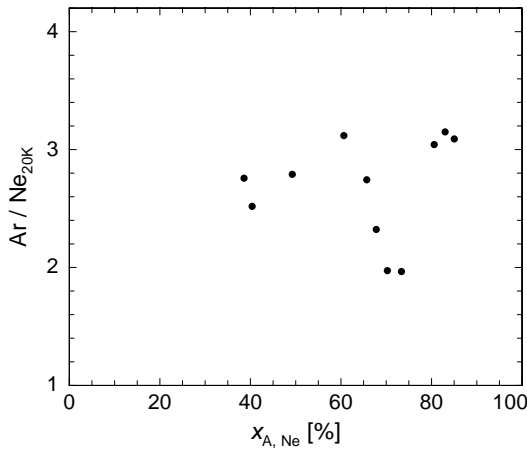
Auch hier zeigt sich, dass die Frequenzhübe der einzelnen Neondesorptionsstufen stark von den Präparationsbedingungen – in diesem Fall also der Anfangs-Neonkonzentration – abhängen. Die sich aus dem linken Teilbild von Abb. 6.18 ergebenden relativen Stufenhöhen  $Ne_{8K}/Ne_{ges}$ ,  $Ne_{12K}/Ne_{ges}$  und  $Ne_{20K}/Ne_{ges}$  sowie der kontinuierlich desorbierende Neonanteil  $Ne_{kont}/Ne_{ges}$  sind in Abb. 6.19 dargestellt. Bei niedrigen Konzentrationen dominiert der kontinuierlich desorbierende Teil; mit wachsendem  $x_{A,Ne}$  wird dieser Anteil immer kleiner.  $Ne_{8K}/Ne_{ges}$  beträgt bei niedrigen Konzentrationen etwa 20% und steigt mit wachsender Neonkonzentration zunächst bis auf etwa 30% an. Oberhalb von  $x_{A,Ne} \approx 35\%$  verschwindet die 8 K-Stufe fast vollständig, und die 20 K-Stufe dominiert mit einem Anteil von etwa 60% die Neondesorption. Bei höheren  $x_{A,Ne}$  bleibt zwar die Absoluthöhe dieser Stufe zunächst vergleichbar (siehe Abb. 6.18), der relative Anteil an der gesamten Neondesorption wird jedoch immer geringer. Oberhalb von  $x_{A,Ne} \approx 40\%$  steigt  $Ne_{12K}/Ne_{ges}$  steil an, erreicht bei ca. 60% ein Maximum und verschwindet etwa ab  $x_{A,Ne} \approx 80\%$ . Mit dem Verschwinden der Desorption bei 12 K beginnt die 8 K-Stufe zu dominieren. Außerdem tritt in diesem Bereich noch eine – wenngleich geringe – Desorption bei 20 K auf.



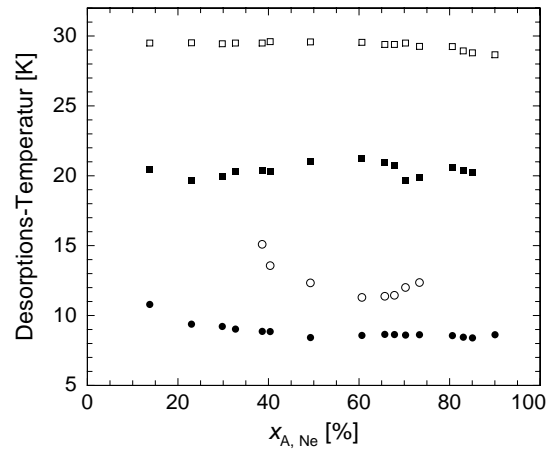
**Abb. 6.19:** Relative Neonanteile der kontinuierlichen Neondesorption sowie der Stufen bei 8, 12 und 20 K in Abhängigkeit von der Anfangsneonkonzentration  $x_{A, Ne}$ . Die Substrattemperatur während des Aufdampfens betrug bei allen Messungen 4,2 K. Der Index  $i$  steht jeweils für „kont“, „8 K“, „12 K“ bzw. „20 K“.

Abb. 6.20 zeigt die Größe  $Ar/Ne_{20K}$  in Abhängigkeit von der Anfangs-Neonkonzentration  $x_{A, Ne}$ . Im Bereich  $x_{A, Ne} \approx 70\%$  ergibt sich ein Verhältnis  $Ar/Ne_{20K} = 2 : 1$ , während bei niedrigeren und höheren Konzentrationen größere Verhältnisse von bis zu ca. 3 : 1 auftreten. Bei sehr kleinen  $x_{A, Ne}$  – also in dem Bereich, der durch die kontinuierliche Desorption dominiert wird – werden noch größere Verhältnisse gemessen. Diese Werte wurden zur besseren Übersicht jedoch in Abb. 6.20 nicht dargestellt.

Die Abhängigkeit der Temperaturen der einzelnen Desorptionsstufen von der Anfangs-Neonkonzentration ist in Abb. 6.21 dargestellt. Die Temperatur der ersten Neonstufe ist bei hohen Neonkonzentrationen konstant bei etwa 8,5 K und steigt bei niedrigen Konzentrationen deutlich an. Eine besonders ausgeprägte Konzentrationsabhängigkeit weist die 12 K-Stufe auf: Bei  $x_{A, Ne} \approx 61\%$  beträgt  $T_{12K}$  etwa 11,3 K und steigt bei höheren und niedrigeren Anfangskonzentrationen bis auf 15,1 K bei etwa 39% an. Auch die Temperatur der 20 K-Stufe zeigt eine deutliche Abhängigkeit von  $x_{A, Ne}$  mit mehreren lokalen Minima bei etwa 23%, 40% und 70%. Insgesamt variiert  $T_{20K}$  etwa zwischen 19,6 und 21,3 K. Auf den ersten Blick erstaunlich ist, dass auch die Temperatur der Argon-Desorption von der



**Abb. 6.20:** Verhältnis  $Ar/Ne_{20K}$  in Abhängigkeit von der Anfangs-Neonkonzentration.



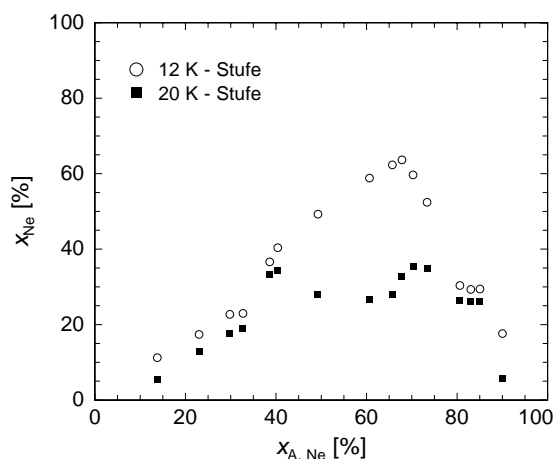
**Abb. 6.21:** Abhängigkeit der Temperatur der einzelnen Desorptionstufen von der Anfangs-Neonkonzentration.

Neonkonzentration abhängig ist. Dies wird verständlich, wenn man bedenkt, dass bei einem hohen Neonanteil des frisch präparierten Films nach der Desorption des Neons ein sehr poröser Argonfilm übrig bleibt. Der Film besitzt daher eine sehr große innere Oberfläche, so dass die Argonatome diesen schneller verlassen können als einen dichter gepackten Film, der entsteht, wenn bei der Filmpräparation der Argonanteil überwiegt.

