

# INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Naturwissenschaftlich-Mathematischen  
Gesamtfakultät

der

Ruprecht-Karls-Universität  
Heidelberg

vorgelegt von

**Diplom-Physiker Jürgen Meier**  
aus Freiburg

Tag der mündlichen Prüfung: 14.02.2001



**Ordnungs- und Unordnungsphänomene  
in abschreckend kondensierten Edelgasfilmen**

—

**Untersuchungen  
mit akustischen Oberflächenwellen**

Gutachter: Prof. Dr. Siegfried Hunklinger

Priv.-Doz. Dr. Reimer Kühn



Im Rahmen dieser Arbeit wurden akustische Messungen an abschreckend kondensierten Edelgasfilmen mit Hilfe von hochfrequenten Oberflächenwellen durchgeführt. In einem ersten Schwerpunkt wurde das Desorptionsverhalten binärer Edelgasmischungen, insbesondere das System Argon<sub>1-c</sub>/Neon<sub>c</sub>, in Abhängigkeit vom Konzentrationsverhältnis  $c$  untersucht. Während das Abdampfverhalten bei kleinen und sehr großen Neonkonzentrationen auf die erwartete Ausbildung eines substitutionell ungeordneten Festkörpers schließen lässt, wird für  $0.25 < c < 0.92$  die Desorption von Neon bei zwei diskreten Temperaturen beobachtet. Dies deutet darauf hin, dass es über einen weiten Konzentrationsbereich zu einer Separation in eine reine Neonphase und eine Phase aus Mischkristalliten der Form  $AB_2$  bzw.  $AB_3$  kommt. Der zweite Hauptteil der Arbeit konzentriert sich auf die elastischen Eigenschaften von Edelgasfilmen. Sowohl die Dichte als auch die elastischen Konstanten sind gegenüber entsprechenden Volumenproben mit maximaler Packungsdichte deutlich reduziert. Durch Tempern der Filme kommt es zu strukturellen Umlagerungsprozessen, die zu einer Erhöhung dieser Materialparameter führen. In allen untersuchten Filmen konnte die Existenz von Tunnelsystemen mit einer breiten Energieverteilung nachgewiesen werden. Durch den Temperprozess wird die Anzahl der Tunnelsysteme reduziert, und es kommt zu einer qualitativen Modifikation der Parameterverteilung.

## Order and disorder phenomena in quench-condensed rare gas films — Investigations with surface acoustic waves:

In this thesis measurements on quench-condensed rare gas films were carried out using high frequency surface acoustic waves. A main aspect was to investigate the desorption behavior of binary rare gas mixtures, especially of the system Argon<sub>1-c</sub>/Neon<sub>c</sub>. For small and very large concentrations  $c$  a behavior is found, which indicates the existence of a substitutionally disordered solid. In contrast, for concentrations  $0.25 < c < 0.92$  two discrete temperatures for neon desorption exist. This indicates that for a wide range of concentration two separate phases, one of pure neon, the other of crystallites with either  $AB_2$  or  $AB_3$  structure are formed. A further main focus of the experiments was the investigation of the elastic properties of noble gas films. The density and elastic constants turned out to be lower than those of corresponding bulk samples. In all films tunneling systems with a broad energy distribution were found. On annealing, structural relaxation processes induce an increase of the density and of the elastic constants. In addition, the number of tunneling states decreases and the distribution of parameters changes qualitatively.



# Inhalt

<b>1.</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2.</b>	<b>Edelgase</b>	<b>3</b>
2.1.	Die van-der-Waals-Wechselwirkung .....	3
2.2.	Phasenverhalten und Struktur reiner Edelgase .....	4
2.3.	Phasendiagramm und Struktur binärer Edelgasmischungen ....	5
2.3.1.	Gleichgewicht zwischen Flüssigkeit und Gas .....	5
2.3.2.	Der Phasenübergang fest-flüssig .....	7
2.3.3.	Die Zelltheorie .....	8
2.3.4.	Die Dichtefunktionaltheorie .....	10
2.3.5.	Molekulardynamische Simulationen .....	10
2.3.6.	Strukturvorhersagen für Edelgasmischungen .....	13
2.4.	Strukturvorhersagen bei thermodynamischem Ungleichgewicht	15
<b>3.</b>	<b>Tieftemperatureigenschaften amorpher Festkörper</b>	<b>18</b>
3.1.	Thermische und akustische Eigenschaften von Gläsern .....	18
3.2.	Das Tunnelmodell .....	20
3.2.1.	Grundlagen .....	20
3.2.2.	Wechselwirkung von Tunnelsystemen mit Phononen .....	22
3.2.3.	Tunnelsysteme in abschreckend kondensierten Edelgasfilmen .....	27
<b>4.</b>	<b>Versuchsaufbau und Messverfahren</b>	<b>29</b>
4.1.	Oberflächenwellen .....	29
4.1.1.	Die Bewegungsgleichungen .....	29
4.1.2.	Rayleighwellen .....	29
4.1.3.	Der Einfluss eines dünnen Films .....	32
4.1.4.	Skalierung von Oberflächendaten .....	33
4.2.	Erzeugung von Oberflächenwellen .....	36
4.2.1.	Grundlagen .....	36
4.2.2.	Die verwendeten Oberflächenwellenbauteile .....	37
4.3.	Elektronik und Messprinzip .....	41
4.3.1.	Messaufbau .....	41

4.3.2.	Stabilität und Rauschen .....	43
4.3.3.	Leistungsaufnahme des Bauteils .....	46
4.3.4.	Die geeignete Filmdicke .....	47
4.3.5.	Filmpräparation bei tiefen Temperaturen .....	49
<b>5.</b>	<b>Aufdampfen – Tempern – Desorption</b>	<b>52</b>
5.1.	Der Aufdampfprozess .....	52
5.2.	Dynamik des Temperprozesses .....	53
5.3.	Das Desorptionsverhalten .....	57
5.3.1.	Reine Filme .....	57
5.3.2.	Gemischte Filme .....	60
5.3.3.	Diskussion des Desorptionsverhaltens .....	67
5.3.4.	Ausblick .....	71
5.3.5.	Schichtsysteme .....	74
5.3.6.	Diskussion der Schichtsysteme .....	78
<b>6.</b>	<b>Elastische Eigenschaften von Edelgasfilmen</b>	<b>81</b>
6.1.	Bestimmung der Materialparameter .....	81
6.1.1.	Der Aufdampfprozess .....	81
6.1.2.	Diskussion der Aufdampfprozesse .....	85
6.1.3.	Änderungen der Filmeigenschaften beim Tempern .....	88
6.2.	Reversible Änderungen der Filmeigenschaften .....	90
6.2.1.	Skalierung .....	91
6.2.2.	Reine Edelgasfilme .....	93
6.2.3.	Argon/Neon-Mischungen .....	99
6.2.4.	Zusammenfassende Diskussion und Ausblick .....	105
<b>7.</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>108</b>
<b>8.</b>	<b>Anhang</b>	<b>111</b>
8.1.	Reversible Änderungen aller gemessenen Moden .....	111
8.2.	Materialkonstanten und Skalierungsfaktoren .....	113
8.3.	Messgeräte und Gase .....	115
<b>9.</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>116</b>

# 1. Einleitung

Die Welt zum Millenniumswechsel ist ohne Hightech-Produkte aus amorphen Substanzen nicht denkbar. Leistungsfähige Glasfaserkabel für die Kommunikationstechnik oder amorphes Silizium für die Gewinnung von Solarstrom sind ebenso unverzichtbar wie die moderne Glaskeramik am heimischen Herd bis hin zur extrem reiss- und kratzfesten, nahezu unzerstörbaren Verpackungsfolie von Compact Discs. Angesichts der Fülle der Einsatzmöglichkeiten dieser Materialien und ihrer erstaunlichen Flexibilität erscheint es geradezu unverständlich, dass sich das Interesse der Grundlagenforschung, insbesondere der Physik der kondensierten Materie, lange Zeit nahezu ausschließlich auf Systeme mit wohldefinierter atomarer Ordnung konzentrierte. Bei tiefen Temperaturen wurde die bei amorphen Festkörpern fehlende Fernordnung sogar als nicht signifikant bzgl. der physikalischen Eigenschaften erachtet, außerdem drosselten diverse praktische Schwierigkeiten das Interesse. Vom experimentellen Standpunkt bereitete die oftmals eingeschränkte Strukturinformation von Gläsern große Schwierigkeiten bei der Rückführung experimenteller Ergebnisse auf mikroskopische Grundlagen; von theoretischer Seite erschwerte die fehlende Periodizität den Zugang, um mittels geeigneter Konzepte Vorhersagen über physikalische Eigenschaften und mögliche strukturelle Anordnungen zu treffen.

Amorphe Festkörper besitzen einige faszinierende Eigenschaften, die sie von kristallinen Festkörpern in charakteristischer Weise unterscheiden. Speziell bei tiefen Temperaturen zeigten Untersuchungen, z.B. Messungen der thermischen Leitfähigkeit [Zel71], beträchtliche Unterschiede zum Tieftemperaturverhalten kristalliner Festkörper. Grundsätzlich verhalten sich alle amorphen Materialien bei tiefen Temperaturen qualitativ und quantitativ in ähnlicher Weise, was allgemein als die „Universalität der Gläser“ bezeichnet wird.

Zur Erklärung der besonderen Tieftemperatureigenschaften von Gläsern wurde das phänomenologische Tunnelmodell vorgeschlagen, das als zentrale Annahme die Existenz niederenergetischer Anregungszustände mit Zwei-Niveau-Charakter enthält, zwischen denen ein Übergang durch quantenmechanisches Tunneln möglich ist [And72,Phi72]. Obwohl mit diesem Konzept und den Erweiterungen der folgenden Jahre gute Erfolge in der Beschreibung der Tieftemperatureigenschaften von Gläsern erzielt wurden, bleiben fundamentale Fragen, z.B. über die mikroskopische Natur der tunnelnden Teilchen, bis heute weitgehend ungeklärt.

Außerdem ergeben sich interessante Fragestellungen aus der strukturellen Anordnung amorpher Festkörper. Im Gegensatz zu kristallinen Materialien befinden sich diese nur in einem metastabilen Gleichgewicht. Die Dynamik, die derartige Systeme entwickeln können, ist ebenso unverstanden wie die Relaxationsprozesse, die zu gleichgewichtsnäheren Zuständen führen können.

Edelgase stellen ein attraktives System dar, um Zugang zu diesen Fragestellungen zu gewinnen. Aufgrund ihrer Kugelsymmetrie und einfachen Wechselwirkung sind sie in theoretischen Konzepten und Simulationen relativ leicht erfassbar. Durch die Herstellung binärer Mischungen lassen sich amorphe Systeme präparieren, die einen Zustand weit entfernt vom

thermodynamischen Gleichgewicht besitzen. Dabei lassen sich die Systemparameter wie Masse und Bindungsenergie durch die Wahl der Edelgassorten variieren, ohne die Art der Wechselwirkung zu ändern; über verschiedene Parameter, insbesondere durch das Konzentrationsverhältnis, kann bei der Präparation der Grad an Unordnung beeinflusst werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden akustische Messungen an abschreckend kondensierten Edelgasfilmen mit Hilfe von Oberflächenwellen durchgeführt. Die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Oberflächenwellen ändert sich signifikant, wenn das Substrat mit einem dünnen Film belegt wird. Diese Eigenschaft erlaubt zum einen in situ-Messungen von Masseänderungen, selbst wenn sie deutlich geringer als eine Monolage ausfallen, und gibt zum anderen Aufschluss über die elastischen Eigenschaften des Filmmaterials sowie Strukturbildungsprozesse. Durch ein geeignetes Bauteildesign stehen gleichzeitig mehrere verschiedene Messfrequenzen zur Verfügung, wodurch eine simultane Messung auf verschiedenen Zeit- und Längenskalen ermöglicht wird.

In einem ersten Schwerpunkt wurde das Temper- und Desorptionsverhalten binärer Edelgasgemischungen aus Neon, Argon und Krypton in Abhängigkeit vom Konzentrationsverhältnis analysiert. Nach der Filmpräparation befinden sich diese binären Systeme in einem Zustand, der weit entfernt vom thermodynamischen Gleichgewicht ist. Durch Energiezufuhr in Form von Wärme nimmt die Beweglichkeit der einzelnen Atome zu, und es kommt zu strukturellen Relaxationsprozessen, die zu einer gleichgewichtsnäheren Konfiguration führen. Aus der Art des Abdampfprozesses — ob kontinuierlich, separat bei den Desorptionstemperaturen der beteiligten Edelgasarten oder stufenförmig bei charakteristischen diskreten Temperaturwerten — lassen sich Rückschlüsse über mögliche strukturelle Anordnungen sowie die auftretenden Bindungsverhältnisse zwischen den Filmkomponenten ableiten. Untersuchungen an Schichtsystemen aus Neon und Argon liefern ergänzende Informationen zur Strukturanalyse der binären Mischungen und führen ihrerseits zu neuen Fragestellungen z.B. nach dem Einfluss des Substrats auf die Strukturbildung oder nach dem Auftreten spezieller Grenzflächenphänomene.

Der zweite Hauptteil beschäftigt sich mit den elastischen Eigenschaften von Edelgasfilmen. Über numerische Vergleichsrechnungen lassen sich Dichte und elastische Konstanten eines Films nach der Präparation bzw. den entsprechenden Tempervorgängen abschätzen. Unter Kenntnis dieser Parameter kann aus der Messung der Schallgeschwindigkeits- und Dämpfungsänderung auf die Anzahl der im Film enthaltenen Tunnelsysteme sowie die Verteilung der sie charakterisierenden Parameter geschlossen werden. Die durch Tempern der Filme bewirkten Änderungen der Messgrößen können möglicherweise Hinweise auf die Natur der Tunnelsysteme liefern.

Zunächst werden in Kap. 2 die Konzepte und Vorhersagen über das Phasenverhalten bzw. die Struktur binärer Mischungen vorgestellt. In Kap. 3 folgen die theoretischen Grundlagen des Tunnelmodells inklusive der Wechselwirkung zwischen Tunnelsystemen und Phononen. Kapitel 4 widmet sich nach einer Einführung in das Konzept der Oberflächenwellen der Darstellung des Aufbaus, des Messprinzips, sowie der Grenzen und Stärken der verwendeten Methode. Während die Diskussion der durchgeführten Messungen für die Temper- und Desorptionsprozesse in Kap. 5 erfolgt, umfasst Kap. 6 die Untersuchungen der elastischen Eigenschaften. In Kap. 7 werden die Ergebnisse zusammengefasst.

## 2. Edelgase

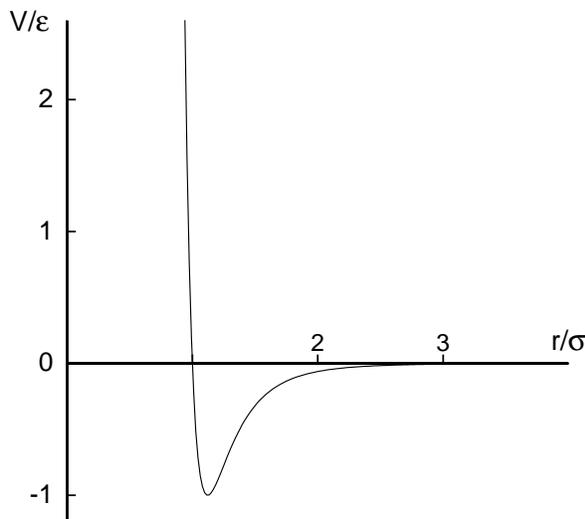
Edelgase zeichnen sich im Vergleich zu vielen anderen Elementen durch einige fundamentale Eigenschaften aus, die sie für theoretische und experimentelle Untersuchungen geradezu prädestinieren. Sie besitzen Kugelsymmetrie, sind unpolar, chemisch weitgehend inert und wechselwirken untereinander auf einfache Weise. Wenn in den folgenden Abschnitten von Edelgasen die Rede ist, sind immer die Sorten Neon (Ne), Argon (Ar), Krypton (Kr) und Xenon (Xe) gemeint. Messungen am leichteren Helium und dem radioaktiven Radon waren nicht Gegenstand dieser Arbeit. Außerdem unterscheidet sich Helium von den anderen Edelgasen im physikalischen Verhalten in vielerlei Hinsicht.

### 2.1. Die van-der-Waals-Wechselwirkung

Edelgase besitzen eine sphärische Ladungsverteilung. Da diese jedoch nicht statischer Natur ist, kommt es zu Wechselwirkungen zwischen fluktuierenden Dipolmomenten. Bei kleinen Atomabständen bis etwa  $100 \text{ \AA}$  fällt diese van-der-Waals-Wechselwirkung mit der sechsten Potenz des Radius  $r$  ab, bei großen Abständen sorgen Retardierungseffekte für eine  $r^{-7}$ -Abhängigkeit. Es handelt sich um eine schwache Wechselwirkung, die mit typischen Bindungsenergien von etwa  $0.1 \text{ eV}$  um einen Faktor  $10 - 100$  kleiner als bei Ionenkristallen oder Metallen ist. Der Überlapp der Elektronenwellenfunktionen bewirkt bei kleinen Abständen eine repulsive Kraft, die aus quantenmechanischen Überlegungen als stark exponentiell ansteigend abgeleitet werden kann. Der mathematischen Einfachheit halber wird diese jedoch gewöhnlich durch eine Potenzfunktion ersetzt. Die gesamte potentielle Energie zwischen zwei Atomen lässt sich mit Hilfe des Lennard-Jones-Potentials (Abb. 2.1) formulieren als

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

mit der Muldentiefe  $\epsilon$  und dem Abstand  $\sigma$  bei  $V(r) = 0$ .



**Bild 2.1:** Das Lennard-Jones-Potential.

In Simulationen und theoretischen Betrachtungen wird für die Edelgaswechselwirkung häufig auch die einfache Potentialform harter Kugeln verwendet. In diesem Fall ist das Wechselwirkungspotential bei der Überlagerung zweier Kugeln unendlich, ansonsten identisch Null ( $V = \infty$  für  $r < \sigma$ , sonst  $V = 0$ ).

Außer für Edelgase dienen diese Potentialformen auch zur Beschreibung einfacher Moleküle, z.B.  $H_2$  mit edelgasähnlicher, kugelsymmetrischer Ladungsverteilung. Die für Edelgase experimentell bestimmten Werte der Masse  $m$  und der Lennard-Jones-Parameter  $\sigma$  und  $\epsilon$  sind in Tab. 2.1 aufgelistet.

	m [amu]	$\sigma$ [Å]	$4\epsilon$ [meV]
Neon	20.2	2.75	3.7
Argon	39.9	3.34	12.3
Krypton	83.8	3.64	17.1
Xenon	131.3	3.81	23.8

**Tab. 2.1:** Masse  $m$ , Potentialtiefe  $\epsilon$  und Abstand  $\sigma$  der verschiedenen Edelgasarten [Put95].

Für Mischungen unterschiedlicher Edelgassorten sind die Lennard-Jones-Parameter nur selten experimentell bestimmt worden und in ihren Absolutbeträgen leicht verschieden. Die Werte der Potentialtiefe  $\epsilon_{12}$  und des Abstands  $\sigma_{12}$  werden deshalb meist aus den Lorentz-Berthelot-Mischungsregeln abgeleitet:

$$\epsilon_{12} = \sqrt{\epsilon_1 \epsilon_2} \quad , \quad \sigma_{12} = \frac{1}{2}(\sigma_1 + \sigma_2) \quad . \quad (2.2)$$

Die daraus für die verschiedenen Edelgaskombinationen resultierenden Lennard-Jones-Parameter gibt Tab. 2.2 zusammen mit dem Größenverhältnis ihrer Durchmesser  $\eta = \sigma_1/\sigma_2$  wieder.

	$\epsilon_{12}$ [meV]	$\sigma_{12}$ [Å]	$\eta$
Neon/Argon	6.7	3.05	0.82
Neon/Krypton	7.9	3.20	0.76
Neon/Xenon	9.3	3.28	0.72
Argon/Krypton	14.5	3.49	0.92
Argon/Xenon	17.1	3.58	0.88
Krypton/Xenon	20.2	3.73	0.96

**Tab. 2.2:** Lennard-Jones-Wechselwirkungsparameter  $\epsilon_{12}$ ,  $\sigma_{12}$  und das Größenverhältnis  $\eta$  für die verschiedenen Edelgasmischungen.

## 2.2. Phasenverhalten und Struktur reiner Edelgase

Von allen Elementen besitzen Edelgase, von Helium abgesehen, die einfachsten Phasendiagramme. Sie entsprechen typischerweise elementaren Beispielen aus thermodynamischen Standardwerken. Die Koexistenz zwischen zwei verschiedenen Phasen ist nach den Gleichgewichtsbedingungen möglich, wenn beide Phasen in ihrer Temperatur ( $T_1 = T_2$ ), dem Druck ( $p_1 = p_2$ ) und dem chemischen Potential ( $\mu_1 = \mu_2$ ) übereinstimmen. In Tab. 2.3 sind die für das Phasenverhalten charakteristischen Parameter der verschiedenen Edelgassorten aufgelistet. Die Sublimationstemperatur  $T_S$  ist für einen Druck von  $p = 10^{-9}$  bar angegeben. Dies entspricht bei den in dieser Arbeit gemessenen Desorptionsprozessen etwa einer Abdampftrate von 1 nm/min (vgl. Kap. 5.3.1.). Die Schmelztemperatur, die typischerweise

bei einem Druck von  $p = 1$  bar ermittelt wird, ist bis auf 0.1 % mit der Tripelpunkttemperatur  $T_t$  identisch.

	Neon	Argon	Krypton	Xenon
Tripelpunkttemperatur $T_t$ [K]	24.6	83.8	115.8	161.4
Tripelpunktdruck $p_t$ [bar]	0.433	0.689	0.730	0.816
kritische Temperatur $T_c$ [K]	44.4	150.7	209.5	289.7
kritischer Druck $p_c$ [bar]	26.5	48.6	55.2	58.4
Sublimationstemperatur $T_S$ [K]	8	30	42	59

**Tab. 2.3:** Wichtige Parameter im Phasendiagramm der Edelgase [Cra77].

Wie sich aus Packungsdichteargumenten einfach ableiten lässt, kristallisieren einkomponentige Edelgassysteme in einer fcc- oder hcp-Struktur [Mur80]. Der kleine resultierende Unterschied in den Bindungsenergien beider Anordnungen — unter Voraussetzung eines Lennard-Jones-Potentials ist  $(E_{\text{hcp}} - E_{\text{fcc}})/E_{\text{hcp}} < 10^{-4}$  [Nie76] — führt zu einer geringfügigen Bevorzugung der hexagonalen Struktur, die vornehmlich bei der Kristallisation aus der Schmelze gebildet wird. Elektronenbeugungs- und Röntgenstrukturuntersuchungen zeigen, dass bei der Kristallisation aus der Gasphase dagegen eine fcc-Struktur bevorzugt wird [Cur65]. Allerdings gibt es auch hier Hinweise für eine zumindest partielle Umwandlung, z.B. durch Tempern, zu einer hexagonalen Anordnung [Mey64]. Tendenziell scheint der Übergang zu einer hcp-Struktur für die leichten Edelgassorten Argon und Neon eher möglich als für die schweren. Dies kann möglicherweise auf den Einfluss der höheren Nullpunktsenergie zurückgeführt werden, der zu einer Aufweitung des Gitters und einer Verminderung der Bindungsenergie führt.

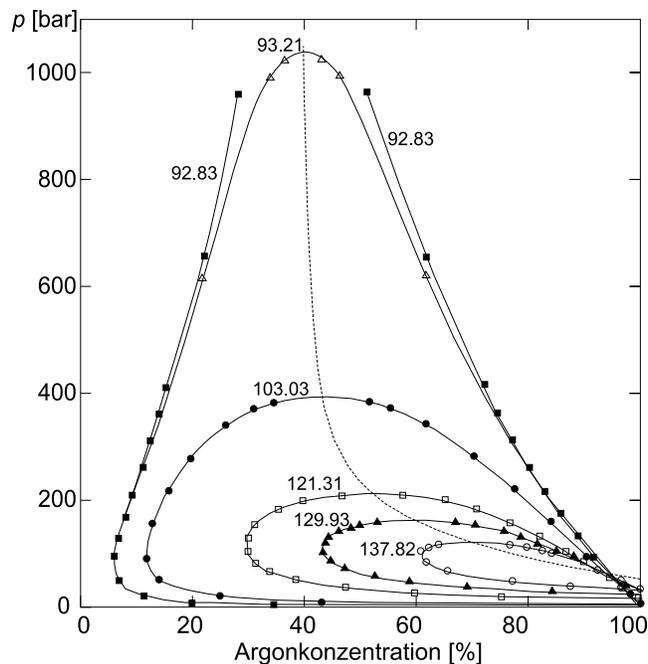
## 2.3. Phasendiagramm und Struktur binärer Edelgasmischungen

### 2.3.1. Gleichgewicht zwischen Flüssigkeit und Gas

Die allgemeine Entwicklung von Löslichkeitstheorien kann über eine lange Zeitspanne zurückverfolgt werden. Schon Anfang des 19. Jahrhunderts gelang mit Henrys Gesetz die erste Beschreibung der Löslichkeit eines Gases in einer verdünnten Flüssigkeit. Später wurde für die Beschreibung der Gasphase von Raoult ein analoges Gesetz postuliert. Ende des vorletzten Jahrhunderts schlug van-der-Waals vor, seine Zustandsgleichung für die Betrachtung von Mischungen zu verwenden. Damit konnte das qualitative Verhalten einer Lösung erfasst werden. Van-der-Waals legte auch die theoretischen Grundlagen für das Verständnis der bei hohen Drücken existierenden Entmischung bestimmter binärer Systeme. Dabei separiert die Gasphase in zwei räumlich getrennte Bereiche mit unterschiedlichen Konzentrationen der beiden Komponenten. Diese Vorhersage schien seinen Zeitgenossen jedoch so unrealistisch, dass es noch Jahre dauern sollte, bis solche Systeme experimentell erforscht wurden.

Trappeniens und Schouten [Tra73a] untersuchten für die meisten binären Edelgasmischungen den Gleichgewichtszustand von flüssiger und gasförmiger Phase. Dazu wurde eine mit einem beliebigem Konzentrationsverhältnis  $c$  zusammengesetzte Edelgasmischung in

einem kleinen Behälter eingeschlossen. Bei gegebenem Druck und gegebener Temperatur erfolgte die Trennung in zwei Phasen. Im thermischen Gleichgewicht wurden jeweils aus der flüssigen und der Gasphase eine Probe entnommen und über eine Wärmeleitfähigkeitsmessung, die empfindlich von der Zusammensetzung der Probe abhängig ist, die Komposition von flüssiger und gasförmiger Phase analysiert. Abb. 2.2 zeigt die auf diese Weise ermittelte  $p$ - $c$ -Projektion des Phasendiagramms für die Ar/Ne-Mischung.



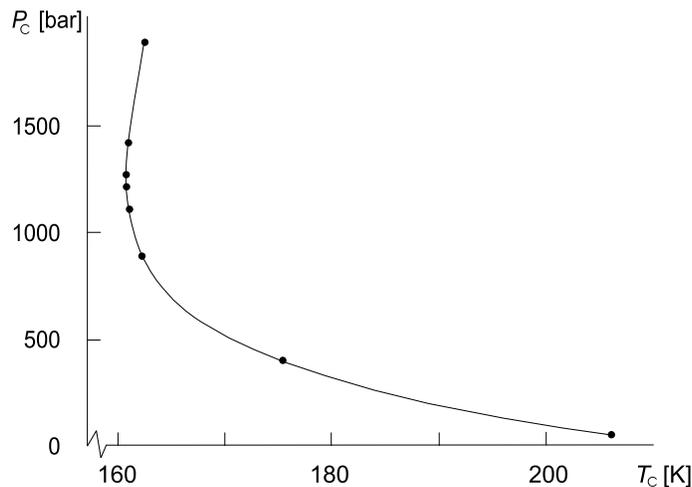
**Bild 2.2:**  $p$ - $c$ -Projektion für das System Ar/Ne. Die Zahlen an den Isothermen sind Temperaturangaben in Kelvin (nach [Tra73b]).

Bei den höchsten Temperaturen ist die gegenseitige Löslichkeit groß und die Isothermen bilden geschlossene Schleifen bei niedrigen Drücken. Der obere bzw. rechte Zweig der Isothermen gibt die Konzentration in der Flüssigkeit, der untere bzw. linke diejenige in der Gasphase an. Mit abnehmender Temperatur expandiert die Zweiphasenregion zu höheren Drücken und kleineren Argonkonzentrationen.

Weitere Untersuchungen an Edelgasmischungen aus Kr/Ne [Tra73c] und Xe/Ne [Dee80] ergaben für Drücke  $p < 1000$  bar eine analoge  $p$ - $c$ -Projektion des Phasendiagramms wie beim System Ar/Ne. Oberhalb von  $p = 1000$  bar zeichnet sich jedoch ein völlig anderes Bild ab. Mit abnehmender Temperatur öffnen sich die Isothermen zu hohen Drücken und bilden keine geschlossenen Schleifen mehr. Es kommt zur Ausbildung eines sogenannten doppelt kritischen Punktes, bei dem der kritische Punkt des Gleichgewichtszustands von flüssiger und gasförmiger Phase mit dem der beiden gasförmigen Phasen zusammenfällt. Abb. 2.3 zeigt die  $p$ - $T$ -Projektion der kritischen Kurve für das System Kr/Ne.

Mit zunehmendem Druck fällt die kritische Kurve zunächst zu niedrigeren Temperaturen ab. Bei  $p \approx 1250$  bar durchläuft sie ein Temperaturminimum. Das System befindet sich am doppelt kritischen Punkt. Bei noch höheren Drücken wird die Steigung der kritischen Kurve positiv. In diesem Bereich separiert die Edelgasmischung in zwei miteinander koexistierende Gasphasen unterschiedlicher Konzentrationen.

Das System Kr/Ar verhält sich dagegen nahezu wie eine ideale Gasmischung und kann durch das Raoult'sche Gesetz qualitativ gut beschrieben werden. Derjenige Anteil der Iso-



**Bild 2.3:**  $p$ - $T$ -Projektion der kritischen Kurve des Systems Kr/Ne (nach [Tra73b]).

therme, der die Konzentration der flüssigen Phase wiedergibt, verläuft streng linear, der Ast der Gasphase bildet eine Hyperbel. Bei hohen Drücken bleiben die beiden Edelgase beliebig mischbar [Sch75].

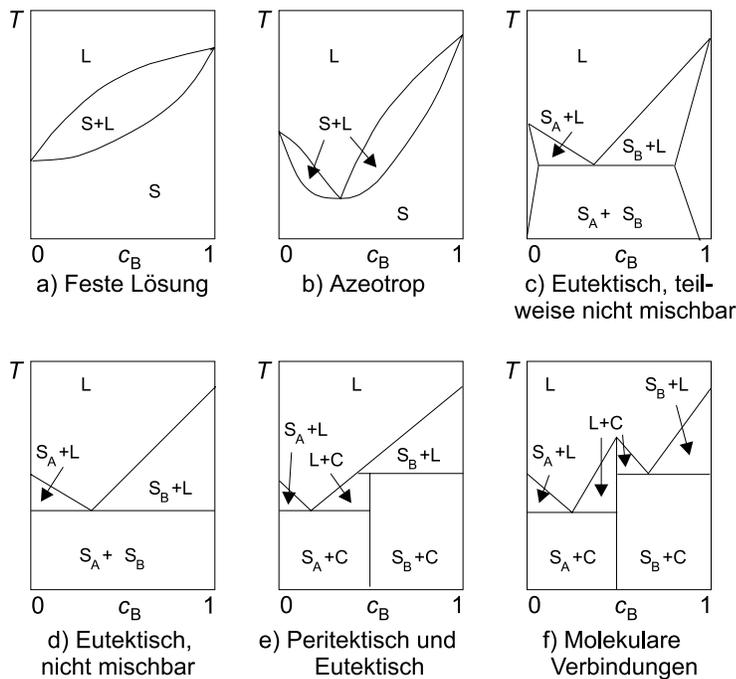
Ein Vergleich der verschiedenen Edelgassysteme zeigt, dass das Größenverhältnis  $\eta$  der beteiligten Edelgasarten entscheidend für das Verhalten von flüssiger und gasförmiger Phase ist. Während sich das relativ symmetrische System Kr/Ar fast wie eine ideale Mischung verhält, nehmen mit zunehmender Ungleichheit der Durchmesser bei Ar/Ne die Asymmetrien im Verlauf der Isothermen zu. Bei Mischungen mit starken Größenunterschieden — Kr/Ne und Xe/Ne — kommt es zur Ausbildung des doppelt kritischen Punkts und zur Phasenseparation innerhalb der Gasphase.

### 2.3.2. Der Phasenübergang fest-flüssig

Wenn man in der Literatur nach experimentellen Daten für den flüssig-fest-Phasenübergang von Edelgassystemen sucht, so findet man lediglich für Kr/Ar ein vollständiges experimentell ermitteltes Phasendiagramm [Hea55], das das unspektakuläre Verhalten einer festen Lösung zeigt. Für das System Xe/Ar konnte die Existenz eines eutektischen Punkts nachgewiesen werden [Hea60]. Aufgrund dieses Datenmangels werden theoretische Prognosen auch oft mit Mischungen von Krypton bzw. Argon mit Methan verglichen. Kr/Methan zeigt ebenfalls das Verhalten einer festen Lösung [Zel68], das Phasendiagramm von Ar/Methan ist azeotroper Natur [Vei37].

Natürlich kann zumindest prinzipiell für jeden interessanten Druck- oder Temperaturbereich das Phasengleichgewicht für eine beliebige Teilchenmischung gemessen werden; es wäre jedoch hilfreich, wenn man allein aus der Kenntnis der zu mischenden Teilchen und ihrer intermolekularen Kräfte deren Phasenverhalten voraussagen könnte. Eine solche Theorie sollte alle sechs in Abb. 2.4 gezeigten typischen Phasendiagramme einer binären Mischung für den flüssig-festen Übergang vorhersagen können.

Fast alle theoretischen Konzepte und Simulationstechniken zur Beschreibung des fest-flüssig-Phasenübergangs haben gemeinsam, dass zunächst die Helmholtzsche freie Energie  $F$  unter gleichen thermodynamischen Bedingungen für den Festkörper und die Flüssigkeit jeweils separat bestimmt werden. Für isotherme Systeme liefert die freie Energie wegen



**Bild 2.4:** Die sechs experimentell beobachteten Arten von fest-flüssig Phasendiagrammen binärer Mischungen. Dargestellt ist die Temperatur  $T$  gegenüber der Konzentration  $c_B$ . Die Symbole bedeuten:  $L$  = flüssige Mischung aus  $A$  und  $B$ ,  $S$  = feste Lösung aus  $A$  und  $B$ ,  $S_A$  = feste Lösung mit hohem Anteil von  $A$ ,  $S_B$  = feste Lösung mit hohem Anteil von  $B$ ,  $C$  = geordneter Festkörper mit konstantem stöchiometrischen Verhältnis  $A_m B_n$  (nach [Hit99]).

$dF = dU - TdS$  gerade eine Kombination aus dem Prinzip minimaler innerer Energie und maximaler Entropie. Die Betrachtung des Festkörpers erfolgt allgemein im kanonischen Ensemble bei konstanten Werten für Druck, Temperatur und chemisches Potential. Wenn die kanonische Zustandssumme  $Z$  des Systems bestimmt ist, folgt die freie Energie aus der einfachen thermodynamischen Relation:

$$F = -k_B T \ln Z \quad . \quad (2.3)$$

Bei der flüssigen Phase wird auf eine in der Literatur bereits bekannte Zustandsgleichung z.B. von Mansoori *et al.* zurückgegriffen [Man71]. Thermodynamisches Gleichgewicht wird dadurch erreicht, dass die separate Bestimmung der freien Energien für beide Phasen unter denselben Werten für Druck, Temperatur und chemisches Potential erfolgt. Aus der Kenntnis der freien Energien des Festkörpers und der Flüssigkeit kann das Phasendiagramm auf einfache Weise konstruiert werden (s. z.B. [Kit84]).

### 2.3.3. Die Zelltheorie

Die Zelltheorie wurde von Cottin und Monson sowohl für harte Kugeln als auch für Lennard-Jones-wechselwirkende Teilchen entwickelt [Cot93]. Sie basiert auf der Annahme, dass die kanonische Zustandssumme des Systems als Produkt von Zustandssummen einzelner Zellen geschrieben werden kann. Eine Zelle besteht dabei aus einem Zentralkmolekül, das sich innerhalb eines Käfigs bewegen kann, der von den auf ihren Gitterplätzen fixierten benachbarten Molekülen gebildet wird.

In der folgenden formalen Betrachtung einer binären Mischung aus  $N_A$  Molekülen der ersten Sorte und  $N_B$  Molekülen der zweiten Sorte wird ein kubisch flächenzentriertes Gitter mit der Koordinationszahl  $z = 12$  als atomare Anordnung angenommen. Die Zelle ist durch das zentrale Teilchen sowie die Zusammensetzung und die geometrische Anordnung der

nächsten Nachbarn vollständig charakterisiert. Die Zustandssumme des Systems ergibt sich zu

$$Z = \frac{N!}{N_A!N_B!} \prod_{i=1}^N q_i^{N P_i} \quad (2.4)$$

mit der Gesamtzahl  $N$  der Teilchen;  $P_i$  bedeutet die Wahrscheinlichkeit, Zelle  $i$  zu betrachten. Die Zustandssumme  $q_i = \int e^{-\beta\Phi(r)}$  der  $i$ -ten Zelle ist von der potentiellen Wechselwirkungsenergie  $\Phi$  des Zentralmoleküls mit den umgebenden Molekülen abhängig und muss entsprechend der zu untersuchenden Teilchenwechselwirkung an das Lennard-Jones-Potential oder das Potential harter Kugeln angepasst werden. Die Verteilung der beteiligten Molekülsorten auf die Gitterplätze wird durch eine „Mean Field-Näherung“ beschrieben:

$$P_i = x_c x_A^{s_i} x_B^{12-s_i} \quad (2.5)$$

Dabei sind  $x_A$ ,  $x_B$  und  $x_c$  der Molenbruch der Molekülsorte  $A$  und  $B$  bzw. derjenigen Sorte, die im Zentrum der Zelle  $i$  sitzt. Der Exponent  $s_i$  bezeichnet die Teilchenzahl der Sorte  $A$  in der Schale der nächsten Nachbarn der  $i$ -ten Zelle.

Sind für eine bestimmte Dichte die Zustandssummen für einen Satz von Zellen bestimmt, kann die totale Zustandssumme und über Gl. (2.3) die Helmholtzenergie bestimmt werden. Daraus können alle thermodynamischen Eigenschaften der festen Phase als Funktion der Zusammensetzung und Anordnung des Systems berechnet werden.

In der Praxis werden die Zustandssummen der einzelnen Zellen mit dem Computer mittels Monte-Carlo-Integration berechnet. Da alle möglichen Verteilungen der nächsten Nachbaratome angenommen werden sollen, ist es wichtig, die Größeneffekte und Fluktuationen in der Zusammensetzung und der Anordnung der nächsten Nachbarn zu berücksichtigen. Ein einfaches Beispiel im Falle harter Kugeln ist eine  $AB$ -Mischung mit Kochsalzstruktur. Da jede Atomsorte nur eine Art von nächsten Nachbarn besitzt, gibt es nur zwei verschiedene Zellarten. Der Ausdruck für die totale Verteilungsfunktion vereinfacht sich zu

$$Z_N = q_A^{N/2} q_B^{N/2} \quad (2.6)$$

mit den Verteilungsfunktionen  $q_A$  und  $q_B$  für Zellen, die  $A$  bzw.  $B$  als Zentralatom besitzen.

Die Zelltheorie zeigt, dass für eine Mischung aus harten Kugeln bei einem Größenverhältnis  $\eta \geq 0.85$  eine einzige stabile Phase des Festkörpers existiert. In dieser substitutionell ungeordneten festen Lösung ordnen sich beide Molekülsorten in derselben Kristallstruktur an und können gegenseitig auf den Gitterplätzen beliebig ersetzt werden. Beim Phasenübergang zur binären Flüssigkeit verhält sich das System entweder wie eine feste Lösung, azeotrop oder eutektisch (s. Abb. 2.4 a-d). Für  $\eta < 0.85$  wird diese Phase instabil, und es findet eine Phasenseparation statt, für einige Wertebereiche von  $\eta$  werden jedoch substitutionell geordnete Strukturen vorhergesagt (s. Kap. 2.3.6.).

Für eine binäre Mischung aus harten Kugeln konnte die Zelltheorie bis auf die Formation molekularer Verbindungen alle anderen fünf in Abb. 2.4 gezeigten fest-flüssig-Phasendiagramme ableiten [Cot95] und deren Existenzbereich in Abhängigkeit vom Größenverhältnis  $\eta$  ermitteln. Dies lässt darauf schließen, dass bei realen Systemen das Verhältnis der Molekülgrößen der entscheidende Parameter für die Form des fest-flüssig-Phasenübergangs ist.

Im Falle von Lennard-Jones-wechselwirkenden Teilchen werden im Wesentlichen die Ergebnisse harter Kugeln reproduziert. Änderungen des Potentialtiefenverhältnisses wirken sich nach der Zelltheorie auf die Form des Phasenübergangs nicht aus, sondern führen lediglich zu einer Temperaturverschiebung der fest-flüssig-Phasengrenze. Für die substitutionell ungeordnete feste Lösung wurden die theoretischen Vorhersagen mit experimentell ermittelten Phasenübergängen verglichen. Für die Systeme Kr/Ar, Kr/Methan und Ar/Methan konnte sowohl das qualitative Phasenverhalten richtig vorhergesagt als auch quantitativ eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten erzielt werden [Cot96].

### 2.3.4. Die Dichtefunktionaltheorie

Die Dichtefunktionaltheorie kann als die exakte Darstellung des quantenmechanischen Vielteilchenproblems durch die Einteilchendichte  $n(\mathbf{r})$  bezeichnet werden. Das externe Potential  $V(\mathbf{r})$  ist bis auf eine physikalisch bedeutungslose Konstante durch  $n(\mathbf{r})$  bestimmt, die Energie des Grundzustands ist ein eindeutiges Funktional dieser Dichte, d.h.  $E_0 = E[n]$ . Die zentrale Aufgabe besteht darin, dieses Funktional zu bestimmen, da dies gleichbedeutend mit der Lösung des Vielteilchenproblems und Voraussetzung für praktische Anwendungen ist. Die Dichtefunktionaltheorie wurde in verschiedenen Varianten sowohl für einkomponentige Systeme als auch für binäre Mischungen von Lennard-Jones-Teilchen [Ric89], harten Kugeln [Smi87,Bar87] und auch kolloiden Teilchen entwickelt (für eine Übersicht s. [Ric90]).

Für harte Kugeln wird wie bereits in der Zelltheorie eine substitutionell ungeordnete feste Lösung vorhergesagt, die beim Übergang zur flüssigen Phase je nach Größenverhältnis eutektisches oder azeotropes Verhalten oder das einer festen Lösung zeigt [Bar86,Zen90]. Ein Vergleich mit den experimentellen Daten ergibt, dass das Phasenverhalten für das System Kr/Ar nicht richtig beschrieben werden kann; für Ar/Methan wird zwar qualitativ das aus dem Experiment bekannte Verhalten vorhergesagt, quantitativ liefert die Zelltheorie jedoch eine bessere Übereinstimmung.

### 2.3.5. Molekulardynamische Simulationen

Molekulardynamische Simulationen bieten die Möglichkeit, ein gegebenes molekulares Modell auf direktem Wege zu testen. Zur Bestimmung der freien Energie werden dabei oft thermodynamische Integrationsmethoden verwendet. Die freie Energie einer Phase wird auf numerische Weise bestimmt, indem von einem bekannten Referenzzustand entlang eines reversiblen Pfads zu dem gewünschten Zustand aufintegriert wird. Diese Technik erfordert Simulationsdaten für viele Zwischenzustände des Referenz- und Endzustands, die meistens mit Hilfe von Monte-Carlo-Simulationen gewonnen werden. Als Referenzzustand für die flüssige Phase dient im Allgemeinen das ideale Gas. Bei der Berechnung der freien

Energie des Festkörpers ist das nicht möglich, da der Integrationsweg zur festen Phase einen Übergang erster Ordnung kreuzt und deshalb nicht reversibel ist.

Frenkel und Ladd [Fre84] betrachten als Referenzzustand einen Einteinkristall mit derselben Kristallstruktur wie der zu untersuchende Festkörper. Einen Einteinkristall kann man aus einem realen Festkörper auf einfache Weise erhalten, indem die Atombindungen durch harmonische Federn, die die Atome auf ihren Gitterplätzen festhalten, langsam ersetzt werden. Da der Einteinkristall dieselbe Struktur wie der ursprüngliche Festkörper besitzt, ist dieser Integrationsweg frei von Phasenübergängen und damit reversibel.

Formal erfolgt die Transformation in einen Einteinkristall durch Addition eines Zusatzterms  $\lambda V$  zu dem ungestörten Hamiltonian  $H_0$  des zu untersuchenden Festkörpers, so dass

$$H(\lambda) = H_0 + \lambda V = H_0 + \lambda \sum_{i=1}^N (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_i^0)^2 \quad , \quad (2.7)$$

wobei  $\mathbf{r}_i^0$  die Gitterposition des  $i$ -ten Teilchens ist. Die Ableitung der freien Energie des Systems nach der Kopplungskonstanten  $\lambda$  ergibt sich mit Gl. (2.3) zu

$$\frac{\partial F}{\partial \lambda} = -kT \frac{\partial}{\partial \lambda} \left[ \ln \int \dots \int \exp[-\beta(H_0 + \lambda V)] d\mathbf{q}^N \right] = \langle V \rangle_\lambda \quad . \quad (2.8)$$

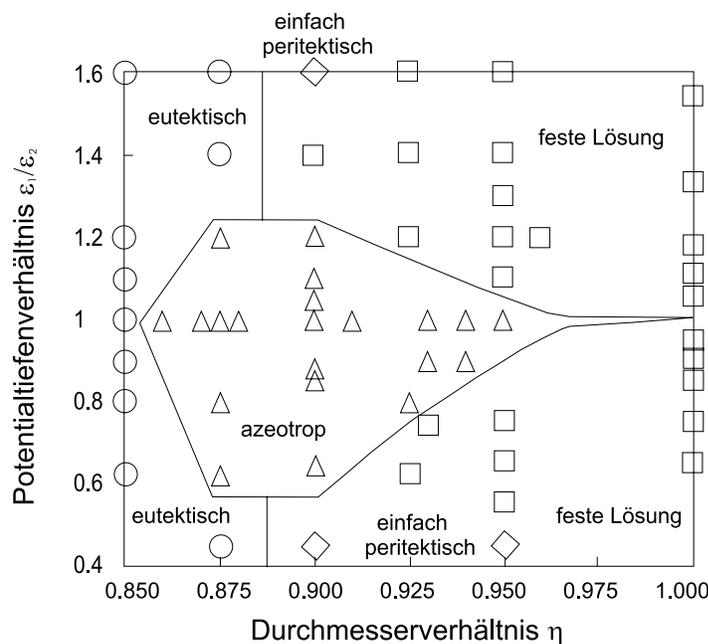
Die freie Energie des realen Kristalls folgt aus der freien Energie des Kristalls mit der Federkonstanten  $\lambda$  aus

$$F(\lambda = 0) = F(\lambda) - \int_0^\lambda \langle V \rangle_{\lambda'} d\lambda' \quad . \quad (2.9)$$

Vlot *et al.* haben mittels thermodynamischer Integration den flüssig-fest-Phasenübergang von Mischungen aus Enantiomeren, d.h. optisch aktiven Molekülen, die zueinander spiegelbildlich aufgebaut sind, untersucht [Vlo96]. Um die Abhängigkeit von der Stärke und dem Abstand der Wechselwirkung der beiden Teilchenarten zu bestimmen, wurden die Lorentz-Berthelot Mischungsregeln aus Gl. (2.2) leicht modifiziert zu  $\epsilon_{12} = u\sqrt{\epsilon_1 \epsilon_2}$  und  $\sigma_{12} = s(\sigma_1 + \sigma_2)/2$ . Durch Variation von  $u$  kann somit die Wechselwirkungsstärke, bei Veränderungen von  $s$  die Auswirkung von Größenunterschieden studiert werden. Der Phasenübergang entspricht dabei je nach Variation von  $s$  und  $u$  eutektischem Verhalten, dem einer festen Lösung oder dem einer sogenannten razemischen Mischung, in dem Kristalle beider optisch aktiven Formen makroskopisch erkennbar nebeneinander vorliegen [Vlo97b].

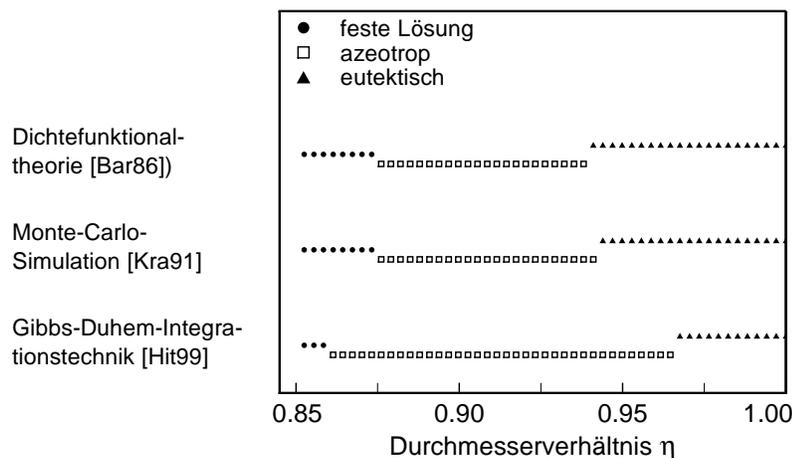
Hitchcock und Hall [Hit99] benutzten die Gibbs-Duhem-Integrationstechnik — durch eine geschickte Wahl des Integrationswegs liegt bei Phasenkoexistenz automatisch Gleichheit des chemischen Potentials vor [Kof93a,Kof93b,Pan88] — in Verbindung mit Monte-Carlo-Simulationen, um das Phasenverhalten für binäre Lennard-Jones-Mischungen zu untersuchen. Damit konnten die experimentellen Standarddiagramme für die Systeme Kr/Methan, Ar/Methan und Kr/Ar qualitativ gut simuliert werden. Allerdings liefert

auch hier die Zelltheorie quantitativ bessere Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Im Gegensatz zu Zell- und Dichtefunktionaltheorie zeigt die Gibbs-Duhem-Integrationstechnik, dass sich in einem Lennard-Jones-System nicht nur bei verschiedenen Größenverhältnissen  $\eta$ , sondern auch aufgrund der Anwesenheit attraktiver Wechselwirkungen die beobachtete Art des Phasendiagramms von azeotropem Verhalten zu dem einer festen Lösung ändern kann. In Abb. 2.5 ist das Phasenverhalten bei Variation der Verhältnisse der Lennard-Jones-Parameter dargestellt. Die Autoren schließen daraus, dass außer dem Größenverhältnis  $\eta$  anziehende Wechselwirkungen einen ebenso wichtigen Einfluss auf das fest-flüssig-Phasenverhalten ausüben.



**Bild 2.5:** Phasenverhalten bei Variation der Lennard-Jones-Parameter. Dreiecke bedeuten azeotropes, Kreise eutektisches und Rauten peritektisches Phasenverhalten, Quadrate das einer festen Lösung (nach [Hit99]).

Für den Bereich einer substitutionell ungeordneten Lösung kann das vorhergesagte Phasenverhalten einer Lennard-Jones-Mischung mit den Vorhersagen für harte Kugeln aus Dichtefunktionaltheorie [Bar87] und molekulardynamischen Simulationen [Kra91] verglichen werden. In allen Fällen wird ausgehend vom Phasenverhalten einer festen Lösung für symmetrische Systeme ( $\eta = 1$ ) bei abnehmendem Größenverhältnis zunächst azeotropes und danach eutektisches Phasenverhalten beobachtet. In Abb. 2.6 ist ein Vergleich der drei Vorhersagen graphisch dargestellt.



**Bild 2.6:** Vergleich zwischen einer Lennard-Jones-Mischung (Gibbs-Duhem-Integrationstechnik) und einer Mischung harter Kugeln (Dichtefunktionaltheorie und Monte-Carlo-Simulationen).

### 2.3.6. Strukturvorhersagen für Edelgasmischungen

Bei der bisherigen Diskussion des flüssig-fest-Phasenverhaltens wurden nur Systeme mit relativ kleinen Größenunterschieden  $0.85 \leq \eta \leq 1$  der beteiligten Teilchen betrachtet. Nach Meinung der meisten Autoren handelt es sich hierbei um eine substitutionell ungeordnete feste Lösung mit fcc- oder hcp-Anordnung. Im symmetrischen Fall ( $\eta = 1$ ) von Lennard-Jones-Teilchen wird auch von Kristallstrukturen der Form ZnS, NaCl oder CsCl berichtet [Vlo97a].

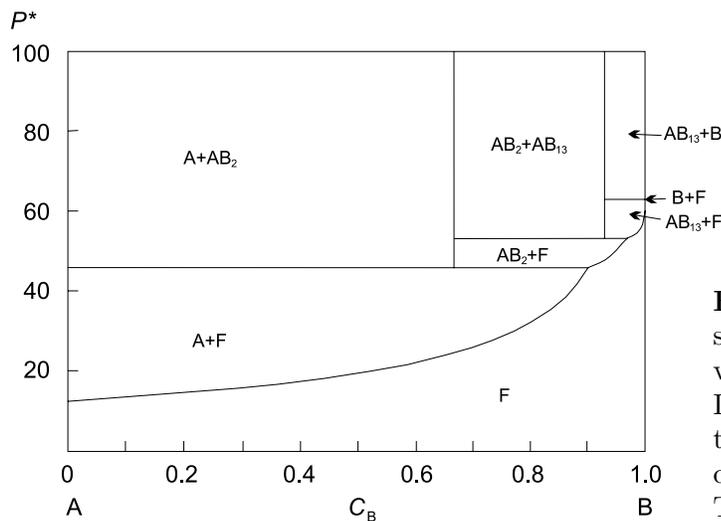
Putz *et al.* [Put95] benutzten für die Strukturvorhersage von Edelgasmischungen ein globales Optimierungsverfahren, das sogenannte „Simulated Annealing“ [Kir83], in Kombination mit weiteren lokalen Optimierungsverfahren. Ausgehend von einer zufällig erzeugten Startkonfiguration einer beliebigen binären Edelgasmischung werden gemäß einer vorgegebenen Strategie zufällige Veränderungen durchgeführt. Führt dies zu einer Energierniedrigung des Systems, wird dies vom Algorithmus akzeptiert, Energieerhöhungen werden dagegen nur mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit, die mit zunehmender Simulationsdauer asymptotisch gegen Null strebt, zugelassen. Je weiter also der Programmablauf voranschreitet, desto weniger gelingt es dem System, Barrieren zu überwinden und ein einmal aufgesuchtes Minimum zu verlassen. Zuletzt befindet sich das System zumindest in der Nähe eines Minimums, bei hinreichend großer Schrittzahl handelt es sich um das absolute Minimum. Dieser (irreale) Grenzfall wird allerdings aufgrund der stets begrenzten Rechenzeit nie mit absoluter Sicherheit erreicht.

Nach dieser Methode tendieren die meisten Systeme aus Edelgasgemischen bei  $T = 0$  K zur Phasentrennung. Die Bereiche der größeren Atomsorte weisen eine dichteste Kugelpackung auf, die kleinere Atomsorte befindet sich in den Bereichen dazwischen und kann nur partiell dichtest gepackte Strukturen ausbilden. Bei Ne/Kr und Ne/Xe scheint es sehr wahrscheinlich, dass es beim Versuch der Kristallisation zur Phasentrennung kommt; bei Ne/Ar und Ar/Xe sollten sich bei entsprechenden Temperaturen Mischphasen ausbilden können. Das System Ar/Kr ist eine Ausnahme und bildet auch bei  $T = 0$  K einen Mischkristall, für Kr/Xe ist keine Vorhersage möglich.

Bisher ist keine Theorie verfügbar, die allein aus Zusammensetzung, Größenverhältnis und Dichte vorhersagen kann, welche Festkörperstruktur einer Edelgasmischung am stabilsten ist. Es wurden jedoch zahlreiche potentielle Strukturen mit unterschiedlichen Verfahren auf ihre Stabilität hin analysiert. In einer grundlegenden Arbeit, die sich mit der Strukturvorhersage von Mischungen harter Kugeln beschäftigt, wurden solche Systeme bzgl. Packungsdichte und Fülleigenschaften des zur Verfügung stehenden Raums untersucht [Mur80]. Als maximalen Wert wird für das Packungsverhältnis derjenigen der hexagonalen oder kubisch dichtesten Packung  $\rho_{cp} = 0.74$  angenommen. Nur wenn eine binäre Mischung harter Kugeln ein größeres Packungsverhältnis als  $\rho_{cp}$  erreichen kann, ist sie stabil, andernfalls bilden sich zwei getrennte Phasen mit  $\rho_{cp}$ . Unter dieser Annahme folgt für ein Durchmesser Verhältnis  $0.642 \leq \eta \leq 1$  die Trennung in zwei dichtest gepackte monodisperse Phasen. Für  $0.458 \leq \eta \leq 0.642$  können Kristalle der Form  $AB_2$  oder  $AB_{13}$  zusammen mit einer monodispersen A- oder B-Phase existieren. Ist  $\eta \leq 0.482$  können sich auch Strukturen der Art  $AB_3, AB_4, AB_5 \dots$  bilden.

Die erste Abschätzung mit Trennung in zwei monodisperse Phasen wird in der übrigen Literatur nur für  $\eta < 0.85$  bestätigt, für größere Werte bildet sich eine substitutionell ungeordnete Phase aus [Kra91,Bar87]. Übergitterstrukturen der Form  $AB_2$  oder  $AB_{13}$  sind in der Natur z.B. aus dem kristallinen  $AlB_2$  und der Metalllegierung  $NaZn_{13}$  bekannt. Bei Letzterer sitzt das kleinere Atom im Zentrum einer Zelle, umgeben von 13 größeren Atomen, die zusammen einen Ikosaeder bilden. Die komplette Einheitszelle ist aus acht Ikosaedern zusammengesetzt und besteht aus 112 Atomen. Sowohl die  $AB_2$ - als auch die  $AB_{13}$ -Struktur konnten für eine binäre Mischung harter Kugeln experimentell erstmals an kolloidalen Suspensionen nachgewiesen werden [Bar90].

Eldridge *et al.* fanden mit molekulardynamischen Methoden ebenfalls eine stabile  $AB_{13}$ -Übergitterstruktur für bestimmte Größenverhältnisse. Interessanterweise ist in diesem Fall gerade die Entropie, normalerweise die treibende Kraft für Unordnung, für die Ausbildung und die Stabilität der Übergitterstruktur verantwortlich. Das zugehörige Phasendiagramm ist für ein festes Durchmesser Verhältnis  $\eta = 0.58$  in Abb. 2.7 dargestellt und nicht minder komplex als die Übergitterstrukturen selbst.

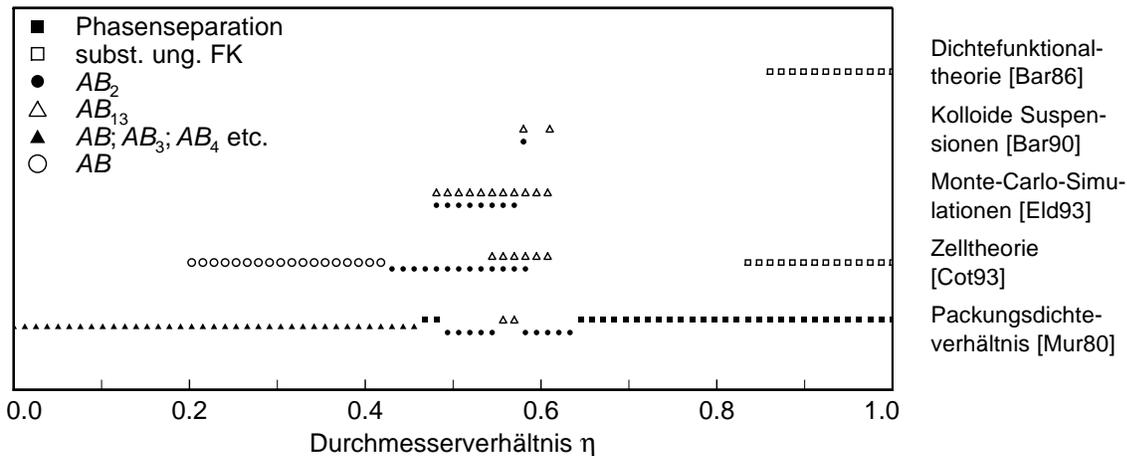


**Bild 2.7:** Stabilitätsbereiche der verschiedenen Strukturen in Abhängigkeit vom Teilchendurchmesser Verhältnis  $\eta$ . Der Druck  $P^*$  ist in reduzierten Einheiten  $P^* = kT\sigma_A^{-3}P$  angegeben, wobei  $\sigma_A$  der Teilchendurchmesser des größeren Teilchens ist (nach [Eld93]).

Auch mit Hilfe der Zelltheorie wurden für bestimmte Werte von  $\eta$  Strukturen der Form  $AB_2$ ,  $AB_{13}$ ,  $AB$  (NaCl-Form) und reine fcc-Kristalle gefunden [Cot95]. Im Gegensatz zu den Vorhersagen mit Hilfe von Packungsdichteargumenten sind für kleine Werte von  $\eta$  aber Strukturen der Form  $AB_3$ ,  $AB_4$ ,  $AB_5$ , ... nicht stabil. Beachtenswert ist, dass die Zelltheorie für  $\eta = 0.58$  das nahezu identische Phasendiagramm aus Abb. 2.7 vorhersagt, das Eldridge *et al.* aus der Molekulardynamik hergeleitet hatte. Die Ergebnisse der verschiedenen Autoren und Methoden sind in Abb. 2.8 graphisch zusammengefasst.

