

**Thermische Ausdehnung und
Langzeit-Längenrelaxation der Systeme NbTi und NbTi-D
im Tieftemperaturbereich**

Dissertation

Zur Erlangung des akademischen Grades

Doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt

der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften

der Technischen Universität Dresden

von

Diplomphysiker

Christoph Köckert

geboren am 03.10.1971 in Hildburghausen/Thüringen

Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. habil. A. Gladun

Prof. M. Meißner

Priv.-Doz. Dr. Ch. Enss

eingereicht am: 27. Juli 2001

Tag der Verteidigung: 05. Dezember 2001

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
1. Thermische Ausdehnung und Grüneisenparameter amorpher Festkörper	5
2. Das Standard-Tunnel-Modell für amorphe Festkörper	9
2.1. Allgemeine Modellbeschreibung	9
2.2. Spezifische Wärmekapazität.....	13
2.3. Langzeit-Energierelaxation.....	14
2.4. Thermische Ausdehnung und Grüneisenparameter	16
2.5. Langzeit-Längenrelaxation	18
3. Phononen- und Elektronenbeitrag zur thermischen Ausdehnung	20
3.1. Phononenbeitrag	20
3.2. Elektronenbeitrag.....	21
3.3. Thermische Ausdehnung von Supraleitern.....	22

4.	Aufbau und Wirkungsweise der Meßapparatur.....	26
4.1.	Die Meßzelle.....	26
4.1.1.	Berechnung des Kondensators.....	28
4.1.2.	Bestimmung des Meßzelleneffektes	31
4.1.3.	Kalibrierung der Meßzelle	33
4.1.4.	Berechnung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten	36
4.1.5.	Empfindlichkeit und maximale Auflösung der Meßzelle.....	36
4.2.	Meßapparatur.....	39
4.2.1.	Meßgeräte	39
4.2.2.	Kryostaten.....	40
4.3.	Messung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten	42
4.3.1.	Meßverfahren im ⁴ He-Badkryostaten	42
4.3.2.	Meßverfahren im Mischungskryostaten	44
4.3.3.	Auswertung der Meßgröße $C = f(T)$	46
4.4.	Messung der Langzeit-Längenrelaxation	48
4.4.1.	Meßverfahren.....	48
4.4.2.	Auswertung der Meßgröße $C = f(t)$	51
5.	Darstellung und Diskussion der Meßergebnisse	54
5.1.	NbTi-D und NbTi	54
5.1.1.	Probencharakterisierung	54
5.1.2.	Mikroskopische Struktur der Zwei-Niveau-Systeme	57
5.1.3.	Thermische Ausdehnung	59
5.1.4.	Spezifische Wärme und Grüneisenparameter.....	67
5.1.5.	Langzeit-Längenrelaxation	70
5.1.6.	Vergleich der Ergebnisse mit Messungen der Langzeit-Energierelaxation.....	75
5.1.7.	Der Grüneisenparameter im Rahmen des Standard-Tunnel-Modells.....	82

5.2. Polycarbonat (PC).....	85
5.2.1. Thermodynamische Zusammenhänge	85
5.2.2. Druckabhängigkeit der spezifischen Wärme	86
5.2.3. Thermische Ausdehnung	88
5.2.4. Berechnung des Grüneisenparameters.....	91
Zusammenfassung und Ausblick.....	93
Anhang	98
I. Einfluß von Restgasen auf die Kapazitätsmessung	98
II. Einfluß mechanischer Belastungen der Meßzelle	102
III. SQUID-Dilatometer.....	105
IV. Direkte Bestimmung des Grüneisenparameters	107
Verwendete Abkürzungen.....	109
Literaturverzeichnis	110

Einleitung

Amorphe Festkörper zeigen im Bereich tiefer Temperaturen ein von kristallinen Materialien abweichendes Verhalten. Unterhalb von etwa einem Kelvin wird eine lineare Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme und eine quadratische Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit beobachtet [ZEL71], [STE73]. Dabei ist bemerkenswert, daß diese Effekte nahezu die gleiche Größenordnung für fast alle amorphen Materialien besitzen. Dieses universelle Verhalten wird als „glasartiges“ Tieftemperaturverhalten bezeichnet und wurde für eine Vielzahl von ungeordneten Materialien, wie dielektrischen Gläsern, metallischen Gläsern, amorphen Polymeren und auch Kristallen mit unterschiedlichen Defekten gefunden.

Für die meisten amorphen Materialien sind die mikroskopischen Ursachen dieser Tieftemperatur-Anomalien aber bis heute noch nicht völlig bekannt. Weitreichende theoretische Untersuchungen führten zur Entwicklung einer Reihe von phänomenologischen Modellen zur Beschreibung dieses glasartigen Verhaltens. Dabei hat sich das Standard-Tunnel-Modell (STM) von Anderson, Halperin, Varma [AND72] und Phillips [PHI72] durchgesetzt. Eine Beschreibung des Standard-Tunnel-Modells und der Beitrag der Zwei-Niveau-Systeme (ZNS) zu den verschiedenen Tieftemperatureigenschaften ist in *Kapitel 2* zu finden.

Im Bereich höherer Temperaturen kann das von Karpov et al. [KAR83] entwickelte Modell der weichen Potentiale zur Beschreibung der Festkörpereigenschaften herangezogen werden. In diesem Modell wird davon ausgegangen, daß lokalisierte, anharmonische Anregungen die Eigenschaften amorpher Substanzen prägen.

Da in der vorliegenden Arbeit die Ergebnisse ausschließlich im Rahmen des STM behandelt werden, wird auf eine Beschreibung dieses Modells verzichtet.

Für amorphe Materialien sollte die thermische Ausdehnung im Tieftemperaturbereich eine lineare Temperaturabhängigkeit besitzen und eine ebenso universelle Größe sein, wie beispielsweise die spezifische Wärme oder die Wärmeleitfähigkeit. Messungen des linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten bis zu Temperaturen unterhalb von einem Kelvin zeigten aber, daß die thermische Ausdehnung und der Grüneisenparameter (GP) amorpher oder glasartiger kristalliner Materialien kein solches allgemeingültiges Verhalten aufweisen [ACK84].

Wie aus der Zusammenstellung von Meßergebnissen anderer Autoren im *Kapitel 1* zu sehen ist, kann der Grüneisenparameter ein positives oder negatives Vorzeichen aufweisen und um bis zu zwei Größenordnungen variieren. Weitere Untersuchungen der thermischen Ausdehnung, besonders unterhalb von 1 K, sind also von großer Bedeutung für das Verständnis des Tieftemperaturverhaltens amorpher Festkörper. In Verbindung mit der spezifischen Wärme stellen insbesondere Tieftemperaturmessungen der thermischen Ausdehnung einen empfindlichen Test für die Anwendbarkeit theoretischer Modelle dar, da sie über den Grüneisenparameter eine Aussage über die Volumenabhängigkeit der lokalisierten Anregungszustände erlaubt. Dadurch sind schließlich Schlußfolgerungen auf die mikroskopische Struktur der Zwei-Niveau-Systeme möglich.

Um aus dem STM die thermische Ausdehnung zu bestimmen, sind zusätzliche Annahmen nötig. Für die thermische Ausdehnung läßt das STM eine Zeitabhängigkeit analog der spezifischen Wärme und eine zeitabhängige Änderung der Probenlänge analog der Langzeit-Energierelaxation erwarten. Für ein besseres Verständnis des Beitrages der ZNS zur thermischen Ausdehnung ist die Untersuchung seiner Zeitabhängigkeit daher von besonders großem Interesse. Leider ist dieser Effekt für die typischen amorphen Materialien, wie z.B. amorphes Quarzglas, viel zu gering, um mit den üblichen Tieftemperatur-Dilatometern aufgelöst werden zu können.

Die Messung der Langzeit-Längenrelaxation nach schneller Abkühlung eines amorphen Festkörpers von einer hohen Anregungstemperatur auf eine möglichst niedrige Endtemperatur sollte aber einen wesentlich größeren Effekt liefern, da dabei das Meßsignal über ein weitaus größeres Temperaturintervall integriert wird. Dies ist analog den Messungen der Langzeit-Energierelaxation. Dabei erwartet man einen besonders großen Effekt für Materialien mit hohen Zustandsdichten an ZNS und einer hohen Wärmeabgabe in der Langzeit-Energierelaxation, verbunden mit hohen Einfriertemperaturen.

Messungen von Sahling und Abens [ABE99a], [ABE99b] zeigten für das polykristalline System NbTi-D mit 63 at% Titan und hohen Deuteriumkonzentrationen (bis zu 10 at%) einen extrem hohen Effekt in der Langzeit-Energierelaxation mit einer sehr hohen Zustandsdichte und einer außergewöhnlich hohen thermischen Aktivierungsenergie. Das war Motivation, neben dem linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten, erstmals die thermische Langzeit-Längenrelaxation nach schneller Abkühlung an diesem Material zu messen.

Weiterhin resultierte ausgehend von diesen Ergebnissen die Fragestellung, ob auch in der thermischen Ausdehnung dieser polykristallinen Metallverbindung das für ZNS amorph-typische lineare Verhalten der Temperaturabhängigkeit nachgewiesen werden kann. Dazu sind dilatometrische Messungen bis zu Temperaturen unterhalb 1 K nötig. In diesem Bereich kommt man an die Grenze des Auflösungsvermögens herkömmlicher kapazitiver Dilatometer. Um diese Fragestellung dennoch zu behandeln, wurde das Tieftemperatur-Dilatometer überarbeitet und für Messungen in einem $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Mischungskryostaten angepaßt.

Das wesentliche Anliegen dieser Arbeit bestand in der Bestimmung der Zeit- und Temperaturabhängigkeit der Langzeit-Längenrelaxation und der thermischen Ausdehnung von polykristallinem NbTi und dem mit Deuterium beladenen NbTi-D. In *Kapitel 4* werden die dazu verwandten experimentellen Methoden und Techniken zur Bestimmung der beiden Meßgrößen und deren Auswertung ausführlich beschrieben.

In *Kapitel 5* werden die erhaltenen Meßergebnisse vorgestellt und diskutiert. Der Grüneisenparameter der einzelnen Anregungszustände (ZNS, Phononen) wird aus den Messungen der thermischen Ausdehnung und der spezifischen Wärme [ABE99a] berechnet und mit Werten anderer Autoren für weitere amorphe Materialien verglichen.

Weiterhin sind die Ergebnisse der Langzeit-Längenrelaxation, die erstmals an einem amorphen Material nachgewiesen werden konnte, zusammengestellt. Außerdem wird mit der aus der Energierelaxation erhaltenen Zustandsdichte [ABE99a] und den Langzeit-Längenrelaxationsmessungen der Grüneisenparameter der niederenergetischen Anregungen (ZNS) ermittelt.

Die erhaltenen Ergebnisse lassen sich im Rahmen des STM mit der Energie E und der Relaxationszeit τ als unabhängige Parameter der Verteilungsfunktion beschreiben. Um einen besseren Einblick in die mikroskopischen Ursachen für dieses Verhalten zu gewinnen, wird versucht, das beobachtete Temperatur- und Zeitverhalten des Grüneisenparameters durch geeignete Annahmen zur Volumenabhängigkeit der Asymmetrie Δ und der Tunnelaufspaltung Δ_0 zu erklären.

Ein weiterer Bestandteil der vorliegenden Arbeit war die experimentelle Überprüfung des thermodynamischen Zusammenhanges zwischen der Druckabhängigkeit der spezifischen Wärme und der Temperaturabhängigkeit der thermischen Ausdehnung für das amorphe Polymer Polycarbonat (PC). Neben der Darstellung des linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten an diesem Material wird der makroskopische Grüneisenparameter berechnet, der GP der ZNS-Beiträge separiert und mit Werten anderer amorpher Polymere verglichen.

Im Vorfeld der Messungen der thermischen Ausdehnung und der Langzeit-Längenrelaxation wurden umfangreiche Untersuchungen der Störeinflüsse bei der kapazitiven Tieftemperatur-Dilatometrie, wie Restgaseffekte und mechanische Belastungen der Meßzelle, durchgeführt, deren Ergebnisse im Anhang zusammengefaßt sind.

Kapitel 1

Thermische Ausdehnung und Grüneisenparameter amorpher Festkörper

Fast alle Eigenschaften amorpher Festkörper besitzen im Bereich tiefer Temperaturen ein universelles Verhalten, das durch die Existenz von lokalisierten, niederenergetischen Anregungen - den sogenannten Zwei-Niveau-Systemen - hervorgerufen wird.

In diesem Kapitel soll die im Gegensatz zu den anderen thermischen Tieftemperatur-Eigenschaften amorpher Festkörper fehlende Universalität in der thermischen Ausdehnung und dem Grüneisenparameter anhand einer Zusammenstellung experimenteller Ergebnisse verschiedener Autoren deutlich gemacht werden.

Der Beitrag der ZNS zur thermischen Ausdehnung tritt analog der spezifischen Wärme erst für Temperaturen kleiner 1 Kelvin, dem Temperaturbereich, wo die ZNS das Verhalten der thermischen Ausdehnung zu dominieren beginnen, hervor. Um diesen Beitrag von den anderen separieren zu können, muß aber zu genügend tiefen Temperaturen hin, für dielektrische Materialien etwa bis zu $T \approx 0.1$ K, gemessen werden. Im Falle von Supraleitern mit amorph-typischem Verhalten muß außerdem im supraleitenden Zustand zu genügend tiefen Temperaturen gemessen werden, um den entsprechend der BCS-Theorie [BARd57] exponentiell abfallenden Beitrag der Elektronen korrigieren oder eventuell sogar vernachlässigen zu können.

Die thermische Ausdehnung ist wegen des sehr kleinen Effektes in der relativen Längenänderung ($\approx 10^{-8}$ %) bei tiefen Temperaturen und des begrenzten Auflösungsvermögens der meistens verwendeten kapazitiven Dilatometer [WHI61], [BRÄ73], [POT83], [STei86] noch

nicht befriedigend untersucht worden. Die genauesten und verlässlichsten Messungen der thermischen Ausdehnung zu tiefsten Temperaturen hin ($T \geq 0.1$ K) erfolgten von Ackermann und Anderson unter Verwendung eines SQUID-Dilatometers [ACK82a].

In *Tab. 1.1* sind neben den experimentellen Ergebnissen des linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten für den Temperaturbereich $T < 1$ K auch die mit Hilfe der Meßergebnisse der spezifischen Wärme berechneten Grüneisenparameter der für das glasartige Verhalten verantwortlichen ZNS und zusätzlich die der Phononen zusammengestellt.

Der Grüneisenparameter Γ_{ZNS} der ZNS und der Phononenanteil Γ_{Ph} wurden in den meisten Fällen durch Anfitten der Daten aus Messungen des linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten α und analog dazu auch der spezifischen Wärme c mit

$$\alpha = a T + b T^3 \quad (1.1a)$$

$$c = d T + e T^3 \quad (1.1b)$$

erhalten. Dabei sind die Glieder linear in T den ZNS zuzuordnen, während die Terme proportional zu T^3 den Debyeschen Beitrag der Phononen repräsentieren. Genau so kann man auch den makroskopischen Grüneisenparameter der verschiedenen Anregungen getrennt von einander betrachten. Berücksichtigt man nur die Glieder proportional zu T , ergibt sich mit der isothermen Kompressibilität κ_T für den Grüneisenparameter der ZNS folgende Beziehung:

$$\Gamma_{\text{ZNS}} = \frac{3a}{\kappa_T d} . \quad (1.2)$$

Unter Berücksichtigung der kubischen Terme ergibt sich der Beitrag der Phononen zum makroskopischen GP mit der folgenden Gleichung:

$$\Gamma_{\text{Ph}} = \frac{3b}{\kappa_T e} . \quad (1.3)$$

Tabelle 1.1: Zusammenstellung der verfügbaren Tieftemperaturdaten ($T < 1$ K) der thermischen Ausdehnung und des Grüneisenparameters. Die Fitparameter a und b des linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten und die Berechnung der Grüneisenparameter sind im Text erklärt.

Material	a $\left(\frac{10^{-10}}{\text{K}^2}\right)$	b $\left(\frac{10^{-10}}{\text{K}^4}\right)$	Γ_{ZNS}	Γ_{Ph}	Ref.	Bemerkung
Quarzgläser:						
a-SiO ₂	-	-	-30	-7	[ACK82a]	SQUID-D.
WF-Spectrosil	-10.5	-0.5	-65	-1	[ACK84]	SQUID-D.
Spectrosil B	-8.0	-2.5	-34	-6	[ACK84]	SQUID-D.
SiO ₂ :Ne (0.1 mol%)	-	-	≈ +11 (0.8 K) (Beitrag des Ne)	-	[MAC85]	SQUID-D.
Amorphe Polymere:						
PMMA	- -3.0	- +11	-1	+1	[ACK82a] [ACK84]	SQUID-D.
Epoxydharz SC5	- +0.8	- +14	+0.3 +0.4	+1 +1	[ACK82a] [ACK84]	SQUID-D.
Teflon (PTFE)	-	-	≤ 1	-	[AND86]	
Amorphe Halbleiter:						
As ₂ S ₃	- -0.5	- +9.0	-0.4 -2	+1 +1	[ACK82a] [ACK84]	SQUID-D.
Amorphe Metalle:						
Pd _{0.775} Si _{0.165} Cu _{0.06}	+4.1 -	+0.65 -	+1.6 - ≤0.6	+2.5 -	[MacD83] [ACK84]	SQUID-D.
Ungeordnete Kristalle:						
Na β-Aluminat	+0.7	+0.07	+8	+2	[ACK84]	SQUID-D.
ZrO ₂ :Y ₂ O ₃ (16 mol%)	+0.95	-	+7	-	[ACK84]	SQUID-D.
KBr:CN (0.034 mol%)	-	-	-250 (0.1 K) (Beitrag des CN)	+0.34	[DOB86b]	SQUID-D.
KCl:Li ⁺ (0.01 mol%)	-	-	+150±15 +160±20 (Beitrag des Li ⁺)	-	[DOB86a] [COL87]	SQUID-D.

Im Falle des amorphen Quarzglases mit 0.1 mol% Ne (a-SiO₂:Ne) ist jeweils von der gemessenen spezifischen Wärme und dem linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der für reines a-SiO₂ gemessene Betrag abgezogen und dann aus der erhaltenen Differenz der GP der

zusätzlichen Anregung (hier hervorgerufen durch die Beigabe von Ne) berechnet worden. Zu beachten ist dabei aber, daß dadurch eigentlich nicht wirklich nur der Beitrag der durch das Ne hervorgerufenen ZNS berechnet wurde, sondern auch der Anteil der Veränderung des Phononenbeitrages des reinen α -SiO₂ durch die Ne-Zugabe in dem GP von + 11 beinhaltet ist.

Für das amorphe KBr:CN mit 0.034 mol% CN wurde jeweils der Debyesche Phononenbeitrag von der gemessenen spezifischen Wärme und dem linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten abgezogen, um den Beitrag des CN zu den jeweiligen Größen zu erhalten. Aus den durch die Differenz erhaltenen Beiträgen des CN wurde dann der GP der vom CN hervorgerufenen ZNS erhalten. Aus den gemessenen Größen dagegen wurde der makroskopische GP berechnet. Aus den Beiträgen der Phononen wurde dann der Phononen-Grüneisenparameter zu +0.34 bestimmt.

Collins et al. berechneten den Beitrag der Li-Ionen zum GP im System KCl:Li⁺ (100 ppm Li⁺) auf ähnlichem Wege. Von der gemessenen Größe c_p wurden der harmonische Gitterbeitrag, basierend auf der Debye-Temperatur, und Korrekturterme höherer Ordnung abgezogen, um die spezifische Wärme der Li-Verunreinigung zu ermitteln. Analog wurde vom gemessenen α der Wert für reines KCl, wie er von White et al. [WHI73] gemessen wurde, abgezogen. Aus den so erhaltenen Beiträgen des Li⁺ konnte dann Γ_{Li^+} berechnet werden.

Wie man anhand der *Tab. 1.1* sehen kann, gibt es für die amorphen Festkörper keine universelle Übereinstimmung bezüglich des Betrages oder des Vorzeichens des linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten oder des GP der Zwei-Niveau-Systeme. Es gibt negative und auch positive Beiträge der ZNS zur thermischen Ausdehnung, deren Betrag etwa drei Größenordnungen überdeckt.

Kapitel 2

Das Standard-Tunnel-Modell für amorphe Festkörper

Die charakteristischen Eigenschaften von Gläsern ließen eine Reihe von theoretischen Arbeiten mit dem Ziel entstehen, ein allgemeingültiges mathematisch-physikalisches Modell zu entwickeln, das in der Lage ist, die glastypischen thermischen und elastischen Eigenschaften amorpher Festkörper genau zu beschreiben. Anderson, Halperin und Varma [AND72] und zeitgleich auch Phillips [PHI72] entwickelten 1972 unabhängig voneinander das Standard-Tunnel-Modell (STM), mit dem das Verhalten der amorphen Festkörper unterhalb $T = 1$ K bis etwa 10 mK gut beschrieben werden kann. Unterhalb dieser Temperatur treten jedoch Abweichungen der experimentellen Ergebnisse von den Modellvorhersagen auf.

2.1. Allgemeine Modellbeschreibung

Reine Kristalle besitzen eine periodische Anordnung von Atomen, die sich in einer Potentialmulde bewegen. In realen Festkörpern dagegen können Defekte mikroskopisch beispielsweise durch Atome oder Moleküle auf Zwischengitterplätzen oder als Substitutionen entstehen, die sich in einem Potential mit mehreren Minima hin und her bewegen können. Um die niederenergetischen Anregungen in Gläsern unterhalb von 1 K verstehen zu können, ist eine quantenmechanische Beschreibung nötig. Tunneln von Atomen oder Atomgruppen von einem

Potentialminimum zu einem anderen würde eine so kleine in Gläsern beobachtete Energieaufspaltung hervorrufen.

Das Standard-Tunnel-Modell (STM) geht nun davon aus, daß in amorphen Festkörpern eine im Vergleich zur Gesamtzahl der Atome des Systems kleine Anzahl von Atomen oder Molekülen aufgrund der Unordnung zwei oder mehrere solcher Gleichgewichtslagen in benachbarten, energetisch nahezu gleichen Potentialminima einnehmen können. Durch quantenmechanisches Tunneln können sich diese Atome oder Moleküle bei tiefen Temperaturen auch zwischen diesen Gleichgewichtszuständen bewegen. Bei genügend tiefen Temperaturen sind nur die zwei untersten Energieniveaus relevant, so daß sich die Anordnung wie ein Zwei-Niveau-System verhält. In der *Abb. 2.1* ist solch ein Doppelmuldenpotential mit seinen beiden untersten Energieniveaus schematisch dargestellt. Die beiden Potentialminima sind dabei durch den Abstand d räumlich voneinander getrennt und besitzen eine Energiedifferenz, die durch die Asymmetrieenergie Δ gekennzeichnet ist.

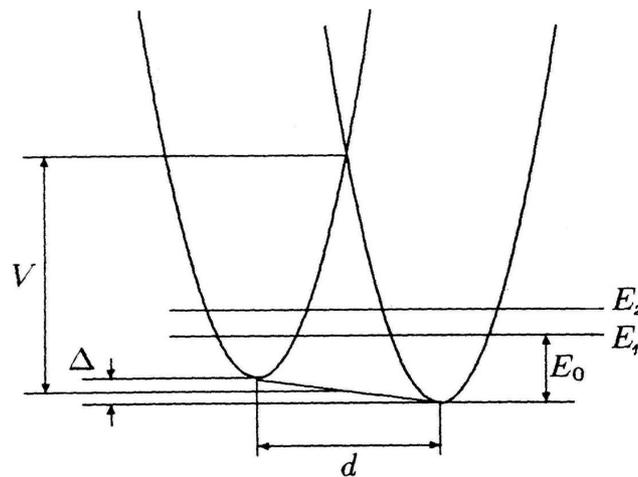


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung eines Doppelmuldenpotentials mit den zwei untersten Energieniveaus, bestehend aus zwei einzelnen harmonischen Parabeln [ABE99a].

Die charakteristischen Größen sind im Text erklärt.

Für genügend hohe Temperaturen können die Teilchen durch thermische Aktivierung von einem Potential über die Potentialbarriere V in das andere gelangen, während bei tiefen Temperaturen ein Übergang nur durch Tunneln der Teilchen durch die Barriere möglich ist.

Für die Differenz der beiden Energieeigenwerte gilt:

$$E = \sqrt{\ddot{A}^2 + \ddot{A}_0^2} \quad (2.1)$$

mit der Tunnelaufspaltung

$$\ddot{A}_0 = \hbar \omega_0 e^{-\lambda} \quad , \quad (2.2)$$

wobei $\hbar\omega_0$ die Oszillationsfrequenz des Teilchens in einer Einzelpotentialmulde ist. Der Tunnelparameter λ ist über die folgende Gleichung mit der Masse m des tunnelnden Teilchens, der Barrierenhöhe V und dem Abstand d verbunden:

$$\lambda = \frac{d}{\hbar} \sqrt{2mV} \quad . \quad (2.3)$$

Für die Grundzustandsenergie $E_0 = \hbar\omega_0$ gilt annähernd:

$$\hbar\omega_0 \approx (E_1 + E_2)/2 \quad , \quad (2.4)$$

wobei E_1 und E_2 die Grundzustandsenergien der ungestörten harmonischen Oszillatoren sind, die das Tunnelsystem bilden. Im Festkörper sind die ZNS über Phononenaustausch mit ihrer Umgebung gekoppelt und können auf unterschiedlichem Wege miteinander wechselwirken. Für die charakteristischen Temperaturen $T < 1$ K, wo die ZNS das thermische Verhalten der amorphen Festkörper bestimmen, sind die sogenannten Ein-Phonon-Prozesse dominant [ENS00]. Die Tunnelsysteme können durch die resonante Absorption eines Phonons entsprechender Frequenz angeregt werden und relaxieren dann wieder durch die resonante Emission eines Phonons. Vereinfacht kann man diese Art der Wechselwirkung der ZNS mit dem Phononensystem durch die Einführung eines Deformationspotentials D beschreiben [GAL85]:

$$D \equiv \frac{\partial E}{\partial e} = \frac{\Delta}{E} \frac{\partial \Delta}{\partial e} + \frac{\Delta_0}{E} \frac{\partial \Delta_0}{\partial e} \quad . \quad (2.5)$$

Interpretiert werden kann sie folgendermaßen: Das Dehnungsfeld e eines thermischen Phonons oder von Ultraschall bewirkt eine Veränderung der Asymmetrieenergie Δ und der Niveaufspaltung Δ_0 .

Da eine Änderung der Barrierenhöhe bzw. der damit verbundenen Niveaufspaltung bei mechanischer Belastung durch ein Dehnungsfeld im Vergleich zur Änderung von Δ sehr klein ist, kann eine Kopplung des Deformationspotentials an Δ_0 oft vernachlässigt werden [PHI81], [AND86] und man erhält dann für D den folgenden Ausdruck:

$$D = \frac{\partial E}{\partial e} = 2 \frac{\Delta}{E} \gamma \quad , \quad (2.6)$$

mit der Kopplungskonstanten

$$\gamma = \frac{1}{2} \frac{\partial \Delta}{\partial e} \quad . \quad (2.7)$$

Diese Näherung ist jedoch für die thermische Ausdehnung nicht ausreichend.

Nachdem ein ZNS durch ein Phonon angeregt wurde, strebt dieses mit der folgenden Relaxationsrate in seinen Gleichgewichtszustand zurück [PHI87]:

$$\tau^{-1}(E) = \sum_i \frac{\gamma_i^2}{v_i^5} \frac{E\Delta_0^2}{2\pi\rho\hbar^4} \coth\left(\frac{E}{2k_B T}\right) \quad (2.8)$$

Dabei steht der Index i für die einzelnen Moden (transversal und longitudinal) der Schallgeschwindigkeit v und der Kopplungskonstanten γ , während ρ die Dichte des Festkörpers ist.

Das STM nimmt eine breite und konstante Verteilung der Potentialasymmetrie Δ und des Tunnelparameters λ an. Beide Parameter werden als unabhängig voneinander betrachtet und für die Verteilungsfunktion, die der Zahl der Zustände im Intervall $\delta\Delta\delta\lambda$ entspricht, folgt:

$$\tilde{f}(\Delta, \lambda) = P, \quad (2.9)$$

mit einer konstanten spektralen Zustandsdichte der Zwei-Niveau-Systeme P . Dabei ist angenommen worden, daß die Verteilungsfunktion bezüglich der Asymmetrieenergie Δ symmetrisch sein muß, da positive und auch negative Werte für Δ gleich wahrscheinlich sind [PHI72], [PHI87]. Aus Gl. (2.9) folgt für eine Darstellung der Verteilungsfunktion bezüglich der Variablen Δ und Δ_0 :

$$f(\Delta, \Delta_0)d\Delta d\Delta_0 = \tilde{f}(\Delta, \lambda)d\Delta \frac{d\lambda}{d\Delta_0} d\Delta_0 \quad (2.10)$$

und mit Hilfe von Gl. (2.2) folgt schließlich:

$$f(\Delta, \Delta_0) = \frac{P}{\Delta_0}. \quad (2.11)$$

Für die Berechnung der thermischen Eigenschaften ist es aber günstiger, die Energie E und die Relaxationszeit τ als unabhängige Parameter der Verteilungsfunktion zu wählen. Die Umrechnung erfolgt mit Hilfe der Jakobi-Transformation:

$$g(E, \tau)dE d\tau = f(\Delta, \Delta_0) \frac{E\Delta_0}{2\tau\Delta} d\Delta d\Delta_0. \quad (2.12)$$

Mit Gl. (2.11) folgt schließlich:

$$g(E, \tau) = \frac{P}{2\tau \sqrt{1 - \frac{\tau_{\min}(E)}{\tau}}}. \quad (2.13)$$

Die Konstante P ist dabei die spektrale Zustandsdichte der ZNS und die Größe τ_{\min} ist die kürzeste Relaxationszeit für symmetrische Tunnelsysteme ($\Delta = 0 \Rightarrow \Delta_0 = E$). Physikalisch

bedeutet τ_{\min} die Existenz einer maximalen Tunnel- oder Niveaufspaltung, was einem minimalen Tunnelparameter und über Gl. (2.3) einer minimalen Barrierenhöhe entspricht.

In den folgenden Unterpunkten soll der Beitrag der ZNS zu den für diese Arbeit relevanten thermischen Eigenschaften spezifische Wärme, thermische Ausdehnung (und dem damit verbundenen Grüneisenparameter) und der Langzeit-Energie- und Längenrelaxation im Rahmen des Standard-Tunnel-Modells behandelt werden.

2.2. Spezifische Wärmekapazität

Neben den Phononen liefern auch die ZNS einen Beitrag zur spezifischen Wärme des Gesamtsystems. Dieser Beitrag ergibt sich aus der Integration des Produktes der spezifischen Wärme eines ZNS \tilde{c}_V mit der Zustandsdichte über alle Zustände:

$$c_{\text{ZNS}}(T, t) = \int_{\tau_{\min}}^t \int_0^{\infty} \tilde{c}_V(E, T) g(E, \tau) dE d\tau. \quad (2.14)$$

Mit Gl. (2.13) und durch Integration über alle Relaxationszeiten von τ_{\min} bis zu der Zeit t , die durch die Meßdauer des Experimentes bestimmt ist, erhält man:

$$c_{\text{ZNS}}(T, t) = \frac{P}{2} \ln \frac{4t}{\tau_{\min}} \int_0^{\infty} \tilde{c}_V(E, T) dE. \quad (2.15)$$

Dabei ist τ_{\min} näherungsweise unabhängig von E angenommen worden und folgt aus Gl. (2.8), wenn man Δ_0 durch E ersetzt.

Aus der Freien Energie eines Zwei-Niveau-Systems ergibt sich seine spezifische Wärme \tilde{c}_V (Schottky-Beitrag):

$$\tilde{c}_V = -\frac{E^2}{4k_B T^2} \operatorname{sech}^2 \left(\frac{E}{2k_B T} \right). \quad (2.16)$$

Einsetzen in Gl. (2.15) und Integration über alle Energien liefert die volumenbezogene spezifische Wärmekapazität des Gesamtsystems:

$$c_{\text{ZNS}}(T, t) = \frac{\pi^2}{12} P k_B^2 T \ln \left(\frac{4t}{\tau_{\min}} \right). \quad (2.17)$$

Dabei ist die schwache Energieabhängigkeit ($\tau_{\min}(E)$) des logarithmischen Terms vernachlässigt.

Die ZNS eines amorphen Festkörpers liefern also einen Beitrag zur spezifischen Wärme, der proportional zur Temperatur ist und eine logarithmische Abhängigkeit von der Meßzeit bis zu einer maximalen Relaxationszeit τ_{\max} besitzt und danach einen konstanten Wert annimmt. Die Zeit τ_{\max} kann aus Messungen der Energierelaxation bestimmt werden.

Die Bestimmung der Spektraldichte P der ZNS aus Messungen der spezifischen Wärme ist über Gl. (2.17) unter Kenntnis der experimentellen Meßdauer t und der minimalen Relaxationszeit τ_{\min} möglich. Nach Black [BLA78] besitzt τ_{\min} eine T^{-3} -Abhängigkeit und kann aus

$$\tau_{\min}^{-1} = K_3 T^3 \quad (2.18)$$

mit

$$K_3 = \frac{4k_B^3}{\pi\rho\hbar^4} \left(\frac{\gamma_l^2}{v_l^5} + \frac{\gamma_t^2}{v_t^5} \right) \quad (2.19)$$

berechnet werden [BER88].

Es sei an dieser Stelle aber darauf hingewiesen, daß in den letzten Jahren auch andere thermodynamische Berechnungen auf der Grundlage des STM durchgeführt wurden, die berücksichtigen, daß es eine maximale Relaxationszeit τ_{\max} gibt und für $t > \tau_{\max}$ die spezifische Wärme zeitunabhängig wird [STR99]. Nach dieser Theorie gilt für den ZNS-Beitrag zur spezifischen Wärmekapazität für $T < 1$ K [STR98]:

$$c_{\text{ZNS}} = \frac{\pi^2 k_B^2}{6\rho} P \left\{ 1.046 + \ln \left(\frac{2k_B T}{\Delta_{0,\min}} \right) \right\} T \quad (2.20)$$

2.3. Langzeit-Energierelaxation

Wird ein amorpher Festkörper plötzlich von der thermischen Gleichgewichtstemperatur T_1 auf eine tiefere Temperatur T_0 abgekühlt und danach thermisch isoliert, dann stellt sich zunächst nur im Phononensystem eine neue Gleichgewichtstemperatur $T_0 < T_1$ ein. Das Phononensystem relaxiert dabei exponentiell mit einer sehr kurzen Zeitkonstante in den neuen Gleichgewichtszustand und kann gegenüber dem Beitrag der ZNS vernachlässigt werden. Die ZNS relaxieren wegen der langen Relaxationszeiten nur sehr langsam unter Abgabe von Energie an das Phononensystem in ihren neuen Gleichgewichtszustand. Diese Energieabgabe

führt zu einer thermischen Relaxation und kann bei einer adiabatisch aufgehängenen Probe durch Messung des resultierenden Anstieges der Probentemperatur detektiert werden.

Berechnet werden kann die abgegebene Energie \dot{Q} über die zeitliche Abnahme der Besetzung des oberen Zustandes mit Zuhilfenahme der Verteilungsfunktion $g(E, \tau)$. Eine weitere Möglichkeit der quantitativen Bestimmung der Energierelaxation \dot{Q} ist über die Zeitabhängigkeit der Wärmekapazität möglich.

$$\dot{Q}(T_1, T_0, t) = \int_{T_0}^{T_1} \frac{dC}{dt} dT \quad (2.21)$$

Mit dem Produkt aus volumenbezogener spezifischer Wärmekapazität und dem Volumen $C = c_V \cdot V$ gemäß Gl. (2.17) folgt über

$$\dot{Q} = \frac{\pi^2}{12} PVk_B^2 \int_{T_0}^{T_1} T \frac{d}{dt} \ln \left(\frac{4t}{\tau_{\min}} \right) dT = \frac{\pi^2}{12} PVk_B^2 \int_{T_0}^{T_1} \frac{T}{t} dT \quad (2.22)$$

schließlich:

$$\dot{Q} = \frac{\pi^2}{24} PVk_B^2 \frac{T_1^2 - T_0^2}{t} . \quad (2.23)$$

Die Wärmeabgabe eines relaxierenden amorphen Festkörpers ist proportional zu $1/t$ und proportional zur Differenz der Temperatur-Quadrate $(T_1^2 - T_0^2)$. Durch Messungen der Langzeit-Energierelaxation nach schneller Abkühlung von verschiedenen Starttemperaturen auf T_0 kann über Gl. (2.23) die Spektraldichte P der ZNS des Festkörpers bestimmt werden.

Die Formel (2.23) gilt aber nur für den Bereich $(T, T_0) < T^*$, wobei T^* die Einfriertemperatur ist, oberhalb der die thermische Aktivierung einsetzt. Für Starttemperaturen oberhalb der Temperatur T^* haben bereits alle Tunnelsysteme, die in der Zeit t zur Relaxation beitragen können, während der Abkühlung ihr thermisches Gleichgewicht erreicht und tragen nicht zur Wärmeabgabe bei. Die Einfriertemperatur ist folgendermaßen definiert [PAR93]:

$$k_B T^* = V \ln \left(\frac{k_B T^{*2}}{\tau_0 V R^*} \right) , \quad (2.24)$$

wobei V die Barrierenhöhe der Zwei-Niveau-Systeme und $R^* = -dT/dt$ die Abkühlrate bei $T = T^*$ ist. Bei $T = T^*$ gilt außerdem $d\tau/dt = 1$. Die Zeit τ_0 erhält man aus der folgenden Gleichung für die Relaxationszeit eines thermisch aktivierten Prozesses:

$$\tau = \tau_0 \exp \left(\frac{V}{k_B T} \right) . \quad (2.25)$$

Eine theoretische Beschreibung der langsamen thermischen Relaxation amorpher Festkörper, auch im Bereich höherer Temperaturen, ist in der Arbeit von Sahling [SAH88] zu finden. Die experimentellen Meßverfahren werden in Ref. [ABE99a] und [ESQ98] diskutiert.