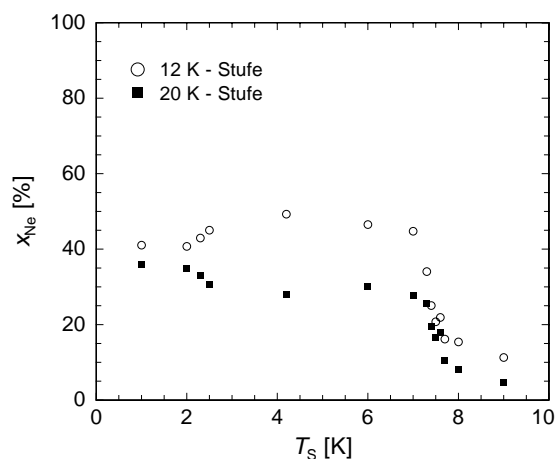
### 6.3.3 Diskussion

Die in den letzten beiden Abschnitten vorgestellten Messungen zeigen, dass die Desorption des Neonanteils aus den  $Ar/Ne$ -Filmen sehr stark von den gewählten Präparationsbedingungen Substrattemperatur und Anfangsneonkonzentration abhängt. Es existiert eine erste Desorptionsstufe bei einer Temperatur von etwa 8 K, die auf die Desorption von Atomen aus einer reinen Neonphase zurückgeführt werden kann. Weiterhin desorbieren insbesondere bei Filmen mit einer geringen Anfangs-Neonkonzentration Neonatome über einen weiten Temperaturbereich zwischen etwa 10 und 25 K kontinuierlich. Dies deutet darauf hin, dass sich einige Neonatome als Fremdatome in einer Argonmatrix befinden, die je nach Anzahl der nächsten Argonnachbarn bei unterschiedlichen Temperaturen den Film verlassen können. Überraschend ist zunächst die Existenz zweier weiterer diskreter Desorptionsvorgänge, die zwischen den Desorptionstemperaturen reiner Neonfilme bzw. reiner Argonfilme liegen. Diese Stufen sind ein Indiz dafür, dass sich in diesen Filmen offensichtlich Strukturen mit festen stöchiometrischen Verhältnissen aus Argon- und Neonatomen bilden können, deren Bindung bei bestimmten Temperaturen zerstört wird.

Bei der Interpretation der dargestellten Daten ist zunächst zu berücksichtigen, dass während des Hochheizens des Films die Neonkonzentration durch Desorption immer weiter abnimmt. Für einen Vergleich der Stufenhöhen und -Temperaturen der einzelnen Filme



**Abb. 6.22:** Tatsächliche Neonkonzentration unmittelbar vor der 12 K- bzw. der 20 K-Stufe in Abhängigkeit von der Anfangs-Neonkonzentration der in Abschnitt 6.3.2 gezeigten Messungen ( $T_S = 4,2\text{ K}$ ).



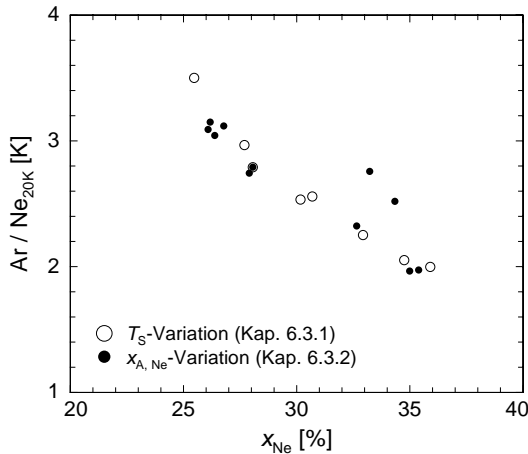
**Abb. 6.23:** Tatsächliche Neonkonzentration unmittelbar vor der 12 K- bzw. der 20 K-Stufe in Abhängigkeit von der Aufdampftemperatur der in Abschnitt 6.3.1 gezeigten Messungen ( $x_{A,Ne} = 50\%$ ).

muss daher die *tatsächliche* Neonkonzentration

$$x_{Ne} := \frac{\text{Neonanteil vor jew. Desorptionsstufe}}{\text{Restfilm}}, \quad (6.17)$$

unmittelbar *vor* der jeweiligen Desorptionsstufe ermittelt werden. In Abb. 6.22 ist die Abhängigkeit der Größe  $x_{Ne}$  von der Anfangs-Neonkonzentration  $x_{A,Ne}$  der in Kap. 6.3.2 vorgestellten Messungen mit unterschiedlichem Mischungsverhältnis dargestellt und in Abb. 6.23 die Abhängigkeit der Größe  $x_{Ne}$  von der Substrattemperatur  $T_S$  beim Aufdampfen (Kap. 6.3.1). In Abb. 6.22 ist zu erkennen, dass  $x_{Ne}$  vor der 12 K-Stufe zunächst mit der Anfangskonzentration  $x_{A,Ne}$  anwächst und wieder abfällt, nachdem ein Maximum bei  $x_{Ne} \approx 65\%$  wurde, obwohl immer mehr Neon angeboten wird. Vor der 20 K-Stufe steigt  $x_{Ne}$  mit wachsendem  $x_{A,Ne}$  an, ein Wert von  $x_{Ne} \approx 35\%$  wird jedoch nicht überschritten; bei sehr großen  $x_{A,Ne}$  fällt  $x_{Ne}$  schließlich aufgrund der Dominanz der 8 K-Stufe wieder ab. Die Abhängigkeiten von der Substrattemperatur (Abb. 6.23) sind weniger ausgeprägt, insbesondere kann die Anfangs-Neonkonzentration von 50% nicht überschritten werden. Oberhalb von 7 K nimmt  $x_{Ne}$  vor beiden Stufen ab, da in diesem Bereich zum einen die (Dreifach-) Stufe bei 8 K dominiert und zum anderen  $x_{A,Ne}$  infolge der hohen Substrattemperaturen kleiner wird.

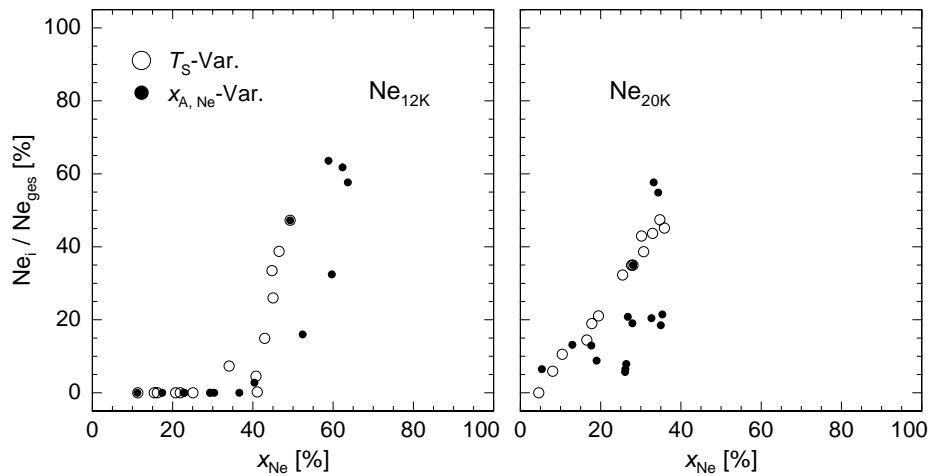
Offensichtlich kann der Neonanteil vor der 12 K-Stufe nicht mehr als etwa 65% und vor der 20 K-Stufe nicht mehr als etwa 35% betragen. Dies ist ein starkes Indiz dafür, dass für die 12 K-Stufe die Ausbildung einer Struktur der Form  $Ne_2Ar$  verantwortlich ist, in der ein Neonanteil bis zu  $x_{Ne} = 2/3 \approx 67\%$  enthalten sein kann. Die 20 K-Stufe lässt sich vermutlich auf die Existenz einer  $Ar_2Ne$ -Struktur zurückführen, in der ein Neonanteil bis zu  $x_{Ne} = 1/3 \approx 33\%$  gebunden sein kann. Dass der Neonanteil vor der 20 K-Stufe etwas



**Abb. 6.24:** Verhältnis  $\text{Ar}/\text{Ne}_{20\text{K}}$  in Abhängigkeit von der Neonkonzentration unmittelbar vor der 20 K-Stufe für die beiden durchgeführten Messreihen.

mehr als 33% betragen kann, beruht auf der kontinuierlichen Desorption eines Teils des Neons, das in anderen Konfigurationen der porösen Filmstruktur gebunden bleibt.