Danach ergibt sich folgendes Gesamtbild:

- Für Größenverhältnisse  $0.85 \leq \eta \leq 1$  bildet sich ein substitutionell ungeordneter Festkörper mit ZnS-, NaCl-, CsCl- oder fcc-Struktur. Der Phasenübergang zur Flüssigkeit verhält sich eutektisch, peritektisch, azeotrop oder wie eine feste Lösung (Abb. 2.5).



**Bild 2.8:** Stabilitätsbereiche der verschiedenen Strukturen in Abhängigkeit vom Teilchendurchmesser-Verhältnis  $\eta$

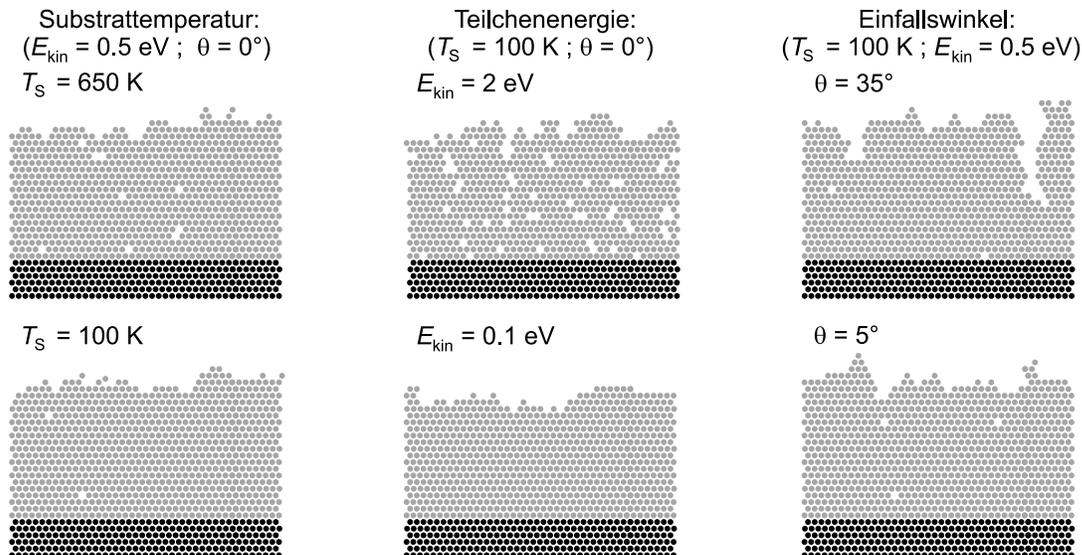
- Bei kleineren Größenverhältnissen  $\eta < 0.85$  findet prinzipiell eine Trennung in zwei monodisperse Phasen mit fcc-Struktur statt. Zusätzlich sind stabile geordnete feste Lösungen möglich.
- Die beiden Übergitterstrukturen  $AB_2$  und  $AB_{13}$  können für bestimmte Größenverhältnisse im Bereich  $0.42 \leq \eta \leq 0.62$  in Koexistenz mit der flüssigen Phase oder Kristallstrukturen von  $A$  und  $B$  existieren.
- Bei zunehmend anwachsendem Größenunterschied  $\eta < 0.42$  kommt es zunächst zur Ausbildung einer  $AB$ -Phase (NaCl); darüber, ob sich bei sehr kleinen Werten von  $\eta$  Strukturen der Form  $AB_3, AB_4, AB_5$  etc. ausbilden können, gibt es nur widersprüchliche Angaben.

## 2.4. Strukturvorhersagen bei thermodynamischem Ungleichgewicht

Eine völlig andere Situation erschließt sich dem Beobachter, wenn sich das System nicht in einem Gleichgewichtszustand befindet. Die abschreckende Kondensation eines Films aus der Gasphase auf ein geeignetes Trägermaterial ist eine Möglichkeit zur Präparation einer festen Edelgasphase weit entfernt vom thermodynamischen Gleichgewicht. Der Sättigungsdampfdruck  $p_0$  des angebotenen Gases wird durch eine Absenkung der Substrattemperatur soweit erniedrigt, dass die Gasphase immer in übersättigter Form vorliegt. Der Druck  $p$  des aufzudampfenden Gases ist dadurch stets größer als der Sättigungsdampfdruck ( $p > p_0$ ), so dass ein Netto-Filmwachstum resultiert. Im Prinzip können mit dieser Technik beliebig dicke Filme hergestellt werden. Außerdem besitzen die Atome bei tiefen Temperaturen nur geringe Mobilität, die eine Relaxation ins Gleichgewicht verhindert.

Röntgenstrukturuntersuchungen zeigen, dass abschreckend kondensierte reine Edelgasfilme eine polykristalline Struktur bilden [Men91]. Dies wird durch Elektronenbeugungsexperimente von kondensierten Edelgasen auf Kohlenstoffsubstraten oder Silber bestätigt. Die Korngröße der einzelnen Kristallite nimmt mit steigender Substrattemperatur zu [Cur65]. Die Anordnung auf atomarer Skala hängt von den konkreten Aufdampfbe-

dingungen ab. So entscheiden sowohl Substrattemperatur und Sauberkeit der Oberfläche als auch kinetische Energie, Einfallswinkel und Rate der aufzudampfenden Teilchen über die mikroskopische Struktur. Molekulardynamische Simulationen verdeutlichen den Einfluss der Aufdampfparameter auf die Filmstruktur und sind exemplarisch für verschiedene Werte der Substrattemperatur, der Teilchenenergie und des Einfallswinkels in Abb. 2.9 gezeigt.



**Bild 2.9:** Filmstruktur in Abhängigkeit von verschiedenen Aufdampfparametern (nach [Zho97]). Die sechs unteren Atomlagen bilden das Substrat.

Wenn die Substrattemperatur während des Aufdampfvorgangs nur knapp unterhalb der Sublimationstemperatur liegt, kommt es zu einem epitaktischen Filmwachstum mit einer dichtest gepackten Anordnung [Sch85]. Bei einer Erniedrigung der Substrattemperatur treten zunehmend Fehlstellen auf. Die Anzahl der Poren und deren Größe nimmt zu [Zho97], z.B. tragen bei Argon die Poren für eine Substrattemperatur von  $T_S \approx 4 \text{ K}$  mit fast 25 % zum Filmvolumen bei [Sch78].

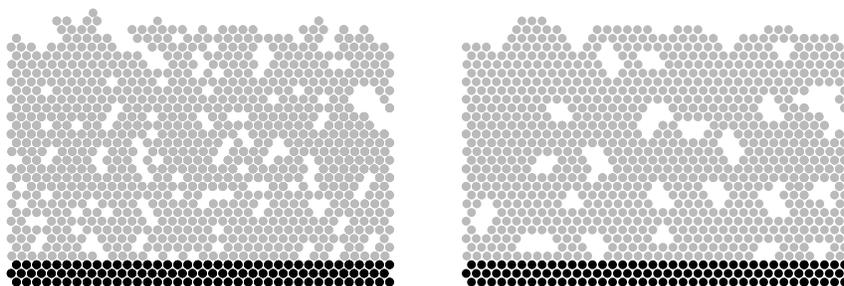
Ein ähnliches Verhalten lässt sich bei Variation der kinetischen Energie der Teilchen beobachten. Für hohe Teilchenenergien bildet sich ein relativ homogener Festkörper mit wenigen Fehlstellen und Hohlräumen. Sind dagegen die Teilchenenergien klein, wird die Horizontalkomponente zunehmend stärker beeinflusst. Die daraus resultierende Ablenkung der Teilchen führt zu eher ungeordneten Strukturen, die durch größere Zwischenräume getrennt sind. Porenanzahl und Porengröße steigen mit abnehmender kinetischer Teilchenenergie stark an [Mül87,Zho97].

Eine Variation des Einfallswinkels führt bei zunehmender Schräglage der einfallenden Teilchen zu Abschattungseffekten. Die Anzahl und Größe der Poren nimmt zu, und es kann eine inhomogene, säulenartige Struktur erzeugt werden [Zho97].

Auch durch Erhöhung der Aufdampfrate kann die Porosität des Films drastisch verstärkt werden [Zho97]. Die dafür erforderlichen Raten sind allerdings so groß, dass die Aufdampfrate für die Präparation der in dieser Arbeit untersuchten Edelgasfilme nicht

relevant war. Die genaue Kenntnis der übrigen Aufdampfparameter ist jedoch für die Herstellung wohldefinierter Edelgasfilme und für reproduzierbare Messungen unerlässlich.

Auch die Strukturvorhersagen für binäre Edelgasmischungen, die sich nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befinden, müssen entsprechend modifiziert werden. Molekulardynamische Untersuchungen zeigen, dass bei der Strukturanalyse auch hier dem Größenverhältnis  $\eta$  entscheidende Bedeutung zukommt. Für  $\eta > 0.89$  bildet sich danach bei der abschreckenden Kondensation einer Edelgasmischung eine polykristalline Struktur wie schon im Falle reiner Edelgase. Für kleinere Größenverhältnisse wird jedoch eine amorphe Struktur vorhergesagt [Sch85]. Aus Tabelle 2.2 wird ersichtlich, dass alle Edelgasmischungen die Neon enthalten sowie das System Xe/Ar diese Bedingung erfüllen. Röntgenstrukturuntersuchungen und Elektronenstreuexperimente für Xe/Ar-Mischungen belegen experimentell, dass sich für Xenonkonzentrationen  $0.3 \leq c \leq 0.8$  eine amorphe Struktur ausbildet [Men91]. Für frisch aufgedampfte Filme sind in diesem Fall die obigen Strukturvorhersagen nicht uneingeschränkt anwendbar. Da die Atome solcher physisorbierter Filme zumindest bei niedrigen Substrattemperaturen nur eine geringe Mobilität aufweisen, wird eine strukturelle Relaxation ins Gleichgewicht verhindert; die gebildeten Formationen bleiben hochgradig gestört und ungeordnet. Es stellt sich daher die interessante Frage, inwieweit durch Energiezufuhr die Unordnung erhalten bleibt, oder ob und wann eine Umwandlung in eine zunehmend stabile Kristallstruktur stattfindet. Aus theoretischen und experimentellen Untersuchungen (Abb. 2.10) von reinen polykristallinen Edelgasfilmen ist bekannt, dass beim Tempern die einzelnen, mikroskopisch kleinen Kristallite an Größe zunehmen.



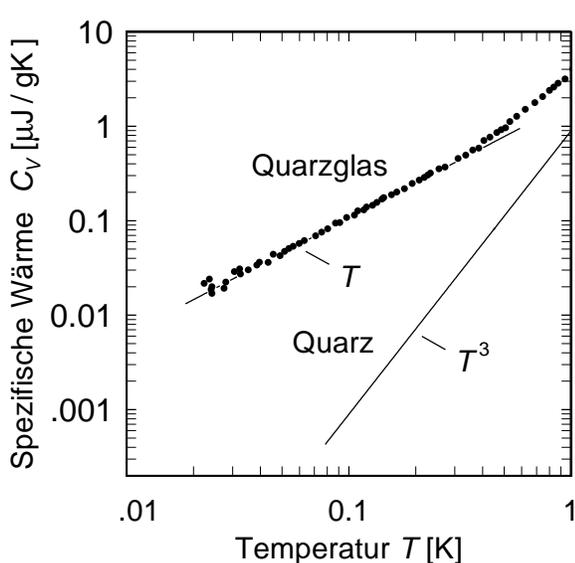
**Bild 2.10:** Simulation der Filmstruktur eines abschreckend kondensierten Films vor (links) und nach (rechts) dem Tempern (nach [Mül85]).

Die Poren und Fehlstellen wachsen und schließen sich zu größeren Hohlräumen zusammen [Mül85, Men91]. Mit zunehmender Diffusionswahrscheinlichkeit für die einzelnen Atome nimmt die mittlere Dichte des Films zu. Für die Dynamik amorpher Edelgasgemische lassen sich die Aussagen über das Anwachsen der Poren und die Reduktion der Dichte sicherlich analog übertragen. Für einen Übergang zu einer kristallinen Struktur ließen sich jedoch experimentell beim Tempern eines Kr/Ar-Films bis 25 K keine Anhaltspunkte finden [Men91].

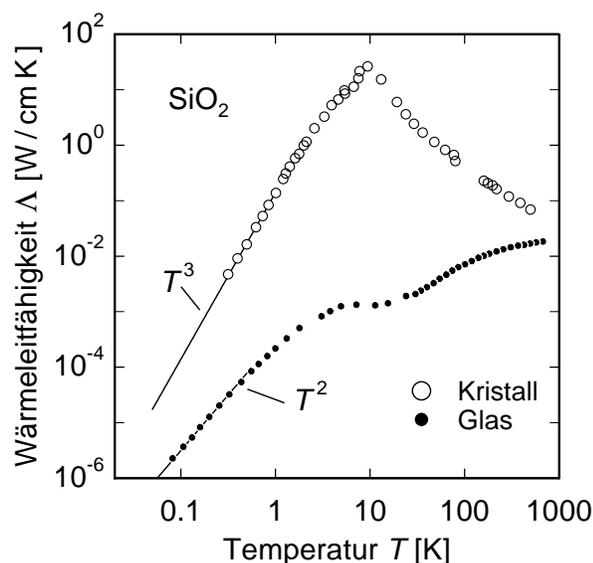
### 3. Tieftemperatureigenschaften amorpher Festkörper

#### 3.1. Thermische und akustische Eigenschaften von Gläsern

Einer der faszinierendsten Aspekte der Physik von amorphen Festkörpern sind wohl deren ungewöhnliche Tieftemperatureigenschaften, die sich von denen kristalliner Festkörper in charakteristischer Weise unterscheiden. Während die Debyetheorie für die spezifische Wärme eines Festkörpers eine  $T^3$ -Abhängigkeit vorhersagt und damit das Verhalten von z.B. kristallinem Quarz gut beschreiben kann, besitzt die spezifische Wärme im amorphen Fall einen um Größenordnungen höheren Betrag (Abb. 3.1) und zeigt einen annähernd linearen Temperaturverlauf. Das bedeutet, dass im Gegensatz zum kristallinen Festkörper im amorphen Zustand neben langwelligen Phononen (und gegebenenfalls freien Elektronen) zusätzliche Anregungen existieren müssen.



**Bild 3.1:** Spezifische Wärme von amorphem und kristallinem Quarz als Funktion der Temperatur (nach [Hun77]).



**Bild 3.2:** Wärmeleitfähigkeit von amorphem und kristallinem Quarz als Funktion der Temperatur (nach [Zel71]).

Auch der Temperaturgang der Wärmeleitung unterscheidet sich für amorphe und kristalline Festkörper beträchtlich. Da sich die für den Wärmetransport verantwortlichen Phononen wie diffundierende Gasmoleküle verhalten, kann die Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  entsprechend der kinetischen Gastheorie formuliert werden zu

$$\lambda = \frac{1}{3} C v l \quad , \quad (3.1)$$

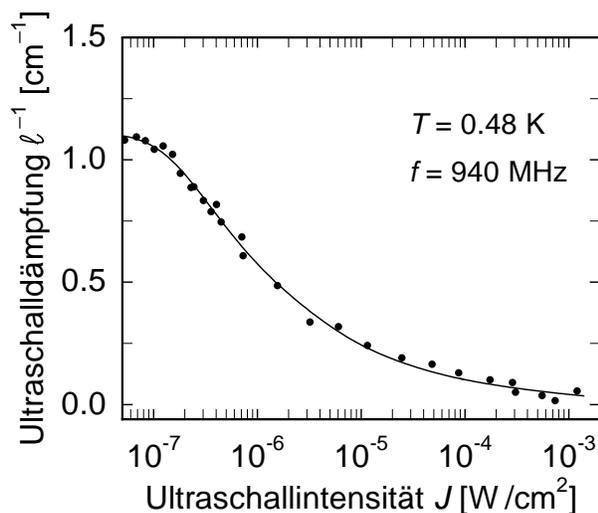
wobei  $C$  für die spezifische Wärme,  $v$  für die Schallgeschwindigkeit und  $l$  für die mittlere freie Weglänge der Phononen steht. Bei tiefen Temperaturen ist die Schallgeschwindigkeit

im Wesentlichen temperaturunabhängig und die freie Weglänge der Phononen wird durch die Probengröße begrenzt. Der Temperaturverlauf der Wärmeleitfähigkeit ist dann durch die  $T^3$ -Abhängigkeit der spezifischen Wärme gegeben. Mit zunehmender Temperatur wird die freie Weglänge durch Phononenstöße bestimmt. Es kommt zur Ausbildung eines Maximums, danach nimmt die Wärmeleitfähigkeit zunächst exponentiell, später dann nur noch linear ab.

Bei Gläsern wächst die Wärmeleitfähigkeit zunächst quadratisch, mündet in ein temperaturunabhängiges Plateau und steigt zu höheren Temperaturwerten wieder an; für tiefe Temperaturen liegen ihre Absolutwerte stets deutlich unterhalb des Wertes für Kristalle. Offensichtlich existiert für amorphe Substanzen außer der Oberflächenstreuung der Phononen noch ein anderer Streumechanismus, der die Wärmeleitfähigkeit beschränkt.

Messungen der spezifischen Wärme und der Wärmeleitfähigkeit an sehr unterschiedlichen Gläsern zeigen nicht nur qualitativ die gleiche Art der Temperaturabhängigkeit, sondern stimmen auch quantitativ in ihren Absolutwerten innerhalb einer Größenordnung überein. Diese Art des Tieftemperaturverhaltens wird auch für andere physikalische Größen, z.B. der Abnahme der relativen Schallgeschwindigkeitsänderung beobachtet. Man spricht in diesem Zusammenhang von der sogenannten „Universalität der Gläser“

Die Ursache für das im Vergleich zu Kristallen unterschiedliche Tieftemperaturverhalten liegt in Wechselwirkungen der Phononen mit den oben beschriebenen niederenergetischen Anregungen begründet. Unter der Annahme, dass es sich bei diesen Anregungszuständen um Zwei-Niveau-Systeme mit einer breiten Energieverteilung handelt, kann das Tieftemperaturverhalten z.B. der spezifischen Wärme und Wärmeleitfähigkeit bei amorphen Festkörpern erklärt werden.



**Bild 3.3:** Die Ultraschalldämpfung in Borsilikatglas als Funktion der eingestrahnten Ultraschallintensität. Die durchgezogene Kurve entspricht einer Rechnung nach dem Tunnelmodell (nach [Hun74]).

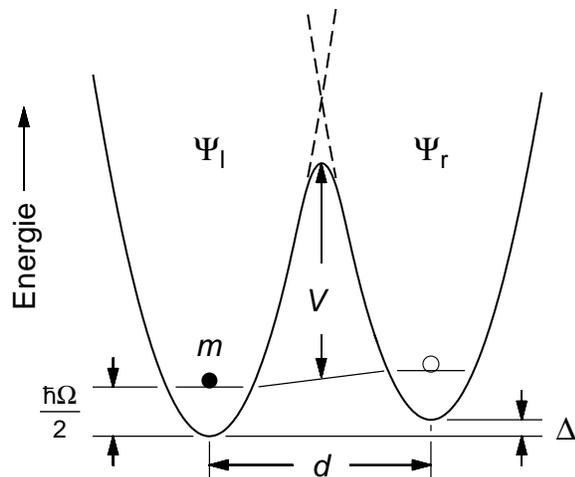
Akustische Messungen bestätigen den Zwei-Niveau-Charakter der Anregungszustände. In Abb. 3.3 ist die Ultraschalldämpfung eines Borsilikatglases in Abhängigkeit von der eingestrahnten Intensität gezeigt. Die Dämpfung wird durch resonante Wechselwirkung der Phononen mit den Zwei-Niveau-Systemen verursacht. Mit steigender Ultraschallintensität verringert sich die Besetzungszahldifferenz der Niveaus, so dass sich die Raten für induzierte Absorption und Emission angleichen, es kommt zur Sättigung der Schalldämpfung.

## 3.2. Das Tunnelmodell

Um die beobachteten Tieftemperatureigenschaften amorpher Festkörper zu erklären, schlugen Anderson *et al.* [And72] und Phillips [Phi72] unabhängig voneinander das Tunnelmodell vor, das als zentrale Annahme die Existenz der bereits angesprochenen Zwei-Niveau-Systeme enthält.

### 3.2.1. Grundlagen

Während in einem Kristall jedes Atom eine eindeutige Gleichgewichtslage besitzt, können in amorphen Festkörpern Konfigurationen aus einzelnen Atomen oder Atomgruppen entstehen, in denen mehrere Gleichgewichtslagen energetisch nahezu äquivalent und lokal benachbart sind. Zur Beschreibung einer solchen Konfiguration dient ein in Abb. 3.4 gezeigtes Doppelmuldenpotential, das aus zwei als harmonisch angenommenen Potentialtöpfen zusammengesetzt und durch die Potentialbarriere  $V$  getrennt ist. Die Minima definieren die Gleichgewichtslagen eines Teilchens der effektiven Masse  $m$  und sind durch die Koordinate  $d$ , die je nach Konfigurationsraum ein Abstand oder ein Winkel sein kann, voneinander getrennt. Aufgrund der unterschiedlichen lokalen Umgebung der beiden Gleichgewichtslagen können sich die Energieminima um eine Asymmetrieenergie  $\Delta$  unterscheiden. Die Grundzustandsenergie für die beiden lokalisierten Zustände in den Einzelmulden  $|\Psi_l\rangle$  und  $|\Psi_r\rangle$  ist durch  $\frac{1}{2}\hbar\Omega$  gegeben.



**Bild 3.4:** Schematische Darstellung eines Doppelmuldenpotentials.

In erster Näherung werden zwei mögliche Gleichgewichtslagen angenommen, woraus der Zwei-Niveau-Charakter dieser „Tunnelsysteme“ resultiert. Bei tiefen Temperaturen reicht die Teilchenenergie nur für die Besetzung der beiden niedrigsten Zustände, und höhere Anregungszustände können vernachlässigt werden. Der Übergang von einer Gleichgewichtslage zur anderen ist thermisch aktiviert nicht möglich, kann sich aber durch quantenmechanisches Tunneln vollziehen. Legt man den Energienullpunkt in die Mitte der beiden Grundzustandsenergien, lässt sich der Tunnelprozess in der durch die beiden Zustände  $|\Psi_l\rangle$  und  $|\Psi_r\rangle$  definierten Basis durch den Hamiltonoperator

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

beschreiben. Der Ausdruck  $\Delta_0$  wird als Tunnelaufspaltung bezeichnet und stellt ein Maß für die aus dem endlichen Überlapp der beiden Wellenfunktionen resultierende Tunnelwahrscheinlichkeit dar. Mit Hilfe der WKB-Methode erhält man für die Tunnelaufspaltung näherungsweise

$$\Delta_0 \simeq \frac{\hbar\Omega}{\pi} e^{-\lambda} \quad (3.3)$$

mit dem Tunnelparameter

$$\lambda \simeq \frac{d}{2\hbar} \sqrt{2mV} \quad . \quad (3.4)$$

Die Energieaufspaltung  $E$  zwischen den beiden Eigenzuständen des Systems erhält man durch Diagonalisierung des Hamiltonoperators  $H_0$  aus dessen Eigenwerten  $\pm \frac{1}{2}E$ . Es ergibt sich

$$E = \sqrt{\Delta^2 + \Delta_0^2} \quad . \quad (3.5)$$

Neben der Asymmetrieenergie  $\Delta$  ist auch die Tunnelaufspaltung  $\Delta_0$  (oder entsprechend der Tunnelparameter  $\lambda$ ) verantwortlich für den Charakter des Tunnelsystems und die Energiedifferenz der beiden niedrigsten Zustände. Eine weitere Grundidee des Tunnelmodells besteht in der Annahme, dass in amorphen Festkörpern, in denen aufgrund der ungeordneten Konfiguration sicherlich eine große Anzahl unterschiedlich strukturierter Tunnelsysteme vorliegt, die beiden Parameter  $\Delta$  und  $\lambda$  über einen weiten Bereich gleichverteilt sind:

$$P(\Delta, \lambda) d\Delta d\lambda = \bar{P} d\Delta d\lambda \quad . \quad (3.6)$$

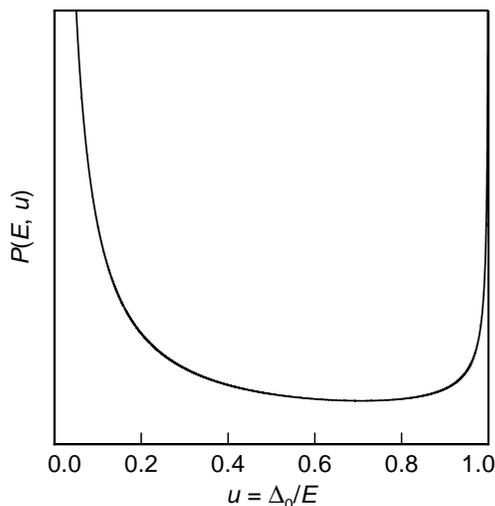
Die Verteilungsfunktion kann für die meisten experimentellen Untersuchungen als konstant angenommen werden. Durch eine Variablentransformation mit  $u = \Delta_0/E$  erhält man

$$P(E, u) dE du = \frac{\bar{P}}{u\sqrt{1-u^2}} dE du \quad . \quad (3.7)$$

Für  $u = 0$  liegt eine nichtintegrierte Singularität vor. Durch Einführung einer minimalen Tunnelaufspaltung  $\Delta_{0,\min}$ , was einem maximalen Wert für  $\lambda$  und damit einer maximalen Potentialbarrienhöhe  $V$  entspricht, ergibt sich nach Integration über  $\Delta_0$  eine mit der Energie nur schwach variierende Zustandsdichte

$$D(E) = \bar{P} \ln \left( \frac{2E}{\Delta_{0,\min}} \right) \quad . \quad (3.8)$$

Damit lassen sich der lineare Temperaturverlauf der spezifischen Wärme und die quadratische Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit von amorphen Substanzen erklären.



**Bild 3.5:** Die Verteilungsfunktion  $P(E, u)$  der charakteristischen Parameter  $E$  und  $u = \Delta_0/E$  bei konstantem  $E$  nach dem Tunnelmodell.

### 3.2.2. Wechselwirkung von Tunnelsystemen mit Phononen

Die Ankopplung der Tunnelsysteme an die Umgebung erfolgt über Phononen. Durch das von ihnen erzeugte elastische Verzerrungsfeld  $e$  werden die Asymmetrieenergie  $\Delta$  und die Tunnelaufspaltung  $\Delta_0$  zeitlich moduliert. Für kleine Störungen und unter der Annahme  $\delta\Delta \gg \delta\Delta_0$ , d.h. der Einfluss der elastischen Deformation auf  $\Delta_0$  wird als gering betrachtet, lässt sich die Kopplung des Verzerrungsfeldes an die Asymmetrieenergie in linearer Näherung schreiben:

$$\delta\Delta = 2\gamma e \quad . \quad (3.9)$$

Das Deformationspotential  $\gamma$  gibt die Stärke der Kopplung zwischen Phononen und Tunnelsystemen wieder. Der Einfachheit halber wird der tensorielle Charakter von  $e$  und  $\gamma$  vernachlässigt. Der gesamte Hamiltonoperator des Systems  $H_{\text{ges}}$  zur Beschreibung der Ankopplung der Phononen an die Tunnelsysteme setzt sich aus dem ungestörten Anteil  $H_0$  und dem Störhamiltonian  $H_S$  zusammen zu

$$H_{\text{ges}} = H_0 + H_S = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \Delta & -\Delta_0 \\ -\Delta_0 & -\Delta \end{pmatrix} + \frac{1}{E} \begin{pmatrix} \Delta & -\Delta_0 \\ -\Delta_0 & -\Delta \end{pmatrix} \gamma e \quad . \quad (3.10)$$

Dieser Hamiltonoperator besitzt eine formale Äquivalenz zu dem eines Spin $_{1/2}$ -Systems in einem konstanten Magnetfeld mit dazu senkrecht eingestrahltm magnetischem Wechselfeld; die Störung aufgrund der elastischen Deformation entspricht gerade dem Anlegen eines zeitlich oszillierenden Magnetfeldes. Die zeitliche Entwicklung der Tunnelsysteme kann deshalb formal durch die Dynamik eines Spin $_{1/2}$ -Systems, welche durch die Blochgleichungen gegeben ist [Hun76], beschrieben werden. Als Lösung ergibt sich ein komplexwertiger Ausdruck für die akustische Suszeptibilität, der typische Resonanz- und Relaxationsterme enthält. Aus dem Realteil lässt sich die relative Schallgeschwindigkeitsänderung  $\delta v/v$ , aus dem Imaginärteil die Dämpfung  $\alpha$  ableiten. Dazu muss für ein Ensemble von Tunnelsystemen noch über die Verteilungsfunktion der Parameter  $\Delta$  und  $\lambda$  integriert werden. Die Resonanz- und Relaxationsterme weisen auf die beiden unterschiedlichen Wechselwirkungsmechanismen zwischen Phononen und Tunnelsystemen hin.

### Resonante Prozesse

Bei resonanter Wechselwirkung stimmt die Energie  $\hbar\omega$  des Phonons gerade mit der Energieaufspaltung  $E$  des Tunnelsystems überein. Je nachdem, ob sich das System im Grund- oder im angeregten Zustand befindet, kann durch resonante Absorption oder Emission eines Phonons der Übergang zum anderen Niveau erfolgen. Die Wahrscheinlichkeit für ein Ensemble ist durch die Besetzungszahldifferenz  $\Delta N = N \tanh(E/2k_B T)$  gegeben; nur wenn sie signifikant von Null verschieden ist, überwiegt die Phononenabsorption. Daraus folgt die Bedingung  $\hbar\omega \approx k_B T$  für die von Phononen resultierende resonante Dämpfung des Systems. Da bei der Integration über ein Ensemble von Tunnelsystemen diejenigen mit  $E \approx k_B T$  den Hauptbeitrag liefern, kann die Integrationsbreite als klein und die thermische Besetzung der beiden Niveaus als konstant angenommen werden. Aus der Integration folgt

$$\alpha_{\text{res}} = \frac{\pi C \omega / v}{\sqrt{1 + I/I_C}} \tanh\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right) \quad . \quad (3.11)$$

Die sogenannte makroskopische Kopplungskonstante

$$C = \frac{\overline{P} \gamma^2}{\rho v^2} \quad (3.12)$$

ist aufgrund der Abhängigkeit von  $\overline{P}$  und  $\gamma$  ein Maß für den Gesamteinfluss der Tunnelsysteme auf die makroskopischen physikalischen Größen. Durch Einführung der kritischen Intensität  $I_C$ , die für ein Ultraschalexperiment typischerweise  $I_C \approx 10^{-3} \text{ W/m}^2$  beträgt, lässt sich das Verhalten der Dämpfung in zwei Bereiche aufteilen. Für  $I/I_C \gg 1$  sind immer so viele Phononen vorhanden, dass alle möglichen resonanten Absorptionsprozesse durchgeführt werden können; das Gesamtsystem ist gesättigt. Ist dagegen die Schallintensität sehr viel kleiner als ihr kritischer Wert, finden nur wenige resonante Prozesse statt; die Dämpfung bleibt ungesättigt und verläuft invers proportional zum Tangenshyperbolicus der Temperatur. Die Intensitäten der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen lagen mit  $I \approx 1 \text{ W/m}^2$  jedoch deutlich oberhalb der kritischen Marke, so dass resonante Absorption nicht beobachtet werden konnte.

Bei der Integration zur Bestimmung der resonanten Schallgeschwindigkeitsänderung tragen alle Tunnelsysteme bei, für tiefe Temperaturen dominieren wiederum diejenigen mit  $E \approx k_B T$  den Wechselwirkungsprozess. Es ergibt sich ein zum Logarithmus der Temperatur proportionales Verhalten der Schallgeschwindigkeitsänderung

$$\left. \frac{\delta v}{v} \right|_{\text{res}} = C \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) \quad . \quad (3.13)$$

### Relaxationsprozesse

Relaxationsprozesse entstehen aufgrund der von Phononen erzeugten Störung in Form eines elastischen Verzerrungsfelds. Dadurch wird die Energieaufspaltung  $E$  des Systems zeitlich moduliert. Durch Abgabe oder Aufnahme eines Phonons versucht das System, wieder den Gleichgewichtszustand zu erlangen. Dieser Prozess benötigt die Relaxationszeit  $\tau$ .

Für  $\omega\tau \ll 1$  kann das System der äußeren Modulation folgen und befindet sich jederzeit im Gleichgewicht. Die absorbierten Phononen tragen bei der Emission wieder konstruktiv zum Verzerrungsfeld bei, so dass insgesamt keine Dämpfung stattfindet. Umgekehrt ist für  $\omega\tau \gg 1$  das System so träge, dass es auf die Störung nicht reagiert. Es findet keine Wechselwirkung mit Phononen und somit ebenfalls keine Dämpfung statt. Sind jedoch die Frequenz des Verzerrungsfeldes und die inverse Relaxationszeit etwa gleich groß ( $\omega\tau \approx 1$ ), so folgt die Phononenabsorption bzw. Emission mit einer Phasenverschiebung von  $\pi/2$  zu dem Verzerrungsfeld. Aufgrund dieser Phasenverschiebung des Relaxationsprozesses wird die Energie der emittierten Phononen jedoch nicht wieder an das Verzerrungsfeld, sondern in Form von Wärme an das Gitter übertragen. Das von außen angelegte Störfeld verliert Energie, es wird gedämpft.

Bei Temperaturen unterhalb von 1 K sind nur wenige Phononen thermisch angeregt. Es dominiert der direkte Prozess, bei dem das System durch Wechselwirkung mit genau einem Phonon wieder ins thermische Gleichgewicht zu relaxieren versucht. Die Relaxationsrate [Jäc72] ergibt sich für diese Ein-Phonon-Prozesse mit Hilfe Fermis Goldener Regel:

$$\tau_d^{-1} = \frac{1}{2\pi\rho\hbar^4} \left( \frac{\gamma_\ell^2}{v_\ell^5} + 2\frac{\gamma_t^2}{v_t^5} \right) E^3 \left( \frac{\Delta_0}{E} \right)^2 \coth \left( \frac{E}{2k_B T} \right) = AE\Delta_0^2 \coth \left( \frac{E}{2k_B T} \right) . \quad (3.14)$$

Die Indizes  $\ell$  und  $t$  weisen darauf hin, dass es sowohl longitudinale als auch transversale Phononen gibt, die mit den Tunnelsystemen in Wechselwirkung treten können. Die Konstante  $A$  fasst alle materialspezifischen Vorfaktoren zusammen. Aus Gl. (3.14) wird ersichtlich, dass symmetrische Tunnelsysteme mit  $\Delta_0 = E$  die niedrigste Relaxationszeit  $\tau_{\min}$  besitzen und daher am schnellsten den Gleichgewichtszustand erreichen.

Zur Relaxationsabsorption tragen vor allem Tunnelsysteme mit  $E \approx k_B T$  bei. Für kleine Temperaturen  $T < T(\omega\tau_{\min} \simeq 1)$  und unter Annahme einer konstanten Zustandsdichte ergibt sich

$$\alpha_{\text{rel}} \propto C T^3 . \quad (3.15)$$

Das Dämpfungsverhalten wird durch diejenigen Tunnelsysteme bestimmt, die am schnellsten den Relaxationsprozess vollziehen können. Für hohe Temperaturen  $T > T(\omega\tau_{\min} \simeq 1)$  gibt es wegen der breiten Verteilung in  $E$  immer Systeme, die die Bedingung  $\omega\tau = 1$  erfüllen. Es kommt zu einer konstanten temperaturunabhängigen Dämpfung

$$\alpha_{\text{rel}} = \frac{\pi}{2} \frac{\omega}{v} C . \quad (3.16)$$

Hierbei ist allerdings zu berücksichtigen, dass die Annahme einer konstanten Zustandsdichte nur bedingt erfüllt ist und bei hohen Temperaturen außer dem direkten Prozess auch andere Relaxationsprozesse stattfinden können. Beide Effekte führen zu deutlichen Modifikationen im Temperaturverlauf der Dämpfung.

Der Relaxationsanteil der Schallgeschwindigkeitsänderung ist für kleine Temperaturen proportional zur sechsten Potenz der Temperatur. Für tiefe Temperaturen wird er deshalb

im Vergleich zum in Gl. (3.13) aufgeführten resonanten Beitrag verschwindend klein. Für den Fall hoher Temperaturen ergibt sich eine mit der Temperatur logarithmisch abnehmende Schallgeschwindigkeitsänderung von

$$\left. \frac{\delta v}{v} \right|_{\text{rel}} = -\frac{3}{2} C \ln \left( \frac{T}{T_0} \right) \quad . \quad (3.17)$$

In Tabelle 3.1 sind die Vorhersagen des Tunnelmodells zusammenfassend dargestellt.

Wechselwirkung	Messgröße	$\omega\tau_{\min} \gg 1$ $T < T_{\max}$	$\omega\tau_{\min} \ll 1$ $T > T_{\max}$
Resonant	$\alpha$ $\delta v/v$	vernachlässigbar, wegen $I \gg I_C$ $C \ln (T/T_0)$	
Relaxation	$\alpha$ $\delta v/v$	$\propto C T^3$ vernachlässigbar	$(\pi\omega/2v) C$ $-3/2 C \ln (T/T_0)$

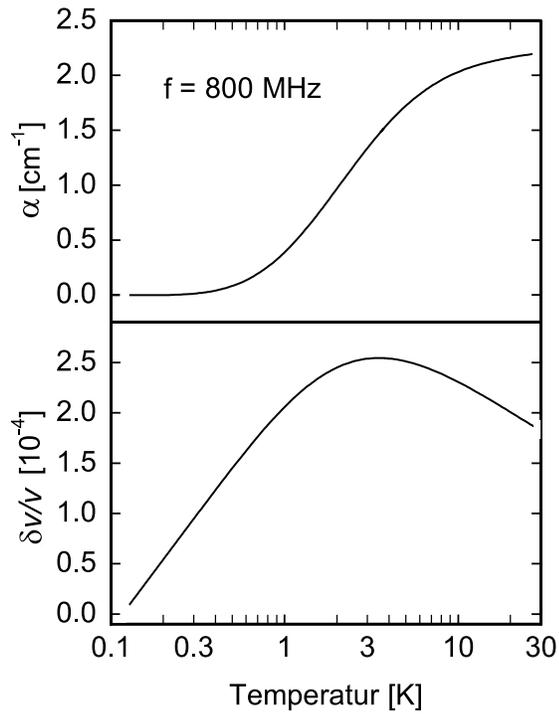
**Tab. 3.1:** Beiträge von resonanter und Relaxationswechselwirkung zu relativer Schallgeschwindigkeitsänderung und Dämpfung. Die Maximumtemperatur  $T_{\max}$  wird im folgenden Text definiert.

Die Dämpfung  $\alpha$  wird ausschließlich durch die Relaxationsbeiträge bestimmt. Der gesamte Temperaturgang der relativen Schallgeschwindigkeitsänderung setzt sich additiv aus dem resonanten und Relaxationsanteil zusammen (Abb. 3.6). Die beiden Beiträge sind von derselben Größenordnung, besitzen jedoch unterschiedliche Vorzeichen. Für  $\omega\tau_{\min} = 1$  zeigt der Temperaturgang ein Maximum, die entsprechende Temperatur lässt sich, falls der Relaxationsanteil nur durch Ein-Phonon-Prozesse bestimmt ist, aus Gl. (3.14) ableiten:

$$T_{\max} \propto \sqrt[3]{\rho\omega \left( \frac{\gamma_{\ell}^2}{v_{\ell}^5} + 2\frac{\gamma_{\text{t}}^2}{v_{\text{t}}^5} \right)^{-1}} \quad . \quad (3.18)$$

Gemäß Gl. (3.13) und Gl. (3.17) ergibt sich bei logarithmischer Darstellung aus dem Tunnelmodell für die Steigung links und rechts des Maximums ein Verhältnis von  $2 : (-1)$ .

Um diese Voraussagen mit experimentellen Daten vergleichen zu können, sind noch einige weitere Betrachtungen notwendig. Die gesamte Relaxationsrate setzt sich aus der Summe der Raten von Einzelprozessen unterschiedlicher Natur zusammen, wobei je nach Temperaturbereich ein anderer Beitrag dominant ist. Für Temperaturen oberhalb von 1 K wird der Relaxationsprozess nicht mehr ausschließlich durch Aufnahme und Abgabe genau eines Phonons bestimmt. Der Übergang zwischen den Niveaus vollzieht sich unter Beteiligung von zwei oder mehreren Phononen. Die Relaxationsrate für den Zwei-Phononen-Prozess („Ramanprozess“) ergibt sich zu  $\tau_{\text{r}}^{-1} \propto (\Delta_0/E)^2 T^7$  [Dou77]. Aufgrund



**Bild 3.6:** Der vom Tunnelmodell vorhergesagte Temperaturverlauf von Dämpfung und relativer Schallgeschwindigkeitsänderung. Die Werte der Parameter  $C$  und  $A$  betragen hierbei  $C = 10^{-4}$  und  $A = 3 \times 10^8$  (nach [Wei98]).

der unterschiedlichen Relaxationsraten der einzelnen Prozesse, wird für hohe Frequenzen der Temperaturbereich, in dem der direkte Prozess ausschlaggebend ist, immer kleiner. Mit dem Einsetzen von Mehrphononenprozessen fällt die relative Schallgeschwindigkeitsänderung oberhalb der Maximumtemperatur nicht mehr logarithmisch, sondern zunehmend steiler ab.

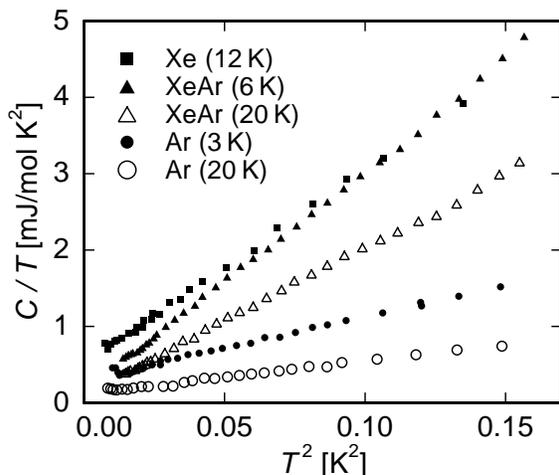
Bei Temperaturen ab etwa  $5 - 10$  K können die Teilchen die Potentialbarrieren durch thermisch aktivierte Sprünge überwinden. Die Relaxationsrate kann in diesem Temperaturbereich durch ein Arrhenius-Verhalten  $\tau_{\text{th}}^{-1} \simeq \tau_0^{-1} \exp(-V/k_{\text{B}}T)$  beschrieben werden. Die „Versuchsfrequenz“  $\tau_0^{-1}$  gibt anschaulich gesprochen an, wie oft das Teilchen versucht, gegen die Potentialbarriere anzulaufen. Da die thermische Relaxationsrate entscheidend von der Potentialhöhe  $V$  abhängt, muss für ein Ensemble von Tunnelsystemen bei hohen Temperaturen die Verteilungsfunktion  $P(\Delta, \lambda)$  für die Integration durch  $P(\Delta, V)$  ersetzt werden [Tie92]. Es folgt ein mit der Temperatur linear verlaufender Abfall der Schallgeschwindigkeitsänderung und ein linearer Anstieg der Dämpfung:

$$\left. \frac{\delta v}{v} \right|_{\text{th}} = \frac{Ck_{\text{B}}T}{E_0} \ln(\omega\tau_0) \quad , \quad \alpha_{\text{th}} = \frac{\pi\omega}{v} \frac{Ck_{\text{B}}T}{E_0} \quad . \quad (3.19)$$

Zur Zeit wird stark diskutiert, ob und durch welche Mechanismen einzelne Tunnelsysteme untereinander wechselwirken können (s. z.B. [Ens97, Bur93, Bur94, Str98]). Unter Berücksichtigung dieser Annahme können die Vorhersagen über die Steigungen der relativen Schallgeschwindigkeitsänderung so modifiziert werden, dass sich ein mit vielen Experimenten, z.B. akustischen Messungen an Quarzglas mittels eines Vibrating Reeds oder eines Double Paddle Oszillators [Cla91, Bur99], besser übereinstimmendes Verhältnis von  $1 : (-1)$  erklären lässt.

### 3.2.3. Tunnelsysteme in abschreckend kondensierten Edelgasfilmen

Binäre Edelgasmischungen bilden bei der abschreckenden Kondensation über einen weiten Konzentrationsbereich eine amorphe Struktur. Reine Edelgase weisen dagegen eine polykristalline Anordnung auf (s. Kap. 2.4.). In Abb. 3.7 sind Messungen der spezifischen Wärme sowohl für Filme aus polykristallinem Xenon bzw. Argon als auch für einen amorphen Film, der zu jeweils gleichen Teilen aus Xenon und Argon besteht, gezeigt.



**Bild 3.7:** Spezifische Wärme unterschiedlicher Edelgasfilme aufgetragen als  $C/T$  über  $T^2$  bei tiefen Temperaturen ( $T < 0.4$  K). Die Zahlen in Klammern geben die Temperatur an, bei der der Film zuvor getempert wurde. Der lineare Beitrag zu  $C$  ist durch den Ordinatenabschnitt gegeben (nach [Men90]).

Alle Filme weisen neben quadratischen auch lineare Beiträge auf. Während der quadratische Anteil auf eine beträchtliche Anzahl von Oberflächenmoden in der äußerst porösen Filmstruktur zurückgeführt wird, lässt der lineare Anteil — das wohlbekannt abweichende Verhalten vom Debyemodell — auf das Vorhandensein von Tunnelsystemen mit einer breiten Energieverteilung schließen. Bei polykristallinen Filmen werden diese wahrscheinlich von Atomen oder kleineren Atomgruppen an den Korngrenzen und den Poren gebildet. Erstaunlich dabei ist, dass die Zustandsdichte der niederenergetischen Tunnelsysteme bei den feinkristallinen Proben ähnlich groß wie beim amorphen Film ist. Durch schrittweises Tempern des Argonfilms bis kurz unterhalb der Desorptionstemperatur konnte dieser lineare Beitrag im Experiment soweit verringert werden, dass er nahezu dem von massiven Proben aus Argon entsprach; im amorphen System konnte immerhin eine Reduktion um 50% erreicht werden, wobei aufgrund der unterschiedlichen Sublimationstemperaturen der beiden Komponenten nur bis kurz unterhalb der Argonsublimationstemperatur getempert wurde. Die Abnahme des von den Tunnelsystemen verursachten linearen Anteils lässt darauf schließen, dass durch das Tempern Tunnelsysteme vernichtet werden. Ultraschallmessungen bestätigen die Existenz von Tunnelsystemen und deren Reduktion beim Tempern bei abschreckend kondensierten Edelgasfilmen [Hor88,Hor92]. Außerdem legen diese Messungen nahe, dass durch den Temperprozess die Verteilungsfunktion der Tunnelparameter qualitativ verändert wird.

Während das Tunnelmodell für das Verständnis einiger physikalischer Tieftemperatureigenschaften von amorphen Festkörpern eine befriedigende Beschreibung bietet, bleiben andere fundamentale Fragen bis heute ungeklärt:

- Welche mikroskopische Natur besitzen die Tunnelsysteme? Handelt es sich bei den tunnelnden „Teilchen“ eher um einzelne Atome oder um Verbände von Atomen? Wie groß sind diese Gruppen?
- Welche Mechanismen erlauben die Wechselwirkung von einzelnen Tunnelsystemen untereinander?
- Warum verhalten sich praktisch alle amorphen Festkörper bezüglich ihrer Tieftemperatureigenschaften sehr ähnlich (Universalität der Gläser)? Die in ihren Absolutwerten quantitative Übereinstimmung der spezifischen Wärme, Wärmeleitfähigkeit oder Änderung der Schallgeschwindigkeit, deren Werte für unterschiedliche Gläser lediglich im Rahmen einer Größenordnung variieren, setzt voraus, dass die Zustandsdichte und die makroskopische Kopplungskonstante  $C$  in verschiedenen amorphen Festkörpern ähnliche Werte besitzen.
- Weshalb ist die Verteilung von Energien und Relaxationszeiten derartig breit? Es ist zwar anschaulich verständlich, dass die lokale Umgebung der Atome in einer amorphen Struktur deutlichen Fluktuationen unterworfen ist, ein mikroskopisches Verständnis steht allerdings noch aus. Wie ändert sich diese Parameterverteilung beim Tempern und welche Dynamik entwickeln die Tunnelzustände?

Um einen Zugang zu diesen Fragestellungen zu gewinnen, ist es sinnvoll, Untersuchungen an Systemen mit möglichst einfachem Modellcharakter durchzuführen. Abschreckend kondensierte Edelgasfilme stellen ein physikalisches System dar, in dem sich amorphe Strukturen ausbilden können. Sie weisen einen hohen Grad an Unordnung auf und besitzen Tunnelsysteme mit einer breiten Energieverteilung. Die gut verstandene interatomare van-der-Waals-Wechselwirkung erlaubt eine relativ einfache mathematische Beschreibung. Dies ist Voraussetzung für theoretische Abschätzungen und Simulationen zum Vergleich mit experimentellen Messungen. Die typischen Systemparameter Masse, Größe und Bindungsenergie lassen sich über einen weiten Bereich variieren, ohne dass sich die Natur der atomaren Wechselwirkung ändert. Außerdem kann in binären Mischungen durch Kombination verschiedener Edelgase der Einfluss des Größenverhältnisses  $\eta$  und der unterschiedlichen Potentialtiefen  $\epsilon$  untersucht werden. Das Tempern der Filme erlaubt zum einen, die Anzahl der Tunnelsysteme und die Verteilungsfunktion der Tunnelparameter zu beeinflussen, zum anderen können die Filmeigenschaften, z.B. der Übergang von einer hochgradig gestörten zu einer zunehmend geordneten Filmstruktur untersucht werden. Dabei ist es hilfreich, die strukturelle Anordnung des Systems und deren Änderung über den gesamten Temperaturbereich zu kennen. Es besteht die Hoffnung, durch systematische Messungen Hinweise auf die Universalität der Gläser, die mikroskopische Natur der Tunnelsysteme und ihre Dynamik zu finden.

## 4. Versuchsaufbau und Messverfahren

### 4.1. Oberflächenwellen

#### 4.1.1. Die Bewegungsgleichungen

Oberflächenwellen können unter Vernachlässigung der atomaren Struktur des Festkörpers im Rahmen der Kontinuumsmechanik beschrieben werden. Das zweite Newtonsche Axiom nimmt, auf ein infinitesimales Volumenelement der Dichte  $\rho$  bezogen, analog zur Newtonschen Punktmechanik die Form

$$\rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = \frac{\partial T_{ij}}{\partial x_j} \quad (4.1)$$

an [Far78], wobei  $u_i$  die Teilchenauslenkung aus der Ruhelage bezeichnet. Der Spannungstensor  $T_{ij}$  gibt die  $i$ -te Kraftkomponente auf eine Einheitsfläche mit  $x_j$  als Flächennormale an. Der Verzerrungstensor

$$S_{ij} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad (4.2)$$

ist ein Maß für die im Festkörper auftretenden Deformationen und in linearer Näherung mit dem Spannungstensor durch das Hookesche Gesetz verknüpft:

$$T_{ij} = c_{ijkl} S_{kl} \quad . \quad (4.3)$$

Die Proportionalitätsfaktoren  $c_{ijkl}$  bezeichnen die Komponenten des Elastizitätstensors. Durch Einsetzen von (4.3) in (4.1) erhält man die Bewegungsgleichung

$$\rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = c_{ijkl} \frac{\partial^2 u_k}{\partial x_j \partial x_l} \quad , \quad (4.4)$$

mit ebenen Wellen als allgemeiner Lösung im Falle unendlich ausgedehnter Medien.

#### 4.1.2. Rayleighwellen

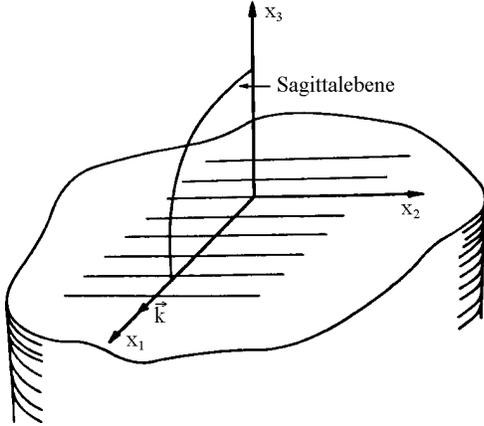
Die Betrachtung eines Festkörpers endlicher Ausdehnung ist durch Einführung geeigneter Randbedingungen möglich. Für einen in den negativen  $x_3$ -Halbraum unendlich ausgedehnten Festkörper, der jedoch durch die freie Oberfläche in der  $x_1$ - $x_2$ -Ebene begrenzt wird, führt die Forderung nach Kräftefreiheit an der Oberfläche und im positiven Halbraum zu der Bedingung:

$$T_{3j} = 0 \quad \text{für} \quad x_3 \geq 0 \quad . \quad (4.5)$$

Verwendet man als Lösungsansatz Linearkombinationen exponentiell ins Substrat abfallender Partialwellen der Form

$$u_i = \alpha_i e^{ikb x_3} e^{ik(x_1 - vt)} \quad \text{mit} \quad \text{Im}(b) < 0 \quad , \quad (4.6)$$

so erhält man als Lösung der Bewegungsgleichung (4.4) Oberflächenwellen, die durch abnehmende Teilchenauslenkungen und Verzerrungen für größer werdende Substrattiefen charakterisiert sind.



**Bild 4.1:** Das verwendete Koordinatensystem mit Oberfläche in der  $x_1/x_2$ -Ebene. Die Oberflächenwelle breitet sich in  $x_1$ -Richtung aus und ist in  $x_2$ -Richtung unendlich ausgedehnt. Die durch  $x_1$  und  $x_3$  aufgespannte Ebene wird als Sagittalebene bezeichnet (nach [Far72]).

Im Allgemeinen können die Oberflächenwellenlösungen nur numerisch bestimmt werden. Für den Spezialfall eines isotropen Festkörpers besitzt der Elastizitätstensor<sup>1</sup> nur die beiden unabhängigen Komponenten  $c_{11}$  und  $c_{44}$ , so dass eine Entkopplung der transversalen Auslenkung  $\alpha_2$  von den beiden Auslenkungen in der Sagittalebene möglich ist. Die in diesem Fall existierende analytische Lösung wurde erstmals von ihrem Namensgeber Lord Rayleigh formuliert zu

$$\begin{aligned} u_1 &= D(e^{k\beta_1 x_3} - A e^{k\beta_2 x_3}) e^{ik(x_1 - v_R t)} \\ u_2 &= 0 \\ u_3 &= -ik\beta_1 D(e^{k\beta_1 x_3} - A^{-1} e^{k\beta_2 x_3}) e^{ik(x_1 - v_R t)} \end{aligned} \quad (4.7)$$

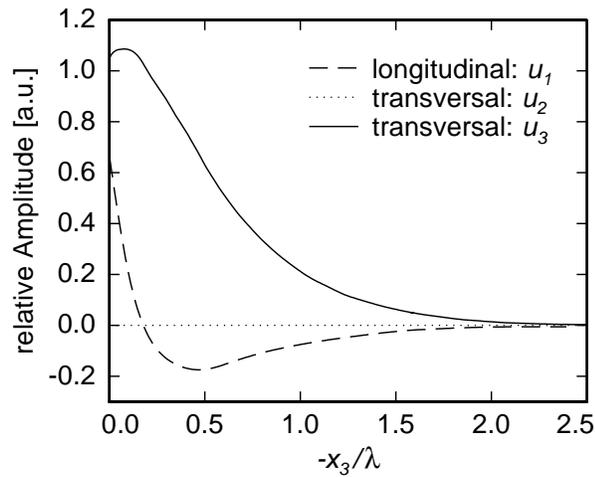
mit  $\beta_1 = \sqrt{1 - v_R^2/v_\ell^2}$ ,  $\beta_2 = \sqrt{1 - v_R^2/v_t^2}$  und  $A = \sqrt{\beta_1\beta_2}$ . Hierbei bezeichnen

$$v_\ell = \sqrt{c_{11}/\rho} \quad \text{und} \quad v_t = \sqrt{c_{44}/\rho} \quad (4.8)$$

die longitudinale und transversale Schallgeschwindigkeit des Substrats für Volumenwellen. Der freie Parameter  $D$  hängt von der Stärke der Anregung ab und ist ein Maß für die Amplitude. Die Ausbreitungsgeschwindigkeit  $v_R$  der Rayleighwelle ist implizit gegeben durch

$$(\beta_2^2 + 1)^2 = 4\beta_1\beta_2 \quad . \quad (4.9)$$

<sup>1</sup> Hier wird die in der Literatur übliche verkürzte Schreibweise mit zwei Indizes benutzt



**Bild 4.2:** Auslenkungsprofil einer Rayleighwelle.

Da  $v_R$  stets um etwa 10 % kleiner ist als  $v_t$ , wird die Ankopplung der Rayleighwelle an Volumenwellen verhindert. Das Auslenkungsprofil einer Rayleighwelle ist in Abb. 4.2 gezeigt.

Da die beiden Auslenkungen  $u_1$  und  $u_3$  um  $\pi/2$  phasenverschoben sind, beschreibt die Trajektorie eines durch die Gl. (4.7) charakterisierten Volumenelements eine elliptische Bewegung in der  $x_1x_3$ -Ebene um seine Ruhelage. An der Oberfläche ist der Umlaufsinn der Rayleighwelle entgegengesetzt zu ihrer Ausbreitungsrichtung. Mit zunehmender Eindringtiefe durchläuft die  $u_1$ -Komponente zunächst eine Nullstelle, an der die Welle nur eine transversale Auslenkung besitzt; danach ändert sich der Umlaufsinn der Ellipse. Die Amplitude klingt innerhalb weniger Wellenlängen in das Substrat vollständig ab. Der Energiefluss vollzieht sich innerhalb dieses Bereichs parallel zur Oberfläche. Die Rayleighwelle wird daher für hohe Frequenzen und entsprechend kleine Wellenlängen zunehmend empfindlich auf Einflüsse an der Oberfläche.

Für die in Gl. (4.5) formulierte Randbedingung existiert eine weitere Lösung mit transversal in  $x_2$ -Richtung polarisierten Wellen. Diese sogenannten Scherwellen besitzen eine unendliche Eindringtiefe. In bestimmten Fällen, z.B. durch eine Materialbelegung des Substrats, kann die Welle jedoch weitestgehend an der Oberfläche lokalisiert werden.

Für anisotrope Festkörper ist eine Lösung der Bewegungsgleichung i.Allg. nur über numerische Verfahren möglich. Die Phasengeschwindigkeit und die Auslenkungen sind vom Kristallschnitt und der Ausbreitungsrichtung der Oberflächenwelle abhängig. Für die experimentelle Praxis sind lediglich Lösungen interessant, in denen wie im isotropen Fall der Energiefluss parallel zum Wellenvektor liegt. In diesen Reinmodenrichtungen, die meistens mit den kristallographischen Achsen zusammenfallen, existieren Oberflächenwellen mit lokalen Extrema der Ausbreitungsgeschwindigkeiten und mit rein sagittaler oder transversaler Polarisation.

Oberflächenwellen können mit geeigneten Techniken z.B. durch einen Laserpuls in vielen Materialien angeregt werden, aus praktischen Gründen erfolgt die Erzeugung jedoch meist in piezoelektrischen Substraten. Dabei führen die mechanischen Verzerrungen zur Ausbildung von elektrischen Feldern, die ihrerseits wieder Einfluss auf die Substratverzerrungen nehmen. Bei linearer Kopplung zwischen elektrischen und mechanischen Feldern folgen für das elektrische Feld  $E_i$  und die dielektrische Verschiebung  $D_i$ :

$$T_{ij} = c_{ijkl} S_{kl} - e_{kij} E_k \quad (4.10)$$

$$D_i = \epsilon_{ij} E_j + e_{ijk} S_{jk} \quad . \quad (4.11)$$

Hierbei bezeichnen  $e_{ijk}$  und  $\epsilon_{ij}$  den piezoelektrischen bzw. dielektrischen Tensor. Das an die Schallwelle koppeln elektrische Feld lässt sich aufgrund der relativ zur Lichtgeschwindigkeit sehr niedrigen Ausbreitungsgeschwindigkeit der mechanischen Verzerrung in quasistatischer Näherung als Gradient eines skalaren Potentials ausdrücken:

$$E_i = -\frac{\partial\Phi}{\partial x_i} \quad . \quad (4.12)$$

Unter Forderung von Ladungsfreiheit  $\text{div } \mathbf{D} = 0$  ergeben sich die gekoppelten elektroakustischen Bewegungsgleichungen

$$\rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} - c_{ijkl} \frac{\partial^2 u_k}{\partial x_j \partial x_l} - e_{kij} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_j \partial x_k} = 0 \quad (4.13)$$

und

$$e_{ijk} \frac{\partial^2 u_j}{\partial x_i \partial x_k} - \epsilon_{ij} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_i \partial x_j} = 0 \quad , \quad (4.14)$$

die analytisch nicht lösbar sind. Der Einfluss des piezoelektrischen Effekts kann für isotrope Festkörper durch einen modifizierten Elastizitätstensor erfasst werden:

$$c'_{ijkl} = c_{ijkl}(1 + K^2_{ijkl}) \quad (4.15)$$

Die Konstante  $K^2_{ijkl}$  gibt die Stärke des Piezoeffekts an, der eine zusätzliche Materialversteifung bewirkt und zu einer Erhöhung der Schallgeschwindigkeit führt. Diese beträgt für piezoelektrische Materialien nur wenige Prozent, weshalb der Piezoeffekt als kleine Störung betrachtet werden kann. Durch einen empirisch abgeleiteten Ausdruck kann der Faktor  $K^2$  quantitativ erfasst werden:

$$\frac{K^2}{2} = \frac{v_f - v_k}{v_f} \quad . \quad (4.16)$$

Die Größen  $v_f$  und  $v_k$  bezeichnen die Schallgeschwindigkeit einer freien bzw. elektrisch kurzgeschlossenen Oberfläche.