2.4. Thermische Ausdehnung und Grüneisenparameter

Zu Beginn dieses Abschnitts stehen einige wichtige thermodynamische Gleichungen, auf die bei der folgenden Diskussion zurückgegriffen wird. Der Volumenausdehnungskoeffizient β ist durch folgende Beziehung definiert:

$$\beta(T) = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V(T)}{\partial T} \right)_p. \quad (2.26)$$

Für isotrope Medien gilt weiterhin für den linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten α [WHI84a]:

$$\alpha(T) = \frac{\beta}{3} = \frac{1}{L} \left(\frac{\partial L(T)}{\partial T} \right)_p, \quad (2.27)$$

wobei $L(T)$ die Länge der Probe ist. Mit der isothermen Kompressibilität κ_T kann Gl. (2.26) folgendermaßen umgeschrieben werden:

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T, \quad (2.28)$$

$$\beta(T) = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V(T)}{\partial T} \right)_p = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \kappa_T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V. \quad (2.29)$$

Für die Ableitungen der Entropie $S = S(V, T)$ gelten ganz allgemein die folgenden Beziehungen:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p}{\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T} = \frac{\beta}{\kappa_T}, \quad (2.30)$$

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V, \quad (2.31)$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV \quad (2.32)$$

und

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V}. \quad (2.33)$$

Aus Gl. (2.33) folgt dann mit Gl. (2.30) die folgende Beziehung:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\frac{\beta T}{\kappa_T C_V}. \quad (2.34)$$

Für den Grüneisenparameter Γ gilt damit:

$$\tilde{A}(T, V) = \frac{\beta V}{\kappa_T C_V} = -\frac{V}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial \ln T}{\partial \ln V}\right)_S. \quad (2.35)$$

Die mikroskopische Bedeutung des Grüneisenparameters wird deutlich, wenn man die gesamte Entropie als Summe der Einzelbeiträge in der Form $\sum_i S_i(E_i(V)/T)$ schreibt, wo die elementaren Anregungen E_i nur Funktionen des Volumens sind. Diese Bedingung ist für Phononen ($E_i = \hbar\omega$) und Zwei-Niveau-Systeme erfüllt. Mit $S'_i = dS_i(x)/dx$ gilt dann:

$$\left(\frac{\partial S_i}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{T} S'_i \left(\frac{\partial E_i}{\partial V}\right)_T \quad (2.36)$$

und

$$\left(\frac{\partial S_i}{\partial T}\right)_V = -\frac{E_i S'_i}{T^2}. \quad (2.37)$$

Eliminiert man nun S'_i und verwendet

$$C_i = T(\partial S_i / \partial T)_V, \quad (2.38)$$

erhält man

$$\left(\frac{\partial S_i}{\partial V}\right)_T = -\frac{C_i}{E_i} \left(\frac{\partial E_i}{\partial V}\right)_T. \quad (2.39)$$

Nach Summation von Gl. (2.39) über alle i folgt:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = -\sum_i \frac{C_i}{E_i} \left(\frac{\partial E_i}{\partial V}\right)_T, \quad (2.40)$$

und mit Gl. (2.30) erhält man schließlich mit $C_V = \sum_i C_i$:

$$\Gamma = \frac{\beta V}{\kappa_T C_V} = -\frac{1}{C_V} \sum_i C_i \frac{\partial \ln E_i}{\partial \ln V}. \quad (2.41)$$

Jede elementare Anregung liefert einen Beitrag zum Grüneisenparameter, der proportional zu seinem mikroskopischen Grüneisenparameter

$$\tilde{\Gamma}_i = -\partial \ln E_i / \partial \ln V, \quad (2.42)$$

gewichtet mit dem Beitrag der Anregung zur Wärmekapazität ist:

$$\Gamma = \frac{1}{C_v} \sum C_i \tilde{\Gamma}_i. \quad (2.43)$$

Für einen einzelnen Tunnelzustand mit der Energie E_i kann der mikroskopische Grüneisenparameter mit Gl. (2.1) in der Form

$$\tilde{\Gamma}_i = -\frac{\partial \ln E_i}{\partial \ln V} = -\frac{1}{E} \left[\frac{\ddot{A}}{E} \left(\frac{\partial \ddot{A}}{\partial V} \right)_{\ddot{A}_0} + \frac{\ddot{A}_0}{E} \left(\frac{\partial \ddot{A}_0}{\partial V} \right)_{\ddot{A}} \right] \quad (2.44)$$

geschrieben werden. Ist $\tilde{\Gamma}_i$ unabhängig von E_i , dann resultiert aus Gl. (2.43) : $\Gamma = \tilde{\Gamma}_i$. Aus Gl. (2.41) folgt, daß der Volumenausdehnungskoeffizient, und im Falle isotroper Materialien auch der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient, proportional zur Wärmekapazität sind.

Im Rahmen des STM gilt für die spezifische Wärmekapazität der ZNS in einem amorphen Festkörper bei konstantem Volumen die Gl. (2.17). Setzt man diese Gleichung in Gl. (2.35) ein, dann folgt für den thermischen Ausdehnungskoeffizienten folgender Ausdruck:

$$\beta_{ZNS}(T, t) = \frac{\pi^2}{12} \kappa_T \tilde{A} P k_B^2 T \ln \left(\frac{4t}{\tau_{\min}} \right). \quad (2.45)$$

Die thermische Ausdehnung besitzt also die selbe Zeit- und Temperaturabhängigkeit wie die spezifische Wärme eines amorphen Festkörpers. Allerdings ist die Zeitabhängigkeit der thermischen Ausdehnung viel zu klein, um bei Messungen des linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten aufgelöst werden zu können.

2.5. Langzeit-Längenrelaxation

Um den Betrag der Zeitabhängigkeit von β zu erhöhen, kann ein Experiment ähnlich der Messung der Langzeit-Energierelaxation durchgeführt werden, nämlich die Messung der Langzeit-Längenrelaxation. Diese Variante liefert einen wesentlich größeren Effekt, da hier das Meßsignal über ein größeres Temperaturintervall integriert wird. Bei diesem Experiment wird die Probe von ihrer Gleichgewichtstemperatur T_1 möglichst schnell auf die Temperatur T_0 gekühlt und, während sich die Probe in gutem Kontakt mit dem Kältebad bei der Temperatur T_0 befindet, die Änderung der Probenlänge mit der Zeit detektiert.

Die Längenänderung zur Zeit t wird auf eine für alle Meßkurven konstante Zeit t_0 bezogen, bei der der Phononenbeitrag zum Ausdehnungskoeffizienten bereits seinen Gleichgewichtswert erreicht hat. Dadurch gelingt es, die nur ungenau bekannte minimale Relaxationszeit τ_{min} aus der Bestimmungsgleichung für die Längenänderung zu eliminieren. Gemessen wird also die Längenänderung der Probe, die durch die Relaxation der Tunnelsysteme nach Abkühlung der Probe von T_1 nach T_0 hervorgerufen wird. Es gilt für die relative Längenänderung:

$$\begin{aligned} \frac{L(T_0, t) - L(T_0, t_0)}{L(T_0, t_0)} &= \int_{T_1}^{T_0} [\alpha_{ZNS}(T, t) - \alpha_{ZNS}(T, t_0)] dT \\ &= \frac{1}{3} \int_{T_1}^{T_0} [\beta_{ZNS}(T, t) - \beta_{ZNS}(T, t_0)] dT \end{aligned} \quad (2.46)$$

Setzt man nun Gl. (2.45) in Gl. (2.46) und integriert über die Temperatur, erhält man für die relative Längenänderung von der Zeit t_0 bis zur Zeit t nach der Abkühlung:

$$\frac{L(T_0, t) - L(T_0, t_0)}{L(T_0, t_0)} = -\frac{\pi^2}{72} \kappa_T \Gamma P k_B^2 (T_1^2 - T_0^2) \ln\left(\frac{t}{t_0}\right). \quad (2.47)$$

Die Langzeit-Längenrelaxation besitzt somit eine Temperaturabhängigkeit analog der Langzeit-Energierelaxation und eine logarithmische Zeitabhängigkeit.

Die Rechnung und das Ergebnis in Formel (2.47) besitzt aber nur im Bereich $(T_1, T_0) < T^*$ Gültigkeit. Die Start- und Endtemperaturen müssen beide unterhalb der Einfriertemperatur T^* liegen, da bei höheren Temperaturen bereits die thermische Aktivierung einsetzt.

Kapitel 3

Phononen- und Elektronenbeitrag zur thermischen Ausdehnung

3.1. Phononenbeitrag

In der harmonischen Näherung werden harmonische Potentiale angenommen und bei der Entwicklung der potentiellen Energie nach der Auslenkung der Ionen im Gitter des Festkörpers nur die quadratischen Terme berücksichtigt. Die Entwicklungskoeffizienten und damit die Eigenfrequenzen der Gitterschwingungen sind dabei unabhängig vom Volumen und es gibt keinen Beitrag zur thermischen Ausdehnung. Nur anharmonische Potentiale können einen Beitrag liefern. Die quasiharmonische Theorie berücksichtigt solche anharmonischen Effekte, indem zwar auch hier die Gitterschwingungen harmonisch sind, aber die Eigenfrequenzen $\omega_j = \omega_j(V)$ als volumen- oder verzerrungsabhängig angenommen werden. Der Beitrag der Gitterschwingungen – der Phononen - zur Entropie ist gleich der Summe der Entropien der einzelnen Moden ω_j :

$$S_{\text{ph}} = \sum_j S_j = \sum_j S(\hbar\omega_j / k_B T). \quad (3.1)$$

Identifiziert man die Entropie eines Phonons mit der Entropie eines einzelnen harmonischen Oszillators [BAR80], dann gilt:

$$S_j = k_B \left[\frac{x_j}{e^{x_j} - 1} - \ln(1 - e^{-x_j}) \right] \quad \text{mit} \quad x_j = \frac{\hbar\omega_j}{k_B T} \quad (3.2)$$

Um die thermische Ausdehnung berechnen zu können, muß zunächst die Ableitung der Entropie nach der Verzerrung gebildet werden. Aus Gl. (3.2) folgt:

$$\left(\frac{\partial S_j}{\partial \ln V} \right)_T = \left(\frac{\partial \ln \omega_j}{\partial \ln V} \right) \left(\frac{\partial S_j}{\partial \ln \omega_j} \right)_T = - \left(\frac{\partial \ln \omega_j}{\partial \ln V} \right) \left(\frac{\partial S_j}{\partial \ln T} \right)_V = \Gamma_j C_j \quad (3.3)$$

mit C_j , dem Beitrag der Mode j zu C_{Ph} und mit dem Grüneisenparameter Γ_j für einen einzelnen Oszillator. Es gilt:

$$\Gamma_j = - \left(\frac{\partial \ln \omega_j}{\partial \ln V} \right) \quad \text{und} \quad C_j = \left(\frac{\partial S_j}{\partial \ln T} \right)_V. \quad (3.4)$$

Summiert man über alle Moden j , erhält man aus Gl. (3.3):

$$\left(\frac{\partial S_{\text{Ph}}}{\partial \ln V} \right)_T = \sum_j \tilde{A}_j \left(\frac{\partial S_j}{\partial \ln T} \right)_V. \quad (3.5)$$

Unter der vereinfachten Annahme, daß die Γ_j nicht von j abhängen, kann Γ_j aus der Summe herausgezogen werden und es gilt:

$$\tilde{A}_{\text{Ph}} = \tilde{A}_j = - \frac{\partial \ln \omega_D}{\partial \ln V} = - \frac{d \ln \Theta_D}{d \ln V}. \quad (3.6)$$

Für die Ableitung der Entropie der Phononen gilt weiterhin:

$$\left(\frac{\partial S_{\text{Ph}}}{\partial \ln V} \right)_T = \tilde{A}_{\text{Ph}} C_{\text{Ph}}. \quad (3.7)$$

Der Phononenbeitrag zur thermischen Ausdehnung besitzt demzufolge eine kubische Temperaturabhängigkeit analog der spezifischen Wärmekapazität, bei Vernachlässigung von Termen höherer Ordnung.

Das Tieftemperaturlimit des Grüneisenparameters liegt je nach Debyetemperatur im Bereich 1...3, für kristallines Kupfer z.B. ist $\tilde{A}_{\text{Ph}} = 1.78$ [WHI72].

3.2. Elektronenbeitrag

Eine erste Näherung für den Elektronenbeitrag kann mit Hilfe des Modells des idealen Fermigas abgeleitet werden. Für die gesamte Entropie der Elektronen bei $k_B T \ll E_F$ gilt:

$$S_e = \frac{2}{3} \pi^2 k_B^2 T N(E_F), \quad (3.8)$$

wobei $N(E_F)$ die Zustandsdichte der Elektronen an der Fermigrenze ist. Analog der Berechnung des Phononenbeitrages kann man hier wieder den Beitrag der Elektronen zur thermischen Ausdehnung durch die Ableitung der Entropie nach der Verzerrung berechnen:

$$\left(\frac{\partial S_j}{\partial \ln V} \right)_T = \left(\frac{\partial \ln(E_j - \mu)}{\partial \ln V} \right) \left(\frac{\partial S_j}{\partial \ln(E_j - \mu)} \right)_T = - \left(\frac{\partial \ln(E_j - \mu)}{\partial \ln V} \right) \left(\frac{\partial S_j}{\partial \ln T} \right)_V = \tilde{A}_j C_j \quad (3.9)$$

mit C_j , dem Beitrag des Einteilchenzustandes j zu C_e , und mit dem Grüneisenparameter Γ_j für einen Einteilchenzustand. Es gilt auch hier wieder analog Gl. (3.7):

$$\left(\frac{\partial S_e}{\partial \ln V} \right)_T = \tilde{A}_e C_e \quad (3.10)$$

Setzt man den kompletten Ausdruck von Gl. (3.8) in Gl. (3.10) ein, folgt für den Grüneisenparameter der Elektronen schließlich:

$$\tilde{A}_e = \frac{1}{C_e} \left(\frac{\partial S_e}{\partial \ln V} \right)_T = \left(\frac{\partial \ln N(E_F)}{\partial \ln V} \right)_T \quad (3.11)$$

Für freie Elektronen folgt daraus mit $N(E_F) \sim V^{2/3}$: $\Gamma_e = 2/3$, während man für kristallines Kupfer experimentell $\tilde{A}_e = 0.9$ [WHI72] erhält.

Der Beitrag der Elektronen zur thermischen Ausdehnung besitzt analog der Wärmekapazität eine lineare Temperaturabhängigkeit. Der totale Volumenausdehnungskoeffizient für einfache, nichtmagnetische Metalle kann somit als eine Summe aus Elektronen- und Gitterbeitrag β_e und β_{Ph} geschrieben werden.

3.3. Thermische Ausdehnung von Supraleitern

Am Übergang vom normalleitenden in den supraleitenden Zustand kommt es zu einem Sprung in der spezifischen Wärme. Die BCS-Theorie liefert für die Sprunghöhe der elektronischen spezifischen Wärme bei T_c [BARd57]:

$$\Delta C_e = 1.43 \text{ J/K}^2 \cdot T_c \quad (3.12)$$

Wird ein konstanter Grüneisenparameter angenommen, kann man davon ausgehen, daß der thermische Ausdehnungskoeffizient das selbe Verhalten zeigen sollte. Für viele Supraleiter (z. B. La_3S_4) wurden auch mit dieser Aussage übereinstimmende Ergebnisse gefunden. Es zeigte sich aber durch Messungen anderer Materialien, daß trotz des positiven Sprunges in der

spezifischen Wärme die thermische Ausdehnung bei T_c einen positiven (z. B. ZrNb) oder negativen Sprung (z. B. Nb) aufweisen kann. In der *Abb. 3.1* sind die elektronischen Ausdehnungskoeffizienten für diese beiden Materialien als Beispiel für die beiden möglichen Verläufe dargestellt.

Dieses unterschiedliche Verhalten ist mit der Druckabhängigkeit der kritischen Temperatur korreliert. Im Rahmen der BCS-Theorie berechneten Simpson und Smith [SIM78] mittels eines modifizierten Ansatzes der schwachen Wechselwirkung die Temperaturabhängigkeit der elektronischen thermischen Ausdehnung. Für den Volumenausdehnungskoeffizienten der Elektronen im supraleitenden Zustand fanden sie den folgenden Ausdruck:

$$\beta_{es} = \beta_{en} \frac{S_{es}}{\gamma T} + \frac{dT_c}{dp} \cdot \frac{C_{es} - S_{es}}{VT_c}. \quad (3.13)$$

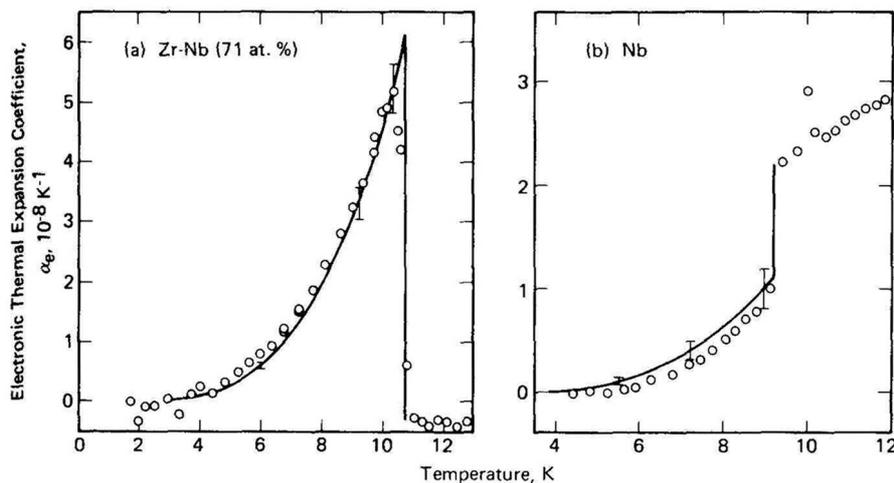


Abbildung 3.1: Elektronenbeitrag des linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten für (a) ZrNb und (b) reines Nb. Die durchgezogene Linie mit den Fehlerbalken repräsentiert Ergebnisse von Simpson und Smith [SIM78] nach Gl. (3.13). Bild aus [COL86].

Dabei ist γT die elektronische molare Wärmekapazität ($= C_{en}$) und S_{es} die molare Entropie der Elektronen. Für $T = T_c$ folgt aus Gl. (3.13) für die Sprunghöhe des Beitrages der Elektronen zur thermischen Ausdehnung beim Übergang zur Supraleitung:

$$\Delta\beta_e|_{T_c} = \frac{\gamma}{V} \left(\frac{\Delta C}{\gamma T_c} \right) \left(\frac{dT_c}{dp} \right). \quad (3.14)$$

Somit ist die Sprunghöhe in β_e proportional zum Sprung in der spezifischen Wärme und zur Druckabhängigkeit der kritischen Temperatur. In *Abb. 3.2* sind für die reinen

Übergangsmetalle Zr, Nb, Mo und ihre Verbindungen die Druckabhängigkeiten von T_c dargestellt. Durch die positiven und negativen Werte in dieser Darstellung kann man die unterschiedlichen Verläufe der thermischen Ausdehnung bei T_c (siehe *Abb. 3.1*) gut erklären. Einen guten Ansatz zum Anfitzen der gemessenen spezifischen Wärme von amorphen supraleitenden Materialien unterhalb T_c lieferten 1977 Graebner et al. [GRA77] im Rahmen der BCS-Theorie mit der folgenden Gleichung:

$$c_p = d \cdot T + e \cdot T^3 + B \cdot \exp\left(-C \cdot \frac{T_c}{T}\right) + D \left(\frac{T}{T_c}\right)^{(4+T/T_c)}. \quad (3.15)$$

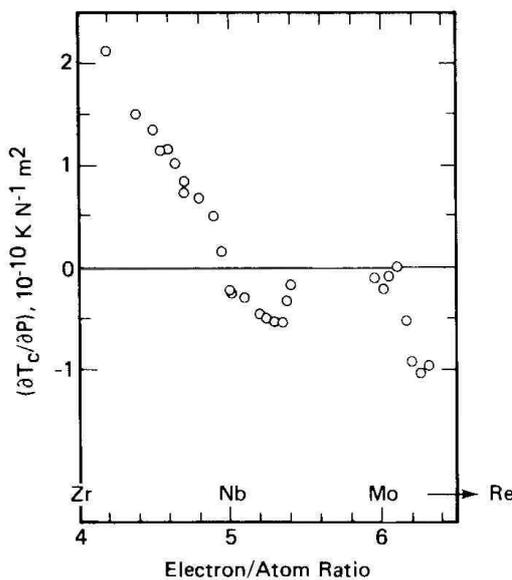


Abbildung 3.2:

Druckabhängigkeit der kritischen Temperatur für eine Serie von Metallen und Metallverbindungen in der Reihenfolge Zr-ZrNb-Nb-NbMo-Mo-MoRe [COL86].

In dieser Gleichung sind die ersten beiden Terme der Beitrag der niederenergetischen Anregungen durch die ZNS und der der Phononen. Der dritte Term repräsentiert die exponentielle T -Abhängigkeit des Elektronenbeitrages entsprechend der BCS-Theorie, während der vierte Term als Erweiterung zur BCS-Theorie eine Korrektur für den Bereich $T_c/2 < T < T_c$ darstellt und eine geeignete Form der Ergebnisse der Mühschlegelschen numerischen Rechnungen [MÜH59a], [MÜH59b] für die spezifische Wärme eines Supraleiters ist. Für Temperaturen viel kleiner als $T_c/2$ ist dieser Term aufgrund seines geringen Betrages im Vergleich zum dritten Term vernachlässigbar. Im Falle des Materials NbTi beispielsweise liefert der vierte Term bei $T_c/2 \approx 4.5$ K einen Anteil von etwa 17 % des gesamten Elektronenbeitrages zur spezifischen Wärme, bei $T_c = 9.1$ K dagegen schon 43 %. Von den einzelnen Fitparametern ist besonders die Größe $C = \Delta_0/T_c k_B$, mit dem Verhältnis von Energielücke Δ_0 für $T = 0$ K zur Sprungtemperatur T_c , interessant.

Mit der Annahme eines konstanten Grüneisenparameters ist es interessant zu untersuchen, ob sich der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient amorpher Supraleiter ebenfalls mit einer Funktion gemäß der Gl. (3.15) analog der spezifischen Wärme anfitzen läßt. Dies würde allerdings voraussetzen, daß die einzelnen Beiträge (ZNS, Phononen, Elektronen) zur thermischen Ausdehnung in gleichem Maße wie zur spezifischen Wärme beitragen. Für $T \leq T_c$ ergäbe sich für den linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten dann:

$$\alpha = a \cdot T + b \cdot T^3 + E \cdot \exp\left(-C \cdot \frac{T_c}{T}\right) + F \left(\frac{T}{T_c}\right)^{(4+T/T_c)} \quad (3.16)$$

Auch hier rührt der Anteil proportional zu T von den ZNS und der proportional zu T^3 von den Phononen her. Der dritte Term ist wieder der mit sinkender Temperatur exponentiell wegfallende Beitrag der Elektronen im Bereich $T \leq T_c/2$, während der vierte Term analog der spezifischen Wärme ein zusätzlich nötiger Term zur Beschreibung des Verhaltens im Temperaturbereich $T_c/2 < T < T_c$ ist. Für Materialien mit höheren kritischen Temperaturen T_c kann neben dem T^3 -Term der Phononen noch ein zusätzlicher Term $c \cdot T^5$ zur besseren Beschreibung des Phononenanteils sinnvoll sein.

Kapitel 4

Aufbau und Wirkungsweise der Meßapparatur

4.1. Die Meßzelle

Zu Beginn der Arbeit an dem hier vorgestellten Thema stand die Überarbeitung des bereits vorhandenen kapazitiven Dilatometers, welches schon in vorangegangenen am Institut entstandenen Arbeiten [WÖL93], [SCHn98] beschrieben wurde. Die folgende *Abb. 4.1* zeigt ein Foto der Meßzelle, die weitestgehend der in den Arbeiten von POTT und SCHEFZYK [POT83] oder BRÄNDLI und GRIESSEN [BRÄ73] beschriebenen entspricht. Der Aufbau und die Wirkungsweise des in *Abb. 4.2* schematisch dargestellten Dilatometers soll deshalb hier nur kurz erläutert werden, wobei aber die vorgenommenen Veränderungen aufgezeigt werden.

Das zu Grunde liegende kapazitive Meßverfahren beruht auf der Abstandsänderung der Elektroden eines Plattenkondensators, hervorgerufen durch die Längenänderung der Probe in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Meßzelle besteht fast ausschließlich aus hochreinem Kupfer (99,999 %), das zum einen eine gute Wärmeleitfähigkeit besitzt und somit eine homogene Temperaturverteilung innerhalb der Meßzelle gewährleistet, und zum anderen keine strukturellen Phasenumwandlungen und damit verbundene störende Auswirkungen auf den Meßzelleneffekt besitzt.

Andere Zellmaterialien, wie z. B. die Keramik MACOR [KRO01], das Epoxydharz STYCAST [SWE97] oder Quarzglas [KUN95] sind von verschiedenen Autoren ebenfalls untersucht worden, schied schließlich aber wegen unterschiedlicher Nachteile, wie

Phasenübergängen, isothermen Drifteffekten oder sehr schwerer Bearbeitbarkeit, als Meßzellenmaterial aus.



Abbildung 4.1: Foto der Meßzelle.

Die Probe (1) ist zwischen einem mit dem Zellrahmen (2) verbundenen Stempel (9) und dem an zwei Kupfer-Beryllium-Ringfedern (4) beweglich aufgehängenen Innenteil (3) geklemmt, mit dem wiederum die obere Kondensatorplatte (6) verbunden ist.

Die untere Kondensatorplatte (6) ist fest mit dem Zellrahmen verbunden. Die beiden Platten sind elektrisch isoliert in Schutzringen eingefasst. Im Gegensatz zu den dafür vorher verwendeten Keramikscheibchen wurden zur besseren thermischen Ankopplung der Platten an den Rest der Zelle Saphirscheibchen (5) mit deutlich größerer Wärmeleitfähigkeit eingebaut. Diese 0.5 mm dicken Scheibchen wurden von der *Edelsteinschleiferei H. Steiniger GmbH* in Freital hergestellt. Desweiteren wurden die vorher aus Messing bestehenden und in die Platten eingelöteten Haltestifte, mit denen die Platten im Schutzring befestigt worden waren, durch Kupferstifte ersetzt, die in die Kondensatorplatten eingeschraubt wurden. Dadurch konnten

mögliche mechanische Spannungen aufgrund unterschiedlicher thermischer Ausdehnungen der verschiedenen Materialien ausgeschlossen werden.

Da die Empfindlichkeit des Dilatometers stark von der Güte der Kondensatorplatten abhängig ist, wurden die Kondensatorplatten von der Firma *Ultrapräzision Technologie GmbH* in Aftholderberg diamantgefräst, um eine geringe Rauigkeit ($R_a < 5 \text{ nm RMS -Root Mean Square}$) und Balligkeit ($< 1 \text{ }\mu\text{m}$ Überhöhung der Mitte gegenüber dem Rand) der Platten zu erreichen. Dadurch konnten im Endeffekt Maximalkapazitäten von über 1000 pF erreicht werden, was einen um den Faktor 10 größeren Wert als vor der Bearbeitung der Platten darstellt.

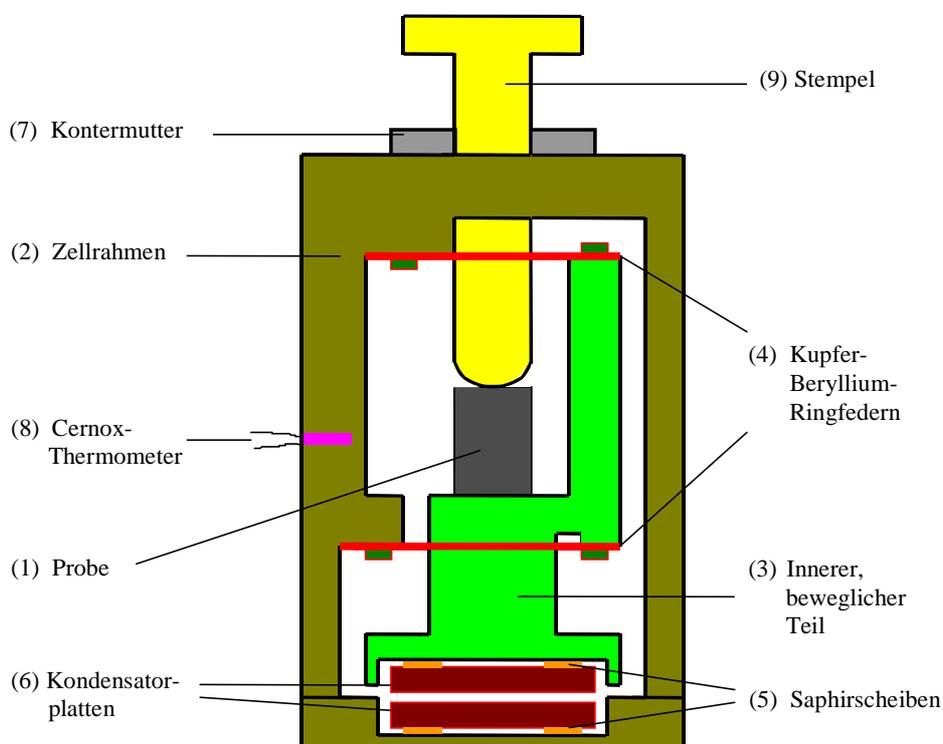


Abbildung 3.2: Schematischer Aufbau der Meßzelle.

4.1.1. Berechnung des Kondensators

Die Kapazität eines idealen Plattenkondensator mit kreisförmigen Elektroden vom Radius r und einem Plattenabstand d beträgt:

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{\pi r^2}{d} \quad (4.1)$$

mit $\varepsilon_0 = 8.85419 \cdot 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$ und ε_r als dielektrischer Konstante des Mediums zwischen den Kondensatorplatten. Für reines ^4He -Gas, welches sich als Austauschgas zur thermischen Ankopplung der Meßzelle im Meßzellenraum befindet, beträgt bei Normaldruck und $T = 0 \text{ °C}$ die Dielektrizitätskonstante $\varepsilon_r = 1.0000782$ [KEE42] und kann deshalb für unsere Meßbedingungen aufgrund der sehr schwachen Temperaturabhängigkeit in guter Näherung als 1 angenommen werden. Für die zu messende Längenänderung der Probe ergibt sich somit:

$$\Delta d = d_2 - d_1 = -\varepsilon_0 \pi r^2 \frac{C_2 - C_1}{C_2 \cdot C_1} . \quad (4.2)$$

Der in der Meßzelle verwendete Schutzringkondensator genügt aber nicht den Forderungen eines idealen Kondensators und kann deshalb nur durch zusätzliche Korrekturen mathematisch korrekt beschrieben werden. Aufgrund der Durchführung von Kalibrierungsmessungen und Einführung eines Korrekturfaktors durch Vergleich mit sehr genauen Literaturdaten ist die Verwendung der meisten Korrekturen aber nicht nötig.

Um Verzerrungen und Inhomogenitäten des elektrischen Feldes an den Rändern der Kondensatorplatten zu vermeiden, befinden sich diese in geerdeten Schutzring-Elektroden (Abb. 4.3). Dadurch wird auch der Einfluß äußerer elektromagnetischer Störungen stark verringert.

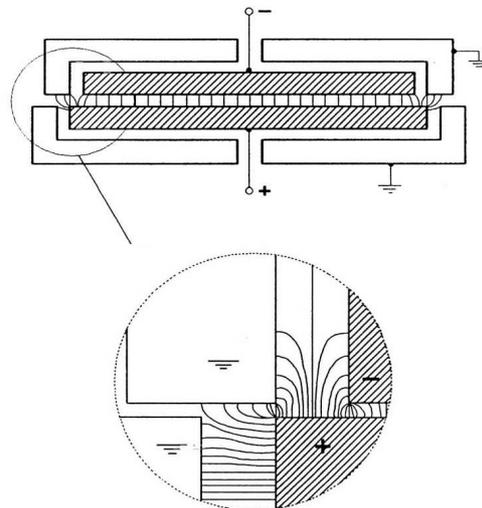


Abbildung 4.3: Feldlinienverlauf des Schutzringkondensators [WÖL93].

Da die in den Berechnungen von THOMSON [THO67] und MAXWELL [MAX83] geforderten geometrischen Verhältnisse von dem verwendeten Schutzringkondensator aber nicht erfüllt werden, müssen geometrisch bedingte Abweichungen, wie z. B. der Einfluß des

Streifeldes zu den Schutzringen durch die Verwendung eines effektiven Verhältnisses von Kondensatorplattenfläche zu -abstand (A/d) mit Einführung eines Korrekturfaktors δ über die Beziehung

$$\left(\frac{A}{d}\right)_{\text{eff}} = \frac{\pi r^2}{d} \cdot \delta = \frac{A}{d} \cdot \delta \quad (4.3)$$

berücksichtigt werden. Durch die Kalibrierung der Meßzelle kann δ experimentell bestimmt werden. Weiterhin muß eine Korrektur für die thermische Ausdehnung der Platten verwendet werden. Aus Gl. (4.2) ergibt sich:

$$\Delta d = \varepsilon_0 \pi \left(\frac{r_2^2}{C_2} - \frac{r_1^2}{C_1} \right) . \quad (4.4)$$

Dabei sind $r_{1/2}$ und $C_{1/2}$ die Radien und zugehörigen Kapazitäten bei den Temperaturen T_1 und T_2 . Für die Korrektur der Längenänderung infolge der Plattenausdehnung folgt dann mit $\Delta r = r_2 - r_1$ nach einiger Umformung von Gl. (4.4):

$$\Delta d_{\text{Aus}} = \varepsilon_0 \pi r_1^2 \cdot \left(2 \frac{\Delta r}{r_1} \cdot \frac{1}{C_2} \right) . \quad (4.5)$$

Die Werte $\Delta r / r(T)$ für Kupfer sind dabei aus der Arbeit von Kröger und Swenson [KRÖ77] entnommen. Da der Absolutbetrag der Ausdehnungskorrektur probenunabhängig ist, ist der Einfluß dieser Korrektur für kleine Meßeffekte um so größer.

Der Einfluß einer Verkipfung der Kondensatorplatten gemäß *Abb. 4.4* auf die gemessene Kapazität muß ebenso betrachtet werden.

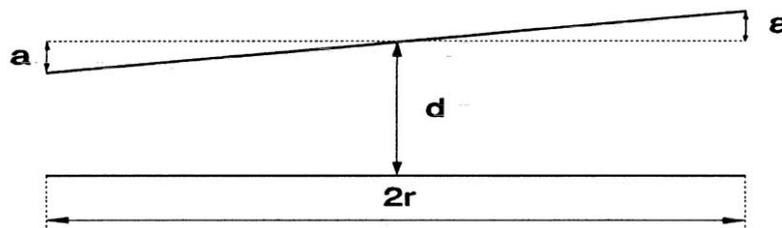


Abbildung 4.4: Verkipfung der Kondensatorplatten.

Hierfür ergibt sich unter Vernachlässigung zusätzlicher Feldverzerrungen durch die nichtparallelen Platten gemäß [SCHe80] folgende Formel:

$$C = \varepsilon_0 \frac{\pi r^2}{d} \cdot \frac{2d^2}{a^2} \left\{ 1 - \sqrt{1 - \left(\frac{a}{d}\right)^2} \right\} . \quad (4.6)$$

Diese Korrektur ist stets negativ, daß heißt ohne Berücksichtigung der Verkippung wird eine zu große Längenänderung berechnet. Die Verkippung der Platten kann abgeschätzt werden, indem man die maximal einstellbare Kapazität kurz vor dem elektrischen Kontakt der beiden Platten bestimmt. Aus Gl. (4.6) ergibt sich dann für $a = d$:

$$C_{Max} = 2\varepsilon_0 \frac{\pi r^2}{d} . \quad (4.7)$$

Aufgrund der Überarbeitung und des exakten Einbaues der Platten in ihre Schutzringe, konnte mit der erreichten Maximalkapazität $C_{Max} \geq 1000$ pF eine Verkippung von $a \leq 5.3$ μm erhalten werden. In der Berechnung der Größe $\Delta L/L$ hebt sich der Fehler der Verkippung wegen seiner systematischen Natur durch die Kalibrierung allerdings wieder auf [POT83].

Einen weiteren Fehler stellen Unebenheiten (Rauigkeit) und die Wölbung der Oberfläche der Kondensatorplatten dar, deren Korrektur die genaue Kenntnis der Oberflächenfunktion vom Ort voraussetzt. Gemäß [POT83] liegt der daraus resultierende Fehler für Platten mit einer Balligkeit ≈ 10 μm bereits unter 1% und sollte für unsere diamantgefrästen Platten mit einer Balligkeit < 1 μm noch wesentlich darunter liegen.

Aus Gl. (4.2) ergibt sich mit Gl. (4.3) und (3.5) unter Vernachlässigung der Wölbung und Unebenheiten der Platten schließlich als endgültige Formel für die Längenänderung der Probe:

$$\Delta d(T) = \Delta L(T) = L(T) - L(T_0) = -\varepsilon_0 \pi r^2 \cdot \delta \cdot \left\{ \frac{C(T) - C(T_0)}{C(T) \cdot C(T_0)} - 2 \frac{\Delta r}{r} \Big|_{Cu}(T) \cdot \frac{1}{C(T)} \right\} . \quad (4.8)$$

$L_0 = L(T_0)$ ist dabei die Länge der Probe bei der Referenztemperatur $T_0 = 293.15$ K und δ ist der durch die Kalibrierungsmessungen experimentell bestimmbare Korrekturfaktor, der neben dem Streufeld an den Rändern der Kondensatorplatten auch den Einfluß der Verkippung der Platten gegeneinander berücksichtigt. Der zweite Term des Klammerausdrucks stellt die Korrektur für die thermische Ausdehnung der Kondensatorplatten dar.