Die Hypothese der Ausbildung einer  $\text{Ar}_2\text{Ne}$ -Struktur wird durch das in Abb. 6.24 dargestellte Verhältnis  $\text{Ar}/\text{Ne}_{20\text{K}}$  weiter gestützt. In dieser Abbildung sind die aus den beiden durchgeführten Messreihen gewonnenen  $\text{Ar}/\text{Ne}_{20\text{K}}$ -Verhältnisse gegenüber der tatsächlichen Neonkonzentration  $x_{\text{Ne}}$  aufgetragen. Bei der Sättigung der angenommenen  $\text{Ar}_2\text{Ne}$ -Phase bei  $x_{\text{Ne}} \approx 35\%$  beträgt dieses Verhältnis zwei, d.h. es ist doppelt so viel Argon wie Neon im Film enthalten. Bei kleineren Werten von  $x_{\text{Ne}}$  steigt  $\text{Ar}/\text{Ne}_{20\text{K}}$  immer weiter an, da in diesem Fall ein Argonüberschuss im Film existiert; ein Hinweis auf die Bildung einer  $\text{Ar}_3\text{Ne}$ -Struktur, wie sie in älteren Arbeiten vorgeschlagen wurde [Mei01, Mei02], ist nicht zu erkennen. Die in Abb. 6.20 dargestellte – zunächst wenig systematisch erscheinende – Abhängigkeit des Verhältnisses  $\text{Ar}/\text{Ne}_{20\text{K}}$  von der Anfangs-Neonkonzentration beruht also lediglich auf unterschiedlichen Neonanteilen vor der 20 K-Stufe. Die in Abb. 6.15 gezeigte



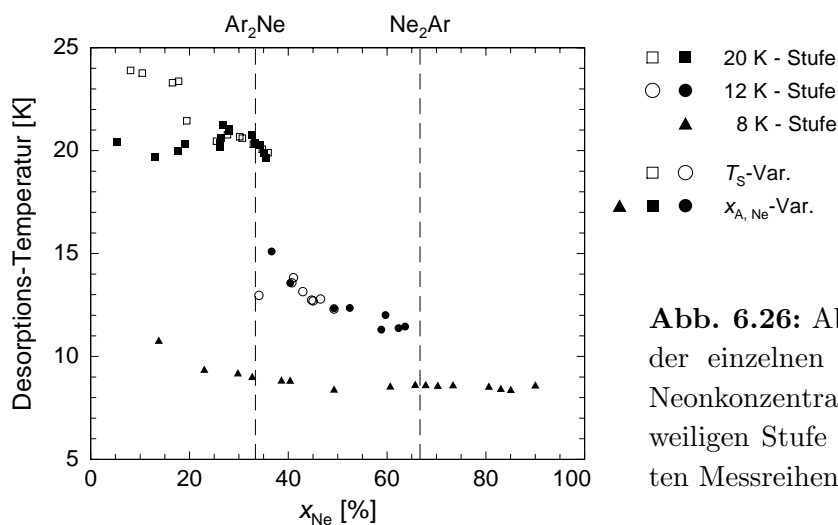
**Abb. 6.25:** Relative Neonanteile der Desorptionsstufen bei 12 und 20 K in Abhängigkeit von der Neonkonzentration  $x_{\text{Ne}}$  für die beiden durchgeführten Messreihen.

Abhängigkeit dieses Verhältnisses von der Aufdampftemperatur reduziert sich nun auf eine Konzentrationsabhängigkeit.

In Abb. 6.25 sind die relativen Anteile der beiden Desorptionsstufen bei 12 und 20 K in Abhängigkeit von  $x_{\text{Ne}}$  für beide Messreihen dargestellt. Unterhalb von ca. 35% tritt keine Desorption bei 12 K auf, da in diesem Bereich der Neonanteil, der zunächst in der  $\text{Ne}_2\text{Ar}$ -Phase gebunden ist, vollständig von der  $\text{Ar}_2\text{Ne}$ -Phase aufgenommen werden kann. Bei höheren Konzentrationen tritt ein Neonüberschuss auf, der bei der Auflösung der  $\text{Ne}_2\text{Ar}$ -Struktur desorbiert, da die  $\text{Ar}_2\text{Ne}$ -Struktur abgesättigt ist. Bei etwa 65% endet diese Kurve, da unmittelbar vor der 12 K-Stufe kein Ar/Ne-Film mehr existieren kann, der mehr als 67% Neon enthält. Da es sich bei der 20 K-Stufe um die letzte Neondesorptionsstufe handelt, ist diese nach ihrer Ausbildung immer sichtbar. Oberhalb von ca. 35% existieren keine Datenpunkte mehr, da die  $\text{Ar}_2\text{Ne}$ -Struktur nicht mehr als 33% Neon im Film binden kann. Die genaue Grenze wird durch das kontinuierlich desorbierende Neon allerdings etwas aufgeweicht. Dieser Anteil ist auch für die deutlich größere Streuung der Daten aus Abschnitt 6.3.2 verantwortlich. Bei dieser konzentrationsabhängigen Messreihe hat die kontinuierliche Desorption einen größeren Einfluss als bei der substrattemperaturabhängigen Messreihe, so dass der Fehler bei der Festlegung des Beginns der einzelnen Desorptionsstufen und deren Höhen größer ist.

Abb. 6.26 zeigt schließlich die Abhängigkeit der einzelnen Desorptionstemperaturen von der Neonkonzentration vor der jeweiligen Stufe. Die gestrichelten Linien bezeichnen die Neonkonzentrationen von  $\text{Ar}_2\text{Ne}$  und  $\text{Ne}_2\text{Ar}$ .

Die 20 K-Stufe existiert unterhalb von  $x_{\text{Ne}} \approx 35\%$ . Die Desorptionstemperatur beträgt bei 35% etwa  $T_{20\text{K}} \approx 19,5\text{ K}$  und steigt mit sinkender Konzentration bei beiden Messreihen zunächst an. Dies ist plausibel, da der Argonüberschuss immer größer wird, so dass in der Umgebung der einzelnen Neonatome immer mehr Argonatome vorhanden sind und die Bindungsenergie der Neonatome wächst. Unterhalb von etwa 25% „trennen“ sich die Kurven der beiden Messreihen. Während  $T_{20\text{K}}$  bei der substrattemperaturabhängigen



**Abb. 6.26:** Abhängigkeit der Temperatur der einzelnen Desorptionsstufen von der Neonkonzentration unmittelbar vor der jeweiligen Stufe für die beiden durchgeführten Messreihen.

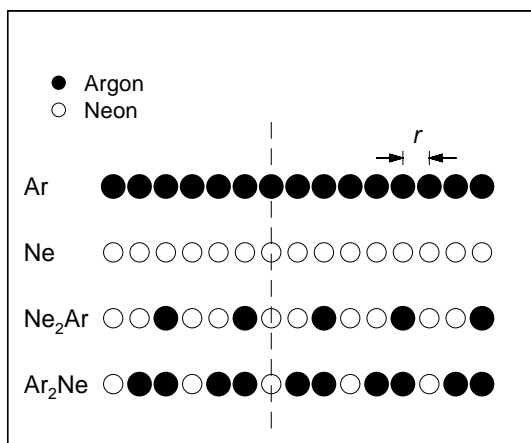


Messreihe weiter ansteigt bis auf fast 24 K, fällt  $T_{20K}$  bei der konzentrationsabhängigen Messreihe leicht ab und bleibt bei etwa 20 K. Offensichtlich spielen in diesem Bereich die unterschiedlichen Ausgangszustände der jeweiligen Filme – also letztlich die Aufdampfbedingungen – eine wichtige Rolle. Dass sich die Filme der beiden Messreihen in diesem Konzentrationsbereich unterscheiden wird auch daran ersichtlich, dass bei den Messungen aus Abschnitt 6.3.2 die kontinuierliche Desorption deutlich stärker ausgeprägt ist (siehe Abbn. 6.14 und 6.19).