### 4.1.3. Der Einfluss eines dünnen Films

Die geringe Eindringtiefe der Oberflächenwellen machen diese zu einem empfindlichen Sensor für diverse Einflüsse auf der Oberfläche. So können dort Änderungen der Masse, Elastizität, Temperatur, Oberflächenleitfähigkeit, Viskosität und des Drucks zur Modifikation der Schallgeschwindigkeit und der Amplitude führen. Während die drei zuletzt aufgezählten Einflussparameter für alle in dieser Arbeit durchgeführten Messungen stets als konstant angenommen werden können, ist die Auswirkung der drei erstgenannten Parameter auf die Messgrößen von entscheidender Bedeutung.

Durch einen festen dünnen Film auf der Oberfläche ändert sich die Ausbreitungsgeschwindigkeit, und es tritt zusätzlich Dispersion auf. Schallwellen höherer Frequenzen sind zunehmend stärker innerhalb des aufgebracht Films lokalisiert. Für sehr dünne Filme ( $kh \ll 1$ ) kann die aufgebrachte Schicht als kleine Störung betrachtet und die relative Schallgeschwindigkeitsänderung näherungsweise berechnet werden (s. z.B. [Aul90]). Als Randbedingungen werden Stetigkeit von  $u_i$  und  $T_{3i}$  an der Grenzfläche zwischen Substrat und Film und Kräftefreiheit an der Filmoberfläche  $x_3 = h$  gefordert. Für einen isotropen Film der Massendichte  $\rho$  mit longitudinaler und transversaler Schallgeschwindigkeit  $v_\ell$  und  $v_t$  ergibt sich in erster Ordnung Störungsrechnung

$$\frac{\delta v}{v} = \frac{\omega kh \hat{\rho}}{4W} \left\{ \hat{v}_t^2 \left[ 4 \left( 1 - \frac{\hat{v}_t^2}{\hat{v}_\ell^2} \right) u_1^2 + u_2^2 \right] - v^2 (u_1^2 + u_2^2 + u_3^2) \right\} . \quad (4.17)$$

Die Größe  $W$  bezeichnet den Energiefluss pro Einheitslänge senkrecht zur Ausbreitungsrichtung. Die Schallgeschwindigkeitsänderung verhält sich proportional zum Produkt aus Wellenvektor  $k$  und Schichtdicke  $h$ . Der erste Term in der geschweiften Klammer gibt den Einfluss der Filmelastizität wieder, der zweite Ausdruck beschreibt die Änderung aufgrund der Massenbelegung des Substrats. Die resultierende Schallgeschwindigkeitsänderung hängt von der Art des Filmmaterials bzw. dem Verhältnis zwischen der transversalen Geschwindigkeit im Film und der Rayleighgeschwindigkeit des Substrats ab. Bei weichen Filmen, wie sie in dieser Arbeit untersucht wurden, dominiert der Masseterm und die Schallgeschwindigkeit wird bei der Belegung des Substrats durch einen Film erniedrigt. Unter Berücksichtigung der Beziehung  $\delta v/v = \delta f/f$  (s. Kap. 4.3.1.) kann Gl. (4.17) für Rayleighwellen ( $u_2 = 0$ ) vereinfacht werden, und es ergibt sich für die Schichtdicke

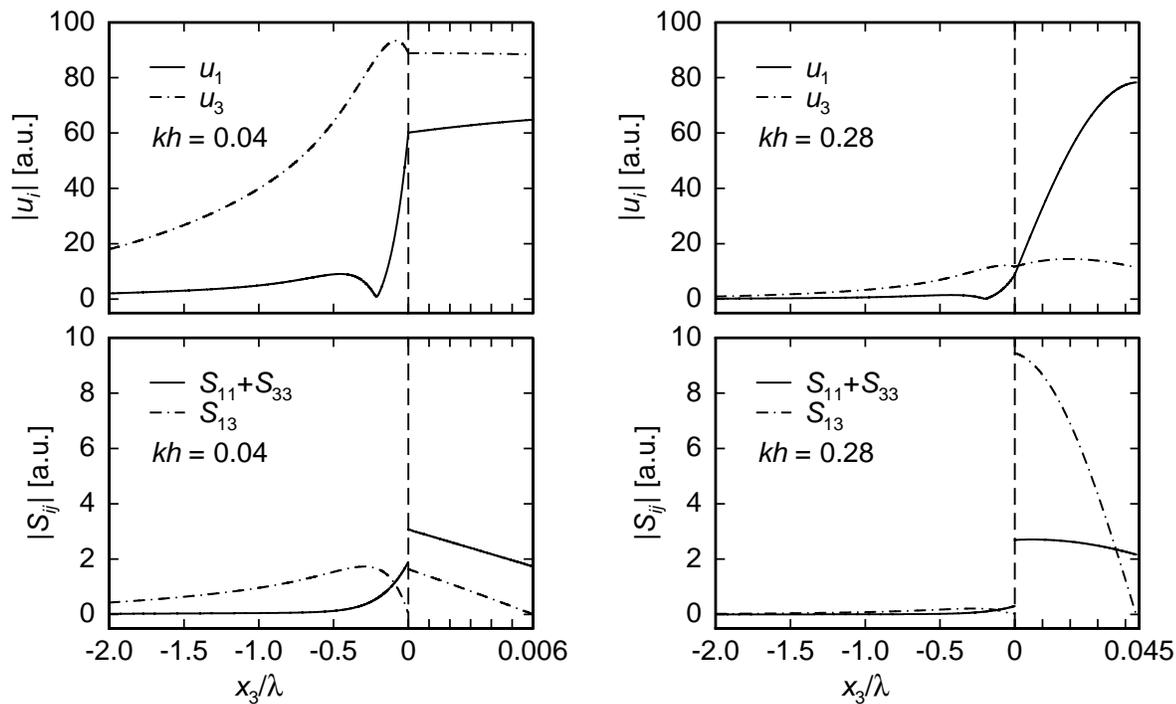
$$h = \frac{\delta f}{f^2} \left\{ A_R v_R \hat{\rho} \left[ \frac{\hat{v}_t^2}{v_R^2} B_R \left( 1 - \frac{\hat{v}_t^2}{\hat{v}_\ell^2} \right) - 1 \right] \right\}^{-1} \quad (4.18)$$

mit  $A_R = \pi/2 \cdot (\omega u_3^2/W + \omega u_1^2/W)$  und  $B_R = 2\pi/(A_R) \cdot \omega u_1^2/W$ . Bei isotropen Materialien sind analytische Ausdrücke von  $\omega u_i^2/W$  bekannt, für anisotrope Substrate sind die Werte für verschiedene Kristallschnitte in vielen Fällen tabelliert [Aul90].

#### 4.1.4. Skalierung von Oberflächendaten

Die Größe der beobachteten Änderungen der beiden Messgrößen Schallgeschwindigkeit und Dämpfung ist empfindlich von demjenigen Anteil der Schallwellenenergie abhängig, der im Film lokalisiert ist. Die Messgrößen werden deshalb zum einen durch unterschiedlich dicke Filme verschieden stark beeinflusst, zum anderen sind die beobachteten Effekte bei gleicher Filmdicke von der gewählten Messfrequenz abhängig. Um diese Problematik zu verdeutlichen, sind in Abb. 4.3 die Auslenkungs- und Verzerrungsprofile zweier Neonfilme unterschiedlicher Schichtdicke auf einem  $\text{LiNbO}_3$ -Substrat dargestellt.

Die beiden Werte für  $kh$  sind so gewählt, dass die gezeigten Profile für die Grundfrequenz von 109 MHz der verwendeten Bauteile den in Abb. 4.14 durch Pfeile markierten Neonfilmdicken von 200 bzw. 1400 nm entsprechen oder bei Betrachtung einer konstanten Schichtdicke von 200 nm die Grundfrequenz und die siebte Harmonische repräsentieren.



**Bild 4.3:** Auslenkungs- (obere Teilbilder) und Verzerrungsprofil (untere Teilbilder) einer Rayleighwelle zweier unterschiedlich dicker Neonfilme auf einem  $\text{LiNbO}_3$ -Substrat.  $S_{ij}$  bezeichnet die Komponenten des Verzerrungstensors. Negative  $x_3$  liegen im Substrat, positive im Film. Man beachte die unterschiedlichen Skalen innerhalb der Abszissen.

Um die gewonnenen Daten unabhängig von Filmdicke und Messfrequenz vergleichen zu können, werden sie in einem mehrstufigen Verfahren auf die entsprechenden Werte für Volumenwellen skaliert. Ausgangspunkt ist die elastische Energie pro Volumeneinheit einer Verzerrungswelle<sup>2</sup>, die sich aus einem kinetischen und einem potentiellen Anteil zusammensetzt:

$$E = \frac{1}{2} \rho \sum_{i=1}^3 |\dot{u}_i|^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^3 S_i c_{ij} S_j^* \quad . \quad (4.19)$$

Die Grundidee besteht darin, das Verhältnis der im Film lokalisierten Energie zur Gesamtenergie der Schallwelle zu bestimmen. Da die Kopplung der Schallwellen an die Tunnel-systeme über die Verzerrung erfolgt, ist eine Betrachtung des Anteils der potentiellen Energie ausreichend. Für Rayleighwellen verschwinden alle Komponenten des Verzerrungstensors bis auf  $S_1 = S_{11}$ ,  $S_3 = S_{33}$  und  $S_5 = 2S_{13}$ , die transversale Auslenkung  $|u_2|$  kann wegen  $|u_2| \ll |u_1|, |u_3|$  ebenfalls vernachlässigt werden. Im Falle eines isotropen Films kann die potentielle Energie in vereinfachter Weise als Summe eines longitudinalen Anteils

$$E_{\text{pot}}^{\text{long}} = \frac{1}{2} [c_{11} (|S_1|^2 + |S_3|^2) + c_{12} (S_1 S_3^* + S_3 S_1^*)] \quad (4.20)$$

und eines transversalen Beitrags

<sup>2</sup>  $S_i$  ist die verkürzte Schreibweise des Verzerrungstensors  $S_{ij}$ .

$$E_{\text{pot}}^{\text{trans}} = \frac{1}{2} c_{44} |S_5|^2 \quad (4.21)$$

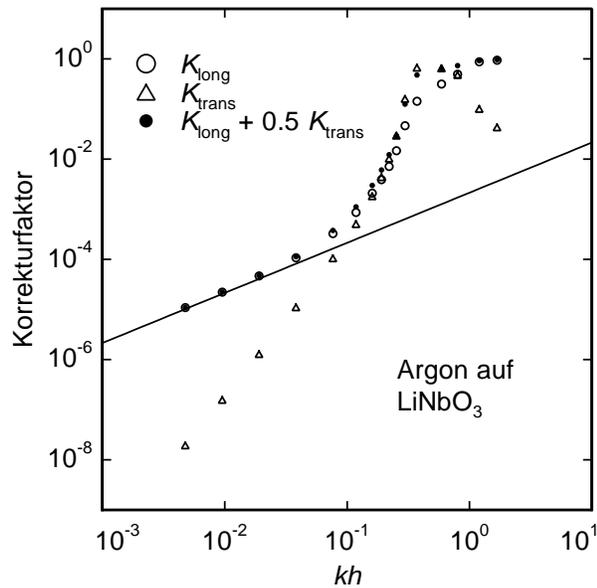
ausgedrückt werden [Hei98]. Daraus lassen sich die beiden Korrekturfaktoren

$$K_{\text{long}} = \frac{\int_0^h E_{\text{pot}}^{\text{long}} dz}{\int_{-\infty}^h E_{\text{pot}} dz} \quad \text{und} \quad K_{\text{trans}} = \frac{\int_0^h E_{\text{pot}}^{\text{trans}} dz}{\int_{-\infty}^h E_{\text{pot}} dz} \quad (4.22)$$

ableiten. Der gesamte Korrekturfaktor zur Skalierung auf Volumenwellen-Daten ergibt sich unter der vereinfachenden Annahme, dass transversale Verzerrungen nur halb so stark an Tunnelsysteme koppeln wie longitudinale<sup>3</sup> zu

$$K = K_{\text{long}} + \frac{1}{2} K_{\text{trans}} \quad . \quad (4.23)$$

In Abb. 4.4 sind die auf diese Weise berechneten Korrekturfaktoren für einen Argonfilm auf einem LiNbO<sub>3</sub>-Substrat dargestellt.



**Bild 4.4:** Nach Gleichung (4.21) berechnete Korrekturfaktoren  $K_\ell$  und  $K_t$  für einen Argonfilm der Dicke  $h$  auf einem LiNbO<sub>3</sub>-Substrat. Die durchgezogene Linie ist eine Gerade der Steigung eins.

Für dünne Filme ( $kh \ll 1$ ) besitzen die Oberflächenwellen eine Eindringtiefe  $d \propto \lambda$ . Die Empfindlichkeit auf Störungen an der Oberfläche sollte proportional zu  $k = 2\pi/\lambda$  ansteigen. Für den Korrekturfaktor gilt  $K \propto kh$ . Im Grenzfall eines aus nur einer Monolage bestehenden Films existieren keine transversalen Verzerrungen und es folgt  $K_{\text{trans}} \ll K_{\text{long}}$ .

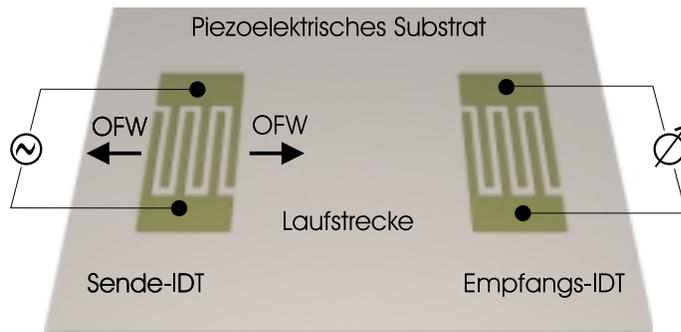
Bei großen Werten von  $kh$  ist die Verzerrungsenergie zunehmend im Film lokalisiert. Für dicke Filme bzw. hohe Frequenzen gilt für den Korrekturfaktor  $K \simeq 1$ . Um eine ausreichende Empfindlichkeit auf Änderungen der Filmeigenschaften zu besitzen, darf der Wert für  $kh$  deshalb nicht zu klein sein. Ein zu hoher Absolutbetrag dieser Größe führt jedoch zu einer beträchtlichen Reduktion der Schallgeschwindigkeit, einer starken Dispersion und einer großen Dämpfung der Schallwelle. Die in Kap. 4.3. beschriebene Messmethode ist dann zur Datenaufnahme nicht mehr geeignet.

<sup>3</sup> Je nach mikroskopischer Natur der Tunnelsysteme ergeben theoretische Berechnung ein Verhältnis der Kopplung zwischen  $4/3$  und  $3$  [Heu97].

## 4.2. Erzeugung von Oberflächenwellen

### 4.2.1. Grundlagen

Die Erzeugung von Oberflächenwellen erfolgt über Elektrodenstrukturen, die in einem mehrstufigen lithografischen Verfahren auf ein piezoelektrisches Substrat aufgebracht werden. Diese sogenannten Interdigitalwandler (Interdigitaltransducer: IDT) bestehen aus zwei ineinandergreifenden Metallkämmen, die sich zu einem gewissen Prozentsatz  $Q$  überlappen. Die einzelnen Käämme besitzen  $N$  Finger, die im Abstand  $a$  parallel zueinander angeordnet und an einem Ende miteinander verbunden sind. Die elektrische Kontaktierung erfolgt über dünne Bonddrähte.



**Bild 4.5:** Schematische Darstellung eines Oberflächenwellenbauelements mit angedeuteter äußerer Beschaltung.

Durch Anlegen einer hochfrequenten Wechselspannung an die beiden Elektroden des IDTs kommt es aufgrund der Piezoelektrizität des Substratmaterials zu einer oszillierenden mechanischen Verzerrung. Von den einzelnen Fingerpaaren ausgehend breiten sich, wie in Abb. 4.5 angedeutet, Elementarwellen mit der Substratschallgeschwindigkeit  $v_R$  aus. Das Abstrahlverhalten ist frequenzabhängig, da diese Elementarwellen nur für einen Abstand  $v/f = \lambda = 2a$  und höhere Harmonische konstruktiv interferieren können.

Da der Piezoeffekt in Ursache und Wirkung umkehrbar ist, erfolgt die Detektion der Welle auf dieselbe Weise wie die Anregung; nach Durchlaufen einer bestimmten Strecke wird die Schallwelle mit einem weiteren IDT in eine elektrische Wechselspannung zurückverwandelt, die durch eine geeignete Messelektronik weiterverarbeitet werden kann.

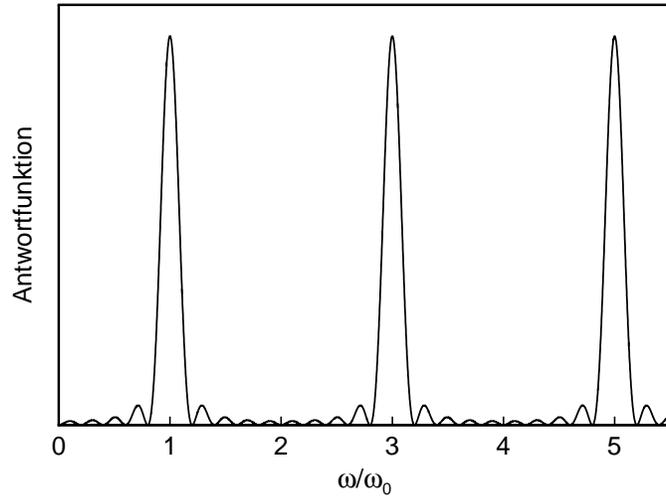
Die Abstrahlcharakteristik eines vorgegebenen Interdigitalwandlers kann auf einfache Weise mit dem Deltafunktionsmodell beschrieben werden. Die Quellen der akustischen Wellen sind jeweils in der Mitte zwischen zwei Fingern unterschiedlicher Polarität lokalisiert. Die gesamte Welle setzt sich durch Superposition der einzelnen von den Quellen ausgestrahlten Partialwellen zusammen. Die von der realen Elektrodenstruktur verursachten Modifikationen der Ladungsverteilung werden nicht berücksichtigt. Unter diesen idealisierten Annahmen erfolgt die Bestimmung der Antwortfunktion des Bauteils, die sich aus dem Produkt eines Elementfaktors  $E(\omega)$  und eines Feldfaktors  $F(\omega)$  zusammensetzt. Während  $E(\omega)$  das Abstrahlverhalten der einzelnen Finger beschreibt, berücksichtigt  $F(\omega)$  die Gruppierung aller Fingerpaare zum gesamten IDT. Für eine Grundfrequenz von  $\omega_0 = \pi v/a$  ergibt sich

$$E(\omega) \propto \left| \sin \left( \frac{\pi\omega}{2\omega_0} \right) \right|^2 \quad (4.24)$$

und

$$F(\omega) \propto \left| \frac{\sin \left( \frac{(N+1)\pi\omega}{\omega_0} \right)}{\sin \left( \frac{\pi\omega}{\omega_0} \right)} \right|^2 \quad (4.25)$$

In Abb. 4.6 ist die Antwortfunktion eines IDTs mit vier Fingerpaaren dargestellt.



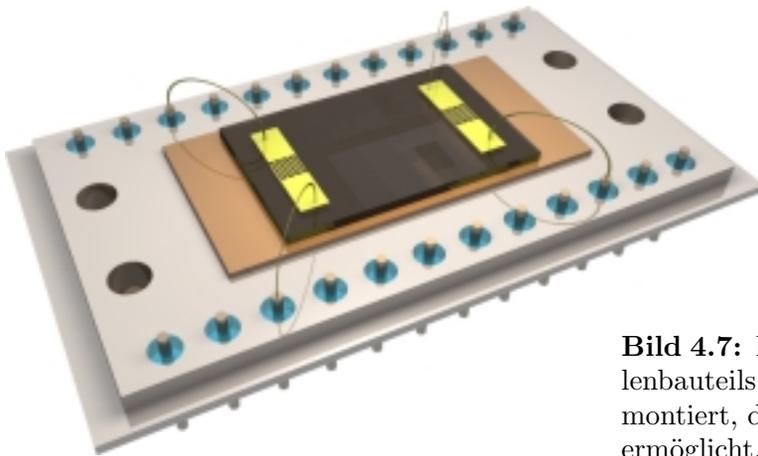
**Bild 4.6:** Produkt aus Element- und Feldfaktor nach dem  $\delta$ -Funktions-Modell für einen Interdigitalwandler mit vier Fingerpaaren.

Das Deltafunktionsmodell beschreibt trotz seiner stark vereinfachenden Annahmen die wichtigsten Parameter wie Mittenfrequenz und Bandbreite hinreichend gut, Auswirkungen der aufgebrachten Elektrodenstruktur werden jedoch vernachlässigt. Durch die elektrische Leitfähigkeit des IDTs wird das Substratmaterial unterhalb der Finger kurzgeschlossen und der Piezoeffekt damit ausgeschaltet. Dies führt zu einer Verringerung der Ausbreitungsgeschwindigkeit  $v_R$  und der Mittenfrequenz. Außerdem bewirkt die Masse der IDT-Struktur nach Gl. (4.17) eine weitere Absenkung von  $v_R$ .

#### 4.2.2. Die verwendeten Oberflächenwellenbauteile

Um das Oberflächenwellenbauteil in der Praxis auf die gegebenen experimentellen Bedingungen abzustimmen, sind beim Design mehrere Faktoren zu berücksichtigen. Ein wesentlicher Nachteil der einfachen in Abb. 4.5 dargestellten IDT-Struktur besteht darin, dass aufgrund der unterschiedlichen akustischen Impedanzen des metallisierten und freien Substrats die Oberflächenwelle an jedem Substrat-Metall Übergang teilweise reflektiert wird. Die gesamte Struktur wirkt wie ein Reflexionsgitter. Durch Wahl geeigneter Designparameter können die mechanische und elektrische Periodizität entkoppelt und die Reflexionen minimiert werden. Im einfachsten Fall werden die einzelnen Finger durch eine Doppelfingerstruktur, sogenannte Split-Finger, ersetzt, es sind aber auch komplexere Mehrfachfingeranordnungen möglich [Eng75]. Die Wellenlänge der mechanischen Reflexionen wird durch die Mehrfachfingerstrukturen gegenüber der Wellenlänge der anregbaren Oberflächenwelle deutlich erhöht, so dass diese nicht mehr konstruktiv interferieren können. Auf diese Weise werden Reflexionen weitestgehend unterdrückt.

Damit die elektrische Hochfrequenzleistung vollständig in akustische Leistung umgewandelt wird, sollte die Einfügungsdämpfung eines Bauteils idealerweise nahe bei Null liegen. Der Impedanzsprung am Übergang von elektrischem zu akustischem Signal kann minimiert werden, indem die Bauteilimpedanz an die durch den Signalgenerator vorgegebene Impedanz auf dessen komplex konjugierten Wert angepasst wird. In der Praxis entspricht dies einem Verschwinden des Imaginärteils und einem Realteil von  $50\ \Omega$ . Die IDT-Impedanz ist durch den ohmschen Widerstand der Metallstruktur und durch die Kapazität der beiden ineinandergreifenden Kammstrukturen gegeben. Die Fingeranzahl ist bereits durch die gewünschte Bandbreite, das Elektrodenmaterial durch die experimentellen Erfordernisse und die Fingerbreite durch die Forderung nach einem reichhaltigen Modenspektrum festgelegt. Die Anpassung erfolgt daher über eine Variation des Fingerüberlapps und ist jeweils für eine Frequenz optimierbar. Wenn außer der Grundfrequenz auch die Obermoden angeregt und zur Messung benutzt werden sollen, muss bei der Anpassung ein sinnvoller Kompromiss zwischen den Frequenzen gefunden werden.



**Bild 4.7:** Darstellung eines Oberflächenwellenbauteils. Das Bauteil ist auf einen Sockel montiert, der den Einbau in den Kryostaten ermöglicht. Die Kontaktierung zur äußeren Beschaltung erfolgt durch Bonddrähte.

Aufgrund der symmetrischen Anordnung werden die Oberflächenwellen in beide Richtungen abgestrahlt. Da jedoch nur die zur einen Seite hin abgestrahlte Welle detektiert wird, ergibt sich bereits an dieser Stelle ein Verlust von 50 % der eingekoppelten Leistung. Störende Reflexionen der rückwärts abgestrahlten Welle müssen z.B. durch abgeschrägte Substratkanten ausgeschaltet werden.

Die empfindliche Frequenzabhängigkeit der Eindringtiefe von Oberflächenwellen erlaubt bei der Untersuchung dünner Filme die weitgehende Trennung der durch das Substrat und den Film verursachten Änderungen der Messgrößen. Es ist daher ein Bauteil erforderlich, bei dem mehrere Frequenzen angeregt und detektiert werden können.

Abgesehen von diversen Testmessungen wurden alle in dieser Arbeit vorgestellten Messungen mit zwei Bauteilen durchgeführt. In beiden Fällen diente als Substratmaterial — die Erzeugung von reinen Rayleighwellen hängt von der Art und dem Kristallschnitt des Substrats ab (s. Kap. 4.1.2.) — ein Lithiumniobatkristall ( $\text{LiNbO}_3$ ) im YZ-Schnitt, bei dem sich entlang der kristallographischen  $x$ -Achse Rayleighwellen anregen lassen. Die Bauteile unterscheiden sich in ihrer Größe und der Art der aufgetragenen Strukturen. Das größere

Bauteil besitzt zwei Paare von IDTs, so dass zwei parallel verlaufende Oberflächenwellen erzeugt und detektiert werden können. Die Grundfrequenz der ersten Bahn beträgt 109 MHz, und es können die dritte, fünfte und siebte Harmonische angeregt werden, die der zweiten Bahn ist mit 217 MHz deutlich höher gewählt, und es kann nur noch die dritte Harmonische erzeugt werden. In Tab. 4.1 sind die wichtigsten Parameter des 1. Bauteils aufgelistet.

Substrat	LiNbO <sub>3</sub>
Doppelfingerpaare	30
Periode	$2a = 32 \mu\text{m}$
Frequenzen Bahn 1	109, 319, 518, 706 MHz
Einfügungsdämpfungen	15, 23, 37, 50 dB
Frequenzen Bahn 2	217, 626 MHz
Einfügungsdämpfungen	24, 43 dB
Fingerlänge	1 mm
Fingerüberlapp	0.98 mm, 0.58 mm (Bahn 2)
Fingermaterial	Gold
Metallisierung	$\eta \approx 85\%$
Laufstrecke	1 cm

**Tab. 4.1:** Spezifikation von Bauteil 1

Aufgrund der beiden unterschiedlichen Bahnen kann etwa alle 100 MHz eine Mode angeregt werden. Dieses Bauteil eignet sich deshalb gut, um Aufdampfvorgänge und reversible Filmeigenschaften bei tiefen Temperaturen frequenzabhängig zu untersuchen. Der bedeutendste Nachteil liegt in der zunehmenden Einfügungsdämpfung der höheren Frequenzen. Um mit der 706 MHz-Mode, die immerhin eine Einfügungsdämpfung von 50 dB besitzt, sinnvoll arbeiten zu können, ist einerseits eine große Verstärkerleistung notwendig, andererseits bewirkt die durch das Aufdampfen eines Films zusätzlich auftretende Dämpfung, dass eine Signaldetektion schon bei geringen Schichtdicken nicht mehr möglich ist.

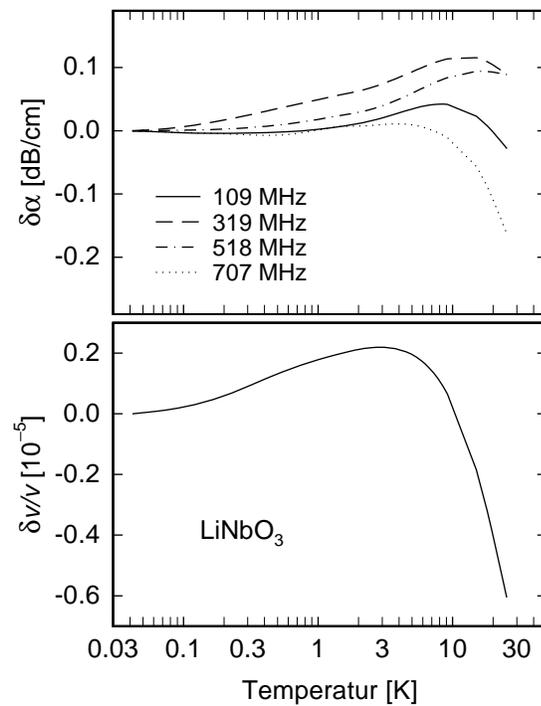
Substrat	LiNbO <sub>3</sub>
Vierfachfingerpaare	11
Periode	$2a = 32 \mu\text{m}$
Frequenzen	108, 321, 522, 724 MHz
Einfügungsdämpfungen	23, 25, 33, 31 dB
Fingerbreite	$1.6 \mu\text{m}$
Fingerabstand	$2.4 \mu\text{m}$
Fingermaterial	Gold
Laufstrecke	1 cm

**Tab. 4.2:** Spezifikation von Bauteil 2

Bauteil 2 stellt in dieser Hinsicht eine deutliche Verbesserung dar. Mit nur halb so großen Abmessungen wie das erste Bauteil besitzt es im Gegensatz zu diesem nur ein IDT-Paar, dessen Struktur aus Vierfachfingerpaaren besteht. Das einem Bauteil der Firma Siemens entlehnte Design ist so konzipiert, dass sowohl die Grundmode als auch die drei anregbaren Obermoden etwa dieselbe Einfügungsdämpfung besitzen. Im Gegensatz zum 1. Bauteil

besitzt diese zwar für die Grundfrequenz einen etwas höheren Wert, bei der fünften und siebten Harmonischen ist sie jedoch entscheidend niedriger. Die geringen Einfügungsdämpfungen erlauben es, die Oberflächenwelle mit einer kleineren Verstärkerleistung zu detektieren, was zu entsprechenden Verbesserungen beim Signal/Rausch-Verhältnis führt (s. Kap 4.3.2.). Die Kenndaten von Bauteil 2 sind in Tab. 4.2 aufgelistet.

Das Substratmaterial Lithiumniobat zeigt eine nicht zu vernachlässigende Temperaturabhängigkeit der beiden Messgrößen Schallgeschwindigkeit und Dämpfung. Beim Abkühlen von Raumtemperatur nimmt die Rayleighgeschwindigkeit  $v_R$  zunächst linear zu und mündet ab etwa 30 K auf einen nahezu konstanten Wert. Wie aus Abb. 4.8 ersichtlich, betragen die Effekte für niedrige Temperaturen jedoch immer noch  $10^{-5}$  für  $\delta v/v$  bzw. 0.1 dB/cm für  $\delta\alpha$ . Damit liegen sie in derselben Größenordnung wie die in Kap. 6.2. diskutierten reversiblen Änderungen der Filmeigenschaften und müssen von den gewonnenen Daten als Untergrund subtrahiert werden.



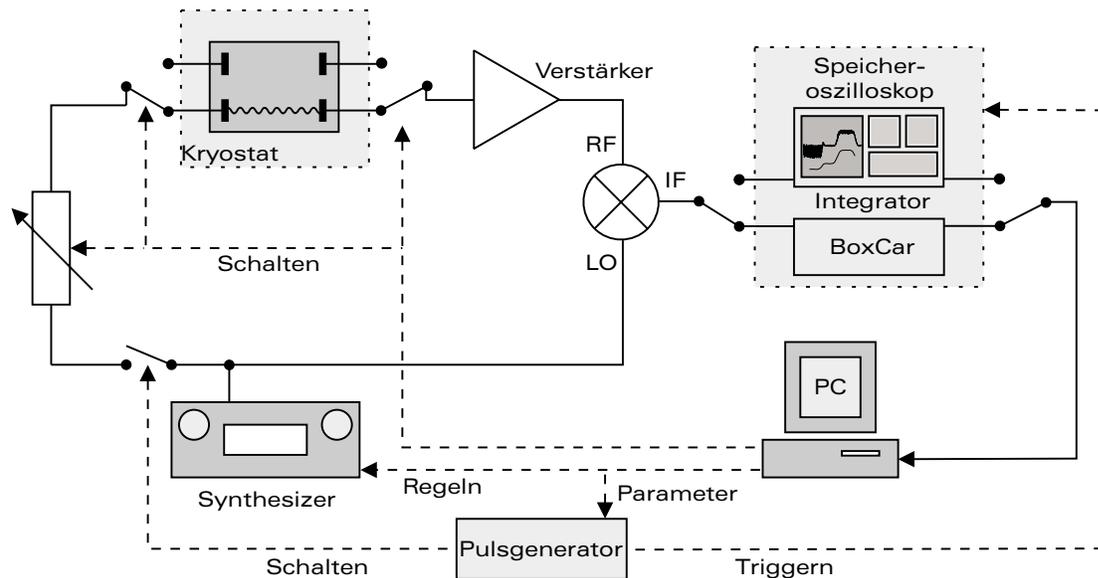
**Bild 4.8:** Dämpfung und relative Schallgeschwindigkeitsänderung für die Frequenzen der ersten Bahn als Funktion der Temperatur. Bei einer freien Oberfläche tritt keine Dispersion auf, daher zeigt die Schallgeschwindigkeit im Rahmen der Messgenauigkeit keine Frequenzabhängigkeit.

Die große Änderung der Rayleighgeschwindigkeit von etwa 1.7% zwischen Raumtemperatur und 4 K lässt darauf schließen, dass auch die elastischen, piezoelektrischen und dielektrischen Konstanten von  $\text{LiNbO}_3$  einen starken Temperaturgang aufweisen. Die genaue Kenntnis dieser Konstanten ist für numerische Simulationen des Aufdampfvorgangs und die Skalierung der Daten notwendig. Da experimentelle Werte nur für den Temperaturbereich oberhalb von 0° Celsius vorliegen, wird vereinfachend angenommen, dass die Temperaturabhängigkeit dieser Konstanten qualitativ dem der Rayleighgeschwindigkeit entspricht. Damit können die Tieftemperaturwerte extrapoliert werden. Die resultierenden Änderungen der Materialkonstanten von  $\text{LiNbO}_3$  betragen einige wenige Prozent [Hoh99].

### 4.3. Elektronik und Messprinzip

Die Bestimmung der relativen Schallgeschwindigkeits- und Dämpfungsänderung erfolgt über die Frequenz- und Amplitudenmessung der Schallwelle mittels einer phasensensitiven Methode. Im Folgenden werden die dafür benötigten elektronischen Komponenten und ihre Eigenschaften beschrieben.

#### 4.3.1. Messaufbau



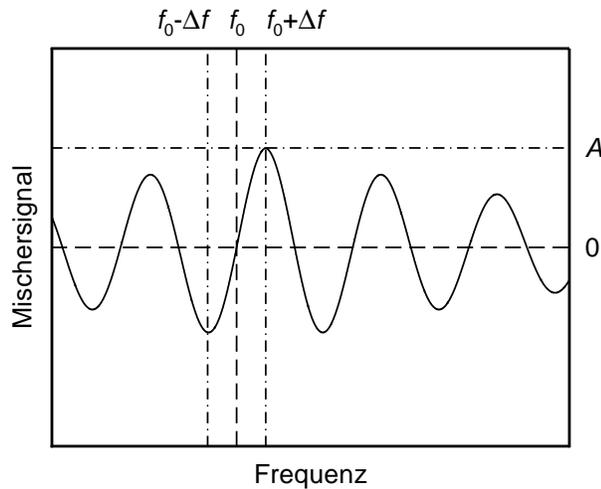
**Bild 4.9:** Schematische Darstellung der Messelektronik. Die Bezeichnungen am Mischer beziehen sich auf die Eingänge LO (local oscillator) und RF (radio frequency) sowie den Ausgang IF (intermediate frequency).

Der Messaufbau ist in Abb. 4.9 schematisch dargestellt. Ein Synthesizer generiert ein hochfrequentes CW-Signal, das zur einen Hälfte auf den LO-Eingang eines Mixers gegeben wird; von der anderen Hälfte werden mit Hilfe eines durch einen Pulsgenerator getakteten HF-Schalters Pulse von etwa  $1.5 \mu\text{s}$  Dauer ausgeschnitten. Vor der Einkopplung des Signals auf den Sende-IDT wird mit einem variablen Dämpfungsglied die Amplitude der HF-Pulse geeignet eingestellt. Über zwei Umschalter vor und hinter dem Bauteil kann zwischen den beiden Bahnen gewählt werden. Das am Empfangs-IDT detektierte Signal wird verstärkt und auf den RF-Eingang des Mixers gegeben. Da beide Eingangssignale des Mixers dieselbe Frequenz besitzen, lässt sich am IF-Ausgang eine Gleichspannung abgreifen, die sowohl zur Amplitude als auch zum Kosinus der Phasendifferenz beider Eingangssignale proportional ist. Mit Hilfe eines Integrators — es stehen ein digitales Speicheroszilloskop und ein BoxCar-Integrator zur Verfügung — wird auf das Mischersignal ein Zeitfenster gesetzt, innerhalb dessen die Signalamplitude aufintegriert wird. Nach Mittelung über mehrere Pulse und einer Tiefpassfilterung wird das Signal von einem Rechner zur Weiterverarbeitung eingelesen. Mit Ausnahme des BoxCar-Integrators können alle Elemente, deren Einstellungen während einer Messung potentiell verändert werden sollen (Schalter, Dämpfungsglied, Oszilloskop, Synthesizer, Pulsgenerator) von einem PC automatisch gesteuert werden.

In Abb. 4.10 ist die von der Phasenlage der beiden Eingangssignale abhängige Gleichspannung des Mischerausgangs in Abhängigkeit von der Messfrequenz  $f$  schematisch dargestellt. Die Gesamtphase ist gegeben durch

$$\varphi = 2\pi f\tau_{\text{Of}} + \varphi_{\text{El}} \quad , \quad (4.26)$$

mit der Laufzeit  $\tau_{\text{Of}}$  der Oberflächenwelle und einer zusätzlichen Phase  $\varphi_{\text{El}}$  aufgrund der äußeren Beschaltung. Das Grundprinzip des Messalgorithmus besteht darin, die Frequenzmessung immer an der Stelle  $f_0$ , für die  $\cos(\varphi) = 0$  gilt, durchzuführen. Bei Abweichungen wird die Frequenz des Synthesizers über den PC nachgeführt. Da die vertikale Lage des Nulldurchgangs unabhängig von der Größe der Amplitude ist, ist diese Wahl der Frequenzregelung anderen gegenüber vorteilhaft. Außerdem wird unter dieser Bedingung die Flankensteilheit des Ausgangssignals maximal, so dass eine effiziente Regelung durchgeführt werden kann.



**Bild 4.10:** Gleichspannungssignal am Mischerausgang in Abhängigkeit von der Frequenz. Zur Schallgeschwindigkeitsmessung wird auf die Frequenz  $f_0$  geregelt. Die Bestimmung der Amplitude  $A$  geschieht nach einer Erhöhung von  $f_0$  um  $\Delta f$ .

Während der Messung können die Laufstrecke  $\ell_{\text{Of}}$  und die Phase  $\varphi_{\text{El}}$  als konstant angenommen werden. Die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Oberflächenwelle  $v = \ell_{\text{Of}}/\tau_{\text{Of}}$  ist über  $\tau_{\text{Of}}$  mit der Phasenverschiebung  $\varphi$  verknüpft. Für eine konstante Gesamtphasendifferenz ( $d\varphi = 0$ ) folgt, dass die relative Schallgeschwindigkeitsänderung der relativen Frequenzänderung entspricht:

$$\frac{df}{f} = \frac{dv}{v} \quad . \quad (4.27)$$

Für die Amplitudenmessung wird die Frequenz  $f_0$  um einen „ $\pi/2$ -Sprung“ auf  $f_0 + \Delta f$  gerade soweit erhöht, dass die Bedingung  $\cos(\varphi) = 1$  erfüllt ist (s. Abb. 4.10). An dieser Stelle nimmt die Amplitude ihren maximalen Wert  $A_{\text{max}}$  an. Die notwendige Frequenzerhöhung beträgt

$$\Delta f = \frac{1}{4} \frac{f_0}{n_\lambda} = \frac{1}{4\tau_{\text{Of}}} \quad , \quad (4.28)$$

wobei  $n_\lambda = \ell_{\text{Of}}/\lambda$  die „Zahl der Wellenlängen“ zwischen Erzeugungs- und Detektions-IDT angibt. Bei schwacher Dispersion kann  $\Delta f$  als frequenzunabhängig betrachtet werden und die Oberflächenwellenamplitude ist direkt proportional zum Mischersignal. Unter Berücksichtigung der Laufstrecke der Oberflächenwellen von 1 cm kann eine Änderung der Signalamplitude  $A$  in eine Dämpfungsänderung

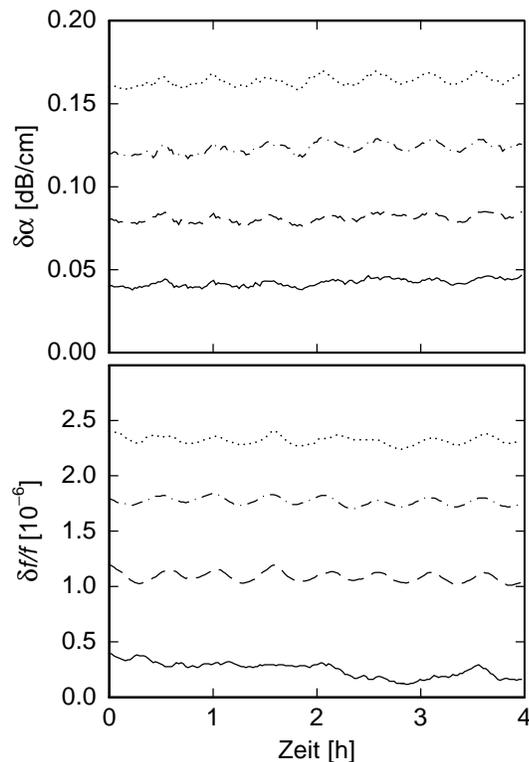
$$\delta\alpha \left[ \frac{\text{dB}}{\text{cm}} \right] = -20 \log \left( \frac{A}{A_0} \right) \quad (4.29)$$

umgerechnet werden, wobei  $A_0$  einen beliebigen Referenzwert bezeichnet. Durch zyklisches Wiederholen von Frequenz- und Amplitudenmessung werden Änderungen dieser beiden Größen untersucht. Solange die für einen Gesamtzyklus benötigte Zeitspanne hinreichend klein gegenüber den zeitlichen Änderungen der Messgrößen bleibt, sind auf diese Weise prinzipiell beliebig viele Moden nacheinander messbar.

### 4.3.2. Stabilität und Rauschen

Die teilweise sehr kleinen zu messenden Änderungen von Schallgeschwindigkeit und Dämpfung erfordern Maßnahmen zur Stabilisierung der Messgrößen und eine sorgfältige Unterdrückung des durch die elektronischen Komponenten verursachten Rauschens. Um diesen Einfluss zu minimieren, ist ein möglichst großes Detektionssignal wünschenswert. Die Größe der Signalamplitude wird nach oben hin durch die Verstärkercharakteristik beschränkt. Die Amplitude des Eingangssignals darf bei dem verwendeten Verstärker einen Wert von etwa 8 mV nicht überschreiten, da größere Signalamplituden nichtlinear verstärkt werden. Durch geeignete Parameterwahl der übrigen Elektronikkomponenten gilt es sicherzustellen, dass jeweils dieser optimale Wert am Eingang des Verstärkers anliegt. Die Ausgangsleistung wurde am Synthesizer auf 10 dBm eingestellt, was bei einem Wellenleiterwiderstand von 50  $\Omega$  einer Signalamplitude von etwas mehr als 700 mV entspricht. Nach der Signalteilung ist die Amplitude um 3 dB verringert, die beiden Umschalter und die langen Kabelwege im Kryostaten zur elektrischen Kontaktierung des Oberflächenwellenbauteils verursachen jeweils weitere 2 bzw. 4 dB Dämpfung. Wie aus den Tabellen 4.1 und 4.2 ersichtlich, zeigt die Einfügungsdämpfung der Bauteile für die verschiedenen Frequenzen teilweise große Unterschiede. Die Anpassung an die anderen Elektronikbausteine erfolgt über das variable Dämpfungsglied (0 – 63 dB), so dass für alle Frequenzen am Empfangs-IDT die gewünschte Signalamplitude von 8 mV anliegt. Die Amplitude von etwa 500 mV am Verstärkerausgang wird durch den Mischer (10 dB) und den nachgeschalteten Tiefpass (5 dB) auf knapp 20 % ihres Wertes reduziert, bevor die einzelnen Pulse aufintegriert werden.

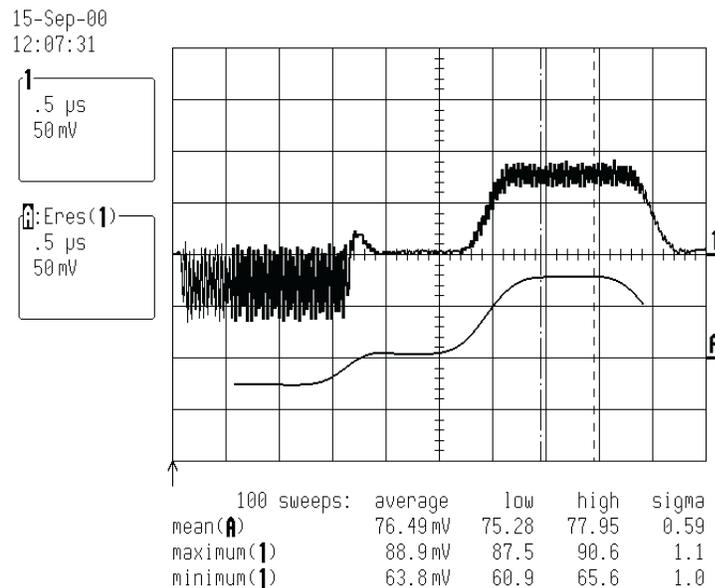
Der entscheidende Vorteil des 2. Bauteils sind dessen geringe Einfügungsdämpfungen bei hohen Frequenzen. Diese erlauben eine Signaldetektion mit einer Verstärkereinheit, während beim 1. Bauteil für die Detektion der hohen Frequenzen zwei in Reihe geschaltete Verstärker notwendig sind. In dieser Anordnung wird das Ausgangssignal der ersten Einheit inklusive der enthaltenen Rauschamplitude von der zweiten verstärkt. In Abb. 4.11 ist eine typische Driftmessungen für Bauteil 2 gezeigt.



**Bild 4.11:** Stabilitätsmessung der relativen Frequenz- und Dämpfungsänderung für Bauteil 2 bei einer Temperatur von 5 K. In beiden Teilbildern sind jeweils von unten nach oben die Grundmode, die dritte, die fünfte und die siebte Harmonische aufgetragen. Die Kurven sind vertikal gegeneinander verschoben. Die Oszillation wird von periodischen Schwankungen der Raumtemperatur verursacht.

Ein weiterer großer Beitrag zur Rauschamplitude wird von den Nullpunktsschwankungen des Integrators verursacht. Bei der Frequenz  $f_0$  ist die Amplitude nicht identisch Null, sondern besitzt einen Offset, dessen Wert sowohl durch Änderungen an der Substratoberfläche, z.B. beim Filmaufdampfen, als auch bei äußeren Temperaturschwankungen variiert. Aus diesem Grunde wurde der Regelalgorithmus erweitert. Nach der Messung der Frequenz  $f_0$  und der Amplitude  $A_{\max}$  bei  $f + \Delta f$  wird zusätzlich die minimale Amplitude  $A_{\min}$  bei der Frequenz  $f - \Delta f$  gemessen (s. Abb. 4.10). Durch Bildung des arithmetischen Mittels der beiden Amplitudenwerte erfolgt eine genaue Bestimmung des Nullpunkts und der zugehörigen Frequenz  $f_0$ . Typischerweise wird für die Langzeitstabilität über 50 – 100 Werte gemittelt, was einer Zeitspanne von etwa 30 min entspricht. Äußere Einflüsse, die zu Nullpunktsschwankungen am Integrator führen und sich innerhalb dieser Zeitskala ändern, werden dadurch kompensiert, eine Drift des Offsets wird nachgeregelt. Die zusätzlich benötigte Zeit zur Messung von  $A_{\min}$  führt jedoch zu einer Verlängerung des Messzyklus um  $1/2$ . Dies erweist sich hauptsächlich für die Messung der zeitlich schnell erfolgenden Frequenzänderungen während des Aufdampfvorgangs als nachteilig.

Für die Integration der Mischersignale stehen ein digitales Speicheroszilloskop und ein BoxCar-Integrator zur Verfügung. Mit beiden Geräten wird jeweils ein Zeitfenster (s. Abb. 4.12) auf das Mischersignal gesetzt, innerhalb dessen die Integration stattfindet. Beim Oszilloskop wird das Mischersignal zusätzlich zuerst durch einen integrierten Tiefpass gefiltert. Während das analoge Signal des BoxCar-Integrators über eine 16 Bit AD-Karte von einem PC eingelesen wird, beträgt die vertikale Auflösung des Oszilloskops 8 Bit und wird über eine IEEE-Schnittstelle übertragen. Die Gesamtanzahl der gemittelten Einzelpulse bestimmt sich aus der für eine Messung zur Verfügung stehenden Zeit und der Pulswiederholrate. Das Rauschen wird umso kleiner, je mehr Einzelpulse gemittelt werden. Bei schnellen Änderungen der Messgrößen, z.B. beim Aufdampfen eines Films



**Bild 4.12:** Mischersignal am Oszilloskop vor (1) und nach (A) der Filterung mit einem Tiefpass. Die zu integrierenden Werte des gefilterten Signals werden mit einem Zeitfenster (gestrichelte Linien) ausgewählt. Die Zeiteinheit der Abszisse beträgt  $0.5 \mu\text{s}$ . Das in den ersten  $1.7 \mu\text{s}$  eintreffende Signal wird durch das elektromagnetische Übersprechen der Bonddrähte verursacht.

betragen die Zeiten für eine Einzelmessung etwa 250 ms, und es wird über maximal drei Pulse gemittelt; ansonsten beträgt die typische Messzeit etwa eine Sekunde. Bei gleicher Wahl der Parameter sind beide Integratoren in ihrer Auflösung gleichwertig. Der Hauptvorteil des BoxCar-Integrators ist seine nach oben hin nahezu unbeschränkte Anzahl von Pulsen, die „gleichzeitig“ verarbeitet werden können. Für hohe Temperaturen und große Repetitionsraten führt dies zu einer exzellenten Stabilität und Auflösung. Das Oszilloskop ist dagegen auf etwa 100 Mittelungen pro Sekunde beschränkt. Seine Stärke liegt in der Steuerungsmöglichkeit durch einen PC und der damit verbundenen Flexibilität. Bei tiefen Temperaturen ( $T < 1 \text{ K}$ ) ist es dem BoxCar leicht überlegen, da hier nur mit geringen Wiederholraten gearbeitet werden kann (s. Kap 4.3.3.). Die Repetitionsraten können automatisch an die vorhandene Temperatur angepasst werden. Außerdem entfällt die für den BoxCar zusätzlich notwendige optische Signalkontrolle.

Die Raumtemperatur des Labors ist gewissen Schwankungen unterworfen und oszilliert aufgrund der Aktivität einer Klimaanlage mit einer Periode von 35 min um etwa 0.25 K. Dies führt zu Änderungen der intrinsischen Phasenverschiebung  $\varphi_{\text{EI}}$  bei Zuleitungen und Elektronikkomponenten und zu einem zusätzlichen Offset des Amplitudennullpunkts am Integrator. Beide Effekte wirken sich negativ auf die Stabilität der Messung aus. Um diese Einflüsse zu minimieren, befinden sich alle elektronischen Bauteile wie Schalter, Verstärker, etc. auf einer temperaturstabilisierten Metallplatte unter einem Aluminiumgehäuse. Innerhalb dieses abgeschlossenen Volumens lassen sich die Temperaturschwankungen auf unter 10% der äußeren Variationen reduzieren, so dass die einzelnen elektronischen Komponenten eine konstante Temperatur mit  $\Delta T \approx 0.02 \text{ K}$  besitzen. Als positiven Nebeneffekt schirmt dieser Faradaykäfig die Messelektronik vor äußeren Feldern ab. Der BoxCar-Integrator kann ebenfalls auf diese Weise temperaturstabilisiert werden mit den positiven Auswirkungen auf die Stabilität seines Amplitudennullpunkts; beim Oszilloskop ist diese Maßnahme aufgrund seiner Größe und der hohen Leistungsaufnahme nicht möglich.

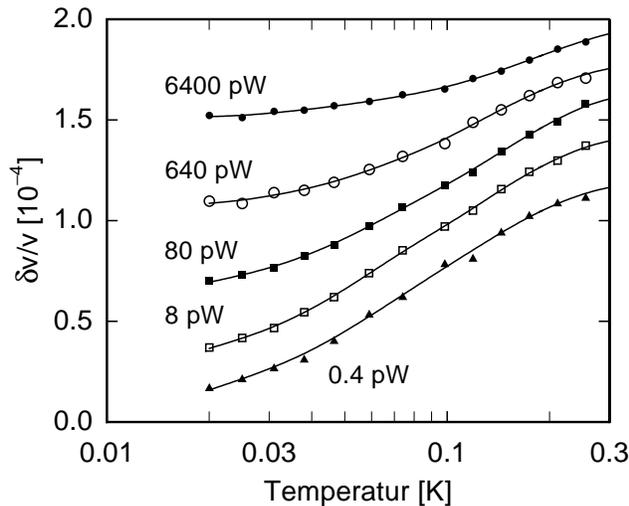
Größere Raumtemperaturschwankungen, wie sie z.B. beim Betreten und Verlassen des Labors durch die Experimentatoren ausgelöst werden, und die sich außerdem über einen längeren Zeitraum vollziehen, können nicht vollständig kompensiert werden. Sie führen

zu einer Drift der Signale, weshalb die experimentelle Datenaufnahme abgesehen von Aufdampf- und Tempervorgängen meistens nachts etwa zwei Stunden nach Verlassen des Labors erfolgte.

Die beschriebenen Maßnahmen zur Rausch- und Driftunterdrückung führen zu einer Stabilität von 20 Hz für die Frequenz und 1/100 dB für die Dämpfung (s. Abb. 4.11).

### 4.3.3. Leistungsaufnahme des Bauteils

Während einer Messung ist die lokal auf dem Oberflächenwellenbauteil vorliegende Temperatur weder bekannt noch auf direktem Wege zugänglich. Es ist anschaulich leicht verständlich, dass bei sehr tiefen Temperaturen eine grosse Leistungsaufnahme durch die einkoppelnde Schallwelle zu einer lokal erhöhten Bauteiltemperatur führen kann. Die vom Bauteil durchschnittlich aufgenommene Leistung setzt sich aus dem Produkt der Leistung eines Einzelpulses und der Pulswiederholrate zusammen. Abb. 4.13 zeigt für verschiedene Werte dieser Größe die Schallgeschwindigkeitsänderung als Funktion der gemessenen Mischkammertemperatur des Kryostaten. Dabei wurde die Grundmode des 1. Bauteils für einen etwa  $1.5\ \mu\text{m}$  dicken Neonfilm betrachtet und bei einer konstanten Repetitionsrate von 15 Hz die Leistung der Einzelpulse variiert.



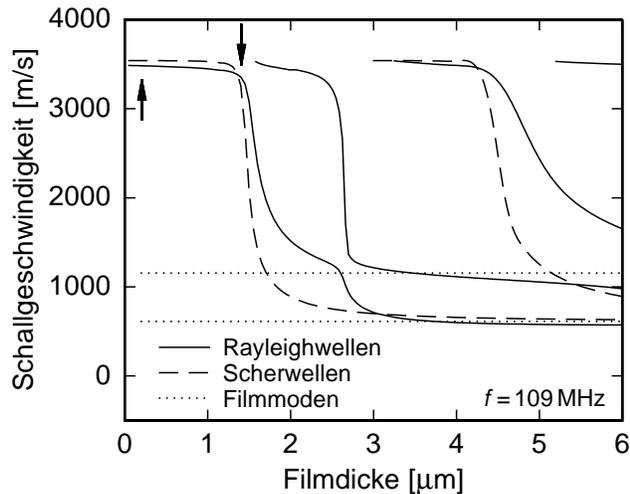
**Bild 4.13:** Relative Schallgeschwindigkeitsänderung als Funktion der Temperatur für verschiedene durchschnittliche Leistungen der einkoppelnden Schallwelle für einen etwa  $1.5\ \mu\text{m}$  dicken Neonfilm. Bei einer konstanten Pulswiederholrate von 15 Hz wurde die Leistung der Einzelpulse variiert. Zur besseren Übersicht sind die Kurven vertikal gegeneinander verschoben. Die eingezeichneten Kurven dienen lediglich der optischen Führung.

Unter der Annahme, dass die Schallgeschwindigkeitsänderung in diesem Temperaturbereich durch resonante Wechselwirkung der Tunnelsysteme mit der Schallwelle bestimmt ist, wird nach dem Tunnelmodell ein logarithmischer Abfall für  $\delta v/v$  erwartet (s. Kap. 3.2.2.). Für tiefe Temperaturen treten mit zunehmender Leistung systematische Abweichungen von diesem Verlauf auf. Da die Signalamplitude des Pulses bereits durch die Optimierungsbedingung des Signal/Rausch-Verhältnisses festgelegt ist, muss unterhalb von 100 mK durch Eniedrigung der Pulsrepetitionsrate sichergestellt werden, dass es zu keiner Substraterwärmung durch die einkoppelnde Schallwelle kommt.

Im Temperaturbereich unterhalb von 50 mK zeigt  $\delta v/v$  auch für die kleinsten Leistungen unabhängig von deren Wert nicht den erwarteten linearen Verlauf. Eine weitere Substratkühlung wird in diesem Temperaturbereich offenbar durch einen zusätzlichen Wärmeintrag verhindert, der vermutlich von den nicht optimal gekühlten coaxialen Zuleitungen zum Bauteil und/oder durch Berührungen der Kapillare an der Mischkammer verursacht wird.

#### 4.3.4. Die geeignete Filmdicke

In Abb. 4.14 ist das mit Hilfe numerischer Berechnungen [Gen94] bestimmte Modenspektrum für einen Neonfilm auf einem YZ-LiNbO<sub>3</sub>-Substrat gezeigt. Die Frequenz ist mit  $f = 109$  MHz so gewählt, dass sie der Grundfrequenz  $\omega_0$  der verwendeten Oberflächenwellenbauteile entspricht (s. Tab. 4.1 und 4.2). Das Spektrum der Dispersionskurven der Obermoden ist mit demjenigen der Grundmode identisch; es muss lediglich die Filmdickenachse um das entsprechende Frequenzverhältnis zu kleineren Werten skaliert werden.



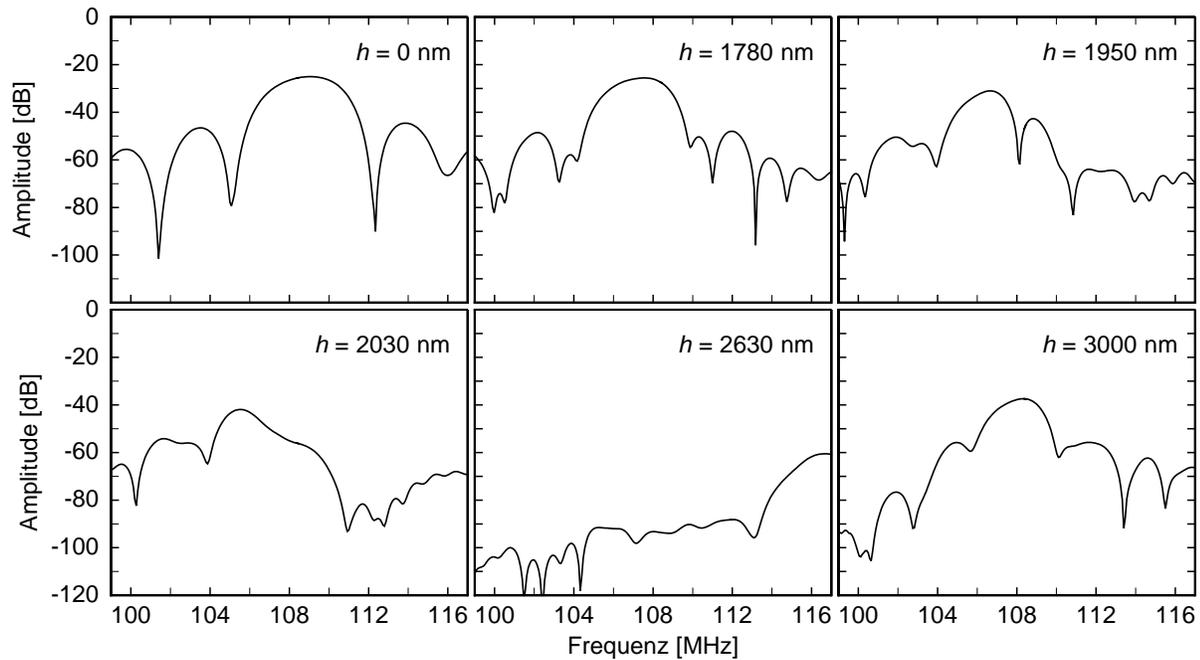
**Bild 4.14:** Berechnetes Modenspektrum eines LiNbO<sub>3</sub>-Bauteils mit adsorbiertem Neonfilm. Aufgetragen ist die Schallgeschwindigkeit gegenüber der Filmdicke. Es können Rayleighwellen, Scherwellen und Filmmoden angeregt werden. Die beiden Pfeile beziehen sich auf die in Abb. 4.3 gezeigten Auslenkungs- und Verzerrungsprofile.