4.1.2. Bestimmung des Meßzelleneffektes

Der Aufbau des vorgestellten Dilatometers stellt eine sogenannte Relativmeßzelle dar, da sich die Meßzelle ebenfalls mit der Temperatur ausdehnt und eine zusätzliche Änderung des Plattenabstandes hervorruft.

Es gilt somit zunächst ohne Berücksichtigung des Korrekturfaktors δ :

$$(\Delta L)_{me\beta} = (\Delta \tilde{L})_{Zelle} - (\Delta L)_{Probe} \quad (4.9)$$

Die thermische Ausdehnung $(\Delta \tilde{L})_{Zelle}$ wurde durch Messungen an Reinstkupfer- und Reinstaluminium-Proben und Vergleich mit genauen Literaturwerten für die thermische Ausdehnung dieser Materialien bestimmt. Diese beiden Stoffe lassen sich zum einen in besonders hoher Reinheit herstellen und besitzen neben der schon erwähnten guten Wärmeleitfähigkeit keine Phasenumwandlungen im relevanten Temperaturgebiet.

Für den Meßzelleneffekt ergibt sich dann:

$$\begin{aligned} (\Delta \tilde{L})_{Zelle}(T) &= (\Delta L)_{Cu}^{Lit}(T) + (\Delta L)_{Cu}^{me\beta}(T) \\ &= (\Delta L)_{Al}^{Lit}(T) + (\Delta L)_{Al}^{me\beta}(T) \end{aligned} \quad (4.10)$$

Unter Verwendung von Kupfer für die Kalibrierung erhält man somit für die Längenänderung der Probe:

$$(\Delta L)_{Probe}(T) = (\Delta L)_{Cu}^{Lit}(T) + (\Delta L)_{Cu}^{me\beta}(T) - (\Delta L)_{Probe}^{me\beta}(T), \quad (4.11)$$

wobei die Längenänderungen von Kupfer $(\Delta L)_{Cu}^{me\beta}(T)$ und der Probe $(\Delta L)_{Probe}^{me\beta}(T)$ über Gl. (4.8) aus der gemessenen Kapazität berechnet werden. Da sich die Länge der zu messenden Probe meist von der der Kalibrierungsprobe (in diesem Falle Kupfer) unterscheidet, wird auf die Länge der Kalibrierungs-, also Cu-Probe, normiert. Dabei sind nur kleine Schwankungen der Probenlänge um L_0 zugelassen, andernfalls muß ein Adapter aus Reinstkupfer zur Verlängerung verwendet oder eine neue Kalibrierung durchgeführt werden.

Aus Gl. (4.11) erhält man dann die normierte Längenänderung

$$(\Delta L)_{Probe}(T) = \frac{L_{Probe}}{L_0} \left[(\Delta L)_{Cu}^{Lit}(T) + (\Delta L)_{Cu}^{me\beta}(T) \right] - (\Delta L)_{Probe}^{me\beta}(T), \quad (4.12)$$

wobei $L_0 = L(T_0)$ die Länge der Kupfer-Kalibrierungsprobe bei der Referenztemperatur $T_0 = 293.15$ K ist. Nach Division von Gl. (4.12) durch L_0 erhält man für die normierte, relative Längenänderung der Probe:

$$\left(\frac{\Delta L}{L_0} \right)_{Probe}(T) = \frac{1}{L_0} \left[\frac{L_{Probe}}{L_0} \cdot (\Delta L)_{Cu}^{me\beta}(T) - (\Delta L)_{Probe}^{me\beta}(T) \right] + \frac{L_{Probe}}{L_0} \cdot \left(\frac{\Delta L}{L_0} \right)_{Cu}^{Lit} \quad (4.13)$$

4.1.3. Kalibrierung der Meßzelle

Zur Kalibrierung der Meßzelle wurden zwei Proben aus Reinstkupfer bzw. Reinstaluminium gemessen. Da die Messung der zu untersuchenden Proben in Abhängigkeit vom Temperaturgebiet in verschiedenen Kryostaten erfolgte, wurden auch die Kalibrierungsmessungen in den jeweiligen Kryostaten durchgeführt. In der folgenden *Tabelle 4.1* sind die beiden Kalibrierungsproben näher charakterisiert (Angaben für $T = 20^\circ\text{C}$):

Tabelle 4.1: Charakterisierung der Kalibrierungsproben.

Probe	Durchmesser \varnothing [mm]	Länge l [mm]	Reinheit [%]
Aluminium	3	10.32	99,9999
Kupfer	4	10.04	99,9995

Die Größe δ , die das effektive Verhältnis von Kondensatorfläche zum Kondensatorabstand beschreibt, kann dann leicht durch Vergleich der Meßwerte beider Kalibrierungsproben mit den Literaturwerten ermittelt werden. In [KRÖ77] sind die Ergebnisse sehr genauer Messungen der thermischen Ausdehnung für Kupfer und Aluminium angegeben. Der Fehler wird dabei für den Temperaturbereich $T < 25\text{ K}$ mit 0.2 % angegeben.

Mit Formel (4.10) ergibt sich für beide Kalibrierungsproben noch eine unterschiedliche Meßzellenausdehnung, da hier noch nicht das effektive Kondensatorflächen-Abstand-Verhältnis berücksichtigt wurde, was zu kleine $\Delta L_{me\beta}$ -Werte liefert. Mit der Größe δ wird aus Gl. (4.10) schließlich:

$$\begin{aligned} (\Delta L)_{Zelle}(T) &= (\Delta L)_{Cu}^{Lit}(T) + (\Delta L)_{Cu}^{me\beta}(T) \cdot \delta \\ &= (\Delta L)_{Al}^{Lit}(T) + (\Delta L)_{Al}^{me\beta}(T) \cdot \delta \end{aligned} \quad (4.14)$$

woraus man den Korrekturfaktor $\delta = f(T)$ erhalten kann.

In *Abb. 4.5* ist die Größe $\Delta L_{me\beta}(T)$ für die Kalibrierungsmessungen an den Kupfer- und Aluminium-Proben im ^4He -Badkryostaten dargestellt. Da sich die relative Längenänderung, aus der später der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient α berechnet wird, immer auf die Referenz-Probenlänge bei $T_0 = 293.15\text{ K}$ bezieht, müssen die Kalibrierungsmessungen auch bis zu dieser Temperatur durchgeführt werden.

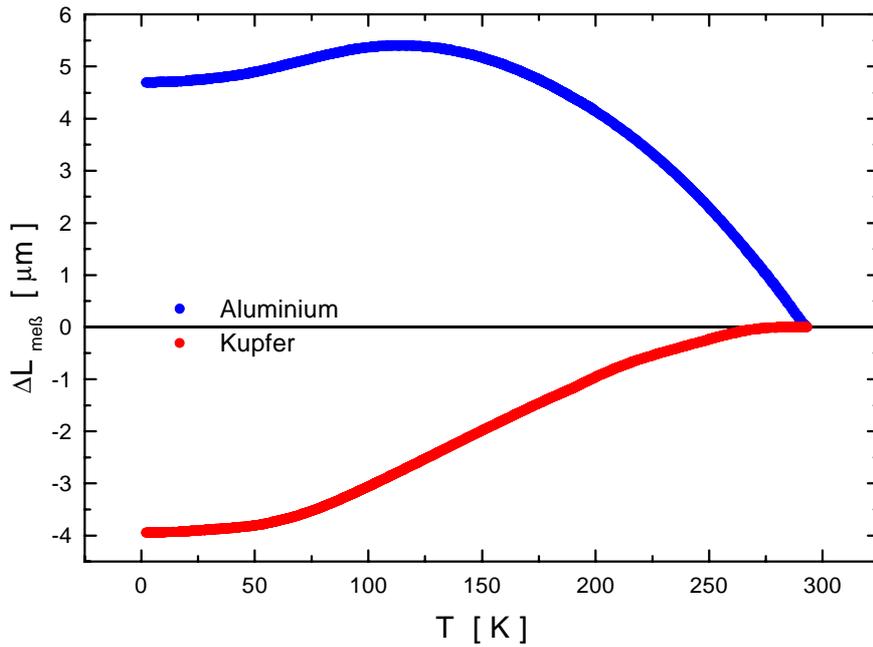


Abbildung 4.5: Im ⁴He-Badkryostaten gemessene Längenänderung der beiden Kalibrierungsproben.

Mit diesen Meßwerten ergibt sich aus Gl. (4.14) der in Abb. 4.6 dargestellte temperaturabhängige Verlauf des Korrekturfaktors δ . Wie man sehen kann, erhält man damit ein von der Temperatur abhängiges effektives Verhältnis $(A/d)_{eff} = f(T)$.

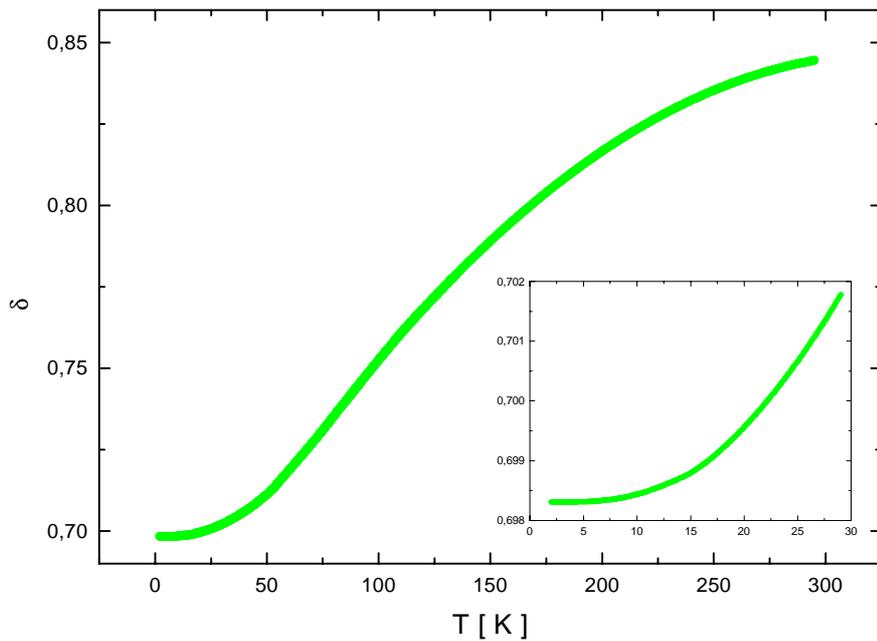


Abbildung 4.6: Korrekturfaktor der Meßzelle.

Da der Korrekturfaktor im gesamten Bereich kleiner 1 ist, ist das effektive Verhältnis von Kondensatorplattenfläche zum Abstand stets kleiner als das reale Verhältnis. Im Bereich tiefer Temperaturen ist der Korrekturfaktor nahezu unabhängig von der Temperatur, da sich aufgrund der in diesem Temperaturbereich sehr kleinen thermischen Ausdehnung von Probe und auch Meßzelle die in den Korrekturfaktor eingehenden Größen wie z. B. das Streufeld kaum ändern. Mit steigender Temperatur wächst δ immer mehr an, bis der Anstieg der Kurve bei etwa 75 K wieder abnimmt.

Da δ offensichtlich auch eine vom Plattenabstand d und somit von der Kapazität C abhängige Funktion sein muß, wurde bei sämtlichen Messungen darauf geachtet, daß im für die vorgestellten Messungen interessanten Tieftemperaturgebiet stets im selben Kapazitätsbereich gemessen wurde, wie auch bei den Kalibrierungsmessungen. Dabei wird die unterschiedliche Ausdehnung der Probe relativ zur Meßzelle durch eine geeignete Wahl der Kapazitätseinstellung berücksichtigt.

Schließlich ergibt sich auch für die Meßzelle die in *Abb. 4.7* dargestellte thermische Ausdehnung. Zum Vergleich sind die Literaturwerte von Kupfer und Aluminium mit eingezeichnet.

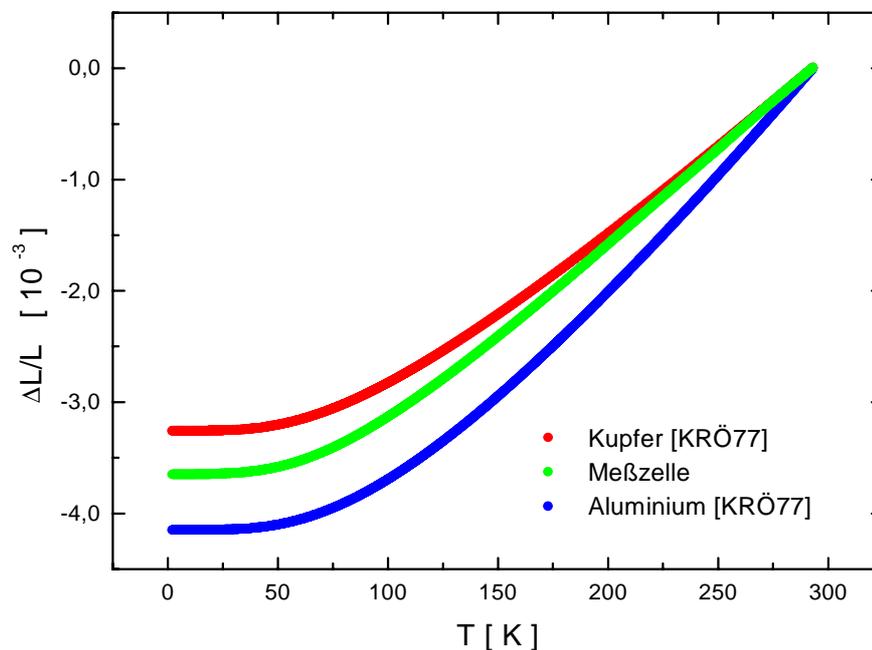


Abbildung 4.7: Relative Längenänderung der Meßzelle und der Kalibrierungsproben.

Die relative Längenänderung der Meßzelle unterscheidet sich betragsmäßig um etwa 10 % von der des Kupfers. Da die Meßzelle nicht ausschließlich aus Reinstkupfer besteht, ist dieser

Effekt verständlich. Wegen der verglichen mit Kupfer etwa vier mal kleineren thermischen Ausdehnung [ARP62] der etwa 0.5 mm dicken Saphirscheibchen ($\alpha_s = 7.7 \times 10^{-13} \text{ K}^{-4.23} T^{3.23}$ bei $11 \text{ K} < T < 26 \text{ K}$ [TAY97]) zwischen den Kondensatorplatten und dem Schutzring ist dieser Unterschied im wesentlichen auf die im Vergleich zu Kupfer etwas kleinere thermische Ausdehnung der etwa 0.5 mm dicken CuBe-Ringfedern ($\alpha_{\text{CuBe}} = 1.1 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ bei $T = 10 \text{ K}$ [LANd65]) zurückzuführen.

4.1.4. Berechnung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten

Der in Gl. (2.24) definierte lineare thermische Ausdehnungskoeffizient α kann mit einigen Umformungen durch Differentiation der Gl. (4.13) nach der Temperatur T erhalten werden:

$$\alpha(T) = \left[1 - \left(\frac{\ddot{\Delta L}}{L_0} \right)_{\text{Probe}}(T) \right] \cdot \left[\frac{1}{L_0} \left(\frac{L_{\text{Probe}}}{L_0} \cdot \frac{d}{dT} (\Delta L)_{\text{Cu}}^{\text{meß}} - \frac{d}{dT} (\Delta L)_{\text{Probe}}^{\text{meß}} \right) + \left(1 + \frac{L_{\text{Probe}}}{L_0} \left(\frac{\Delta L}{L_0} \right)_{\text{Cu}}^{\text{Lit}}(T) \right) \cdot \alpha_{\text{Cu}}^{\text{Lit}}(T) \right] \quad (4.15)$$

Die beiden Ausdrücke $\left(\frac{\Delta L}{L_0} \right)_{\text{Cu}}^{\text{Lit}}(T)$ und $\alpha_{\text{Cu}}^{\text{Lit}}(T)$ sind wieder genau bekannte Literaturwerte aus [KRÖ77]. Der Ausdehnungskoeffizient α ist dadurch bis auf Normierungen im wesentlichen durch die Differenz der beiden Temperaturableitungen bestimmt, was gerade die Empfindlichkeit der Auswertung - besonders für Proben mit kleinen Meßeffecten - bezüglich der Verrauschtheit der Meßkurven ausmacht.

4.1.5. Empfindlichkeit und maximale Auflösung der Meßzelle

Mit der experimentell ermittelten Maximalkapazität $C_{\text{Max}} \geq 1000 \text{ pF}$ und der daraus mit Gl. (4.7) berechneten Verkippung a erhält man mit Gl. (4.6) die in der Abb. 4.8 dargestellte Abhängigkeit der Kapazität C vom Plattenabstand des Kondensators. Die Linien darin markieren den bei den Messungen aufgrund des günstigsten Empfindlichkeits-Rauschverhältnisses genutzten Bereich.

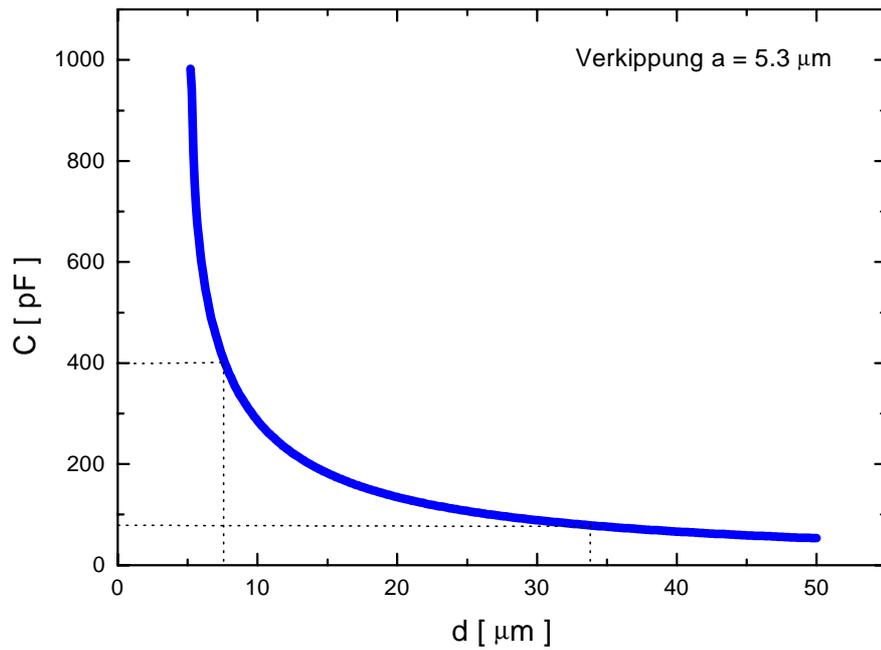


Abbildung 4.8: Kapazität nach Gl. (4.6) als Funktion des Plattenabstandes für eine Verkippung der Platten von $a = 5.3 \mu\text{m}$.

Die Empfindlichkeit $S = dC/dd$ für diesen Meßbereich ist in der folgenden Abb. 4.9 dargestellt. Mit einer durchschnittlichen Empfindlichkeit $S = -10 \text{ pF}/\mu\text{m}$ und einer real auflösbaren Kapazität von $\Delta C = 1 \cdot 10^{-5} \text{ pF}$ erhält man für die minimal auflösbare Längenänderung:

$$\Delta L_{\min} = \Delta C \cdot \left(\frac{dC}{d(\Delta L)} \right)^{-1} = 1 \text{ pm} . \quad (4.16)$$

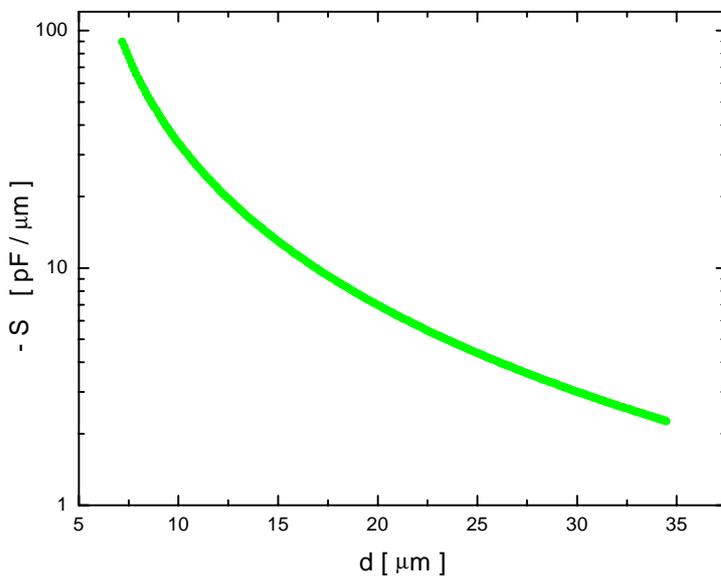


Abbildung 4.9: Empfindlichkeit des Kondensators im genutzten Meßbereich.

Die Abhängigkeit der relativen Längenauflösung des Dilatometers vom Kapazitätsgebiet, in dem man mißt, ist in *Abb. 4.10* zu sehen. Als Probenlänge L wurden die üblicherweise verwendeten 10 mm eingesetzt. Es wird deutlich, daß eine geeignete Voreinstellung des Kapazitätsbereiches zu Beginn der Messung für die Auflösung von kleinen Meßeffecten von großer Bedeutung ist.

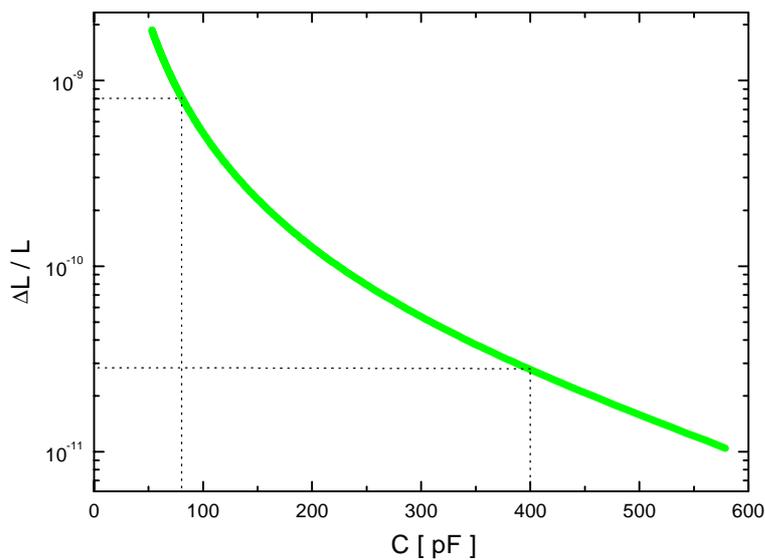


Abbildung 4.10:

Relative Längenauflösung als Funktion des Kapazitätsbereiches.

Der für Messungen genutzte Kapazitätsbereich des Kondensators von ca. 50 bis 400 pF wird im unteren Bereich durch seine geometrisch bedingte geringe Empfindlichkeit begrenzt. Im oberen Bereich erschweren der bei kleinen Plattenabständen wachsende und stark an Bedeutung gewinnende elektrische Leitwert des Kondensators und die nicht vollständig auszuschaltenden mechanischen Vibrationen das Abgleichen der Kapazitätsmeßbrücke. Dadurch, und zusätzlich auch durch das nicht völlig zu verhindernde elektrische Rauschen in der Kapazitätsmessung, konnte trotz der theoretisch möglichen Genauigkeit der Meßbrücke von $5 \cdot 10^{-7}$ pF im ungünstigsten Fall nur eine Kapazitätsänderung von etwa $3 \cdot 10^{-5}$ pF aufgelöst werden.

4.2. Meßapparatur

4.2.1. Meßgeräte

Die Widerstandsmessung zur Bestimmung der Proben- und Meßzellentemperatur und die Kapazitätsmessung erfolgten in den verwendeten Kryostaten mit den selben Meßgeräten. Nur die Temperaturregelung wurde aufgrund der experimentellen Bedingungen, auf die später noch eingegangen wird, unterschiedlich gehandhabt.

Zur Temperaturmessung wurden zwei CERNOX-Thermometer der Firma LAKE SHORE verwendet. Ein unterhalb 120 K von LAKE SHORE kalibrierter Halbleitersensor vom Typ CX-1030-SD war dabei mit etwas APIEZON-N, einem Tieftemperatur-Kontaktfett, auf der Probe kontaktiert, während ein selbst kalibrierter Sensor vom Typ CX-1030-AA ebenfalls mit APIEZON-N im äußeren Zellrahmen kontaktiert war. Beide Sensoren wurden, um Zuleitungswiderstände zu eliminieren, mittels der 4-Pol-Technik von einer Wechselstrommeßbrücke LR-700 der Firma LINEAR RESEARCH INC (USA) ausgelesen.

Die Messung der Kapazität erfolgte mit einer Ultra-Präzisions-Kapazitätsmeßbrücke vom Typ 2500A der Firma ANDEEN HAGERLING (USA). Die Meßfrequenz betrug dabei 1 kHz und die Stabilisierungszeiten lagen bei 40 ms.

Für die Temperaturregelung in den ^4He -Kryostaten, wo zur thermischen Ankopplung der Probe an die Meßzelle und zur besseren Thermalisierung der einzelnen Komponenten der Meßzelle mit ^4He -Austauschgas gearbeitet wird, war auf dem Strahlungsschirm ein Heizer aus Manganin-Draht mit einem Widerstand $R_H = 26 \Omega$ gewickelt. Desweiteren waren zwei Thermometer in einem Kupferblock auf dem Schirm kontaktiert. Für $T < 25 \text{ K}$ stand ein kalibrierter Germaniumsensor vom Typ GR 200A-1000 der Firma LAKE SHORE, und für $T > 25 \text{ K}$ ein Platinsensor vom Typ PT 111 ebenfalls von LAKE SHORE zur Verfügung. Die Widerstandsmessung und Heizeransteuerung, ebenfalls wieder mittels 4-Pol-Technik, erfolgte mit einem PID-Regler DRC-91CA (LAKE SHORE).

Da bei Messungen im Mischungskryostaten im kontinuierlichen Betrieb (Kreislaufbetrieb) ohne Austauschgas gearbeitet wird und die Zelle durch eine Kupferhalterung direkt an die Grundplatte der Mischkammer geschraubt war, erfolgte die Temperaturregelung hier über

einen Heizer und einen RuO₂-Halbleitersensor auf der Grundplatte. Dabei standen eine AC-Wechselstrommeßbrücke vom Typ AVS-46 und ein Temperaturecontroller TS-530 der finnischen Firma ELECTRONIIKKA OY zur Verfügung.

Die verwendeten Geräte erlaubten eine Bestimmung und Regelung der Temperaturen auf ± 2 mK genau. Die Meßwerterfassung erfolgte automatisch durch Kopplung eines Computers mit den Meßgeräten über die IEEE-Schnittstelle.

4.2.2. Kryostaten

In Abhängigkeit vom Temperaturgebiet standen zwei unterschiedliche Kryostatentypen zur Verfügung. Im Temperaturgebiet $T \geq 1.7$ K wurden die Messungen zur Bestimmung des linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten in einem ⁴He-Badkryostaten durchgeführt. Die Anordnung der Meßzelle und der verschiedenen Vakuumbehälter im Inneren des Kryostaten ist in *Abb. 4.11* schematisch dargestellt ist.

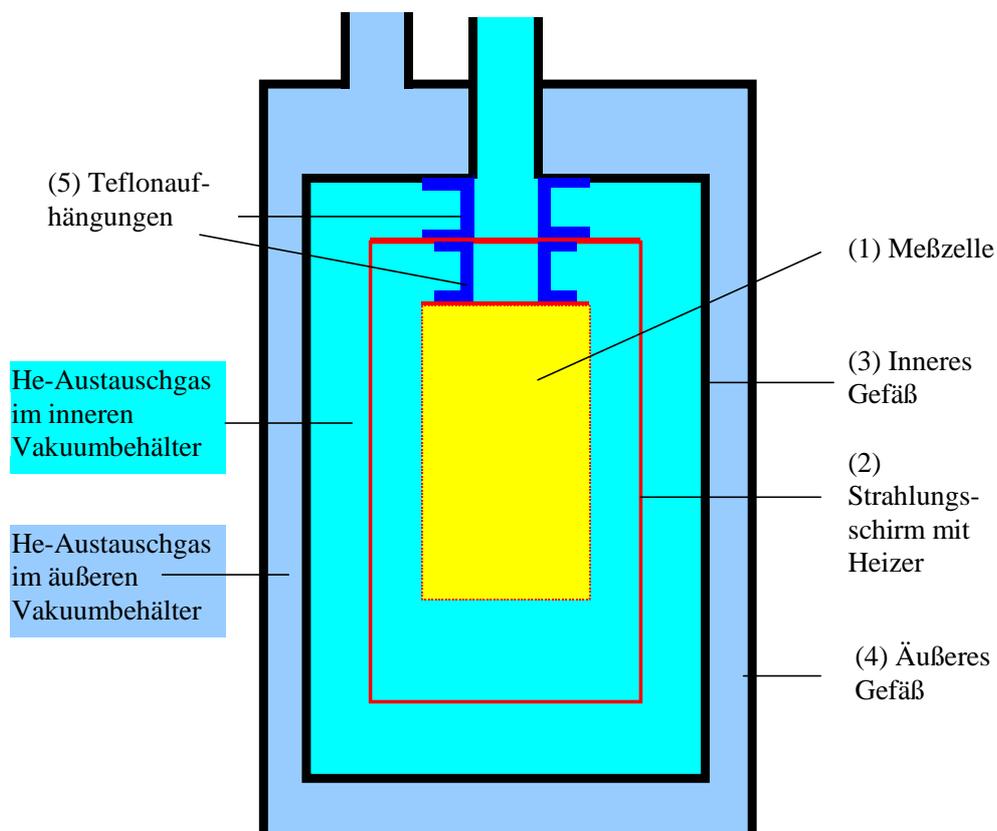


Abbildung 4.11: Schematische Anordnung der Meßzelle in den Vakuumbehältern im Inneren des ⁴He-Badkryostates.

Die Meßzelle (1) ist durch einen Teflonring (5) mit dem sie umgebenden Strahlungsschirm (2) verbunden, auf den der elektrische Heizer gewickelt ist. Dieses Ensemble ist wiederum durch einen zweiten Teflonring (5) im inneren Vakuumgefäß (3) befestigt. Durch die besonders geringe Wärmeleitung der beiden Teflonstücke ist die Meßzelle thermisch weitestgehend von ihrer Umgebung isoliert und wird nur durch Austauschgas mit entsprechend wählbarem Druck (meist 10 bis 50 Pa bei $T = 4.2$ K) an das Kältebad bzw. den Heizer angekoppelt.

Zur besseren thermischen Abkopplung und gezielteren Temperaturregelung des Probenraumes ist das innere Vakuumgefäß von einem äußeren Vakuumbehälter (4) umgeben, der sich im ^4He -Bad befindet. Die beiden mit Indium abgedichteten Vakuumbehälter sind jeweils über ein Rohr, in dem auch die elektrischen Zuleitungen verlaufen, mit einem eigenen Pumpstand verbunden. Die Pumpstände bestehen jeweils aus einer Drehschieber-Vorpumpe und einer Turbomolekular-Pumpe. Über Nadelventile können beide Räume getrennt mit definierten Mengen an ^4He -Austauschgas befüllt werden.

Außen sind die Gefäße von einem doppelwandigen, vakuumisolierten und zusätzlich verspiegelten Glasdewar umgeben, in welchem sich 4 Liter flüssiges Helium befinden. Über eine weitere Leitung kann über dem flüssigen Helium abgepumpt und so die Siedetemperatur von 4.2 K auf etwa 1.7 K verringert werden. Zur Vorkühlung und zur Verringerung der Helium-Verdampfungsrate ist das Glasdewar von einem mit flüssigem Stickstoff gefüllten Metalldewar umgeben.

Die ersten Messungen der Längenrelaxation wurden ebenfalls in dem beschriebenen Kryostaten durchgeführt. Da die geringe Kühlmittelmenge aber, je nach Anregungstemperatur, nur relativ kurze Anregungs- und Meßzeiten (≤ 3 Stunden) erlaubte, wurde im weiteren Verlauf dieser Arbeit in einem ^4He -Badkryostaten mit einem Kühlmittelvolumen von etwa 15 Litern flüssigem He gemessen. Da die Wirkungsweise dieses Kryostaten im Grundprinzip der des im oberen Abschnitt beschriebenen Kryostaten entspricht, soll deshalb nicht weiter auf seinen Aufbau eingegangen werden. Allerdings war die Meßzelle mit dem Strahlungsschirm hier nur von einem Vakuumbehälter umgeben, der sich im Heliumbad befand. Durch die wesentlich größere Helium-Menge konnten in dieser Anlage Anregungs- und Meßzeiten von bis zu 15 Stunden selbst bei Starttemperaturen von $T_1 = 40$ K realisiert werden.

Die Messung der thermischen Ausdehnung im Temperaturgebiet 0.3 K - 3.5 K erfolgte in einem $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Mischungskryostaten vom Typ KELVINOX 300 der Firma OXFORD INSTRUMENTS.

4.3. Messung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten

4.3.1. Meßverfahren im ^4He -Badkryostaten

Zu Beginn wurde mittels einer Mikrometerschraube die Länge L der zu messenden Probe bei Zimmertemperatur bis auf $\pm 5 \cdot 10^{-3}$ mm genau ermittelt. Anschließend wurde das kalibrierte CERNOX-Thermometer mit etwas APIEZON-N auf die Probe geklebt und zusätzlich mit einem dünnen Teflonband fixiert. Nachdem die Probe dann in das Dilatometer eingebaut war, mußte die entsprechende Startkapazität eingestellt werden. Diese war im wesentlichen durch die Ausdehnung des Materials relativ zur Meßzelle bestimmt. Der interessante Bereich der Messung bei Temperaturen unterhalb von ca. 30 K sollte dabei immer im empfindlichen Bereich des Dilatometers, also bei hohen Kapazitätswerten ($>$ ca. 100 pF) liegen.

Nachdem das innere Vakuumgefäß geschlossen wurde, konnte nun mit dem Pumpstand der innere Vakuumbehälter evakuiert werden. Durch den nur 1.5 cm schmalen Durchmesser des Pumprohres des inneren Vakuumgefäßes, durch den auch noch die gesamten Meßkabel geführt waren, und den relativ engen Aufbau mit dem Strahlungsschirm um die Meßzelle herum, war der Strömungswiderstand beim Pumpen des inneren Behälters besonders groß. Um den Restgasdruck so gering wie möglich zu halten und eventuelle störende Umkondensationseffekte der Austauschgasverunreinigungen zu verhindern, wurde deshalb etwa 20 Stunden ausgepumpt. Das äußere Vakuumgefäß mußte dagegen nur wenige Stunden gepumpt werden, da seine Pumpleitung einen kleineren Strömungswiderstand aufweist und eventuelle Restgase und Verunreinigungen keinen störenden Einfluß auf die Messung im inneren Gefäß haben. Der Einfluß von Restgasen im Austauschgas, besonders von Stickstoffverunreinigungen, auf die Kapazitätsmessung wurde durch einige Testmessungen gesondert untersucht und wird im Anhang vorgestellt.

Nachdem die entsprechenden Pumpleitungen mehrfach mit Heliumgas gespült worden sind, wurde zur thermischen Ankopplung der Zelle an das Kühlmittel in beide Gefäße Helium als Austauschgas mit einem Druck von ca. 30 Pa bei Raumtemperatur eingelassen. Nach Vorkühlung mit flüssigem Stickstoff und Erhöhung des Austauschgasdruckes bei $T = 77$ K auf wieder etwa 30 Pa wurde die Meßzelle dann mit flüssigem Helium auf $T = 4.2$ K abgekühlt. Dabei fiel der Druck des He-Austauschgases auf etwa 1 Pa ab. Nachdem der Austauschgasdruck bei dieser Temperatur wieder auf etwa 30 Pa erhöht wurde, konnten durch Abpumpen über dem flüssigen Helium im Glasdewar schließlich minimale Temperaturen von

etwa 1.7 K erreicht werden. Nachdem sich das gesamte System thermalisiert hatte, konnte die eigentliche Messung bis $T \geq 4.5$ K beginnen. Dazu wurde das Ventil zum Abpumpen geschlossen und die Temperatur der Zelle begann langsam nach oben zu driften. Diese durch Konvektion des Austauschgases und durch den sinkenden Füllstand des flüssigen Heliums bedingte Temperaturerhöhung verlief stets mit dem selben Geschwindigkeitsprofil. In *Abb. 4.12a* ist der typische Temperaturverlauf der Aufwärm drift dargestellt. Wie in *Abb. 4.12b* deutlich wird, war die Aufwärmgeschwindigkeit nie größer als 0.04 K/min, weshalb sich die Probe aufgrund der sehr geringen thermischen Zeitkonstanten des Systems stets im thermischen Gleichgewicht mit der Umgebung befindet [LAN91b]. Außerdem wären auftretende Gradienten innerhalb der gesamten Meßzelle von der Richtung der Temperaturänderung abhängig und würden sich somit bei Kühlung und Aufwärm drift umkehren. Dies müßte allerdings sich voneinander unterscheidende Abkühl- und Aufwärmkurven ergeben, die aber nicht beobachtet wurden.