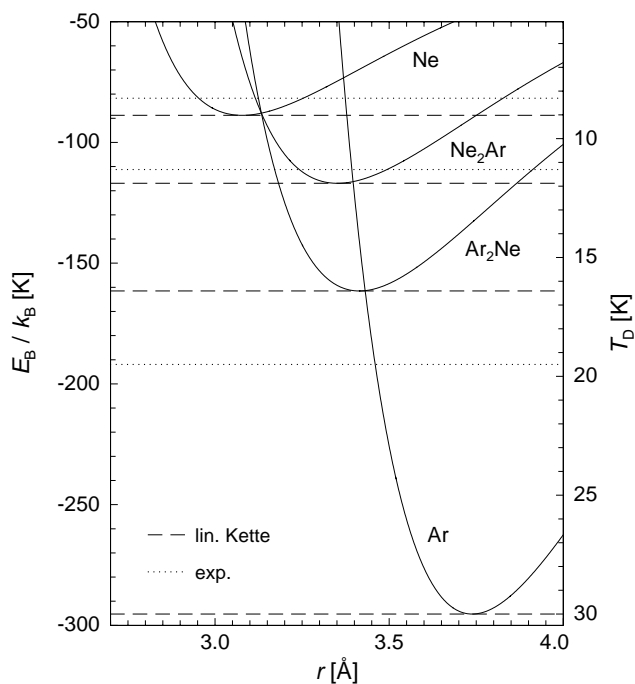
Die 12 K-Stufe existiert unterhalb von  $x_{Ne} \approx 65\%$ . Die Desorptionstemperatur dieser Stufe beträgt bei 65% etwa  $T_{12K} \approx 11,5$  K und steigt mit sinkendem Neonanteil bis auf etwa 15 K an. Dies lässt sich analog zur obigen Argumentation auf den wachsenden Argonüberschuss zurückführen. Ein Punkt ( $x_{Ne} \approx 34\%$ ) der Substrattemperatur-abhängigen Messreihe fällt aus der angedeuteten Tendenz heraus. Dieser Datenpunkt beruht auf dem bei  $T_S = 7,3$  K aufgedampftem Film – dies ist gerade der Bereich, in dem die 12 K-Stufe zu verschwinden beginnt (siehe Abb. 6.13). Diese Temperaturverschiebung könnte also eine ähnliche Ursache haben wie die oben erwähnte Absenkung der Temperatur der 20 K-Stufe für die Filme, bei denen diese Stufe gegenüber der kontinuierlichen Desorption nur eine geringe Rolle spielt.

Die Desorptionstemperatur der 8 K-Stufe liegt bei hohen Konzentrationen konstant bei etwa  $T_{8K} \approx 8,5$  K und steigt zu niedrigeren Werten von  $x_{Ne}$  bis auf über 10 K. Auch hier dürfte der zunehmende Argonüberschuss eine wichtige Rolle spielen. Die immer kleiner werdenden „Neon-Inseln“ werden durch die bei dieser Temperatur noch sehr unbeweglichen Argonatome zunehmend blockiert, so dass immer höhere Temperaturen nötig sind, um die reine Neonphase aufzulösen.

Um die Abhängigkeit der Desorptionstemperatur von Neonatomen in einer bestimmten Struktur zu verstehen, muss die jeweilige Bindungsenergie berechnet werden. Hierzu ist insbesondere die genaue Kenntnis der jeweiligen Gitterstruktur mit den entsprechenden Atomabständen nötig. Nach den Ausführungen in Kap. 2.2.1 handelt es sich bei der  $Ne_2Ar$ -Struktur vermutlich um eine hexagonale Struktur (siehe Abb. 2.3). Bezüglich der Gitterstruktur der  $Ar_2Ne$ -Phase liegen keinerlei Hinweise vor, die in Kap. 2.2 vorgestellten



**Abb. 6.27:** Lineare Ketten als Modelle für Festkörper der Zusammensetzung Ar, Ne,  $Ne_2Ar$  und  $Ar_2Ne$ . Die gestrichelte Linie kennzeichnet das jeweilige Aufatom, für das die Bindungsenergie berechnet werden soll.



**Abb. 6.28:** Die sich nach dem Modell der linearen Kette ergebenden Wechselwirkungsenergien jeweils eines Atoms mit allen anderen der Kette in Abhängigkeit vom Atomabstand  $r$ . Die punktierten Linien bezeichnen die gemessenen Temperaturen der einzelnen Desorptionsstufen.

Modelle für binäre Mischungen im thermodynamischen Gleichgewicht sagen keine Strukturen mit einem Überschuss der größeren Komponente voraus. Eine quantitative Berechnung der Bindungsenergien ist daher erst möglich, wenn die genauen Gitterstrukturen beispielsweise aus Röntgenstrukturuntersuchungen bekannt sind. Um dennoch den prinzipiellen Einfluss der stöchiometrischen Zusammensetzung der postulierten Strukturen darzulegen, bietet es sich an, den Festkörper in einer ersten Näherung als lineare Kette zu beschreiben (Abb. 6.27).

Zur Berechnung der Bindungsenergie eines einzelnen Atoms müssen nun die Wechselwirkungsenergien (Gl. 2.1) dieses Atoms mit allen anderen Atomen der Kette aufsummiert werden, wobei sich die Wechselwirkungsparameter zwischen unterschiedlichen Atomsorten durch die Lorentz-Berthelot-Regeln (Gl. 2.2) ergeben. Die Ergebnisse dieser Berechnungen sind in Abb. 6.28 zusammengefasst. Hierbei wurden die Abstände zwischen zwei Atomen unabhängig von der Art der beteiligten Nachbarn vereinfachend durch einen gemeinsam Abstand  $r$  beschrieben. Die Bindungsenergien ergeben sich unter Vernachlässigung der Nullpunktsenergie gerade aus den Minima der Kurven.

Unter der Annahme einer Proportionalität  $T_D \propto E_B$  lässt sich die Bindungsenergie  $E_B$  in eine Desorptionstemperatur  $T_D$  umrechnen. Diese Annahme ist sicher sehr vereinfachend, da es sich bei der Desorption eigentlich um einen thermisch aktivierten Prozess handelt. Für eine qualitative Aussage sollte diese Vereinfachung jedoch ausreichend sein. Der Proportionalitätsfaktor wurde hierbei so gewählt, dass die berechnete Bindungsenergie von Argon der beobachteten Desorptionstemperatur von etwa 30 K entspricht.

Trotz der vielen Näherungen gibt das Modell die experimentellen Beobachtungen qualitativ richtig wieder, so dass auch aufgrund der Temperaturen der Desorptionsstufen von etwa 12 und 20 K die Existenz von Strukturen der Zusammensetzung  $\text{Ne}_2\text{Ar}$  und  $\text{Ar}_2\text{Ne}$

nahe liegt.

Bisher vernachlässigt wurde die Aufspaltung der 8 K-Stufe in drei Unterstufen bei Aufdampftemperaturen oberhalb von 7 K (siehe Abb. 6.17). Offensichtlich existieren hier Filmkonfigurationen, die Neonatome knapp über ihrer eigentlichen Desorptionstemperatur im Film binden können. Bei Messungen an reinen Neonfilmen, die bei Substrattemperaturen oberhalb von 7 K aufgedampft wurden, konnte diese Aufspaltung nicht beobachtet werden. Dies zeigt, dass die Existenz von Argonatomen entscheidend für die Ausbildung dieser Dreifachstruktur ist. Eine mögliche Erklärung wäre die Bildung einer  $\text{Ne}_{13}\text{Ar}$ -Struktur, wie sie bereits in Kap. 2.2.1 postuliert wurde. Der niedrige Argonanteil in dieser Struktur sorgt für eine Erhöhung der Bindungsenergie der Neonatome gegenüber der in einer reinen Neonphase. Außerdem ist anschaulich klar, dass in einer solchen Struktur nicht alle Neonatome gleich fest gebunden sein können. Zunächst werden die Neonatome diese Phase verlassen, die weit entfernt von den Argonatomen sind und zuletzt deren unmittelbare Nachbarn. Auf diese Weise wird auch die Desorption in mehreren Stufen verständlich. Genauere Aussagen über diese Struktur sind zum gegenwärtigen Zeitpunkt jedoch nicht möglich; hilfreich könnte beispielsweise eine Messreihe mit einer Variation des Mischungsverhältnisses bei einer Substrattemperatur zwischen 7 und 8 K sein.