Neben den bisher betrachteten Rayleighwellen können auch Scherwellen angeregt werden. Zusätzlich existieren im Neonfilm eine longitudinale und eine transversale Filmmode, deren Geschwindigkeiten  $v_\ell = 1154$  m/s bzw.  $v_t = 612$  m/s sich nach Gl. (4.8) aus den Simulationsparametern ergeben. Die Schallgeschwindigkeit der Rayleighwelle  $v_R = 3545$  m/s nimmt für die ersten 1300 nm des aufgebrachtene Neonfilms lediglich um 2 % ab. Innerhalb dieses Filmdickenbereichs befindet sich der Hauptteil der Schallwellenenergie im Substrat. Dies ändert sich drastisch ab einer Filmdicke von etwa  $1.4 \mu\text{m}$ . Die Schallwelle ist zunehmend im Neonfilm lokalisiert, und es kommt aufgrund der hier vorliegenden geringeren elastischen Konstanten zu einer beträchtlichen Erniedrigung der Schallgeschwindigkeit. Eine weitere Filmdickenzunahme um 15 % führt zu einer Reduktion der Schallgeschwindigkeit von über 50 %. Ab einer Schichtdicke von  $3 \mu\text{m}$  mündet  $v_R$  wieder in einen nahezu konstanten Wert, der nur geringfügig von dem der transversalen Filmmode abweicht.

Ab einer Filmdicke von etwa  $1.5 \mu\text{m}$  lässt sich eine zweite Rayleighmode anregen, deren Verlauf mit zunehmender Schichtdicke ein ähnliches Verhalten wie die erste zeigt. Bei einem weiteren Anwachsen der Neonfilmdicke treten in regelmäßigen Abständen neue Rayleighmoden auf.

Die Schallgeschwindigkeit der Scherwelle verhält sich qualitativ in gleicher Weise wie die Rayleighwelle. Die Geschwindigkeitsverringerung ist bei sehr dünnen Filmen zunächst etwas schwächer ausgeprägt, nimmt jedoch bei größeren Schichtdicken umso stärker zu. Bei den beiden Filmdicken  $h \approx 1.35$  bzw.  $2.9 \mu\text{m}$  schneidet der Schallgeschwindigkeitsverlauf der Scherwelle denjenigen der Rayleighwelle. Für große Schichtdicken treten auch hier weitere Scherwellen auf.

Für die in dieser Arbeit untersuchten Filme wurde ausschließlich mit der ersten Rayleighwelle gearbeitet. Während des gesamten Aufdampfvorgangs war die Bedingung  $kh \ll 1$  zumindest für die Grundfrequenz der Bauteile immer erfüllt. Die Schichtdicke konnte deshalb über Gl. (4.18) bestimmt werden.



**Bild 4.15:** Durchlasskurven der Grundmode für sechs verschiedene Schichtdicken eines aufgedampften Neonfilms. Aufgetragen ist jeweils die Amplitude gegenüber der Frequenz.

In Abb. 4.15 sind für einen Neonaufdampfvorgang mehrere Durchlasskurven bei verschiedenen Schichtdicken gezeigt. Die Durchlasskurve des freien Substrats ist weitgehend symmetrisch und besitzt bei der Mittenfrequenz  $f = 109$  MHz ein Amplitudenmaximum. Durch die Substratbelegung mit einem Neonfilm nimmt die Amplitude ab, die Mittenfrequenz verschiebt sich zu tieferen Frequenzen, und die Form der Durchlasskurve ändert sich drastisch. Bei einer Filmdicke von  $h = 1950$  nm ist das Hauptmaximum in zwei Maxima bei  $f = 106.8$  und  $107.7$  MHz aufgespalten. Diese Form der Durchlasskurve ist nicht unproblematisch, da sie in geringem Maße mit der Temperatur variiert (s. Abb. 6.8) und so die Messgrößen in unerwünschter Weise beeinflusst. Die Ursache für dieses Verhalten ist nicht abschließend geklärt, vermutlich kommt es jedoch zur Mischung von Rayleigh- und Schermode, die beide in diesem Schichtdickenbereich starke Schallgeschwindigkeitsänderungen aufweisen und/oder zur Mischung von beiden bei dieser Schichtdicke existierenden Rayleighwellen. Bei einem Neonfilm der Dicke  $h = 2630$  nm ist die Dämpfung der Welle so groß, dass eine Detektion nicht möglich ist. Die Existenz weiterer Rayleighwellen ist exemplarisch für eine Filmdicke von  $h = 3000$  nm gezeigt.

Für die ideale Schichtdicke kann nun folgende Bedingung formuliert werden. Einerseits muss der Anteil der Oberflächenwellenenergie im Film mindestens so groß sein, dass Änderungen der Filmeigenschaften durch die Messgrößen mit ausreichender Genauigkeit erfasst werden können. Andererseits soll der Film noch so dünn sein, dass die im dritten Teilbild von Abb. 4.14 gezeigten Schwierigkeiten bei der sich ändernden Form der Durchlasskurve noch nicht relevant sind.

### 4.3.5. Filmpräparation bei tiefen Temperaturen

Die Erzeugung tiefer Temperaturen erfolgt mit einem  $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verdünnungskryostaten. Der Probenhalter aus Kupfer ist an einem Ende am Mischkammerboden befestigt, an seinem anderen Ende befindet sich das Oberflächenwellenbauteil. Die gesamte Anordnung befindet sich innerhalb eines am Mischkammerboden angebrachten Kupferbehälters und ist somit vom restlichen Kryostaten getrennt. Dies hat den Vorteil, dass zum Abkühlen benötigtes Heliumaustauschgas nicht mit dem Substrat und den darauf kondensierten Edelgasfilmen in Berührung kommen kann. Der Inhalt dieses Experimentierolumens beträgt etwa 0.5l, die Temperatur entspricht derjenigen an der Mischkammer. Die Mischkammertemperatur wird über verschiedene Widerstandsthermometer mit Hilfe einer Messbrücke durch die Vierdrahtmethode bestimmt. Durch hinreichend niedrige Anregungsspannungen kann auch bei sehr tiefen Temperaturen eine Selbstheizung der Thermometer weitgehend vermieden werden. Oberhalb von 1 K wird ein Widerstand aus Rhodium-Eisen, unterhalb ein Kohlethermometer benutzt. Letzteres wurde für sehr tiefe Temperaturen mit Hilfe eines  $^{60}\text{Co}$ -Kernorientierungsthermometers geeicht.

Als Basistemperatur werden ohne experimentelle Aufbauten etwa 5 mK, mit eingebautem Experiment 8 – 15 mK erreicht. Der durch die experimentelle Anordnung zusätzlich erzeugte Wärmeeintrag wird hauptsächlich durch die für die elektrische Kontaktierung des Bauteils notwendigen Zuleitungen zum Oberflächenwellenbauteil verursacht. Bei diesen halbrigiden Koaxialkabeln bestehen Innen- und Aussenleiter aus Edelstahl. Um den Wärmefluss zum Bauteil hin zu unterbrechen, sind diese thermisch sowohl an den 1 K-Topf als auch an die Mischkammer gekoppelt.

Als Mischkammerheizung dienen zwei Widerstände von 150 bzw. 500  $\Omega$ . Eine Temperaturregelung erfolgt mit Hilfe eines in die Widerstandsmessbrücke integrierten PID-Reglers, dessen Parameter PC-gesteuert an den aktuellen Temperaturbereich angepasst werden. Die damit erreichbare Temperaturstabilität beträgt wenige Promille.

Zum Aufdampfen der Edelgase auf das Oberflächenwellenbauteil wird eine dünne etwa 2 m lange Edelstahlkapillare (Innendurchmesser 1.4 mm) benutzt, die vom oberen Ende des Kryostaten bis in das Experimentierolumen reicht. Die Kapillare ist thermisch an den 1 K-Topf angekoppelt, so dass eine minimale Temperatur des im Experimentierolumen befindlichen Kapillarenendes von etwa 2.2 K erreicht wird. An diesem Ende befindet sich ein kleiner Kupferhohlzylinder, der eine mit einem feinmaschigen Metallgitter versehene Öffnung in Richtung zum Bauteil besitzt. Diese „Dusche“ befindet sich auf gleicher Höhe zum Bauteil in einem Abstand von 5 cm, so dass eine nahezu gleichmäßige Bedeckung des Substrats erreicht wird.

Die Kapillare ist auf ihrer gesamten Länge mit mehreren Heizdrähten umwickelt, so dass verschiedene Bereiche mit unterschiedlich großen Heizleistungen erwärmt werden können. Um eine Edelgassorte auf das Substrat aufdampfen zu können, muss ein Ausfrieren der Gase an den Innenwänden der Kapillare verhindert werden. Dazu muss die Kapillare auf ihrer gesamten Länge mindestens die Sublimationstemperatur des aufzudampfenden Edelgases besitzen; bei Mischungen ist die höhere Temperatur der beiden Gassorten zu wählen. In der Praxis hat sich gezeigt, dass für einen ungehinderten Gasfluss eine um



**Bild 4.16:** Blick ins Experimentiervolumen. Am unteren Ende des Probenhalters befindet sich das Oberflächenwellenbauteil, das obere Ende ist am Mischkammerboden befestigt. Abstand und Positionierung der Dusche gewährleisten eine weitgehend gleichmäßige Bedampfung des Substrats.

weitere 40 – 50 % höhere Temperatur notwendig ist. Die kritische Stelle in der Kapillare befindet sich bei der thermischen Ankopplung an den 1K-Topf, durch den eine starke Kühlung erfolgt. Deshalb sorgt ein dort zusätzlich installierter Heizwiderstand für eine ausreichend hohe Temperatur. Bei der Wahl der Kopplung zwischen Kapillare und 1 K-Topf muss darauf geachtet werden, dass der Duschkopf zwar prinzipiell möglichst niedrige Temperaturwerte erreichen kann, der 1 K-Topf jedoch während eines Aufdampfvorgangs trotz der grossen Heizleistung an der Kapillare noch betrieben werden kann.

Während des Aufdampfvorgangs wird die Kapillarentemperatur durch drei  $\text{RuO}_2$ -Widerstandsthermometer auf Höhe der Strahlungsschilde, des 1 K-Topfs und an der Dusche kontrolliert. Die kinetische Energie der aufdampfenden Teilchen ist im Wesentlichen durch die Temperatur der Dusche gegeben. Aufgrund ihrer hohen Temperaturen führt die Strahlungswärme der Dusche zu einer deutlichen Temperaturerhöhung des Substrats und der Mischkammer. Unter der vereinfachten Annahme eines schwarzen Körpers beträgt die Strahlungsleistung bei einer Temperatur von 50 bzw. 80 K etwa 1.5 bzw. 5 mW. Während der Filmpräparation kann deshalb der Mischbetrieb des Kryostaten nicht immer aufrecht erhalten werden, durch Zirkulation des  $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Gemischs wird die Temperatur jedoch im Bereich von 0.8 – 1.3 K stabilisiert. Aufgrund des großen Temperaturunterschieds zwischen Kapillare und Mischkammer müssen diese thermisch gut entkoppelt sein. Die Kapillare

ist unterhalb des 1 K-Topfs frei hängend und an mehreren Stellen mit etwa 400 Lagen Mylarfolie gegenüber den Wärmetauschern und der Mischkammer isoliert.

Für die Präparation der aufzudampfenden Edelgase stehen zwei 1.4l große Behälter zur Verfügung. Dieses relativ große Vorratsvolumen hat den Vorteil, dass sich der Gasdruck während des Aufdampfens kaum ändert und ein konstanter Gasstrom erzeugt werden kann. Für eine Edelgasmischung werden beide Behälter separat mit einer geeigneten Menge einer Edelgassorte gefüllt und, um eine vollständige Durchmischung der Gassorten zu gewährleisten, mindestens eine Stunde vor Aufdampfbeginn miteinander verbunden. Über ein Nadelventil wird die aufzudampfende Gasmenge reguliert. Die typische Aufdampftrate beträgt etwa 1 – 3 nm/min. Die Änderung der Filmschichtdicke während des Aufdampfens lässt sich über die Frequenzabnahme der Rayleighwellen bestimmen (s. Kap. 4.1.3.). Umgekehrt erfolgt bei der Filmdesorption über die Frequenzzunahme in Abhängigkeit von der Temperatur nachträglich eine genaue Bestimmung der Zusammensetzung des Films (s. Kap. 5.3.). Die abdampfenden Gasatome werden von der kalten Dusche und den kalten Stellen im Pumprohr aufgenommen, die wie eine Adsorptionspumpe wirken.

Nach abgeschlossener Untersuchung eines Edelgasfilms wird das Experimentiervolumen inklusive Kapillare und Dusche auf etwa die doppelte Desorptionstemperatur der entsprechenden Edelgassorten erwärmt und durch gleichzeitiges Pumpen von den sich darin befindlichen Gasen gereinigt. Nach erneutem Abkühlen kann dann ein weiterer Film präpariert werden. Auf diese Weise können nacheinander Edelgasfilme unterschiedlichster Zusammensetzung untersucht werden, ohne dass der gesamte Kryostat jeweils auf Zimmertemperatur erwärmt werden muss.

## 5. Aufdampfen – Tempern – Desorption

In den folgenden beiden Kapiteln werden die Messergebnisse dargestellt und ausführlich diskutiert. Mit einer kurzen Betrachtung des Aufdampfvorgangs beginnend (Kap. 5.1.) folgt eine Beschreibung der Dynamik des Temperprozesses (Kap. 5.2.). Den Schwerpunkt dieses Kapitels bilden die Desorptionsprozesse verschiedener Edelgassysteme. Es werden einerseits reine Edelgasfilme und homogene Mischungen, andererseits Schichtsysteme verschiedener Edelgassorten und die daraus resultierenden potentiellen Strukturen der Filme betrachtet (Kap. 5.3.). In Kap. 6 werden dann die elastischen Eigenschaften von Edelgasfilmen unter verschiedenen Gesichtspunkten diskutiert.

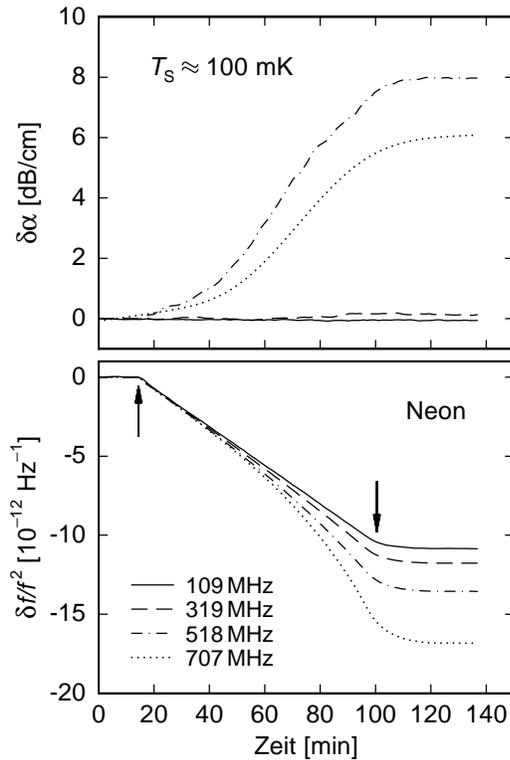
Die verschiedenen Prozesse lassen sich anhand der Größenordnung der resultierenden Frequenzänderung unterscheiden. Aufdampf- und Desorptionsvorgänge führen zu Änderungen von  $\delta f/f = 10^{-3} - 10^{-2}$ , Temperprozesse liegen im Bereich  $\delta f/f = 10^{-5} - 5 \times 10^{-4}$ , während die reversiblen Änderungen der Filmeigenschaften maximal einige  $10^{-5}$  betragen. Von wenigen Ausnahmen abgesehen wurden alle Desorptionsprozesse mit Bauteil 2 gemessen, die Bestimmung der Materialparameter und der reversiblen Änderungen der Filmeigenschaften erfolgte bis auf den Kryptonfilm unter Verwendung des 1. Bauteils.

### 5.1. Der Aufdampfprozess

In Abb. 5.1 ist der zeitliche Verlauf von  $\delta\alpha$  und  $\delta f/f^2$  während des Aufdampfprozesses exemplarisch für einen Neonfilm gezeigt. Die Pfeile markieren die beiden Zeitpunkte, an denen das Nadelventil des Vorratvolumens für den Aufdampfbeginn geöffnet und zur Beendigung des Aufdampfprozesses wieder geschlossen wurde. Der Aufdampfvorgang erfolgte mit einer konstanten Rate von 2 nm/min, die gemessene Frequenzänderung entspricht einer Neonfilmdicke von etwa 170 nm.

Nach dem Öffnen des Nadelventils zeigen alle vier Moden einen mit der Zeit linear abfallenden Frequenzverlauf, der bei der Grundfrequenz bis zur Beendigung des Aufdampfvorgangs erhalten bleibt. Unter Voraussetzung einer konstanten Aufdampfrate wird nach Gl. (4.18) ein derartiges lineares Verhalten vorhergesagt. Die Grundmode kann deshalb zur Filmdickenbestimmung benutzt werden. Die höheren Moden weichen bei längerer Aufdampfdauer, also wachsender Filmdicke, mit steigender Frequenz zunehmend von diesem linearen Verhalten ab. Der Frequenzverlauf krümmt sich, was darauf hinweist, dass für diese Filmdicken die Bedingung  $kh \ll 1$  nicht mehr erfüllt ist.

Der Aufdampfprozess setzt bei dem gezeigten Neonfilm mit dem Öffnen des Nadelventils nahezu instantan ein. Falls die Kapillare jedoch nicht auf ihrer ganzen Länge eine ausreichend hohe Temperatur besitzt, adsorbieren zunächst einige Atomlagen an der Kapillareninnenseite, und es kommt zu einem verzögert einsetzenden Filmwachstum auf dem Substrat. Bis zum Erreichen einer konstanten Aufdampfrate können bis zu 10 min vergehen. Ein solches Verhalten kann meist beim Aufdampfen der schwereren Edelgassorten beobachtet werden. Nach dem Schließen des Nadelventils dauert es ebenfalls einige

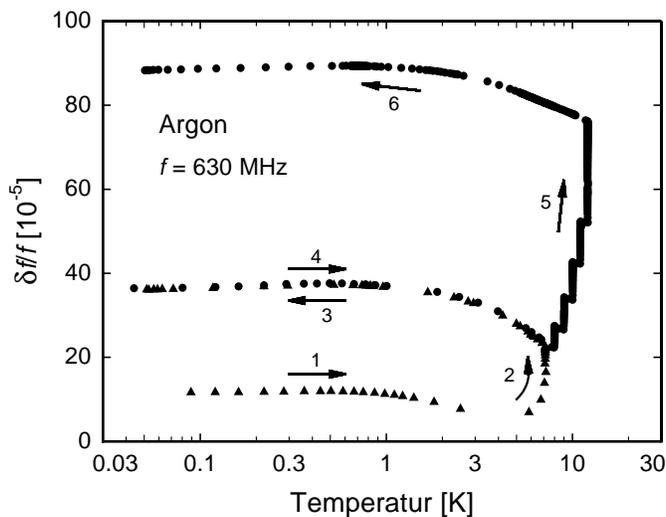


**Bild 5.1:**  $\delta f/f^2$  und  $\delta\alpha$  während eines Neonaufdampfvorgangs bei einer Substrattemperatur von etwa 100 mK. Die Pfeile markieren das Öffnen bzw. Schließen des Nadelventils.

Minuten, bis sämtliche Gasreste aus der Kapillare vom Substrat oder den Wänden des Experimentier Volumens aufgenommen worden sind und der Aufdampfvorgang zum Erliegen kommt.

Die Dämpfung steigt mit zunehmender Filmdicke für die beiden Moden mit der höchsten Frequenz stark an, die Änderungen der anderen beiden Moden sind nur marginal. Auffallend ist die im Vergleich zur 518 MHz-Mode geringere Zunahme der Mode mit 707 MHz. Eine eingehende Diskussion des Dämpfungsverlaufs erfolgt nach der Bestimmung der Materialparameter in Kap. 6.1.2.. Alle durchgeführten Aufdampfprozesse zeigen qualitativ sowohl bei den Frequenz- als auch bei den Dämpfungsänderungen das in Abb. 5.1 dargestellte Verhalten.

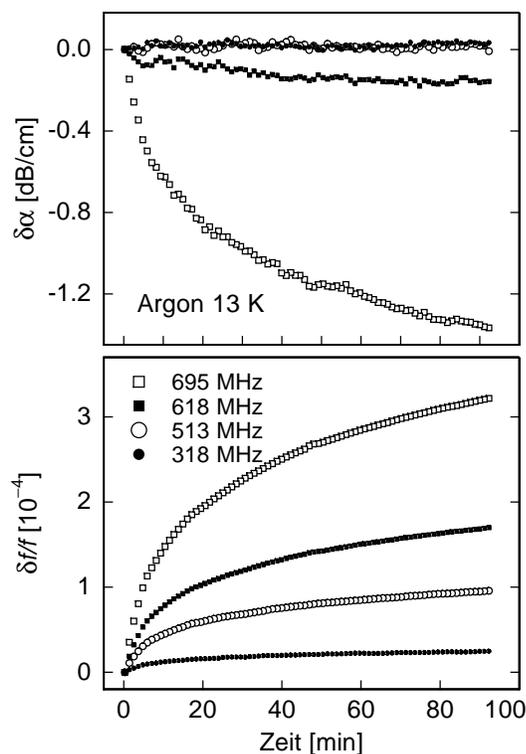
## 5.2. Dynamik des Temperprozesses



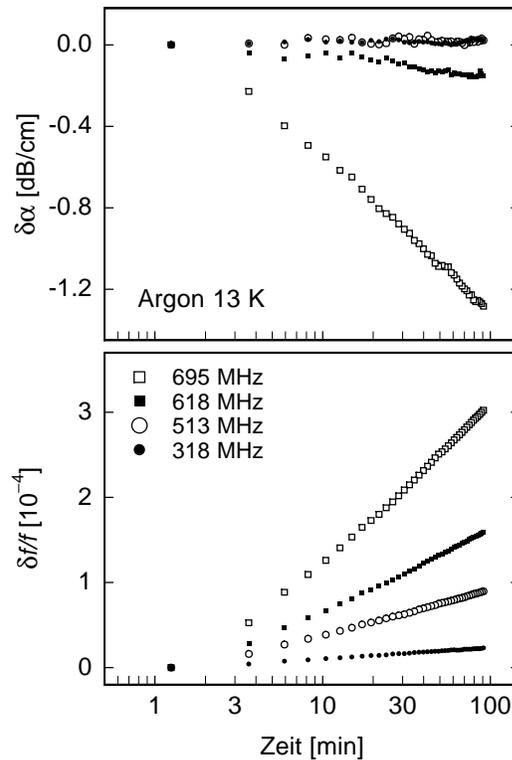
**Bild 5.2:** Typischer Schallgeschwindigkeitsverlauf beim mehrfachen Aufwärmen, Tempern und Wiederabkühlen eines Edelgasfilms. In diesem Fall wurde ein etwa 150 nm dicker Argonfilm untersucht. Die nummerierten Pfeile geben die Reihenfolge der einzelnen Messungen wieder. Dargestellt sind unskalierte Rohdaten.

Abb. 5.2 zeigt am Beispiel eines Argonfilms den typischen Messablauf nach der Filmpräparation. Beim ersten Hochheizen kommt es bis zur Kondensationstemperatur des Films (hier 3.6 K) nur zu geringen Änderungen der Frequenz (Kurve 1). Eine weitere Temperaturerhöhung auf 7.5 K führt zu einer beträchtlichen irreversiblen Zunahme der Schallgeschwindigkeit (Kurve 2). Die Kurven 3 und 4 zeigen den reversiblen Frequenzverlauf, solange die Temperatur unterhalb der bisherigen Maximaltemperatur von 7.5 K variiert wird. Der anschließende schrittweise Temperaturanstieg auf 12 K lässt die Frequenz wieder irreversibel ansteigen (Kurve 5). Unterhalb dieses Temperaturwerts bleibt der Temperaturgang reversibel.

Während die reversiblen Temperaturverläufe der relativen Schallgeschwindigkeitsänderung ausführlich in Kap. 6 dargestellt werden, erfolgt in diesem Abschnitt die Diskussion der irreversiblen Änderungen von  $\delta v/v$ . Diese werden von Temperprozessen verursacht, die zu irreversiblen strukturellen Umlagerungen im Film und zu einer Zunahme der Dichte und der elastischen Konstanten führen. Prinzipiell ist das Tempverhalten für alle untersuchten Edelgasfilme gleich, die Auswirkungen auf die Messgrößen werden deshalb exemplarisch an zwei Argonfilmen dargestellt. Abb. 5.3 zeigt den Verlauf von  $\delta f/f$  und  $\delta\alpha$  eines frisch präparierten Films nach Erhöhung der Temperatur auf 13 K. Es sind die zeitlichen Änderungen der Messgrößen nach dem Erreichen des konstanten Temperaturwertes aufgetragen.



**Bild 5.3:**  $\delta f/f$  und  $\delta\alpha$  als Funktion der Zeit während des Temperns eines 174 nm dicken Argonfilms bei 13 K.

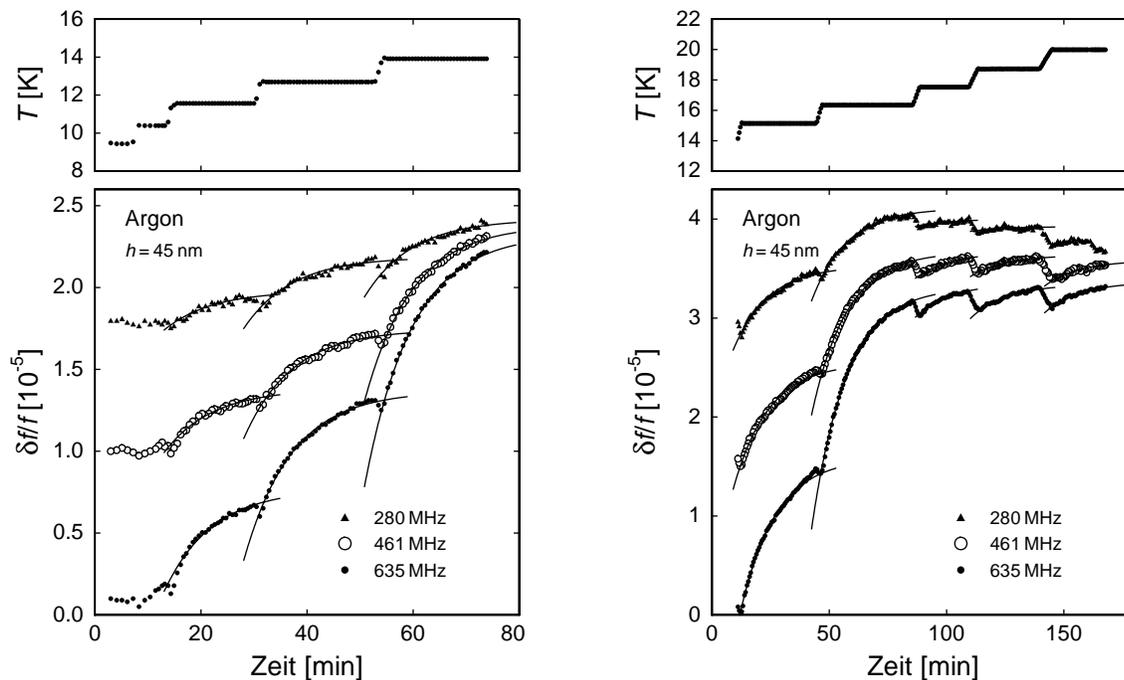


**Bild 5.4:** Der zeitliche Verlauf von  $\delta f/f$  und  $\delta\alpha$  bei demselben Temperprozess wie in Abb. 5.3 über einer logarithmischen Zeitskala.

Während die relative Frequenzänderung  $\delta f/f$  für alle Frequenzen einen Anstieg erfährt, kommt es bei der Dämpfung zu einer Reduktion, die jedoch nur bei den höchsten Fre-

quenzen signifikant ausgeprägt ist. Die irreversiblen Änderungen unterliegen mit anhaltender Temperdauer einer Sättigung. Die quantitativen Änderungen der Dämpfung zeigen eine andere Frequenzabhängigkeit als die der Frequenz. Die Ursache für dieses Verhalten wird in Kap. 6.1.2. diskutiert. Werden dieselben Kurven, wie in Abb. 5.4 geschehen, über einer logarithmischen Zeitachse aufgetragen, so zeigt sich, dass die Änderung der Messgrößen näherungsweise durch eine logarithmische Zeitabhängigkeit beschrieben werden kann. Beim Tempern mit einer über einen längeren Zeitraum konstanten Temperatur wird diese logarithmische Zeitabhängigkeit für alle in dieser Arbeit untersuchten Filme gefunden. Tempermessungen, die an Neon-, Argon- und amorphen Eisfilmen unter Verwendung eines Torsionsoszillators durchgeführt wurden, bestätigen dieses Verhalten [Whi98].

Eine eingehende Betrachtung von Abb 5.4 macht deutlich, dass der Verlauf von  $\delta f/f$  für die ersten Minuten von der logarithmischen Zeitabhängigkeit abweicht. In Abb 5.5 ist die Frequenzänderung beim Tempern eines zu Testzwecken präparierten Argonfilms auf einem  $\text{LiTaO}_3$ -Substrat aufgetragen. Im Unterschied zu dem vorherigen Film wurde die Temperatur nicht in einem einmaligen Vorgang auf einen konstanten Wert erhöht, sondern in kleinen Schritten (11.6, 12.7, 13.9, 15.1, 16.3, 17.5, 18.7 und 20 K). Dabei betrug die jeweilige Temperdauer nicht 1.5 h, sondern nur einige Minuten. Die Änderungen von  $\delta f/f$  sind inklusive der benötigten Zeit zum Hochheizen gezeigt.



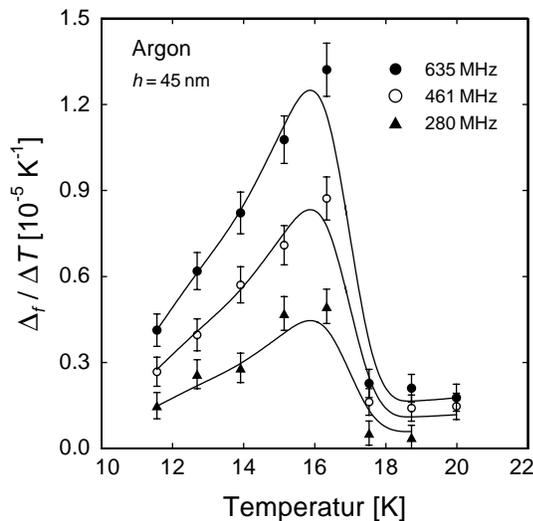
**Bild 5.5:** Zeitlicher Verlauf der relativen Schallgeschwindigkeitsänderung und der Temperatur beim ersten Hochheizen eines 45 nm dicken Argonfilms für drei verschiedene Messfrequenzen zwischen 9.5 K und 14 K (links) sowie zwischen 14 K und 20 K (rechts). Die durchgezogenen Linien geben Exponentialfits mit der Zeitkonstanten  $\tau = 9$  min (links) bzw.  $\tau = 15$  min (rechts) an.

Jede Temperaturerhöhung bewirkt eine Reduktion von  $\delta f/f$ , die durch die starke Temperaturabhängigkeit der Substratschallgeschwindigkeit verursacht wird. Sobald die Temperatur einen konstanten Wert erreicht hat, erfährt die Frequenz einen Anstieg, der sich durch eine sogenannte fraktale Exponentialfunktion [Met00]

$$\frac{\delta f}{f}(t) = \Delta_f(T) \left[ 1 - \exp\left(-\frac{(t-t_0)}{\tau}\right)^\beta \right] \quad (5.1)$$

beschreiben lässt.  $\Delta_f(T)$  bezeichnet den Anstieg von  $\delta f/f$  und  $t_0$  den Zeitpunkt der Temperaturerhöhung. Die Werte der Zeitkonstanten  $\tau$  für die in Abb 5.5 an den Frequenzverlauf angepassten Kurven betragen etwa 10 min bei einem Wert für  $\beta = 1$ . Frühere Messungen mit Oberflächenwellen an Argonfilmen bestätigen den exponentiellen Verlauf der Frequenzänderung beim kurzzeitigen Tempern und einer jeweiligen Temperaturerhöhung in kleinen Schritten [Cla94]. Durch einen geeigneten Wert von  $\beta$  kann mit Gl. (5.1) sowohl das kurzzeitige als auch das Langzeitverhalten von  $\delta v/v$  während des Temperprozesses beschrieben werden [Met00].

Der in Abb. 5.5 beim Tempern auftretende Frequenzhub  $\Delta_f$  ist auf die jeweilige Temperaturänderung  $\Delta T$  normiert in Abb. 5.6 gezeigt. Mit steigender Temper-Temperatur nimmt der Frequenzhub zunächst zu, durchläuft bei etwa 16.5 K ein Maximum und fällt danach wieder zu kleineren Werten ab. Die Maximumtemperatur beträgt knapp 60 % der Desorptionstemperatur von Argon (s. Tab. 5.1). Frühere Untersuchungen an Neon- und Argonfilmen bestätigen dieses Verhalten, und es wurde eine Maximumtemperatur zwischen 40 – 70 % der jeweiligen Sublimationstemperatur gefunden [Cla94].



**Bild 5.6:** Aus den Fits in Abb. 5.5 gewonnener auf die Temperaturänderung  $\Delta T$  normierter Frequenzhub  $\Delta_f$  beim Tempern in Abhängigkeit von der Temperatur. Die durchgezogenen Linien dienen lediglich der optischen Führung.

Aufgrund der kleinen Schrittweite der jeweiligen Temperaturerhöhung kommt es nur zu geringen Änderungen der Dämpfung, die nur unmerklich oberhalb der Nachweisgrenze liegen. Eine der relativen Frequenzänderung äquivalente Behandlung ist in diesem Fall für die Dämpfung nicht möglich.

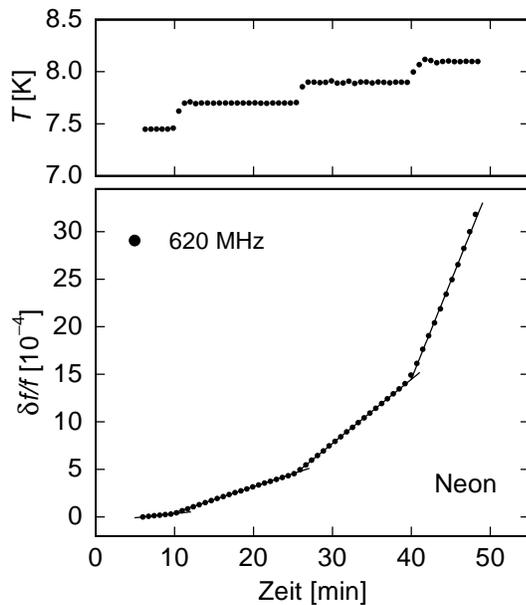
Unter der plausiblen Annahme, dass der Betrag der Temperaturerhöhung nicht für die Form des Temperverhaltens ausschlaggebend ist, ergibt sich für den Temperprozess folgendes Gesamtbild: Unmittelbar nach Erhöhung der Substrattemperatur auf einen konstanten Wert kommt es zu einer starken irreversiblen Zunahme der relativen Frequenzänderung, die mit zunehmender Temperdauer einer Sättigung unterliegt. Der Verlauf von  $\delta v/v$  kann durch eine fraktale Exponentialfunktion (Gl. (5.1)) beschrieben werden. Die Dämpfung wird für die Moden hoher Frequenzen erniedrigt, ihr Verlauf lässt sich ebenfalls durch Gl. (5.1) beschreiben.

### 5.3. Das Desorptionsverhalten

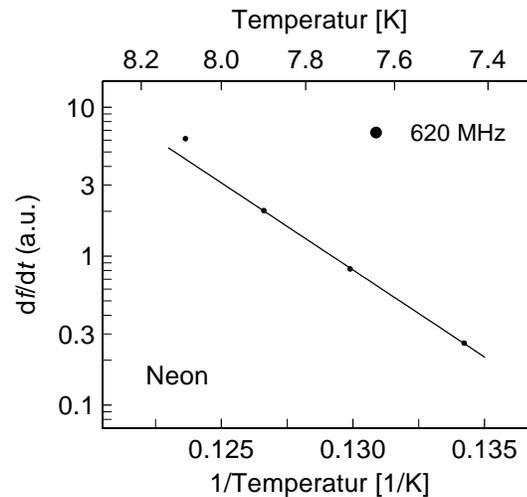
Wenn die Substrattemperatur über die Sublimationstemperatur der aufgedampften Substanz erhöht wird, kommt es zur Desorption von Filmmaterial. In Umkehrung zum Aufdampfvorgang bewirken die abnehmende Filmdicke und der entstehende Masseverlust eine Erhöhung der Messfrequenz, während die Dämpfung der Schallwelle abnimmt. Wenn nicht ausdrücklich erwähnt, sind im Folgenden für alle Desorptionsvorgänge Messungen mit der Grundfrequenz des Bauteils von  $f \approx 100$  MHz dargestellt. Die relative Frequenzänderung beträgt dann für einen typischerweise 100 nm dicken Film  $10^{-3} - 10^{-2}$ . Die Temperaturerhöhung erfolgte im Allgemeinen kontinuierlich mit konstanten Heizraten zwischen 1.4 und 3 K/h, in Ausnahmefällen auch darüber. Sie werden im Text nur dann angegeben, wenn ihre Kenntnis für die Interpretation des Desorptionsvorgangs notwendig ist.

#### 5.3.1. Reine Filme

Abb 5.7 zeigt für einen Neonfilm den zeitliche Frequenzverlauf bei verschiedenen konstanten Temperaturwerten im Bereich der Desorptionstemperatur. Nach kurzer Zeit stellt sich eine jeweils lineare Frequenzerhöhung ein, deren Steigung mit zunehmender Temperatur anwächst. Dabei entspricht jeder Steigungswert einer spezifischen konstanten Abdampftrate.



**Bild 5.7:**  $\delta f/f$  als Funktion der Zeit während der Desorption eines 200 nm dicken Neonfilms bei verschiedenen Temperaturen.



**Bild 5.8:** Arrheniusplot der Desorptionsrate als Funktion der inversen Temperatur während des Desorptionsprozesses aus Abb. 5.7.

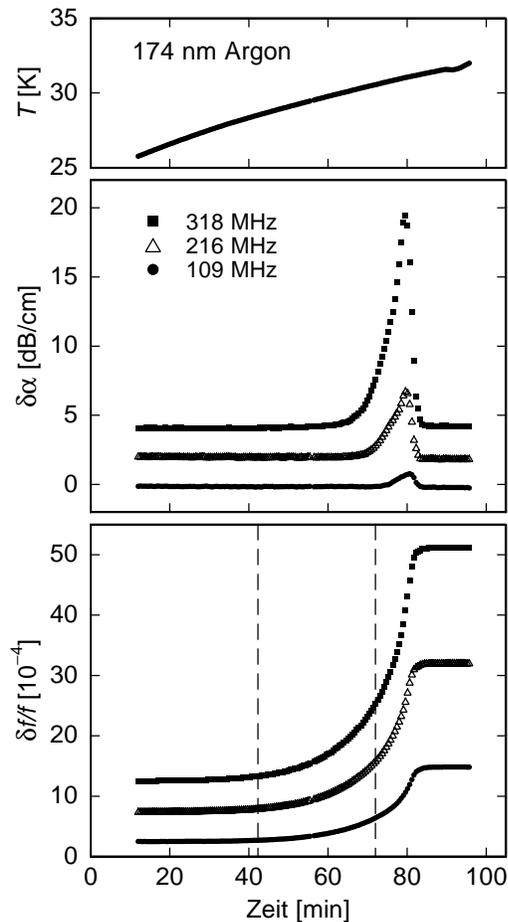
Die Rate  $df/dt$  ist in Abb 5.8 logarithmisch über der inversen Temperatur aufgetragen. Unter Verwendung der Versuchsfrequenz  $\tau_0^{-1}$  und der Sublimationsenergie  $E_S$  kann für die Desorption ein Arrheniusgesetz formuliert werden:

$$\frac{df}{dt} \propto \tau_0^{-1} \exp\left(-\frac{E_S}{k_B T}\right) \quad (5.2)$$

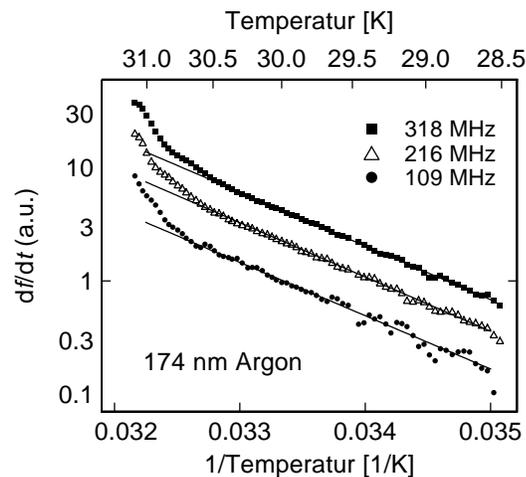
Mit Hilfe dieser Relation lässt sich aus der Steigung des Arrheniusplots Abb. 5.8 die Sublimationsenergie bestimmen. Dazu werden prinzipiell nur die niederen Frequenzen benutzt.

Bei den höheren Moden kann zum einen der Film oft nicht als dünn im Sinne von Kap. 4.1.3. betrachtet werden, zum anderen machen sich vermehrt Streueffekte bemerkbar. Beide Einflüsse führen zu überhöhten Frequenzänderungen.

In Abb. 5.9 sind die zeitlichen Dämpfungs- und Frequenzänderungen bei einem Argonfilm für mehrere Frequenzen aufgetragen. Die Temperaturerhöhung erfolgte in diesem Fall nicht schrittweise, sondern kontinuierlich. Der zugehörige Arrheniusplot ist in Abb. 5.10 gezeigt. Für die Ermittlung der Sublimationsenergie wurden nur die Daten innerhalb des durch die gestrichelten Linien begrenzten Temperaturbereichs benutzt. Aus den Geradensteigungen kann die Sublimationsenergie für Argon abgeschätzt werden; für Neon und Krypton wurde sie in analoger Weise ermittelt (s. Tab. 5.1).



**Bild 5.9:**  $\delta f/f$  und  $\delta\alpha$  als Funktion der Zeit bei der Desorption eines 174 nm dicken Argonfilms. Die Temperatur wurde während des Prozesses kontinuierlich erhöht.



**Bild 5.10:** Unten: Arrheniusplot der Desorptionsrate  $df/dt$  als Funktion der inversen Temperatur für den in Abb. 5.9 gezeigten Desorptionsprozess.

Bei größeren Temperaturen als  $T \approx 30.5$  K weicht die Desorption von dem linearen Arrheniusverhalten ab und vollzieht sich in beschleunigter Weise. Dieses Ansteigen der Rate, nachdem bereits ein großer Teil des Filmmaterials desorbiert ist, wird auch bei der Desorption von Neon- und Kryptonfilmen beobachtet und kann systembedingt, z.B. aufgrund der begrenzten Regelungsfähigkeit des Messprogramms bei schnellen Frequenzänderungen, nicht erklärt werden.

Im Dämpfungsverlauf sind die Änderungen unterhalb von  $T \approx 27$  K so klein, dass sie für die niedrigen Frequenzen auf der gezeigten Skala nicht aufgelöst werden können. Um so erstaunlicher ist die starke Zunahme der Dämpfung während des Desorptionsvorgangs. Bei einer Verdopplung der Messfrequenz ist der relative Dämpfungsanstieg etwa 2.5mal so groß; für die meisten Obermoden ist eine Signaldetektion dann nicht mehr möglich, sie sind deshalb in Abb 5.9 nicht dargestellt.

Die Ursache des unerwarteten Dämpfungsanstiegs ist nicht abschließend geklärt. Aufgrund von Umlagerungsprozessen kommt es vermutlich zur Ausbildung von Strukturen, die die Ausbreitung der Schallwelle beeinflussen. Ein solches Verhalten ist bereits aus dem Temperverhalten von Edelgas- (s. Kap. 5.2.) und Wasserstofffilmen [Cla94] bekannt. Unterhalb ihres Tripelpunkts zeigen diese Substanzen eine unvollständige Benetzung der meisten Oberflächen [Kri84,Fle00], d.h. auch bei thermodynamischem Gleichgewicht mit der Gasphase bleibt die Filmdicke endlich. Die Atome können vermutlich größere Kristallite bilden. Eine Dämpfung der Oberflächenwellen kann einerseits dadurch erfolgen, dass diese Kristallite resonant zu Schwingungen angeregt werden, sobald ihre Resonanzfrequenz mit der Frequenz der Oberflächenwellen übereinstimmt; andererseits ist auch ein Streuprozess an den Kristalliten denkbar. Aufgrund der zunehmenden Kristallitgröße erfolgt die Dämpfungszunahme, wie in Abb 5.9 sichtbar, zunächst bei den hohen Frequenzen und mit weiterem Anwachsen auch bei den niederen Frequenzen. Gegen Ende des Desorptionsvorgangs muss die Größe der Kristallite wegen der starken Dämpfung sämtlicher Moden eine breite Verteilung aufweisen.

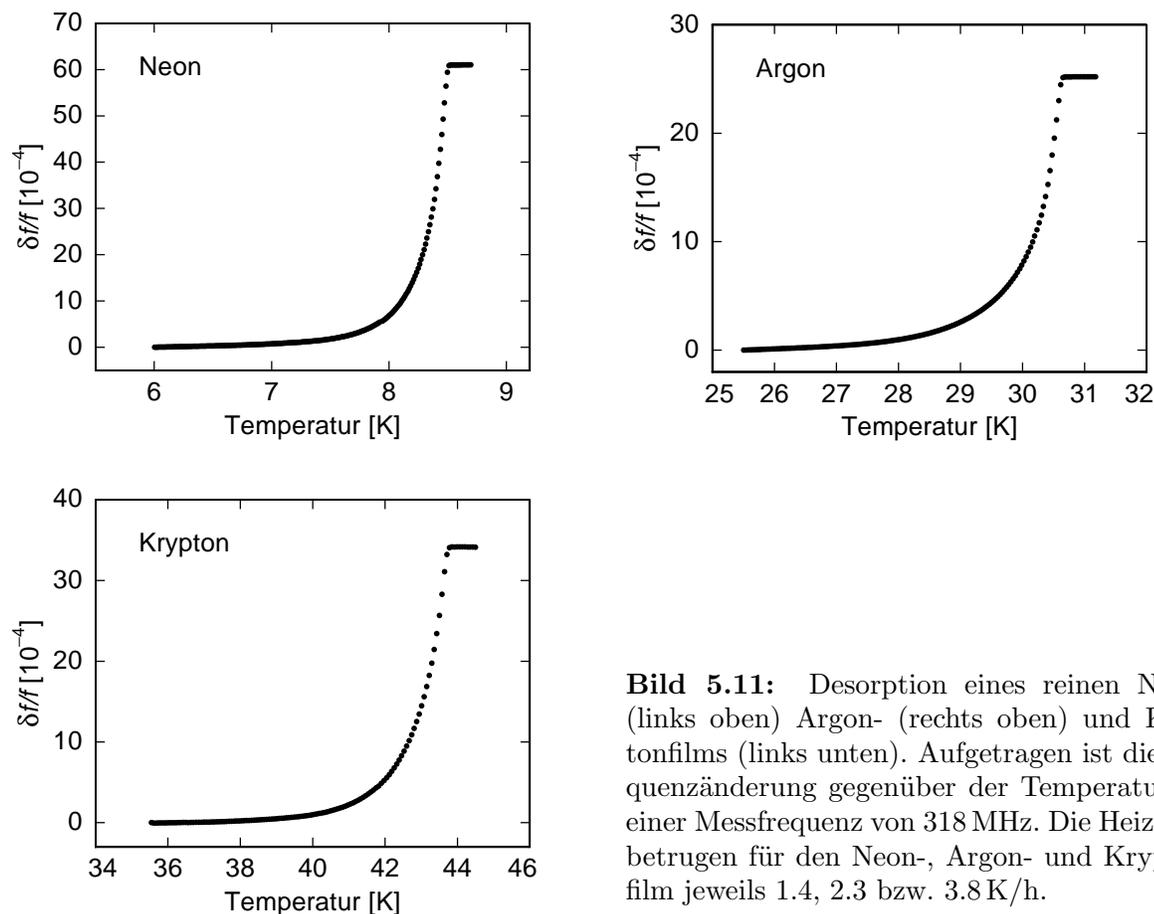
Die bei hohen Temperaturen von einem Arrheniusverhalten abweichende Frequenzänderung kann auf diese Weise ebenfalls erklärt werden. Die Kristallitbildung führt zu einer starken Vergrößerung der Oberfläche. Da die Desorptionsrate proportional zur Anzahl der Oberflächenatome ist, können beim Anwachsen dieser Größe zunehmend mehr Atome die Filmstruktur verlassen, und die Rate beginnt zu steigen.

In Abb. 5.11 sind drei Desorptionsvorgänge für Edelgasfilme aus reinem Neon, Argon und Krypton gezeigt. Die Temperatur wurde jeweils während des gesamten Vorgangs mit einer konstanten Rate erhöht, so dass die Temperaturskala auch als eine entsprechend skalierte Zeitachse angesehen werden kann.

Für eine konstante Abdampftrate von 1 nm/min ergeben sich als Desorptionstemperaturen für Neon 7.6 K, für Argon 30.0 K und für Krypton 43.2 K. Einige quantitative Resultate dieses Abschnitts sind in Tab 5.1 zusammenfassend dargestellt. Im Rahmen der Genauigkeit der Messmethode von etwa 10 %, stimmen die ermittelten Werte der Sublimationsenergie mit den Literaturwerten überein.

	Sublimationsenergie $E_S$ [K] (Messung)	Literaturwert $E_S$ [K]	Desorptionstemperatur $T_D$ [K]
Neon	$265 \pm 10$	227 – 257	7.6
Argon	$1090 \pm 50$	944	30.0
Krypton	$1480 \pm 80$	1350	43.2

**Tab. 5.1:** Sublimationsenergie  $E_S$  und Desorptionstemperatur  $T_D$  der Edelgase.  $T_D$  wurde für eine konstante Abdampftrate von 1 nm/min ermittelt, die Literaturwerte von  $E_S$  stammen aus [Cra77,Rie90].



**Bild 5.11:** Desorption eines reinen Neon-, (links oben) Argon- (rechts oben) und Kryptonfilms (links unten). Aufgetragen ist die Frequenzänderung gegenüber der Temperatur bei einer Messfrequenz von 318 MHz. Die Heizraten betragen für den Neon-, Argon- und Kryptonfilm jeweils 1.4, 2.3 bzw. 3.8 K/h.

### 5.3.2. Gemischte Filme

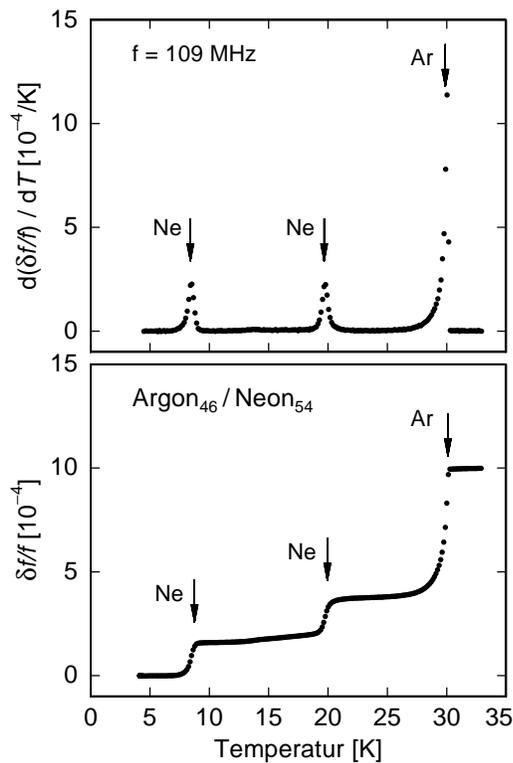
Bei der Desorption von Mischungen aus verschiedenen Edelgassorten ist zu berücksichtigen, dass die Komponenten unterschiedliche Sublimationstemperaturen besitzen. Im denkbar einfachsten Fall erwartet man, dass entweder beide Edelgasarten bei ihrer jeweiligen Sublimationstemperatur desorbieren, oder dass die Komponente mit der niedrigeren Desorptionstemperatur gleichmässig abdampft. Soweit bekannt existieren in der Literatur bis auf eine einzelne Messung eines  $\text{Xe}_{20}/\text{Ar}_{80}$ -Films [Loi91] keine Angaben über Desorptionsvorgänge binärer Edelgasmischungen.

Experimentell sind mit der zur Verfügung stehenden Apparatur Gemische aus Argon und Neon einfach realisierbar; aufgrund der niedrigen Desorptionstemperaturen beider Komponenten werden nur kleine Heizleistungen benötigt. Zur Erfassung des prinzipiellen Desorptionsverhaltens binärer Edelgasmischungen wurde deshalb das Ar/Ne-System eingehend untersucht. Es folgen Vergleichsmessungen an den Edelgassystemen Kr/Ne und Kr/Ar. Während der Filmpräparation betrug die Substrattemperatur jeweils  $T \simeq 1$  K.

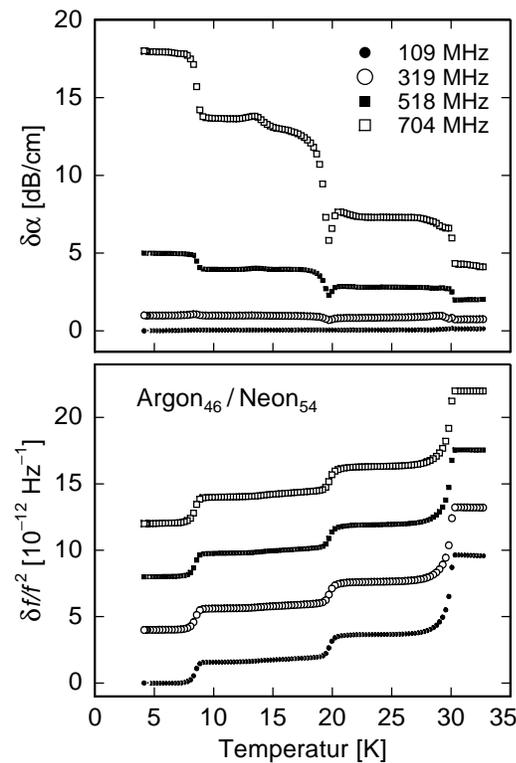
#### Argon/Neon

Abb. 5.12 zeigt den Desorptionsvorgang eines Ar/Ne-Films, bei dem für die Herstellung etwa gleich große Partialdrücke der beiden Komponenten benutzt wurden.

Der Frequenzverlauf weist drei charakteristische Stufen bei 8, 20 und 30 K auf, zwischen diesen Temperaturen bleibt die Frequenz nahezu konstant. Oberhalb von 32 K entspricht



**Bild 5.12:** Frequenzänderung (unten) und deren Ableitung nach der Temperatur (oben) beim Desorptionsvorgang eines Ar/Ne-Films mit etwa gleichen Anteilen der beiden Komponenten.



**Bild 5.13:**  $\delta f/f^2$  und  $\delta\alpha$  aller vier Moden des in Abb. 5.12 gezeigten Desorptionsvorgangs. Zur besseren Übersicht sind die Kurven vertikal gegeneinander verschoben.

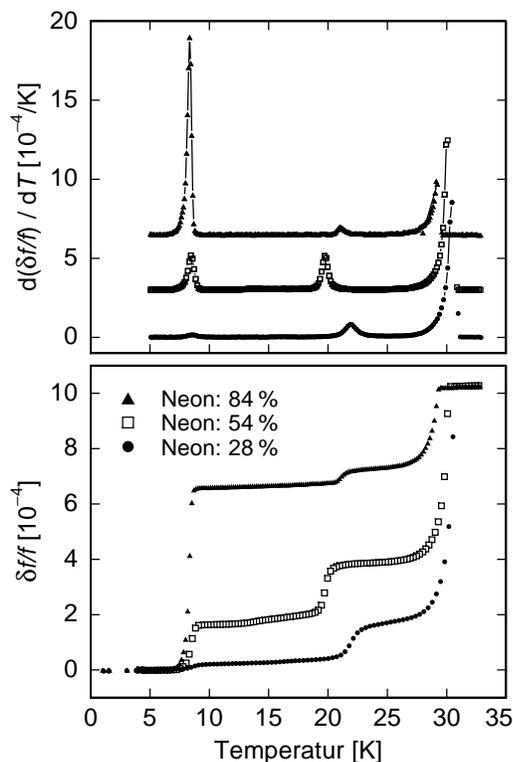
ihr Wert dem des unbedampften Bauteils, d.h. der Desorptionsvorgang ist beendet. Unter Berücksichtigung der Desorptionstemperaturen reiner Edelgase können die erste und dritte Stufe des Frequenzverlaufs der Desorption von Neon- bzw. Argonatomen zugeordnet werden. Die Existenz einer weiteren Stufe wurde nicht erwartet, aufgrund der Temperatur von  $T \approx 20$  K kann sie nur durch eine weitere Desorption von Neon verursacht werden. Addiert man den Frequenzhub der ersten und zweiten Neonstufe, ergibt sich ein halb so großer Zahlenwert wie bei der Argonstufe. Aufgrund der doppelt so großen Masse von Argon und den daraus resultierenden größeren Frequenzänderungen ist dies konsistent mit der Filmzusammensetzung aus zwei etwa gleich großen Anteilen von Neon und Argon. Auf diese Weise kann bei der Desorption gemischter Filme im Allgemeinen nachträglich geprüft werden, ob die Filmzusammensetzung der vor dem Aufdampfen präparierten Komposition entsprochen hat.

Wenn die Frequenzänderung durch Materialverlust im Film hervorgerufen wird, muss nach Gl. (4.18) die Größe  $\delta f/f^2$  bei ausreichend dünnen Filmen ( $kh \ll 1$ ) frequenzunabhängig sein; bei den durch das Tempern erzeugten Änderungen der elastischen Filmeigenschaften ist dies erfahrungsgemäß nicht immer der Fall. Die Darstellung von  $\delta f/f^2$  gegenüber der Temperatur ist in Verbindung mit der Darstellung der Dämpfungsänderung  $\delta\alpha$  oft hilfreich zur Unterscheidung zwischen Temper- und Desorptionseffekten. Abb. 5.13 zeigt die Verläufe von  $\delta f/f^2$  und  $\delta\alpha$  für alle vier anregbaren Bauteilmodes.

Obwohl die Filmdicke für die beiden höheren Frequenzen nicht mehr als dünn an-

gesehen werden muss, besitzen die drei charakteristischen Frequenzanstiege in dieser Auftragung für alle Moden dieselbe Größenordnung; sie können deshalb der Desorption von Filmmaterial zugeordnet werden. Die Dämpfungsänderungen können dem Frequenzverlauf entsprechend interpretiert werden. Bei 8, 20 und 30 K kommt es aufgrund der Desorption von Neon- und Argonatomen zu einer starken Verringerung der Dämpfung. In den Temperaturbereichen dazwischen bleibt die Dämpfung weitgehend konstant, die 704 MHz-Mode erfährt jedoch oberhalb von 13 K eine sichtbare Reduktion. Prinzipiell ist eine Entdämpfung dieser Größenordnung eher mit einer Desorption von Filmmaterial verknüpft, nach dem Verhalten des Frequenzverlaufs können jedoch Temperatureffekte nicht ausgeschlossen werden. Das besonders bei der 20 K-Desorptionsstufe ausgeprägte Überschwingen im Dämpfungsverlauf ist betragsmäßig etwa ähnlich groß wie die Erniedrigung oberhalb von 13 K und wird ebenfalls nicht durch den Verlust von Filmmaterial, sondern durch Umlagerungsprozesse im Film verursacht. Ein durch die Messelektronik bedingtes Regelungsproblem kann aufgrund der kleinen Heizrate ausgeschlossen werden. Das Überschwingen im Dämpfungsverlauf ist kein universelles Verhalten, sondern wurde nur an Mischungen beobachtet, die aus etwa gleichen Anteilen beider Komponenten hergestellt wurden.

Die Existenz der zweiten Neonstufe bedeutet, dass der Ar/Ne-Film einen Mechanismus besitzen muss, der es einem gewissen Prozentsatz des Neons ermöglicht, erst bei einer wesentlich höheren Temperatur als der Desorptionstemperatur von Neon  $T_D(\text{Ne})$  den Film zu verlassen. Um dieses Verhalten genauer zu analysieren, sind in Abb. 5.14 die Desorptionsvorgänge dreier Filme mit unterschiedlichen Neonkonzentrationen von 28, 54 und 84 % vergleichend dargestellt.



**Bild 5.14:** Desorptionsverhalten dreier Ar/Ne-Filme unterschiedlicher Neonkonzentration. Die Desorptionsrate betrug jeweils 2 K/h. Der besseren Vergleichbarkeit wegen wurden die Kurven auf eine Gesamtänderung der Frequenz von  $\delta f/f = 10^{-3}$  skaliert und dazu mit den Faktoren 0.97 ( $c_{\text{Ne}} = 28\%$ ), 1.03 ( $c_{\text{Ne}} = 54\%$ ) und 1.07 ( $c_{\text{Ne}} = 84\%$ ) multipliziert. Die Kurven im oberen Teilbild sind willkürlich gegeneinander verschoben; die durchgezogenen Linien sind der Übersichtlichkeit halber nur bis zum Erreichen des Maximalwerts während der Argondesorption eingezeichnet.