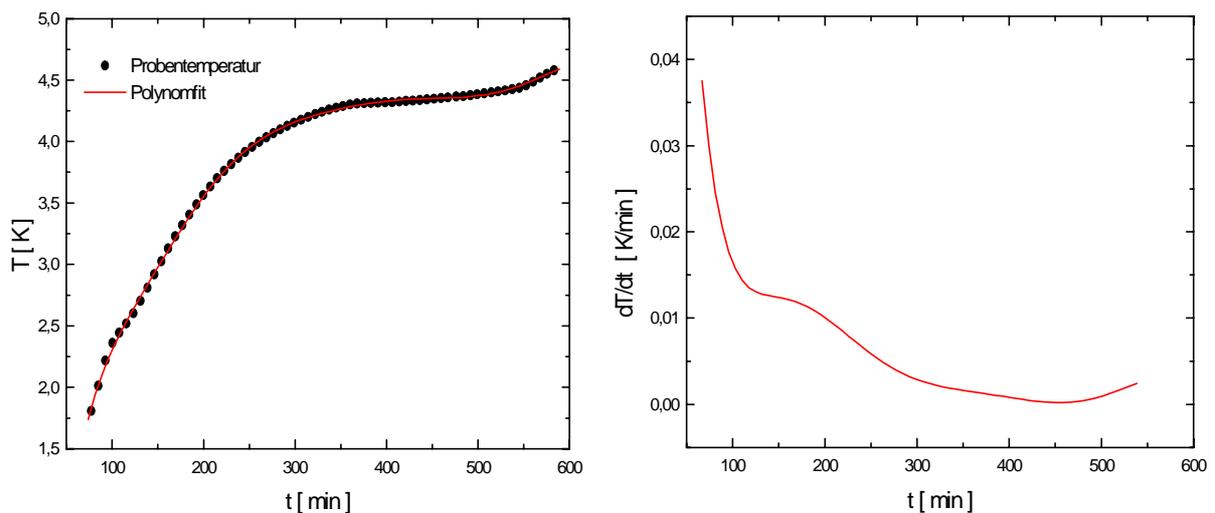


Abbildung 4.12: a) Zeitabhängigkeit der Proben temperatur bei der Aufwärm drift nach dem Abpumpen.

b) Verlauf der Aufwärmgeschwindigkeit der Drift (Zeit ableitung des Fits in *Abb. 4.12a*).

Nach erneutem Nachfüllen der Kühlmittel wurde die Meßzelle anschließend wieder auf $T = 4.2$ K abgekühlt. Durch Auspumpen des äußeren Gefäßes wurde die Ankopplung der Meßzelle an das Kältebad soweit verringert, daß eine langsame und kontinuierliche Temperaturerhöhung einsetzte. Die Aufwärmgeschwindigkeit nimmt dabei langsam zu, bleibt aber bis ca. $T = 30$ K unterhalb des z. B. in [LAN91b] angegebenen kritischen Wertes von

≈ 0.1 K/min, bis zu dem man von einem thermischen Gleichgewicht des gesamten Systems ausgehen kann. Andere Autoren verwenden die hier diskutierte dynamische Meßmethode sogar mit Aufwärmraten von bis zu 1 K/min [HOC84].

Während der Messung werden von einem Meßrechner, der über eine IEEE-Schnittstelle die Meßgeräte ansteuert, der Reihe nach die Daten, bestehend aus dem Widerstand des Proben-thermometers R_P , der Kapazität C , der Meßzeit t und dem Widerstand des Meßzellen-thermometers R_Z , aufgenommen. Für die Auswertung und Berechnung des linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten sind dabei die aus dem Sensorwiderstand auf der Probe berechnete Proben-temperatur T_P und die Kapazität C die entscheidenden Meßgrößen.

4.3.2. Meßverfahren im Mischungskryostaten

Für die Messungen im Mischungskryostaten wurde statt der Teflonhalterungen eine spezielle Reinstkupferhalterung gebaut, mit der die Meßzelle direkt an die Grundplatte unterhalb der Mischkammer geschraubt wurde. Zusätzlich wurden die Kontaktflächen wieder mit APIEZON-N-Fett versehen, um die Wärmeleitfähigkeit zu verbessern.

Da im Mischergebiet $T \leq 4.2$ K nicht mit Austauschgas gearbeitet werden kann, erfolgt die thermische Ankopplung der Probe bei Vernachlässigung der Wärmestrahlung nur über die Wärmeleitung an den Kontaktstellen mit dem Stempel und dem beweglichen Teil der Zelle, zwischen denen sie geklemmt ist. Um diese noch zu verbessern, wurden diese Kontaktflächen ebenso mit APIEZON-N versehen.

Da die Abkühlung in dieser Anlage bei den hier beschriebenen Messungen keinen Unterschied zur üblichen Arbeitsweise in einem Mischungskryostaten darstellt, soll auf die Durchführung des Kühlungsprozesses selbst nicht weiter eingegangen werden. Detaillierte Beschreibungen findet man dazu z. B. in [POB92].

Nach Erreichen der Endtemperatur, die im vorliegenden Fall wegen des immer kleiner werdenden Meßeffektes zu etwa 300 mK gewählt wurde, wurde der Kreislauf des Mischungskryostaten und somit die Kühlung der Mischkammer ausgeschaltet, um die Schwingungseinflüsse der Pumpen zu eliminieren. Dadurch begann die Temperatur der Grundplatte und somit der gesamten Meßzelle langsam zu höheren Werten zu driften. Ab ca. 800 mK wurde die Heizung der Grundplatte zugeschaltet, um eine gleichförmige Erwärmung des gesamten Systems zu realisieren. Dabei wurden die Parameter des PID-Reglers so gewählt und der Set-Point des Regelthermometers schrittweise so erhöht, daß es zu einer gleichförmigen Erwärmung des gesamten Systems kam.

Bei $T \approx 3.5$ K kam es zu einem plötzlichen Temperatursprung, hervorgerufen durch eine Instabilität im $^3\text{He}/^4\text{He}$ -System, und dadurch zu der Begrenzung des Meßgebietes zu höheren Temperaturen hin. Die Driftgeschwindigkeiten betragen im ganzen Gebiet weniger als 0.07 K/min. Die *Abb. 4.13a* und *b* zeigen den entsprechenden Temperaturverlauf und die Aufwärmgeschwindigkeit der Mischermessungen.

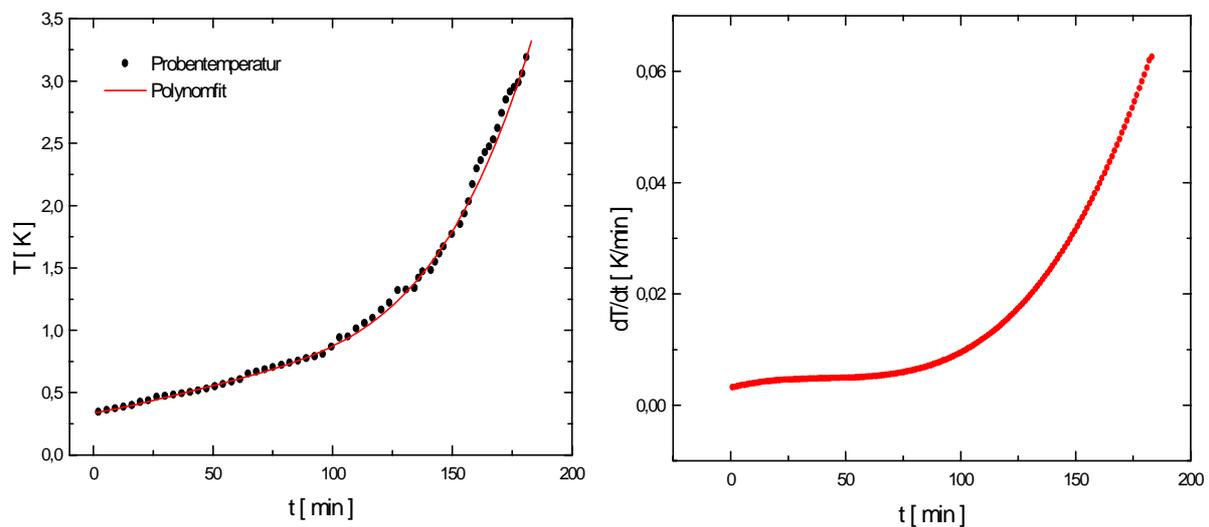


Abbildung 4.13: a) Zeitabhängigkeit der Probestemperatur bei der Aufwärtsdrift im Mischer.

b) Verlauf der Aufwärmgeschwindigkeit der Drift (Zeitableitung des Fits in *Abb. 4.13a*).

Nach Erreichen einer Temperatur von etwa 3.5 K, bei der mit abgeschaltetem Kreislauf noch eine ausreichende Temperaturstabilität erreicht werden konnte, wurde das gesamte Gemisch wieder einkondensiert und der Kühlkreislauf des Kryostaten wieder in Betrieb genommen, um die Meßzelle samt Probe wieder auf etwa 300 mK abzukühlen. Dies diente zum Test der Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse. In der Regel wurden die Driftmessungen für jede Probe zweimal wiederholt. Dabei wurde immer wieder eine sehr gute Übereinstimmung der einzelnen Driften gefunden. Besonders soll darauf hingewiesen werden, daß sich selbst die Abkühlkurven bei eingeschaltetem Kreislauf mit den Kurven der Aufwärtsdrift deckten, was ein Beweis für die gute Thermalisierung der gesamten Meßzelle und Probe, auch ohne Austauschgas, ist.

Um den Einfluß eines relativ hohen Rauschpegels zu unterdrücken, wurden die C - T -Kurven für die Auswertung zunächst durch Anpassung mit einem Polynomfit geglättet.

In der *Abb. 4.14* ist die Temperaturabhängigkeit der Kapazität für die Abkühlung und die danach erfolgte erste Drift einer Polycarbonat-Messung dargestellt. Wie man sehen kann, liegen die einzelnen Kurven gut übereinander.

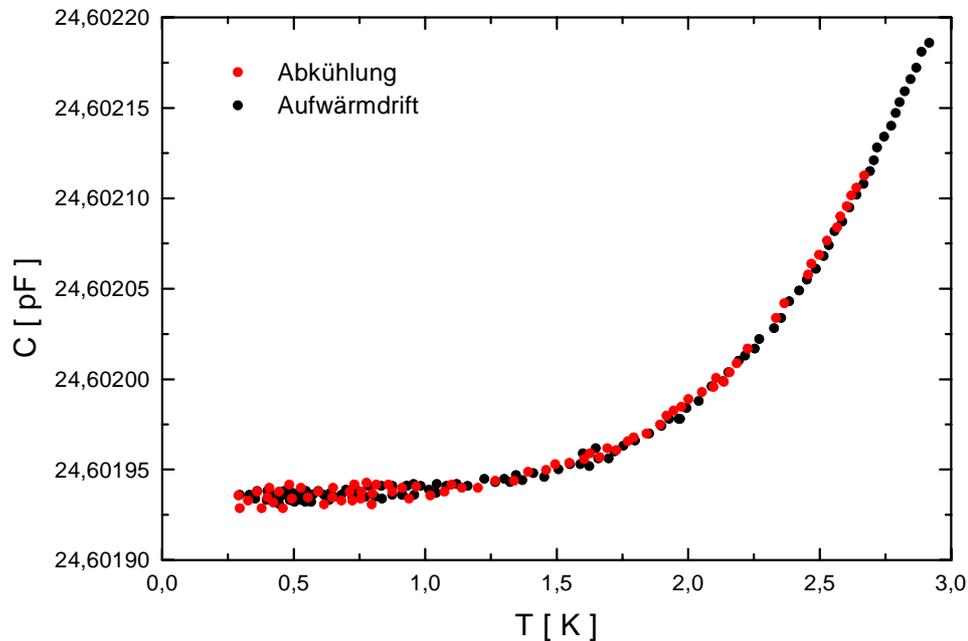


Abbildung 4.14: Kapazitätsverlauf bei der Abkühlung und Aufwärm drift einer Polycarbonat-Messung im Mischungskryostaten.

Die Auswertung der C - T -Wertepaare und daraus die Berechnung der relativen Längenänderung bzw. des linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten erfolgte dann auf die selbe Weise wie bei den Messungen im Badkryostaten. Im folgenden Unterpunkt wird dies genauer erläutert.

4.3.3. Auswertung der Meßgröße $C = f(T)$

Nach Berechnung der Proben- und Meßzellentemperatur aus den jeweilig gemessenen Widerständen wurde der erhaltene temperaturabhängige Kapazitätsverlauf zunächst kritisch untersucht. Dabei wurde insbesondere auf Sprünge und Knicke im Kurvenverlauf geachtet. Diese Sprünge, welche in [AUW95] oder [MEI90] auch als „Gliches“ bezeichnet werden, stellen ein bekanntes Problem bei der Auswertung der Meßwerte dar. Dabei handelt es sich um abrupte Abstandsänderungen der Kondensatorplatten, die vielfältige Ursachen haben können. Zum einen kann die Probe selbst solche spontanen Längenänderungen hervorrufen,

indem z. B. kleine Probenstückchen an den Grundflächen abbrechen oder Risse entstehen. Außerdem können sich innere Spannungen in der Probe plötzlich abbauen oder Versetzungen in der Kristallstruktur durch die Probe wandern und dadurch eine plötzliche Längenänderung der Probe bewirken. Auf der anderen Seite können aber auch Verspannungen innerhalb der Meßzelle selbst oder auch mechanische Erschütterungen der Kryostatenumgebung Ursache für solche Sprünge im C -Verlauf sein. Die Größe solcher Gliches variiert deshalb sehr und kann unter Umständen bis etwa 0.01 pF betragen. Zu bemerken sei hier noch, daß aber der Anstieg der Kurve vor und nach dem Sprung stetig weiter verläuft und die Kurve nur um einen Betrag ΔC_S verschoben ist. Im Bereich tiefer Temperaturen, wo die gemessene temperaturabhängige Kapazitätsänderung $\Delta C = f(T)$ besonders klein ist, haben solche temperaturunabhängigen C -Sprünge einen besonders großen Einfluß.

Durch das Auftreten solcher Unstetigkeiten ist die aus der Kapazität berechnete Längenänderung ΔL nicht mehr relativ zur Länge L_0 , sondern zu der Länge L_G nach dem Gleich zu betrachten. Das würde natürlich zu verfälschten Werten für α führen. Um dies zu verhindern, wurden große, leicht sichtbare Sprünge einfach durch Aneinanderschieben der Kurvenstücke korrigiert. Kleinere Sprünge konnten durch Differentiation der Kapazität nach der Temperatur leicht identifiziert und somit eliminiert werden (siehe Abb. 4.15).

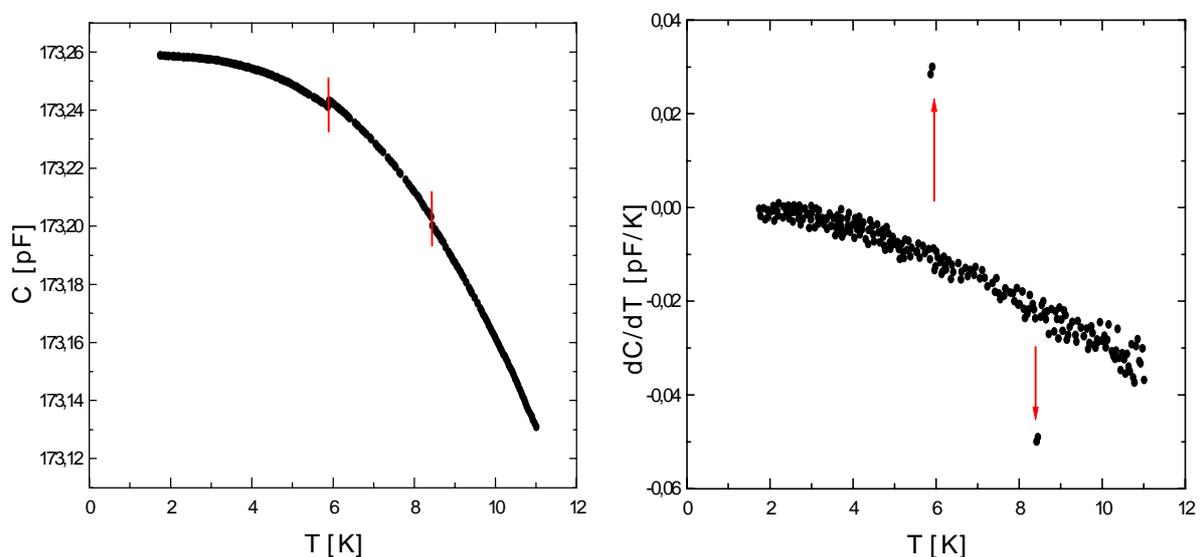


Abbildung 4.15: Links: Beispiel für eine Kupfermessung mit zwei Gliches, gekennzeichnet durch die roten Striche. Rechts: Kurve punktweise abgeleitet. Die mit roten Pfeilen gekennzeichneten Werte an der Stelle des Kapazitätssprunges werden entfernt.

Dazu wurde gemäß der folgenden Gleichung der Mittelwert zweier benachbarter Anstiege berechnet.

$$\frac{dC}{dT} = \frac{1}{2} \cdot \left\{ \frac{C_{i+1} - C_i}{T_{i+1} - T_i} + \frac{C_i - C_{i-1}}{T_i - T_{i-1}} \right\} \quad (4.17)$$

Nachdem man die „Ausreißer“ an den Anfangs- und Endstellen der Gliches entfernt hat, erhält man durch Integration der Ableitung eine glatte Kurve ohne Sprünge und Versetzungen.

Desweiteren treten neben solchen Sprüngen, die korrigierbare Versetzungen von Kurvenstücken bewirken, auch nicht genau erklärbare Effekte auf, bei denen sich der Anstieg der Kurve zunächst kontinuierlich ändert und dann plötzlich einen starken Sprung aufweist, was einem Knick in der Kurve entspricht. Da dies für die entsprechenden Materialien nicht auf physikalische Effekte, wie Phasenumwandlungen zurückzuführen war, kann es sich möglicherweise um anwachsende Verspannungen in der Probe oder Meßzelle handeln, die sich dann plötzlich wieder entspannen. Meßkurven mit solchen Einflüssen konnten entweder gar nicht, oder nur für bezüglich der Temperatur weit von solchen Knicken entfernte Gebiete ausgewertet werden.

Da die Berechnung von α nach Gl. (4.15) recht umfangreich ist und neben den Literaturwerten für Kupfer auch die Werte der Kalibrierungsmessung enthält, müssen alle einzelnen Beiträge an den gleichen Stützstellen (Temperaturen) berechnet werden. Für die Literaturwerte sind in [KRÖ77] die Fitkoeffizienten angegeben, während die geglätteten C - T -Werte für die weitere Auswertung der Messungen über ein großes Temperaturgebiet (Messung für $T > 4.2$ K) durch kubische Splines angepaßt oder sonst durch Polynome angefitet wurden.

4.4. Messung der Langzeit-Längenrelaxation

4.4.1. Meßverfahren

Unabhängig von der Wahl des Badkryostaten erfolgte die Kühlung der Probe auf $T_0 = 4.5$ K - wie auch bei den Experimenten zur Bestimmung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten - mit flüssigem Helium über Ankopplung an das Kältebad mittels He-Austauschgas bei einem Druck von etwa 50 Pa. Anschließend wurde die Längenänderung der Probe durch Aufnahme

der Kapazität beobachtet. Dabei wurden neben der Meßgröße C auch die Zeit t und die Proben- und die Meßzellentemperaturen (T_P und T_Z) aufgenommen. Bevor aber die eigentliche Anregung bei $T_1 > T_0$ erfolgen konnte, mußte die Probe mitsamt Zelle entweder so lange bei T_0 thermalisiert werden, bis noch bestehende Anregungen von Temperaturen $T > T_0$ vor dem vorherigen Kühlen, die mit langen Relaxationszeiten τ verbunden sind, abklingen konnten und keine Änderung von C mehr zu detektieren war, oder es mußten bei der Auswertung Korrekturen für diese Anregungen eingeführt werden.

Für $(\text{NbTi})_{90}\text{D}_{10}$, einem Material mit einer hohen Einfriertemperatur T^* und einer hohen Spektraldichte P an Zwei-Niveau-Systemen, wurde die Probe etwa eine Woche lang bei $T_0 = 4.5$ K gehalten, bevor bei der ersten Starttemperatur $T_1 = 6.11$ K angeregt wurde. Nachdem keinerlei Änderung der Kapazität mehr zu beobachten war, konnte davon ausgegangen werden, daß bestehende höherenergetische Anregungen genügend ausrelaxiert sind und keinen von unserer Meßanlage auflösbaren Effekt mehr liefern.

Mit dem Heizer auf dem Strahlungsschirm wurde nun die nächsthöhere Anregungstemperatur angefahren und mittels PID-Regler stabilisiert. Die mögliche Anregungsdauer t_a war dabei vom Heliumvorrat begrenzt. Sie reichte von einer Stunde bei hohen Starttemperaturen bis etwa 15 Stunden bei den niedrigsten Anregungstemperaturen. Nach der Anregung bei T_1 wurde dann durch Abschalten des Heizers schnell auf die Endtemperatur T_0 abgekühlt. Dies dauerte je nach Starttemperatur zwischen $t_k < 1$ min bis 25 min. Anschließend wurde die Kapazitätsänderung über einen Zeitraum t_m aufgenommen, der in etwa auch der Anregungszeit entsprach. In *Tabelle 4.2* sind die einzelnen Zeiten für die verschiedenen Anregungstemperaturen für beide Meßreihen zusammengestellt.

Nach Erreichen des thermischen Gleichgewichtes des Ensembles aus Meßzelle und Probe stieg die Kapazität kontinuierlich an, was eine Ausdehnung der Probe aufgrund der durch die relaxierenden Tunnelsysteme freiwerdenden Wärme bedeutet. Um auszuschließen, daß es sich bei dem gemessenen Effekt um eine Folge der Ortho-Para-Konversion [KOL85] von Wasserstoff im Meßzellenmaterial Kupfer handelte, wurden Testmessungen mit Kupferproben durchgeführt, die aber keinerlei Relaxationseffekte zeigten [ESC00].

In *Abb. 4.16* ist der gemessene Kapazitätsverlauf bei konstant gehaltener Endtemperatur $T_0 = 4.48$ K nach schneller Abkühlung von 20.9 K auf 4.48 K über der Meßzeit dargestellt. Die Kapazität C besitzt eine logarithmische Zeitabhängigkeit und war bei dieser Messung außergewöhnlich rauscharm ($\Delta C \leq 3 \cdot 10^{-6}$ pF). Nach der Aufnahme der Meßdaten bei T_0 wurde dann die nächsthöhere Anregungstemperatur T_1 eingestellt und der beschriebene Vorgang wiederholt.

T_1 [K]	t_a [min]	t_k [min]	t_m [min]
6.1	1073	0.90	718
8.7	705	1.78	705
10.0	478	1.50	619
10.3	712	2.23	644
13.4	777	2.46	713
13.5	848	1.97	599
16.2	684	2.68	763
18.4	800	2.90	615
18.9	660	3.12	687
20.9	340	3.92	350
22.3	719	3.59	699
25.5	707	4.02	670
25.6	262	5.18	319
29.3	725	5.50	605
30.0	242	7.20	483
34.9	167	9.25	235
36.5	756	7.78	759
40.0	157	10.55	402
50.1	86	16.67	107
60.2	47	21.42	94
70.0	37	25.58	157

Tabelle 4.2:

Charakteristische Zeiten der Längen - Relaxationsmessungen nach Abkühlung der NbTi-D-Probe von verschiedenen T_1 auf $T_0 = 4.48$ K. Die weißen Felder beinhalten die Werte der 1. Meßreihe im ^4He -Badkryostaten mit den kürzeren Standzeiten bei T_1 , während die gelben Felder die Werte der 2. Meßreihe im ^4He -Badkryostaten mit großem Kühlmittelvolumen und somit längeren Standzeiten enthalten. Erklärung der Zeiten im Text.

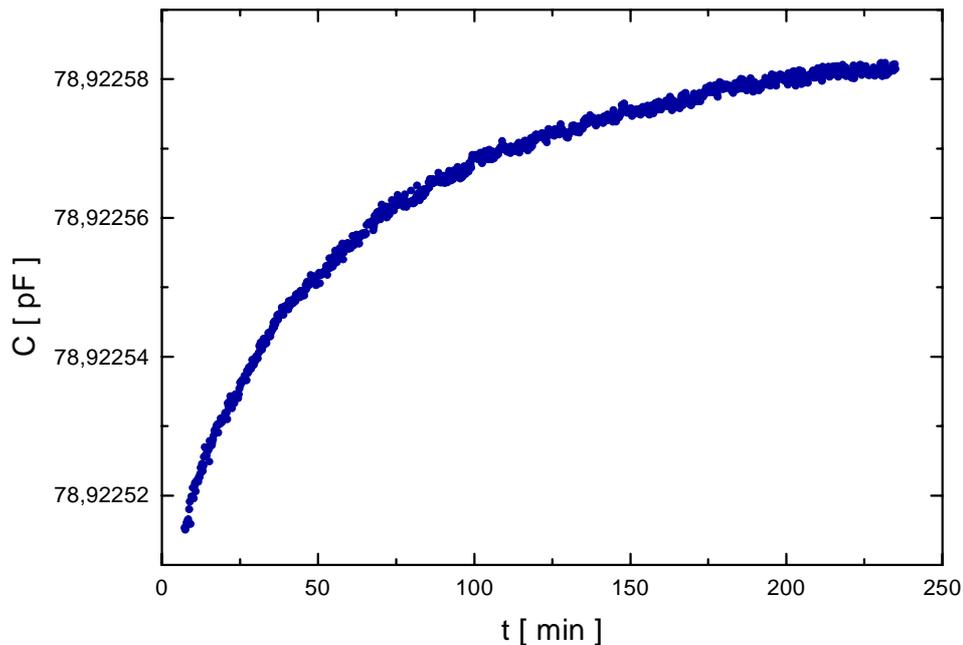


Abbildung 4.16: Typischer Kapazitätsverlauf nach schneller Abkühlung der $(\text{NbTi})_{90}\text{D}_{10}$ Probe von $T_1 = 20.9$ K auf $T_0 = 4.48$ K.

4.4.2. Auswertung der Meßgröße $C = f(t)$

Wie in den theoretischen Vorbetrachtungen schon deutlich wurde, interessiert bei der Auswertung der Relaxationsmessungen besonders die Zeitabhängigkeit der Längenänderung $\Delta L/L$. Im folgenden sind die einzelnen Schritte der Berechnung dieser Größe aus der gemessenen zeitabhängigen Kapazität dargestellt und die für die Auswertung des Meßeffektes notwendigen Korrekturen beschrieben. Im wesentlichen gibt es zwei zu korrigierende Einflüsse:

Zum einen die nicht exakt konstante Endtemperatur T_1 , die aufgrund des sinkenden Heliumfüllstandes über den gesamten Meßzeitraum um etwa 3 mK schwankt und somit eine geringe thermische Ausdehnung der Probe hervorruft. Die Kapazitätskorrektur dafür erfolgt in einfacher Form nach

$$C_{Korr} = C - \left(\frac{dC}{dT} \right)_{4.48K} \cdot (T - \bar{T}) \quad , \quad (4.18)$$

wobei der Anstieg der C -Kurve (dC/dT) bei $T_0 = 4.48$ K aus einer Messung der thermischen Ausdehnung dieser Probe im selben Kapazitätsgebiet ermittelt wurde. \bar{T} ist dabei der Mittelwert der Regeltemperatur und beträgt 4.48 K. Der Einfluß dieser Korrektur auf das Ergebnis $\Delta L/L$ ist aber selbst für kleine Starttemperaturen und somit eine geringe Längenrelaxation kleiner als 0.5 %.

Der größere Einfluß ist dagegen der folgende: Je nachdem, wie lange nach der ersten Abkühlung von Zimmertemperatur dann bei T_0 gewartet wurde, bevor die Probe bei T_1 angeregt werden konnte, ist die anschließende Relaxation nach der Abkühlung von T_1 auf T_0 noch von der Relaxation dieser hohen Anregungen überlagert. Besonders für kleine Anregungstemperaturen T_1 ist deshalb die Berücksichtigung dieser zusätzlichen Anregung durch eine zeitabhängige Korrektur erforderlich.

Da die Messung der Längenrelaxation in unserem Falle isotherm erfolgte, d.h. die Umgebungstemperatur für Meßzelle und Probe konstant ist und die Längenänderung der Probe nur durch aus der Probe kommende Wärme hervorgerufen wird, ist für die relative Längenänderung kein Zelleffekt zu berücksichtigen. Die Längenänderung der Probe ist somit gleich der Abstandsänderung des Kondensators und kann direkt über die Messung der Kapazitätsänderung bestimmt werden.

Aus Gl. (4.2) ergibt sich somit für die relative Längenänderung:

$$\left(\frac{\Delta L}{L}\right) = -\left(\frac{\Delta d}{L}\right) = -\left(\frac{d-d_0}{L}\right) = -\frac{\varepsilon_0 \pi r^2}{L} \cdot \frac{C-C_0}{C \cdot C_0}, \quad (4.19)$$

wobei der Index 0 für die Werte bei der Zeit t_0 steht. Dafür wird die Zeit t so skaliert, daß sie für jede Relaxationsmessung bei Null beginnt, wenn die Hälfte der jeweiligen Abkühldauer t_k erreicht ist. In dieser Zeitskala ist t_0 der Zeitpunkt des Erreichens des völligen thermischen Gleichgewichtes bei $T_0 = 4.48$ K nach der Abkühlung von T_1 , d.h. die Abstandsänderung wird hier nicht mehr durch thermische Gradienten in der Zelle, sondern nur noch durch die Relaxation bestimmt. Stellt man die Kapazität wie in *Abb. 4.16* über der Zeit t dar, so erkennt man das Erreichen der Zeit t_0 daran, daß die Kapazität C der theoretisch erwarteten logarithmischen Zeitabhängigkeit folgt.

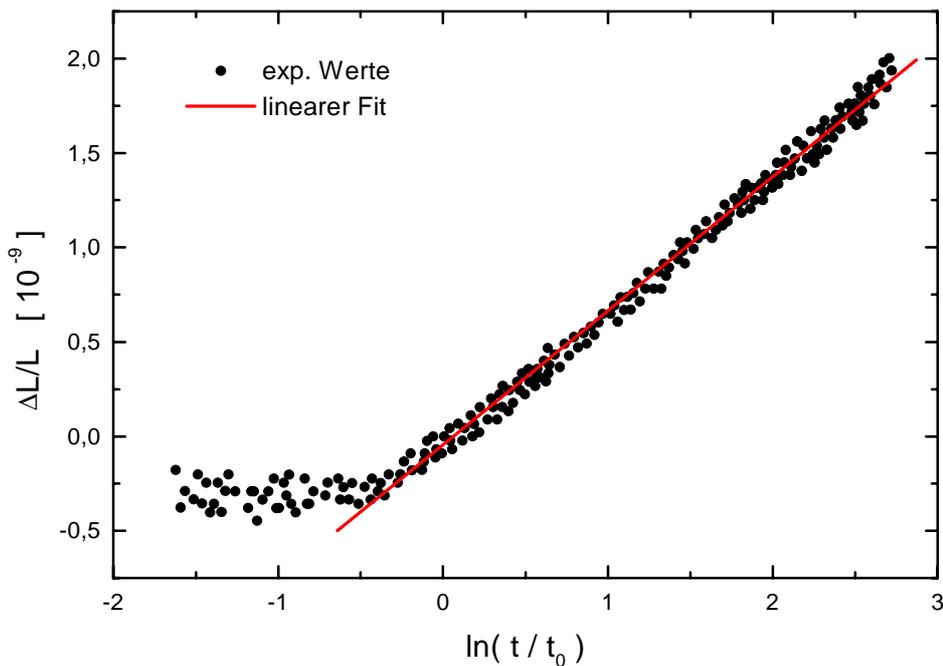


Abbildung 4.17: Logarithmischer Verlauf der relativen Längenänderung nach schneller Abkühlung der $(\text{NbTi})_{90}\text{D}_{10}$ -Probe von $T_1=18.4$ K auf $T_0=4.48$ K mit $t_0=20$ min.

Besser noch erkennt man diesen Zeitpunkt aber in einer Darstellung wie *Abb. 4.17*, wo $\Delta L/L$ über $\ln(t/t_0)$ dargestellt ist und gemäß der Theorie einen linearen Verlauf besitzt, was durch die rote Linie deutlich gemacht wurde.

Entscheidend für die Auswertung der Relaxationsmessungen ist aber der Anstieg der Geraden in dieser Abbildung, welcher von der Wahl des Zeitpunktes t_0 und der Probenlänge L_0 bei der Referenztemperatur $T = 293.15$ K unabhängig ist.

Man kann also für jede Abkühlung von T_1 eine Funktion gemäß

$$\left(\frac{\Delta L}{L}\right)_{T_1} = X_{T_1} \cdot \ln\left(\frac{t}{t_0}\right) \quad (4.20)$$

schreiben, wobei X_{T_1} der Anstieg des linearen Teils für $t > t_0$ ist. Für eine Abkühlung von $T_1 = 77$ K, wo alle Anregungszustände besetzt sind, kann man den funktionalen Zusammenhang ebenfalls wie in *Abb. 4.17* darstellen und den Anstieg X_{77} ermitteln.

Rechnerisch kann man nun die Längenänderung der ersten Abkühlung von 77 K auf 4.48 K zu größeren Zeiten extrapolieren und diesen Beitrag gemäß Gleichung (4.21) von der gemessenen Längenänderung subtrahieren. Dabei sind aber die unterschiedlichen Zeitskalen zu beachten.

$$\left(\frac{\Delta L}{L}\right)_{T_1}^{korr77} = \left(\frac{\Delta L}{L}\right)_{T_1}(t) - \left\{ \left(\frac{\Delta L}{L}\right)_{77}(t_{77}) - \left(\frac{\Delta L}{L}\right)_{77}^{t=0}(t_{77}) \right\} \quad (4.21)$$

Der Ausdruck in der geschweiften Klammer ist der Wert der Längenänderung nach der Abkühlung von 77 K auf $T_0 = 4.48$ K in der Zeitskala der zu korrigierenden Längenänderung.

Kapitel 5

Darstellung und Diskussion der Meßergebnisse

5.1. NbTi-D und NbTi

5.1.1. Probencharakterisierung

Die NbTi-Proben (vor der D-Beladung) wurden aus einem hochhomogenen, luftgeglühten und wasserabgeschreckten Sputtertarget der Zusammensetzung Nb₃₇Ti₆₃ herausgeschnitten. Laut Herstellerangaben betragen die Verunreinigungen an H/N/O weniger als 200 ppm.

Die Dichte des unbeladenen Materials beträgt 6.02 g/cm³. Für die Messungen der Langzeit-Energierelaxation am System NbTi-D wurde eine 10 cm³ große Probe verwendet, während für alle anderen hier diskutierten Experimente aus dem Target eine wesentlich kleinere Probe mit den Abmessungen 0.7 cm × 0.5 cm × 1.0 cm herausgeschnitten wurde.

Die Beladung mit schwerem Wasserstoff (Deuterium) erfolgte für jede Probe einzeln im Hahn-Meitner-Institut in Berlin. Dazu wurden die Proben in eine Deuterium-Atmosphäre definierten Druckes eingebracht und auf 650 °C erhitzt [NEU82], [ABE99a]. Die letztendlich erhaltene Konzentration an atomarem Deuterium (D) war dabei neben dem Partialdruck von Deuterium noch von der Form und dem Volumen der Proben und der Dauer der Erhitzung abhängig. Aus diesem Grund konnten in der Probe für die Energierelaxation und der Probe für die anderen Messungen nicht exakt die gleichen Konzentrationen erzielt werden.

Die Bestimmung der D-Konzentration erfolgte über die Änderung der Masse bei Beladung mit Deuterium [NEU82]. Im folgenden sind alle Konzentrationen in Atom-Prozent (at%) angegeben. Die Entladung für die Referenzmessungen der thermischen Ausdehnung und der Längenrelaxation am reinen NbTi erfolgte durch Ausheizen des Deuteriums im Institut für Kristallographie und Festkörperphysik der TU Dresden. Dazu wurde die Probe in einen Rohrofen FRH-40/520/1250 von LINN ELEKTRO THERM gegeben und unter Pumpen mit einem Pumpstand PT 200DRY von LEYBOLD langsam auf 650°C erhitzt. Nach etwa 24 Stunden Heizen bei einem Druck von $p < 10^{-6}$ mbar war die Probe wieder vollständig von Deuterium entladen. Wie in *Abb. 5.1* zu sehen ist, durfte bei den Beladungsvorgängen und auch beim Ausheizen des Materials der vorliegenden Konzentration eine Temperatur von ca. 650°C nicht überschritten werden, da hier eine Umwandlung der Kristallstruktur stattfindet und dadurch die physikalischen Eigenschaften des Probenmaterials verändert werden könnten.

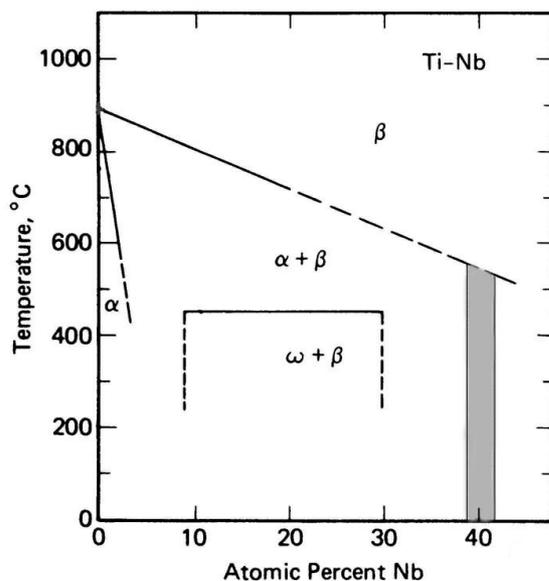


Abbildung 5.1:

Gleichgewichts-Phasendiagramm für Nb_xTi_{100-x} aus [COL86]. Der grau gekennzeichnete Bereich bei etwa 42 at% Nb kennzeichnet das praktische Limit der makroskopischen α -Phasen-Ausbildung.