Die Existenz von Strukturen der Form  $\text{AB}_2$  und  $\text{AB}_{13}$  in binären Edelgasmischungen wird von verschiedenen Modellen postuliert, allerdings nur für Größenverhältnisse im Bereich  $0,4 < \eta < 0,6$  (siehe Kap. 2.2). Das Größenverhältnis des Systems Ar/Ne beträgt jedoch 0,82. Da außerdem „B“ das kleinere Atom bezeichnet, liefern diese Modelle eher Hinweise auf die Existenz von  $\text{Ne}_2\text{Ar}$  als auf die von  $\text{Ar}_2\text{Ne}$ . Dass beide Strukturen (und eventuell auch  $\text{Ne}_{13}\text{Ar}$ ) dennoch in den untersuchten Filmen beobachtet wurden, lässt sich vermutlich darauf zurückführen, dass die Filme sich nach dem Aufdampfen zunächst in einem extremen Nichtgleichgewichtszustand befinden. Insbesondere aufgrund der hohen Porosität abschreckend kondensierter Filme erscheint es denkbar, dass zumindest lokal Strukturen entstehen können, die infolge unpassender Größenverhältnisse der beteiligten Atome in einer kompakten (ein-)kristallinen Form nicht existieren können. Auch die Desorption der Filme ist ein Nichtgleichgewichtsprozess, da die desorbierenden Atome keine flüssige oder gasförmige Phase bilden können, sondern nach dem Abdampfen an kalten Stellen des Kryostaten kondensieren. Den theoretischen Betrachtungen liegt hingegen stets thermodynamisches Gleichgewicht zugrunde.

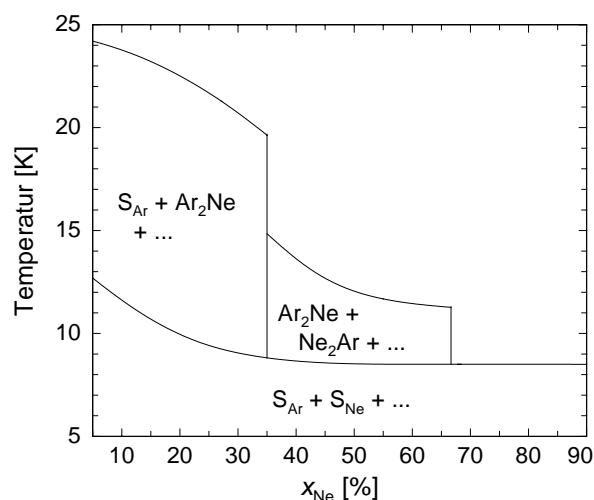
#### 6.3.4 Zusammenfassendes Bild

Die wesentlichen Ergebnisse der Diskussion des letzten Abschnitts sind in Abb. 6.29 wiedergegeben. Dieses Diagramm soll lediglich die (Ko-)Existenzbereiche der verschiedenen möglichen Strukturen in den abschreckend kondensierten Ar/Ne-Filmen beschreiben und darf nicht als Phasendiagramm missverstanden zu werden. Zu einer detaillierten Bestimmung eines Phasendiagramms wären zudem Messungen im thermodynamischen Gleichgewicht notwendig.

Unmittelbar nach der abschreckenden Kondensation entsteht zunächst ein extrem ungeordneter Festkörper. Mit zunehmender Erwärmung des Films bilden sich Phasen mit

geordneteren Strukturen. Die erste Phase, die bei etwa 8,5 K zerstört wird, ist eine reine Neonphase. Etwas allgemeiner sollte hierbei vermutlich eher von einer substitutionell ungeordneten Phase  $S_{Ne}$  geredet werden, bei der einige wenige Argonatome als Fremdatome in einer Neonmatrix vorhanden sein können. Diese Phase dominiert bei Filmen mit hohen Neonkonzentrationen, bei denen der Neonanteil fast vollständig bei der ersten Stufe den Film verlässt. Da bei niedrigeren Neonkonzentrationen nicht alle Neonatome den Film bei der ersten Stufe verlassen, müssen spätestens unmittelbar vor der entsprechenden Desorptionstemperatur Strukturen entstanden sein, die einen gewissen Neonanteil länger im Film binden können. Hierbei ist zunächst eine substitutionell ungeordnete Phase  $S_{Ar}$  zu nennen, bei der die Neonatome als Fremdatome in einer Argonmatrix betrachtet werden können. Je nach der genauen Anzahl der jeweiligen Argonnachbarn werden die Neonatome hierbei kontinuierlich über einen weiten Temperaturbereich „freigegeben“. Diese Konfiguration dominiert bei Filmen mit niedrigem Neonanteil  $x_{Ne} < 35\%$ . Bei mittleren Konzentrationen kommt es vor allem zur Ausbildung von Strukturen der Form  $Ne_2Ar$  und  $Ar_2Ne$ . Bei welcher Temperatur sich diese Phasen genau bilden, lässt sich mit der verwendeten Messtechnik allerdings nicht bestimmen, da lediglich eine Aussage darüber getroffen werden kann, wann sich eine bestimmte Phase auflöst. Da die 12 K-Stufe erst bei solchen Filmen signifikant sichtbar wird, bei deren Präparation die Substrattemperatur mehr als 2 K betrug, liegt die Vermutung nahe, dass die  $Ne_2Ar$ -Struktur zumindest teilweise bereits während des Aufdampfens entsteht.

Oberhalb des eben beschriebenen Bereichs können nur noch die Phasen  $Ne_2Ar$ ,  $Ar_2Ne$  und  $S_{Ar}$  (wobei sicherlich ein fließender Übergang zwischen  $S_{Ar}$  und reinem Ar besteht) existieren. Eine mögliche Bildung von  $Ne_{13}Ar$  soll hier unberücksichtigt bleiben. Ein Festkörper mit einem Neonanteil oberhalb von etwa 67% kann nun nicht mehr vorkommen, da bei diesen Temperaturen nach der Sättigung der  $Ne_2Ar$ -Phase kein weiteres Neon im Film gebunden werden kann. Unterhalb von  $x_{Ne} \approx 67\%$  dominiert zunächst die  $Ne_2Ar$ -Phase, mit sinkendem  $x_{Ne}$  muss jedoch der Anteil der  $Ar_2Ne$ - und/oder der  $S_{Ar}$ -Phase immer weiter zunehmen.



**Abb. 6.29:** Existenzbereiche der verschiedenen Festkörperstrukturen in den untersuchten abschreckend kondensierten Ar/Ne-Mischungen.

---

Nach der Zerstörung der  $\text{Ne}_2\text{Ar}$ -Struktur kann Neon nur noch in den Phasen  $\text{Ar}_2\text{Ne}$  und  $\text{S}_{\text{Ar}}$  im Film vorkommen. Welche dieser Phasen dominiert, hängt neben der Neonkonzentration offensichtlich auch von der „Vorgeschichte“ des Films ab (siehe Abb. 6.26).

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass im Rahmen dieser Arbeit starke Hinweise auf die Existenz von Strukturen mit festem stöchiometrischen Verhältnis der Form  $\text{Ne}_2\text{Ar}$  und  $\text{Ar}_2\text{Ne}$  in abschreckend kondensierten Filmen aus Ar/Ne-Mischungen gefunden wurden. Auch für die Bildung einer Struktur mit hohem Neonüberschuss wie z.B.  $\text{Ne}_{13}\text{Ar}$  liegen Indizien vor. Zur Zeit sind Röntgenbeugungsexperimente in Vorbereitung, um diese Vermutungen zweifelsfrei zu beweisen sowie zur genauen Bestimmung der Temperaturen, bei denen diese Strukturen entstehen, und der jeweiligen Koexistenzbereiche. Weiterhin erscheint es sinnvoll, auch Desorptionsexperimente an Mischungen aus anderen Edelgasen durchzuführen, um beispielweise den – in den in Kap. 2.2 vorgestellten Theorien als entscheidend herausgestellten – Einfluss der Verhältnisse der van der Waals-Parameter  $\sigma$  und  $\epsilon$  auf die Bildung bestimmter Strukturen zu untersuchen.



## 7. Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden niederfrequente akustische Messungen an abschreckend kondensierten Edelgasfilmen und an strukturellen Gläsern durchgeführt. Hierbei wurde vor allem der so genannte Double Paddle Oszillator verwendet, der der klassischen Vibrating Reed-Methode in vieler Hinsicht überlegen ist. Insbesondere ist die Untergrunddämpfung gegenüber dem Vibrating Reed deutlich reduziert, da im Bereich der Einspannung des Oszillators nur geringe Verzerrungen auftreten. Außerdem stehen mehrere Moden zur Verfügung, deren Eigenfrequenzen und Schwingungsformen mithilfe der Finite-Element-Methode berechnet wurden. Zur Messung der Eigenschaften kondensierter Filme wurde ein Silizium-Paddle verwendet, mit dem bei tiefen Temperaturen bei einer bestimmten Schwingungsmode eine Güte von etwa  $2 \times 10^7$  erreicht wurde. Die Messungen erfolgten in einem  $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verdünnungskryostaten.