Alle drei Filme besitzen den typischen Frequenzverlauf mit zwei Neondesorptionsstufen bei 8 und 20 K und der Argondesorption bei 30 K. Der markanteste Unterschied wird bei

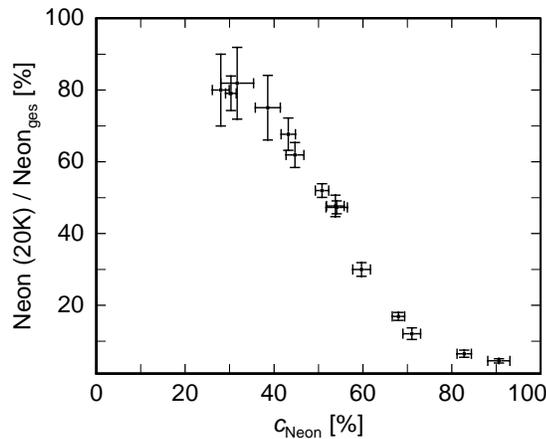
einem Vergleich der beiden jeweiligen Neondesorptionsstufen deutlich. Bei dem Film mit 84 %igem Neonanteil desorbiert fast das gesamte im Film enthaltene Neon bei 8 K. Bei höheren Temperaturen ist nur noch ein kleiner Prozentsatz des ursprünglich vorhandenen Neons im Film gebunden, der bei 20 K desorbieren kann. Im Gegensatz dazu zeigt der zweite Film mit vergleichbaren Anteilen von Neon und Argon zwei etwa gleich große Frequenzhübe. Der neonarme Film (28 %) verhält sich in umgekehrter Weise wie der neonreiche Film (84 %). Während bei der ersten Desorptionsstufe nur wenig Material die Filmmatrix verlässt, desorbiert der überwiegende Neonanteil bei der zweiten Stufe.

Aus dem Studium weiterer Desorptionsvorgänge von Ar/Ne-Mischungen mit unterschiedlichem Konzentrationsverhältnis beider Komponenten lässt sich eine Systematik für dieses Verhalten ableiten. Dazu ist die Betrachtung zweier Größen hilfreich, deren Definition aus Abb. 5.12 anschaulich verständlich wird:

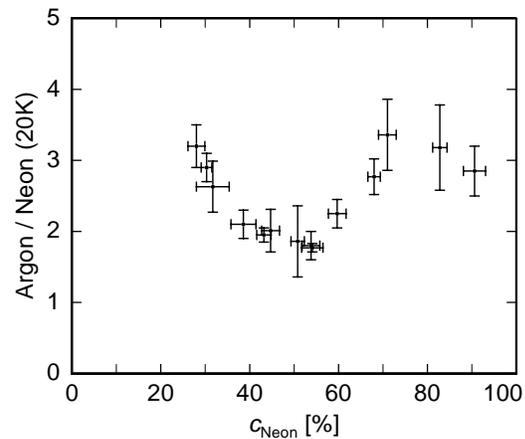
$$\frac{\text{Ne}_{20\text{K}}}{\text{Ne}_{\text{ges}}} := \frac{\text{Neonanteil, der bei } T \approx 20 \text{ K desorbiert}}{\text{Gesamtneonanteil des Films}} \quad (5.3)$$

$$\frac{\text{Ar}}{\text{Ne}_{20\text{K}}} := \frac{\text{Argonanteil des Films}}{\text{Neonanteil, der bei } T \approx 20 \text{ K desorbiert}} \quad (5.4)$$

In Abb. 5.15 ist das aus der Desorption resultierende Verhältnis der Neonanteile  $\text{Ne}_{20\text{K}}/\text{Ne}_{\text{ges}}$  in Abhängigkeit von der Neonkonzentration  $c_{\text{Ne}}$  für alle untersuchten Ar/Ne-Mischungen aufgetragen. Während für neonreiche Filme die Desorption des Neonanteils schon überwiegend bei 8 K stattfindet, bleibt bei abnehmender Neonkonzentration auch oberhalb dieser Temperatur ein zunehmender Neonanteil, der erst bei 20 K desorbiert, der Filmmatrix erhalten. Die Größe  $\text{Ar}/\text{Ne}_{20\text{K}}$  ist in Abb. 5.16 aufgetragen. Für kleine und große Neonkonzentrationen ergibt sich ein Verhältnis von  $\text{Ar}/\text{Ne}_{20\text{K}} = 3 : 1$ , im mittleren Konzentrationsbereich wird dagegen ein Verhältnis von  $2 : 1$  bevorzugt.



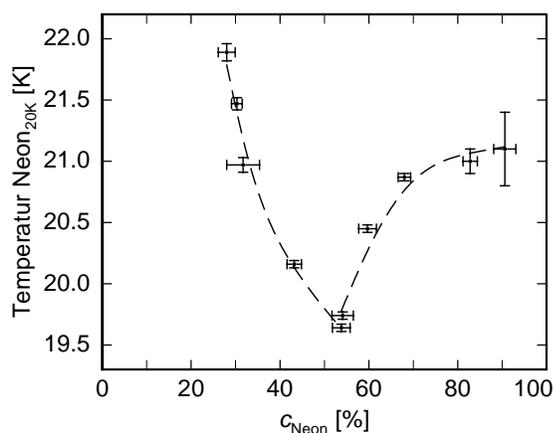
**Bild 5.15:** Relativer Neonanteil, der bei  $T \approx 20 \text{ K}$  desorbiert, aufgetragen gegenüber der Gesamtneonkonzentration des Films.



**Bild 5.16:** Verhältnis zwischen Argonanteil und demjenigen Neonanteil, der bei  $T \approx 20 \text{ K}$  desorbiert.

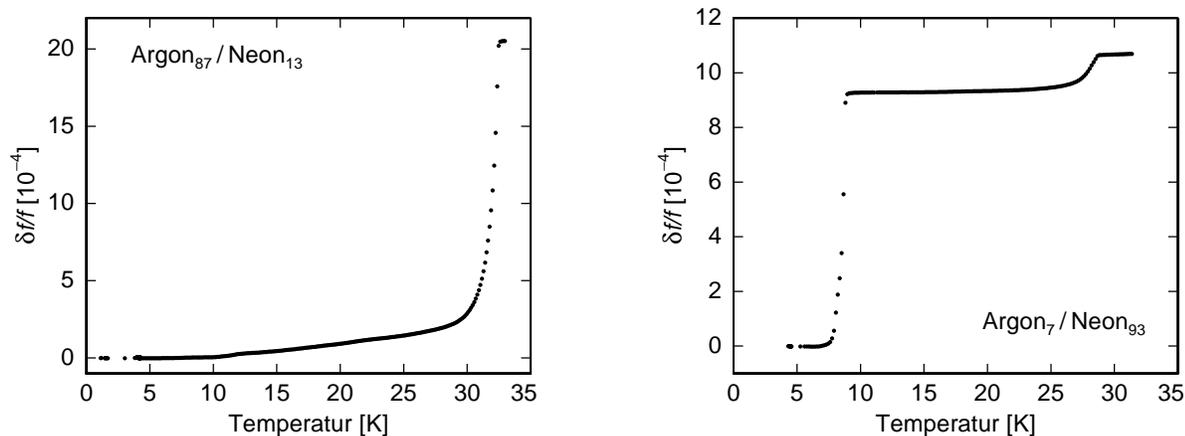
Aus dem oberen Teilbild von Abb. 5.14 wird deutlich, dass die Temperatur der zweiten Neondesorptionsstufe im Gegensatz zur ersten und der Argondesorption variiert. In Abb. 5.17 sind die Temperaturen der zweiten Neondesorptionsstufe für alle Filme, die

mit einer konstanten Rate von 2 K/h erwärmt wurden, aufgetragen. Im mittleren Konzentrationsbereich findet die Neondesorption etwa um 2 K früher statt als bei kleinen und großen Neonanteilen des Films. Der Temperaturgang zeigt damit qualitativ das Verhalten einer eutektischen Mischung am Übergang von der festen zur flüssigen Phase (s. Abb. 2.4). Allerdings handelt es sich hier nicht um einen Gleichgewichtsprozess, da es zur Desorption von Filmmaterial kommt. Der ähnliche Verlauf der in den beiden Abbn. 5.16 und 5.17 aufgetragenen Größen zeigt, dass die zweite Neondesorption offensichtlich zu einem früheren Zeitpunkt erfolgt, wenn das Verhältnis von  $\text{Ar}/\text{Ne}_{20\text{K}} = 2 : 1$  beträgt.



**Bild 5.17:** Temperatur der zweiten Neondesorptionsstufe in Abhängigkeit von der Neonkonzentration. Die eingezeichnete Kurve dient lediglich der optischen Führung.

In den Abbn. 5.15 – 5.17 sind keine Werte für Filme mit Neonkonzentrationen  $c_{\text{Ne}} < 25\%$  bzw.  $c_{\text{Ne}} > 92\%$  eingetragen. In diesen Konzentrationsbereichen zeigt der Desorptionsvorgang ein anderes Verhalten (Abb. 5.18). Bei einer Neonkonzentration von 13% beginnt die Frequenz ab  $T \approx 10$  K langsam und kontinuierlich zu steigen, oberhalb von 28 K kommt es zu einer starken Frequenzerhöhung, die bei 32 K in einen konstanten Wert mündet, der dem des unbedampften Bauteils entspricht. Der Frequenzverlauf zeigt weder bei 8 K noch bei 20 K eine Stufe. Die im Film vorhandenen Neonatome desorbieren nicht bei zwei diskreten Temperaturwerten, sondern beginnen oberhalb von  $T_{\text{D}}(\text{Ne})$  mit einer nahezu konstanten Rate abzdampfen. Eine kontinuierliche Dämpfungsabnahme in diesem Temperaturbereich bestätigt diese Interpretation. Ab  $T \approx 28$  K setzt eine merkliche Desorption von Argonatomen ein, oberhalb von 32 K ist der Desorptionsvorgang beendet.



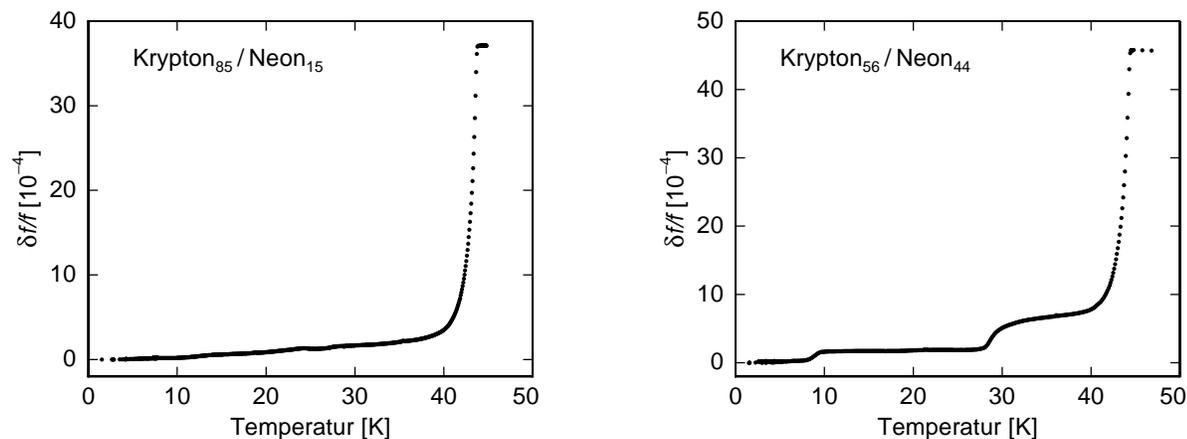
**Bild 5.18:** Relative Frequenzänderung bei der Desorption zweier Filme, die mit einer Neonkonzentration von unter 25% bzw. über 92% präpariert wurden.

Bei Ar/Ne-Mischungen mit einer Neonkonzentration  $c_{\text{Ne}} < 25\%$  unterliegt das Desorptionsverhalten offensichtlich einer anderen Dynamik als für Mischungen mit höherem Neonanteil. Der Mechanismus, der die Existenz der Neonatome im Film auch oberhalb von  $T_{\text{D}}(\text{Ne})$  erlaubt, muss von einer anderen Natur sein.

Der Desorptionsvorgang bei 93%igem Neonanteil zeigt eine große Stufe bei 8 K und eine kleinere bei 28 K. Ansonsten verläuft der Frequenzgang flach, insbesondere tritt bei  $T \approx 20$  K keine Stufe auf. Für Mischungen mit  $c_{\text{Ne}} > 92\%$  dampfen die beiden Edelgasarten bei ihren entsprechenden Desorptionstemperaturen vollständig ab.

### Krypton/Neon

In Abb. 5.19 ist das Desorptionsverhalten zweier Kr/Ne-Mischungen mit unterschiedlicher Zusammensetzung dargestellt. Beim ersten Film, der zu etwa 15% Neon enthält, beginnt die Frequenz oberhalb von 10 K langsam und kontinuierlich zu steigen, was der Desorption der Neonatome zugeschrieben werden kann. Oberhalb von 40 K mündet dieser Frequenzanstieg in eine starke Erhöhung, die durch die einsetzende Kryptondesorption verursacht wird (vgl. Abb. 5.11).



**Bild 5.19:** Relative Frequenzänderung bei der Desorption zweier Kr/Ne-Filme mit unterschiedlicher Neonkonzentration.

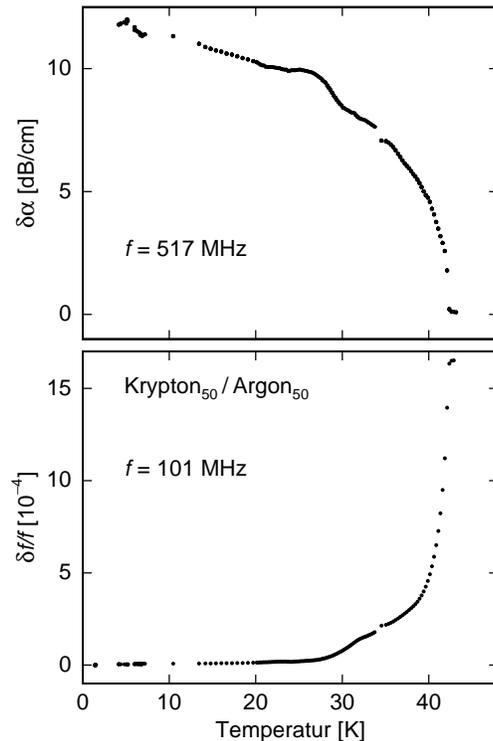
Im Gegensatz dazu zeigt der Frequenzverlauf bei der Desorption der Kr/Ne-Mischung mit vergleichbaren Anteilen beider Komponenten wieder drei charakteristische Stufen. Die ersten beiden können mit der Desorption von Neon, die letzte mit dem Abdampfen von Krypton assoziiert werden. Die zweite Neonstufe tritt bei einer Temperatur von 28 K und damit gegenüber dem Ar/Ne-System bei einem um 40% erhöhten Temperaturwert auf.

In Analogie zu den Gln. (5.3) und (5.4) können für die Kr/Ne-Mischung die Größen  $\text{Ne}_{28\text{K}}/\text{Ne}_{\text{ges}}$  und  $\text{Kr}/\text{Ne}_{28\text{K}}$  gebildet werden. Für Letztere ergibt sich ein Verhältnis von 2 : 1, für Erstere ein Anteil von 60%. Damit zeigt das System Kr/Ne für die beiden gezeigten Desorptionsvorgänge qualitativ das gleiche Verhalten wie die Ar/Ne-Mischung bei entsprechenden Neonkonzentrationen. Für kleine  $c_{\text{Ne}}$  erfolgt ein kontinuierliches Neonabdampfen, für mittlere  $c_{\text{Ne}}$  existieren zwei Temperaturen, bei denen das Neon die Film-matrix verlässt. Bei welcher Konzentration die Grenze von diskrettem zu kontinuierlichem

Abdampfen liegt, kann aus diesen beiden Messungen allein jedoch ebensowenig beantwortet werden wie die Frage, ob bei Variation der Neonkonzentrationen das Verhältnis von  $\text{Kr}/\text{Ne}_{28\text{K}} = 2 : 1$  andere Werte annimmt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden allerdings keine weiteren Untersuchungen an dem System Kr/Ne durchgeführt

### Krypton/Argon

Der Frequenzverlauf beim Desorbieren eines Kr/Ar-Films mit gleich großen Anteilen der beiden Komponenten ist in Abb. 5.20 dargestellt.



**Bild 5.20:** Relative Frequenzänderung der Grundmode und Dämpfungsänderung der fünften Harmonischen bei der Desorption eines Kr/Ar-Films aus ähnlichen Konzentrationen beider Komponenten. Aufgrund technischer Probleme während des Desorptionsprozesses ist bei  $T = 34\text{ K}$  ein Versatz im Temperaturgang ersichtlich.

Oberhalb von 28 K beginnt die Frequenz zunächst zu steigen, bei 32 K flacht der Anstieg etwas ab und geht ab 38 K in eine steile Flanke über. Der erste Anstieg ist sicherlich der Desorption von Argon zuzuordnen, dagegen wird die starke Frequenzerhöhung oberhalb von 38 K durch die einsetzende Krypton-desorption verursacht. Die entscheidende Frage, ob im Temperaturbereich dazwischen ein kontinuierliches Abdampfen des Argons oder eine Desorption bei zwei diskreten Temperaturen erfolgt, ist nicht eindeutig beantwortbar. Einerseits deutet der eher kontinuierliche Frequenzanstieg auf ein ebensolches Abdampfverhalten hin, andererseits ist bei den Edelgassystemen Ar/Ne und Kr/Ne die Desorptionstemperatur der schwereren Komponente jeweils um ein Vielfaches größer als diejenige von Neon. Da sich der Desorptionsvorgang über einen großen Temperaturbereich erstreckt, liegen dort die drei charakteristischen Temperaturen ausreichend weit auseinander, damit sich in den Bereichen dazwischen ein bei steigender Temperatur konstanter Frequenzgang ausbilden kann. Eine zweite Abdampfstufe der leichten Komponente kann problemlos von einem kontinuierlichen Desorptionsverhalten unterschieden werden. Bei dem System Kr/Ar beträgt das Verhältnis zwischen den beiden Desorptionstemperaturen nur etwa 1.4, woraus ein relativ kleiner Temperaturbereich resultiert, in dem die Komponenten desorbieren. Der Frequenzverlauf kann deshalb auch dahingehend interpretiert

werden, dass die Ausbildung von drei charakteristischen Stufen verhindert wird, weil diese fließend ineinander übergehen. Das Abflachen im Frequenzgang bei  $T \approx 33$  K entspricht dann dem Einmünden in einen Plateaubereich.

In diesem Fall ist die Betrachtung von  $\delta\alpha$  hilfreich. Die Dämpfung ändert sich für die beiden niedrigsten Moden nur wenig, bei der höchsten Mode findet jedoch mit zunehmender Temperatur eine starke Reduktion statt. Dies deutet darauf hin, dass die Argondesorption nicht bei zwei diskreten Temperaturwerten, sondern in kontinuierlicher Weise erfolgt. Die Untersuchung weiterer Desorptionsvorgänge bei unterschiedlicher Konzentration der Komponenten kann möglicherweise genaueren Aufschluss über das Abdampfverhalten dieses Edelgassystems geben.

### 5.3.3. Diskussion des Desorptionsverhaltens

Die charakteristischen Merkmale der gezeigten Desorptionsvorgänge lauten in zusammenfassender Darstellung: Das Edelgassystem Ar/Ne zeigt für Konzentrationen  $c_{\text{Ne}} < 25$  % ein kontinuierliches Abdampfen des Neons, bei Filmen mit  $c_{\text{Ne}} > 92$  % desorbieren die beiden Komponenten bei ihren jeweiligen Desorptionstemperaturen. Im Konzentrationsbereich dazwischen erfolgt eine stufenweise Neondesorption bei zwei diskreten Temperaturwerten. Der Frequenzhub der zweiten Desorptionsstufe ist prozentual umso größer, je kleiner der ursprüngliche Neonanteil im Film ist. Für das Verhältnis Ar/Ne<sub>20K</sub> ergeben sich Werte im Bereich zwischen 2 : 1 und 3 : 1. Die Temperatur der zweiten Stufe variiert mit diesem Verhältnis. Die beiden Kr/Ne-Filme verhalten sich vollkommen analog, wobei die Temperatur der zweiten Neonstufe gegenüber Ar/Ne um 40 % erhöht ist. Das System Kr/Ar zeigt dagegen im mittleren Konzentrationsbereich ein eher kontinuierliches Abdampfverhalten.

Die theoretischen Vorhersagen über mögliche Strukturen binärer Edelgassysteme und deren Phasenverhalten am fest-flüssig Übergang sind ausführlich in Kap 2.3.2. beschrieben. Als entscheidender Parameter wurde das Größenverhältnis  $\eta$  der beiden Komponenten ermittelt. Unter diesem Gesichtspunkt muss bei der Analyse der untersuchten Filme zweierlei beachtet werden: Zum einen bilden abschreckend kondensierte Edelgasmischungen bei der Präparation eine amorphe Struktur und befinden sich in einem Ungleichgewichtszustand, zum anderen ist die Desorption kein Übergang von einer festen zur flüssigen Phase, sondern in den gasförmigen Zustand.

Die Edelgassysteme Ar/Ne und Kr/Ne besitzen nach Tab. 2.2 ein Größenverhältnis von  $\eta = 0.82$  bzw.  $\eta = 0.76$  und sollten nach Kap. 2.3.6. zur Phasentrennung neigen. Die beiden diskreten Temperaturwerte für die Neondesorption bei Mischungen mit  $25$  %  $< c_{\text{Ne}} < 92$  % deuten auf die Existenz zweier verschiedener Phasen hin. Da die erste Temperatur mit 8 K der Desorptionstemperatur von reinem Neon entspricht, liegt es nahe, dass hier Atome aus einer reinen Neonphase desorbieren.

Für die zweite Neondesorptionsstufe, die für Ar/Ne bei etwa 20 K auftritt, ergibt sich ein komplexerer Sachverhalt. Nimmt man an, dass die im Film verbliebenen Neonatome in Hohlräumen aus einer von Argon gebildeten Filmmatrix eingeschlossen sind, so kann die Existenz eines gewissen Neonanteils im Film auch bei Temperaturen oberhalb von  $T_D(\text{Ne})$  erklärt werden. In einer amorphen Struktur ist es andererseits unplausibel, dass

alle Neonatome gleichzeitig bei einer wohldefinierten Temperatur die Argonmatrix verlassen. Vielmehr würde man einen steten Prozess erwarten, in dem bei einer Zunahme der Temperatur kontinuierlich Neonatome an die Oberfläche diffundieren und abdampfen können.

Aus der Temperatur der zweiten Neondesorptionsstufe, die zwischen den Werten von  $T_D(\text{Ne})$  und  $T_D(\text{Ar})$  liegt, lässt sich schließen, dass die Stärke der attraktiven Wechselwirkung zwischen den Atomen in dieser Phase ebenfalls zwischen den Werten einer reinen Ne/Ne- und Ar/Ar-Bindung liegt. Eine Ar/Ne-Wechselwirkung kann deshalb ebenfalls das Verbleiben von Neonatomen oberhalb von  $T_D(\text{Ne})$  im Film erklären. In einer amorphen Struktur ist es allerdings wahrscheinlich, dass die einzelnen Neonatome eine unterschiedliche Anzahl von Argonatomen als nächste Nachbarn besitzen. Die Bindungsenergien müssten entsprechend breit verteilt sein und sollten deshalb bei verschiedenen Temperaturen aufbrechen. Diese Annahme führt wiederum zu einem kontinuierlichen Abdampfverhalten.

Zur Erklärung einer diskreten Temperatur bedarf es offensichtlich eines wohldefinierten Werts der Bindungsenergie zwischen Neon- und Argonatomen. Über Gl. (2.2) lässt sich die Bindungsenergie zwischen den Edelgassorten abschätzen. Für die Ar/Ne-Bindung ergibt sich dabei gegenüber der Ne/Ne-Bindung ein um 80 %, für die Kr/Ne-Bindung ein um 110 % erhöhter Wert. Die gemessenen Temperaturwerte der zweiten Neondesorptionsstufe liegen bei Ar/Ne und Kr/Ne um 150 bzw. 250 % über der Desorptionstemperatur von reinem Neon. Dies deutet darauf hin, dass ein Neonatom mit mehr als nur einem Atom der schwereren Sorte Argon bzw. Krypton in Wechselwirkung steht. Die in Abb. 5.16 aufgetragene Größe  $\text{Ar}/\text{Ne}_{20\text{K}}$  bestätigt diese Vermutung. Es ist denkbar, dass diese Filme eine zumindest metastabile Mischphase der Form  $\text{Ar}_2\text{Ne}$  bzw.  $\text{Ar}_3\text{Ne}$  mit einem festen stöchiometrischen Verhältnis der beiden Komponenten bilden, die im Gegensatz zu einem amorphen Festkörper einen recht hohen Grad an Ordnung besitzt.

Für die Existenz einer stabilen Struktur der Form  $AB_3$  gibt es in der Literatur keine Anhaltspunkte, eine  $AB_2$ -Kristallstruktur wird jedoch in Verbindung mit einer reinen  $A$ - oder  $B$ -Phase für ein Größenverhältnis  $0.4 < \eta < 0.6$  vorhergesagt (s. Kap. 2.3.6.). Die Werte von  $\eta$  liegen sowohl für Ar/Ne als auch Kr/Ne über dieser Marke, allerdings gelten für die Vorhersagen etwas andere Voraussetzungen. Während den theoretischen Betrachtungen stets thermodynamisches Gleichgewicht zu Grunde liegt, befinden sich die untersuchten Filme nach dem Aufdampfen in einem extremen Nichtgleichgewichtszustand. Durch die Energiezufuhr in Form von Wärme finden im Film strukturelle Umlagerungsprozesse statt, und es kommt zur Trennung in zwei Phasen. Die Argonatome bilden mit einem gewissen Anteil der Neonatome eine zunehmend geordnete Struktur der Form  $\text{Ar}_2\text{Ne}$  oder  $\text{Ar}_3\text{Ne}$ . Die übrigen Neonatome schließen sich in einer reinen Phase zusammen. Diese muss dann prozentual umso größer sein, je höher der Neonanteil im ursprünglichen Film ist. Abb 5.15 zeigt ein solches Verhalten für das Ar/Ne-System. Die Ausbildung von Strukturen der Form  $AB_3$  und  $AB_2$  bei den vorliegenden Größenverhältnissen  $\eta$  ist wohl nur deshalb möglich, weil sich der gesamte Film in einem zwar halbwegs geordneten, aber metastabilen Zustand befindet.

Unter Berücksichtigung einer  $\text{Ar}_2\text{Ne}$ - und  $\text{Ar}_3\text{Ne}$ -Struktur lässt sich verstehen, warum Neon bei zwei diskreten Temperaturwerten abdampft. Während die Neondesorption aus

der reinen Phase bei  $T_D(\text{Ne})$  erfolgt, werden die Ar/Ne-Bindungen erst bei  $T \approx 20$  K aufgebrochen, und die Neonatome können abdampfen. Da ein einzelnes Neonatom in der  $\text{Ar}_2\text{Ne}$ -Phase nur zwei Bindungspartner besitzt, ist die Wechselwirkungsenergie niedriger als in der  $\text{Ar}_3\text{Ne}$ -Phase. Die Bindungsenergie der beiden Strukturen kann durch eine einfache Modifikation der Mischungsregeln (2.2) abgeschätzt werden. Mit

$$\epsilon_{12} = \sqrt[3]{\epsilon_1 \epsilon_2^2} \quad \text{bzw.} \quad \epsilon_{12} = \sqrt[4]{\epsilon_1 \epsilon_2^3} \quad (5.5)$$

ergeben sich Temperaturwerte von  $T = 19.3$  K für  $\text{Ar}_2\text{Ne}$  bzw.  $T = 21.6$  für  $\text{Ar}_3\text{Ne}$ . Der Vergleich mit Abb. 5.17 zeigt, dass trotz dieser stark vereinfachenden Annahmen eine erstaunlich gute Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Temperaturwerten erzielt wird. Allerdings treten bei dem System Kr/Ne bereits deutliche Diskrepanzen auf.

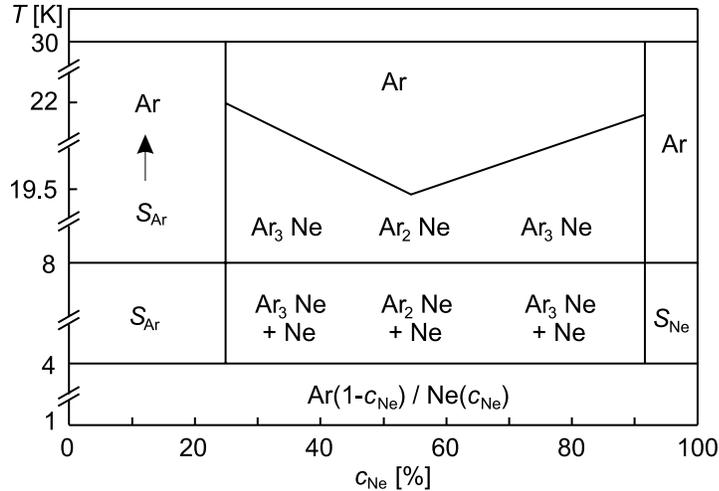
Als problematisch erweist sich der Verlauf der Größe Ar/Ne<sub>20K</sub> (Abb. 5.16). Nach den Strukturvorhersagen bei thermodynamischem Gleichgewicht aus Kap. 2.3.6. ist es physikalisch durchaus plausibel, dass die Ausbildung von  $\text{Ar}_2\text{Ne}$  gegenüber einer  $\text{Ar}_3\text{Ne}$ -Struktur bevorzugt wird. Damit lässt sich das Desorptionsverhalten von Filmen mit gleichgroßen Konzentrationen, für die Ar/Ne<sub>20K</sub> = 2 : 1 gilt, erklären. Es ist außerdem nachvollziehbar, dass bei einer großen Argonkonzentration des Films prozentual weniger Neonatome für eine mögliche Verbindung zur Verfügung stehen und es zur Ausbildung von Strukturen der Form  $\text{Ar}_3\text{Ne}$  kommt. Es ist jedoch erstaunlich, dass bei hohen Neonkonzentrationen, trotz des Mangels an Argonatomen, ebenfalls eine  $\text{Ar}_3\text{Ne}$ -Verbindung bevorzugt wird. Anschaulich betrachtet sollte eine  $\text{Ar}_2\text{Ne}$ -Verbindung einfacher zu realisieren sein. Die Ursache für dieses Verhalten ist nicht geklärt, liegt jedoch vermutlich in dem extremen Nichtgleichgewichtszustand und der Anordnung der Atome nach der Filmpräparation begründet.

Für Filme mit Neonkonzentrationen  $c_{\text{Ne}} < 25\%$  bzw.  $c_{\text{Ne}} > 92\%$  ergibt sich ein anderes Bild. Offenbar kommt es für Mischungen, die eine der beiden Komponenten nur in geringem Maße besitzen, nicht zur Phasentrennung mit Strukturen der Form  $AB_2$  bzw.  $AB_3$ . Vielmehr bildet sich ein substitutionell ungeordneter Festkörper. Für kleine Neonkonzentrationen können die Neonatome wie Fremdatome in einer Argonmatrix betrachtet werden. Je nach Anzahl der nächsten Argonnachbarn ergeben sich unterschiedlich große Bindungsenergien. Die einzelnen Neonatome werden entsprechend bei verschiedenen Temperaturen nahezu kontinuierlich „freigegeben“. Ab einer Neonkonzentration  $c_{\text{Ne}} > 92\%$  liegt die umgekehrte Situation vor. Die Argonatome verhalten sich wie Fremdatome in einem Neonfilm. Die Desorption von Neon erfolgt vollständig bei  $T_D(\text{Ne})$ , der Argonanteil bleibt auf dem Substrat zurück und dampft bei  $T_D(\text{Ar})$  ab.

Für das System Kr/Ne ist der Wert von  $\eta$  nur geringfügig niedriger als bei Ar/Ne; es bestehen sowohl zwischen den theoretischen Vorhersagen als auch den experimentell ermittelten Daten keine signifikanten Unterschiede. Die beiden Messungen lassen sich in das beschriebene Erklärungsmodell problemlos einordnen. Die Desorptionstemperatur der zweiten Neonstufe liegt bei Ar/Ne mit 20 K bei etwa 2/3 des Wertes von  $T_D(\text{Ar})$ , bei Kr/Ne mit 28 K entsprechend bei 2/3 von  $T_D(\text{Kr})$ .

In Abb. 5.21 sind die Ergebnisse der untersuchten Desorptionsprozesse in einer  $T$ - $c_{\text{Ne}}$ -Projektion graphisch zusammengefasst. Die schematische Darstellung ist kein Phasendiagramm, sondern zeigt das prinzipielle Desorptionsverhalten des Edelgassystems Ar/Ne

nach der Filmpräparation bei  $T \approx 1$  K und dem anschließenden Aufwärmen mit einer konstanten Heizrate von 2 K/h.

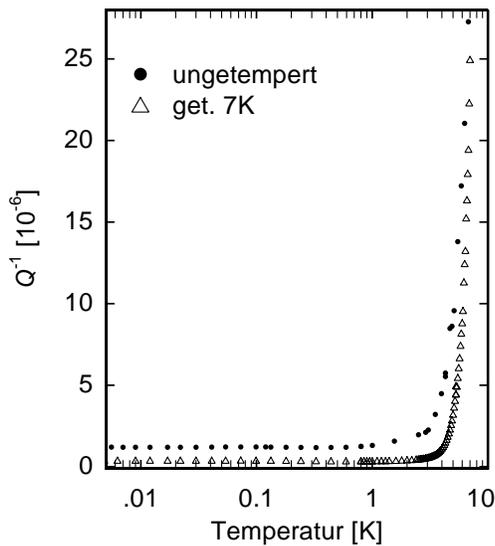


**Bild 5.21:** Festkörperstrukturen der bei  $T \approx 1$  K präparierten Ar/Ne-Mischungen während des Desorptionsvorgangs in Abhängigkeit von Neonkonzentration und Temperatur. Die Temperaturachse ist nicht linear.  $S_{\text{Ar}}$  und  $S_{\text{Ne}}$  stehen für substitutionell ungeordnete Festkörper mit überwiegendem Argon- bzw. Neonanteil.

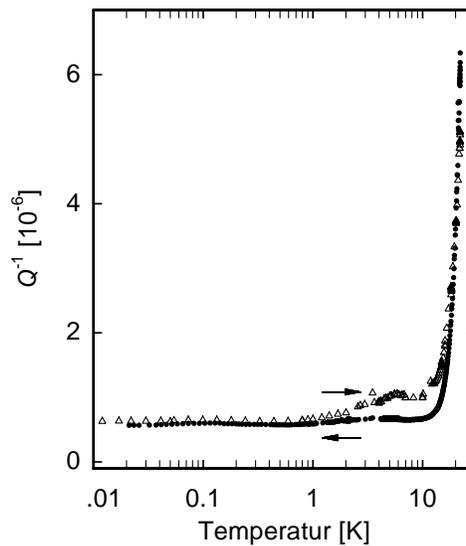
Da die Filme bei  $T \approx 1$  K präpariert werden und die Desorption der reinen Neonphase bei etwa 8 K erfolgt, müssen die Umlagerungsprozesse, die zu einer Phasenseparation führen, innerhalb dieses Temperaturbereichs erfolgen. Ob sich dieser Prozess bei einer bestimmten Temperatur oder über einen größeren Bereich ereignet, lässt sich aus den gezeigten Messungen nicht ableiten. Einen Hinweis liefern niederfrequente Messungen, in denen das Oberflächenwellenbauteil durch einen Paddle-Oszillator ersetzt wurde [Wit00], die aber ansonsten mit derselben experimentellen Anordnung angefertigt wurden. In Abb. 5.22 ist die innere Reibung eines frisch präparierten Neonfilms sowie nach dem Tempern bei 7 K gezeigt. Bei einer Temperatur von etwa 4 K kommt es zu einem starken Anstieg dieser Größe, der mit den Oberflächenwellen nicht beobachtet wird. Als Ursache sind nur Prozesse denkbar, die sich auf einer langsamen Zeitskala ereignen, z.B. Relaxationsprozesse, die aufgrund der zunehmenden Mobilität der Neonatome stattfinden können. Die Atome sind in diesem Fall nicht mehr auf ihren Plätzen „festgefroren“, und der Film wird weicher. Vermutlich besitzen die Neonatome auch in den Ar/Ne-Filmen oberhalb von  $T = 4$  K eine ausreichende Mobilität, damit die beobachtete Phasenseparation unter Bildung geordneter Strukturen erfolgen kann.

Die innere Reibung eines Argonfilms ist in Abb. 5.23 dargestellt. In diesem Fall beginnt die Dämpfung bei Temperaturwerten etwas unterhalb von 20 K zu steigen. Oberhalb dieser Temperatur sollten die Argonatome deshalb eine erhöhte Beweglichkeit besitzen. Interessanterweise tritt bei dieser Temperatur auch die zweite Desorptionsstufe von Neon in der Ar/Ne-Mischung auf.

Das System Kr/Ar unterscheidet sich in seinem Abdampfverhalten von den anderen Edelgasmischungen darin, dass bei gleichen Anteilen beider Komponenten höchstwahrscheinlich ein kontinuierliches Desorptionsverhalten der leichteren Edelgassorte beobachtet wird. Das Größenverhältnis von Kr/Ar besitzt mit  $\eta = 0.92$  den zweitgrößten Wert aller Edelgasmischungen. Nach Kap. 2.3.6. wird in diesem Fall ein substitutionell ungeordneter Festkörper erwartet, so dass ein kontinuierliches Abdampfen mit den theoretischen Überlegungen konsistent ist.



**Bild 5.22:** Verlauf der inneren Reibung für einen etwa  $10\ \mu\text{m}$  reinen Neonfilm im ungetemperten Zustand und nach Tempern bei 7 K. Dargestellt sind unskalierte Rohdaten

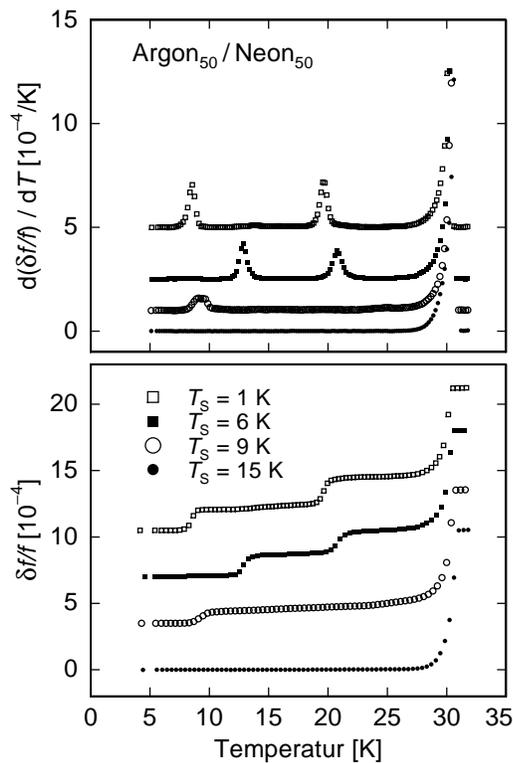


**Bild 5.23:** Verlauf der inneren Reibung für einen etwa  $10\ \mu\text{m}$  reinen Argonfilm beim Erwärmen bis 22 K und anschließendem Abkühlen. Dargestellt sind unskalierte Rohdaten

#### 5.3.4. Ausblick

Die Ursache der teilweise beträchtlichen Unterschiede zwischen den theoretischen Vorhersagen und experimentellen Messungen muss abgesehen von Unzulänglichkeiten bei den theoretischen Betrachtungen in dem extremen Ungleichgewicht, das nach der Filmpräparation existiert, liegen. Um beim Aufdampfvorgang reproduzierbare Strukturen zu erzeugen, wurden jeweils gleiche Werte für die Aufdampftemperatur der Teilchen und des Substrats sowie der Aufdampfgeschwindigkeit gewählt. Neueste Messungen an Ar/Ne-Mischungen, die aus gleichen Teilen beider Edelgassorten, jedoch bei verschiedenen Substrattemperaturen präpariert wurden, zeigen ein deutlich differierendes Desorptionsverhalten (Abb. 5.24). Nach dem Aufdampfvorgang wurden die Filme zunächst auf Heliumtemperatur abgekühlt und nach einigen Stunden erneut aufgewärmt.

Für eine Substrattemperatur  $T_S = 15\ \text{K}$  wird im Frequenzverlauf nur der durch die Argondesorption verursachte Anstieg beobachtet, und es gibt keine Anzeichen dafür, dass der Film Neonatome enthält. Bei einer Substrattemperatur  $T_S = 9\ \text{K}$ , die nur wenig über  $T_D(\text{Ne})$  liegt, wird außer der Argondesorption auch eine durch die Neondesorption verursachte Stufe bei 8 K beobachtet; bei 20 K findet keine Desorption von Neon statt. Der Neonanteil in diesem Film ist nur halb so groß wie erwartet. Am erstaunlichsten ist der Frequenzgang für den Film, der bei  $T_S = 6\ \text{K}$  präpariert wurde. Er zeigt zwar drei Stufen und das erwartete Verhältnis von Neon zu Argon, die erste Desorption von Neon erfolgt jedoch bei etwa 12 K. Offensichtlich führt die bei diesen Substrattemperaturen vorhandene Beweglichkeit der Neonatome während des Aufdampfvorgangs zu deutlich anderen Strukturen und einem entsprechend unterschiedlichen Abdampfverhalten. Frühere Messungen an reinen Neon- und Wasserstofffilmen belegen, dass höhere Substrattemperaturen während des Aufdampfvorgangs zu beträchtlichen Änderungen der Filmstruktur führen, deren Grad an Unordnung reduziert ist [Cla94,Sch78]. Eine systematische Untersuchung unter Variation



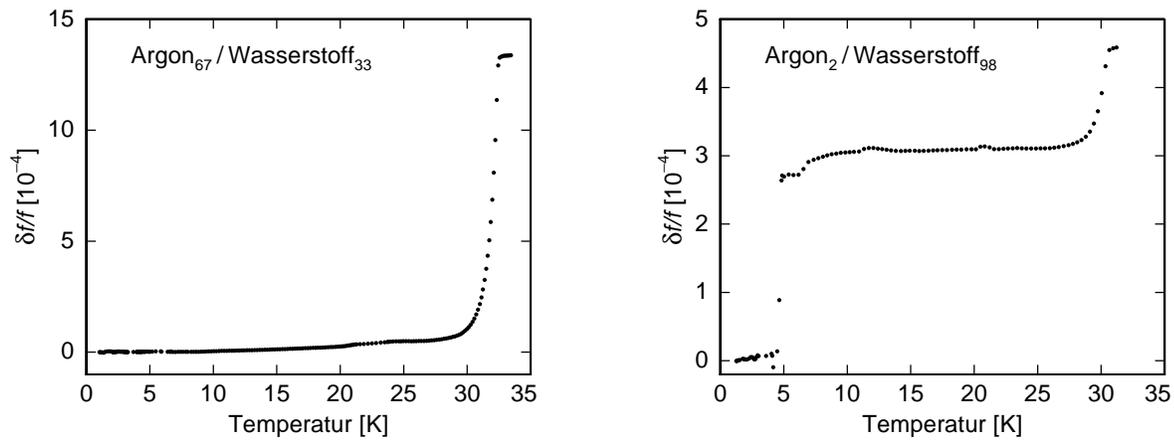
**Bild 5.24:** Relative Frequenzänderung und deren Ableitung nach der Temperatur bei Variation der Substrattemperatur  $T_S$  während der Filmpräparation.

der Substrattemperatur und des Konzentrationsverhältnisses könnte Aufschluss über die Entwicklung des extremen Ungleichgewichts zu gleichgewichtsnäheren Zuständen geben. Außerdem ist eine interessante Frage, ob die Variation anderer Aufdampfparameter zu ähnlich gravierenden Modifikationen im Frequenzverlauf führt.

Die Interpretation des Abdampfverhaltens an dem System Kr/Ar ließe sich durch Untersuchungen an Mischungen aus Xe/Kr überprüfen. Aufgrund des Größenverhältnisses  $\eta = 0.96$  erwartet man in diesem Fall ebenfalls ein kontinuierliches Abdampfverhalten.

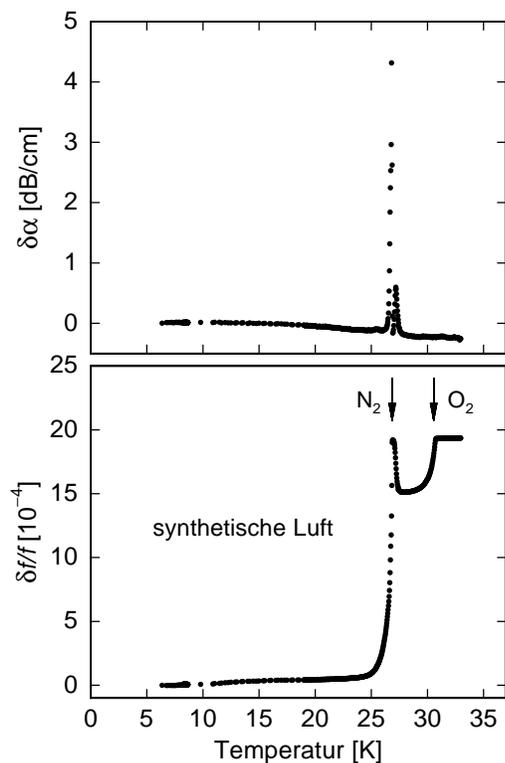
Werden eine oder beide Komponenten der Mischung durch ein Nichtedelgas ersetzt, so kann der Einfluss der Teilchenwechselwirkung auf das Abdampfverhalten studiert werden. In einem ersten Schritt bietet sich Wasserstoff an, der immerhin noch edelgasähnliche Eigenschaften besitzt. Das  $H_2$ -Molekül wechselwirkt über die van-der-Waals-Kraft und besitzt im Grundzustand Kugelsymmetrie. Obwohl es nur 10% der Masse von Neon besitzt, ist es von seiner Ausdehnung sogar größer. Die Desorptionstemperatur liegt bei etwa 3.8 K. In Abb. 5.25 sind für zwei Ar/ $H_2$ -Filme mit unterschiedlichem Konzentrationsverhältnis die Desorptionsvorgänge dargestellt.

Rein qualitativ sind die beiden Frequenzgänge aus der Untersuchung der Edelgassysteme bekannt. Bei der Desorption des im linken Teilbild gezeigten Films, der etwa doppelt so viel Argon wie  $H_2$  enthält, findet ein kontinuierlicher Frequenzanstieg statt. Dies deutet auf ein stetiges Abdampfen von Wasserstoff hin, bis etwa bei 28 K die Argonatome zu desorbieren beginnen. Im rechten Teilbild ( $Ar/H_2 \approx 1 : 50$ ) sind im Frequenzverlauf drei charakteristische Stufen erkennbar. Während die Frequenzerhöhung bei 4 bzw. 6.5 K dem Abdampfen von Wasserstoff zugeordnet werden kann, wird der dritte Frequenzanstieg durch Argon verursacht. In diesem Fall desorbiert die leichtere Komponente wieder bei zwei diskreten Temperaturwerten. Es gibt jedoch einige bemerkenswerte Unterschiede.



**Bild 5.25:** Relative Frequenzänderung bei der Desorption zweier Ar/Wasserstoff-Filme mit unterschiedlichen Konzentrationen.

Die Temperatur der zweiten Desorptionsstufe ist mit 6.5 K erstaunlich niedrig. Die Größe  $\text{Ar}/\text{H}_2(6.5 \text{ K})$ , die analog zu Gl. (5.3) gebildet wird, ergibt ein Verhältnis von 1 : 4. Dies steht in doppelter Weise im Gegensatz zu den untersuchten Edelgassystemen. Zum einen werden dort nur Verhältnisse mit einem Faktor zwischen zwei und drei gefunden, zum anderen ergibt sich bei Edelgasen ein Verhältnis zu Gunsten der schwereren Komponente, hier ist es umgekehrt.



**Bild 5.26:** Desorptionsverhalten von synthetischer Luft.

In Abb. 5.26 ist der Desorptionsvorgang von synthetischer Luft dargestellt. Die binäre Nichtedelgasmischung aus 20.5 % Sauerstoff und 79.5 % Stickstoff bietet ebenfalls eine interessante Vergleichsmöglichkeit bezüglich des prinzipiellen Abdampfverhaltens. Beide Atomsorten sind hinsichtlich Größe, Masse und Bindungsenergie mit Argon vergleichbar, besitzen jedoch keine Kugelsymmetrie.

Der Frequenzgang unterscheidet sich in beträchtlicher Weise von dem der anderen Filme und besitzt weder einen kontinuierlichen noch einen dreistufigen Anstieg. Nach zunächst flachem Verlauf kommt es bei etwa 26 K zu einem starken Anstieg, der durch die Desorption von Stickstoff verursacht wird. Im Frequenzgang wird während dieses Prozesses eine starke Überhöhung beobachtet, und der Dämpfungsverlauf zeigt ein scharfes Maximum. Die Ursache für dieses Verhalten wird in Kap. 5.3.6. diskutiert. Die Frequenzzunahme bei etwa 32 K erfolgt durch die Desorption von Sauerstoff. Die Desorption von synthetischer Luft zeigt damit qualitativ das Verhalten von Mischungen aus  $\text{Ar}_{<8}/\text{Ne}_{>92}$  (s. Abb. 5.18). Beide Komponenten dampfen bei ihrer jeweiligen Desorptionstemperatur ohne erkennbare gegenseitige Beeinflussung ab. Das Desorptionsverhalten einer Mischung mit geringerem Anteil von Stickstoff könnte möglicherweise klären, ob bei dieser Nichtedelgasmischung prinzipiell eine Separation in zwei Phasen erfolgen kann.

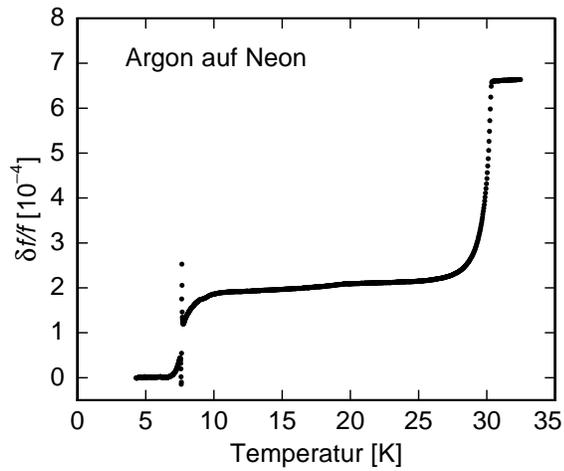
Aus Abb. 5.26 lassen sich außerdem gemäß den in Abb. 5.11 angewandten Kriterien die Desorptionstemperaturen von  $\text{N}_2$  und  $\text{O}_2$  ableiten. Es ergeben sich Werte von 26 K für Stickstoff und 31.5 K für Sauerstoff. Damit sind diese Substanzen im Desorptionsspektrum eindeutig nachweisbar. Für die in dieser Arbeit diskutierten Edelgasfilme kann eine Verunreinigung durch Luft ausgeschlossen werden.

### 5.3.5. Schichtsysteme

Für das Verständnis der Filmstruktur und der Wechselwirkung zwischen den beteiligten Komponenten sind Betrachtungen von Desorptionsprozessen an Edelgasfilmen hilfreich, bei denen beide Gasarten in zwei Schichten übereinander auf das Substrat aufgebracht wurden. Bei allen in diesem Abschnitt gezeigten Messungen wurde jeweils zunächst ein Neonfilm und anschließend eine Schicht Argon aufgedampft, d.h. die Neonatome mit der niedrigeren Desorptionstemperatur wurden durch das Substrat auf der einen Seite und durch den Argonfilm auf der anderen Seite eingeschlossen.

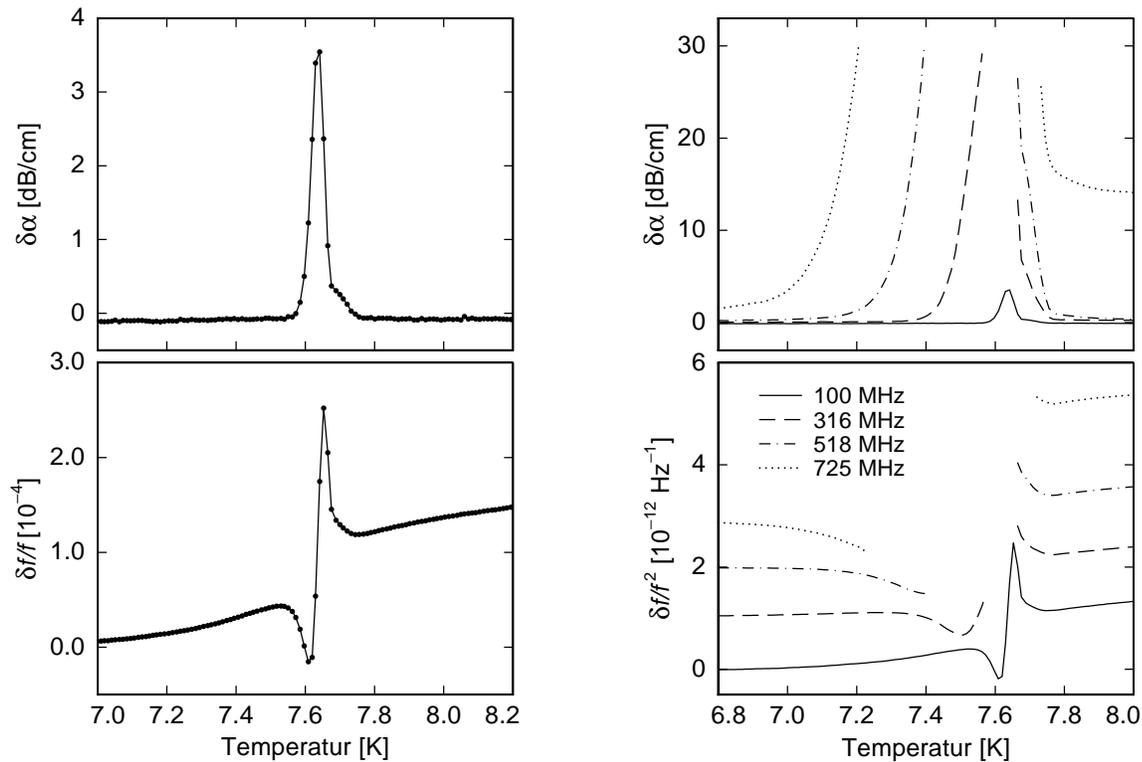
Aus dieser Anordnung ergeben sich interessante Fragestellungen: Wie verhalten sich bei einer Temperaturerhöhung die zunehmend mobiler werdenden Neonatome oberhalb ihrer Desorptionstemperatur? Welche Dynamik entwickelt das System? Besitzt der Argonfilm eine ausreichende Porosität, dass die Neonatome hindurch desorbieren können oder wirkt die Argonschicht wie eine Art Verschluss, der durch den zunehmenden Dampfdruck der eingeschlossenen Neonatome bei einer bestimmten Temperatur aufgebrochen wird? Werden sich die Atome der beiden Filme mischen und Strukturen wie bei den im vorigen Abschnitt beschriebenen Gemischen ausbilden? Tritt bei  $T \approx 20$  K ebenfalls eine Neondesorptionsstufe auf?

Abb. 5.27 zeigt den Desorptionsvorgang einer relativ dünnen Schichtstruktur mit etwa 40 nm Gesamtdicke, die aus einem Neon- und Argonfilm ähnlicher Dicke zusammengesetzt ist. Der Frequenzverlauf steigt jeweils bei der Neon- und der Argondesorptionstemperatur steil an, dazwischen verläuft er weitgehend flach. Dem ersten Anstieg ist eine kurzzeitige Fluktuation zu tiefen und hohen Werten überlagert. Der Frequenzhub zwischen 6 und 11 K ist identisch mit demjenigen, der beim Aufdampfen des Neonfilms entstanden ist. Daraus lassen sich zwei wichtige Resultate ableiten. Der Argonfilm ist für die Desorption der Neonatome nicht hinderlich. Er muss deshalb in seiner Dichte soweit erniedrigt sein, dass



**Bild 5.27:** Desorption eines Schichtsystems, bei dem zuerst etwa 20 nm Neon und anschließend 18 nm Argon aufgedampft wurden.

seine Struktur ausreichend viele Kanäle besitzt, durch die die Neonatome zur Oberfläche diffundieren und desorbieren können. Da der Neonfilm außerdem bei  $T \approx 8$  K nahezu vollständig desorbiert — im Temperaturbereich von 11 – 20 K kommt es lediglich zu einem marginalen Frequenzanstieg — findet weitgehend keine Durchmischung mit dem Argonfilm statt, insbesondere existiert keine ausgeprägte Desorptionsstufe bei 20 K.

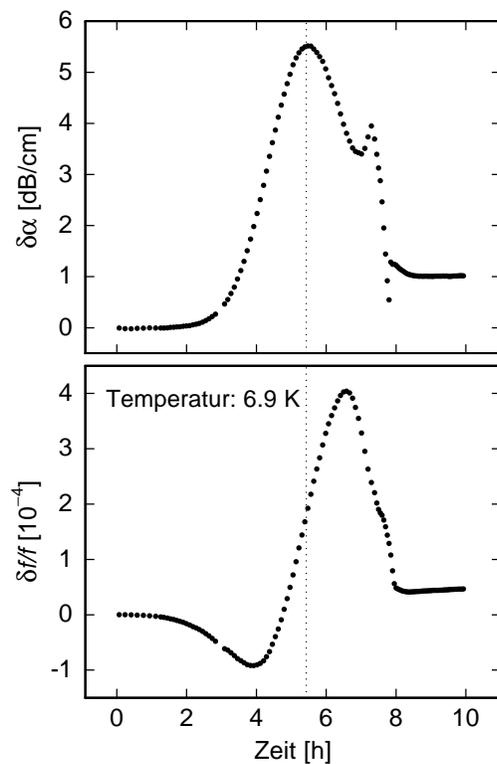


**Bild 5.28:** Dämpfungsänderung und  $\delta f/f$  bzw.  $\delta f/f^2$  des Desorptionsvorgangs aus Abb. 5.27 um den Temperaturbereich der Neondesorption für die Grundmode (links) bzw. für alle vier Moden (rechts).

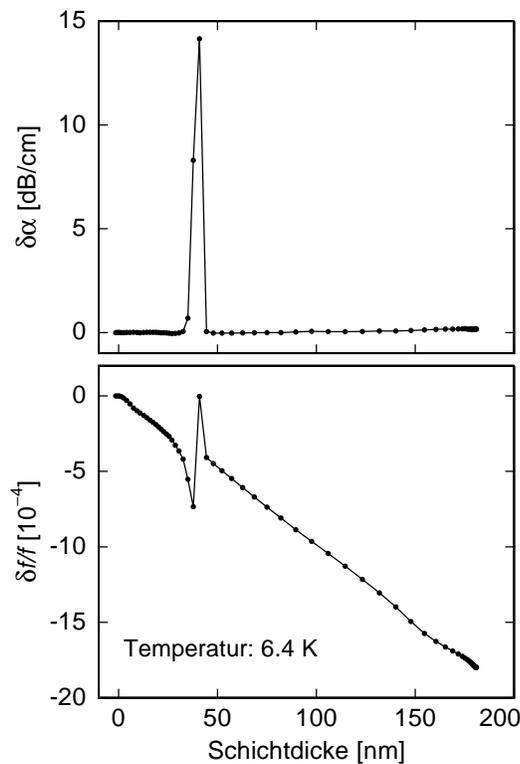
Bei genauerer Betrachtung der Neondesorption um 8 K zeigt sich ein Verlauf von Frequenz und Dämpfung, der in dieser Weise weder bei reinen Edelgasfilmen noch bei homogenen Mischungen auftritt. In Abb. 5.28 sind die Messgrößen für diesen Temperaturbereich so aufgetragen, dass ihr Verlauf aufgelöst werden kann. Die Frequenz nimmt aufgrund der Neondesorption zunächst zu, beginnt jedoch oberhalb von 7.5 K zu fallen. Bei  $T = 7.6$  K

kommt es zu einem sprunghaften Anstieg vom minimalen zum maximalen Wert, danach beginnt die Frequenz wieder abzunehmen und mündet oberhalb von 7.7 K in den durch die Neondesorption verursachten Anstieg ein. Währenddessen wächst die Dämpfung zunächst stark an, fällt jedoch anschließend wieder um denselben Betrag. Ihr Maximalwert wird exakt bei derjenigen Temperatur erreicht, bei der die Frequenzänderung den sprunghaften Wechsel zeigt.

Im rechten Teilbild sind die Messgrößen für alle vier Frequenzen aufgetragen. Die Obermoden verhalten sich prinzipiell ähnlich wie die Grundmode, sie werden jedoch so stark gedämpft, dass zwischenzeitlich eine Signaldetektion nicht mehr möglich ist. Der anfängliche Frequenzabfall und der entsprechende Dämpfungsanstieg finden für die höheren Frequenzen zunehmend bei niedrigeren Temperaturen statt. Dieses Verhalten ist aus Messungen bekannt, bei denen die Oberflächenwellen an resonatorartige Strukturen auf dem Substrat koppeln [Ple91,Cla94,Cla95].



**Bild 5.29:** Zeitliche Entwicklung der Messgrößen während des Temperns bei 6.9 K. Das Schichtsystem besitzt eine Gesamtdicke von 130 nm bei einem Verhältnis 1.3 : 1 von Argon- zu Neonfilmdicke.

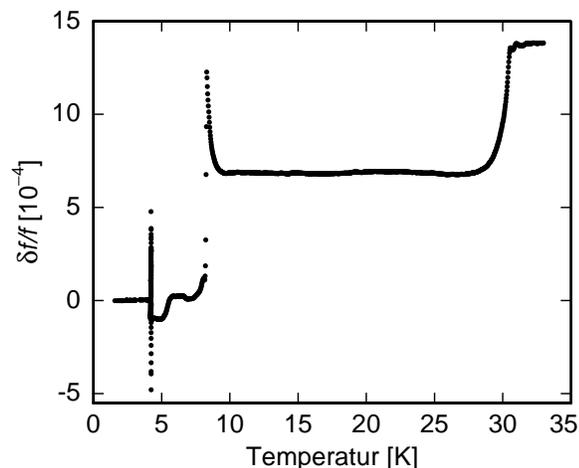


**Bild 5.30:** Frequenz- und Dämpfungsänderung beim zusätzlichen Aufdampfen von Argon auf ein etwa 100 nm dickes Schichtsystem aus zwei gleichdicken Neon- und Argonfilmen. Die Aufdampftrate betrug etwa 8 nm/min.