Messungen von Abens und Sahling [ABE99a] zeigten, daß die Be- und Entladung von Deuterium oder Wasserstoff völlig reversibel ist, was bedeutet, daß die Wärmeeinwirkung keinen Einfluß auf die Verteilungsfunktion der Zwei-Niveau-Systeme der NbTi-Verbindung hat.

Zur Überprüfung der Herstellerangaben wurde die NbTi-Supraleiterprobe im IFW-Dresden sowohl mit der Spektrophotometrie als auch mit der optischen ICP-Atomemissionsspektrometrie analysiert und übereinstimmende Ergebnisse für den Ti-Gehalt von (62.0 ± 0.4) at% erhalten. Durch Kontrolle des Nb-Gehaltes mittels der ICP-OES wurde mit $(38 - 39)$ at% Nb die Richtigkeit der Ti-Bestimmung nochmals bestätigt.

Abens et al. [ABE99a] führten am System NbTi Messungen verschiedener thermischer Eigenschaften wie der Langzeit-Energierelaxation, der Wärmeleitfähigkeit und der spezifischen Wärmekapazität durch und fanden ein typisch glasartiges Verhalten für diesen Supraleiter. Die Beladung mit unterschiedlichen Konzentrationen an Wasserstoff (1 - 33 at%) verstärkte das amorphe Verhalten merklich. Messungen der Energierelaxation zeigten z. B. einen etwa 30-fach größeren Effekt für $(\text{NbTi})_{92}\text{H}_8$ und eine im Vergleich zu unbeladenem NbTi deutlich größere Spektraldichte an ZNS, die etwa proportional zur Konzentration des Wasserstoffes ist. Die Beladung mit Deuterium nach dem Ausheizen des H steigerte den Effekt sogar noch merklich. Die Wärmeabgabe bei der Energierelaxation des mit 8 at% Deuterium beladenen NbTi-D ist noch eine ganze Größenordnung höher als bei der mit Wasserstoff gleicher Konzentration beladenen Probe.

Auch die spezifische Wärme des Systems NbTi-D mit einer Deuterium-Konzentration von 10 at% zeigt ein typisch amorphes Verhalten.

Ausgehend von diesen Ergebnissen waren Längenrelaxationsmessungen analog der Energierelaxation an dem D-beladenen Material aufgrund des großen zu erwartenden Effektes und der dadurch erst möglichen Auflösung von großem Interesse. Messungen der thermischen Ausdehnung unterhalb von 1 Kelvin gestatten außerdem aufgrund des exponentiellen Abklingens des Elektronenbeitrages unterhalb der kritischen Temperatur T_c die Separation des Beitrages der ZNS. In Verbindung mit den Ergebnissen der Messungen der Wärmekapazität können dann durch die Berechnung des Grüneisenparameters wertvolle Erkenntnisse zum Verständnis der thermischen Ausdehnung und des Beitrages der niederenergetischen Anregungen zu dieser Eigenschaft gewonnen werden.

Um die gesamte Vorgeschichte des in den eigenen Messungen verwendeten Probenstückes von 0.35 cm^3 deutlich zu machen, sind die an ihm durchgeführten Messungen und thermischen Behandlungen in zeitlicher Reihenfolge aufgelistet:

- Messung der spezifischen Wärme an reinem NbTi (Abens)
- Beladung mit 10 at% D und Messung der spezifischen Wärme an $(\text{NbTi})_{90}\text{D}_{10}$ (Abens)
- Messung des linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten an $(\text{NbTi})_{90}\text{D}_{10}$
- Messung der Langzeit-Längenrelaxation an $(\text{NbTi})_{90}\text{D}_{10}$
- Vollständiges Ausheizen des Deuteriums
- Messung des linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten am ausgeheizten NbTi
- Messung der Langzeit-Längenrelaxation an NbTi

Die Bestimmung der Konzentration $c(D) = 0$ at% nach dem Ausheizen erfolgte wieder über die Wägung mit einer Präzisions-Waage und konnte zudem durch Vergleich der erhaltenen kritischen Temperatur T_c aus der Messung der thermischen Ausdehnung mit dem Wert aus der spezifischen Wärme kontrolliert werden.

5.1.2. Mikroskopische Struktur der Zwei-Niveau-Systeme

Eine allgemeingültige Antwort auf die mikroskopischen Ursachen der Zwei-Niveau-Systeme ist aufgrund der Vielzahl von Möglichkeiten nicht möglich. Anhand von Materialien, die bereits gut verstanden sind und für welche man genau weiß, wodurch die ZNS zustande kommen, können aber Beispiele zum besseren Verständnis der Tunnelssysteme gegeben werden.

Die in der vorliegenden Arbeit untersuchten NbTi-Systeme haben den gleichen Kristallaufbau und das gleiche Phasendiagramm wie das sehr detailliert untersuchte NbZr-System [LOU76]. Deshalb können die an diesem System gefundenen Ursachen für Zwei-Niveau-Systeme auf das NbTi-System übertragen werden.

Lou [LOU76] fand für NbZr niederenergetische, glasartige Anregungen in Form einer $T^{1.9}$ -Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit und einer T -Abhängigkeit der spezifischen Wärme für Temperaturen unterhalb von einem Kelvin. Gemäß Lou kommt es in solchen Mischphasenverbindungen aus Elementen der IV. und V. Nebengruppe nach Abkühlung der Schmelze zu einer Unordnung aufgrund der Koexistenz kleiner isolierter Bereiche einer metastabilen hexagonalen (hcp) ω -Phase in der Matrix der kubisch raumzentrierten (bcc) β -Phase [SAS72], [HOC84]. Beide Phasen besitzen die selbe atomare Zusammensetzung, mit Ausnahme einer kleinen Verrückung (≈ 0.5 Å) zweier Atome bezüglich der [111]-Richtung (s. Abb. 5.2 unten). In $\text{Nb}_{20}\text{Zr}_{80}$ beispielsweise haben diese Domänen der ω -Phase eine räumliche Ausdehnung von etwa 20 Å und können bei geeigneter Wärmeeinwirkung in einer Konzentration von etwa 10^{25} m^{-3} vorliegen. Die Größe der ω -Phasen-Bereiche nimmt dabei mit zunehmendem Nb-Gehalt ab.

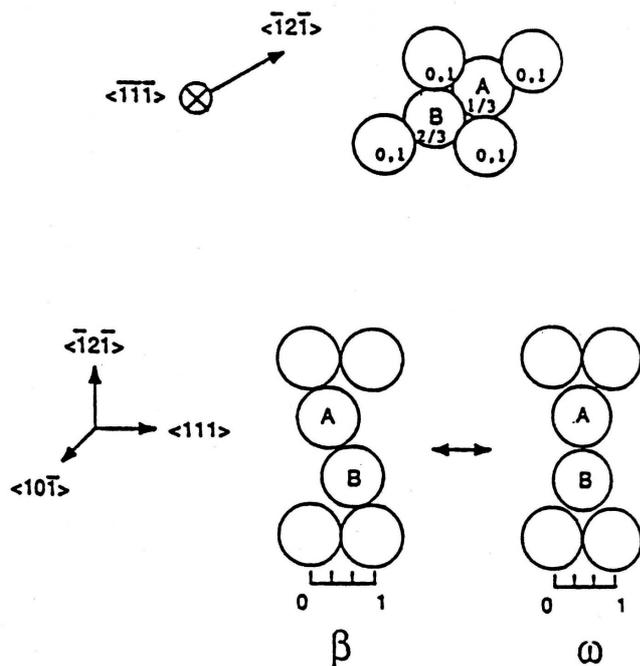


Abbildung 5.2:

Atomverrückung beim β - ω -Phasenübergang in NbZr nach [SAS72] und [LOU76].

Das obere Bild zeigt einen Blick in $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ -Richtung. Die Kreise repräsentieren die Atome und die Zahlen darin sind die Koordinaten in z-Richtung (senkrecht zur Blattebene). Nur die beiden Atome in der Mitte bewegen sich bei der β - ω -Phasenumwandlung, Atom A hebt sich um $1/6$ Einheit und Atom B sinkt um $1/6$ Einheit ab. Das untere Bild zeigt einen Blick auf die $(10\bar{1})$ -Ebene der Zelle und die schematische Repräsentation einer möglichen Tunnelbewegung des Phasenüberganges.

Beide Phasen sind energetisch nahezu gleich und bilden, voneinander durch eine Potentialbarriere getrennt, ein Zwei-Niveau-System (s. Abb. 5.3). Mikroskopisch kann die während der diffusionslosen β - ω -Phasenumwandlung stattfindende Verrückung der beiden Atome in $[111]$ -Richtung über eine Distanz von etwa 0.5 \AA als ZNS identifiziert werden.

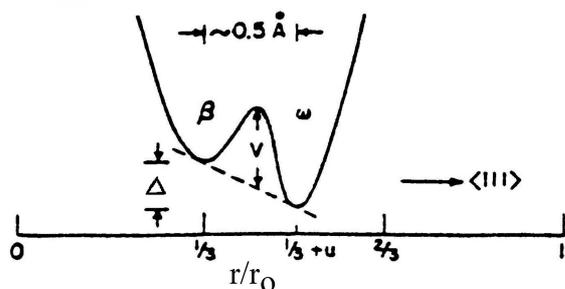


Abbildung 5.3:

Potentialbarriere beim β - ω -Phasenübergang in NbZr nach [SAS72] und [LOU76].

Ikebe et al. [IKE77] und Olsen [OLS93] fanden dann später auch amorphes Verhalten für das System NbTi, nämlich eine T^2 -Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit. Am selben System wurden von Van Cleve et al. 1994 glasartige akustische Eigenschaften für Ti-Konzentrationen von 40...80 at% gefunden [CLE94]

Eine Beladung des polykristallinen NbTi mit Deuterium bewirkt eine Stabilisierung der β -Phase, wie Ergebnisse von Ilyn [ILY97] und Abens [ABE99a] zeigen. Zusätzlich wird in dem Material eine neue Verteilung von ZNS mit einer hohen Zustandsdichte generiert.

Die Zustandsdichte ist dabei von der Konzentration des Titans und des Deuteriums abhängig. Mit steigender Konzentration an Titan steigt auch die Löslichkeit von Deuterium, da sich das Deuterium in der Nähe der Titan-Atome einlagert, wie Neutronenstreuexperimente zeigten [RIC83].

5.1.3. Thermische Ausdehnung

Aufgrund der Kenntnis des sehr hohen Effektes in der Langzeit-Energierelaxation für das Material NbTi-D wurde bei der Messung des linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten in Analogie zu den Relaxationsmessungen die Probe nach der Abkühlung von Zimmertemperatur zunächst für ca. 1 Woche bei konstant 4.48 Kelvin gehalten. Zweck dieser Maßnahme war, das System vor Beginn der Messung relaxieren zu lassen, damit die nach der Abkühlung einsetzende Relaxation der ZNS nicht das Meßergebnis verfälscht. Vor der ersten Abkühlung von Zimmertemperatur oder aber auch nur bei der Kühlung von der Temperatur des flüssigen Stickstoffes aus befindet sich das System oberhalb der Einfriertemperatur T^* , und es herrscht eine Gleichverteilung der Besetzung der Zustände.

Nachdem keine Änderungen in der gemessenen Kapazität mehr aufgelöst werden konnten, wurde dann entweder mit dem Abpumpen über dem flüssigen Helium begonnen, oder der Kreislauf des Mischers zur Kühlung bis etwa 0.3 K in Betrieb genommen. Nach Abkühlung der ausgeheizten NbTi-Probe auf die Temperatur des flüssigen Heliums wurde im Gegensatz zum deuterierten Material in Übereinstimmung mit vorherigen Abschätzungen festgestellt, daß die gemessene Kapazität sehr schnell (stets innerhalb der etwa 20 min, die maximal zum Erreichen des thermischen Gleichgewichtes des gesamten Meßzellen-Proben-Systems nötig waren) ihren Gleichgewichtswert erreichte. Dies deutete darauf hin, daß ZNS mit besonders langen Relaxationszeiten und großen Barrierenhöhen nicht vorhanden waren und die Relaxation der intrinsischen ZNS des reinen NbTi sehr schnell erfolgte. Eine Thermalisierung über mehrere Tage war bei dieser ausgeheizten Probe somit nicht nötig.

In der *Abb. 5.4* ist der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient α des Supraleiters $(\text{NbTi})_{90}\text{D}_{10}$ für Temperaturen $T \leq 12$ K dargestellt. Deutlich ist der Übergang zur Supraleitung bei $T_c = (7.2 \pm 0.1)$ K durch einen positiven Sprung zu erkennen. Dieser Wert der kritischen Temperatur stimmt gut mit dem Wert aus der Messung der spezifischen Wärme am selben Probenstück überein, wo T_c zu 7.2 K bestimmt wurde. Die Richtung des Sprunges bei T_c folgt aus der stark positiven Druckabhängigkeit der kritischen Temperatur (s. Gl. (3.14)), die in [COL86] für das System $\text{Nb}_{34}\text{Ti}_{66}$ zu etwa $+1.5 \cdot 10^{-10} \text{ K N}^{-1} \text{ m}^2$ angegeben wird.

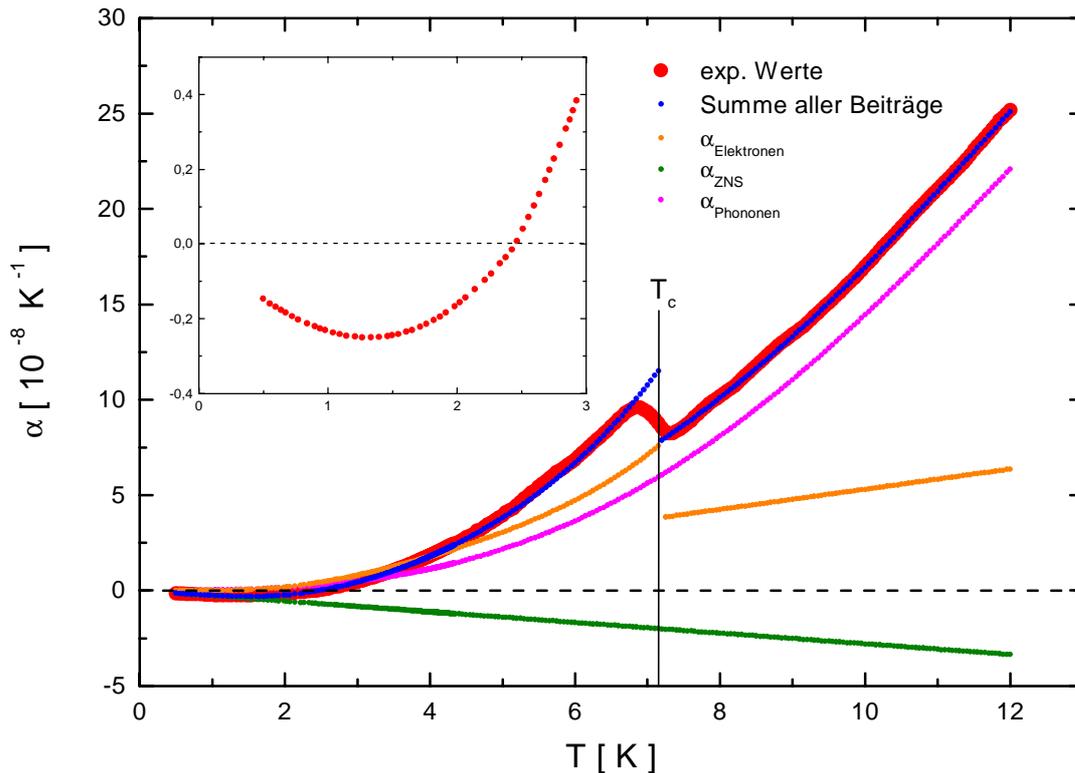


Abbildung 5.4: Linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient für $(\text{NbTi})_{90}\text{D}_{10}$. Die blaue Linie wurde durch einen Fit mit der Gl. (3.16) für $T < T_c$ und mit Gl. (5.1) für $T_c < T < 12$ K erhalten und stellt die Summe der einzelnen Beiträge zum gesamten linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten dar.

Wie man deutlich erkennt, ist der Übergang bei T_c nicht scharf, sondern über ein etwa 0.4 K breites Temperatur-Intervall verschmiert.

Das Verhältnis des linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten im supraleitenden und normalleitenden Zustand $\alpha_{\text{SL}}/\alpha_{\text{NL}}$ bei T_c beträgt 1.4. Es wurde durch Extrapolation der beiden entsprechenden Kurvenstücke über T_c hinaus ermittelt.

Für $T < T_c$ fällt der Ausdehnungskoeffizient exponentiell ab, verursacht durch den Wegfall des Beitrages der Elektronen. Bemerkenswert ist aber die Tatsache, daß α für $T < 2.4$ K negativ wird. In diesem Bereich beginnt der negative Beitrag der ZNS zur thermischen Ausdehnung, der proportional zur Temperatur ist, den Beitrag der Phononen und den restlichen Beitrag der ausfallenden Elektronen zu übersteigen. Bei $T = 1.4$ K hat α mit $-2.5 \cdot 10^{-9} \text{ K}^{-1}$ sein Minimum.

Um die einzelnen Beiträge zum gesamten linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten zu separieren, wurde zunächst versucht, mit einer Funktion analog der Gl. (3.15) von Graebner für die spezifische Wärme die experimentellen Werte anzufitten. Ein Fit gemäß der Gl. (3.16) mit vorgegebenen Werten für T_c und C [ABE99a] liefert aber auch mit einem zusätzlichen T^5 -Term zur genaueren Beschreibung des Phononenbeitrages keine physikalisch sinnvollen Parameter, obwohl die Fitkurve gut mit den experimentellen Werten übereinstimmt. Speziell für die Koeffizienten der beiden Elektronenterme erhält man damit negative Werte und der Phononenbeitrag wird zu groß bestimmt.

Ein Fit gemäß Gl. (1.1a) mit einem zusätzlichen T^5 -Term [SWE89], [SWE97]

$$\alpha = a \cdot T + b \cdot T^3 + c \cdot T^5 \quad (5.1)$$

für $T < 2.5$ K an die experimentellen Werte liefert den Wert $a_{ZNS} = -2.8 \times 10^{-9} \text{ K}^{-2}$, aber wieder zu große Werte für den Phononenbeitrag, da er den nicht vernachlässigbaren Elektronenanteil nicht berücksichtigt.

Oberhalb T_c läßt sich der experimentell erhaltene lineare thermische Ausdehnungskoeffizient sehr gut mit einer Funktion gemäß Gl. (5.1) anfitten. Der Term linear in T repräsentiert dann aber die Summe aus den Beiträgen der Elektronen und des ebenfalls linear mit der Temperatur variierenden ZNS-Anteiles und es gilt:

$$a \cdot T = a_{ZNS} \cdot T + a_{e_nl} \cdot T, \quad (5.2)$$

wobei der Index e_nl für „Elektronen im normalleitenden Temperaturbereich“ steht. Der Wert für a_{e_nl} wurde dann gewonnen, indem der Wert a_{ZNS} , der aus dem Fit mit Gl. (3.16) bzw. (5.1) unterhalb T_c gewonnen wurde, vom Parameter a gemäß Gl. (5.2) abgezogen wurde. Der zweite und dritte Term in Gl. (5.1) stellt den Phononenanteil des linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten dar und liefert für die entsprechenden Fitkoeffizienten $b_{ph} = 1.8 \times 10^{-10} \text{ K}^{-4}$ und $c_{ph} = -3,8 \times 10^{-13} \text{ K}^{-6}$. Der Koeffizient des Elektronenbeitrags wird zu $a_{e_nl} = 5.4 \times 10^{-9} \text{ K}^{-2}$ bestimmt und ist mit den anderen beiden in *Tab. 5.1* zusammengestellt.

Da sich der Phononenanteil zur thermischen Ausdehnung beim Übergang zur Supraleitung nicht ändern sollte und der Sprung im Ausdehnungskoeffizienten im wesentlichen durch den Sprung des Elektronenbeitrages von der Größe $\Delta\alpha_e = 3.7 \times 10^{-8} \text{ K}^{-1}$ bestimmt ist, können die oberhalb T_c erhaltenen Koeffizienten der beiden Phononenterme nun neben dem Wert a_{ZNS} als feste Parameter wieder in die Fitfunktion gemäß Gl. (3.16) eingegeben werden, um den

Elektronenbeitrag unterhalb T_c zu erhalten, der durch die beiden letzten Terme der Fitfunktion (3.16) bestimmt ist. Dabei sind nur noch der Koeffizient C, E und F der beiden Elektronenterme variabel gesetzt, wobei alle Werte > 0 gefordert sind. Für den Parameter C ergibt sich der Wert 1.25. Dieser Wert ist etwa ein Fünftel kleiner als der von Abens [ABE99a] beim Anfitzen der spezifischen Wärme der gleichen Probe gefundene Wert von 1.58 und liegt etwa 30 % unter dem aus der BCS-Theorie zu erwartenden Wert von 1.76.

Der Elektronenbeitrag des 5. Terms bei $T_c/2$ beträgt nur etwa 13 % des gesamten Ausdehnungskoeffizienten und auch nur 13 % im Vergleich zum 4. Term, wird aber dann für höhere Temperaturen immer größer und liefert bei T_c schon 30 % des gesamten Ausdehnungskoeffizienten und 85 % im Vergleich zum 4. Term. Die in die Fitfunktion gesteckten und mit ihr erhaltenen Koeffizienten sind in *Tab. 5.2* zusammengestellt.

Die einzelnen Beiträge zum gesamten linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten sind in *Abb. 5.4* dargestellt. Die blaue Kurve ist dabei die Summe der Einzelbeiträge und stimmt gut mit den experimentell erhaltenen Werten überein.

Die Ergebnisse der Messungen des linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten für das ausgeheizte NbTi sind in *Abb. 5.5* dargestellt. Man findet analog zu NbTi-D bei der Temperatur des Überganges zur Supraleitung $T_c = 9.1$ K einen positiven Sprung im Ausdehnungskoeffizienten. Allerdings ist die kritische Temperatur T_c hier wesentlich höher. Die Beladung mit Deuterium reduziert die Übergangstemperatur und wie in *Abb. 5.7* deutlich wird, ist T_c dabei proportional zur Konzentration des Deuteriums.

Vergleicht man das gefundene T_c wieder mit dem Wert $T_c = 9.1$ K aus der Messung der spezifischen Wärme von Abens (s. *Abb. 5.10*), findet man eine gute Übereinstimmung. Die Messung des spezifischen Widerstandes von Lipp [LIP97] lieferte ein T_c von 9.15 K. Dieser Wert liegt verständlicherweise etwas höher, da die spezifische Wärme wie auch die thermische Ausdehnung ein Volumeneffekt ist und der Übergang bei diesen Messungen zu tieferen Temperaturen verschmiert. Für NbTi-D wurde aber keine Messung des spezifischen Widerstandes durchgeführt, so daß ein Vergleich ausbleiben muß.

Extrapoliert man wieder die beiden Kurvenverläufe des supraleitenden und des normalleitenden Bereiches über T_c hinaus, erhält man bei T_c das Verhältnis $\alpha_{SL}/\alpha_{NL} = 1.2$. Unterhalb T_c fällt der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient wegen dem Wegfall des Beitrages der Elektronen exponentiell ab und wird, wie auch bei NbTi-D, unterhalb $T \approx 2.4$ K negativ. Hier dominieren wieder die ZNS die thermische Ausdehnung. Bei $T = 1.4$ K ist mit $\alpha = -3 \cdot 10^{-9} \text{ K}^{-1}$ das Minimum erreicht. Der Betrag dieses Wertes ist verglichen mit dem Wert für NbTi-D etwa 20 % größer.

Negative Werte für α sind für verschiedene Materialien, wie z. B. Zerodur [COLL91], reines α -SiO₂ [OKA95], SiO₂-Na₂O [WHI77], SiO₂-K₂O [MacD85], glasartiges B₂O₃ [WHI84b] und CeAl₃ [BAR92] gefunden worden. Im Gegensatz zu SiO₂-Na₂O, für welches der Übergang zu negativen α -Werten mit steigender Konzentration an Na₂O zu tieferen Temperaturen sinkt, ist für NbTi und NbTi-D keine solche Abhängigkeit detektierbar.

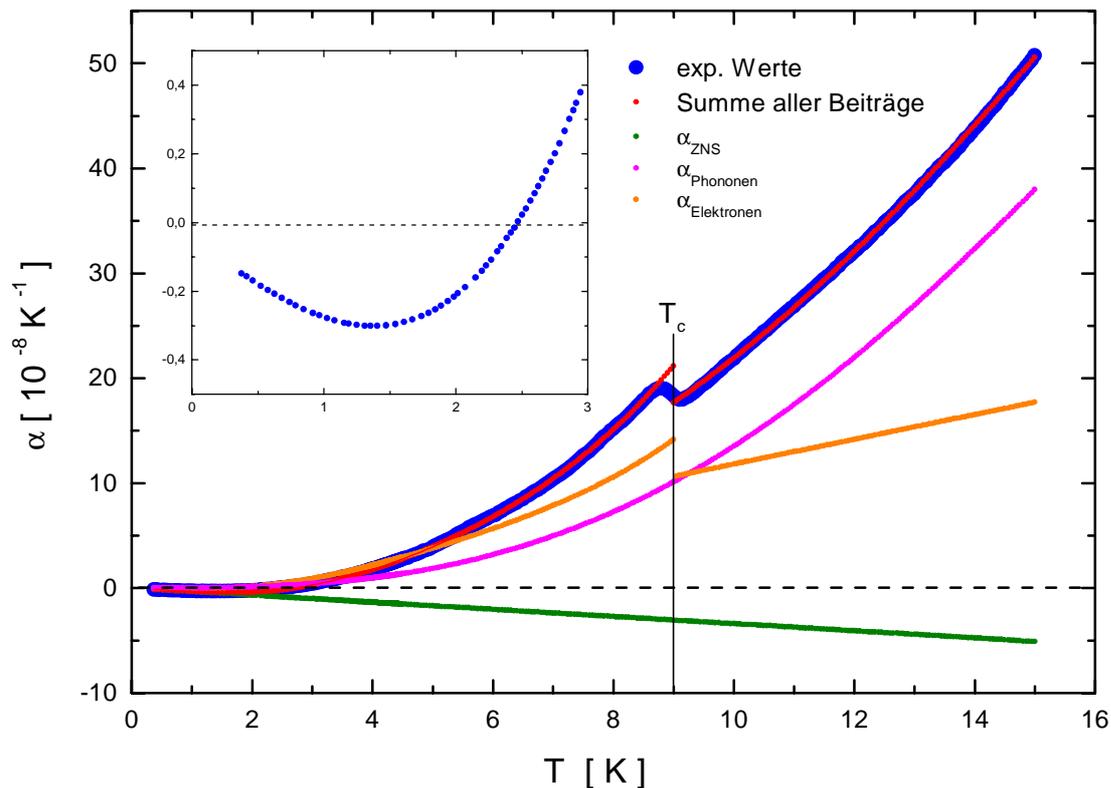


Abbildung 5.5: Linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient für NbTi. Die rote Kurve wurde durch eine Fitrechnung mit Gl. (3.16) an die experimentellen Daten für $T < T_c$, bzw. mit Gl. (5.1) für $T_c < T < 15$ K erhalten und stellt die Summe der einzelnen Beiträge dar.

Auch für NbTi gibt es in der thermischen Ausdehnung einen Beitrag von niederenergetischen Anregungen proportional zu T , repräsentiert durch die olivgrüne Gerade mit dem Fitparameter $a_{ZNS} = -3.4 \times 10^{-9} \text{ K}^{-2}$. Analog der Auswertung der Ergebnisse für NbTi-D wird dieser Beitrag durch einen Fit mit Gl. (5.1) für $T < 2.5$ K erhalten.

Der Anteil der Phononen zur thermischen Ausdehnung ergibt sich aus der Fitrechnung mit der selben Funktion für $T > T_c$ aus den beiden Koeffizienten $b_{Ph} = 1.53 \times 10^{-10} \text{ K}^{-4}$ und $c_{Ph} = -1.8 \times 10^{-13} \text{ K}^{-6}$, repräsentiert durch die pinkfarbene Kurve in Abb. 5.5. Für den Elektronenbeitrag oberhalb T_c (orange Gerade) erhält man mit $a_{e_{nl}} = 1.2 \times 10^{-8} \text{ K}^{-2}$ einen etwa

um den Faktor 5 größeren Wert als für NbTi-D. Auch diese Koeffizienten sind in *Tab. 5.1* zusammengestellt. Für den Parameter C ergibt sich der Wert 1.15, der allerdings 40 % kleiner ist als der von Abens [ABE99a] beim Anfitten der spezifischen Wärme der gleichen Probe gefundene Wert und etwa 35 % unter dem aus der BCS-Theorie zu erwartenden Wert von 1.76 liegt. Der durch die orangefarbene Kurve repräsentierte Elektronenbeitrag hat bei $T_c = 9.1$ K einen positiven Sprung der Größe $\Delta\alpha_e = 3.4 \times 10^{-8} \text{ K}^{-1}$. Während der 5. Term der Fitfunktion bei $T_c/2$ nur einen Beitrag von 9 % zum gesamten Ausdehnungskoeffizienten liefert, beträgt er bei T_c schon 27 %. Die rote Kurve ist wieder die Summe aller Beiträge und stimmt auch für dieses Material gut mit den experimentell erhaltenen Werten überein.

In der doppelt-logarithmischen Auftragung α/T^3 über der Temperatur, wie in *Abb. 5.6* gezeigt, sieht man Abweichungen vom Debyeschen T^3 -Verhalten durch zusätzliche Beiträge besonders gut. Unterhalb von etwa $T_c/10$ kann der Beitrag der Elektronen vernachlässigt werden. Da der Phononenanteil bei dieser Temperatur auch stark abgeklungen ist, wird die thermische Ausdehnung im wesentlichen nur noch von den ZNS beeinflusst. Die charakteristische Temperaturabhängigkeit des ZNS-Beitrages zur thermischen Ausdehnung wird in dieser Darstellung durch den linearen Verlauf der Kurven mit einem von Null verschiedenen Anstieg für Temperaturen kleiner 1 K deutlich.

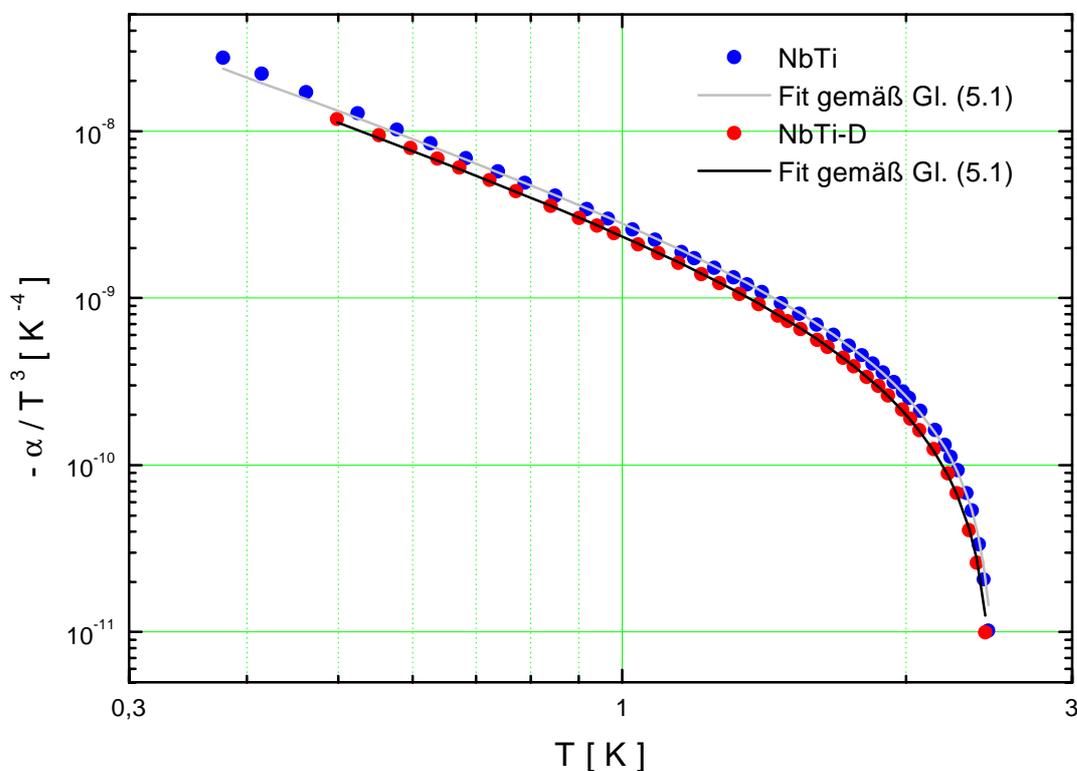


Abbildung 5.6: Doppelt-logarithmische Darstellung von $-\alpha/T^3$ über der Temperatur für den Temperaturbereich $T < 2.4$ K für $(\text{NbTi})_{90}\text{D}_{10}$ und NbTi.

Die Kurvenverläufe beider Materialien unterscheiden sich auch qualitativ nicht, sondern verlaufen in dieser Darstellung parallel zu einander. Die durchgezogenen Linien sind Fitkurven gemäß Gl. (5.1), aus denen der Beitrag der ZNS zum linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten erhalten wurde. Die einzelnen Fitparameter des Ausdehnungskoeffizienten von NbTi sind ebenfalls in der *Tab. 5.2* zusammengestellt. Auch im Falle des NbTi sind die Werte für T_c und die Werte der Phononenbeiträge aus dem Fit gemäß Gl. (5.1) für $T > T_c$ fest vorgegeben worden, während die restlichen Größen bei der Fitprozedur variabel gesetzt waren.

Tabelle 5.1: Fitparameter der thermischen Ausdehnung von NbTi-D und NbTi für $T_c < T \leq 15$ K gemäß Gl. (5.1).

Probe	$a_{e,nl}$ [K ⁻²]	b_{Ph} [K ⁻⁴]	c_{Ph} [K ⁻⁶]
(NbTi) ₉₀ D ₁₀	5.4×10^{-9}	1.8×10^{-10}	-3.8×10^{-13}
Nb ₃₇ Ti ₆₃	1.2×10^{-8}	1.5×10^{-10}	-1.8×10^{-13}

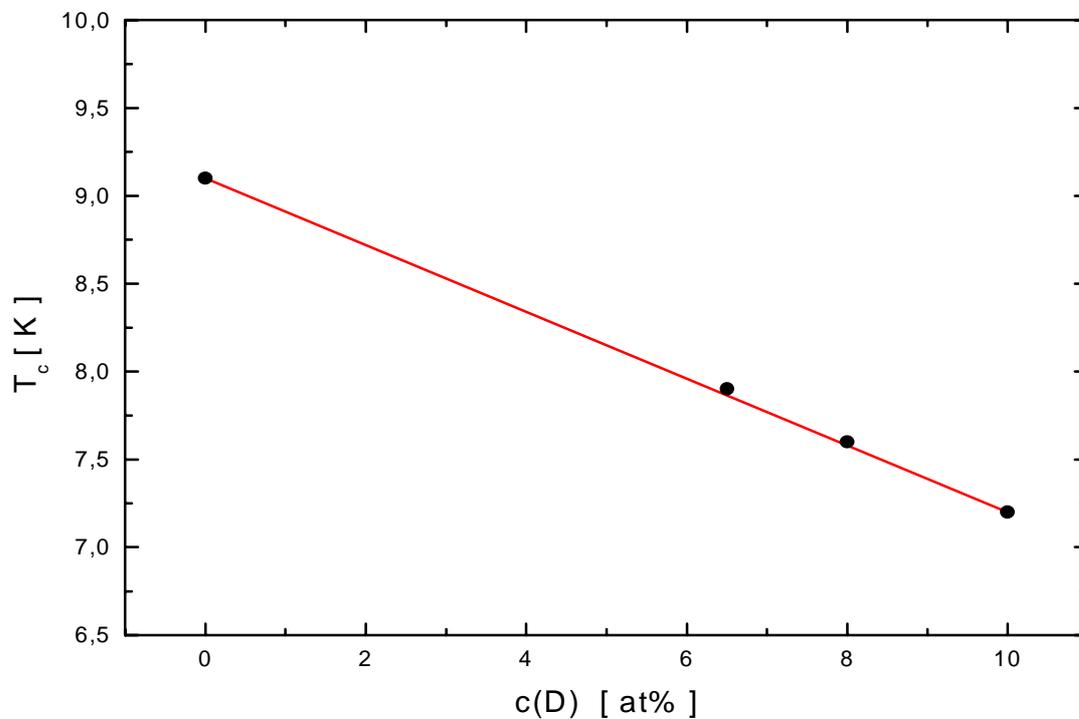


Abbildung 5.7: Übergangstemperatur zur Supraleitung über der Konzentration an Deuterium für (NbTi)_{100-c}D_c. Die rote Linie ist ein linearer Fit an die experimentellen Daten. Der Wert bei $c(D) = 6.5$ at% stammt von einer Probe zur Messung der Wärmeleitfähigkeit von Abens [ABE99a].

Tabelle 5.2: Fitparameter der thermischen Ausdehnung von NbTi-D und NbTi für $T < T_c$ gemäß Gl. (3.16).

Probe	a_{ZNS} [K ⁻²]	b_{Ph} [K ⁻⁴]	c_{Ph} [K ⁻⁶]	E [K ⁻¹]	C	T_c [K]	F [K ⁻¹]
(NbTi) ₉₀ D ₁₀	$-2,8 \times 10^{-9}$	1.8×10^{-10}	-3.8×10^{-13}	1.5×10^{-7}	1.25	7.2	3.6×10^{-8}
Nb ₃₇ Ti ₆₃	-3.4×10^{-9}	1.5×10^{-10}	-1.8×10^{-13}	2.8×10^{-7}	1.15	9.1	5.9×10^{-8}

Messungen der thermischen Ausdehnung von Pinango et al. an glasartigem B₂O₂-Na₂O und Anfiten der experimentellen Werte mit einer Funktion gemäß Gl. (5.1) lieferten im Gegensatz zu NbTi und NbTi-D einen positiven Fitparameter a und dafür einen negativen Parameter b, welcher für den im Tieftemperaturgebiet erhaltenen negativen Ausdehnungskoeffizienten verantwortlich ist [PIN83], [PIN87].