Insbesondere bei Untersuchungen der durch Tunnelsysteme hervorgerufenen besonderen Tieftemperatureigenschaften ungeordneter Festkörper sind Messungen bei möglichst kleinen Schwingungsamplituden des Oszillators nötig. In einem ersten Schwerpunkt wurde daher eine neuartige induktive Detektionmethode mithilfe eines SQUIDs entwickelt. Die Überlegenheit dieser Technik gegenüber der konventionellen kapazitiven Detektion konnte durch Messungen an einem Vibrating Reed aus amorphem  $\text{SiO}_2$  demonstriert werden. Das Signal-Rausch-Verhältnis der neuen Methode übertraf das der konventionellen Technik um etwa eine Größenordnung. Das Potenzial der SQUID-Detektion ist jedoch bei weitem noch nicht ausgeschöpft. Insbesondere die geplante Anwendung auf Double Paddle Oszillatoren lässt weitere deutliche Verbesserungen erwarten.

Das Hauptaugenmerk dieser Arbeit lag auf der Untersuchung der Eigenschaften abschreckend kondensierter Edelgasfilme. Diese wurden mittels eines Kapillarsystems aus der Gasphase auf das Paddle bei Substrattemperaturen bis hinab zu etwa 100 mK aufgedampft.

Zunächst wurden die Tieftemperatureigenschaften von polykristallinen reinen Filmen aus Neon und Argon untersucht. In Übereinstimmung mit älteren Messungen mit akustischen Oberflächenwellen an solchen Filmen wurden in der Temperaturabhängigkeit von relativer Schallgeschwindigkeitsänderung  $\delta v/v$  und innerer Reibung  $Q^{-1}$  Hinweise auf eine Relaxationswechselwirkung zwischen Tunnelsystemen und Phononen gefunden. Allerdings wurden bis zu den tiefsten erreichten Temperaturen keine Anzeichen für eine resonante Wechselwirkung gefunden. Der Einfluss der Tunnelsysteme wurde durch Tempern bei immer höheren Temperaturen zunehmend kleiner.

Erstaunlicherweise wurde in Neonfilmen während des Temperns eine Frequenzabnahme gemessen, in Argonfilmen hingegen eine Zunahme der Frequenz. Dies ist ein Indiz dafür, dass die bei der abschreckenden Kondensation entstehende Struktur der jeweiligen Filme beträchtliche Unterschiede aufweist. Denkbar wäre eine sehr viel höhere Porosität von Filmen aus Neon gegenüber solchen aus Argon.

Bei etwas höheren Temperaturen wurde in diesen Filmen ein steiler Anstieg der inneren Reibung beobachtet. Bis zur Desorption des Films steigt  $Q^{-1}$  gegenüber dem Dämpfungsplateau bei tiefen Temperaturen um mehr als eine Größenordnung an. Dieser Anstieg, der in Filmen aus Neon, Argon, Krypton und Deuterium beobachtet wurde, ist offensichtlich typisch für Filme aus van der Waals-wechselwirkenden Teilchen. Es handelt sich hierbei um einen thermisch aktivierten Prozess, dessen Aktivierungsenergie (in Einheiten von  $k_B$ ) bei allen untersuchten Filmen in der Größenordnung der Tripelpunkttemperatur lag. Eine Ursache hierfür könnte beispielsweise die Diffusion von Leerstellen sein, die in den abschreckend kondensierten porösen Filmen zahlreich vorhanden sind.

Um die strukturelle Anordnung in binären Edelgasmischungen zu untersuchen, wurden Messungen des Desorptionsverhaltens von Ar/Ne-Filmen durchgeführt. Die Filme wurden hierzu unter verschiedenen Aufdampfbedingungen präpariert. In einer ersten Messreihe wurde bei einer konstanten Anfangs-Neonkonzentration von  $x_{A,Ne} \approx 50\%$  (da sich der Neonanteil im Film durch das Abdampfen von Neon verändert, muss zwischen der Anfangs-Neonkonzentration  $x_{A,Ne}$  und der tatsächlichen Neonkonzentration  $x_{Ne}$  der unterschiedlichen Filmzustände während des Desorptionsprozesses unterschieden werden) die Substrattemperatur während des Aufdampfens zwischen 1 und 15 K variiert. In einer zweiten Messreihe wurde bei einer konstanten Substrattemperatur von  $T_S = 4,2$  K die Anfangs-Neonkonzentration zwischen 14 und 90% variiert.

Der Neonanteil desorbierte in diesen Filmen auf unterschiedliche Weise. Zum einen trat – vor allem bei niedrigen  $x_{A,Ne}$  – eine kontinuierliche Desorption auf, die auf einen substitutionell ungeordneten Festkörper hinweist, in dem sich einige Neonatome als „Fremdatome“ in einer Argonmatrix befinden, aus der sie allmählich freigegeben werden. Außerdem traten drei diskrete Neondesorptionsstufen bei etwa 8, 12 und 20 K auf. Die erste Stufe entspricht der Desorption von Neon aus einer reinen Neonphase, in der vermutlich insbesondere bei großen  $x_{A,Ne}$  auch einige Argonatome substitutionell ungeordnet enthalten sind. Da die Neonkonzentration  $x_{Ne}$  unmittelbar vor der 12 K-Stufe maximal ungefähr 65% betrug, handelt es sich hierbei mit großer Wahrscheinlichkeit um das Entweichen von Neon aus einer  $Ne_2Ar$ -Struktur, die aufgrund ihrer stöchiometrischen Verhältnisse einen Neonanteil von  $x_{Ne} = 2/3$  im Film binden kann. Entsprechende Argumente legen eine  $Ar_2Ne$ -Struktur mit  $x_{Ne} = 1/3$  nahe, die bei etwa 20 K zerstört wird. Einen weiteren Hinweis auf diese Struktur liefert das Verhältnis  $Ar/Ne_{20K}$  zwischen dem Argonanteil und dem bei 20 K desorbierendem Neonanteil. Bei  $x_{Ne} \approx 35\%$  beträgt dieses Verhältnis 2 : 1 und nimmt mit abnehmendem  $x_{Ne}$  infolge des wachsenden Argonüberschusses immer weiter zu. Bei hohen Aufdampftemperaturen zwischen 7 und 9 K wurde eine Aufspaltung der 8 K-Stufe in bis zu drei Unterstufen beobachtet. Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten ist die Bildung einer Struktur mit hohem Neonüberschuss wie z.B.  $Ne_{13}Ar$ .

Strukturen der Form  $AB_2$  und  $AB_{13}$  werden von verschiedenen theoretischen Betrachtungen über binäre Mischungen van der Waals-wechselwirkender Teilchen im thermodynamischen Gleichgewicht vorhergesagt. Sie sollten allerdings erst bei Mischungen aus Teilchen auftreten, deren Durchmesser sich stärker unterscheiden, als dies bei Argon und Neon der Fall ist. Offensichtlich spielt hier eine entscheidende Rolle, dass sich diese Filme auch nach



dem Tempern noch nicht in einem Gleichgewichtszustand befinden.

Zur endgültigen Identifizierung der vermuteten Strukturen – auch wenn insbesondere die Existenz von  $\text{Ne}_2\text{Ar}$  und  $\text{Ar}_2\text{Ne}$  aufgrund der durchgeführten Experimente nahezu gesichert erscheint – sind zur Zeit Röntgenstrukturuntersuchungen an diesen Filmen in Vorbereitung. Weiterhin liegt nahe, auch Messungen an anderen binären Edelgasmischungen durchzuführen, um beispielsweise den Einfluss der Größenverhältnisse der beteiligten Atome auf die Strukturbildung zu untersuchen.