Abb. 5.29 zeigt den zeitlichen Verlauf von  $\delta f/f$  und  $\delta\alpha$  eines Schichtsystems, bei dem die Filmdicken jeweils um etwa 70 % erhöht sind. Während der Film bei einer konstanten Temperatur von 6.9 K gehalten wird, kann der Entstehungsprozess der Resonanz anhand der Messgrößen verfolgt werden. Im Gegensatz zum vorherigen Film tritt die Resonanz hier bei einem niedrigeren Temperaturwert von 6.9 K auf, was durch die lange Zeitspanne, die das System bei dieser Temperatur verweilt, bedingt ist. Messungen an weiteren

Schichtsystemen zeigen, dass das Auftreten der Resonanz mit der Argonfilmdicke variiert, z.B. wird bei einer Schichtstruktur mit einem gegenüber der Neonschicht fünfmal dickeren Argonfilm keine Resonanz beobachtet. Bei den für die Resonanzbildung verantwortlichen Strukturänderungen handelt es sich offensichtlich nicht um einen Phasenübergang bei einer wohldefinierten Temperatur, sondern um einen thermisch aktivierten Prozess. Dies kann zusätzlich anhand der in Abb. 5.30 gezeigten Messung belegt werden. Es handelt sich um ein Schichtsystem aus einem etwa gleich dicken Neon- und Argonfilm, das zunächst kurzzeitig auf  $T \approx 7$  K erwärmt wurde. Danach wurde durch erneutes Aufdampfen von Argon bei einer konstanten Temperatur von 6.4 K die Masse der oberen Schicht erhöht. Dies führt zu einer Erniedrigung der Temperatur, bei der die Resonanz auftritt. Nach dem zusätzlichen Aufdampfen von 40 nm Argon ist im Verlauf der Messgrößen die Resonanzentstehung sichtbar. Bei einem äquivalenten Experiment, bei dem die Substrattemperatur jedoch bei  $T \approx 1$  K gehalten wurde, erfolgte dies auch nicht nach einer sehr großen Massenerhöhung, die einem Vielfachen der Masse der ursprünglichen Argonschicht entsprach. Das unterschiedliche Verhalten kann nur durch die verschiedenen Temperaturen begründet werden. Die für die Entstehung der Resonanz notwendigen Strukturen sind nach dem Aufdampfen der Filme noch nicht vorhanden, es ist eine gewisse Mindesttemperatur notwendig, damit diese Strukturen gebildet und durch die Oberflächenwellen angeregt werden können.

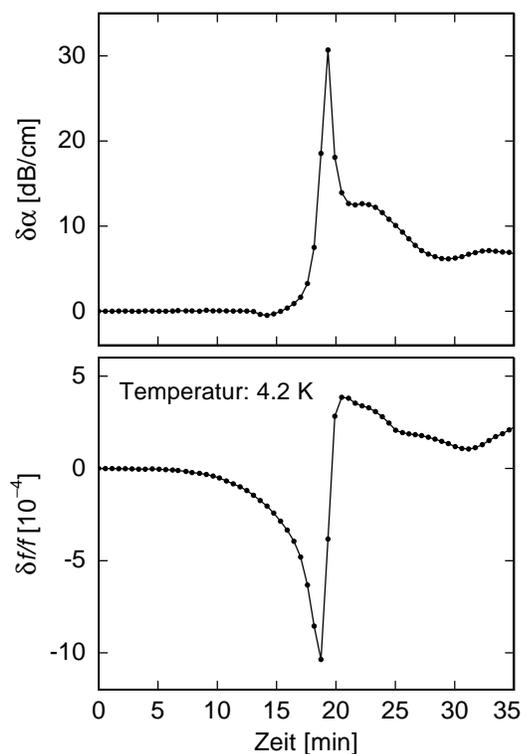
In Abb. 5.31 ist der Desorptionsprozess eines 150 nm dicken Schichtsystems gezeigt. Außer der Überhöhung bei 7 K besitzt der Frequenzverlauf eine weitere Struktur bei einer niedrigeren Temperatur, die bei den dünnen Filmen nicht zu sehen ist. In Abb. 5.32 ist der zeitliche Verlauf der Messgrößen bei einer Temperatur von  $T = 4.2$  K aufgetragen. Frequenz und Dämpfung zeigen auch hier die typischen Anzeichen resonanten Verhaltens.



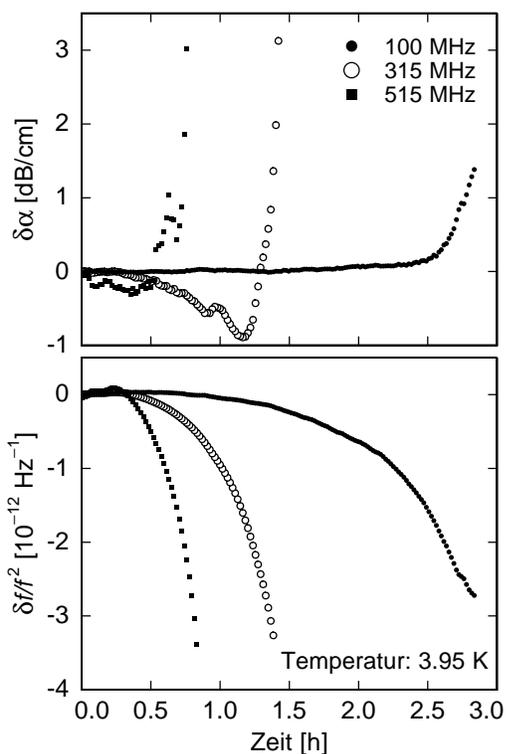
**Bild 5.31:** Schallgeschwindigkeitsverlauf beim Aufwärmen eines Schichtsystems aus etwa 30 nm Argon auf 70 nm Neon. Neben den Änderungen im Frequenzgang durch die 7 K-Resonanz ist bei 4 K eine zusätzliche Signatur sichtbar.

In Abb. 5.33 ist bei einem weiteren Schichtsystem der zeitliche Verlauf der Messgrößen bei einer konstanten Temperatur von  $T = 3.95$  K dargestellt. Der nacheinander einsetzende Frequenzabfall und der entsprechende Dämpfungsanstieg deuten darauf hin, dass es sich auch hier um einen thermisch aktivierten Prozess handelt.

Im Gegensatz zur 7 K-Resonanz hat das Schichtdickenverhältnis keinen Einfluss auf die Existenz der Resonanz bei 4 K, dafür ist eine Mindestdicke der beiden Edelgasfilme notwendig. Bei zunehmenden Schichtdicken wachsen auch die Resonanzeffekte entsprechend an, z.B. ist die Frequenzänderung der Grundmode bei einem Schichtsystem mit etwa 400 nm



**Bild 5.32:** Zeitlicher Verlauf von  $\delta f/f$  und  $\delta\alpha$  bei einer nahezu konstanten Temperatur von 4.2 K



**Bild 5.33:** Verlauf von  $\delta f/f^2$  und  $\delta\alpha$  bei einer konstanten Temperatur von  $T = 3.95 \text{ K}$ . Gezeit ist der Beginn der Resonanzentwicklung.

Gesamtdicke gegenüber dem in Abb. 5.31 gezeigten Film um einen Faktor 20 erhöht. Außerdem erscheinen im zeitlichen Verlauf neben der stark ausgeprägten Hauptresonanz noch zusätzlich kleine Nebenresonanzen zu späteren Zeitpunkten. Wird das System nach dem Durchlaufen der Resonanzkurve abgekühlt, lässt sich weder während der Temperaturniedrigung noch bei erneutem Aufwärmen eine Resonanz beobachten.

Beim Desorptionsvorgang eines räumlich umgekehrt angeordneten Systems mit einer Neonschicht auf einem Argonfilm erwartet man separates Abdampfen von Neon und Argon bei ihren entsprechenden Desorptionstemperaturen. Der Verlauf der Messgrößen zeigt jedoch auch in dieser Anordnung bei 4 K eine — wenn auch etwas schwächer ausgeprägte — Resonanz, bei 7 K wird dagegen wie erwartet nur die Desorption von Neon beobachtet.

### 5.3.6. Diskussion der Schichtsysteme

Ein wesentliches Resultat der Messungen an Schichtsystemen ist die Beobachtung, dass der Neonfilm bei  $T_D(\text{Ne})$  vollständig desorbiert. Der Argonfilm ist für die darunter liegenden Neonatome durchlässig und muss eine entsprechend niedrige Dichte besitzen. Trotz der hohen Porosität des Argonfilms konnten auch nach 30-stündigem Tempern eines Schichtsystems knapp unterhalb von  $T_D(\text{Ne})$  kaum Anhaltspunkte für eine Durchmischung der Filme gefunden werden. Im Gegensatz zu den Ar/Ne-Mischungen zeigen die Schichtsysteme deshalb keine Neondesorptionsstufe bei 20 K. Offensichtlich ist außer der Substrattemperatur (vgl. Abb. 5.24) auch die ursprüngliche Anordnung der Atome von entscheidender Bedeutung für die Strukturbildung bei einer Erwärmung der Filme. Nur wenn die beiden Edelgasarten während der Filmpräparation homogen verteilt werden, ist eine Phasenseparation und die Bildung von Strukturen der Form  $AB_2$  oder  $AB_3$  möglich.

Die im Verlauf der Messgrößen beobachteten Resonanzkurven lassen weitere Schlüsse über die Strukturänderungen in diesen Systemen zu. Die charakteristischen Merkmale der beiden Resonanzen sind in Tab. 5.2 zusammenfassend dargestellt.

4 K-Resonanz	7 K-Resonanz
<ul style="list-style-type: none"> <li>• thermisch aktiviert</li> <li>• Auftreten erst in den höheren, danach in den tieferen Frequenzen</li> <li>• irreversibler Prozess</li> </ul>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• abhängig von der Gesamtfilmdicke</li> <li>• bei dicken Filmen weitere kleinere Nebenresonanzen</li> <li>• unabhängig von Schichtreihenfolge</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• abhängig auch vom Schichtdickenverhältnis</li> <li>• Verlauf qualitativ immer gleich</li> <li>• nur für Neon unter Argon</li> </ul>

**Tab. 5.2:** Charakteristische Eigenschaften der beiden Resonanzen, die bei der Desorption von Schichtsystemen aus Neon und Argon beobachtet werden.

Die 7 K-Resonanz ist nur für Schichtsysteme beobachtbar, bei denen sich Argon auf Neon befindet. Da reine Neonfilme ebenfalls keine Resonanz zeigten, kann eine mögliche Wechselwirkung mit dem Substrat ebensowenig die ausschlaggebende Ursache sein wie die Existenz einer Grenzfläche zwischen den beiden Schichten. Der Schlüssel zum Verständnis liegt in der Abhängigkeit vom Schichtdickenverhältnis und der bei zunehmenden Argonfilmdicken erfolgten Verschiebung der Temperatur, bei der die Resonanz auftritt.

Beim Einsetzen der Desorption besitzen die Atome des polykristallinen Neonfilms eine sehr große Mobilität. Wahrscheinlich beginnen die kleinen Kristallite zu wachsen; mit zunehmender Temperatur gewinnen sie rasch an Größe. Bei geeigneter Größe können ihre Eigenmoden durch die Oberflächenwellen angeregt werden. Aufgrund des Wachstums verschiebt sich die Eigenfrequenz ständig zu kleineren Werten, so dass die zeitliche Änderung der Messgrößen den charakteristischen Resonanzverlauf zeigt.

Unter dieser Annahme können alle in Tab. 5.2 aufgelisteten Merkmale der 7 K-Resonanz erklärt werden. Es handelt sich um einen thermisch aktivierten Prozess, da nur bei ausreichender Mobilität das Kristallitwachstum erfolgen kann. Bei kleinen Kristallitgrößen kann deren Resonanzfrequenz durch die Obermoden, mit zunehmender Größe auch durch die niederfrequenten Moden angeregt werden. Dementsprechend treten Änderungen im zeitlichen Verlauf der Messgrößen, die durch die Resonanzstruktur bedingt sind, zuerst bei den hohen Frequenzen auf. Weiterhin ist das Kristallitwachstum bei einer Temperaturerniedrigung nicht umkehrbar, es handelt sich um einen irreversiblen Prozess.

Aufgrund der Masse des Argonfilms wird die Resonanzfrequenz der Kristallite modifiziert; dies führt zu einer Erniedrigung der Temperatur, bei der die Resonanz auftritt. Offensichtlich ermöglicht erst eine geeignete Argonschichtdicke, die die Resonanzfrequenz der Kristallite in den Größenbereich der Bauteilfrequenzen erniedrigt, die Beobachtung der 7 K-Resonanz. Wahrscheinlich beginnen bei der Desorption eines reinen Neonfilms die Kristallite ebenfalls zu wachsen [Cla94]. Aufgrund der fehlenden Argonmasse besitzen diese jedoch so hohe Resonanzfrequenzen, dass sie durch die Oberflächenwellen nicht

angeregt werden können. Bei reinen Neonfilmen und dem Schichtsystem Neon auf Argon sind deshalb keine Resonanzen im Verlauf der Messgrößen beobachtbar.

Die starke Überhöhung des in Abb 5.26 gezeigten Frequenzgangs bei der Desorption von synthetischer Luft wird durch denselben Mechanismus wie die 7 K-Resonanz bei dem System Ar/Ne verursacht. Obwohl es sich um eine Mischung und kein Schichtsystem handelt, kommt es während der Desorption von Stickstoff zur Bildung von Kristalliten, die zu dem beobachteten Verhalten der Messgrößen führt.

Die 4 K-Resonanz ist von allen in dieser Arbeit gezeigten Phänomenen sicherlich „the most weird guy“ [Osh00]. Die durchgeführten Messungen liefern nur wenig eindeutige Hinweise über die Ursachen des Entstehungsprozesses. Die Temperatur, bei der die Resonanz beobachtet wird, fällt nach Abb. 5.22 mit  $T \approx 4$  K gerade in den Temperaturbereich zunehmender Beweglichkeit der Neonatome. Da es sich ebenfalls um einen thermisch aktivierten Prozess handelt, ist die einsetzende Mobilität der Neonatome vermutlich eine notwendige Voraussetzung. Es muss jedoch darauf hingewiesen werden, dass die Beweglichkeit der Atome bei dieser Temperatur immer noch sehr viel geringer als bei der Bildung der 7 K-Resonanz ist. Ein weiteres Indiz liefert die Beobachtung, dass die 4 K-Resonanz bei der Desorption eines umgekehrt angeordneten Schichtsystems mit Neon auf Argon ebenfalls auftritt. Dies deutet darauf hin, dass für die Resonanzentstehung die Grenzfläche zwischen dem Neon- und Argonfilm von entscheidender Bedeutung ist.

Eine mögliche Erklärung für die 4 K-Resonanz kann unter Voraussetzung einer gemischten Grenzschicht zwischen den beiden Filmen abgeleitet werden. Mit einsetzender Mobilität beginnen die Neonatome an der Grenzfläche in den Argonfilm einzudringen. Als Folge entsteht zwischen dem reinen Neon- und Argonfilm eine Grenzschicht, in der die Atome der verschiedenen Edelgasarten zumindest teilweise durchmischt sind. Grenzschichten dieser Art können charakteristische Fluktuationen besitzen [Jas84,For91], d.h. es bilden sich sogenannte Kapillarwellen aus. Wenn die Korrelationslänge dieser Kapillarwellen dieselbe Größenordnung wie die Wellenlänge der Oberflächenwellen besitzt, sind Wechselwirkungen zwischen den beiden Wellentypen denkbar. Aus einem Wachstum der Grenzschicht folgt dann eine entsprechende Erniedrigung der Resonanzfrequenz [Ker99] und es kann der charakteristische Verlauf einer Resonanzkurve bei den Messgrößen beobachtet werden.

Die Bildung einer Grenzschicht in der beschriebenen Weise und die Anregung von Kapillarwellen durch Oberflächenwellen sind jedoch ebensowenig gesichert wie die Annahme, dass dieser Prozess für die 4 K-Resonanz verantwortlich ist. Für ein tiefergehendes Verständnis der Resonanzeffekte sind weitere Messungen unter systematischer Variation der Parameter notwendig, z.B. Schichtsysteme unter Beteiligung eines Krypton- und/oder Xenonfilms. Während die Ursache der 4 K-Resonanz eher unklar bleibt, können die Resonanzeffekte bei 7 K insgesamt befriedigend erklärt werden. Die Motivation für die Untersuchung der Schichtsysteme bestand jedoch darin, die Struktur von Edelgasfilmen besser kennenzulernen. Die aus den durchgeführten Messungen gewonnenen Erkenntnisse wurden unter diesem Gesichtspunkt ausführlich diskutiert. Eine tiefergehende Untersuchung möglicher Resonanzstrukturen in Schichtsystemen war nicht Hauptanliegen dieser Arbeit, deshalb wird von einer weiterführenden Diskussion an dieser Stelle abgesehen.

## 6. Elastische Eigenschaften von Edelgasfilmen

In diesem Kapitel werden die elastischen Eigenschaften verschiedener Edelgasfilme diskutiert. Es handelt sich um einen reinen Neon-, Argon- bzw. Kryptonfilm und um zwei Ar/Ne-Mischungen mit Neonanteilen von 38 bzw. 51 %. Der Einfachheit halber werden diese beiden Filme mit Ar/Ne(2:1) und Ar/Ne(1:1) bezeichnet. Für die Diskussion ist es unabdingbar, Kenntnisse über die Filmdicke, Dichte und elastischen Konstanten zu besitzen. Deshalb erfolgt zunächst die Bestimmung der Materialkonstanten für die frisch präparierten Filme und deren Änderung während des Temperns (Kap. 6.1.). Anschließend werden die reversiblen Temperaturänderungen der Messgrößen diskutiert und mit Rechnungen nach dem Tunnelmodell verglichen (Kap. 6.2.).

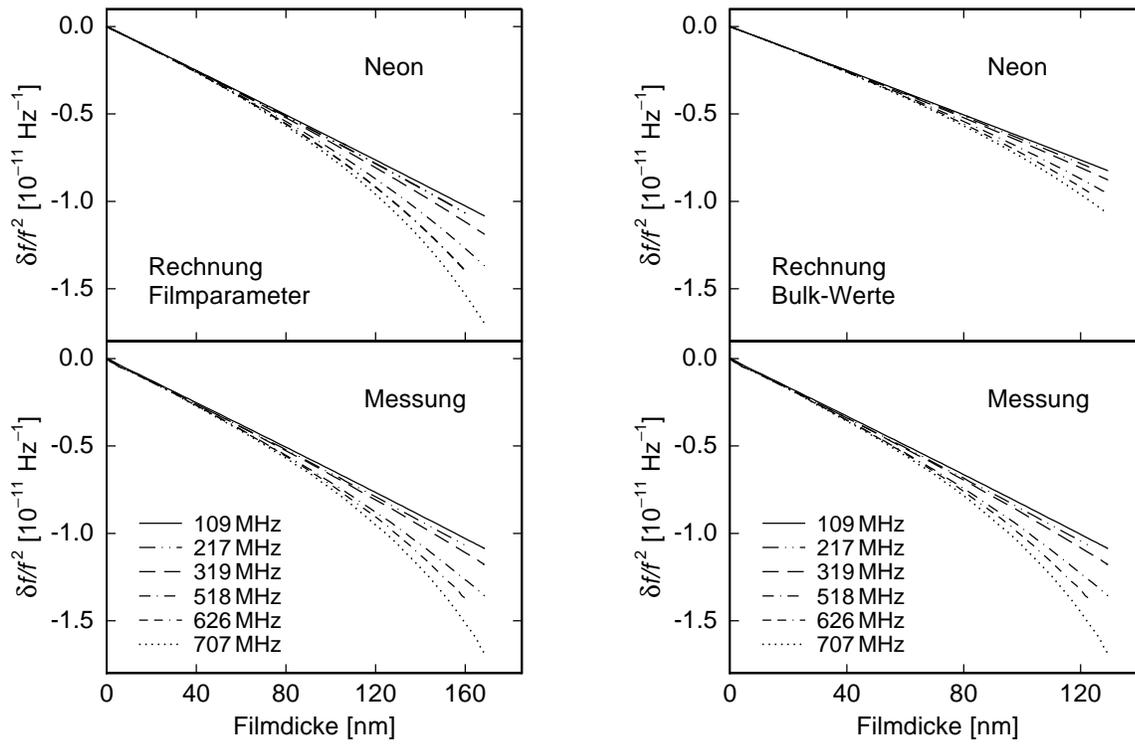
### 6.1. Bestimmung der Materialparameter

#### 6.1.1. Der Aufdampfprozess

Aufgrund der porösen Struktur abschreckend kondensierter Filme erwartet man eine deutliche Diskrepanz der Dichte und elastischen Konstanten im Vergleich zu Volumenkristallen. Die Parameter der frisch präparierten Filme werden in einem Selbstkonsistenz-Verfahren über numerische Berechnungen — im Wesentlichen wird die Wellengleichung (4.4) für ein Schichtsystem aus Substrat und Film unter den gegebenen Randbedingungen gelöst — von Aufdampfprozessen abgeschätzt [Gen94] und mit den experimentellen Daten verglichen. Die Abweichungen zwischen theoretischen und experimentellen Daten lassen sich durch Variation der Simulationsparameter minimieren. Unter Verwendung der auf diese Weise gewonnenen Werte für die elastischen Konstanten  $c_{11}$  und  $c_{44}$  sowie der Dichte  $\rho$  lässt sich aus Gl.(4.18) die Dicke des entsprechenden Films ableiten.

In Abb. 6.1 sind die Simulationsergebnisse im Vergleich mit den experimentellen Daten exemplarisch für den untersuchten Neonfilm dargestellt. Das linke Teilbild zeigt eine Rechnung unter Verwendung derjenigen Materialparameter, mit denen die bestmögliche Übereinstimmung mit den gemessenen Daten erzielt werden konnte (s. Tab. 6.1). Der rechts dargestellte Vergleich macht deutlich, dass unter Benutzung von Bulk-Werten keine gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment erreicht wird.

Die Abweichungen der theoretischen Abschätzungen von den experimentellen Daten sind allgemein für hohe Frequenzen stärker ausgeprägt als für niedrige. Da die numerischen Rechnungen unter Annahme eines homogenen Films mit einheitlicher Dicke erfolgen, werden Effekte durch Rayleighstreuung an Inhomogenitäten sowie Variationen der Schichtdicke und Dichte ebensowenig berücksichtigt wie der Einfluss der auf das Substrat aufgetragenen IDT-Struktur. Alle durch diese Effekte verursachten Abweichungen sollten für höhere Frequenzen verstärkt auftreten. Außerdem ist die Annahme einer auf dem gesamten Bauteil konstanten Filmdicke nicht gerechtfertigt. Um eine konsistente Beschreibung der Frequenzänderung beider Laufbahnen mit einem Parametersatz zu erzielen, muss man



**Bild 6.1:** Numerische Simulation des Aufdampfvorgangs im Vergleich mit den experimentellen Daten. Im linken Teilbild wurde mit den „optimalen“ Materialparametern gerechnet, rechts dagegen Bulk-Werte verwendet.

annehmen, dass die Schichtdicke bei der zweiten Laufbahn gegenüber der ersten um etwa 3.5% verringert ist. Die Homogenität der Dicke auf einer einzelnen Laufstrecke variiert vermutlich in vergleichbarer Weise. Da die Kenntnis dieser Filmdickenreduktion erst durch die Simulation des Aufdampfprozesses erfolgt, stellt sie einen weiteren Fitparameter dar; für die Bestimmung von  $c_{11}$ ,  $c_{44}$  und  $\rho$  werden deshalb nur die Frequenzverläufe der ersten Laufbahn verwendet.

Der „optimale“ Parametersatz wird nach mehreren Kriterien ausgewählt. In einem ersten Schritt wird als Maß für die Übereinstimmung als eine Art normierte Standardabweichung zwischen berechneten  $(\delta f/f^2)_{\text{theo}}$  und gemessenen Werten  $(\delta f/f^2)_{\text{exp}}$  die Größe

$$\Delta I/I = \frac{\int_0^h \left| \left( \frac{\delta f}{f^2} \right)_{\text{theo}} - \left( \frac{\delta f}{f^2} \right)_{\text{exp}} \right| dz}{\int_0^h \left| \left( \frac{\delta f}{f^2} \right)_{\text{exp}} \right| dz} \quad (6.1)$$

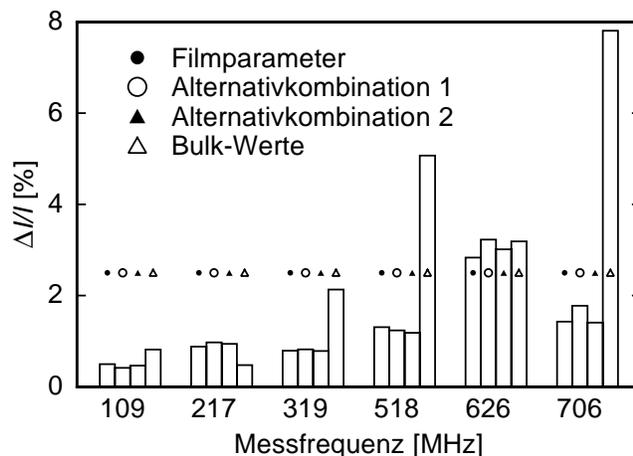
ermittelt. Die Integrale erstrecken sich bis zu der bei Beendigung des Aufdampfprozesses erreichten Filmdicke  $h$ . In Abb. 6.2 sind die Werte von  $\Delta I/I$  für die in Tab. 6.1 aufgelisteten Parameterkombinationen aufgetragen. Die im linken Teilbild von Abb. 6.1 gezeigte Simulation des Neonaufdampfvorgangs wurde unter Verwendung der Kombination „Filmparameter“ erstellt.

Die beiden aufgeführten Alternativkombinationen liefern ebenfalls eine gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment. Die Forderung nach minimalem  $\Delta I/I$  führt zu

keinem eindeutigen Ergebnis, sondern liefert lediglich einen Wertebereich, innerhalb dessen die einzelnen Simulationsparameter variiert werden können.

Parametersatz	$\rho$	$c_{11}$	$c_{44}$
Neon	[kg/m <sup>3</sup> ]	[10 <sup>9</sup> N/m <sup>2</sup> ]	[10 <sup>9</sup> N/m <sup>2</sup> ]
Filmparameter	1150	1.35	0.65
Alternativkombination 1	850	2.00	0.80
Alternativkombination 2	985	1.70	0.70
Bulk-Werte	1500	1.90	0.75

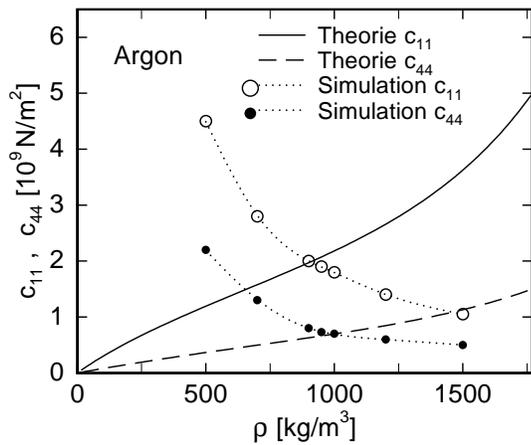
**Tab. 6.1:** Die in Abb. 6.2 verwendeten Kombinationen von Dichte und elastischen Konstanten für einen Neonfilm. Die Bulk-Werte stammen aus [Kor77].



**Bild 6.2:** Die relativen Abweichungen  $\Delta I/I$  zwischen gemessenem und berechnetem Neonaufdampfvorgang für verschiedene Konstellationen von Dichte und elastischen Konstanten des Films. Die Werte dieser Kombinationen sind in Tabelle 6.1 angegeben. Die Größe  $\Delta I/I$  wird im Text erläutert.

Im Prinzip kann bei der Simulation für jeden gegebenen Wert der Dichte ein entsprechender Satz der elastischen Konstanten gefunden werden, mit dem eine zumindest befriedigende Übereinstimmung mit den experimentellen Daten erzielt werden kann. Es sind jedoch nicht alle Kombinationen physikalisch sinnvoll. Bei Alternativkombination 1 ist die Dichte gegenüber dem Bulk-Wert stark reduziert, die Konstante  $c_{11}$  besitzt dagegen einen größeren Wert. Da abschreckend kondensierte Filme aufgrund ihrer Porosität geringere elastische Konstanten aufweisen sollten, ist eine solche Parameterkombination wenig plausibel. Bei Alternativkombination 2 und der Kombination „Filmparameter“ sind dagegen sowohl die Dichte als auch die elastischen Konstanten gegenüber den Bulk-Werten reduziert. Letztere besitzt in allen Größen eine prozentual etwa gleich große Verringerung gegenüber den Werten polykristalliner Volumenproben und ist deshalb von allen gezeigten Parametersätzen physikalisch am plausibelsten.

In einem weiteren Schritt kann der mögliche Parameterbereich eingeschränkt werden, indem einer der drei für die Simulation des Aufdampfprozesses notwendigen Fitparameter eliminiert wird. Es gibt zahlreiche Modelle, die zu einer Abschätzung der elastischen Konstanten in Abhängigkeit von der Dichte führen [Pha87,Ram93,His87,Wag91]. Beispielsweise werden von zwei Grenzfällen der Struktur ausgehend einerseits einem Bulk-Festkörper zunehmend einzelne Leerstellen zugefügt, andererseits erfolgt für den Fall einer hohen Leerstellenkonzentration die Annahme einer Art Bienenwabenstruktur. Durch Erhöhung bzw. Erniedrigung der Leerstellenanzahl kann der Bereich zwischen den



**Bild 6.3:** Simulationsparameter  $c_{11}$  und  $c_{44}$  in Abhängigkeit von der Dichte  $\rho$ . Die Symbole bezeichnen diejenigen Fitparameter, die bei gegebenem  $\rho$  zu einer zumindest befriedigenden Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Daten des Argonfilms führen. Die durchgezogene und gestrichelte Kurve geben theoretische Vorhersagen über die Zusammenhänge der drei Parameter wieder [Pit95], die gepunkteten Kurven dienen lediglich der optischen Führung.

Grenzfällen und die entsprechenden Abhängigkeiten der Parameter systematisch erschlossen werden [Pit95].

Die auf diese Weise ermittelten Vorhersagen sind in Abb. 6.3 zusammen mit den aus der Simulation des Aufdampfvorgangs resultierenden Parameterkombinationen für den untersuchten Argonfilm aufgetragen. Für eine Dichte  $\rho \approx 950 \text{ kg/m}^3$  stimmen die theoretischen Vorhersagen sowohl mit den durch die numerische Simulation ermittelten Werte von  $c_{11}$  als auch  $c_{44}$  überein. Es zeigt sich allerdings, dass diese Methode tendenziell zu etwa 10 – 20 % niedrigeren Werten der Dichte und entsprechend höheren elastischen Konstanten führt (vgl. Abb. 6.9), als sie das Kriterium  $\Delta I/I$  und die diskutierten physikalischen Argumente liefern. Die Abweichungen sind allerdings nicht allzu erstaunlich, da das „Spektrum“ der Inhomogenitäten im Experiment unbekannt und vermutlich komplizierter als in den Berechnungen ist. Dennoch geben diese theoretischen Vorhersagen Aufschluss über die prinzipiellen Zusammenhänge zwischen den Materialparametern und deren möglichen Änderungen während des Temperns.

Die Skalierung der Oberflächenwellendaten erfolgte jeweils unter Verwendung derjenigen Parameterkombination, die für alle Frequenzen eine gute Übereinstimmung der Simulationsergebnisse mit den experimentellen Daten liefert, mit den physikalischen Überlegungen übereinstimmt und am ehesten mit den in Abb. 6.3 gezeigten theoretischen Vorhersagen konsistent ist. Es ist anzunehmen, dass die auf diese Weise bestimmten Werte der elastischen Konstanten, Dichte und Schichtdicke einen Fehler von 10 – 15 % besitzen.

In Tab. 6.2 sind die für die Skalierung verwendeten Parameter der fünf untersuchten Filme angegeben. Für die Edelgasgemischungen finden sich in der Literatur keine experimentell ermittelten Angaben zu den Bulk-Werten. Diese stammen von theoretischen Überlegungen über Vielteilchenwechselwirkungen in Edelgasgemischungen [Sin83] und wurden zu tiefen Temperaturen extrapoliert. Obwohl sie mit einer relativ großen Unsicherheit behaftet sind, vermitteln sie doch eine Vorstellung über die zu erwartende Größenordnung der entsprechenden Parameter.

Die Dichten der reinen Filme sind wie erwartet gegenüber ihren Bulk-Werten deutlich reduziert. Für die elastischen Konstanten gilt dies im Falle von Argon und Krypton in analoger Weise, die Abweichungen für Neon sind dagegen nicht so stark ausgeprägt. Die Edelgasgemischungen besitzen gegenüber den reinen Filmen höhere Werte der Materialparameter. Nach Kap. 2.3.6. ist es jedoch physikalisch plausibel, dass sich die Komponenten

aufgrund ihrer unterschiedlichen Durchmesser in einer dichteren, entsprechend steiferen Struktur anordnen.

Substanz	$\rho$ [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
Ar-Film	1200	1.40	0.60
Kr-Film	2100	1.55	0.55
Ar/Ne-Film(1:1)	1250	2.00	0.80
Ar/Ne-Film(2:1)	1300	2.10	0.95
Ne-Bulk	1500	1.9	0.75
Ar-Bulk	1770	5.0	1.5
Kr-Bulk	3093	6.2	1.9
Ar/Ne(1:1)	1630	3.1	1.0
Ar/Ne(2:1)	1680	3.3	1.1

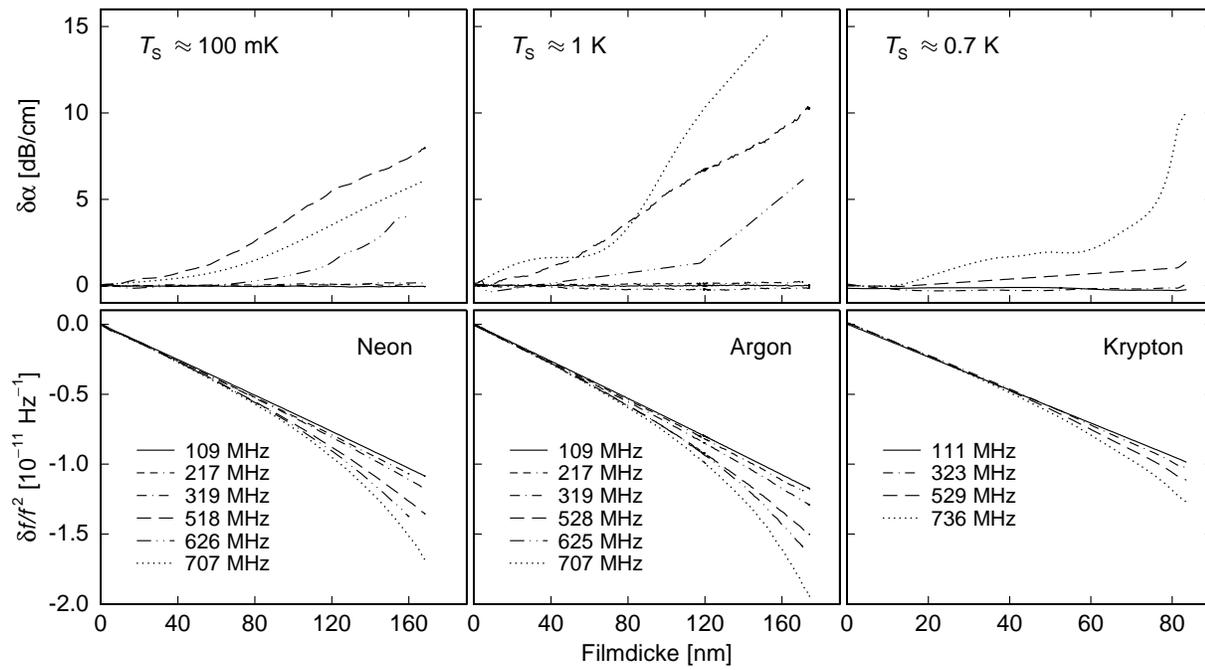
**Tab. 6.2:** Dichte und elastische Konstanten der untersuchten Filme im abschreckend kondensierten Zustand. Zum Vergleich sind die Bulk-Werte der reinen Edelgase [Kor77] und entsprechende theoretische Abschätzungen für die Ar/Ne-Mischungen [Sin83] angegeben.

### 6.1.2. Diskussion der Aufdampfprozesse

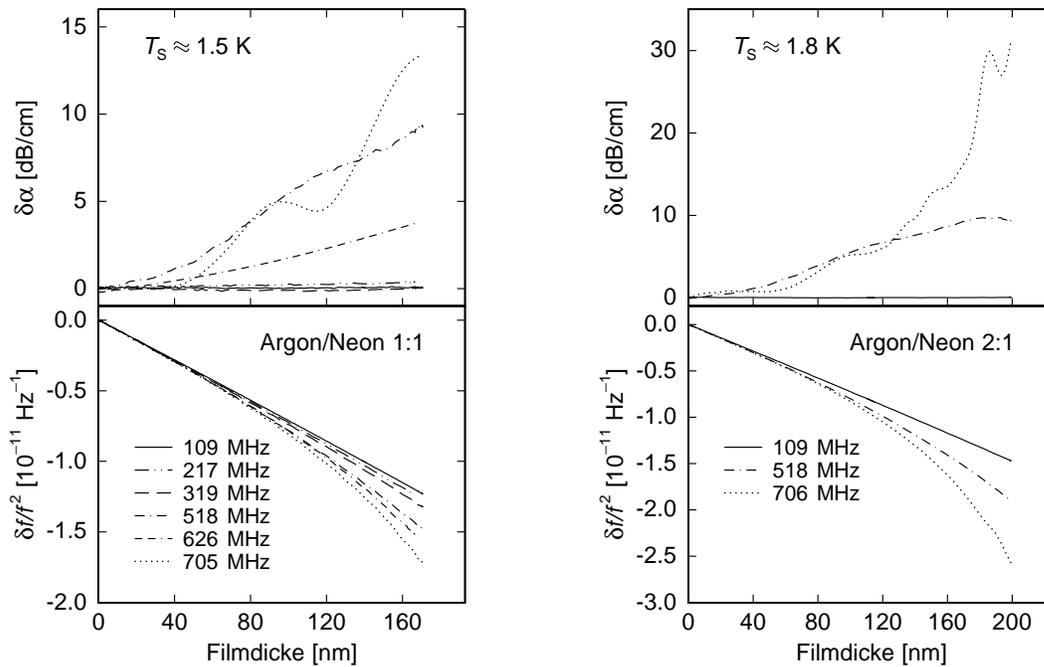
Aus dem linearen Frequenzabfall der Grundmode kann bei Kenntnis der Dichte und elastischen Konstanten die Dicke des präparierten Films abgeleitet werden. In den Abbn. 6.4–6.5 sind die Änderungen der Messgrößen während des Aufdampfprozesses gegenüber der ermittelten Schichtdicke aufgetragen; qualitativ zeigt sich für alle Filme dasselbe Verhalten. Die Abnahme von  $\delta f/f^2$  lässt sich, wie bereits diskutiert, mit auf Gl. (4.18) basierenden Simulationen beschreiben und ist auch bei wiederholtem Aufdampfen quantitativ gut reproduzierbar. Die Dämpfung bleibt für die niederen Frequenzen nahezu flach. Bei den höheren Moden kommt es zu einem Anstieg, der jedoch nicht gleichmäßig verläuft, sondern teilweise mehrere Maxima und Minima besitzt.

Aufgrund der starken Schallgeschwindigkeitsänderungen während der Filmpräparation kann der Regelparameter  $\cos(\varphi)$  des Messprogramms vor allem bei den höheren Frequenzen nicht wie gefordert (s. Kap. 4.3.1.) nahe bei Null gehalten werden. Die Messung der Amplitude liefert einen etwas zu kleinen Wert. Mit zunehmender Aufdampfdauer wird dieser Effekt durch die in ihren Absolutwerten abnehmenden Amplituden noch verstärkt und führt zu überhöhten Dämpfungen. Erst nach Beendigung des Aufdampfvorgangs können bei eingeregelterem System wieder zuverlässige Dämpfungswerte ermittelt werden. Aufgrund der während des Aufdampfens reduzierten Regelungsstabilität sind in den gezeigten Abbildungen geglättete Ausgleichskurven aufgetragen.

Ein Anwachsen der Dämpfung bei hohen Frequenzen kann zwar prinzipiell durch Rayleighstreuung an kleinen strukturellen Inhomogenitäten, z.B. Korngrenzen, die während des Aufdampfens entstehen und als Streuzentren dienen, erklärt werden, jedoch sollte dann ein zu  $f^5$  proportionaler Dämpfungsanstieg beobachtet werden. Beim Neonfilm weist die 518 MHz-Mode dagegen die höchste Dämpfung auf. Bei den anderen Filmen verläuft die



**Bild 6.4:**  $\delta f/f^2$  und  $\delta\alpha$  als Funktion der Schichtdicke für den untersuchten Neon-, Argon- und Kryptonfilm.

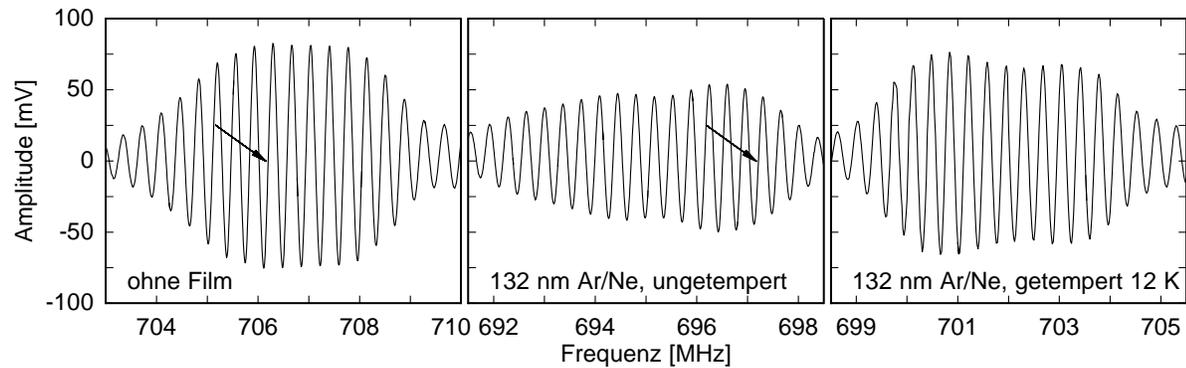


**Bild 6.5:**  $\delta f/f^2$  und  $\delta\alpha$  als Funktion der Schichtdicke für die beiden untersuchten Argon-Neon-Filme mit den Mischungsverhältnissen 1 : 1 bzw. 2 : 1.

705 MHz-Mode teilweise unterhalb der 518 MHz-Mode und besitzt erst zum Ende des Aufdampfvorgangs den größten Wert. Für 626 MHz ist der Dämpfungsanstieg stets geringer als bei 518 MHz.

Die Ursache für dieses Verhalten liegt in einer qualitativen Änderung der Durchlasskurve des Bauteils begründet. Im linken und mittleren Teilbild von Abb. 6.6 ist das Mischersignal des unbedampften Bauteils und direkt nach der Belegung mit einem 132 nm dicken Ar/Ne-Film für den Bereich der höchsten Messfrequenz gezeigt. Die Pfeile markieren

den Nulldurchgang, der für die Frequenzregelung während des Aufdampfvorgangs verwendet wurde. Vor dem Aufdampfen wurde der Nulldurchgang der Mittenfrequenz gewählt. Während des Aufdampfens wird die Frequenz des gewählten Nulldurchgangs zu kleineren Werten hin erniedrigt. Das Zentrum der Durchlasskurve verschiebt sich jedoch relativ zu dieser Frequenzänderung in stärkerem Maße, so dass sich am Ende des Aufdampfvorgangs der zur Regelung verwendete Nulldurchgang am Rande der Durchlasskurve befindet. An dieser Stelle der Durchlasskurve wird jedoch ein deutlich reduzierter Amplitudenwert gemessen. Da dieser Effekt mit zunehmender Filmdicke zuerst für die hohen Frequenzen auftritt, kommt es zu den starken Dämpfungsanstiegen der höchsten Mode gegen Ende des Aufdampfprozesses. Das rechte Teilbild belegt, dass auch durch den Tempervorgang eine Änderung des qualitativen Aussehens der Durchlasskurve erfolgt.



**Bild 6.6:** Ausgangssignal des Mischers als Funktion der Frequenz für das unbedampfte Bauteil (links), nach der Belegung mit einem 132 nm dicken Ar/Ne-Film (Mitte) und nach dem Tempervorgang bei 12 K (rechts). Die Temperatur betrug jeweils 30 mK. Die Pfeile in den ersten beiden Bildern markieren den Nulldurchgang, auf den zur Messung geregelt wurde.

Der Grund für die Deformation der Durchlasskurve ist nicht abschließend geklärt. Nach Kap. 4.3.4. können auf dem Oberflächenwellenbauteil außer der Rayleighwelle auch eine Schermode und bei entsprechenden Filmdicken weitere Rayleighmoden mit ähnlichen Schallgeschwindigkeiten angeregt werden. Das Mischersignal besteht dann aus einer Überlagerung von zwei oder mehreren Moden. Bei bestimmten Schichtdicken erfahren die einzelne Moden große Änderungen der Schallgeschwindigkeit, und es kommt vermutlich zur gegenseitigen Beeinflussung (vgl. Abb. 4.15).

Während des Aufdampfvorgangs ist der genaue Verlauf der Durchlasskurve nicht zugänglich. Die durch den Aufdampfprozess erfolgte Deformation der Durchlasskurve ist quantitativ nicht reproduzierbar, übt jedoch einen starken Einfluss auf das Dämpfungsverhalten aus. Der Dämpfungsverlauf ist deshalb nur qualitativ analysierbar. Sicher ist, dass die Dämpfung für die höheren Moden während des Aufdampfprozesses zunimmt. Die Bestimmung der Materialparameter wird durch die Deformation der Durchlasskurve nicht beeinflusst. Zum einen fallen die Auswirkungen einer Änderung der Durchlasskurvenform auf die Messung von  $\delta f/f$  deutlich geringer aus, zum anderen kommt es bei den verwendeten Filmdicken nur bei den Moden mit den höchsten Frequenzen gegen Ende des Aufdampfvorgangs zu signifikanten Formänderungen der Durchlasskurve; für die Bestimmung der Materialparameter werden jedoch alle Frequenzen herangezogen.

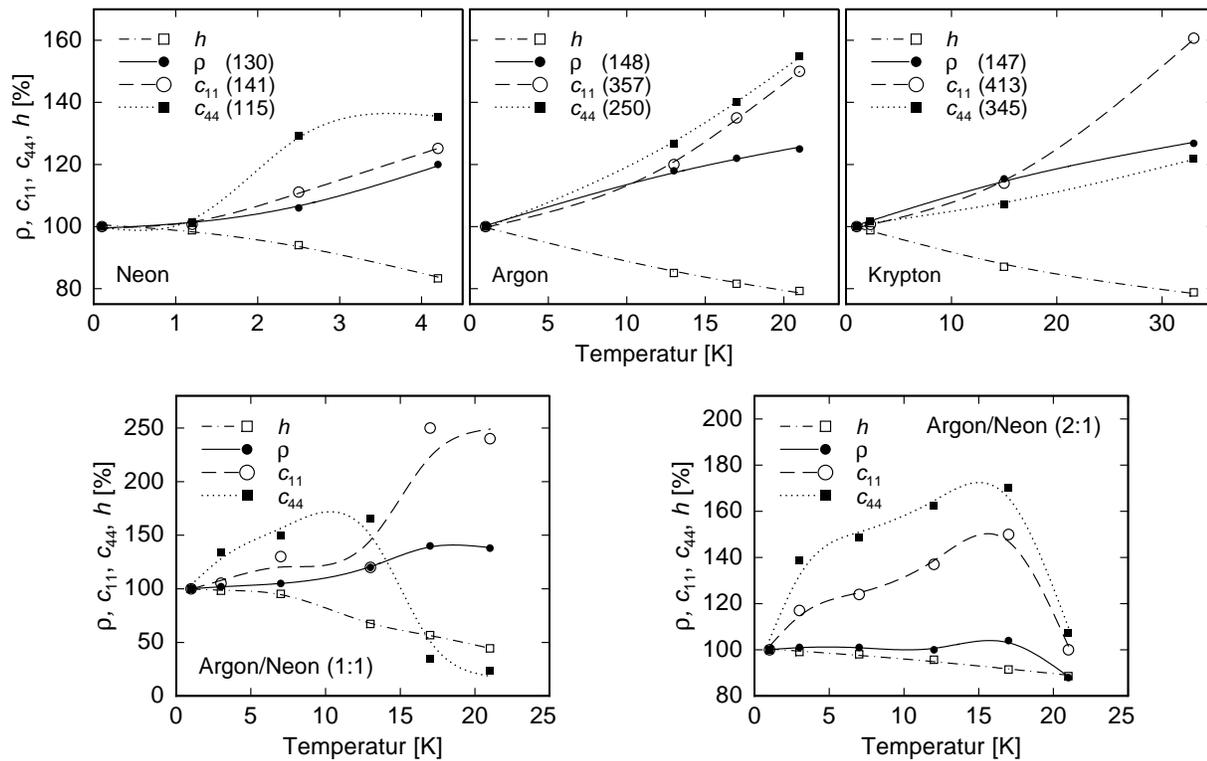
### 6.1.3. Änderungen der Filmeigenschaften beim Tempern

Nach den Abbn. 5.3–5.5 kommt es beim Tempern zu einer irreversiblen Frequenzerhöhung und einer Erniedrigung der Dämpfung, die durch eine Vergrößerung der Dichte und der elastischen Konstanten verursacht werden. Die Änderungen von  $c_{11}$ ,  $c_{44}$  und  $\rho$  können analog zum Aufdampfvorgang aus einem Vergleich von simulierten und experimentell ermittelten Frequenzhuben abgeschätzt werden. Im Gegensatz zum Aufdampfvorgang, bei dem während des gesamten Prozesses von konstanten Werten der Dichte und elastischen Konstanten ausgegangen werden kann, kommt es im Verlaufe des Temperprozesses zu einer Änderung dieser Parameter. Da die zeitliche Entwicklung dieser Größen nicht zugänglich ist, kann im Gegensatz zum Aufdampfvorgang nicht der gesamte Verlauf von  $\delta f/f^2$  für den Vergleich mit entsprechenden Simulationen herangezogen werden. Die numerischen Anpassungen erfolgen deshalb unter Verwendung des sich nach dem Tempern ergebenden Frequenzhubs der einzelnen Moden. Die geringere Information führt zu einer entsprechend höheren Unsicherheit bei der Bestimmung der modifizierten Materialkonstanten. Rein rechnerisch kann mit verschiedenen Parameterkombinationen ein weitgehend gleicher Absolutbetrag für den Frequenzhub erzielt werden. Die ermittelten Änderungen sind deshalb hauptsächlich qualitativ zu diskutieren.

Durch einige plausible physikalische Annahmen kann der mögliche Parameterbereich dennoch eingeschränkt werden. Unter der Voraussetzung, dass sich während des Tempers, sofern keine Desorption auftritt, die Masse des Films nicht ändert, bleibt das Produkt  $\rho h$  konstant. Wenn weiterhin angenommen wird, dass die Filmdicke während des Tempers immer abnimmt, folgt eine entsprechende Zunahme der Dichte. Da bei den frisch präparierten Argon- und Kryptonfilmen die elastischen Konstanten prozentual stärker reduziert sind als die Dichte, wird umgekehrt beim Tempern angenommen, dass die relative Zunahme der elastischen Konstanten größer ist als die der Dichte. Wenngleich diese Annahmen für die numerische Abschätzung der experimentellen Daten nicht zwingend sind, werden sie doch sowohl durch frühere Messungen [Whi98] als auch durch die in Abb. 6.3 dargestellten theoretischen Überlegungen gestützt.

Die auf diese Weise ermittelten Materialparameter sind für die verschiedenen Temper-schritte in Abb. 6.7 als prozentuale Änderung gegenüber den Werten nach dem Aufdampfen dargestellt; die konkreten Zahlenangaben finden sich im Anhang. Unter Verwendung dieser Daten erfolgte die in Kap. 6.2.1. beschriebene Skalierung der anschließend diskutierten reversiblen Temperaturverläufe der Messgrößen.

Allgemein gilt, dass für höhere Temper-Temperaturen der Fehler bei der Bestimmung der Materialparameter aus methodischen Gründen zunimmt. Trotz der Unsicherheit bei der Bestimmung der Absolutwerte kann der tendenzielle Verlauf der Materialparameter zumindest bei den reinen Edelgasfilmen und den gegebenen Filmdicken — für sehr dicke Filme wurde mit dem schon mehrfach erwähnten Paddle-Oszillator ein teilweise anderes Temperverhalten gefunden [Hei00] — als gesichert angesehen werden. Für diese Filme entsprechen die Änderungen der Materialparameter im Wesentlichen den oben aus Plausibilitätsargumenten abgeleiteten Erwartungen. Sowohl die Dichte als auch die elastischen Konstanten nehmen während des Tempers stets zu, die Schichtdicke wird dagegen kleiner.



**Bild 6.7:** Verlauf der Filmdicke  $h$ , Dichte  $\rho$  und elastischen Konstanten  $c_{11}$  bzw.  $c_{44}$  der untersuchten Filme als Folge verschiedener Temperschnitte. Es sind die prozentualen Änderungen gegenüber dem Wert angegeben, der unmittelbar nach der Filmpräparation im ungetemperten Zustand ermittelt wurde (s. Tab. 6.2). Die Zahlen in Klammern bei den reinen Filmen geben die Bulk-Werte in Prozent gegenüber dem Referenzwert an. Die eingezeichneten Kurven dienen lediglich der optischen Führung.

Die Dichte und elastischen Konstanten des Neonfilms liegen nach dem letzten Temperschnitt nahe bei den entsprechenden Bulkwerten. Bei dem Argon- und Kryptonfilm ist die Dichte nach dem letzten Temperschnitt noch deutlich gegenüber dem Bulk-Wert reduziert, die elastischen Konstanten unterscheiden sich noch um mehr als 50 % von den Werten polykristalliner Volumenproben. Aufgrund der relativ geringen Dichte erscheint dies nicht unplausibel und deutet darauf hin, dass sowohl der Argon- als auch der Kryptonfilm nach dem einstündigen Tempervorgang bei 21 bzw. 33 K trotz der erfolgten Umlagerungsprozesse noch weit von einem Gleichgewichtszustand entfernt sind.

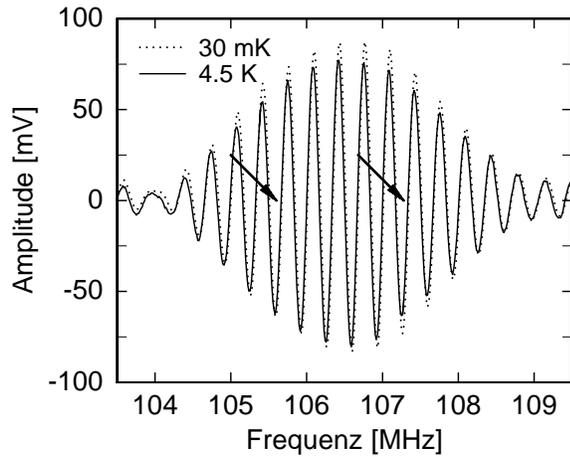
Die Ar/Ne-Mischungen zeigen ein komplizierteres Verhalten. Nach Kap 5.3.3. kommt es beim Tempern zur Separation in eine reine Neonphase und eine Ar/Ne-Mischphase mit  $\text{Ar}_2\text{Ne}$  (s. Abb 5.16). Während des Tempervorgangs bei 12 bzw. 13 K sowie 21 K sind für die strukturellen Umlagerungsprozesse im Film nicht nur Tempereffekte verantwortlich, der Hauptanteil erfolgt aufgrund der Desorption von Teilen des im Film enthaltenen Neons. Beim Ar/Ne(2:1)-Film desorbiert beim 12 K-Temperprozess nur der geringe Neonanteil, der in der reinen Phase gebunden ist. Der Großteil bleibt bis zum Tempervorgang bei 21 K im Film gebunden. Dagegen dampft beim Ar/Ne(1:1)-Film sowohl bei 13 K als auch 21 K jeweils etwa die Hälfte des im Film enthaltenen Neons ab (s. Abb. 5.15). Der gesamte Frequenzhub setzt sich aus den durch die Neondesorption verursachten und den durch Tempereffekte bewirkten Frequenzänderungen zusammen. Der Simulationsprozess zur Bestimmung der Materialkonstanten ist mit entsprechend großen Unsicherheiten behaftet.

Bei beiden Filmen führen die ersten Temperschritte bei 3 und 7 K wie bei den reinen Edelgasfilmen zu einer Erhöhung der Dichte und elastischen Konstanten. Die Tempervorgänge bei 12 bzw. 13 K sowie 17 K lassen sich mit kleinen Ausnahmen ebenfalls in diese Systematik einordnen. Der Ar/Ne(2:1)-Film neigt bei 12 K zu einer kleinen Dichtereduktion, beim Ar/Ne(1:1)-Film besitzt die Konstante  $c_{44}$  bei 17 K einen ungewöhnlich niedrigen Wert. Die Desorption des Neons der reinen Phase bewirkt anscheinend nur geringfügige Strukturänderungen. Dichteerniedrigungen aufgrund der Neondesorption werden durch den Temperprozess kompensiert.

Die auffälligsten Änderungen erfolgen beim 21 K-Tempervorgang. Bei dieser Temperatur löst sich die Ar/Ne-Mischphase auf und die frei werdenden Neonatome desorbieren. Es kommt zu einer bisher beim Tempern nicht beobachteten Erniedrigung der Dichte und der elastischen Konstanten. Offensichtlich ist mit der Zerstörung der Ar/Ne-Phase mit festem stöchiometrischen Verhältnis eine beträchtliche Strukturänderung im Film verbunden, die sich in einer starken Modifikation der Materialparameter niederschlägt. Obwohl die Filme nach dem Tempern bei 21 K fast ausschließlich aus Argonatomen bestehen, unterscheiden sich die Filmparameter beträchtlich von denen des ursprünglich reinen Argonfilms nach demselben Temperprozess. Natürlich kann nicht ausgeschlossen werden, dass die gemischten Filme auch nach dem einstündigen Tempern bei 21 K noch geringe Mengen von Neonatomen besitzen. Es ist jedoch eine interessante Beobachtung, dass die Struktur der nach dem 21 K-Tempervorgang (nahezu) reinen Argonfilme entscheidend von der Vorgeschichte des Films abhängig ist. Ein ähnliches Verhalten wurde beim Desorptionsvorgang eines Xe<sub>20</sub>/Ar<sub>80</sub>-Films für die verbliebene Xenon-Struktur beobachtet, nachdem der Argonanteil desorbiert war [Loi91].

## 6.2. Reversible Änderungen der Filmeigenschaften

Solange die Temperatur des Edelgasfilms im Bereich unterhalb der letzten Temper-Temperatur variiert wird, ist der Temperaturverlauf von relativer Frequenzänderung und Amplitude vollständig reversibel (vgl. Abb. 5.2). Während durch irreversible Änderungen der Filmstruktur die Form der Durchlasskurve des Oberflächenwellenbauteils starken Änderungen unterworfen ist (s. Abb. 6.6), bleibt sie innerhalb des reversiblen Bereichs nahezu temperaturunabhängig. Für große Filmdicken im Sinne von Kap. 4.1.3. sind jedoch geringe Formänderungen erkennbar. Abb. 6.8 zeigt für einen 1.6  $\mu\text{m}$  dicken Neonfilm, der zuvor bei 5 K getempert wurde, die Durchlasskurven der Grundmode bei 30 mK bzw. 4.5 K. Qualitativ besitzen beide Durchlasskurven dasselbe Aussehen. Die Amplituden sind bei  $T = 4.5 \text{ K}$  wie erwartet geringer als bei 30 mK. Die Reduktion fällt jedoch bei den mit einem Pfeil gekennzeichneten Messfrequenzen unterschiedlich stark aus, d.h. in Abhängigkeit von der Wahl des zur Regelung benutzten Nulldurchgangs variiert der Dämpfungsverlauf quantitativ bis zu 20 %, und der Verlauf von  $\delta f/f$  ändert sich bis zu 5 %. Um die Empfindlichkeit auf Formänderungen der Durchlasskurve zu minimieren, wurden bei den im Folgenden diskutierten Filmen jeweils geringere Schichtdicken aufgedampft, so dass die Fehler um mindestens einen Faktor zwei gegenüber denen des gezeigten Neonfilms reduziert sind. Für die Messungen wurde prinzipiell derjenige Nulldurchgang gewählt, der in der Mitte der Durchlasskurve liegt.