Wenn man den erhaltenen Wert $T_c = 7.2$ K für NbTi-D mit dem Wert 9.1 K für reines NbTi vergleicht, sieht man, daß die Beladung des NbTi mit Deuterium die Übergangstemperatur merklich reduziert. Ein Vergleich des NbTi-Wertes $T_c = 9.1$ K mit dem Wert $T_c = 8.5$ K für Nb₃₇Ti₆₃ von Hulm und Blaughter [HUL61], die die in Abb. 5.8 dargestellte kritische Temperatur von Nb_xTi_{100-x} für verschiedene Konzentrationen an Nb ($0 < x < 100$) gemessen haben, macht aber deutlich, daß die kritische Temperatur vom Herstellungsprozeß des Supraleiters abhängig sein muß.

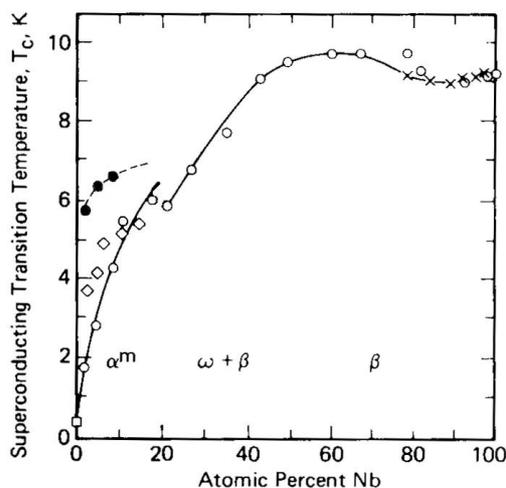


Abbildung 5.8:

Kritische Temperatur T_c für NbTi-Verbindungen in Abhängigkeit von der Konzentration des Niob x in at%.

o wasserabgeschreckte Probe [HUL61]; • langsam abgekühlte Probe [HUL61]; × [DES63]; ◇ [BUC61]

Bild aus [COL86].

In der Abb. 5.9 ist die gemessene relative Längenänderung des Nb₃₇Ti₆₃ im Vergleich zur in [COL86] angegebenen relativen Längenänderung zweier anderen NbTi-Verbindungen

unterschiedlicher Nb-Konzentrationen dargestellt. Die Bezugslänge L_0 ist in diesem Fall die Länge der Probe bei $T = 273.15$ K, im Gegensatz zu der in dieser Arbeit ausschließlich verwendeten Bezugslänge bei $T = 293.15$ K. Mit steigender Konzentration an Niob nimmt der Betrag der relativen Längenänderung zu. Der Knick bei T_c ist in dieser Darstellung nicht auflösbar.

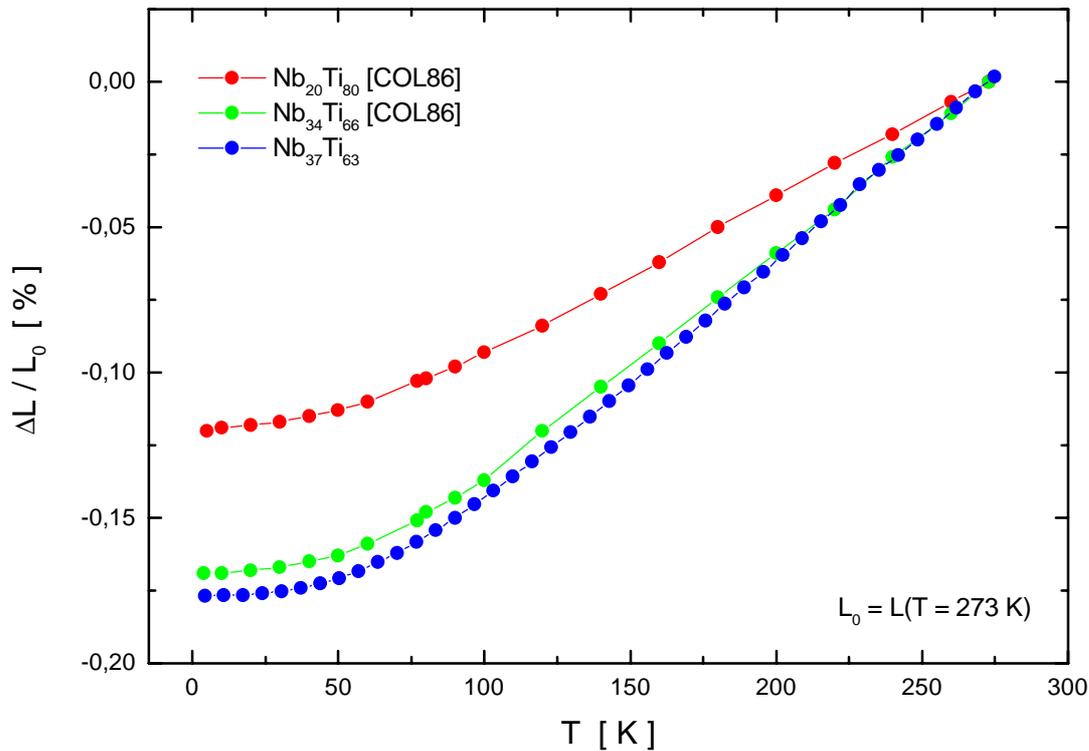


Abbildung 5.9: Temperaturverlauf der relativen Längenänderung verschiedener NbTi-Verbindungen in Abhängigkeit von der Nb-Konzentration. Die blaue Kurve sind experimentelle Werte eigener Messungen am ausgeheizten NbTi, während die Werte der beiden anderen Kurven aus [COL86] entnommen sind.

5.1.4. Spezifische Wärme und Grüneisenparameter

Aus Gl. (2.35) kann man mit den Ergebnissen der Messungen des linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten und der spezifischen Wärme bei Kenntnis der isothermen Kompressibilität den makroskopischen Grüneisenparameter Γ berechnen. Berücksichtigt man dabei nur die in der Temperatur linearen Terme für c_p und α , erhält man den GP Γ_{ZNS} der Zwei-Niveau-Systeme und analog dazu bei Berücksichtigung nur der kubischen Terme den Beitrag der Phononen zum GP (Γ_{Ph}).

Die spezifische Wärme wurde von Abens [ABE99a] an exakt dem selben Probenstück mit gleicher Konzentration an Deuterium (10 at%) im Temperaturbereich $0.1 \text{ K} < T < 25 \text{ K}$ mit der Relaxationszeit-Methode [GME79] gemessen und ist in *Abb. 5.10* dargestellt. In dieser Grafik sind zum Vergleich auch die Ergebnisse für das System NbTi eingezeichnet. Die durchgezogenen Linien sind dabei die Fits gemäß Gl. (3.15) an die Meßwerte von Abens. Die Fitkoeffizienten für das Material NbTi-D und für das reine NbTi sind in *Tab. 5.3* angegeben.

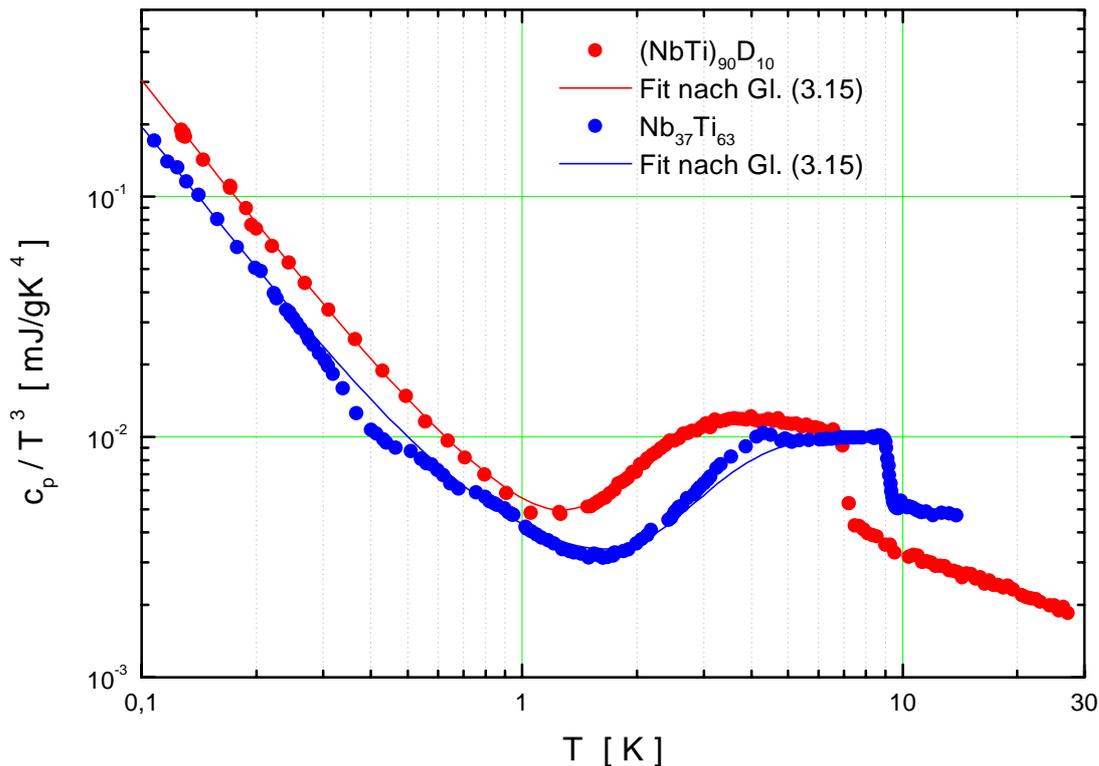


Abbildung 5.10: Von Abens [ABE99a] gemessene spezifische Wärme geteilt durch T^3 über der Temperatur von reinem NbTi und NbTi-D. Die durchgezogenen Linien sind Fits gemäß Gl. (3.15) für $T \leq T_c$.

Die isotherme Kompressibilität ist eine nur schwach variierende Funktion der Temperatur und kann für tiefe Temperaturen als konstant angenommen werden. Da kein κ_T -Tieftemperaturwert für NbTi oder NbTi-D bekannt war, wurde der Raumtemperaturwert $\kappa_T = 7.9 \cdot 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$ (berechnet aus den elastischen Konstanten in [COL86] für $\text{Nb}_{40.4}\text{Ti}_{59.6}$) verwendet.

Daraus und mit der Dichte $\rho = 6.02 \text{ g/cm}^3$ (ebenfalls bei Raumtemperatur) erhält man mit den entsprechenden Fitparametern aus *Tab. 5.1* und *5.3* für das System NbTi-D den Wert $\Gamma_{\text{ZNS}} = -57$ und unter Vernachlässigung der Terme höherer als kubischer Ordnung in T für

den GP des Gitters $\Gamma_{\text{Ph}} = 5$. Für das ausgeheizte NbTi berechnen sich die beiden GP zu $\Gamma_{\text{ZNS}} = -111$ und $\Gamma_{\text{Ph}} = 4$.

Tabelle 5.3: Fitparameter der spezifischen Wärme von NbTi-D und NbTi für $T < T_c$ gemäß Gl. (3.15) [ABE99a].

Probe	d $\left[\frac{\text{mJ}}{\text{gK}^2} \right]$	e $\left[\frac{\text{mJ}}{\text{gK}^4} \right]$	B $\left[\frac{\text{mJ}}{\text{gK}} \right]$	C	T_c [K]	D $\left[\frac{\text{mJ}}{\text{gK}} \right]$
(NbTi) ₉₀ D ₁₀	3.0×10^{-3}	2.1×10^{-3}	9.16	1.58	7.2	1.17
Nb ₃₇ Ti ₆₃	1.9×10^{-3}	2.1×10^{-3}	23.36	1.89	9.1	2.68

Die Grüneisenparameter des Gesamtsystems Γ können gemäß Gl. (2.35) berechnet werden, indem die gemessenen Werte für α und c_p eingesetzt werden. Die erhaltene Temperaturabhängigkeit des makroskopischen GP für die Materialien NbTi-D und NbTi für $T < T_c$ ist in *Abb. 5.11* dargestellt. Für den Bereich $T > T_c$ ist der GP im wesentlichen nur noch durch den Beitrag der Phononen bestimmt und nahezu konstant. Unterhalb T_c nimmt der makroskopische Grüneisenparameter stark ab und wird analog dem linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten unterhalb von 2.4 K negativ. Für immer tiefere Temperaturen werden die einzelnen Beiträge (Phononen, Elektronen) zu den beiden Größen, der spezifischen Wärme und der thermischen Ausdehnung, immer kleiner und schließlich bleibt nur noch der konstante Beitrag der niederenergetischen Anregungen (ZNS) übrig. Durch Einlaufen des makroskopischen GP in den konstanten Wert bei -57 (NbTi-D) bzw. -111 (NbTi) wird dies sehr gut deutlich. Die Temperaturabhängigkeit des GP resultiert dabei aus dem unterschiedlichen Einfluß der entsprechenden Anregung zur spezifischen Wärme und zum linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten. Der besonders große Betrag des GP im Vergleich zu anderen amorphen Materialien, besonders metallischen Gläsern, ist allerdings bemerkenswert.

Die Ergebnisse der Messungen der spezifischen Wärme gestatten weiterhin die Berechnung der spektralen Zustandsdichte P_C über Gl. (2.17). Mit $\ln(4t/\tau_{\text{min}}) = 16.2$ und $\tau_{\text{min}} = 3.9 \mu\text{s}$ aus akustischen Messungen und der Messung der Wärmeleitfähigkeit wurde für NbTi-D der Wert $P_C = 7.4 \cdot 10^{45} \text{ J}^{-1} \text{ m}^{-3}$ und mit $\ln(4t/\tau_{\text{min}}) = 18.7$ und $\tau_{\text{min}} = 3.8 \mu\text{s}$ für NbTi der Wert $P_C = 4.3 \cdot 10^{45} \text{ J}^{-1} \text{ m}^{-3}$ berechnet.

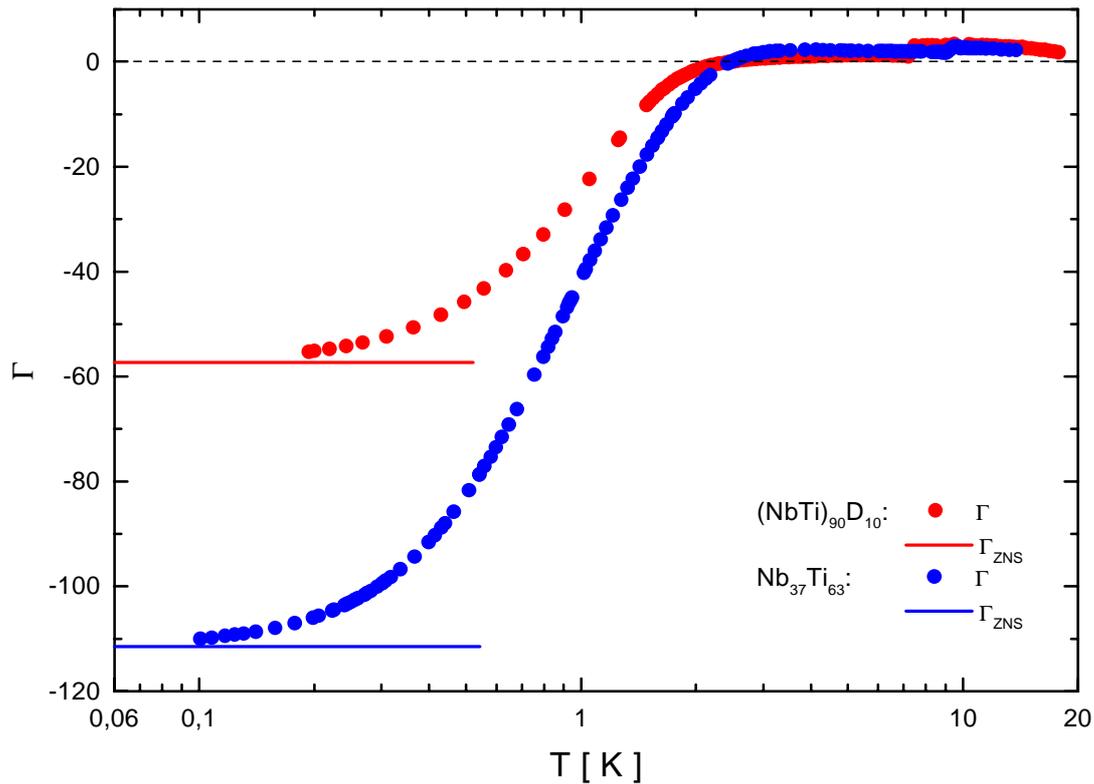


Abbildung 5.11: Makroskopischer Grüneisenparameter für $(\text{NbTi})_{90}\text{D}_{10}$ und $\text{Nb}_{37}\text{Ti}_{63}$, berechnet aus Messungen der spezifischen Wärme und des linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten. Die Linien repräsentieren den jeweiligen Beitrag der ZNS, der für $T < 1$ K dominant ist.

5.1.5. Langzeit-Längenrelaxation

Wie auch bei den Messungen des Ausdehnungskoeffizienten wurde zu Beginn der Messungen der Langzeit-Längenrelaxation analog der Energierelaxation die NbTi-D-Probe zunächst bei $T_0 = 4.48$ K über etwa 1 Woche thermalisiert, um ein thermisches Gleichgewicht des gesamten Systems (Phononen, Zwei-Niveau-Systeme) zu erreichen. Der Längenrelaxationseffekt aufgrund der Abkühlung von Temperaturen T_1 oberhalb der Einfriertemperatur T^* wurde dabei über den gesamten Zeitraum der Thermalisierung bei T_0 detektiert und konnte somit für eventuelle Korrekturen verwendet werden, wenn die Probe bei weiteren Messungen nach der ersten Abkühlung von der Temperatur des flüssigen Stickstoffs T_{LN_2} einmal nicht lange genug relaxiert hatte. In den Abb. 5.12 und 5.13 ist die gemessene Langzeit-Längenrelaxation von NbTi-D für verschiedene Starttemperaturbereiche dargestellt.

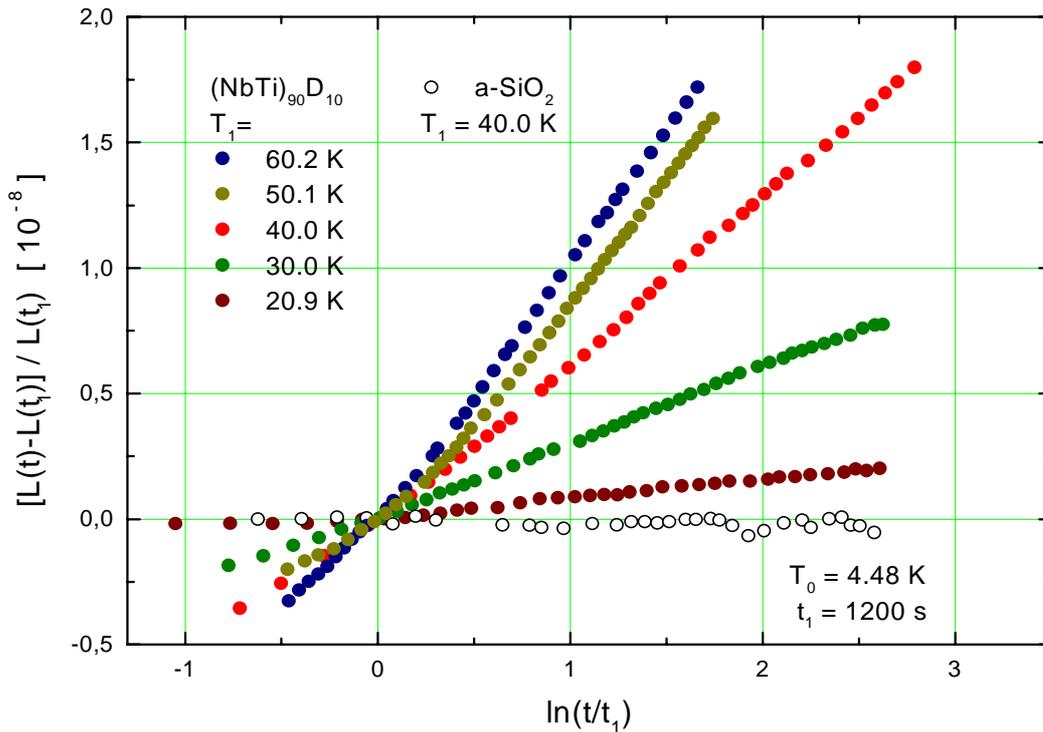


Abbildung 5.12: Zeitabhängigkeit der relativen Längenänderung von $(\text{NbTi})_{90}\text{D}_{10}$, mit $t_1 = 1200$ s nach Abkühlung von verschiedenen Starttemperaturen $T_1 > 20$ K auf $T_0 = 4.48$ K. Zum Vergleich sind die Ergebnisse für amorphes Quarzglas mit eingezeichnet.

Da eine absolute Bestimmung der Probenlänge während der Relaxationsmessungen nicht möglich ist, sondern die Länge nur aus der Differenz zweier Kapazitäten berechnet werden kann, bezieht sich die relative Längenänderung auf die Länge $L(t_1)$ zur Zeit $t_1 = 1200$ s nach der Abkühlung. Zu diesem Zeitpunkt herrscht für Relaxationen auch von den höchsten Anregungstemperaturen ein thermisches Gleichgewicht zwischen dem Phononensystem der Probe und der gesamten Meßzelle. Dies ist Voraussetzung für die Bestimmung der Länge aus der gemessenen Kapazitätsänderung ΔC .

Zum Vergleich des außergewöhnlich großen Effektes in der Längenrelaxation für NbTi-D ist die Meßkurve für das amorphe Quarzglas a-SiO₂ als Referenzmaterial mit eingezeichnet. Die Abkühlung dieser Probe erfolgte von $T_1 = 40$ K aus, einer Temperatur, die weit über der thermischen Aktivierung bei $T \approx 6$ K für dieses Material liegt. Bei dieser Starttemperatur sind alle ZNS angeregt und tragen zur Relaxation bei T_0 bei. Der Effekt für dieses Material ist aber viel zu klein, um im Rahmen des Auflösungsvermögens unserer Meßanordnung detektiert werden zu können. Die experimentellen Werte für dieses Material liefern in dieser Auftragung eine Gerade mit dem Anstieg Null.

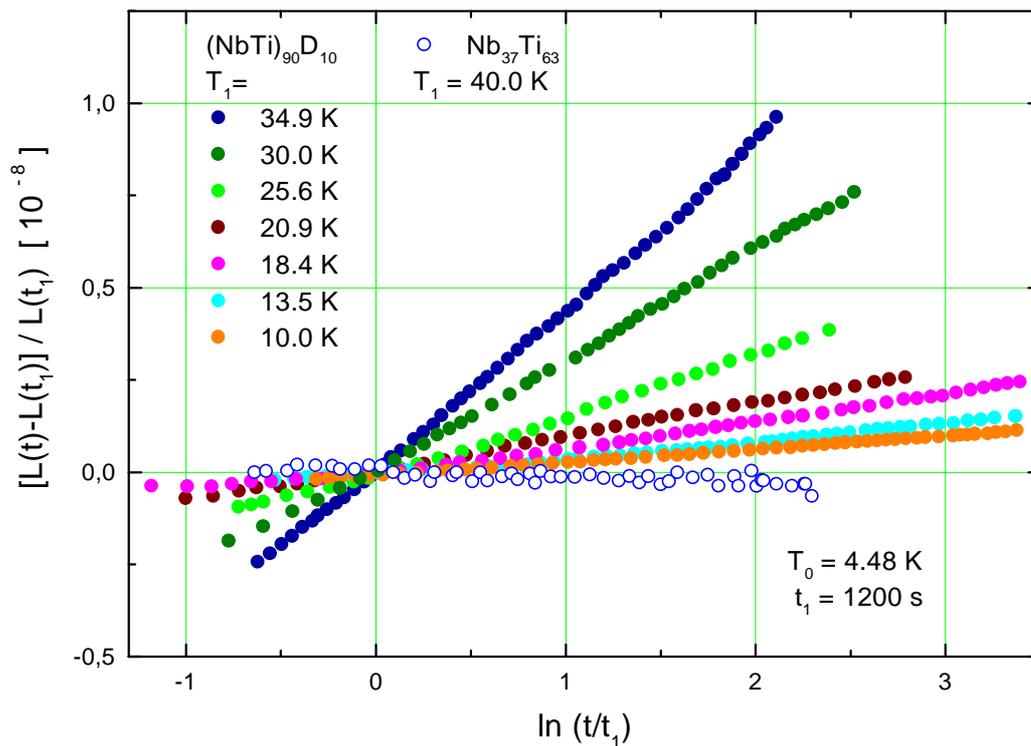


Abbildung 5.13: Zeitabhängigkeit der relativen Längenänderung von $(\text{NbTi})_{90}\text{D}_{10}$ mit $t_1 = 1200$ s nach Abkühlung von verschiedenen Starttemperaturen $T_1 < 35$ K auf $T_0 = 4.48$ K. Zum Vergleich ist die Meßkurve der Abkühlung von reinem $\text{Nb}_{37}\text{Ti}_{63}$ von $T_1 = 40$ K mit eingezeichnet.

In der Abb. 5.13 sind die Relaxationsmessungen nach Abkühlung des NbTi-D von den höheren Starttemperaturen T_1 dargestellt. Die Endtemperatur T_0 , auf die abgekühlt und bei der relaxiert wurde, betrug dabei wiederum 4.48 K. Die relative Längenänderung der Probe zeigt für alle Starttemperaturen den von der Theorie vorhergesagten logarithmischen Zeitverlauf, was durch die Geraden in der Darstellung über $\ln(t/t_1)$ deutlich wird.

Abweichungen von diesem logarithmischen Verhalten sieht man besonders bei Starttemperaturen größer etwa 40 K für kurze Meßzeiten ($t < 1200$ s), da im Experiment keine unendlich schnelle Abkühlung von T_1 auf T_0 möglich ist, wie es in der Theorie idealisiert angenommen wird. Weiterhin zeigt die Abbildung, daß der Anstieg der Geraden mit steigender Starttemperatur zunimmt, d. h. je höher die Anregungstemperatur, desto stärker die relative Längenänderung der Probe, die durch die bei T_0 relaxierenden Tunnelsysteme hervorgerufen wird.

Da aus Messungen der Langzeit-Energierelaxation (s. *Unterpunkt 5.1.6*) von Abens und Sahling an Nb₃₇Ti₆₃ bekannt war, daß das Ausheizen des Deuteriums die Einfriertemperatur gegenüber der des NbTi-D drastisch verringert und Abschätzungen ergaben, daß der Effekt der Längenrelaxation für reines NbTi an oder sogar noch unterhalb der Auflösungsgrenze der verwendeten Meßapparatur liegen wird, erfolgte die erste Messung der Relaxation des ausgeheizten NbTi nach der Abkühlung von $T_1 = 40$ K auf die Endtemperatur $T_0 = 4.48$ K. Diese Anregungstemperatur liegt weit oberhalb der Aktivierungsenergie der ZNS des Supraleiters, so daß alle Tunnelsysteme vor der Abkühlung angeregt sein mußten. Die Abkühlung auf die Endtemperatur erfolgte in etwa 10 min. Anschließend wurde die Längenänderung über einen Zeitraum von etwa 4 Stunden gemessen.

Wie in *Abb. 5.13* zu sehen ist, war eine Zunahme der Probenlänge mit der Meßzeit nicht detektierbar. Allerdings war bei den Messungen des reinen NbTi auch das Rauschen in der Kapazitätsmessung etwa eine Größenordnung höher als bei anderen Messungen. Eine direkte Ursache dafür konnte zwar nicht gefunden werden, könnte aber elektromagnetischer oder mechanischer Herkunft sein. Eine probenspezifische Ursache ist eher auszuschließen, da es sich bei beiden Materialien um das selbe, nur einmal eben ausgeheizte Probenstück handelte. Es wird aber deutlich, daß der Effekt der Längenrelaxation des ausgeheizten NbTi noch kleiner als der der Abkühlung des deuterierten Materials von $T_1 = 10$ K sein muß. Dieser Effekt aber lag schon nahe an der Auflösungsgrenze der Meßanlage.

Um die Abhängigkeit der Längenrelaxation von der Starttemperatur zu verdeutlichen, ist eine Darstellung des Anstieges der Geraden in *Abb. 5.12* und *5.13* über der Differenz der Temperaturquadrate ($T_1^2 - T_0^2$) geeignet. Der Anstieg kann dabei der Übersicht halber gemäß Gl. (5.3) umgeschrieben werden.

$$\frac{d\left(\frac{L(t) - L(t_1)}{L(t_1)}\right)}{d(\ln(t/t_1))} = \frac{[dL/d\ln t]}{L(t_1)} . \quad (5.3)$$

In der *Abb. 5.14* ist die Temperaturabhängigkeit der in Gl. (5.3) genannten Größe für NbTi-D graphisch dargestellt. Die roten Punkte sind dabei die berechneten Anstiege, während die rote Kurve durch die Punkte nur eine Hilfslinie zur Verdeutlichung des Zusammenhangs ist. Mit zunehmender Starttemperatur nimmt die Längenrelaxation zunächst bis zu $T_1 \approx 45$ K linear zu. Für Anregungstemperaturen $T_1 > 45$ K beginnt der Kurvenverlauf abzuflachen, bis bei $T_1 \approx 60$ K die Sättigung erreicht ist.

Das in *Abb. 5.14* gezeigte Verhalten ist analog dem Verhalten der Langzeit-Energierelaxation amorpher Festkörper, worauf im nächsten Unterpunkt noch eingegangen wird. Im Gegensatz zu den typischen glasartigen Materialien, wie amorphem Quarzglas, ist der lineare Bereich aber zu außergewöhnlich hohen Temperaturen ausgedehnt. Für Quarzglas reicht der lineare Bereich der Energierelaxation z. B. nur bis etwa 3 K [ABE99a].

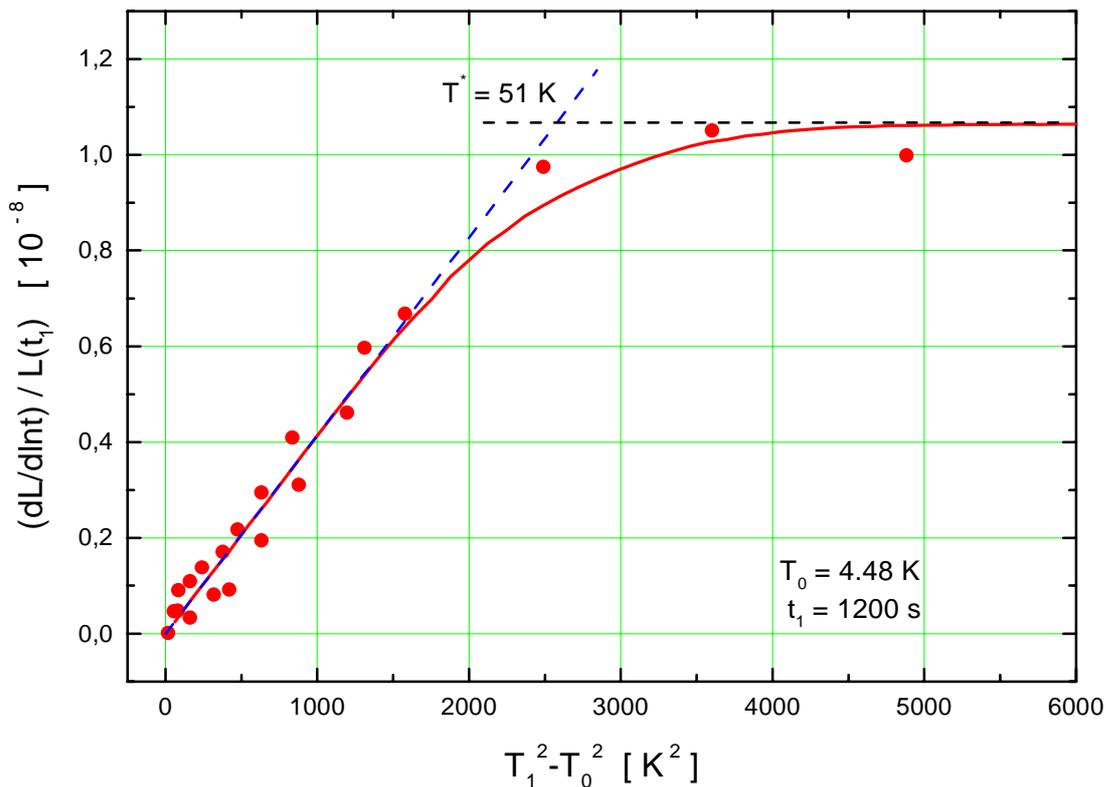


Abbildung 5.14: Abhängigkeit von $[dL/d\ln t]/L(t_1)$ von der Starttemperatur T_1 , 1200 s nach schneller Abkühlung von verschiedenen T_1 auf $T_0 = 4.48 \text{ K}$ für $(\text{NbTi})_{90}\text{D}_{10}$. Erklärung der gestrichelten Linien im Text.

Die Sättigung für $T_1 > 60 \text{ K}$ hat ihre Ursache in der schnellen thermischen Aktivierung. Oberhalb dieser Temperaturen liegt eine thermische Gleichgewichtsverteilung der ZNS vor. Bei Abkühlung von höheren Temperaturen haben bereits all die Tunnelsysteme, die in der entsprechenden Zeit zur Relaxation beitragen können, ihr thermisches Gleichgewicht erreicht. Der Übergang vom linearen Bereich (Tunnelbereich) zur Sättigung ist dabei über ein breites Temperaturgebiet verschmiert [PAR92], [PAR93].

Fittet man den linearen Bereich für $T_1 < 40$ K mit einer Geraden an, erhält man über Gl. (2.47) das Produkt aus der isothermen Kompressibilität, dem Grüneisenparameter und der spektralen Zustandsdichte für NbTi-D:

$$\kappa_T \Gamma P = -1.5 \cdot 10^{46} \text{ J}^{-2}.$$

Die Verlängerung des linearen Fits zu höheren Temperaturen hin (blaue gestrichelte Linie in Abb. 5.14) liefert einen Schnittpunkt mit der verlängerten Geraden im Bereich der Sättigung (schwarze gestrichelte Linie). Dieser Schnittpunkt kann als die Einfriertemperatur definiert werden und beträgt für NbTi-D:

$$T^* = 51 \text{ K}.$$

Dieses T^* ist außergewöhnlich hoch und auch in der Energierelaxation für keinen anderen amorphen Festkörper bisher gefunden worden. Eine solch hohe Aktivierungsenergie deutet auf ZNS mit sehr großen Barrierenhöhen hin.

5.1.6. Vergleich der Ergebnisse mit Messungen der Langzeit-Energierelaxation

Das STM für amorphe Festkörper sagt für die Langzeit-Energierelaxation eine Wärmeabgabe voraus, die gemäß Gl. (2.23) umgekehrt proportional zur Meßzeit t nach der Abkühlung von der Anregungs- oder Starttemperatur T_1 ist. Von Abens und Sahling [ABE99a] wurde an einem 10 cm^3 großen Probenstück NbTi-D mit einer Deuteriumkonzentration von 8 at% die Langzeit-Energierelaxation gemessen. Diese Probe war wesentlich größer als die für die Messung des Ausdehnungskoeffizienten und der spezifischen Wärme und aus schon genannten Gründen war die Beladung mit ebenfalls exakt 10 at% Deuterium (der Konzentration der Probe für die Messung der spezifischen Wärme, thermischen Ausdehnung und Langzeit-Längenrelaxation) an diesem Probenstück nicht möglich.

Relaxiert wurde von Starttemperaturen $T_1 < 80$ K auf jeweils $T_0 = 1.34$ K. Auch bei diesen Messungen wurde die Probe zunächst bei der Temperatur des flüssigen Heliums $T_{\text{LHe}} = 4.2$ K über etwa zwei Wochen gehalten. Da die Messung der Energierelaxation empfindlicher als die der Längenrelaxation ist, war diese lange Wartezeit vor den eigentlichen Messungen nötig, um Relaxationen der Tunnelsysteme mit langen Relaxationszeiten abklingen zu lassen. Weiterführende Beschreibungen des Meßablaufes dieser Experimente findet man bei Abens [ABE99a].

In der Abb. 5.15 ist die Zeitabhängigkeit der Langzeit-Energierelaxation am System $(\text{NbTi})_{92}\text{D}_8$ dargestellt.

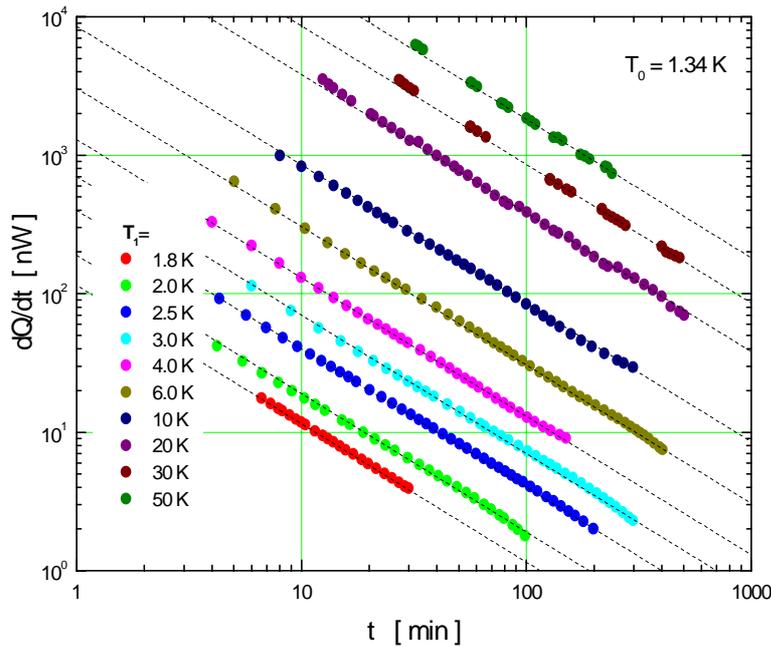


Abbildung 5.15:
Wärmeabgabe dQ/dt über der Zeit t nach Abkühlung des $(NbTi)_{92}D_8$ von verschiedenen Starttemperaturen T_1 auf $T_0=1.34$ K [ABE99a].