# A. Anhang

## A.1 Messgeräte und Gase

Gerät	Marke und Modell	Spezifikation
Synthesizer	Stanford Research DS345	$\Delta f = 1 \mu\text{Hz}$ , $\Delta A \hat{=} 0,4 \text{ dB}$
Lock-In Verstärker	Stanford Research DS830 DSP	Empfindlichkeit 1 nV
Lock-In Verstärker	Ithaco 393	Empfindlichkeit $1 \mu\text{V}$
AD/DA-Karte	Conrad Elektronik	14 bit
SQUID + Elektronik	Conductus, Progr. Feedback Loop PFL-100	Bandbreite 50 kHz, Slewrates $20 \text{ k}\Phi_0/\text{s}$

**Tab. A.1:** Auflistung der verwendeten Messelektronik.

Gerät	Marke und Modell
Widerstandsmessbrücke	Linear Research Inc. LR-700
Multiplexer	Linear Research Inc. LR-720-8
Power Booster	Linear Research Inc. LR-730-50 W

**Tab. A.2:** Auflistung der verwendeten Thermometrie-Geräte.

Gas	Reinheit	Hersteller
Neon	4,8	Messer Griesheim
Argon	5,0	Messer Griesheim
Krypton	4,0	Messer Griesheim
Deuterium	2,7	Messer Griesheim

**Tab. A.3:** Auflistung der verwendeten Gase.



## Literaturverzeichnis

- [And72] P. W. Anderson, B. I. Halperin, C. M. Varma, *Philos. Mag.* **25** (1972) 1.
- [Aba99] Hibbitt, Karlsson & Sorensen, Inc., *ABAQUS/CAE 5.8*, Pawtucket, Rhode Island, USA (1999).
- [Bar64] C. S. Barret, L. Meyer, *J. Chem. Phys.* **41** (1964) 1078.
- [Bar86] J. L. Barrat, M. Baus, J. P. Hansen, *Phys. Rev. Lett.* **56** (1986) 1063.
- [Bar87] J. L. Barrat, M. Baus, J. P. Hansen, *J. Phys. C* **20** (1987) 1413.
- [Bar90] P. Bartlett, R. H. Ottewill, P. N. Pusey, *J. Chem. Phys.* **93** (1990) 1299.
- [Bos66] O. Bostanjoglo, *Z. Naturforsch.* **21** (1966) 2106.
- [Bra85] V. B. Braginsky, V. P. Mitrofanov, V. I. Panov, *Systems with Small Dissipation*, University of Chicago Press, Chicago (1985).
- [Ber75] B. S. Berry, W. C. Pritchett, *IBM J. Res. Develop.* **19** (1975) 334.
- [Bur94] A. L. Burin, Yu. Kagan, *Physica (Amsterdam)* **194B-196B** (1994) 393.
- [Bur95] A. L. Burin, *J. Low Temp. Phys.* **100** (1995) 309.
- [Bur99] T. Burkert, Diplomarbeit, Universität Heidelberg (1999).
- [Cla94a] J. Classen, C. Enss, C. Bechinger, G. Weiss, and S. Hunklinger, *Ann. Phys.* **3** (1994) 315.
- [Cla94b] J. Classen, Dissertation, Universität Heidelberg (1994).
- [Cla98] J. Classen, J. Meier, M. Heitz, S. Hunklinger, *Physica B* **263 – 264** (1998) 163.
- [Cla00a] J. Classen, T. Burkert, C. Enss, S. Hunklinger, *Phys. Rev. Lett.* **84** (2000) 2176.
- [Cla00b] J. Classen, V. Keppens, S. Hunklinger, *Physica B* **284 – 288** (2000) 377.
- [Cla01] J. Classen, C. Enss, S. Hunklinger, *Phys. Rev. Lett.* **86** (2001) 2480.
- [Cle91] J. E. van Cleve, Dissertation, Cornell University (1991).
- [Cot93] X. Cottin, P.A. Monson, *J. Chem. Phys.* **99** (1993) 8914.
- [Cot95] X. Cottin, P.A. Monson, *J. Chem. Phys.* **102** (1995) 3354.

- [Cou53] R. Courant, D. Hilbert, *Methods of Mathematical Physics*, Interscience Publ., New York (1953).
- [Cur65] A. E. Curzon, A. T. Pawlowicz, Proc. Phys. Soc. **85** (1965) 375.
- [Deb12] P. Debye, Ann. Phys. **39** (1912) 788.
- [Eld93] M. D. Eldridge, P. A. Madden, D. Frenkel, Nature **365** (1993) 35.
- [Ens97] C. Enss, S. Hunklinger, Phys. Rev. Lett. **79** (1997) 2831.
- [Ens00] C. Enss, S. Hunklinger, *Tieftemperaturphysik*, Springer Verlag, Heidelberg (2000).
- [Esq92] P. Esquinazi, R. König, F. Pobell, Z. Phys. B **87** (1992) 305.
- [Esq98] P. Esquinazi, *Tunneling Systems in Amorphous and Crystalline Solids*, Springer Verlag, Heidelberg (1998).
- [Fle00] L. Fleischmann, J. Bonn, B. Degen, M. Przyrembel, E. W. Otten, Ch. Weinheimer, P. Leiderer, J. Low Temp. Phys. **119** (2000) 615.
- [Fre84] D. Frenkel, A. J. C. Ladd, J. Chem. Phys. **81** (1984) 3188.
- [Gib97] L. J. Gibson, M. F. Ashby, *Cellular Solids: Structure and Properties*, 2<sup>nd</sup> ed., Cambridge University Press, Cambridge (1997).
- [Goe93] H. Goering, H.-G. Roos, L. Tobiska, *Finite-Element-Methode*, Akademie Verlag, Berlin (1993).
- [Hea55] R. Heastie, Nature **76** (1960) 180.
- [Hea60] R. Heastie, C. Lefebvre, Proc. Phys. Soc. **76** (1955) 747.
- [Hei98] M. Heitz, Diplomarbeit, Universität Heidelberg (1998).
- [Hes96] J. Hessinger, B. E. White Jr., R. O. Pohl, Planet. Space Sci. **44** (1996) 937.
- [Hit99] M. R. Hitchcock, C. K. Hall, J. Chem. Phys. **110** (1999) 11433.
- [Hoh99] S. Hohmann, Diplomarbeit, Universität Heidelberg (1999).
- [Hor88] L. Hornig, N. Schnur, G. Weiss, S. Hunklinger, F. Baumann, Phys. Lett. A **132** (1988) 55.
- [Hor92] L. Hornig, G. Weiss, S. Hunklinger, F. Baumann, Z. Phys. B **86** (1992) 217.
- [Hun74] S. Hunklinger, Proc. Ultrasonic Symp. (IEEE) (1974) 443.
- [Hun76] S. Hunklinger, W. Arnold, in Physical Acoustics **12**, Ed.: R. N. Thurston, W. P. Mason, Academic Press, New York (1976) 155.

- 
- [Hun77] S. Hunklinger, *Adv. Solid State Physics XVII*, Ed.: J. Treusch, Vieweg, Braunschweig (1977) 1.
- [Hun94] S. Hunklinger, *Festkörperphysik, Notizen zur Vorlesung, WS 94/95*, Universität Heidelberg (1994).
- [Iko91] E. Ikonen, H. Seppä, W. Potzel, C. Schäfer, *Rev. Sci. Instrum.* **62** (1991) 441.
- [Jäc72] J. Jäckle, *Z. Phys.* **257** (1972) 212.
- [Kam92] S. Kambayashi, Y. Hiwatari, *Phys. Rev. A* **46** (1992) 1014.
- [Kin62] L. E. Kinsler, A. R. Frey, *Fundamentals of Acoustics*, John Wiley & Sons, New York (1962).
- [Kle85] R. N. Kleiman, G.K. Kaminsky, J.D. Reppy, R. Pindak, and D. J. Bishop, *Rev. Sci. Instrum.* **56** (1985) 2088.
- [Kor77] P. Korpiun, E. Lüscher, *Thermal and elastic properties at low pressure*, in *Rare gas solids 2*, Ed.: M. L. Klein, J. A. Venables, Academic Press, London (1977) 729.
- [Kri84] J. Krim, J. G. Dash, J. Suzanne, *Phys. Rev. Lett.* **52** (1984) 640.
- [Lay00] M. Layer, Diplomarbeit, Universität Heidelberg (2000).
- [Liu01] X. Liu, S. F. Morse, J. F. Vignola, D. M. Photiadis, A. Sarkissian, M. H. Marcus, B. H. Houston, *Appl. Phys. Lett.* **78** (2001) 1346.
- [Lou74] O. V. Lounasmaa, *Experimental Principles and Methods Below 1 K*, Academic Press, London (1974).
- [Man71] G. A. Mansoori, N. F. Carnahan, K. E. Starling, T. W. Leland, *J. Chem. Phys.* **54** (1971) 1523.
- [Mei01] J. Meier, Dissertation, Universität Heidelberg (2001).
- [Mei02] J. Meier, G. Wittich, J. Classen, S. Hunklinger, *Phys. Rev. Lett.* **88** (2002) 016104.
- [Men91] H. Menges, H. v. Löhneisen, *J. Low Temp. Phys.* **84** (1991) 237.
- [Met01] T. H. Metcalf, R. O. Pohl, *J. Low Temp. Phys.* **122** (2001) 545.
- [Met02] T. H. Metcalf, Dissertation, Cornell University (2002).
- [Mey64] L. Meyer, C. S. Barret, P. Haasen, *J. Chem. Phys.* **40** (1964) 2744.
- [Mig86] A. D. Migone, J. G. Dash, M. Schick, O. E. Vilches, *Phys. Rev. B* **34** (1986) 6322.
- [Mül85] K. Müller, *J. Vac. Sci. Technol. A* **3** (1985) 2089.