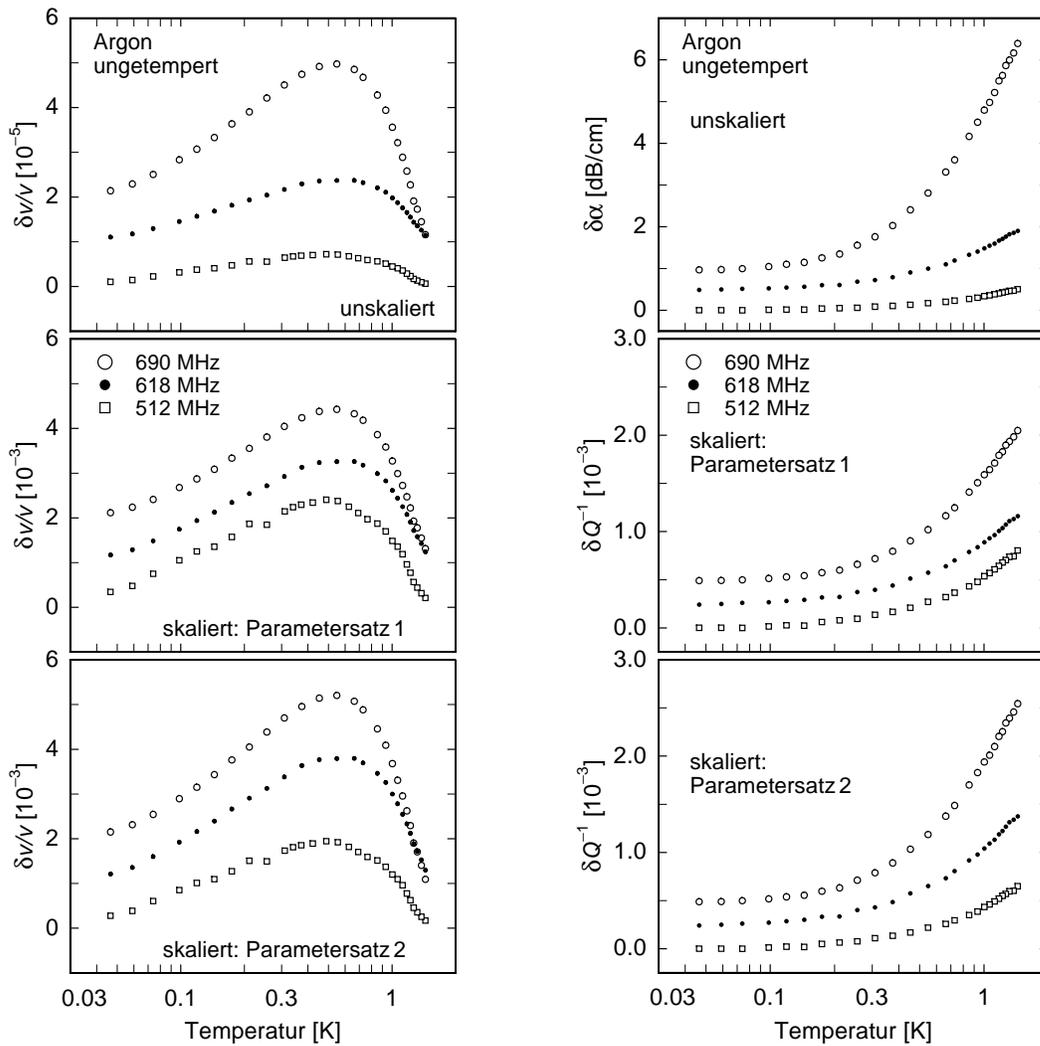
**Bild 6.8:** Mischersignal als Funktion der Frequenz für einen  $1.6 \mu\text{m}$  dicken Neonfilm nach dem Tempern bei 5 K.

### 6.2.1. Skalierung

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse des verwendeten Skalierungsverfahrens vorgestellt. Die anschließende Diskussion der reversiblen Änderungen der Filmeigenschaften erfolgt dann ausschließlich anhand von skalierten Daten. Abb. 6.9 zeigt die reversiblen Änderungen von  $\delta v/v$  und  $\delta\alpha$  für den frisch aufgedampften Argonfilm. Neben den Rohdaten ist die skalierte Form für zwei verschiedene Parameterkombinationen dargestellt. Die Skalierung der unteren Teilbilder erfolgte mit der Kombination, die sich aus dem Vergleich mit den in Abb. 6.3 gezeigten theoretischen Vorhersagen ergibt ( $\rho = 950 \text{ kg/m}^3$ ,  $c_{11} = 1.9 \times 10^9 \text{ N/m}^2$ ,  $c_{44} = 0.72 \times 10^9 \text{ N/m}^2$ ), die mittleren Teilbilder zeigen die skalierten Daten, die tatsächlich für die Diskussion der reversiblen Eigenschaften benutzt wurden ( $\rho = 1200 \text{ kg/m}^3$ ,  $c_{11} = 1.4 \times 10^9 \text{ N/m}^2$ ,  $c_{44} = 0.6 \times 10^9 \text{ N/m}^2$ ). Nach der Skalierung wurden die Dämpfungsänderungen  $\delta\alpha$  über  $\delta Q^{-1} = v/\omega \delta\alpha$  in eine Änderung der sogenannten inneren Reibung  $\delta Q^{-1}$  umgerechnet. Die Größen  $v$  und  $\omega$  bezeichnen die Ausbreitungsgeschwindigkeit bzw. die Frequenz der Oberflächenwellen.

Die skalierten Daten zeigen erwartungsgemäß eine deutlich geringere Frequenzabhängigkeit als die Rohdaten. Im mittleren Teilbild besitzt die Steigung des logarithmischen Anstiegs von  $\delta v/v$  im Temperaturbereich unterhalb von  $T = 400 \text{ mK}$  vergleichbar große Werte. Im unteren Teilbild ist die Frequenzabhängigkeit etwas stärker ausgeprägt, vor allem die 512 MHz-Mode zeigt im Vergleich zu den beiden anderen Moden ein deutlich unterschiedliches Anstiegsverhalten von  $\delta v/v$ . Durch die Skalierung wird, wie bereits in Kap. 6.1.1. bemerkt, deutlich, dass das in den unteren Teilbildern verwendete theoretische Konzept, das zu etwas zu niedrigen Dichtewerten und entsprechend höheren elastischen Konstanten führt, keine konsistente Beschreibung der Daten liefert. Der Verlauf der inneren Reibung bleibt auch nach Durchführung der Skalierungen leicht frequenzabhängig, die Abweichungen sind im unteren Bild wieder stärker ausgeprägt als im mittleren.

Die Skalierung der Rohdaten der anderen Filme führt zu ähnlichen Ergebnissen. Prinzipiell lässt sich die Qualität der durchgeführten Skalierung danach bemessen, inwieweit die Frequenzabhängigkeit der reversiblen Änderungen der Messgrößen durch das Skalierungsverfahren kompensiert werden. Der Vergleich zwischen den mittleren und unteren Teilbildern aus Abb. 6.9 macht dies deutlich. Insgesamt sind die erzielten Resultate zufriedenstellend, wodurch die in Kap. 6.1.1. ermittelten Werte von Dichte und elastischen Konstanten



**Bild 6.9:** Relative Schallgeschwindigkeitsänderung (links) und Dämpfung (rechts) bei drei verschiedenen Frequenzen als Funktion der Temperatur für einen untersuchten 174 nm dicken Argonfilm in unskalierter (oberes Bild) und skaliertem Form (Mitte und unten). Die zur Skalierung verwendeten Parameterkombinationen werden im Text diskutiert. Die skalierte Dämpfung wurde in eine entsprechende innere Reibung  $\delta Q^{-1}$  umgerechnet.

bestätigt werden. Die verbleibenden Frequenzabhängigkeiten, die bei beiden Messgrößen quantitativ immerhin bis zu 20% der Absolutwerte betragen können, deuten darauf hin, dass das Verfahren vermutlich weiter optimiert werden kann. Eine Möglichkeit besteht darin, die Skalierung für viele verschiedene Parametersätze durchzuführen und nachträglich die Kombination, die zu der geringsten Frequenzabhängigkeit führt, auszuwählen. Für den Argon- und Kryptonfilm wurde die Skalierung zusätzlich unter diesem Gesichtspunkt durchgeführt, im Wesentlichen werden jedoch die durch die Simulation des Aufdampfprozesses ermittelten Werte bestätigt. Letztendlich bleibt eine geringe Frequenzabhängigkeit der reversiblen Änderungen, die sich im Rahmen der in den mittleren Teilbildern von Abb. 6.9 gezeigten Daten bewegt, immer erhalten. Die expliziten Werte der zur Skalierung verwendeten Korrekturfaktoren sind im Anhang aufgelistet.

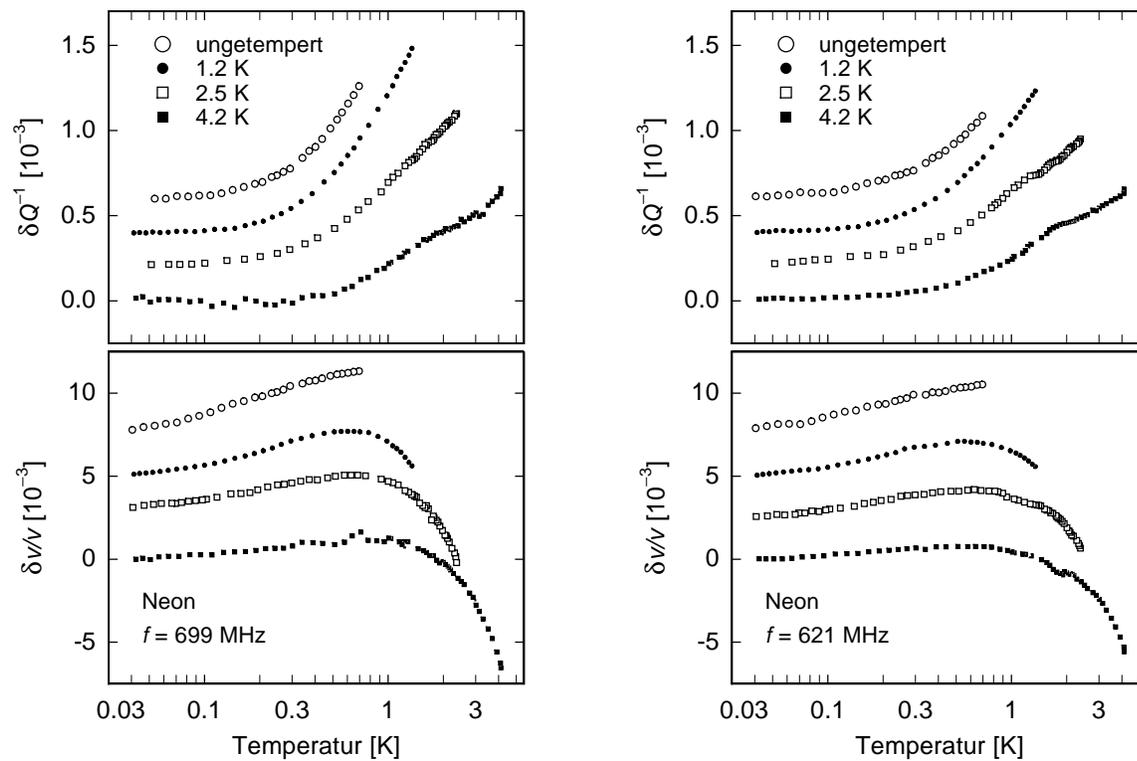
Bei den untersuchten Filmen liegen die Änderungen der Messgrößen für die niederfrequenten Moden meist unterhalb der Nachweisgrenze. Die Ermittlung der reversiblen

Eigenschaften erfolgte deshalb nur für die drei bzw. zwei Moden mit den höchsten Frequenzen. Für die Diskussion der elastischen Eigenschaften werden überwiegend die Temperaturverläufe der höchsten Mode gezeigt. Die bildliche Darstellung der anderen Frequenzen findet sich der Vollständigkeit halber ebenfalls im Anhang.

### 6.2.2. Reine Edelgasfilme

#### Neon

Der untersuchte Neonfilm wurde bei einer Substrattemperatur von etwa 100 mK aufgedampft und besitzt nach den Simulationsergebnissen des Aufdampfprozesses eine Schichtdicke von 168 nm. Der reversible Verlauf der Messgrößen wurde direkt nach dem Aufdampfen bzw. nach dem Tempern bei 1.2, 2.5 und 4.2 K gemessen und ist in Abb. 6.10 für die beiden Moden mit den Frequenzen 699 bzw. 621 MHz dargestellt.



**Bild 6.10:** Reversible Temperaturverläufe von relativer Schallgeschwindigkeitsänderung  $\delta v/v$  und innerer Reibung  $\delta Q^{-1}$  für den untersuchten Neonfilm im ungetemperten Zustand und nach Durchführung mehrerer Temperschnitte bei den angegebenen Temperaturen. Gezeigt sind Messungen bei 699 MHz und 621 MHz. Zur besseren Übersicht sind die Kurven vertikal gegeneinander verschoben. Die Daten sind auf Bulk-Werte skaliert.

Der frisch präparierte Film zeigt beim ersten Erwärmen bis 700 mK keine irreversiblen Änderungen der Filmeigenschaften. Natürlich kann die Substrattemperatur während des Aufdampfvorgangs einen gegenüber der gemessenen Mischkammertemperatur lokal erhöhten Wert besitzen, eine Differenz um das sechsfache ist jedoch unwahrscheinlich. Offenbar finden innerhalb dieses Temperaturbereichs keine strukturellen Umlagerungsprozesse im Neonfilm statt.

Der Verlauf der relativen Schallgeschwindigkeitsänderung steigt zunächst mit zunehmender Temperatur bis auf das Abflachen bei sehr tiefen Temperaturen logarithmisch an, durchläuft bei  $T \approx 550$  mK ein Maximum und fällt zu höheren Temperaturen wieder ab. Dieses Verhalten steht qualitativ in guter Übereinstimmung mit den Vorhersagen des Tunnelmodells und deutet darauf hin, dass der Neonfilm Tunnelsysteme mit einer breiten Energieverteilung besitzt. Im Temperaturbereich unterhalb des Maximums wird der Verlauf von  $\delta v/v$  durch resonante Wechselwirkungen der Tunnelsysteme mit den Phononen bestimmt. Nach Gl. (3.13) lässt sich die makroskopische Kopplungskonstante  $C = \overline{P}\gamma^2/\rho v^2$  aus der Steigung des logarithmischen Anstiegs berechnen. Der zur Abschätzung von  $C$  zur Verfügung stehende Temperaturbereich ist allerdings relativ eng. Unterhalb von 100 mK setzt ein allmähliches Abflachen von  $\delta v/v$  wegen einer lokal erhöhten Bauteiltemperatur ein (vgl. Abb. 4.13), bei hohen Temperaturen geht der Anstieg von  $\delta v/v$  in das Maximum über. Die Bestimmung der Materialkonstante  $C$  ist deshalb mit einer Ungenauigkeit von etwa 10% verbunden. Da sich die gemessenen Effekte außerdem sowohl mit abnehmender Frequenz als auch nach jedem Temperschritt verringern, nimmt die Unsicherheit bei niedrigen Messfrequenzen und steigender Temper-Temperatur entsprechend zu. Diese Einschränkungen bei der Bestimmung von  $C$  gelten bei den nachfolgend aufgeführten Filmen in analoger Weise. Die sich aus Abb. 6.10 ergebenden Werte für  $C$  sind in Tab. 6.3 aufgelistet. In den leicht variierenden Ergebnissen für die beiden Frequenzen spiegeln sich die Ungenauigkeiten des Skalierungsverfahrens wieder.

$C$ [ $10^{-3}$ ] bei	699 MHz	621 MHz
ungetempert	1.33	1.05
getempert 1.2 K	1.20	0.96
getempert 2.5 K	0.80	0.73
getempert 4.5 K	0.38	0.32

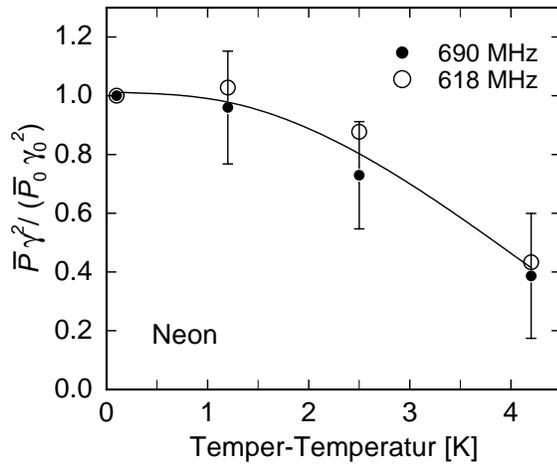
**Tab. 6.3:** Die sich aus dem logarithmischen Anstieg von  $\delta v/v$  ergebenden Werte für die Materialkonstante  $C$  nach den einzelnen Temperschritten aus Messungen bei den angegebenen Frequenzen.

Insgesamt liegen die Werte von  $C$  in der Größenordnung von  $10^{-3}$  und sind bis zu einem Faktor fünf größer als der für Gläser typische Wert von etwa  $3 \times 10^{-4}$  (s. Abb. 6.18). Ein Grund dafür liegt in der gegenüber herkömmlichen Gläsern verringerten Dichte und elastischen Konstanten. Während des Tempervorgangs kommt es zu einer Verringerung der Konstanten  $C$ , da diese Parameter erhöht werden. Unter Verwendung der durch die numerische Simulationen des Aufdampf- und Temperprozesses gewonnenen Werte für  $\rho, c_{11}, c_{44}$  (s. Tab. 6.2) lässt sich der Einfluss dieser Größen auf  $C$  eliminieren und man erhält den Verlauf des Produkts  $\overline{P}\gamma^2$ . Die dazu benötigte Geschwindigkeit  $v$  ergibt sich unter der Annahme, dass longitudinale Schallwellen doppelt so stark an Tunnelsysteme ankoppeln wie transversale (s. Kap. 4.1.4.), mit Hilfe von Gl. (4.8) zu

$$v = \sqrt{\frac{1}{3}(v_\ell^2 + 2v_t^2)} = \sqrt{\frac{1}{3}\left(\frac{c_{11}}{\rho} + \frac{2c_{44}}{\rho}\right)}. \quad (6.2)$$

Die resultierenden Werte für  $\overline{P}\gamma^2$  liegen in der Größenordnung  $2 \times 10^6$  (N/m<sup>2</sup>). Abb. 6.11 zeigt den Verlauf von  $\overline{P}\gamma^2$  als Funktion der Temper-Temperatur. Die durch das Tempern

bewirkte Änderung des Deformationspotentials  $\gamma$  ist nicht bekannt. Unter der vereinfachenden Annahme, dass es als konstant betrachtet werden kann, gibt der Verlauf von  $\bar{P}\gamma^2$  die Reduktion der im Neonfilm enthaltenen Tunnelsysteme durch den Temperprozess wieder.



**Bild 6.11:** Die Änderung von  $\bar{P}\gamma^2$  im untersuchten Neonfilm über der Temperatur aus Messungen bei den beiden angegebenen Frequenzen. Die Größen sind auf den Wert des ungetemperten Films normiert. Die eingezeichnete Kurve dient lediglich der optischen Führung. Für die höchste Frequenz sind die Fehler angegeben.

Mit steigender Temperatur wirken sich neben der für den logarithmischen Anstieg von  $\delta v/v$  verantwortlichen resonanten Wechselwirkung zwischen Tunnelsystemen und Phononen zunehmend Relaxationsprozesse auf den Verlauf der Messgrößen aus. Wird lediglich der Ein-Phonon-Prozess berücksichtigt, erwartet man nach dem Tunnelmodell für den Temperaturverlauf von  $\delta v/v$  nach der Ausbildung eines Maximums einen logarithmischen Abfall. Das sich bei logarithmischer Auftragung ergebende Steigungsverhältnis zwischen dem Anstieg und Abfall des Frequenzverlaufs sollte  $2 : (-1)$  betragen. Der gemessene Verlauf von  $\delta v/v$  zeigt oberhalb des Maximums einen steileren, nicht logarithmischen Abfall. Es müssen daher in diesem Temperaturbereich auch Mehrphononen- und thermisch aktivierte Prozesse berücksichtigt werden. Eine eingehende Betrachtung dieser Einflüsse erfolgt in Kap. 6.2.3. bei der Diskussion der Ar/Ne-Mischungen.

Die innere Reibung steigt mit zunehmender Temperatur an. Aufgrund der hohen eingekoppelten Leistungen wird ihr Temperaturverlauf ausschließlich durch Relaxationsprozesse bestimmt (s. Kap. 3.2.2.). Der beobachtete Anstieg stimmt qualitativ mit dem vom Tunnelmodell vorhergesagten Verhalten überein, die durch das Tempern bewirkte Reduktion der Steigung ist mit der in Abb. 6.11 ermittelten Verringerung der Anzahl der Tunnelsysteme konsistent.

Nach dem Tempern bei 4.2 K bildet sich bei der inneren Reibung im Temperaturbereich zwischen 1 und 2 K eine leichte Schulter aus. Bei der 621 MHz-Mode ist diese schon nach dem 2.5 K-Tempervorgang zu erkennen. Dies könnte den vom Tunnelmodell vorhergesagten Übergang zu einem Plateaubereich bedeuten. Man erwartet zwar, dass sich sowohl dieser Plateaubereich als auch das Maximum im Verlauf von  $\delta v/v$  mit steigender Frequenz bei höheren Temperaturen ausbildet, allerdings sollten aufgrund des geringen Frequenzunterschieds von etwa 10 % in dem gezeigten Neonfilm kaum sichtbare Effekte auftreten; trotzdem ist solch ein Verhalten ansatzweise erkennbar. Der erneute Anstieg der inneren Reibung kann dann auf den einsetzenden Einfluss thermisch aktivierter Prozesse zurückgeführt werden, was qualitativ mit dem Verlauf von  $\delta v/v$  übereinstimmt. Eine eingehende Diskussion des Einflusses thermisch aktivierter Prozesse erfolgt bei den anderen Filmen, da die Effekte dort deutlich ausgeprägter sind.

## Argon und Krypton

Bei der Präparation der untersuchten Argon- und Kryptonfilme betrug die Substrattemperatur etwa 1 bzw. 0.7 K. Die Filmdicken wurden über die Simulation des Aufdampfprozesses auf 174 bzw. 85 nm abgeschätzt. Die Abbn. 6.12 – 6.13 zeigen die reversiblen Temperaturverläufe von relativer Schallgeschwindigkeitsänderung und innerer Reibung für die ungetemperten Filme sowie nach dem Tempern des Argonfilms bei 13, 17 und 21 K und des Kryptonfilms bei 2.3, 15 und 32 K. Beim Argonfilm erfolgte die Datenaufnahme nach dem vorletzten Tempersschritt nur zwischen 2 – 17 K.

In beiden Filmen entspricht der Verlauf von  $\delta v/v$  qualitativ den Vorhersagen des Tunnelmodells. Aufgrund der resonanten Wechselwirkung zwischen Tunnelsystemen und Phononen steigt die relative Schallgeschwindigkeitsänderung zunächst an, durchläuft ein Maximum, sobald Relaxationsprozesse an Einfluss gewinnen, und fällt bei höheren Temperaturen steil ab. Aus dem logarithmischen Anstieg der Schallgeschwindigkeit unterhalb von etwa 500 mK gewinnt man die in Tab. 6.4 aufgelisteten Werte der Konstante  $C$ , die wiederum über denen herkömmlicher Gläser liegen und durch Tempern reduziert werden.

Argon			
$C [10^{-3}]$ bei	690 MHz	618 MHz	512 MHz
ungetempert	1.23	1.03	0.97
getempert 13 K	0.72	0.69	0.64
getempert 17 K	—	—	—
getempert 21 K	0.62	0.60	0.73

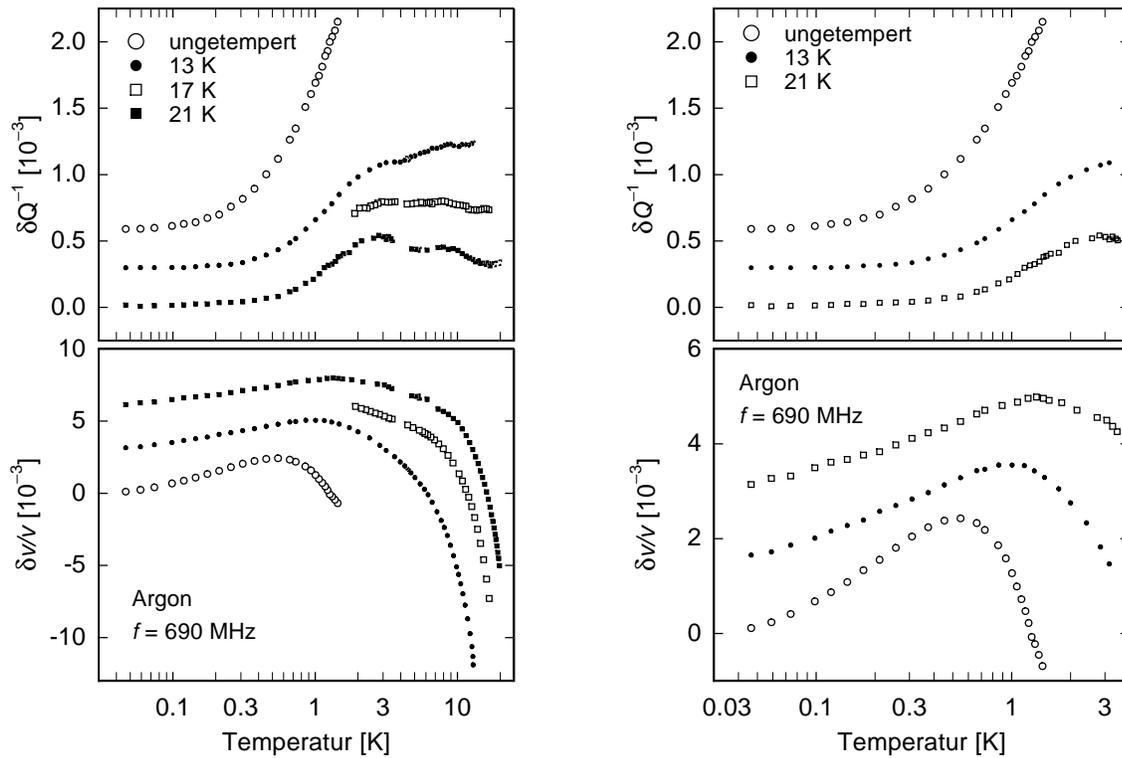
  

Krypton	
$C [10^{-3}]$ bei	724 MHz
ungetempert	1.17
getempert 2.3 K	1.15
getempert 15 K	1.10
getempert 33 K	0.95

**Tab. 6.4:** Die sich aus dem logarithmischen Anstieg von  $\delta v/v$  ergebenden Werte für die Materialkonstante  $C$  nach den einzelnen Tempersritten aus Messungen bei den angegebenen Frequenzen.

Im Gegensatz zum Neonfilm wird jeweils direkt oberhalb des Maximums ein steiler Abfall der Schallgeschwindigkeit beobachtet. Offensichtlich sind bei frisch aufgedampften Argon- und Kryptonfilmen bereits in diesem Temperaturbereich Mehrphononenprozesse für die Wechselwirkung mit Tunnelsystemen wichtig. Im weiteren Temperaturverlauf von  $\delta v/v$  zeichnet sich mit zunehmender Temperatur um 10 K ein Abknicken der Schallgeschwindigkeitsänderung ab. Bei Krypton ist diese Schulter erst nach dem letzten Tempersschritt voll ausgebildet. Wahrscheinlich bestimmen ab dieser Temperatur thermisch aktivierte Prozesse den Verlauf von  $\delta v/v$ . In diesem Fall erwartet man mit zunehmender Temperatur einen starken Anstieg der inneren Reibung, was die experimentellen Daten jedoch nur für den Kryptonfilm zeigen. Möglicherweise wird die beobachtete Schulter im Verlauf der Schallgeschwindigkeit auch durch Relaxationsprozesse unter Beteiligung einer mit steigender Temperatur stetig wachsenden Anzahl von Phononen verursacht.

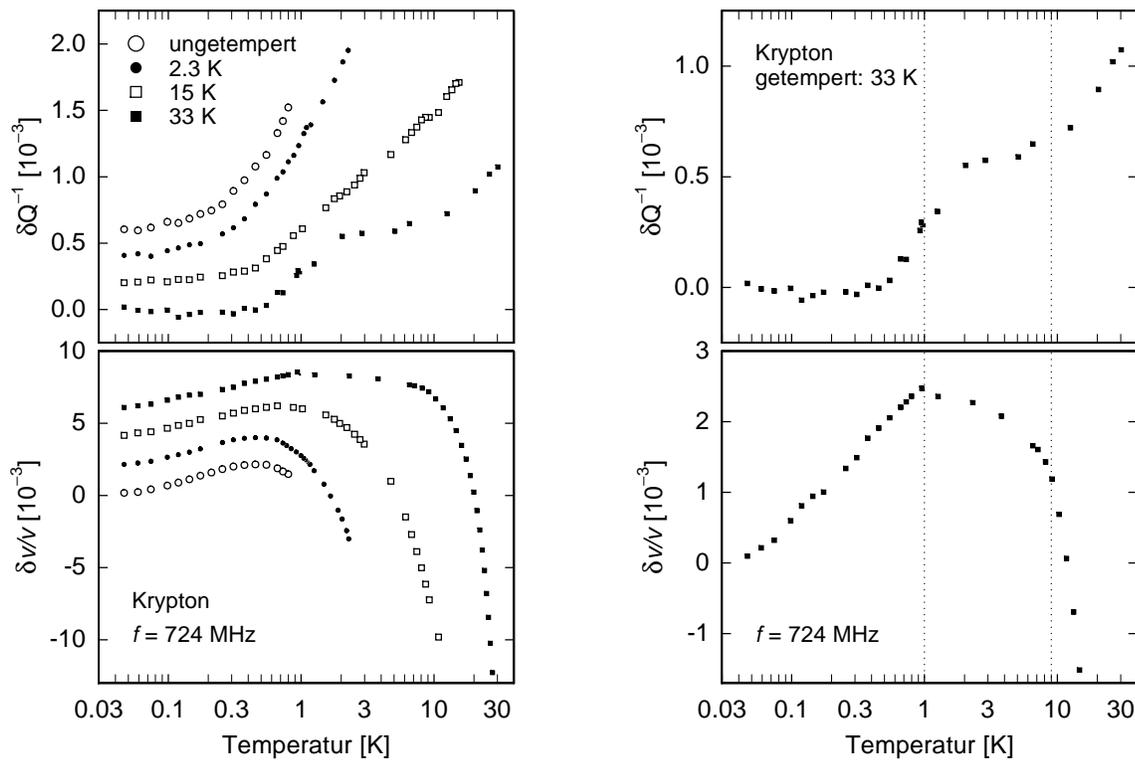
Durch den Tempervorgang kommt es im Verlauf der relativen Schallgeschwindigkeitsänderung mit zunehmender Temperatur oberhalb des Maximums zu einer



**Bild 6.12:** Reversible Temperaturverläufe von relativer Schallgeschwindigkeitsänderung  $\delta v/v$  und innerer Reibung  $\delta Q^{-1}$  für den untersuchten Argonfilm im ungetemperten Zustand und nach Durchführung mehrerer Temperschnitte bei den angegebenen Temperaturen. Gezeigt sind Messungen bei 690 MHz. Zur besseren Übersicht sind die Kurven vertikal gegeneinander verschoben. Die Daten sind auf Bulk-Werte skaliert.

starken Reduktion der Steigung des Abfalls; unterhalb des Maximums fällt diese Verringerung vergleichsweise gering aus. Offensichtlich ist mit dem Temperprozess eine beträchtliche Modifikation der Verteilungsfunktion (3.6) verbunden. Sowohl das Maximum von  $\delta v/v$ , das Abknicken im weiteren Frequenzverlauf als auch der anschließend steilere Abfall zu höheren Temperaturen werden mit zunehmender Temper-Temperatur zu höheren Temperaturen verschoben. Diese Beobachtungen könnten dadurch erklärt werden, dass durch den Tempervorgang die Grundzustandsenergie  $E_0$  der Tunnelsysteme erhöht wird [Wei98]. Andererseits ist es auch denkbar, dass beim Tempern diejenigen Tunnelsysteme, die hohe Potentialbarrieren besitzen, bevorzugt vernichtet werden. In beiden Fällen wird der Einfluss thermisch aktivierter Prozesse erst bei höheren Temperaturen wichtig. Beim Argonfilm widerspricht allerdings der Verlauf der inneren Reibung einer Berücksichtigung thermisch aktivierter Prozesse in diesem Temperaturbereich, da dann  $\delta Q^{-1}$  wieder ansteigen müsste.

Durch die Temperprozesse wird der Anstieg von  $\delta Q^{-1}$  verringert und es kommt zu einer qualitativen Änderung der Temperaturabhängigkeit der inneren Reibung. Zwar entspricht beim Argonfilm der relativ konstante Verlauf nach dem 17 K-Tempervorgang unter Vernachlässigung thermisch aktivierter Prozesse qualitativ den Vorhersagen des Tunnelmodells, ein Tunnelplateau, das sich bis  $T = 20$  K erstreckt, ist jedoch eher unwahrscheinlich. Nach dem Tempern bei 21 K fällt  $\delta Q^{-1}$  oberhalb von 2 K leicht ab. Außerdem tritt innerhalb des Plateaubereichs eine Substruktur mit zwei Maxima hervor, die sich in den Messungen nach dem Tempern bei 13 und 17 K bereits andeutet. Unter Annahme einer



**Bild 6.13:** Reversible Temperaturverläufe von relativer Schallgeschwindigkeitsänderung  $\delta v/v$  und innerer Reibung  $\delta Q^{-1}$  für den untersuchten Kryptonfilm im ungetemperten Zustand und nach Durchführung mehrerer Temperschnitte bei den angegebenen Temperaturen. Gezeigt sind Messungen bei 724 MHz. Zur besseren Übersicht sind die Kurven vertikal gegeneinander verschoben. Die gepunkteten Linien in den rechten Teilbildern markieren die Temperaturen, ab der Relaxations- bzw. thermisch aktivierte Prozesse den Verlauf der Größen dominieren. Die Daten sind auf Bulk-Werte skaliert.

gleichmäßigen Verteilung der Asymmetrieenergie  $\Delta$  und der Barrierenhöhe  $V$  erwartet man ein konstantes Plateau. Nach dem gemessenen Temperaturverlauf kommt es vermutlich während des Temperns zu einer Modifikation der Verteilungsfunktion, es liegen keine konstanten Verteilungen von  $\Delta$  und/oder  $V$  vor.

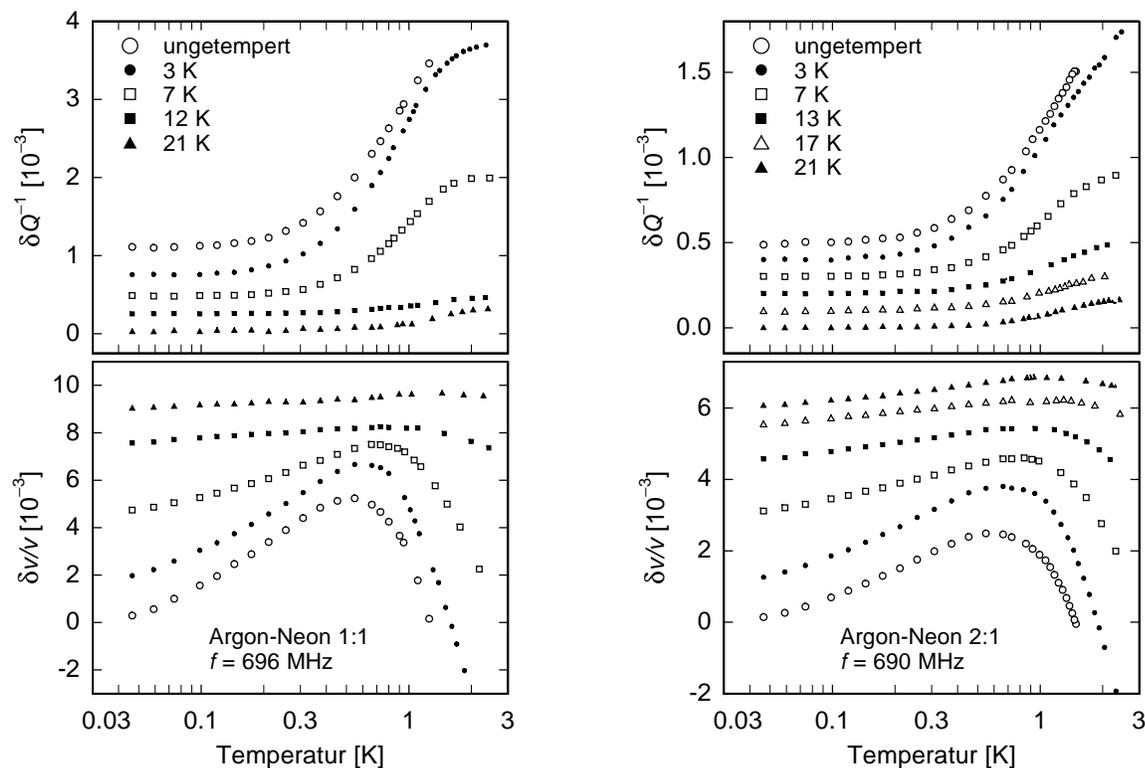
Unter Berücksichtigung einer entsprechend skalierten Temperaturskala zeigt der Kryptonfilm qualitativ ein ähnliches Verhalten wie der Argonfilm; es gibt jedoch auch einige systematische Unterschiede. Die durch das Tempern erzeugten Änderungen sind tendenziell eher schwächer ausgeprägt. Nach dem ersten Temperschnitt bei 2.3 K sind gegenüber dem ungetemperten Zustand praktisch keine Veränderungen erkennbar. Wie bereits beim Neonfilm beobachtet, ist auch bei Krypton eine Mindesttemperatur für das Einsetzen von strukturellen Umlagerungsprozessen im Film notwendig. Außerdem ist eine mögliche Substruktur im Plateaubereich der inneren Reibung, wie sie beim Argonfilm beobachtet wurde, nicht erkennbar. Dies könnte jedoch an der geringeren Schichtdicke des Kryptonfilms liegen, die zu einer schlechteren Auflösung führt.

Während beim Argonfilm der Temperaturverlauf der inneren Reibung nicht mit der Berücksichtigung von thermisch aktivierten Prozessen vereinbar ist, liegt hier ein anderer Sachverhalt vor. Nach dem Tunnelmodell erwartet man für den Verlauf der inneren Reibung nach dem anfänglichen Anstieg die Ausbildung eines Plateaus und ein erneu-

tes Anwachsen, sobald thermisch aktivierte Prozesse einsetzen. Zumindest der nach dem Tempern bei 33 K gemessene Verlauf der inneren Reibung zeigt ein solches Verhalten. Das Maximum der relativen Schallgeschwindigkeitsänderung wird für denjenigen Temperaturwert erwartet, bei dem die innere Reibung etwa 2/3 ihres Plateauwerts erreicht hat. Auch diese Vorhersage ist im Rahmen der Messgenauigkeit konsistent mit den gemessenen Daten.

### 6.2.3. Argon/Neon-Mischungen

Die beiden Filme Ar/Ne(1:1) und Ar/Ne(2:1) wurden bei Substrattemperaturen von etwa 1.5 bzw. 1.8 K präpariert. Die numerischen Vergleichsrechnungen führen zu Filmdicken von 171 und 211 nm. Beide Filme sollten im Gegensatz zu der polykristallinen Struktur der im vorhergehenden Abschnitt diskutierten reinen Edelgasfilme eine amorphe Anordnung besitzen (s. Kap 2.4.). In Abb. 6.14 sind die reversiblen Temperaturverläufe der relativen Schallgeschwindigkeitsänderung und inneren Reibung im Bereich des Maximums von  $\delta v/v$  nach dem Aufdampfen und dem Tempern bei verschiedenen Temperaturen dargestellt.



**Bild 6.14:** Reversible Temperaturverläufe von relativer Schallgeschwindigkeitsänderung  $\delta v/v$  und innerer Reibung  $\delta Q^{-1}$  für die untersuchten Ar/Ne-Filme im ungetemperten Zustand und nach Durchführung mehrerer Temperschritte bei den angegebenen Temperaturen. Gezeigt ist der Temperaturbereich um das Maximum der relativen Schallgeschwindigkeitsänderung. Zur besseren Übersicht sind die Kurven vertikal gegeneinander verschoben. Die Daten sind auf Bulk-Werte skaliert.

Bei beiden Ar/Ne-Mischungen wird wie auch im Falle der reinen Edelgasfilme die Temperaturabhängigkeit der Messgrößen durch die Wechselwirkung der Tunnelsysteme mit den Phononen bestimmt. Durch den Temperprozess werden die Änderungen der Messgrößen verringert. Der Verlauf der relativen Schallgeschwindigkeitsänderung entspricht qualitativ

den Vorhersagen des Tunnelmodells. Mit zunehmender Temperatur steigt die Schallgeschwindigkeit aufgrund resonanter Wechselwirkung der Tunnelsysteme mit den Phononen an, durchläuft ein Maximum, sobald Relaxationsprozesse an Bedeutung gewinnen, und fällt bei hohen Temperaturen steil ab. Die aus dem logarithmischen Anstieg unterhalb von 500 mK ermittelten Werte der Materialkonstanten  $C$  sind in Tab 6.5 aufgelistet.

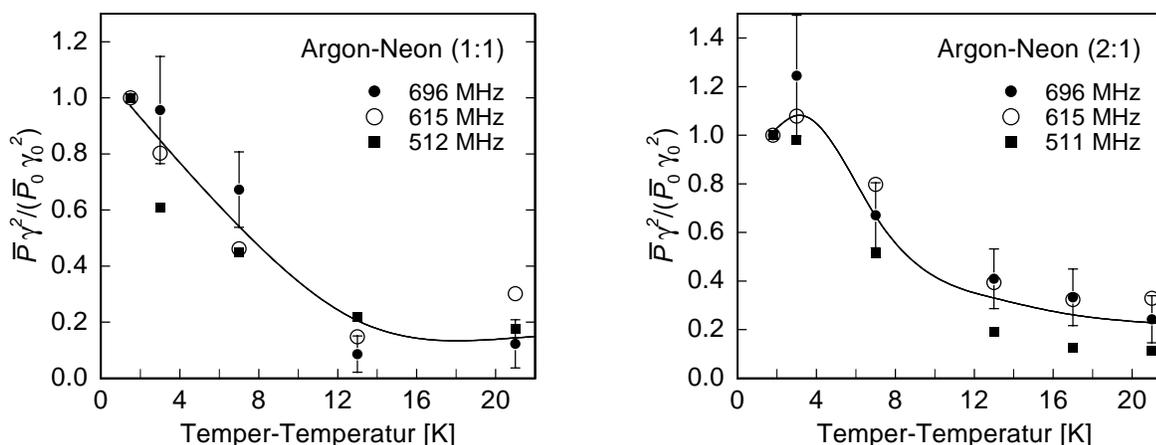
$C$ [ $10^{-3}$ ] bei	Argon/Neon (1:1)			Argon/Neon (2:1)		
	696 MHz	615 MHz	512 MHz	690 MHz	615 MHz	511 MHz
ungetempert	2.52	1.99	1.43	1.14	1.02	0.94
getempert 3 K	2.65	1.51	0.82	1.17	0.92	0.76
getempert 7 K	1.31	0.71	0.50	0.60	0.64	0.37
getempert 12 K	0.21	0.28	0.30	—	—	—
getempert 13 K	—	—	—	0.33	0.29	0.13
getempert 17 K	—	—	—	0.25	0.22	0.08
getempert 21 K	0.16	0.30	0.13	0.27	0.33	0.10

**Tab. 6.5:** Die sich aus dem logarithmischen Anstieg von  $\delta v/v$  ergebenden Werte für die Materialkonstante  $C$  nach den einzelnen Temperschritten aus Messungen bei den angegebenen Frequenzen.

Die Anmerkungen aus dem letzten Abschnitt über die Unsicherheit bei der Bestimmung dieser Werte gelten hier analog. Die teilweise beträchtliche Diskrepanz der ermittelten Werte zwischen den verschiedenen Frequenzen verdeutlicht zum einen die Unzulänglichkeiten des Skalierungsverfahrens und zeigt zum anderen, dass die Skalierung der gemischten Filme mit einer gegenüber reinen Filmen erhöhten Unsicherheit behaftet ist. Außerdem sind die Änderungen der Messgrößen im Temperaturgang bei der niedrigsten Frequenz sehr klein und besitzen eine schlechte Auflösung. Ein negativer Einfluss des Untergrunds aufgrund möglicher Abweichungen bei der Untergrundbestimmung könnte sich hier verstärkt auswirken und kann nicht vollständig ausgeschlossen werden.

Ein Vergleich mit den Tabellen 6.3 – 6.4 zeigt, dass die Werte der makroskopischen Kopplungskonstanten für den Film Ar/Ne(2:1) in derselben Größenordnung wie bei den reinen Edelgasfilmen liegen, bei dem Film Ar/Ne(1:1) werden dagegen im ungetemperten Zustand etwa doppelt so große und damit die höchsten in dieser Arbeit gemessenen Werte von  $C$  ermittelt. Aufgrund der vergleichsweise großen Dichte und elastischen Konstanten führt dies zu den höchsten gemessenen Werten für  $\overline{P}\gamma^2$ . Im ungetemperten Zustand ergibt sich für die 696 MHz-Mode ein Wert von  $\overline{P}\gamma^2 = 4.3 \times 10^6$  (N/m<sup>2</sup>), für den Film Ar/Ne(1:1) ist der Wert von  $\overline{P}\gamma^2$  nur etwa halb so groß. Es ist eine interessante Beobachtung, dass der Ar/Ne(1:1)-Film scheinbar eine besonders hohe Anzahl von Tunnelsystemen besitzt. Frühere Untersuchungen an Xe/Ar-Mischungen weisen darauf hin, dass die Anzahl der Tunnelsysteme bei frisch aufgedampften Filmen mit zunehmendem Amorphizitätsgrad eher abnimmt [Hor92], allerdings erfolgte dort die Filmpräparation bei deutlich höheren Substrattemperaturen. Nach den durchgeführten Desorptionsexperimenten aus Kap 5.3.2. ist die Struktur binärer Systeme jedoch von der Aufdampfperatur empfindlich abhängig. Außerdem wird die frühere Beobachtung, dass Tempereffekte an polykristallinen Filmen deutlich größer als bei amorphen Filmen sind, nicht bestätigt.

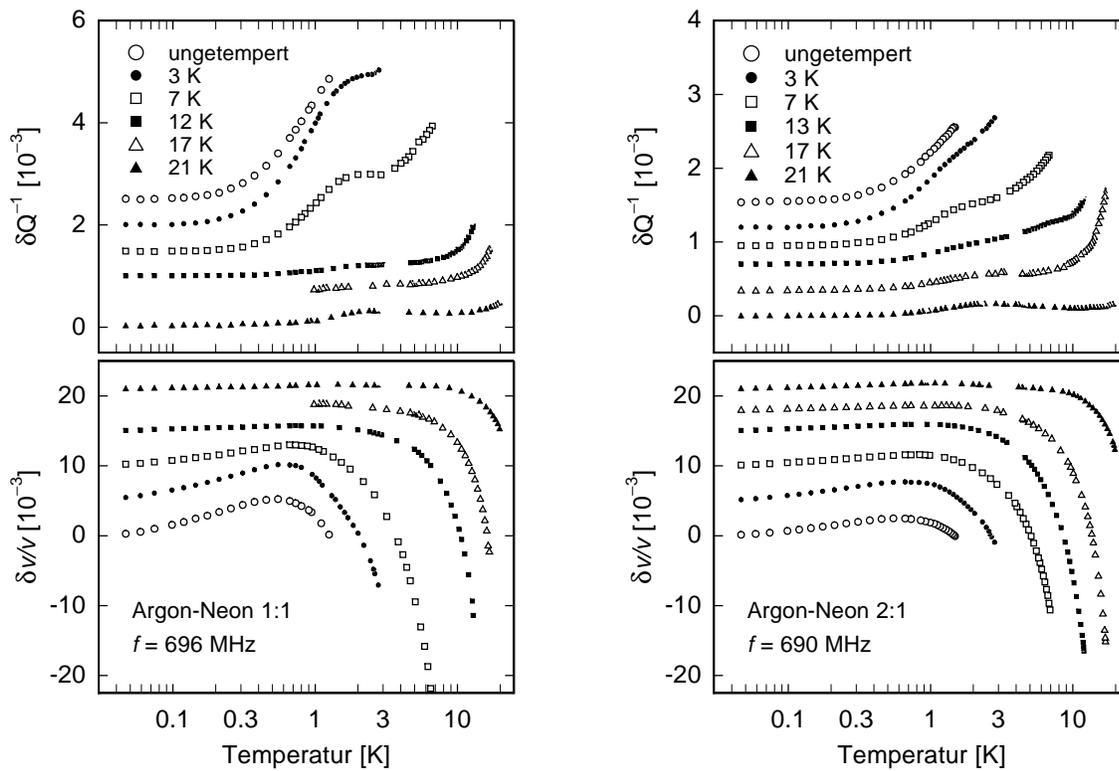
Abb. 6.15 zeigt den jeweiligen Verlauf von  $\bar{P}\gamma^2$  in Abhängigkeit von der Temper-Temperatur. Wie bereits im Falle reiner Filme nimmt  $\bar{P}\gamma^2$  während des Temperns ab. Für den Film Ar/Ne(1:1) tritt eine starke Reduktion nach dem 13 K-Tempervorgang auf. Bei dieser Temperatur desorbiert etwa die Hälfte des im Film enthaltenen Neons, was vermutlich zur Vernichtung einer großen Zahl von Tunnelsystemen führt. Beim Tempern des Films Ar/Ne(2:1) kommt es dagegen bei 12 K zu einer prozentual deutlich niedrigeren Neondesorption. Die Reduktion von  $\bar{P}\gamma^2$  fällt entsprechend geringer aus.



**Bild 6.15:** Die Änderung von  $\bar{P}\gamma^2$  in den beiden untersuchten gemischten Filmen Ar/Ne(1 : 1) (links) und Ar/Ne(2:1) (rechts) über der Temper-Temperatur aus Messungen bei den drei angegebenen Frequenzen. Die Größen sind auf den Wert des ungetemperten Films normiert. Die eingezeichneten Kurven dienen lediglich der optischen Führung. Für die Mode mit der höchsten Frequenz sind jeweils die Fehler angegeben.

Der Verlauf der relativen Schallgeschwindigkeitsänderung zeigt oberhalb des Maximums qualitativ jeweils dasselbe Verhalten wie der Argon- bzw. Kryptonfilm. Der steile Abfall gibt den Temperaturbereich an, ab dem Mehrphononen- und/oder thermisch aktivierte Prozesse den Verlauf von  $\delta v/v$  bestimmen. Mit zunehmender Temper-Temperatur kommt es zu einem späteren Abknicken der Schallgeschwindigkeit, das dann aber sehr scharf ausgeprägt ist. Während bei Temperaturen unterhalb dieser Schulter Tunnelprozesse den Verlauf von  $\delta v/v$  bestimmen, dominieren im Bereich des steilen Abfalls vermutlich thermisch aktivierte Prozesse. Sowohl das Maximum als auch der Knick wandern durch sukzessives Tempern zu höheren Temperaturen. Wie schon bei den reinen Edelgasfilmen beobachtet, deutet dies darauf hin, dass durch den Temperprozess hauptsächlich Tunnelsysteme mit einer hohen Potentialbarriere vernichtet werden. Bei dem Film Ar/Ne(2:1) scheint das Maximum nach dem 21 K-Tempervorgang bei einer niedrigeren Temperatur als nach dem vorhergehenden Tempersschritt zu liegen. Eine derartige Änderung wäre nicht sehr erstaunlich, da nach diesem Tempersschritt Neon nicht mehr im Film vorhanden ist, allerdings sind die gemessenen Effekte in diesem Zustand und Temperaturbereich extrem klein und deshalb mit einer erhöhten Unsicherheit behaftet. Die Berücksichtigung thermisch aktivierter Prozesse ist zumindest qualitativ, wie schon beim Kryptonfilm, sowohl mit dem Verlauf der Schallgeschwindigkeitsänderung als auch der inneren Reibung konsistent.

Die innere Reibung steigt bei beiden Filmen im ungetemperten Zustand mit zunehmender Temperatur an. Der 3 K-Tempervorgang führt zu einem Abflachen ab etwa 1 K,



**Bild 6.16:** Reversible Temperaturverläufe von relativer Schallgeschwindigkeitsänderung  $\delta v/v$  und innerer Reibung  $\delta Q^{-1}$  für die untersuchten Ar/Ne-Filme im ungetemperten Zustand und nach Durchführung mehrerer Temperschnitte bei den angegebenen Temperaturen. Zur besseren Übersicht sind die Kurven vertikal gegeneinander verschoben. Die Daten sind auf Bulk-Werte skaliert.

nach dem Tempern bei 7 K zeigt sich oberhalb von 1.5 K ein Plateaubereich. Sowohl das Abflachen als auch die Ausbildung des Plateaus sind bei dem Film Ar/Ne(1:1) gut erkennbar, bei dem Film Ar/Ne(2:1) deutet sich dieses Verhalten nur an. Während des Tempervorgangs bei 12 bzw. 13 K kommt es in beiden Filmen zur Desorption von Neon. Die Temperaturabhängigkeit der inneren Reibung nimmt deutlich ab. Im Vergleich zum vorherigen Temperschnitt zeigt der Film Ar/Ne(2:1), bei dem nur geringe Mengen Neon abdampfen, eine mäßige Verringerung des Anstiegs der inneren Reibung, allerdings ist ein Plateaubereich nicht mehr deutlich erkennbar. Bei dem Film Ar/Ne(2:1), der nur noch 50 % seines ursprünglichen Neonanteils besitzt, kommt es dagegen bis etwa 10 K zu einem nahezu flachen Verlauf der inneren Reibung, der Plateaubereich ist aber immer noch vorhanden. Scheinbar werden in dem Maße, wie Neonatome abdampfen, auch Tunnelsysteme vernichtet. Der 17 K-Tempervorgang bewirkt, dass das Plateau des Ar/Ne(2:1)-Films wieder deutlicher ausgeprägt ist. Nach dem Tempern bei 21 K zeigt der Verlauf der inneren Reibung bei beiden Filmen anstatt eines Plateaus ein breites Maximum bei etwa 2 – 3 K. Der durch thermisch aktivierte Prozesse bedingte Anstieg der inneren Reibung wird durch sukzessives Tempern zu höheren Temperaturen verschoben. Nach dem letzten Tempervorgang ist er nur noch im Ansatz erkennbar.

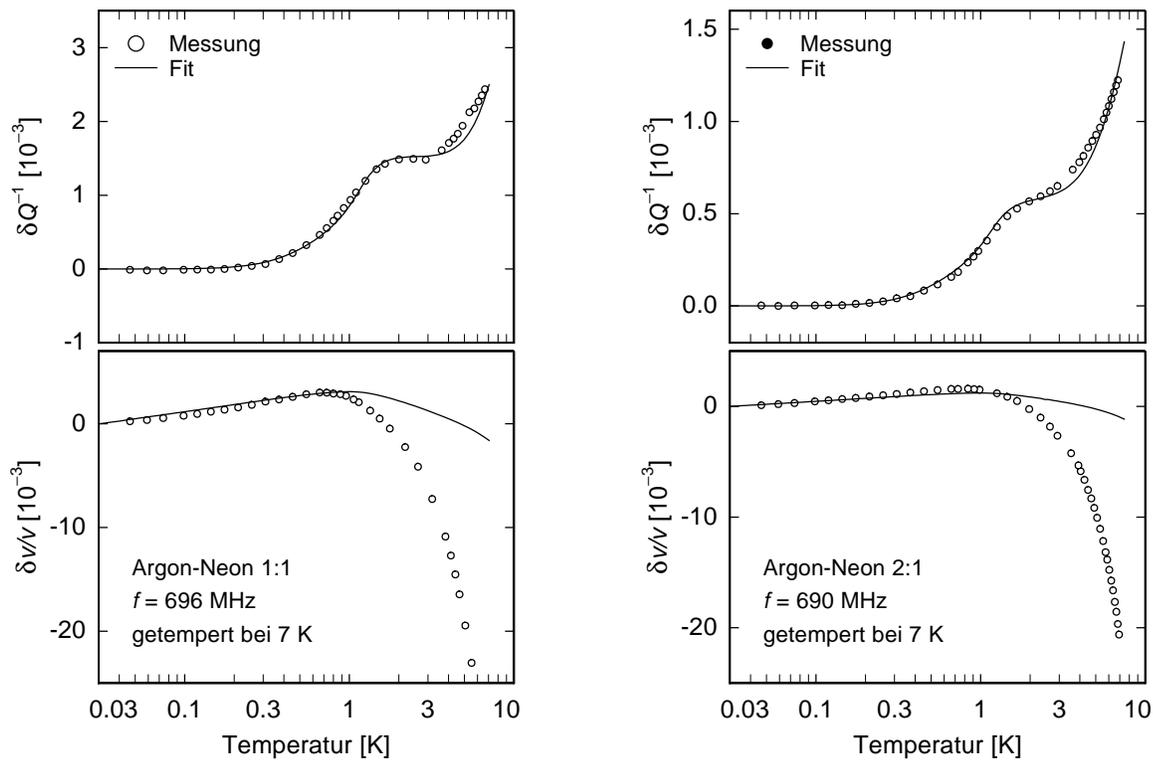
Qualitativ stimmt das Verhalten der inneren Reibung mit den Vorhersagen des Tunnelmodells überein. Die Ausbildung eines Plateaus deutet auf eine breite Verteilung der Asymmetrieenergien  $\Delta$  und Barrierenhöhen  $V$  hin. Nach den Tempervorgängen, bei de-

nen es zur Desorption von Neon kommt, ist die Ausbildung des Plateaus jeweils schwächer ausgeprägt als nach den vorangehenden Temperschritten. Offensichtlich bewirkt das Abdampfen von Neon eine Änderung in der Verteilung von  $\Delta$  und  $V$ . Nach dem letzten Temperprozess bei 21 K tritt im Verlauf der inneren Reibung ein Maximum bei etwa 2 K auf. Dies deutet auf eine schwächere Gewichtung asymmetrischer Tunnelsysteme hin. Möglicherweise werden gerade diese Tunnelsysteme bevorzugt vernichtet. Außerdem verschiebt sich der durch thermisch aktivierte Prozesse bedingte Anstieg der inneren Reibung mit zunehmender Temperatur zu höheren Temperaturen. Dies deutet wiederum darauf hin, dass nach dem Tempern der Anteil der Tunnelsysteme mit einer hohen Potentialbarriere deutlich erniedrigt ist.

Da während des Temperns bei 12 bzw. 13 K die Atome der reinen Neonphase desorbieren, bestehen die Filme anschließend aus der Ar/Ne-Mischphase mit festem stöchiometrischen Verhältnis. Bei dem Film Ar/Ne(2:1) wird im Verlauf der inneren Reibung nach dem 17 K-Tempervorgang im Vergleich zu den Messungen nach den anderen Temperschritten oberhalb von 10 K ein auffallend starker Anstieg beobachtet. Dies könnte ein Hinweis darauf sein, dass es aufgrund der zunehmenden Beweglichkeit der Atome in der Ar/Ne-Mischphase (vgl. Abb. 5.23) zu Änderungen der viskoelastischen Eigenschaften des Films kommt, die zu dem beobachteten überhöhten Anstieg der inneren Reibung führen.

Abb. 6.17 zeigt für beide Ar/Ne-Mischungen die reversiblen Temperaturverläufe von  $\delta v/v$  und  $\delta Q^{-1}$  nach dem 7 K-Tempervorgang. An den Temperaturverlauf der inneren Reibung wurde jeweils eine numerisch ermittelte Kurve angepasst. Die Berechnungen erfolgten auf Basis des Tunnelmodells unter der Annahme einer gleichmäßigen Verteilung der Barrierenhöhen  $V$  und unter Berücksichtigung von thermisch aktivierten sowie Ramanprozessen. Die beiden Vorfaktoren  $A$  und  $A_R$  der Relaxationsrate durch Ein-Phononen- bzw. Ramanprozesse, die Grundzustandsenergie  $E_0$  und die makroskopische Kopplungskonstante  $C$  betragen im Falle des Films Ar/Ne(1:1):  $A = 20.7 \times 10^8$ ,  $A_R = 0.39 \times 10^8$ ,  $E_0 = 6$  K und  $C = 0.95 \times 10^3$ , bei dem Film Ar/Ne(2:1):  $A = 22 \times 10^8$ ,  $A_R = 0.35 \times 10^8$ ,  $E_0 = 5$  K und  $C = 0.35 \times 10^3$ . Der experimentell ermittelte Verlauf der inneren Reibung wird durch den berechneten gut wiedergegeben. Allerdings verläuft der gemessene Übergang vom Plateau in den durch thermisch aktivierte Prozesse bedingten Anstieg weniger steil als in der berechneten Kurve. Ein ähnliches Verhalten wird auch in anderen Gläsern, z.B. Quarzglas beobachtet [Cla91,Lay00]. Die Diskrepanz zwischen gemessenem und berechnetem Verlauf kann dort weitgehend dadurch kompensiert werden, in dem für die Grundzustandsenergie  $E_0$  kein konstanter Wert, sondern eine Verteilung angenommen wird.

Für die Berechnung des Temperaturverlaufs der relativen Schallgeschwindigkeitsänderung wurden dieselben Parameter wie bei der inneren Reibung verwendet. Im Temperaturbereich unterhalb von 1 K, bei dem resonante Wechselwirkung zwischen den Tunnelsystemen und den Phononen den Verlauf von  $\delta v/v$  bestimmen, wird eine zufriedenstellende Übereinstimmung erzielt. Für höhere Temperaturen verläuft der experimentell ermittelte Abfall von  $\delta v/v$  deutlich steiler als theoretisch vorhergesagt, und das Maximum liegt bei tieferen Temperaturen. Unter der im Tunnelmodell erfolgten Annahme einer konstanten Verteilungsfunktion der Asymmetrieenergien  $\Delta$  und Barrierenhöhen  $V$  lassen sich



**Bild 6.17:** Reversible Temperaturverläufe von  $\delta v/v$  und  $\delta Q^{-1}$  für die untersuchten Filme Ar/Ne(1:1) bzw. Ar/Ne(2:1) nach dem Tempern bei 7 K. Gezeigt sind die Messdaten sowie numerische Berechnungen nach dem Tunnelmodell. Für die Rechnungen wurden thermisch aktivierte Prozesse und Ramanprozesse berücksichtigt. Die verwendeten Parameter sind im Text angegeben.

die Verläufe der inneren Reibung und der relativen Schallgeschwindigkeitsänderung offensichtlich nicht durch den gleichen Parametersatz in konsistenter Weise beschreiben. Um den Verlauf der relativen Schallgeschwindigkeitsänderung wiederzugeben, müsste man eine erheblich niedrigere Grundzustandsenergie  $E_0$  annehmen.