Die Übereinstimmung der experimentellen Ergebnisse mit der theoretisch zu erwartenden $1/t$ -Abhängigkeit wird in dieser doppelt-logarithmischen Darstellung durch den linearen Verlauf der Meßkurven deutlich. Mit steigender Starttemperatur wächst auch die abgegebene Wärme. Wie auch in den Ergebnissen der Langzeit-Längenrelaxation deutlich wurde, ist die erwartete $1/t$ -Abhängigkeit selbst für hohe Starttemperaturen gültig. Allerdings gibt es auch hier wegen der endlichen Abkühldauer Abweichungen für kurze Meßzeiten.

Von Abens wurde auch für das reine NbTi eine Langzeit-Energierelaxation beobachtet, die in der folgenden Abb. 5.16 dargestellt ist.

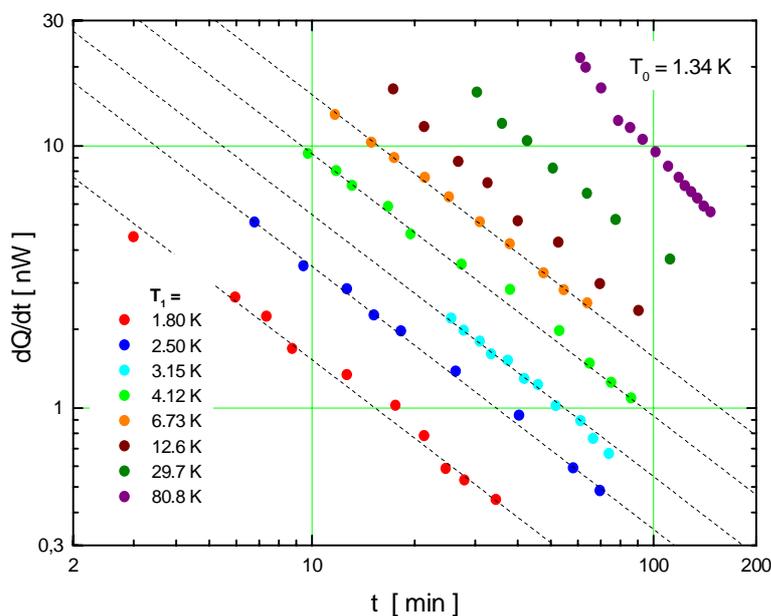


Abbildung 5.16:
Wärmeabgabe dQ/dt über der Zeit t nach Abkühlung von $Nb_{37}Ti_{63}$ von verschiedenen Starttemperaturen T_1 auf $T_0=1.34$ K [ABE99a].

Auch im Falle des NbTi folgen die experimentellen Ergebnisse für Abkühlungen von $T_1 < 8$ K wieder der theoretisch zu erwartenden $1/t$ -Abhängigkeit. Die gepunkteten Linien repräsentieren dieses Verhalten. Mit steigender Starttemperatur wächst wieder die von der Probe abgegebene Wärme. Wegen der endlichen Abkühldauer auf $T_0 = 1.34$ K kommt es auch hier zu Abweichungen für kurze Meßzeiten. Es ist aber deutlich zu sehen, daß die abgegebene Wärme nach Abkühlung des NbTi etwa 15 mal kleiner ist als die von NbTi-D. Bei hohen Starttemperaturen ($T_1 > 10$ K) ist wegen der geringen detektierten Wärmemenge die $1/t$ -Abhängigkeit wegen der endlich langen Abkühlzeit selbst nach längerer Meßzeit noch nicht erreicht. Für diese Meßkurven ist eine zeitliche Korrektur zur weiteren Auswertung nötig.

Die außergewöhnlich hohe Einfriertemperatur T^* des NbTi-D wird analog den Ergebnissen der Langzeit-Längenrelaxation auch bei den Ergebnissen der Langzeit-Energierelaxation von Abens in einer Darstellung gemäß *Abb. 5.17* deutlich. Hier ist die Wärmemenge dQ/dt über der Differenz der Temperaturquadrate ($T_1^2 - T_0^2$) aufgetragen, die 30 min nach Abkühlung der Probe von verschiedenen Starttemperaturen abgegeben wurde.

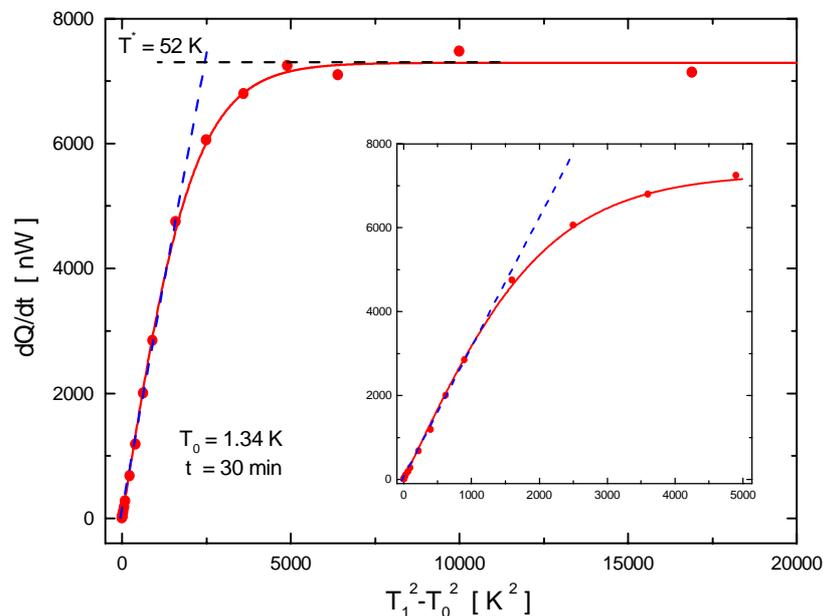


Abbildung 5.17:
Wärmeabgabe dQ/dt über $(T_1^2 - T_0^2)$ für $(\text{NbTi})_{92}\text{D}_8$, 30 min nach schneller Abkühlung von verschiedenen Starttemperaturen T_1 auf $T_0 = 1.34$ K [ABE99a]. Erklärung der gestrichelten Linien im Text.

Das Inset in *Abb. 5.17* zeigt den linearen Bereich der Abhängigkeit, der sich auch hier bis etwa 40 Kelvin ausdehnt. Anschließend flacht die Kurve ab und erreicht ihre Sättigung bei $T \geq 60$ K. Verlängert man den Fit an den linearen Bereich (blaue gestrichelte Linie) und die Tangente an den Bereich der Sättigung (schwarze gestrichelte Linie), erhält man mit dem Schnittpunkt der beiden Geraden wieder die Einfriertemperatur, die hier zu $T^* = 52$ K

bestimmt wird. Dieses Ergebnis stimmt sehr gut mit dem Wert überein, den die Messung der Langzeit-Längenrelaxation liefert. Überhaupt sind die Zeit- und Temperaturabhängigkeiten beider Relaxationsarten analog zueinander, was bedeutet, daß die Behandlung der niederenergetischen Anregungszustände im Rahmen des STM für beide Relaxationseffekte mit dem Experiment gut übereinstimmende Ergebnisse liefert.

Über Gl. (2.23) kann der lineare Teil in *Abb. 5.17* angefüttet werden und man erhält für die spektrale Zustandsdichte den Wert:

$$P_Q(8\text{at}\%) = 7.8 \cdot 10^{45} \text{ J}^{-1} \text{ m}^{-3} .$$

Experimentelle Ergebnisse von Abens und Sahling am Material NbTi-H mit verschiedenen H-Konzentrationen zeigten, daß die spektrale Zustandsdichte proportional der Konzentration des Wasserstoffes ist. Unter der Annahme, daß dies ebenso für die Beladung des NbTi mit Deuterium gilt, wurde der Wert für 8 at% Deuterium dann für NbTi-D mit 10 at% Deuterium linear extrapoliert. Man erhält so für die spektrale Zustandsdichte des (NbTi)₉₀D₁₀ den Wert:

$$P_Q(10\text{at}\%) = 9.8 \cdot 10^{45} \text{ J}^{-1} \text{ m}^{-3} .$$

Dieser Wert ist im Vergleich zu dem Wert P_C , der aus Messungen der spezifischen Wärme erhalten wurde, etwa 30 % größer. Diese Diskrepanz ist für andere amorphe Materialien, wie PLZT [SAH86] und a-SiO₂ [PAR93] ebenfalls gefunden worden und deutet darauf hin, daß das STM nicht in der Lage ist, alle Eigenschaften mit ein und dem selben Satz von Parametern befriedigend zu beschreiben.

Setzt man den Wert $P_Q(10\text{at}\%)$ in das $\kappa_T \cdot \Gamma \cdot P$ -Produkt aus *Abschnitt 5.1.5* ein, erhält man für den Grüneisenparameter der ZNS, die für die Langzeit-Längenrelaxation verantwortlich sind, den folgenden Wert:

$$\Gamma_L = - 2.0 .$$

Auch dieser Wert unterscheidet sich stark von dem Wert $\Gamma_{\text{ZNS}} = -57$, der aus Messungen der spezifischen Wärme und des linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten berechnet wurde. Diese Ergebnisse zeigen recht deutlich, daß durch die unterschiedlichen Meßmethoden jeweils verschiedene Anregungen detektiert werden und sich deshalb die erhaltenen Absolutbeträge von P und auch von Γ unterscheiden.

Einen deutlichen Unterschied der experimentellen Ergebnisse an NbTi im Vergleich zu denen an NbTi-D zeigt auch die folgende *Abb. 5.18*, in der die Abhängigkeit der abgegebenen Wärmemenge von der Differenz der Temperaturquadrate ($T_1^2 - T_0^2$) für die Zeit 30 min nach Abkühlung der Probe von verschiedenen Starttemperaturen auf $T_0 = 1.34$ K aufgetragen ist. Der lineare Bereich erstreckt sich hier allerdings nur bis etwa 4.5 Kelvin und die Sättigung ist bereits bei $T \leq 40$ K erreicht. Die Einfriertemperatur, erhältlich wieder aus dem Schnittpunkt der Tangenten an den linearen Bereich (rote Linie im Inset der *Abb. 5.17*) und den Bereich der Sättigung (nicht eingezeichnet), beträgt bei diesem Material nur $T^* = 9$ K und ist damit etwa 6 mal kleiner als die des NbTi-D.

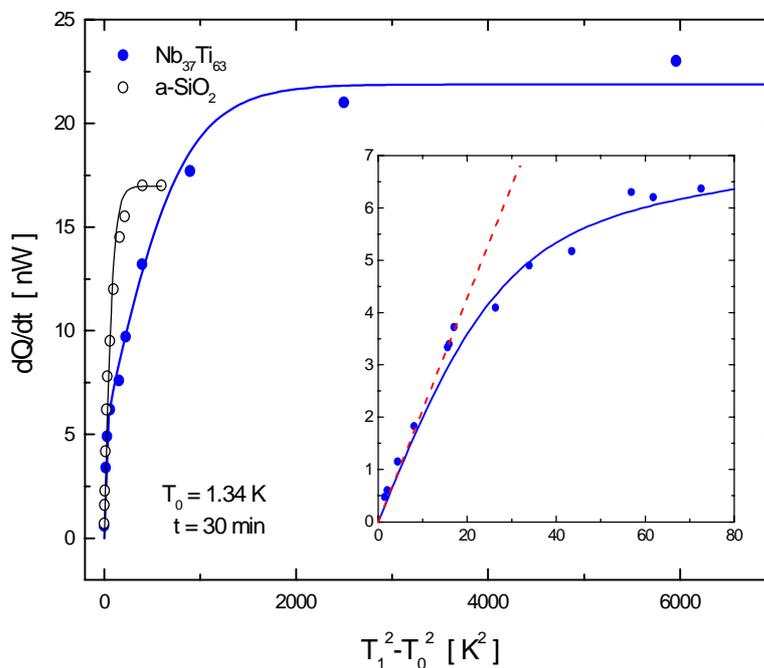


Abbildung 5.18:

Wärmeabgabe dQ/dt über $(T_1^2 - T_0^2)$ für $Nb_{37}Ti_{63}$ und $a-SiO_2$, 30 min nach schneller Abkühlung von verschiedenen Starttemperaturen T_1 auf $T_0 = 1.34$ K [ABE99a]. Erklärung der gestrichelten Linien im Text.

Fittet man den linearen Teil in *Abb. 5.18* mit Gl. (2.23) an, erhält man für die spektrale Zustandsdichte des $Nb_{37}Ti_{63}$ den für amorphe Festkörper typischen Wert:

$$P_Q = 5.2 \cdot 10^{44} \text{ J}^{-1} \text{ m}^{-3} .$$

Zum Vergleich ist in der *Abb. 5.18* die Kurve für das Referenzmaterial amorphes Quarzglas mit $P_C = 2.4 \cdot 10^{44} \text{ J}^{-1} \text{ m}^{-3}$ und $T^* = 4$ K mit eingezeichnet. Die Werte dieses Materiales liegen noch einmal 55 % unter denen des reinen NbTi, was die Unmöglichkeit der Detektierung der Längenrelaxation für $a-SiO_2$ in der verwendeten Anlage begründet.

Im Vergleich mit dem Wert P_C aus der Messung der spezifischen Wärme ist P_Q etwa 8 mal kleiner. Die Diskrepanz ist hier geringer als bei den Ergebnissen des deuterierten Materials. Eine mögliche Erklärung dafür ist die wesentlich tiefere Einfriertemperatur T^* des NbTi in Verbindung mit der unterschiedlichen Meßdauer der Relaxationsexperimente in Vergleich zu den Messungen der thermischen Ausdehnung und der Wärmekapazität.

Da die Längenrelaxation für das reine NbTi nicht auflösbar war, kann das $\kappa_T \cdot \Gamma \cdot P$ -Produkt analog *Abschnitt 5.1.5* nicht bestimmt werden. Im Rahmen des Auflösungsvermögens kann aber eine Abschätzung vorgenommen werden, die mit dem Wert P_Q eine Aussage über den Grüneisenparameter der ZNS, die für die Langzeit-Längenrelaxation des Nb₃₇Ti₆₃ verantwortlich sind, gestatten:

Die experimentellen Werte des ausgeheizten NbTi in der *Abb. 5.13*, welche die relative Längenänderung der Probe nach schneller Abkühlung von $T_1 = 40$ K auf $T_0 = 4.48$ K über dem $\ln(t/t_1)$ darstellt, repräsentieren in dieser Darstellung eine verrauschte Gerade mit dem Anstieg Null. Das Rauschen beträgt dabei etwa $\pm 2.5 \times 10^{-10}$. Der Effekt der Längenrelaxation kann nur innerhalb des Rauschens liegen, da er sonst hätte aufgelöst werden müssen. Mit dem Wert $\ln(t/t_1) = 2$ kann der betragsmäßige Anstieg der aus der Langzeit-Längenrelaxation resultierenden Geraden zu $\leq 1.25 \times 10^{-10}$ abgeschätzt werden.

Das $\kappa_T \cdot \Gamma \cdot P$ -Produkt kann man aber erst aus einer Darstellung gemäß *Abb. 5.14* erhalten. Um aus der Auftragung des abgeschätzten Anstieges $(dL/d\ln t)/L(t_1)$ über $(T_1^2 - T_0^2)$ im Endeffekt den GP der ZNS zu erhalten, muß aber beachtet werden, daß für T_1 hier nicht 40 K eingesetzt werden darf, sondern nur maximal der Wert der Einfriertemperatur $T^* = 9$ K des reinen NbTi. Für höhere Temperaturen gilt wegen der Sättigung aufgrund der thermischen Aktivierung nicht mehr der lineare Zusammenhang zwischen dem Anstieg der Geraden aus *Abb. 5.13* und $(T_1^2 - T_0^2)$, und das $\kappa_T \cdot \Gamma \cdot P$ -Produkt würde folglich zu klein bestimmt werden. Somit ergibt sich ein Anstieg von $(dL/d\ln t)/L(t_1)$ über $(T_1^2 - T_0^2)$ zu $\leq 2 \times 10^{-12} \text{ K}^{-2}$. Über Gl. (2.47) kann man dann mit der spektralen Zustandsdichte $P_Q = 5.2 \times 10^{44} \text{ J}^{-1} \text{ m}^{-3}$ aus den Messungen der Langzeit-Energierelaxation von Abens den GP der ZNS des Nb₃₇Ti₆₃ erhalten:

$$|\Gamma_L| < 20.$$

In der *Tab. 5.4* sind zum Vergleich noch einmal alle wichtigen Fitparameter und erhaltenen Größen der Materialien NbTi-D und NbTi zusammengestellt.

	(NbTi) ₉₀ D ₁₀	Nb ₃₇ Ti ₆₃
$a_{\text{ZNS}} \left(\frac{10^{-9}}{\text{K}^2} \right)$	-2.8	-3.4
$a_{e_nl} \left(\frac{10^{-9}}{\text{K}^2} \right)$	5.4	11.8
$b_{\text{Ph}} \left(\frac{10^{-10}}{\text{K}^4} \right)$	1.8	1.5
$c_{\text{Ph}} \left(\frac{10^{-13}}{\text{K}^{-6}} \right)$	-3.8	-1.8
$d \left(\frac{10^{-3} \text{ mJ}}{\text{g K}^2} \right)$	3.0	1.9
$e \left(\frac{10^{-3} \text{ mJ}}{\text{g K}^4} \right)$	2.1	2.1
$C = \Delta_0/k_B T$	1.25	1.15
$P_C \left(\frac{10^{44}}{\text{Jm}^3} \right)$	74	43
$P_Q \left(\frac{10^{44}}{\text{Jm}^3} \right)$	98	5.2
Γ_{ZNS}	-57	-111
Γ_{Ph}	5	4
Γ_L	-2	$ \Gamma_L < 20$
$T^* [\text{K}]$	51	9
$T_c [\text{K}]$	7.2	9.1
$\alpha_{\text{SL}}/\alpha_{\text{NL}}$	1.4	1.2

Tabelle 5.4:

Fitparameter und experimentelle Ergebnisse für die Materialien NbTi-D und NbTi.

Die Parameter $a_{\text{ZNS}}, a_{e_nl}, b_{\text{Ph}}, c_{\text{Ph}}, d, e$ und C wurden durch Anfitzen des Ausdehnungskoeffizienten und der spezifischen Wärme mit den Gl. (3.16), (3.15) bzw. (5.1) erhalten. Die Spektraldichten P_C und P_Q wurden mit den Gl. (2.17) bzw. (2.23) berechnet. Die GP Γ_{ZNS} und Γ_{Ph} wurden unter Verwendung der entsprechenden Fitparameter der Meßergebnisse des Ausdehnungskoeffizienten und der spezifischen Wärme mittels Gl. (2.35) berechnet. Der Grüneisenparameter Γ_L wurde aus den Meßergebnissen der Langzeit-Energierelaxation und Langzeit-Längenrelaxation über die Gl. (2.23) und (2.47) berechnet. Um Γ_L für das (NbTi)₉₀D₁₀ zu berechnen, wurde P_Q von (NbTi)₉₂D₈ linear extrapoliert. Die Einfriertemperatur T^* wurde im Falle des NbTi-D aus der Messung der Langzeit-Längenrelaxation in guter Übereinstimmung mit dem Wert $T^*=52$ K aus der Langzeit-Energierelaxation gefunden. Das Verhältnis des Ausdehnungskoeffizienten im Bereich der Supraleitung zu dem im Bereich der Normalleitung bei T_c wurde durch Extrapolation der beiden Kurvenstücke über T_c hinaus ermittelt.

5.1.7. Der Grüneisenparameter im Rahmen des Standard-Tunnel-Modells

Bei der Diskussion des Grüneisenparameters in *Abschnitt 2.4.* im Rahmen des Standard-Tunnel-Modells wurden die Energie E und die Relaxationszeit τ als unabhängige Parameter betrachtet. Um den Zusammenhang zu anderen Eigenschaften des amorphen Festkörpers herzustellen, soll im folgenden untersucht werden, welche zusätzlichen Bedingungen die Asymmetrieenergie Δ und die Tunnelaufspaltung Δ_0 erfüllen müssen, damit der Grüneisenparameter unabhängig von Temperatur und Zeit ist.

Für den makroskopischen Grüneisenparameter wurde mit Gl. (2.43) folgender Ausdruck abgeleitet [PHI87]:

$$\tilde{A} = \frac{\sum c_E \tilde{A}_E}{\sum c_E}, \quad (5.4)$$

wobei c_E die spezifische Wärme ist und Γ_E der GP einer mikroskopischen Anregung mit der Energie E ist. Summiert wird über alle Tunnelsysteme E und τ . Für den mikroskopischen GP Γ_E gilt dabei:

$$\tilde{A}_E = -\frac{\partial \ln E}{\partial \ln V}. \quad (5.5)$$

Aus Gl. (5.4) folgt bei Annahme eines konstanten GP:

$$\Gamma = \text{konst.} \Rightarrow \Gamma = \Gamma_E \quad (5.6)$$

Mit der Energie eines einzelnen Tunnelsystems $E = \sqrt{\Delta^2 + \Delta_0^2}$ folgt aus Gl. (5.5):

$$\tilde{A}_E = -\frac{2\Delta\gamma}{3E^2} - \frac{\Delta_0 V}{E^2} \left(\frac{\partial \Delta_0}{\partial V} \right), \quad (5.7)$$

wobei $\gamma = \partial\Delta/2\partial e$ das Deformationspotential und $\partial e = \partial V/3V$ die Deformation ist (s. auch *Kapitel 2*). γ wird als konstant angenommen. Die Tunnelaufspaltung ist über Gl. (2.2) mit dem Tunnelparameter λ verbunden. Im STM wird ω als konstant angenommen, so daß Δ_0 nur noch eine Funktion von λ ist. Mit dieser Abhängigkeit erhält man aus Gl. (5.7)

$$\tilde{A}_E = -\frac{2\Delta\gamma}{3E^2} + \frac{\Delta_0^2 V}{E^2} \left(\frac{\partial \lambda}{\partial V} \right). \quad (5.8)$$

Mit Gl. (5.4) erhält man dann für den makroskopischen GP aus Gl. (5.8) die folgende Gleichung:

$$\tilde{A} = \tilde{A}_1 + \tilde{A}_2 = \frac{1}{c} \sum c_E \left(-\frac{2\Delta\gamma}{3E^2} \right) + \frac{1}{c} \sum c_E \frac{\Delta_0^2 V}{E^2} \left(\frac{\partial \lambda}{\partial V} \right). \quad (5.9)$$

Im folgenden sollen die beiden Terme der Gl. (5.9) getrennt voneinander betrachtet werden. Bei der Auswertung des ersten Beitrages ist zu beachten, daß die spezifische Wärme eines Zwei-Niveau-Systems c_E einen Schottky-Peak mit dem Maximum bei $k_B T \approx E$ bildet. Deshalb liefern nur Tunnelsysteme mit der Energie $k_B T$ bei der Summation einen Beitrag und müssen berücksichtigt werden. Es folgt somit:

$$\tilde{A}_1 = -\frac{1}{c} \sum c_E \frac{2\Delta\gamma}{3E^2} \approx -\sum \frac{2\Delta\gamma}{3E^2} \approx -\frac{2\gamma \langle \Delta \rangle}{3E^2} , \quad (5.10)$$

wobei Γ_1 durch den Mittelwert der Asymmetrie $\langle \Delta \rangle$ bestimmt ist. Diese mittlere Asymmetrie soll nun für die Temperatur $T = 1$ K, bei der die ZNS die Eigenschaften eines amorphen Festkörpers zu dominieren beginnen, abgeschätzt werden:

Aus Ultraschall- und thermischen Messungen ist bekannt, daß das Deformationspotential γ in der Größenordnung von etwa 1 eV liegt [HUN76]. Mit $\Gamma = 1$, einem für die meisten amorphen Materialien gültigen Wert, erhält man schließlich $\langle \Delta \rangle / E \approx 10^{-4}$. Da $|\Delta|$ so groß wie E selbst werden kann, nahm Phillips [PHI73] an, daß Δ sowohl positiv als auch negativ sein kann und der Mittelwert der Asymmetrie durch die Spektraldichte $P(\Delta)$ bestimmt ist. Das STM setzt eine symmetrische Spektraldichte voraus, die eine Konstante ist. Somit ist der Mittelwert $\langle \Delta \rangle$ gleich Null.

Einige Autoren [SAH86], [DOB86b], [ACK84] vermuteten die Ursache für die von ihnen erhaltenen GP im Vorhandensein einer kleinen Asymmetrie in $P(\Delta)$, die ungünstigerweise aber zu klein ist, um direkt meßbar zu sein.

Wird die Existenz einer temperaturunabhängigen Asymmetrie angenommen, dann sollte auch $\langle \Delta \rangle \propto T$ gelten. Damit folgt aus Gl. (5.10):

$$\tilde{A}_1 \propto -\frac{\gamma \langle \Delta \rangle}{T^2} \propto -\frac{1}{T} . \quad (5.11)$$

Das bedeutet, daß selbst eine kleine Asymmetrie in der spektralen Zustandsdichte $P(\Delta)$ eine T^{-1} -Abhängigkeit des GP zur Folge hat. Die Ursache einer solchen Asymmetrie kann struktureller Art des Probenmaterials sein und eine Erklärung dafür darstellen, daß Γ nicht grundsätzlich als konstant gefunden wird.

Eine detaillierte Summation über alle Relaxationszeiten ergibt, daß Γ_1 , in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen, nicht von der Zeit abhängt.

Für das NbTi-D wurde ein temperatur- und zeitunabhängiger Grüneisenparameter gefunden. Eine mögliche Beschreibung sollte die Annahme $\Gamma_1 = \langle \Delta \rangle = 0$ und ein konstanter Wert von Γ_2 sein.

Für diesen Fall gilt:

$$\tilde{A}_2 = \frac{1}{c} \sum c_E \frac{\Delta_0^2 V}{E^2} \left(\frac{\partial \lambda}{\partial V} \right) = \frac{\Delta_0^2 V}{E^2} \left(\frac{\partial \lambda}{\partial V} \right) = \tilde{A}. \quad (5.12)$$

Aus dieser Gleichung folgt, daß $\partial \lambda / \partial V$ keine Konstante ist, wie in Ref. [PHI73] gefunden wurde, sondern von Δ und Δ_0 abhängt.

$$\left(\frac{\partial \lambda}{\partial V} \right) = \frac{\tilde{A}}{V} \left(1 + \left(\frac{\Delta}{\Delta_0} \right)^2 \right) \quad (5.13)$$

Wie in obiger Gleichung deutlich wird, hängt $\partial \lambda / \partial V$ quadratisch vom Verhältnis Δ / Δ_0 ab und für die relative Änderung der Tunnelaufspaltung folgt

$$\frac{1}{\Delta_0} \left(\frac{\partial \Delta_0}{\partial V} \right) = - \frac{\tilde{A}}{V} \left(1 + \left(\frac{\Delta}{\Delta_0} \right)^2 \right). \quad (5.14)$$

Die Ableitung $(\partial \Delta_0 / \partial V)$ steigt mit ansteigendem Verhältnis von Δ / Δ_0 . Das STM fordert ein Δ_0 , das unabhängig von Δ ist. Gl. (5.14) zeigt aber, daß dies nicht für die Ableitung von Δ_0 bezüglich des Volumens gilt. Ein konstanter Grüneisenparameter fordert eine Abhängigkeit dieser Ableitung von dem Verhältnis Δ / Δ_0 . Die Volumenabhängigkeit der Energie E eines Tunnelzustandes wäre in diesem Fall durch die zwei Konstanten γ und Γ charakterisiert. Da aber λ nur in einem relativ engen Bereich existiert, andererseits $\partial \lambda / \partial V$ nach Gl. (5.13) sehr große Werte annehmen kann, sollte dieses Ergebnis mit Vorsicht betrachtet werden.

Obwohl die hier vorgestellten experimentellen Ergebnisse einen konstanten GP untermauern, muß beachtet werden, daß sie bis heute die einzigen Messungen eines zeitabhängigen thermischen Ausdehnungskoeffizienten sind und es nicht auszuschließen ist, daß die thermische Ausdehnung anderer Systeme keine Zeitabhängigkeit aufweist. Aus diesem Grund ist es interessant, einen zeitunabhängigen Ausdehnungskoeffizienten im Rahmen des STM zu betrachten:

Mit der Annahme $\partial \lambda / \partial V = \text{const.}$ und $\Gamma_1 = 0$ liefert die Summation des zweiten Terms in Gl. (5.9) über alle Zustände (E, τ) bis zu $\tau = t$:

$$\tilde{A} = \tilde{A}_2 = \frac{1}{c} \sum c_E \frac{\Delta_0^2 V}{E^2} \left(\frac{\partial \lambda}{\partial V} \right) = \frac{2V(\partial \lambda / \partial V)}{\ln(4t / \tau_{\min})}. \quad (5.15)$$

In diesem Falle wäre der makroskopische Grüneisenparameter Γ zeitabhängig und entsprechend Gl. (2.17) und Gl. (2.35) müßte der thermische Ausdehnungskoeffizient unabhängig von der Meßzeit sein:

$$\alpha = \frac{\pi^2}{18} \left(\frac{\partial \lambda}{\partial V} \right) V \kappa_T P k_B^2 T . \quad (5.16)$$

Für die (NbTi)₉₀D₁₀-Probe besitzt der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient α aber eine extrem große logarithmische Zeitabhängigkeit, weshalb eine Messung dieses Effektes überhaupt erst möglich war. Für alle anderen amorphen Materialien, die bisher untersucht wurden, war die Auflösung der Meßanlagen nicht ausreichend genug, um Aussagen über die Zeitabhängigkeit zu erhalten.

Zusammenfassend wird eingeschätzt, daß es noch nicht möglich ist, zwischen den unterschiedlichen Varianten zur Beschreibung des GP im Rahmen des STM zu unterscheiden.

5.2. Polycarbonat (PC)

5.2.1. Thermodynamische Zusammenhänge

Wie im folgenden gezeigt wird, existiert eine Beziehung zwischen der Druckabhängigkeit der Wärmekapazität und dem thermischen Ausdehnungskoeffizienten.

Da von Geilenkeuser [GEI00] Messungen der Wärmekapazität des amorphen Polymers Polycarbonat (PC) unter verschiedenen Drücken bis hin zu $p \sim 0.5$ GPa im Temperaturgebiet $T \geq 0.2$ Kelvin durchgeführt wurden, war die Überprüfung des thermodynamischen Zusammenhanges von großem Interesse.

Für die Ableitung der Wärmekapazität nach dem Volumen bei konstanter Temperatur folgt mit Gl. (2.38):

$$\left(\frac{\partial C}{\partial V} \right)_T = T \cdot \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} . \quad (5.17)$$

Mit Gl. (2.30) kann man weiter schreiben:

$$\left(\frac{\partial C}{\partial V} \right)_T = T \frac{\partial}{\partial T} \frac{\beta}{\kappa_T} \approx \frac{T}{\kappa_T} \left(\frac{\partial \beta}{\partial T} \right)_V , \quad (5.18)$$

wobei hier in guter Näherung $\kappa_T(T) = \kappa_T(T = 0 \text{ K})$ als temperaturunabhängig angenommen wurde. Man kann außerdem mit Gl. (2.29) schreiben:

$$\left(\frac{\partial C}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial C}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = -\frac{1}{V \kappa_T} \left(\frac{\partial C}{\partial p} \right)_T . \quad (5.19)$$

Der Vergleich der Ergebnisse der beiden letzten Gleichungen liefert:

$$-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial C}{\partial p}\right)_T = T\left(\frac{\partial \beta}{\partial T}\right)_V . \quad (5.20)$$

Für den gesuchten Zusammenhang zwischen Druckabhängigkeit der Wärmekapazität und Temperaturabhängigkeit des Volumenausdehnungskoeffizienten folgt schließlich:

$$\left(\frac{\partial C}{\partial p}\right)_T = -TV\left(\frac{\partial \beta}{\partial T}\right)_V . \quad (5.21)$$

Bei den Messungen der thermischen Ausdehnung wird aber nicht die Größe $(\partial\beta/\partial T)$ gemessen, sondern das Integral über einen Temperaturbereich dT . Es folgt also für die Meßgröße β :

$$\beta(T) = -\int_0^T \frac{1}{TV}\left(\frac{\partial C}{\partial p}\right)_T dT . \quad (5.22)$$

Die Messung der spezifischen Wärmekapazität von Polycarbonat (Handelsname des Herstellers: Lexan) unter verschiedenen Drücken wurde von Geilenkeuser in einem Mischungskryostaten im Temperaturgebiet 0.2 K bis 4 K durchgeführt. Eine ausführliche Beschreibung der Experimente ist in [GEI00] zu finden.

Für die Messung des linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten wurde aus dem gleichen Stück PC, aus dem auch die Probe für die Messung der spezifischen Wärme gefertigt wurde, eine neue zylindrische Probe mit dem Durchmesser 4 mm und einer Länge von 10.3 mm gefertigt. Im Temperaturbereich $T > 1.7$ K wurde in dem ^4He -Badkryostaten gemessen, während für Temperaturen $0.2 \text{ K} < T < 3 \text{ K}$ die Messung im Mischungskryostaten erfolgte.

5.2.2. Druckabhängigkeit der spezifischen Wärme

In der *Abb. 5.19* sind die Ergebnisse der druckabhängigen Messungen der spezifischen Wärme an dem Polycarbonat Lexan dargestellt. Um zusätzlich zum Debyeschen T^3 -Verhalten der spezifischen Wärme beitragende Anregungen deutlich zu machen, wurde hier wieder c_p/T^3 über der Temperatur T in doppelt-logarithmischer Auftragung dargestellt.

Unterhalb von $T = 1$ K zeigen die Meßkurven in dieser Darstellung eine lineare Abhängigkeit mit gleichem Anstieg für alle drei Kurven, was durch die gestrichelten Geraden deutlich gemacht ist. Im folgenden wird aus den Geraden für zwei verschiedene Druckwerte (0 Pa und 0.51 GPa) die Druckabhängigkeit der spezifischen Wärme von der Temperatur für den Bereich $T \leq 1$ K berechnet.

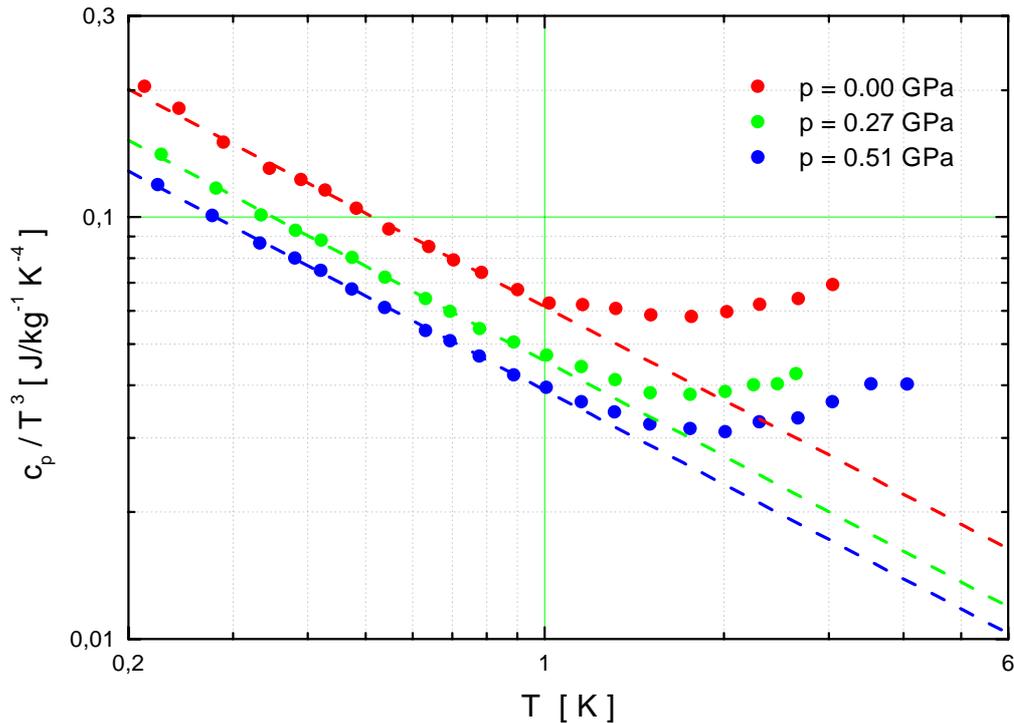


Abbildung 5.19: Wärmekapazität von PC in Abhängigkeit vom Druck in c_p/T^3 -Auftragung. Die gestrichelten Linien sind lineare Fits an den Bereich $T \leq 1 \text{ K}$ der entsprechenden Meßkurven [GEI00].