- [Mül87] K. Müller, *J. Appl. Phys.* **62** (1987) 1796.
- [Mur80] M. J. Murray, J. V. Sanders, *Phil. Mag.* **42** (1980) 721.
- [Nos80] L. H. Nosanow, *J. Phys. Colloq.* **41** (1980) C7 1.
- [Phi72] W. A. Phillips, *J. Low Temp. Phys.* **7** (1972) 351.
- [Pit95] K. D. Pithia, *Physica A* **222** (1995) 25.
- [Pob92] F. Pobell, *Matter and Methods at Low Temperatures*, Springer Verlag, Heidelberg (1992).
- [Pol64] G. Polack, *Rev. Mod. Phys.* **36** (1964) 748.
- [Put95] H. Putz, C. J. Schön, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **99** (1995) 1148.
- [Rab86] T. Rabenau, Dissertation, Universität Heidelberg (1986).
- [Ric90] S. W. Rick, A. D. J. Haymet, *J. Chem. Phys.* **94** (1990) 5212.
- [Ric97] F. Ricci, A. Brillet, *Annu. Rev. Nucl. Part. Sci.* **47** (1997) 111.
- [Sch78] W. Schulze, H. U. Becker, H. Abe, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **82** (1978) 138.
- [Sch85] M. Schneider, A. Rahman, I. K. Schuller, *Phys. Rev. Lett.* **55** (1985) 604.
- [Sku54] E. Skudrzyk, *Die Grundlagen der Akustik*, Springer Verlag, Berlin (1954).
- [Spi01] C. L. Spiel, R. O. Pohl, *Rev. Sci. Instrum.* **72** (2001) 1482.
- [Sto95] J. T. Stockburger, M. Grifoni, M. Sasseti, *Phys. Rev B* **51** (1995) 2835.
- [Wei96] H. Weinstock, *SQUID Sensors: Fundamentals, Fabrication and Applications*, Kluwer Academic Publishers, Niederlande (1996).
- [Wei98] G. Weiss, K. Eschenröder, J. Classen, S. Hunklinger, *J. Low Temp. Phys.* **111** (1998) 321.
- [Weh99] D. Wehnes, Dissertation, Universität Heidelberg (1999).
- [Whi95] B. E. White, Jr., R. O. Pohl, *Phys. Rev. Lett.* **75** (1995) 4437.
- [Whi96] B. E. White, Jr., Dissertation, Cornell University (1996).
- [Whi98] B. E. White, Jr., J. Hessinger, R. O. Pohl, *J. Low Temp. Phys.* **111** (1998) 233.
- [Wür94] A. Würger, *Z. Phys. B* **94** (1994) 173.
- [Wür95] A. Würger, *Z. Phys. B* **98** (1995) 561.



- 
- [Wür97] A. Würger, *Springer Tracts in Modern Physics*, Vol. 135, Springer Verlag, New York (1997).
- [Zel71] R. C. Zeller, R. O. Pohl, *Phys. Rev. B* **4** (1971) 2029.
- [Zho97] X. W. Zhou, R. A. Johnson, H. N. G. Wadley, *Acta mater.* **45** (1997) 1513.



# Danksagung

Abschließend möchte ich mich bei all jenen bedanken, die mir beim Zustandekommen dieser Arbeit in den letzten Jahren mit Rat und Tat zur Seite standen. Insbesondere gilt mein Dank

- Herrn Prof. Dr. S. Hunklinger für die Möglichkeit, diese Arbeit in seiner Arbeitsgruppe anfertigen zu können.
- Herrn Dr. Johannes Claßen für die äußerst angenehme Zusammenarbeit während der ersten Hälfte meiner Promotion. Seine Anregungen und sein stetes Interesse auch nach seiner beruflichen Neuorientierung waren eine wertvolle Hilfe bei der Entstehung und dem Gelingen dieses Projekts. Besonderer Dank gebührt ihm auch für die Durchsicht des Manuskripts dieser Arbeit.
- Herrn Priv. Doz. Dr. Christian Enss für sein Engagement und sein Interesse insbesondere während der zweiten Hälfte meiner Promotion. Seine Anregungen und seine Erfahrung waren vor allem bei der Entwicklung der induktiven Detektionstechnik eine entscheidende Hilfe.
- Herrn Dr. Jürgen Meier für die tolle Zusammenarbeit und Kooperation. Insbesondere seine fundierten Kenntnisse über die Musik der achtziger Jahre, die er mit Steffens Unterstützung noch vertiefen konnte, ließen den Laboralltag nie langweilig werden. Seine Stufen sind heute kaum mehr wegzudenken.
- Herrn Dipl. Phys. Marc Layer für den Beginn seiner Doktorarbeit zum besten aller möglichen Zeitpunkte. Ohne seine und Jürgens Hilfe wäre die heiße Messphase sicherlich noch viel heißer geworden. Ein herzliches Dankeschön auch für das Korrekturlesen der Rohversion dieser Arbeit.
- Herrn Dipl. Phys. Andreas Fleischmann für seine Einführung in die Geheimnisse der SQUIDs. Seine häufig unkonventionellen, aber stets hocheffektiven Ideen erleichterten die Lösung vieler Probleme.
- unseren Diplomanden Dipl. Phys. Steffen Hohmann und Dipl. Phys. Gero Wittich. Steffen insbesondere für seine intelligente Regelhilfe, die den Paddles äußerst gut bekommen ist. Gero leistete Pionierarbeit bei der Untersuchung von Peaks aller Art und machte mit Abstand die besten(?) Witze.
- Herrn Dr. Robert Weis für seine Hilfe bei allen Fragen rund um den Computer.
- Herrn Xuewei Cao, M. Sc., der mir zeigte, dass doch nicht alle chinesischen Schriftzeichen gleich aussehen.

- Herrn Dipl. Phys. Jens Wagner sowie Herrn V. Schultheiß und Herrn T. Wolf für ihre Hilfe bei der Metallisierung der Paddles und die Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop.
- Herrn P. Frauenfeld und Herrn R. Weidner für ihre Unterstützung bei der Lösung aller elektronischen Probleme.
- allen Mitarbeitern der Feinmechanischen Werkstatt für ihre sorgfältige Arbeit. Insbesondere Herrn W. Lamade und Herrn K.-H. Willfeld sei für ihren unermüdlichen Einsatz beim „Abdichten“ des Kryostaten gedankt.
- Herrn R. Gradt und Herrn D. Hertel für die zuverlässige Versorgung mit flüssigem Helium und Stickstoff.
- allen – insbesondere den noch nicht genannten – Mitarbeitern, Doktoranden und Diplomanden der Arbeitskreise Claßen, Enss, Kasper und v. Schickfus. Sie alle haben für die einzigartige Atmosphäre im Institut gesorgt, die meine Promotionszeit unvergesslich machen wird.

Last but not least möchte ich meinen Eltern danken, die mir diese Ausbildung ermöglicht haben.