Möglicherweise kann eine bessere Übereinstimmung mit den experimentellen Daten erzielt werden, indem anstatt der hier verwendeten stark vereinfachenden Annahmen das sogenannte Modell weicher Potentiale verwendet wird [Ram98]. Der Potentialansatz besitzt in diesem Fall die allgemeinere Form

$$V(x) = W(D_1x + D_2x^2 + x^4) \quad , \quad (6.3)$$

wobei  $W$  eine Energie in der Größenordnung der Grundzustandsenergie bezeichnet. Die beiden Parameter  $D_1$  und  $D_2$  sind jeweils ein Maß für die Asymmetrie bzw. die Rückstellkräfte des Systems und werden aufgrund der ungeordneten Struktur amorpher Festkörper als über einen weiten Bereich verteilt angenommen. Es folgt ein breites Spektrum verschiedener Potentialformen, die für nicht zu große Werte von  $D_2$  und negative  $D_1$  in die vom Tunnelmodell propagierten Doppelmuldenpotentiale übergehen. Im Rahmen des Modells weicher Potentiale werden bei niedrigen Temperaturen, solange die resonante Wechselwirkung zwischen Tunnelsystemen und Phononen bzw. der Relaxationsprozess unter Beteiligung eines Phonons dominieren, dieselben Temperaturabhängigkeiten der Messgrößen wie vom Tunnelmodell vorhergesagt. Die entscheidenden Modifikationen

ergeben sich bei höheren Temperaturen, sobald Mehrphononen- und thermisch aktivierte Prozesse den Verlauf der Messgrößen bestimmen. In diesem Temperaturbereich ist die Verteilungsfunktion der Barrierenhöhen aufgrund der Verteilung der Parameter  $D_1$  und  $D_2$  nicht mehr konstant, sondern es gilt  $P(V) \propto V^{-\kappa}$ , wobei  $\kappa$  je nach Größe von  $D_2$  Werte von 1/4 bzw. 3/4 annehmen kann. Für die innere Reibung ergibt sich ein Anstieg, der schwächer als linear mit der Temperatur zunimmt (vgl. Gl. (3.19)). Die relative Schallgeschwindigkeitsänderung fällt dagegen deutlich stärker ab, da außer den Doppelmuldenpotentialen auch die harmonischen Potentiale zur Schallgeschwindigkeitsänderung beitragen. Die experimentellen Daten beider Ar/Ne-Filme zeigen ein solches Verhalten. Möglicherweise ist deshalb unter Berücksichtigung dieser Annahmen eine Anpassung an die gemessenen Temperaturverläufe von relativer Schallgeschwindigkeitsänderung und innerer Reibung mit nur einem Parametersatz möglich. Simulationen dieser Art wurden im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht durchgeführt.

#### 6.2.4. Zusammenfassende Diskussion und Ausblick

Der Temperaturverlauf der relativen Schallgeschwindigkeitsänderung und der inneren Reibung wird sowohl bei reinen polykristallinen Edelgasfilmen als auch bei amorphen binären Edelgasmischungen durch die Wechselwirkung der Tunnelsysteme mit den Phononen bestimmt.

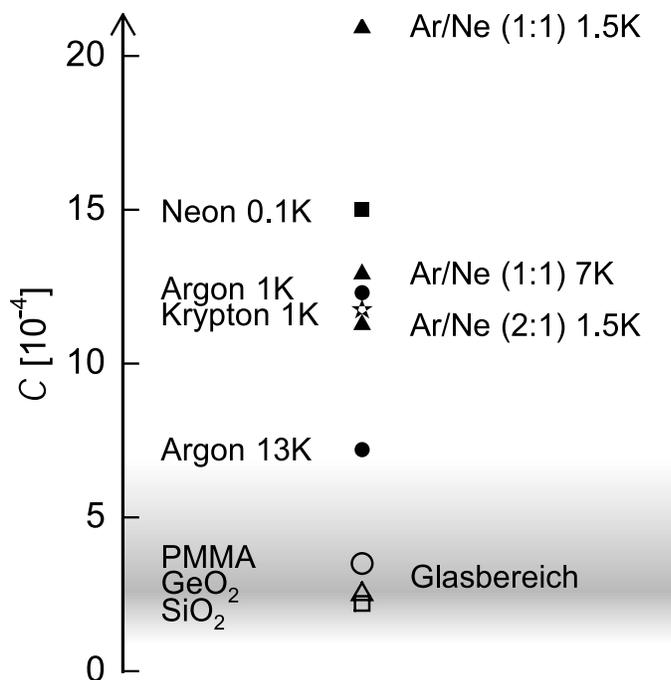
Aufgrund resonanter Wechselwirkung steigt der Verlauf von  $\delta v/v$  bei tiefen Temperaturen logarithmisch an und durchläuft ein Maximum, sobald Relaxationsprozesse einsetzen. Der sich anschließende steile Abfall deutet darauf hin, dass bereits in diesem Temperaturbereich zunehmend Mehrphononprozesse den Temperaturverlauf dominieren. Die innere Reibung steigt zunächst steil an und mündet in einen Plateaubereich, bei Neon deutet sich dieses Verhalten nur an.

Unter Berücksichtigung thermisch aktivierter Prozesse kann der Verlauf der relativen Schallgeschwindigkeitsänderung bei hohen Temperaturen beschrieben werden, für den Temperaturgang der inneren Reibung gilt dies bei Krypton und den beiden Ar/Ne-Mischungen entsprechend, für Neon ist die Berücksichtigung thermisch aktivierter Prozesse nicht zwingend erforderlich, bei Argon widersprechen die experimentellen Daten einem solchen Verhalten. Der Vergleich mit numerischen Simulationen macht deutlich, dass eine konsistente Beschreibung von  $\delta v/v$  und  $\delta\alpha$  mit denselben Parameterwerten von  $A$ ,  $A_0$ ,  $C$  und  $E_0$  nicht möglich ist. Weitere Vergleichsrechnungen könnten zeigen, inwieweit sich durch Annahme einer nicht konstanten Verteilung der Barrierenhöhen  $V$  und einer schwächeren Gewichtung von Tunnelsystemen mit niedrigen Asymmetrieenergien  $\Delta$  in der Verteilungsfunktion (3.6) eine bessere Übereinstimmung erzielt werden kann.

Durch sukzessives Tempern wird die Anzahl der Tunnelsysteme in den Filmen reduziert. Vermutlich sind die Tunnelsysteme hauptsächlich an den Poren des Filmmaterials, bei polykristallinen Filmen außerdem an den Korngrenzen, lokalisiert. Durch wiederholtes Tempern heilen diese Strukturdefekte zunehmend aus. Die ermittelte Anzahl der Tunnelsysteme ist für alle Filme von vergleichbarer Größenordnung. Hierbei muss allerdings berücksichtigt werden, dass bei Kenntnis der makroskopischen Kopplungskonstanten  $C$ , der Dichte und der elastischen Konstanten nur das Produkt  $\overline{P}\gamma^2$  ermittelt werden kann.

Die Kopplungskonstante  $\gamma$  ist nicht direkt zugänglich — über die Maximumtemperatur im Verlauf von  $\delta v/v$  kann  $\gamma$  jedoch abgeschätzt werden (vgl. Gl. (3.18)), beispielsweise ergibt sich für den im linken Teilbild von Abb. 6.17 gezeigten Film Ar/Ne(1:1) ein Wert von  $\gamma \approx 0.19 \text{ eV}$  — und wurde zunächst als konstant betrachtet. Es ist jedoch wahrscheinlich, dass auch  $\gamma$  einer zumindest schwachen Verteilung unterliegt, die durch den Tempervorgang modifiziert werden kann. In diesem Fall bleibt letztendlich ungeklärt in welchem Ausmaß die Reduktion der makroskopischen Kopplungskonstante  $C$  beim Tempern durch eine Vernichtung von Tunnelsystemen verursacht wird.

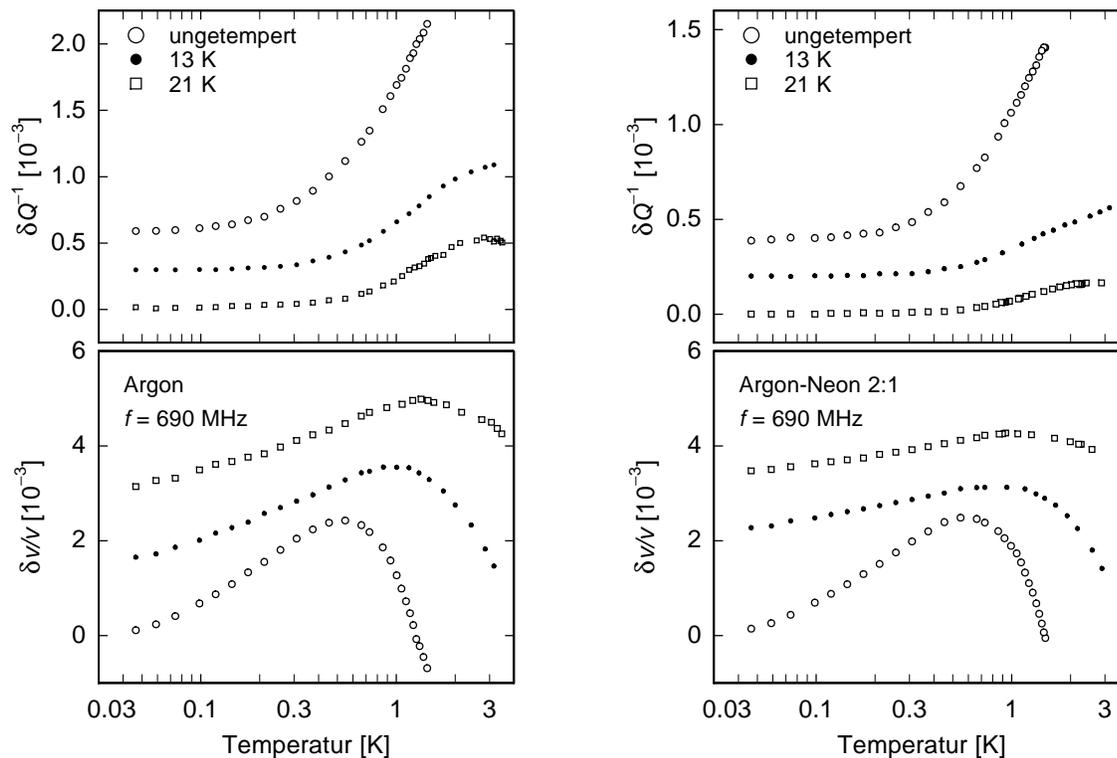
Mit zunehmender Temper-Temperatur ändert sich die Steilheit des Abfalls von  $\delta v/v$  oberhalb des Maximums gravierend. Einige Beobachtungen, insbesondere die große Steigungsänderung, die der Abfall von  $\delta v/v$  oberhalb des Maximums mit zunehmender Temper-Temperatur erfährt, deuten darauf hin, dass es beim Tempern zu qualitativen Änderungen der Verteilungsfunktion (3.6) kommt.



**Bild 6.18:** Die makroskopische Kopplungskonstante  $C$  für verschiedene strukturelle Gläser und für einige der untersuchten Edelgasfilme.

Die makroskopische Kopplungskonstante  $C$  liegt für die ungetemperten Filme jeweils deutlich über den bei Gläsern üblicherweise gefundenen Werten. Mit zunehmender Temper-Temperatur wird sie aufgrund der Verringerung der Anzahl der Tunnelsysteme und der Erhöhung der Dichte und elastischen Konstanten reduziert. Es muss allerdings berücksichtigt werden, dass die Ermittlung der Werte von  $C$  an Edelgassystemen erfolgte, für die eine Parameterverteilung, wie sie vom Tunnelmodell angenommen wird, nur unzureichend erfüllt ist. In Abb. 6.18 sind einige der in dieser Arbeit gemessenen Werte zusammen mit denen typischer Gläser gezeigt.

Ein Vergleich zwischen dem polykristallinen reinen Argonfilm und der amorphen Ar/Ne(2:1)-Mischung (Abb. 6.19) macht deutlich, dass bei beiden Systemen sowohl die relative Schallgeschwindigkeitsänderung als auch die innere Reibung jeweils ähnliche Temperaturverläufe aufweisen. Der einzig signifikante Unterschied zeigt sich nach dem 12 K-Tempervorgang; die Empfindlichkeit auf Temperaturänderungen ist bei dem gemischten



**Bild 6.19:** Vergleich der reversiblen Temperaturverläufe von  $\delta v/v$  und  $\delta Q^{-1}$  für die untersuchten Filme aus reinem Argon (links) bzw. Ar/Ne(2:1) (rechts).

Film etwas schwächer ausgeprägt, da bei der Mischung bereits Neon desorbiert und es zur Vernichtung einer beträchtlichen Anzahl von Tunnelsystemen kommt. Das ähnliche Verhalten der beiden Systeme kann als weiterer Hinweis darauf gedeutet werden, dass die Ar/Ne-Mischung bei diesen Temperaturen einen deutlich reduzierten Amorphizitätsgrad aufweist und, wie bereits aus den Desorptionsexperimenten abgeleitet, zunehmend geordnete Strukturen besitzt (vgl. Kap. 5.3.3.); umgekehrt ist es wahrscheinlich, dass der polykristalline Argonfilm auf atomarer Skala eine Struktur mit deutlich reduzierter Ordnung aufweist.

Unter diesem Gesichtspunkt betrachtet könnten eingehende Untersuchungen der elastischen Eigenschaften von Ar/Ne-Mischungen im Temperaturbereich um 4 K — nach Kap. 5.3.3. wird Neon bei diesen Temperaturen zunehmend mobil, es kommt zur Phasenseparation und Ausbildung geordneter Strukturen — möglicherweise Aufschluss über die Entwicklung von einer strukturellen Anordnung im extremen Ungleichgewicht zu gleichgewichtsnäheren Zuständen liefern. Außerdem könnte der Einfluss des Amorphizitätsgrads auf die Verteilung der Parameter untersucht werden.

Die beiden untersuchten Ar/Ne-Filme besitzen ein Konzentrationsverhältnis, bei dem sich für die Größe  $\text{Ar}/\text{Ne}_{20\text{K}} \approx 2 : 1$  ergibt. Nach Kap 5.3.2. wird für Mischungen mit kleineren bzw. größeren Neonkonzentrationen  $c_{\text{Ne}}$  ein Verhältnis von  $\text{Ar}/\text{Ne}_{20\text{K}} \approx 3 : 1$  gefunden, bei kleinen und sehr großen Werten von  $c_{\text{Ne}}$  kommt es zur Ausbildung eines substitutionell ungeordneten Festkörpers. Es ergibt sich die interessante Frage wie der Verlauf der Messgrößen und die Parameterverteilung durch eine Variation der Neonkonzentration, die zu anderen strukturellen Anordnungen der Ar/Ne-Mischung führt, modifiziert wird.

## 7. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden akustische Messungen an abschreckend kondensierten Edelgasfilmen durchgeführt. Derartige Filme stellen ein attraktives Modellsystem für amorphe und polykristalline Festkörper dar. Durch Verwendung verschiedener Edelgase lassen sich binäre Mischungen präparieren, deren Systemparameter, z.B. Masse, Bindungsenergie und Grad an Unordnung, durch geeignete Konzentrationsverhältnisse über einen weiten Bereich variiert werden können, ohne dass sich die einfache Natur der Bindung ändert. Der nach der abschreckenden Kondensation vorliegende extrem ungeordnete Zustand lässt sich durch Tempern in eine geordnetere Struktur umwandeln. Auf diese Weise können Informationen über die Strukturbildung binärer Mischungen gewonnen werden. Außerdem besteht die Zuversicht, durch Untersuchungen der elastischen Eigenschaften derartiger Systeme Hinweise auf mögliche Ursachen zu finden, warum z.B. für nahezu alle Tieftemperatureigenschaften von Gläsern ein universelles Verhalten gefunden wird.

Die Messungen erfolgten in einem neu in Betrieb genommenen  $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verdünnungskryostaten. Mittels eines Kapillarensystems wurden die untersuchten Filme durch Kondensation aus der Gasphase präpariert. Die Untersuchungen wurden mit akustischen Oberflächenwellen durchgeführt. Durch ein geeignetes Transducer-Design ließen sich bei den verwendeten Bauteilen neben der Grundmode von etwa 100 MHz jeweils mehrere höhere Harmonische anregen. Die dazu neu entwickelte Software erlaubte die gleichzeitige Messung von Schallgeschwindigkeits- und Dämpfungsänderung bei mehreren Frequenzen.

Die frisch aufgedampften Edelgasfilme wurden hauptsächlich in zweierlei Hinsicht analysiert. In einem ersten Schwerpunkt wurde die strukturelle Anordnung und die Dynamik derartig ungeordneter Systeme untersucht; dies erfolgte durch systematische Messungen des Desorptionsverhaltens von Edelgasmischungen. Das Interesse des zweiten Hauptteils galt vornehmlich der Bestimmung der elastischen Eigenschaften der Filme sowie des Einflusses von Tunnelsystemen auf die Filmeigenschaften.

Die Desorption von Ar/Ne-Mischungen zeigte ein Abdampfverhalten, das sich in Abhängigkeit vom Konzentrationsverhältnis in charakteristischer Weise änderte. Während für Neonkonzentrationen  $c_{\text{Ne}} < 25\%$  bis zur einsetzenden Argondesorption ein kontinuierliches Abdampfen der Neonatome gefunden wurde, desorbierten für Mischungen mit  $c_{\text{Ne}} > 92\%$  sowohl Neon als auch Argon separat bei ihren entsprechenden Desorptionstemperaturen. Für Filme, deren Zusammensetzung innerhalb des Konzentrationsbereichs  $0.25 < c_{\text{Ne}} < 0.92$  lag, wurde ein Abdampfen des Neons bei zwei diskreten Temperaturwerten, 8 und etwa 20 K, beobachtet. Der relative Neonanteil, der bereits bei 8 K desorbierte, war umso größer, je kleiner die anfängliche Neonkonzentration im Film war. Das Verhältnis zwischen dem Argonanteil und dem nach der ersten Neondesorption im Film verbliebenen Neonanteil  $\text{Ar}/\text{Ne}_{20\text{K}}$  lag für Mischungen, die aus etwa gleichen Anteilen beider Komponenten bestanden, bei 2 : 1; für kleinere bzw. größere Neonkonzentrationen ergab sich ein Verhältnis von 3 : 1. Die Temperatur der zweiten Neondesorptionsstufe ist eng mit der Größe  $\text{Ar}/\text{Ne}_{20\text{K}}$  verknüpft und lag bei Filmen mit einem Verhältnis von 2 : 1 bei deutlich

niedrigeren Werten als bei Filmen, die ein Verhältnis  $\text{Ar}/\text{Ne}_{20\text{K}} = 3 : 1$  besaßen. Insgesamt variierte dieser Temperaturwert um etwa 2 K.

Das beobachtete Desorptionsverhalten deutet darauf hin, dass es durch die Temperaturerhöhung zu einer Separation in zwei Phasen kommt. Während die erste vermutlich aus nahezu reinem Neon besteht, ist die zweite eine Mischphase der Form  $\text{Ar}_2/\text{Ne}$  bzw.  $\text{Ar}_3/\text{Ne}$ , die gegenüber dem frisch aufgedampften Film eine deutlich erhöhte strukturelle Ordnung besitzt. Theoretische Betrachtungen über binäre Systeme im thermodynamischen Gleichgewicht zeigen, dass das Größenverhältnis  $\eta$  der entscheidende Parameter für die Art der Strukturbildung ist. Für  $\text{Ar}/\text{Ne}$  wird die beobachtete Phasenseparation vorhergesagt. Die Bildung geordneter Strukturen mit festem stöchiometrischen Verhältnis sollte jedoch nur für Systeme mit deutlich kleineren Werten von  $\eta$  auftreten. Sie ist wohl nur deshalb möglich, da sich die untersuchten  $\text{Ar}/\text{Ne}$ -Filme im Gegensatz zu den Annahmen der theoretischen Abschätzungen, für die thermodynamisches Gleichgewicht vorausgesetzt wird, auch nach dem Tempern noch nicht in einem Gleichgewichtszustand befinden. Durch eine andere Wahl der Aufdampftemperatur bei der Filmpräparation konnte dieser ungeordnete Zustand beträchtlich modifiziert und ein entsprechend anderes Abdampfverhalten beobachtet werden.

In den Fällen kleiner oder sehr großer Neonkonzentrationen bildet sich vermutlich ein substitutionell ungeordneter Festkörper, bei dem sich die Atome der Komponente mit geringem Anteil wie Fremdatome in der Filmmatrix verhalten. Für das System  $\text{Kr}/\text{Ar}$  wird unabhängig von der Konzentration ebenfalls diese Struktur vorhergesagt; das beobachtete kontinuierliche Abdampfverhalten ist damit konsistent.

Zur weiteren Strukturanalyse der Edelgasfilme erfolgten Messungen an Schichtsystemen, bei denen reines Argon auf reinem Neon aufgedampft wurde. Es ergab sich eine ausreichend große Porosität des Argonfilms, um den Neonatomen eine ungehinderte Diffusion an die Oberfläche und eine anschließende Desorption zu ermöglichen. Eine homogene Durchmischung und Trennung in zwei Phasen fand nicht statt. Wahrscheinlich ist eine Phasenseparation und die Bildung von Strukturen der Form  $AB_2$  oder  $AB_3$  nur möglich, wenn die beiden Edelgasarten während der Filmpräparation homogen verteilt werden.

Ferner wurde an Schichtsystemen die thermisch aktivierte Ausbildung verschiedener Inhomogenitäten und Strukturen beobachtet, deren Eigenmoden durch die Oberflächenwellen angeregt werden konnten. Dies führte einerseits zu resonanzartigen Verläufen der Messgrößen bei 4 K, andererseits wurden unabhängig davon bei 7 K ähnliche Effekte beobachtet. Für die Entstehung der 7 K-Resonanz sind vermutlich größere Neonkristallite verantwortlich, die sich aufgrund der unvollständigen Benetzung, die Neon bei Temperaturen kurz unterhalb seiner Desorptionstemperatur zeigt, bilden können; bei dieser Temperatur gewinnen die Kristallite rasch an Größe und können dann durch Oberflächenwellen angeregt werden. Die 4 K-Resonanz könnte möglicherweise durch die Ausbildung von Kapillarwellen an der Grenzschicht zwischen Neon und Argon verursacht werden.

Im zweiten Hauptteil wurden die elastischen Eigenschaften der Filme sowie der Einfluss der Tunnelsysteme auf die Filmeigenschaften untersucht. Die Messungen erfolgten bei mehreren Frequenzen, da diese Technik — der Energieanteil einer Rayleighwelle, der in einem auf das Substrat aufgebracht Film lokalisiert ist, ist frequenzabhängig — die Unterscheidung

zwischen Änderungen der Messgrößen erlaubt, die vom Substrat bzw. vom Filmmaterial herrühren. Um Messungen bei verschiedenen Frequenzen vergleichen zu können, mussten die ermittelten Daten auf geeignete Weise skaliert werden. Die Voraussetzung für eine zuverlässige Skalierung ist die Kenntnis der Dichte und elastischen Konstanten des Filmmaterials. Die Bestimmung dieser Parameter erfolgte in einem Selbstkonsistenz-Verfahren durch einen Vergleich des während der Filmpräparation experimentell ermittelten Schallgeschwindigkeitsverlaufs mit numerischen Simulationen.

Untersuchungen der elastischen Eigenschaften von reinen Neon-, Argon- und Kryptonfilmen polykristalliner Natur ergaben eine Reduktion der Dichte um etwa 30 % und eine Verringerung der elastischen Konstanten um bis zu 70 % gegenüber Volumenkristallen. Die Bestimmung der Materialkonstanten der beiden untersuchten Ar/Ne-Mischungen führte zu etwas größeren Werten als bei reinen Filmen. Während des Temperns wurde eine Zunahme der relativen Schallgeschwindigkeitsänderung beobachtet, die durch eine sogenannte fraktale Exponentialfunktion beschrieben werden konnte. Durch den Tempervorgang kommt es zu strukturellen Umlagerungsprozessen, die zu einer Erhöhung der Dichte und elastischen Konstanten führen. Über numerische Vergleichsrechnungen konnten die Änderungen der Materialkonstanten abgeschätzt werden.

Bei der Analyse der reversiblen Temperaturverläufe der relativen Schallgeschwindigkeitsänderung und inneren Reibung erwies sich als nicht unproblematisch, dass sich die Form der Durchlasskurve des Oberflächenwellenbauteils während der Filmpräparation und des Temperns stark ändert. Um diese Einflüsse zu reduzieren, wurden stets dünne Filme untersucht. Obwohl der Verlauf der Messgrößen qualitative Ähnlichkeiten mit den Prognosen des Tunnelmodells zeigt, ist eine befriedigende quantitative Beschreibung unter den vereinfachenden Annahmen des Tunnelmodells nicht möglich. Die Existenz von Tunnelsystemen mit einer breiten Energieverteilung konnte jedoch in allen Filmen nachgewiesen werden. Ihre Anzahl war stets von derselben Größenordnung und lies sich durch sukzessives Tempern mit steigender Temperatur reduzieren. Vermutlich sind die Tunnelsysteme an den Korngrenzen und in den Poren des Films lokalisiert; durch wiederholtes Tempern heilen diese Strukturdefekte zunehmend aus.

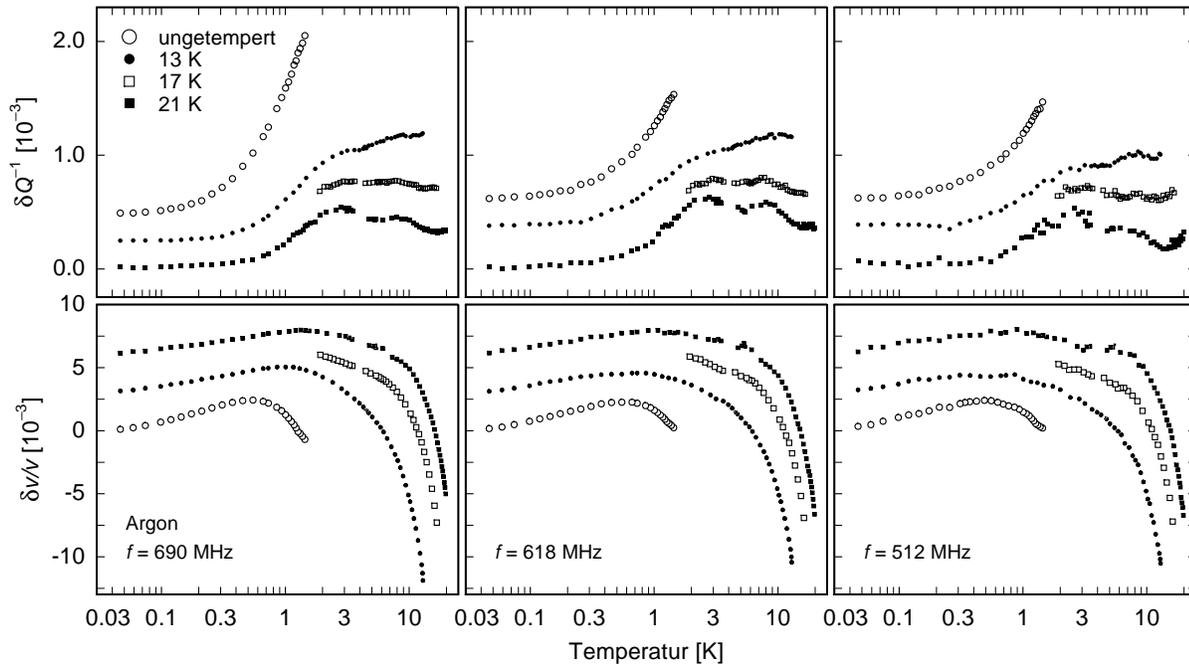
Für die Materialkonstante  $C$ , die den Gesamteinfluss der Tunnelsysteme auf die makroskopischen Tieftemperatureigenschaften amorpher Festkörper beschreibt, wurden Werte im Bereich von  $10^{-3}$  gefunden. Diese liegen damit etwa eine Größenordnung über den für Gläser typischerweise bestimmten Werten von  $10^{-4}$ . Durch wiederholtes Tempern erfolgte eine Verringerung von  $C$  bis auf wenige Prozent des Wertes im ungetemperten Zustand des Films. Die Verteilungsfunktion der Asymmetrieenergien  $\Delta$  und Barrierenhöhen  $V$  wurde durch den Temperprozess teilweise erheblich modifiziert.

Insgesamt zeigen diese Ergebnisse, dass abschreckend kondensierte Edelgasfilme ein interessantes Modellsystem darstellen, bei dem die strukturelle Ordnung über einen weiten Bereich variiert und ihr Einfluss auf die Parameterverteilung der Tunnelsysteme untersucht werden kann. Nicht zuletzt führen die in dieser Art erstmals gemessenen Desorptionsprozesse binärer Edelgassysteme zu unerwarteten und erstaunlichen Resultaten, die berechtigten Anlass auf eine weiterhin erfolgreiche Zukunft des Projekts geben.

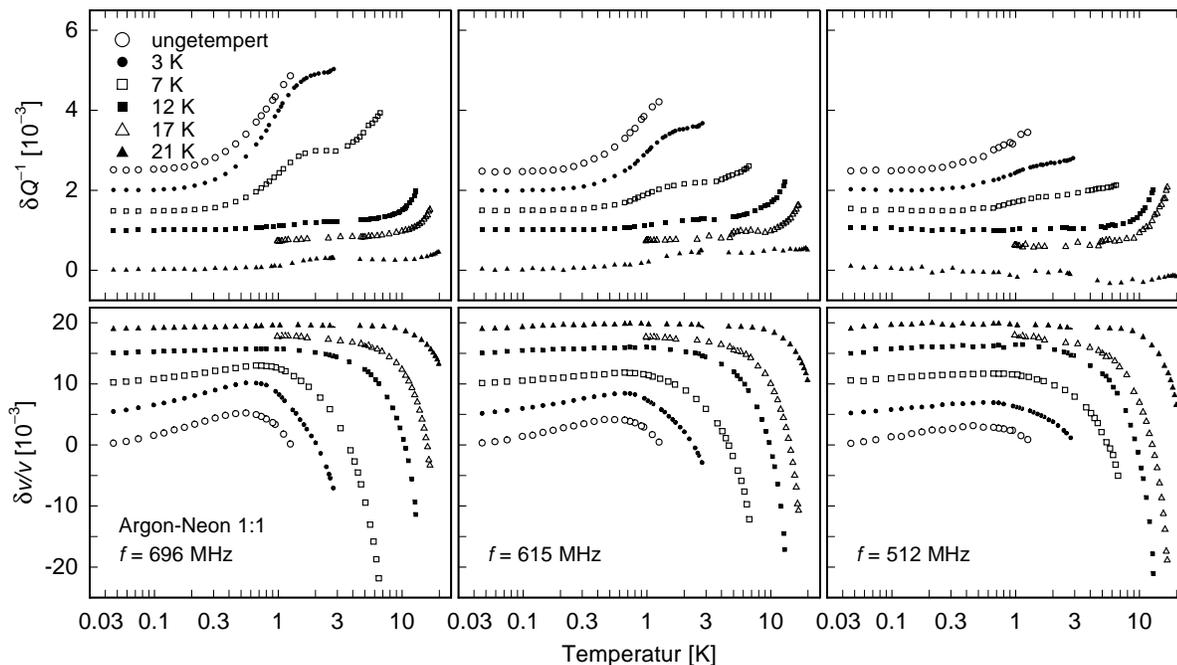
## 8. Anhang

### 8.1. Reversible Änderungen aller gemessenen Moden

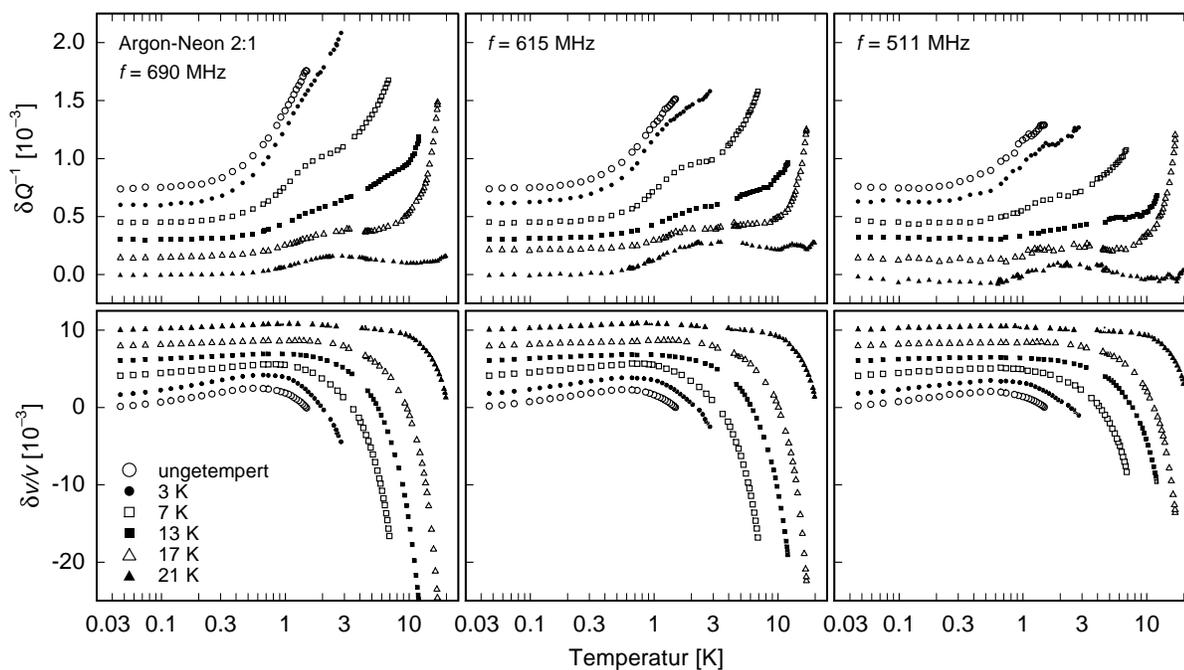
In den folgenden Abbildungen sind für den Argonfilm und die beiden Ar/Ne-Mischungen die Temperaturverläufe der relativen Schallgeschwindigkeits- und Dämpfungsänderungen für die drei Moden mit den höchsten Frequenzen vergleichend dargestellt. Die Änderungen der höchsten Mode wurden jeweils in Kap. 6.2. gezeigt.



**Bild 8.1:** Reversible Temperaturverläufe von  $\delta v/v$  und  $\delta Q^{-1}$  für den untersuchten Argonfilm nach Durchführung mehrerer Temperschnitte bei den angegebenen Temperaturen. Gezeigt sind Messungen bei 690 MHz, 618 MHz und 512 MHz. Zur besseren Übersicht sind die Kurven vertikal gegeneinander verschoben. Die Daten sind auf Bulk-Werte skaliert.



**Bild 8.2:** Reversible Temperaturverläufe von  $\delta v/v$  und  $\delta Q^{-1}$  für den untersuchten Film Ar/Ne(1:1) nach Durchführung mehrerer Temperschnitte bei den angegebenen Temperaturen. Gezeigt sind Messungen bei 696 MHz, 615 MHz und 512 MHz. Zur besseren Übersicht sind die Kurven vertikal gegeneinander verschoben. Die Daten sind auf Bulk-Werte skaliert.



**Bild 8.3:** Reversible Temperaturverläufe von  $\delta v/v$  und  $\delta Q^{-1}$  für den untersuchten Film Ar/Ne(2:1) nach Durchführung mehrerer Temperschnitte bei den angegebenen Temperaturen. Gezeigt sind Messungen bei 690 MHz, 615 MHz und 511 MHz. Zur besseren Übersicht sind die Kurven vertikal gegeneinander verschoben. Die Daten sind auf Bulk-Werte skaliert.

## 8.2. Materialkonstanten und Skalierungsfaktoren

Zustand	$h$ [nm]	$\rho$ [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> ]	
<b>Neon</b>							
ungetempert	199	1150		1.35		0.65	
getempert 1.2 K	197	1162	(1)	1.36	(1)	0.66	(1)
getempert 2.5 K	188	1219	(6)	1.50	(11)	0.84	(27)
getempert 4.2 K	166	1380	(20)	1.69	(25)	0.88	(33)
Bulk		1500		1.9		0.65	
<b>Argon</b>							
ungetempert	174	1200		1.40		0.60	
getempert 13 K	148	1416	(18)	1.68	(20)	0.76	(27)
getempert 17 K	142	1464	(22)	1.89	(35)	0.84	(40)
getempert 21 K	138	1500	(25)	2.10	(50)	0.93	(55)
Bulk		1770		5.0		1.5	
<b>Krypton</b>							
ungetempert	85	2100		1.50		0.55	
getempert 2.3 K	84	2138	(2)	1.51	(1)	0.56	(2)
getempert 15 K	74	2423	(15)	1.71	(14)	0.59	(7)
getempert 33 K	67	2663	(27)	2.41	(61)	0.67	(22)
Bulk		3093		6.2		1.9	
<b>Argon/Neon (1:1)</b>							
ungetempert	211	1250		2.00		0.80	
getempert 3 K	209	1263	(1)	2.34	(17)	1.11	(39)
getempert 7 K	207	1263	(1)	2.48	(24)	1.19	(49)
getempert 12 K	202	1250	—	2.74	(37)	1.30	(63)
getempert 17 K	193	1300	(4)	3.00	(50)	1.36	(70)
getempert 21 K	187	1100	(-12)	2.00	—	0.86	(8)
<b>Argon/Neon (2:1)</b>							
ungetempert	171	1300		2.10		0.80	
getempert 3 K	168	1326	(2)	2.21	(5)	1.07	(34)
getempert 7 K	163	1365	(5)	2.73	(30)	1.20	(50)
getempert 13 K	115	1560	(20)	2.52	(20)	1.32	(65)
getempert 17 K	97	1820	(40)	5.25	(150)	0.28	(-65)
getempert 21 K	76	1794	(38)	5.04	(140)	0.19	(-76)

**Tab. 8.1:** Dicke, Dichte und elastische Konstanten der untersuchten Filme nach verschiedenen Temperschritten. Die Zahlen in Klammern geben die prozentuale Veränderungen gegenüber dem ungetemperten Film an. Für die reinen Edelgase sind in der letzten Zeile jeweils Bulk-Werte aus [Kor77] angegeben.

Die Skalierungsfaktoren  $K$  der in Kap. 6.2. diskutierten Neon-, Argon und Kryptonfilme sowie der beiden Ar/Ne-Mischungen wurden unter Zuhilfenahme der in Tabelle 8.1 aufgelisteten Werte für die Dichten und die elastischen Konstanten der untersuchten Filme berechnet. Zur Berechnung wurden die Programme „Wellen“ [Gen94] und „Genplot“ [Tho98] verwendet [Hei98]. Zur Skalierung werden die Rohdaten der betreffenden Messgröße durch  $K$  dividiert.

$K [10^{-3}]$	518 MHz	626 MHz	705 MHz
ungetempert	2.82	5.28	9.93
getempert 1.2 K	2.71	4.87	9.32
getempert 2.5 K	2.31	3.77	6.84
getempert 4.2 K	2.35	2.95	5.03

**Tab. 8.2:** Die zur Skalierung des untersuchten Neonfilms verwendeten Skalierungsfaktoren  $K$ .

$K [10^{-3}]$	518 MHz	625 MHz	707 MHz
ungetempert	3.00	6.07	12.2
getempert 13 K	2.00	3.56	6.24
getempert 17 K	1.82	2.98	5.41
getempert 21 K	1.71	2.63	4.81

**Tab. 8.3:** Die Skalierungsfaktoren  $K$  des untersuchten Argonfilms.

$K [10^{-3}]$	–	–	724 MHz
ungetempert	–	–	11.6
getempert 2.3 K	–	–	11.4
getempert 15 K	–	–	9.54
getempert 33 K	–	–	8.66

**Tab. 8.4:** Die Skalierungsfaktoren  $K$  des untersuchten Kryptonfilms.

$K [10^{-3}]$	518 MHz	626 MHz	705 MHz
ungetempert	2.37	4.06	6.96
getempert 3 K	2.82	3.73	6.22
getempert 7 K	2.04	3.22	5.09
getempert 13 K	1.45	2.82	6.26
getempert 17 K	1.12	2.30	4.90
getempert 21 K	0.65	1.27	2.65

**Tab. 8.5:** Die Skalierungsfaktoren  $K$  des untersuchten Argon-Neon-Films mit dem Mischungsverhältnis (1 : 1).

$K [10^{-3}]$	518 MHz	625 MHz	706 MHz
ungetempert	4.86	10.1	21.6
getempert 3 K	3.93	7.25	13.2
getempert 7 K	3.66	4.62	11.6
getempert 12 K	4.53	5.44	9.10
getempert 17 K	2.92	4.79	7.75
getempert 21 K	2.45	4.27	10.6

**Tab. 8.6:** Die Skalierungsfaktoren  $K$  des untersuchten Argon-Neon-Films mit dem Mischungsverhältnis (2 : 1).

### 8.3. Messgeräte und Gase

Gerät	Marke und Modell	Spezifikation
Signal Generator	Hewlett Packard 8648 A	100 kHz – 1000 MHz
Synthesizer (Pulsgenerator)	Stanford Research Systems DS 345	10 MHz, 40 MHz sampl.
Speicheroszilloskop	LeCroy 9362C	
BoxCar-Integrator	Stanford Research Systems SR 250	
2 Schalter	General Microwave M 864BH, O. 25	0.1 – 18 GHz
Dämpfungsglied (variabel)	Wavetek P 1106	0 – 63 dB
2 Umschalter	General Microwave F 9220	0.2 – 4 GHz
2 Verstärker	Miteq AFS-00100200-15-ULN	0.1 – 2 GHz, 36 dB
Dämpfungsglied (fest)	Radiall 416303	0 – 12.4 GHz, 3 dB
Dämpfungsglied (fest)	Radiall 416306	0 – 12.4 GHz, 6 dB
Leistungsteiler	Macom T-1000-SMA	10 – 1000 MHz
Mischer	Pulsar Microwave X2L-08-411	10 – 1500 MHz
Tiefpaß	Institutseigenbau	1 MHz

**Tab. 8.7:** 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. 8.8:** Auflistung der verwendeten Thermometrie-Geräte

Gas	Reinheit	Hersteller
Neon	4.8	Messer Griesheim
Argon	5.0	Messer Griesheim
Krypton	4.0	Messer Griesheim
Wasserstoff	5.0	Messer Griesheim
synthetische Luft (20.5% O <sub>2</sub> , 79.5% N <sub>2</sub> )	4.94	Messer Griesheim

**Tab. 8.9:** Auflistung der verwendeten Gase

## 9. Literaturverzeichnis

- [And72] P.W. Anderson, B.I. Halperin, C.M. Varma, *Phil. Mag.* **25**, 1 (1972)
- [Aul90] B. A. Auld, *Acoustic fields and waves in solids* **2**, 2. Auflage (Robert E. Krieger Publ. Comp., Malabar, Florida, 1990)
- [Bar86] J.L. Barrat, M. Baus, J.P. Hansen, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 1063 (1986)
- [Bar87] J.L. Barrat, M. Baus, J.P. Hansen, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **20**, 1413 (1987)
- [Bar90] P. Bartlett, R.H. Ottewill, P.N. Pusey, *J. Chem. Phys.* **93**, 1299 (1990)
- [Bur93] A.L. Burin, Yu. Kagan, *Physica B* **91**, 367 (1993)
- [Bur94] A.L. Burin, Yu. Kagan, *JETP* **79**, 347 (1994)
- [Bur99] T. Burkert, *Niederfrequente akustische Messungen an Quarzglas*, Diplomarbeit, Universität Heidelberg (1999)
- [Cla91] J. Classen, *Niederfrequente akustische Messungen an Quarzglas und an amorphem Palladium-Zirkonium*, Diplomarbeit, Universität Heidelberg (1991)
- [Cla94] J. Classen, *Strukturelle Relaxation in physisorbierten Wasserstoff- und Edelgasfilmen — Untersuchungen mit akustischen Oberflächenwellen*, Dissertation, Universität Heidelberg (1994)
- [Cla95] J. Classen, K. Eschenröder, G. Weiss, *Phys. Rev. B* **52**, 11475 (1994)
- [Cot93] X. Cottin, *J. Chem. Phys.* **99**, 8914 (1993)
- [Cot95] X. Cottin, P.A. Monson, *J. Chem. Phys.* **102**, 3354 (1995)
- [Cot96] X. Cottin, P.A. Monson, *J. Chem. Phys.* **105**, 10022 (1996)
- [Cra77] R.K. Crawford, *Melting, vaporization and sublimation*, in *Rare gas solids* **2**, Ed.: M.L. Klein, J.A. Venables (Academic Press, London, 1977) 663
- [Cur65] A.E. Curzon, A.T. Pawlowicz, *Proc. Phys. Soc.* **85**, 375 (1965)
- [Dee80] A. Deerenberg, J.A. Schouten, N.J. Trappeniers, *Physica* **101A**, 459 (1980)
- [Dou77] P. Doussineau, A. Levelut, G. Bellessa, O. Bthoux, *J. Physique Lett.* **38**, L-483 (1977)
- [Eld93] M.D. Eldridge, P.A. Madden, D. Frenkel, *Nature* **356**, 35 (1993)
- [Eng75] H. Engan, *Proceedings of the IEEE Ultrasonics Symposium* **22**, 395 (1975)
- [Ens97] C. Enss, S. Hunklinger, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 2831 (1997)

- [Far72] G.W. Farnell, E. T. Adler, *Elastic wave propagation in thin layers*, in *Physical Acoustics — Principles and Methods* **9**, Ed.: R. N. Thurston, W. P. Mason (Academic Press, New York, 1972) 35
- [Far78] G.W. Farnell, *Types and properties of surface waves*, in *Topics in applied physics* **24**, Ed.: A. A. Oliner (Springer, Berlin, 1978) 13
- [Fle00] L. Fleischmann, J. Bonn, B. Degen, M. Przyrembel, E.W. Otten, C. Weinheimer, P. Leiderer, *J. Low Temp. Phys.* **119**, 615 (2000)
- [For91] G. Forgacs, R. Lipowsky, T.M. Nieuwenhuizen, *Phase transitions and Critical Phenomena, Vol 14*, Ed.: B. Domb (Wiley& Sons, New York, 1991) 136
- [Fre84] D. Frenkel, A.J.C. Ladd, *J. Chem. Phys.* **81**, 3188 (1984)
- [Gen94] W. Gentes, *Numerische Berechnung von Schallwellen in piezoelektrischen Mehrschichtsystemen*, Diplomarbeit, Universität Heidelberg (1994)
- [Hea55] R. Heastie, *Nature* **156**, 747 (1997)
- [Hea60] R. Heastie, C. Lefebvre, *Proc. Phys. Soc.* **76**, 180 (1960)
- [Hei00] M. Heitz, persönliche Mitteilung
- [Hei98] M. Heitz, *Untersuchungen mit akustischen Oberflächenwellen an abschreckend kondensierten Edelgasfilmen*, Diplomarbeit, Universität Heidelberg (1998)
- [Heu97] A. Heuer, *Phys. Rev. B* **56**, 161 (1997)
- [His87] H. Banno, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **66**, 1332 (1987)
- [Hit99] M.R. Hitchcock, C.K. Hall, *J. Chem. Phys.* **110**, 11433 (1999)
- [Hoh99] S. Hohmann, *Tunnelsysteme in abschreckend kondensierten Edelgasfilmen — Eine Untersuchung mit akustischen Oberflächenwellen*, Diplomarbeit, Universität Heidelberg (1999)
- [Hor88] L. Hornig, N. Schnur, G. Weiss, S. Hunklinger, F. Baumann, *Phys. Lett. A* **132**, 55 (1988)
- [Hor92] L. Hornig, G. Weiss, S. Hunklinger, F. Baumann, *Z. Phys. B* **86**, 217 (1992)
- [Hun74] S. Hunklinger, *Proc. Ultrasonic Symp.(IEEE)*, 443 (1974)
- [Hun76] S. Hunklinger, W. Arnold, *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), 1 (1977)
- [Jäc72] J. Jäckle, *Z. Phys.*, **257**, 212 (1972)
- [Jas84] D. Jasnow, *Rep. Prog. Phys.* **47**, 1059 (1984)
- [Ker99] T. Kerle, J. Klein, K. Binder, *Eur. Phys. J. B* **7**, 401 (1999)

- [Kir83] S. Kirkpatrick, C.D. Gelatt, Jr., M.P. Vecchi, *Science* **220**, 671 (1983)
- [Kit84] C. Kittel, H. Krömer, *Physik der Wärme* (R. Oldenburg Verlag, München, 1984) 67
- [Kof93a] D.A. Kofke, *J. Chem. Phys.* **98**, 4149 (1993)
- [Kof93b] D.A. Kofke, *Molec. Phys.* **78**, 1331 (1993)
- [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
- [Kra91] W.G.T. Kranendonk, D. Frenkel, *Molec. Phys.* **72**, 679 (1991)
- [Kri84] J. Krim, J.G. Dash, J. Suzanne, *Phys. Rev. Lett.* **52**, 640 (1984)
- [Lay00] M. Layer, *Untersuchung der elastischen Eigenschaften von Multikomponentengläsern bei tiefen Temperaturen*, Diplomarbeit, Universität Heidelberg (2000)
- [Loi91] M. Loistl, F. Baumann, *Z. Phys. B* **82**, 199 (1991)
- [Man71] G.A. Mansoori, N.F. Carnahan, K.E. Starling, T.W. Leland, *J. Chem. Phys.* **54**, 1523 (1971)
- [Men90] H. Menges, *Spezifische Wärme von stark gestörten und amorphen van der Waals-Festkörpern: abschreckend kondensierte Edelgase und Edelgasmischungen*, Dissertation, Universität Karlsruhe (1990)
- [Men91] H. Menges, H. von Löhneysen, *J. Low Temp. Phys.* **84**, 237 (1991)
- [Met00] T.H. Metcalf, R.O. Pohl, *Beitrag zur Konferenz „Cryocrystals2000“ in Szklarska Pareba, Polen (2000)*, erscheint in *J. Low Temp. Phys*
- [Mey64] L. Meyer, C.S. Barret, P. Haasen *J. Chem. Phys.* **40**, 2744 (1964)
- [Mül85] K. Müller, *J. Vac. Sci. Technol. A* **3**, 2089 (1985)
- [Mül87] K. Müller, *J. Appl. Phys.* **62**, 1796 (1987)
- [Mur80] M.J. Murray, J.V. Sanders, *Phil. Mag. A* **42**, 721 (1980)
- [Nie76] K.F. Niebel, J.A. Venables, *The crystal structure problem*, in *Rare gas solids 1*, Ed.: M.L. Klein, J.A. Venables (Academic Press, London, 1976) 558
- [Osh00] D.D. Osheroff, Bemerkung
- [Pan88] A.Z. Panagiotopoulos, N. Quirke, M. Stapleton, D.J. Tildesley, *Molec. Phys.* **63**, 527 (1988)
- [Pha87] K.K. Phani, S.K. Phyogi, *J. Am. Ceram. Soc.* **70**, 362 (1987)
- [Phi72] W.A. Phillips, *J. Low Temp. Phys.* **7**, 351 (1972)
- [Pit95] K.D. Pithia, *Physica A* **222**, 25 (1995)
- [Ple91] V.P. Plessky, A.W. Simonian, *Phys. Lett. A* **155**, 281 (1991)

- [Put95] H. Putz, J.C. Schön, M. Jansen, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **99**, 1148 (1995)
- [Ram93] N. Ramakrishnan, V.S. Arunachalam, *J. Am. Ceram. Soc.* **76**, 2745 (1993)
- [Ram98] M. A. Ramos, U. Buchenau, *Beyond the Standard Tunneling Model: The Soft-Potential Model in Tunneling systems in amorphous and crystalline solids*, Ed.: P. Esquinazi (Springer Verlag Berlin Heidelberg New York 1998) 530
- [Ric89] S.W. Rick, A.D.J. Haymet, *J. Chem. Phys.* **90**, 1188 (1989)
- [Ric90] S.W. Rick, A.D.J. Haymet, *J. Phys. Chem.* **94**, 5212 (1990)
- [Rie90] E. Riedel, *Allgemeine und Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, (1990)
- [Sch75] J.A. Schouten, A. Deerenberg, N.J. Trappeniers, *Physica* **81A**, 151 (1975)
- [Sch78] W. Schulze, H.U. Becker, H. Abe, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **82**, 138 (1978)
- [Sch85] M. Schneider, A. Rahman, I. K. Schuller, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 604 (1985)
- [Sin83] R.K. Singh, D.K. Neb, S.P. Sanyal, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **16**, 3409 (1983)
- [Smi87] S.J. Smithline, A.D.J. Haymet, *J. Chem. Phys.* **86**, 6486 (1987)
- [Str98] P. Strehlow, C. Enss, S. Hunklinger, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 5361 (1998)
- [Tho98] M. Thompson, *Data analysis and plotting package for scientists and engineers*, Computer Graphic Service, New York (1998)
- [Tie92] D. Tielbürger, R. Merz, R. Ehrenfels, S. Hunklinger, *Phys. Rev. B* **45**, 2750 (1992)
- [Tra73a] N.J. Trappeniers, J.A. Schouten, *Physica* **73**, 527 (1974)
- [Tra73b] N.J. Trappeniers, J.A. Schouten, *Physica* **73**, 539 (1974)
- [Tra73c] N.J. Trappeniers, J.A. Schouten, *Physica* **73**, 546 (1974)
- [Veil37] H. Veith, E. Schröder, *Z. Physik. Chem. A* **179**, 16 (1937)
- [Vlo96] M.J. Vlot, J.P. van der Eerden, *J. Chem. Phys.* **106**, 2771 (1997)
- [Vlo97a] M.J. Vlot, H.E.A. Huitema, A. de Vooy, J.P. van der Eerden, *J. Chem. Phys.* **107**, 4345 (1997)
- [Vlo97b] M.J. Vlot, J.C. van Miltenburg, H.A.J. Oonk, J.P. van der Eerden, *J. Chem. Phys.* **107**, 10102 (1997)
- [Wag91] A.S. Wagh, R.B. Poeppel, J.P. Singh, *J. Mater. Sci.* **26**, 3862 (1991)
- [Wei98] G. Weiss, K. Eschenröder, J. Classen, S. Hunklinger, *J. Low Temp. Phys.* **111**, 321 (1998)
- [Whi98] B.E. White, Jr., J. Hessinger, R.O. Pohl, *J. Low Temp. Phys.* **111**, 233 (1998)

- [Wit00] G. Wittich, *Temper- und Desorptionsprozesse von reinen Edelgasfilmen, Gemischen und Schichtsystemen*, Diplomarbeit, Universität Heidelberg (2000)
- [Zel68] P. van 't Zelfde, M.H. Omar, H.G.M. le Pair-Schroten, Z. Dokoupil, *Physica* **38**, 241 (1968)
- [Zel71] R.C. Zeller, R.O. Pohl, *Phys. Rev. B* **4**, 2029 (1971)
- [Zen90] X.C. Zeng, D.W. Oxtuby, *J. Chem. Phys.* **93**, 4357 (1990)
- [Zho97] X.W. Zhou, R.A. Johnson, H.N.G. Wadley *Acta mater.* **45**, 1513 (1997)

# Danksagung

Abschließend möchte ich all jenen danken, die mir während der vergangenen Jahre auf vielfältige Weise behilflich waren und die am Zustandekommen und Erfolg der Arbeit einen wesentlichen Anteil haben. Insbesondere gilt mein Dank

- Herrn Prof. Dr. S. Hunklinger für die freundliche Aufnahme in seine Arbeitsgruppe und die Möglichkeit, nach dem Abschluss der Diplomarbeit an seinem Lehrstuhl eine Doktorarbeit anfertigen zu können.
- Herrn Dr. J. Classen für die ausgesprochen freundschaftliche Zusammenarbeit der vergangenen Jahre. Ohne die fachliche Kompetenz meines Ansprechpartners Nummer 1 im Laboralltagsleben und seine nicht abzählbaren Diskussionsbeiträge wäre die nie enden wollende Fortentwicklung des experimentellen Aufbaus und des Messgeschehens in dieser Art nicht möglich gewesen. Außerdem gebührt ihm Dank für die kritische Auseinandersetzung mit dem Manuskript. Viel Glück für die anstehende Neuausrichtung und viel Spass bei der Erkundung des schwäbischen Gebirges mit Bike und Helm.
- meinen Diplomanden Dipl. Phys. Markus Heitz, Dipl. Phys. Steffen Hohmann und Dipl. Phys. Gero Wittich. Nicht jeder Doktorand hat das Vorrecht gemeinsam mit drei äußerst gewissenhaften Mitarbeitern zusammenarbeiten zu können. Glücklicherweise blieb Markus unserem Projekt auch nach Abschluss seiner Diplomarbeit erhalten, woraus sich eine gegenseitig gut ergänzende und fruchtbare Kooperation entwickelt hat; viel Erfolg für die eigene Promotion! Steffen — sicherlich der Lustigste von uns allen, nicht unerwähnt lassen möchte ich seine atemberaubenden Abenteuerberichte aus Übersee. Markus und Gero sei außerdem für die Durchsicht der Rohfassung dieser Arbeit gedankt.
- Herrn P. Frauenfeld und Herrn R. Weidner für die schnelle Beseitigung unzähliger elektronischer Unzulänglichkeiten, den Rat bei vielen alltäglichen Problemstellungen sowie für das Bonden der Bauteile.
- der Reinraum-Crew mit Herrn Dipl. Phys. J. Wagner, Herrn Dr. K. Beck, sowie Herrn T. Wolf für die kompetente Hilfe bei der Produktion der Oberflächenwellenbauteile.
- den „Miniforschern“ Marc Layer und Jens Boßmeyer, dem erstgenannten für die Hilfe während der Umbauphase, Letzterem für die Anfertigung der exzellenten Vierfachfingerbauteile.
- Herrn Dr. R. Weis für seine  $\text{\TeX}$ -Komfortausstattung und seinen besonderen oft hilfreichen Stil auf logische Fehler in der Argumentationskette jegwelcher Art freundlich hinzuweisen.
- den Mitarbeitern der Mechanischen Werkstatt für die sorgfältige Anfertigung zahlreicher Komponenten während der langen Aufbauphase des Projekts, insbesondere den Herren K.-H. Willfeld und W. Lamade für die oft kurzfristig anberaumten und langwierigen Reparaturarbeiten derjenigen Kryostatenteile, die vom Hersteller in nur mangelhafter Weise verarbeitet worden waren.
- den Herren D. Hertel und R. Gradt für die lückenlose Versorgung mit flüssigem Helium.

Neben der fachlichen und arbeitsbezogenen Unterstützung ist die physische und psychische Stabilität essentielle Voraussetzung für ein erfolgreiches Gelingen einer Promotion. Hier gebührt mein besonderer Dank

- zunächst noch einmal Johannes, Markus, Steffen und Gero — es hat Spass gemacht!
- der RTM-Gruppe aus der gegenüberliegenden Laborecke um Dr. D. Wehnes mit Dipl. Phys. A. Wachowiak und Dipl. Phys. T. Kramer für die gute Arbeitsatmosphäre, auch wenn die Ansichten über die deutsche Radiolandschaft oft konträr ausfielen. Ausdrücklich möchte ich mich für ein gut funktionierendes Rastertunnelmikroskop bedanken, das mir in der heissen Phase meines Schaffens viel Freude bereitet hat.
- allen noch nicht genannten Mitarbeitern der Arbeitsgruppen Enss, Classen, v. Schickfus und Kasper für das angenehme Miteinander und das eine oder andere private Highlight.
- den musikalischen Jungs von den „Fünf lustigen Vier“, Claus, Rainer, Steffen und Jan. Abgesehen von den lustigen Proben war der Dezember 1999 mit Abstand die besinnlichste Adventszeit seit Jahren; unsere Auftritte waren das Eintrittsticket zu einigen unvergesslichen und einzigartigen Partys.
- dem in der Berliner Diaspora verweilenden Dipl. Phys. L. Siebert für seine fröhliche Berichterstattung mitten aus dem Leben.
- den mit mir von Freiburg nach Heidelberg gemeinsam wechselnden Herren Dipl. Phys. E. Sexauer und Dipl. Phys. G. Lehmann für die gemeinsamen Heidelberger Tage. Ohne Edgar wäre die Diplomvorbereitung ebensowenig möglich gewesen wie das Durchhaltevermögen — knapp 1000 Mails in drei Jahren — und die praktische Umsetzung diverser anderer Studieninhalte.
- der Neckarwiese, dem schönsten Fussballrasen der Welt („Wer schießt — springt!“) und ihren Freizeitkickern. Unvergesslich bleibt die beste Truppe die ich je hatte: Ishak, Jörn, Martin, Andre, Jan, Stefan, Markus und natürlich die Jungs vom TSH, die Afrikaner, sowie die Jugoslawien-Connection.
- meinem Schachpartner Ishak für die entspannenden Abende.
- meinem Donnerstagabenddisputationspartner Herrn Prof. Dr. Harry O. Maier, für die interessanten Auseinandersetzungen über deutsche Identitätsfindung, die amerikanische Gesellschaftsordnung und den kanadischen Weg, Kindererziehung im Zeitalter des Internets, sowie Gott und die Welt.
- meinen beiden Heidelberger Hauskreisen, die eine unverzichtbare Bereicherung meines Alltagslebens waren und sind.
- meinem Bruder Daniel für die anfänglich so zahlreichen Heidelberger Besuche mit dem standardisierten Wochenendprogramm.

Mein herzlichster Dank gilt meiner Familie auf die ich mich in allen Lebenslagen stets verlassen konnte — die Unterstützung und das Vertrauen meiner Eltern waren mir während meiner Ausbildungszeit eine unverzichtbare Stärke und gaben mir Rückhalt zugleich. Die glückliche Partnerschaft, die ich mit meiner Frau Monika erlebe, war und ist die Voraussetzung für mein seelisches Wohlbefinden; unsere beiden Söhne Silas und Lukas — ihr Lachen war der Sonnenschein der vergangenen Jahre!