Für die Auswertung der Ergebnisse von Geilenkeuser in *Abb. 5.19* wird die folgende einfache Umschreibungsregel verwendet:

$$\frac{c_p}{T^3} = a \cdot T^b$$

$$\Rightarrow \log\left(\frac{c_p}{T^3}\right) = \log(a) + b \cdot \log(T) \quad . \quad (5.23)$$

Aus der Kurve für einen Druck von 0.51 GPa (blaue Symbole) folgt für $T < 1 \text{ K}$ für die spezifische Wärme des PC:

$$c_p(0.51 \text{ GPa}) = 0.043 \frac{\text{J}}{\text{kg K}^{3.32}} \cdot T^{2.32} \quad . \quad (5.24)$$

In analoger Form ergibt sich aus der Kurve für für den Druck Null (rote Symbole):

$$c_p(0 \text{ GPa}) = 0.067 \frac{\text{J}}{\text{kg K}^{3.32}} \cdot T^{2.32} \quad . \quad (5.25)$$

Schließlich erhält man für die Druckabhängigkeit der spezifischen Wärme mit der Annahme

$$\frac{\partial c_p}{\partial p} = \frac{\ddot{A}c_p}{\ddot{A}p} \quad (5.26)$$

den folgenden Ausdruck:

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p} \right)_T = \frac{c_p(0.51 \text{ GPa}) - c_p(0 \text{ GPa})}{0.51 \text{ GPa}} = \frac{-4.745 \cdot 10^{-11} \text{ J}}{\text{kg} \cdot \text{K}^{3.32} \text{ Pa}} \cdot T^{2.32} . \quad (5.27)$$

Mit Gl. (5.22) folgt dann unter Verwendung von $V = m/\rho$ und $\rho = 1190 \text{ kg/m}^3$ [JÄC96] (Dichte des Materials bei $p = 0 \text{ Pa}$) für den Volumenausdehnungskoeffizienten des PC Lexan:

$$\beta(V = \text{const.}, T) = \int_0^T \frac{1}{TV} \cdot \frac{4.745 \cdot 10^{-11} \text{ J}}{\text{kg} \cdot \text{K}^{3.32} \text{ Pa}} \cdot T^{2.32} dT . \quad (5.28)$$

Die Berechnung des Integrals liefert schließlich für den linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten:

$$\alpha = 8 \cdot 10^{-9} \text{ K}^{-3.32} \cdot T^{2.32} . \quad (5.29)$$

Der aus der Druckabhängigkeit der spezifischen Wärme hergeleitete lineare thermische Ausdehnungskoeffizient α des amorphen Polymers Polycarbonat Lexan ist somit im Tieftemperaturbereich $T < 1 \text{ K}$ durch eine $T^{2.32}$ -Abhängigkeit gekennzeichnet.

5.2.3. Thermische Ausdehnung

Um die Gültigkeit des in *Abschnitt 5.2.1* erhaltenen Zusammenhangs zwischen α und T zu überprüfen, wurde die thermische Ausdehnung im Temperaturgebiet $T > 0.3 \text{ K}$ im Mischungskryostaten gemessen.

In *Abb. 5.20* ist α/T^3 über der Temperatur für $T < 8 \text{ K}$ in der doppelt-logarithmischen Darstellung aufgetragen. Die verschiedenfarbigen Punkte stehen für die in den beiden unterschiedlichen Kryostaten experimentell ermittelten α -Werte (s. auch *Kapitel 4.3*). Dabei sieht man eine gute Übereinstimmung der erhaltenen Kurven an den Übergangsstellen. Deutlich sichtbar ist ein Plateau im Bereich $2 \text{ K} < T < 5 \text{ K}$, was ein rein Debyesches Verhalten des Ausdehnungskoeffizienten in diesem Temperaturbereich belegt. Mit sinkender Temperatur nimmt der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient stark zu, was auf die Existenz niederenergetischer Anregungen, der ZNS, hindeutet, die zusätzlich zu den

Phononen einen Beitrag zur thermischen Ausdehnung liefern. Die dafür typische lineare T -Abhängigkeit des linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten wird hier bei Temperaturen $T < 0.5$ K durch den linearen Verlauf in dieser Darstellung deutlich. Oberhalb des Plateaus wächst der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient aufgrund der ansteigenden Phononen-Zustandsdichte $g(\omega)$ schwächer als mit T^3 an, und es kommt wieder zu einer Abnahme der Größe α/T^3 in dieser Darstellung.

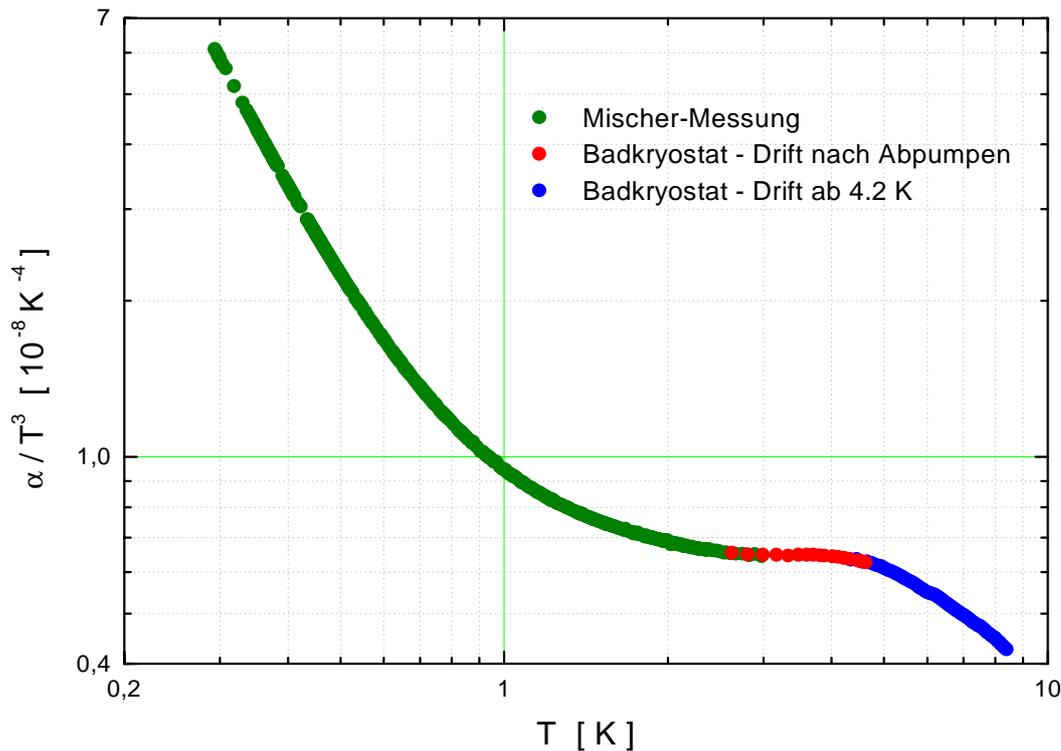


Abbildung 5.20: Temperaturabhängigkeit des linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten für das Polycarbonat Lexan in der doppelt-logarithmischen α/T^3 -Darstellung.

Für den Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit dem theoretischen Befund ist aber die *Abb. 5.21* günstiger, in der α über T für $T < 1.5$ K dargestellt ist. Die gestrichelte blaue Linie in dieser Abbildung repräsentiert den aus den druckabhängigen Messungen der spezifischen Wärme ermittelten Zusammenhang des Ausdehnungskoeffizienten mit der Temperatur für den Bereich $T < 1$ K, wo die ZNS das Verhalten der thermischen Ausdehnung dominieren. Es fällt auf, daß die experimentell erhaltene Kurve (olivgrüne Punkte) die erwartete T -Abhängigkeit zeigt, aber die Absolutwerte um einen Betrag von $\Delta\alpha \approx 1 \cdot 10^{-9} \text{ K}^{-1}$ über der theoretisch erwarteten Kurve (gestrichelte Linie) liegen. Eine mögliche Ursache dieser Abweichung könnte das begrenzte Auflösungsvermögen der Meßanordnung und der damit

verbundene Fehler in der Kalibrierung sein. Die rote Kurve durch die Meßpunkte ist ein Polynomfit gemäß Gl. (5.1) für $T \leq 8$ K mit den in Tab. 5.5 zusammengestellten Parametern. Dabei ist der 1. Term der Beitrag der Zwei-Niveau-Systeme zur thermischen Ausdehnung, während der 2. und 3. Term den Phononenbeitrag repräsentieren.

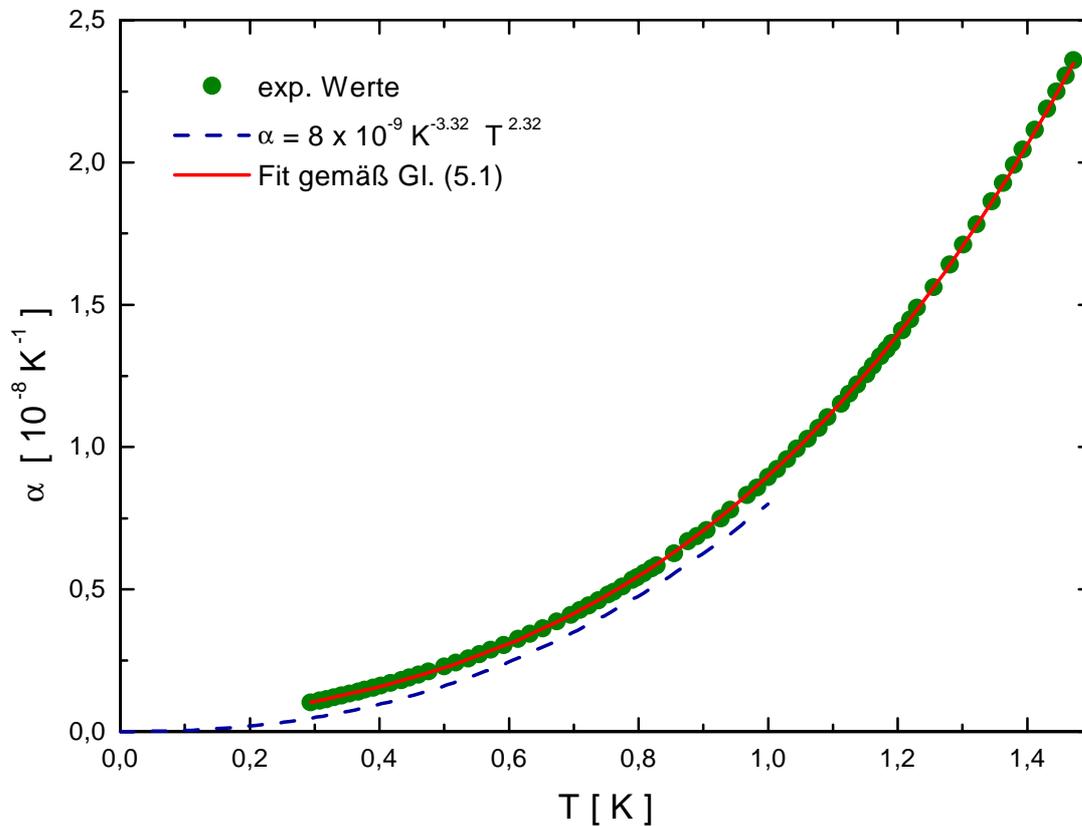


Abbildung 5.21: Temperaturabhängigkeit des linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten für das Polycarbonat Lexan im Vergleich mit dem aus der Druckabhängigkeit der spezifischen Wärme abgeleiteten Verlauf (gestrichelte Linie).

Tabelle 5.5: Fitparameter der thermischen Ausdehnung von PC Lexan für $T \leq 8$ K gemäß Gl. (5.1).

Probe	a [K ⁻²]	b [K ⁻⁴]	c [K ⁻⁶]
PC Lexan	2.5×10^{-9}	6.5×10^{-9}	-3.1×10^{-11}

5.2.4. Berechnung des Grüneisenparameters

Aus den Meßergebnissen der von Geilenkeuser gemessenen spezifischen Wärme und dem linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten kann über Gl. (2.35) mit der isothermen Kompressibilität $\kappa_T = 1.3 \cdot 10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$ [ESC98] und der Dichte $\rho = 1190 \text{ kg/m}^3$ [JÄC96] der makroskopische Grüneisenparameter berechnet werden. In der *Tab. 5.6* sind die Parameter des Fits an die spezifische Wärme gemäß Gl. (5.1) zusammengestellt.

Tabelle 5.6: Fitparameter der spezifischen Wärme von PC Lexan für $T < 8\text{K}$ analog Gl. (5.1).

Probe	D $\left[\frac{\text{mJ}}{\text{gK}^2} \right]$	e $\left[\frac{\text{mJ}}{\text{gK}^4} \right]$	f $\left[\frac{\text{mJ}}{\text{gK}^6} \right]$
PC Lexan	0.01535	0.04664	0.00224

In *Abb. 5.22* ist der mit den Fitfunktionen für die thermische Ausdehnung und die spezifische Wärme berechnete GP über der Temperatur doppelt-logarithmisch dargestellt.

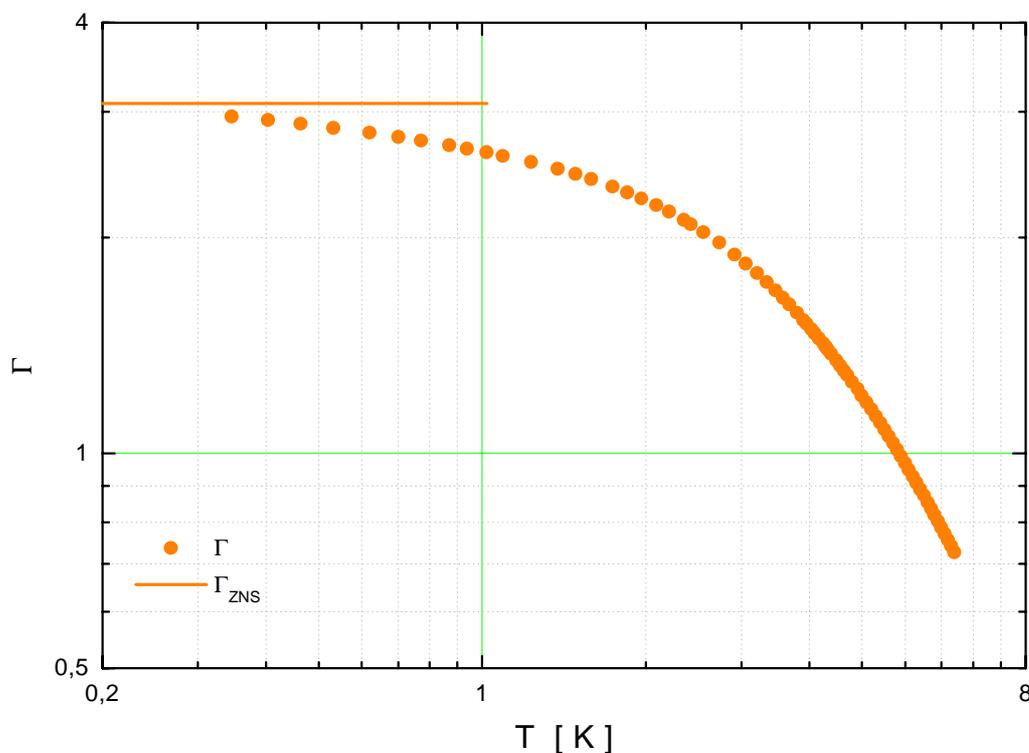


Abbildung 5.22: Temperaturabhängigkeit des makroskopischen Grüneisenparameters des Polycarbonats Lexan. Die orangefarbene Linie repräsentiert den GP der ZNS.

In der Abbildung ist die Zunahme des GP mit sinkender Temperatur gut zu sehen. Im Gegensatz zum NbTi ist der GP aber im gesamten Bereich positiv, da auch die thermische Ausdehnung positiv ist. Deutlich sichtbar ist das Einlaufen des makroskopischen GP gegen den festen Wert des GP der ZNS bei etwa 3.2, repräsentiert durch die orangefarbene Linie. Im Vergleich zu anderen amorphen Polymeren, wie dem PMMA mit $\Gamma_{ZNS} = -1$ [ACK84] oder dem Epoxydharz SC5 mit $\Gamma_{ZNS} = 0.3$ [ACK82a], ist der Betrag dieses Wertes recht groß.

Dieser positive Wert des Grüneisenparameters der ZNS für Polycarbonat macht wieder deutlich, daß die thermische Ausdehnung und der Grüneisenparameter amorpher Polymere auch keine Universalität aufweisen, wie die meisten anderen thermischen, akustischen und dielektrischen Eigenschaften amorpher Festkörper.

Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen des Standard-Tunnel-Modells für amorphe Materialien kann aus der Zeitabhängigkeit der spezifischen Wärme neben einer Langzeit-Energierelaxation auch eine Zeitabhängigkeit der thermischen Ausdehnung abgeleitet werden. Dieser Effekt war aber wegen des nicht ausreichenden Auflösungsvermögens der vorhandenen Dilatometer für die typischen amorphen Materialien, wie z. B. amorphes Quarzglas, bisher nicht nachweisbar.

Messungen der Langzeit-Energierelaxation am System $(\text{NbTi})_{92}\text{D}_8$ [ABE99a] nach schneller Abkühlung der Probe auf tiefe Temperaturen ergaben ein für amorphe Festkörper charakteristisches Verhalten mit einer hohen spektralen Zustandsdichte von $P_Q = 75 \times 10^{44} \text{ J}^{-1}\text{m}^{-3}$ und einer außergewöhnlich hohen Einfriertemperatur von etwa 52 K.

Ausgehend von diesen Ergebnissen wurde am System $(\text{NbTi})_{90}\text{D}_{10}$ erstmals die Zeitabhängigkeit der thermischen Ausdehnung durch Messung der Langzeit-Längenrelaxation nachgewiesen. Dazu wurde die Probe schnell von einer Temperatur T_1 auf die Temperatur $T_0 = 4.48 \text{ K}$ abgekühlt und die allmähliche Relaxation der Probenlänge bei dieser konstanten Temperatur mit einem CERNOX-Thermometer verfolgt. Das verwendete kapazitive Dilatometer wurde zu diesem Zweck verbessert und besitzt ein Auflösungsvermögen von $\Delta L_{\min} = 1 \text{ pm}$.

Die Meßergebnisse der Langzeit-Längenrelaxation von $(\text{NbTi})_{90}\text{D}_{10}$ zeigen ein logarithmisches Zeitverhalten der relativen Längenänderung der Probe, analog dem der spezifischen Wärme. In der grafischen Darstellung $\Delta L/L$ über $\ln(t/t_1)$, mit t_1 als einer willkürlichen konstanten Bezugszeit, wird dies durch einen linearen Verlauf der Kurven repräsentiert. Mit steigender Temperatur T_1 wächst der Anstieg der Geraden proportional zu $(T_1^2 - T_0^2)$. Experimentell konnte aus diesen Messungen die Einfriertemperatur zu $T^* = 51 \text{ K}$

ermittelt werden. Dieser Wert stimmt sehr gut mit dem Wert aus der Messung der Langzeit-Energierelaxation überein.

Diese erstmals realisierte Messung der Langzeit-Längenrelaxation von $(\text{NbTi})_{90}\text{D}_{10}$ ermöglichte die Bestimmung des Grüneisenparameters der ZNS durch die vorgestellte neue Methode. Die Meßergebnisse lassen sich mit einem temperatur- und zeitunabhängigen Grüneisenparameter $\Gamma_L = -2$ beschreiben.

Eine Analyse des Grüneisenparameters im Rahmen des STM ergab, daß ein konstanter Grüneisenparameter durch drei unterschiedliche Ansätze beschrieben werden kann:

- Der Grüneisenparameter wird durch das Deformationspotential γ und eine kleine Asymmetrie der Verteilungsfunktion $f(\Delta, \Delta_0)$ bezüglich Δ bestimmt. In diesem Fall ist der Grüneisenparameter zeitunabhängig, besitzt aber eine T^{-1} -Temperaturabhängigkeit. Um diese Abhängigkeit aufzuheben, sind Zusatzannahmen über die Art der Symmetrieabweichung erforderlich.
- Die Verteilungsfunktion ist symmetrisch bezüglich Δ . Das γ -proportionale Glied im Grüneisenparameter verschwindet. Der Grüneisenparameter wird durch die Volumenabhängigkeit des Tunnelparameters λ mit dem Zusammenhang $\partial\lambda/\partial V = (\tilde{A}/V)(1 + (\Delta/\Delta_0)^2)$ festgelegt. Da im STM angenommen wird, daß sich λ nur relativ wenig ändert, sollte auch seine Volumenabhängigkeit, entgegen der Aussage des angegebenen Zusammenhanges, klein sein.
- Die Verteilungsfunktion ist symmetrisch bezüglich Δ . Das γ -proportionale Glied im Grüneisenparameter verschwindet. Es wird eine konstante Volumenabhängigkeit der Tunnelaufspaltung, $\partial\Delta_0/\partial V = \text{konstant}$, angenommen. In diesem Fall ist der Grüneisenparameter zwar temperaturunabhängig, besitzt aber eine $(\ln(4t/\tau_{\min}))^{-1}$ -Abhängigkeit, aus der, im Widerspruch zu den vorliegenden Messungen, ein zeitunabhängiger Ausdehnungskoeffizient resultiert.

Die von Abens [ABE99a] gemessene Langzeit-Energierelaxation des reinen $\text{Nb}_{37}\text{Ti}_{63}$ zeigte zwar ebenfalls typisches amorphes Verhalten, aber mit einem deutlich kleineren Effekt. Die abgegebene Wärmemenge war beispielsweise rund 15 mal kleiner als die des $(\text{NbTi})_{92}\text{D}_8$. Ebenso lag die ermittelte Einfriertemperatur $T^* = 9$ K deutlich unter der des deuterierten Materials. Damit verbunden war eine spektrale Zustandsdichte der ZNS, die etwa 14 mal kleiner war als die des $(\text{NbTi})_{92}\text{D}_8$.

Die Messung der Langzeit-Längenrelaxation an $\text{Nb}_{37}\text{Ti}_{63}$ lieferte selbst bei Abkühlung von 40 K, einem Wert weit über der Einfriertemperatur des Materials, keinen im Rahmen des Auflösungsvermögens des Dilatometers detektierbaren Effekt. Ebenso konnte für das amorphe Quarzglas keine zeitabhängige Längenänderung aufgelöst werden.

Um die Temperaturabhängigkeit des Grüneisenparameters zu untersuchen, wurden die linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von $\text{Nb}_{37}\text{Ti}_{63}$ und $(\text{NbTi})_{90}\text{D}_{10}$ im Temperaturbereich $0.3 \text{ K} < T < 15 \text{ K}$ gemessen. Der Übergang zur Supraleitung wurde durch einen positiven Sprung des Ausdehnungskoeffizienten nachgewiesen. Im Falle des $\text{Nb}_{37}\text{Ti}_{63}$ wurde die Übergangstemperatur T_c zu 9.1 K bestimmt, während für $(\text{NbTi})_{90}\text{D}_{10}$ $T_c = 7.2 \text{ K}$ erhalten wurde. Beide Temperaturen stimmen sehr gut mit den aus der spezifischen Wärme abgeleiteten Werten [ABE99a] überein. Die Beladung des NbTi mit Deuterium reduziert die Übergangstemperatur, wobei eine lineare Abhängigkeit von der Deuterium-Konzentration gefunden wurde.

Durch eine theoretische Analyse des Ausdehnungskoeffizienten oberhalb von T_c mit Hilfe eines Polynoms bzw. unterhalb T_c mit einer Funktion mit zusätzlichen Termen zur Beschreibung des exponentiell mit der Temperatur abfallenden Beitrages der normalleitenden Leitungselektronen konnten die Beiträge der einzelnen Anregungen (ZNS, Elektronen, Phononen) zur thermischen Ausdehnung bestimmt werden. Die ZNS liefern für beide Systeme im gesamten Temperaturbereich einen negativen Beitrag zum Ausdehnungskoeffizienten. Unterhalb von 2.4 K überwiegt ihr Beitrag die Summe der übrigen Beiträge und der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient wird negativ.

Aus dem Temperaturverlauf der spezifischen Wärme beider Systeme lassen sich ebenfalls die Beiträge der einzelnen Anregungssysteme separieren. Mit dem Beitrag der ZNS zur spezifischen Wärme und zum Ausdehnungskoeffizienten kann ein Grüneisenparameter berechnet werden. Für $(\text{NbTi})_{90}\text{D}_{10}$ erhält man $\Gamma_{\text{ZNS}} = -57$. Dieser Wert unterscheidet sich stark von dem Wert $\Gamma_L = -2$, der aus den Relaxationsmessungen erhalten wurde. Ein ähnlicher Unterschied ist auch im Falle des reinen $\text{Nb}_{37}\text{Ti}_{63}$ festzustellen, für welches mit dieser Methode $\Gamma_{\text{ZNS}} = -111$ gefunden wurde und aus den Relaxationsmessungen der Betrag $|\Gamma_L| < 20$ abgeschätzt werden konnte.

Die Ursache der Diskrepanz ist bis jetzt noch nicht verstanden. Es wird angenommen, daß die spektrale Zustandsdichte P möglicherweise nicht exakt konstant bis zu den größten Relaxationszeiten ist.

Außerdem muß berücksichtigt werden, daß die Messung der Langzeit-Längenrelaxation bei 4.5 K durchgeführt wurde und somit nur ZNS mit Energien oberhalb dieser Temperatur erfaßt wurden, während die Messung der thermischen Ausdehnung einen größeren Temperaturbereich umfaßt, der bis herab zu 0.3 K reicht. Außerdem bedingen die unterschiedlichen Methoden der Grüneisenparameter-Bestimmung verschiedene Meßzeiten und somit die Erfassung von ZNS mit unterschiedlichen Relaxationszeiten.

Im zweiten Teil der vorliegenden Arbeit wurde der thermodynamische Zusammenhang zwischen der von Geilenkeuser [GEI00] gemessenen Druckabhängigkeit der spezifischen Wärme des amorphen Polymers Polycarbonat LEXAN mit der thermischen Ausdehnung im Temperaturbereich unterhalb 1 K untersucht. Die experimentelle Überprüfung erfolgte durch Messung des linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten im Bereich $0.3 \text{ K} < T < 9 \text{ K}$. Die erhaltene Temperaturabhängigkeit des Ausdehnungskoeffizienten stimmt dabei gut mit der aus den Daten der spezifischen Wärme erhaltenen Abhängigkeit $\alpha = 8 \times 10^{-9} \text{ K}^{-3.32} T^{2.32}$ überein.

Weiterhin wurden der Grüneisenparameter des Gesamtsystems und der ZNS aus den Meßergebnissen der spezifischen Wärme und dem linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten berechnet. Für den Beitrag der ZNS wurde der konstante Wert $\Gamma_{\text{ZNS}} = 3.2$ erhalten.

Obwohl die hier vorgestellten Ergebnisse für das Material NbTi-D eine klare Zeitabhängigkeit der thermischen Ausdehnung ausweisen und sich die Ergebnisse gut mit einem konstanten Grüneisenparameter im Rahmen des STM beschreiben lassen, sind die gewonnenen Erkenntnisse nicht ohne weiteres verallgemeinerbar. Für alle anderen bisher untersuchten amorphen Materialien war die Auflösung der Messungen noch nicht ausreichend, um die eventuelle Existenz einer Zeitabhängigkeit ihrer Ausdehnungskoeffizienten nachzuweisen.

Hochauflösende Untersuchungen der Langzeit-Längenrelaxation an typischen amorphen Festkörpern, wie dem amorphen Quarzglas, wären deshalb von großem Interesse für das Verständnis der thermischen Ausdehnung glasartiger Materialien. Da die Einfrieremperaturen im Bereich 3.5 K bis 6 K liegen [PAR93], ist eine sehr tiefe Endtemperatur T_0 , auf die abgekühlt wird, anzustreben. Da die zu detektierenden Längenänderungen für diese Materialien im Bereich $\Delta L/L \leq 10^{-10}$ liegen, ist eine um etwa zwei Größenordnungen höhere Auflösung des Dilatometers nötig.

Bei Verwendung des in dieser Arbeit vorgestellten kapazitiven Dilatometers könnte dieses hohe Auflösungsvermögen theoretisch durch Verbesserung der Kapazitätsmessung bis zu einer Genauigkeit von 5×10^{-7} pF erreicht werden. Dies erfordert zum einen eine sehr gute mechanische Entkopplung der Meßzelle von der Umgebung, um Schwingungen zu vermeiden und zum anderen eine sehr gute Schirmung der Meßleitungen und des Kondensators, um elektromagnetische Störeinflüsse zu verhindern.

Um eine besonders empfindliche und stabile Kapazitätsmessung zu erreichen, empfiehlt es sich außerdem, den Referenzkondensator der Kapazitätsmeßbrücke mit in den Tieftemperaturteil des Kryostaten einzubauen [GRE85], [BAL90].

Alles in allem ist die notwendige Verbesserung des Auflösungsvermögens des kapazitiven Dilatometers um etwa zwei Größenordnungen mit sehr großem experimentellen Aufwand verbunden.

Eine andere Möglichkeit ist die Verwendung eines SQUID-Dilatometers, wie es von Ackermann et al. [ACK82b] bereits zur Messung des linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten verwendet wurde.

Anhang

I. Einfluß von Restgasen auf die Kapazitätsmessung

Bei der Auswertung der Messungen wurden in bestimmten Temperaturbereichen immer wieder starke Kapazitätsschwankungen beobachtet (Abb. A.1), die selbst bei Proben wie Reinstkupfer auftraten, wo keine Phasenumwandlungseffekte zu erwarten waren.

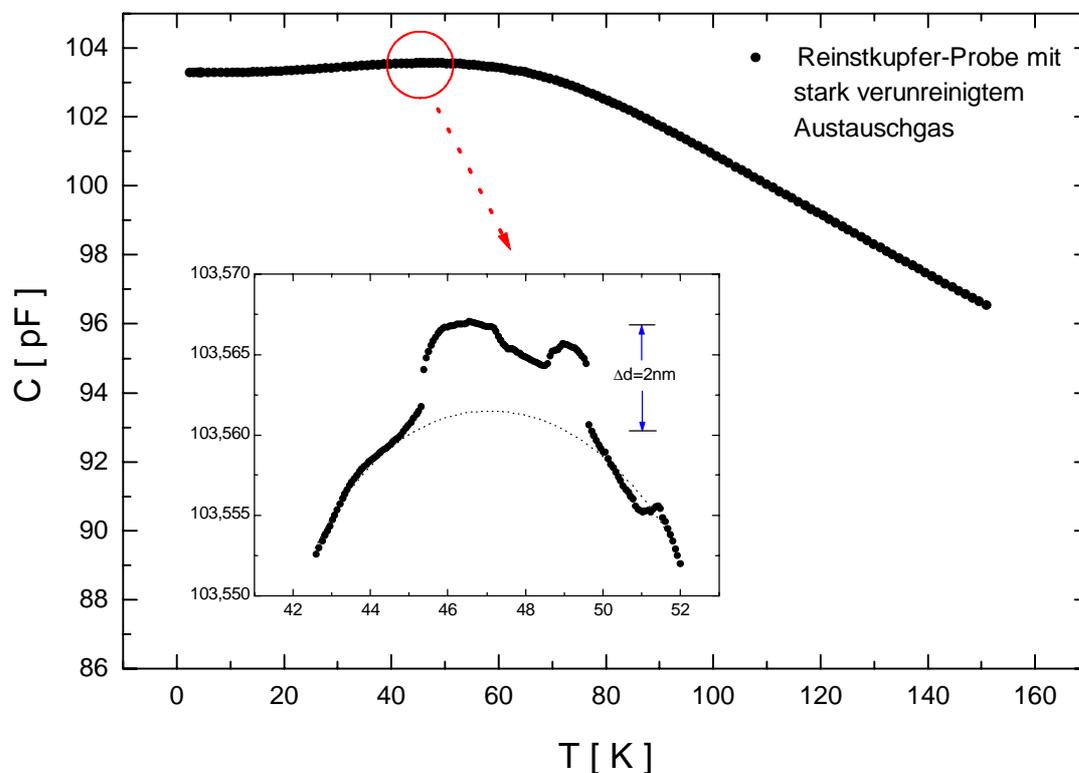


Abbildung A.1: Einfluß von Verunreinigungen des Austauschgases auf die Kapazitätsmessung bei einem Plattenabstand von $25 \mu\text{m}$.

Auch andere Arbeitsgruppen beobachteten an vergleichbaren Anlagen ähnliche Effekte und interpretierten sie teilweise als Probeneigenschaften. Von Lang beispielsweise ist der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient verschiedener Hochtemperatursupraleiter gemessen worden. Im Gebiet 30 K - 40 K wurden von ihm für alle Messungen solche Anomalien gefunden, die bei Messungen der spezifischen Wärme am selben Probenmaterial nicht reproduziert werden konnten [LAN91b].

In Ref. [LAN91a] werden bei $T \approx 23$ K einsetzende und bei $T \approx 30$ K abrupt ansteigende Drifteffekte bei der kapazitiven Messung des Ausdehnungskoeffizienten von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ beschrieben, die für $T > 63$ K wieder verschwinden. Die beobachteten Effekte waren unabhängig von der Dauer der Aufwärm drift und wurden von Lang et al. als thermisch aktivierte Sprünge von Sauerstoffatomen interpretiert.

Bei eigenen Messungen fiel auf, daß diese Effekte ausschließlich bei den Messungen im Badkryostaten auftraten, wo mit Austauschgas gemessen wurde. Besonders im Bereich $30 \text{ K} < T < 50 \text{ K}$ konnte hier oftmals keine für die temperaturabhängige Längenausdehnung glatt zu erwartende Funktion gefunden werden. Desweiteren korrelierten beim schnellen Abkühlen die Temperaturen, bei denen es zu solchen ungewöhnlichen Kapazitätsänderungen kam, mit der Abkühlgeschwindigkeit, die wiederum eng mit dem Austauschgasdruck zusammenhängt. Es lag also nahe, anzunehmen, daß Verunreinigungen des ^4He -Austauschgas, speziell Phasenumwandlungen dieser Restgase, für diese Anomalien im Kapazitätsverlauf verantwortlich sind. Da für die Kalibrierung der Meßzelle Messungen über dieses kritische Temperaturgebiet hinaus bis zu Zimmertemperatur nötig waren, wurden zur genaueren Untersuchung und Überprüfung der vermuteten Ursache einige Tests mit Kohlendioxid und Stickstoff durchgeführt. Dazu wurde bei Zimmertemperatur jeweils verschiedenes Gas mit einem Druck von etwa 50 kPa in der Meßzelle eingeschlossen und anschließend mit abgekühlt.

In *Abb. A.2* sieht man deutlich den Effekt, den Stickstoff im Austauschgas bewirkt. Bei $T = 63.4$ K ist der vorher kontinuierliche Verlauf des Anstiegs der Meßzellentemperatur plötzlich unterbrochen. Das kann nur damit erklärt werden, daß die kontinuierlich von außen zugeführte Wärme bei einer bestimmten Temperatur des Schirmes nicht zur weiteren Erwärmung der Meßzelle, sondern zunächst zur Verdampfung des Stickstoff von den wärmeren Teilen der Meßzelle führt. Dieser ist vorher bei der Abkühlung auf den äußeren und kältesten Teilen des Ensembles (z. B. dem inneren Vakuumgefäß und dem Strahlungsschirm) aufkondensiert.

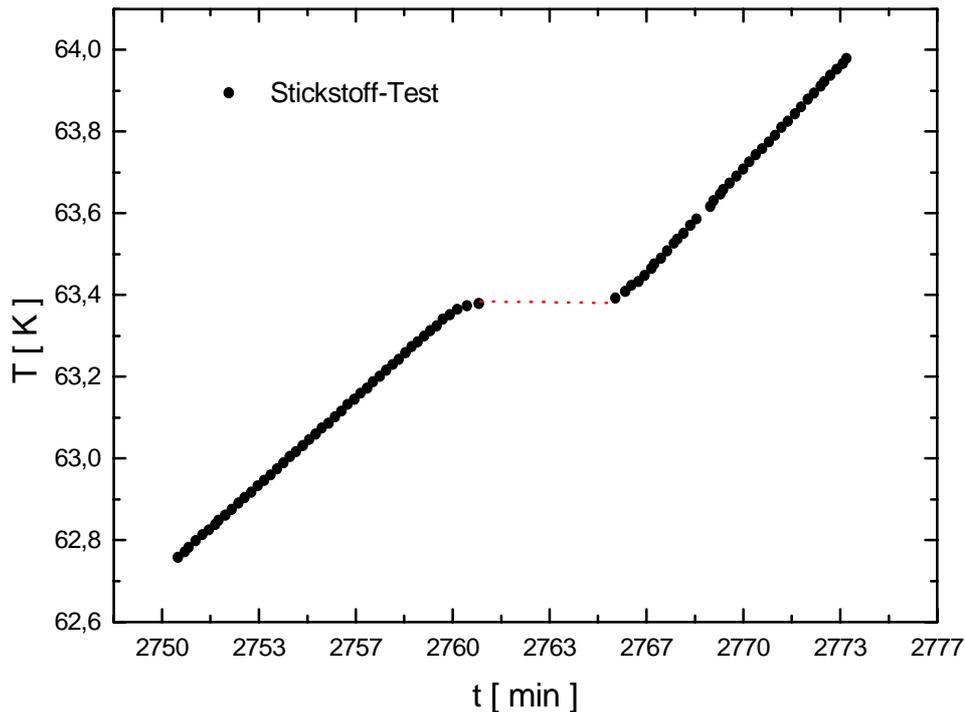


Abbildung A.2: Temperaturverlauf am Thermometer in der Meßzelle beim unregelmäßigen Erwärmen der Meßzelle beim Stickstoff-Test.

In der Abb. A.3 sieht man die Temperaturabhängigkeit des Kapazitätsverlaufes für den selben Versuch. In der Abkühlkurve sind in dieser Auflösung keine Besonderheiten zu bemerken, während es bei der Aufwärmung der Meßzelle bei $T \approx 63$ K zu einem plötzlichen Anstieg der Kapazität kommt. Dies entspricht einer Änderung des Plattenabstandes von etwa $5 \mu\text{m}$ bei einem Abstand von minimal $15 \mu\text{m}$. Bei dieser Meßzellentemperatur verdampft der Stickstoff von den bei der Aufwärtsdrift schon wärmeren Flächen und kondensiert auf den noch kälteren Teilen der Meßzelle (z. B. den Kondensatorplatten).

Die gemessene Temperatur von etwa 71 K, bei der der Stickstoff wieder von den Kondensatorplatten abdampft, stimmt gut mit dem aus der Literatur [MAL85] bekannten Wert für die Siedetemperatur von Stickstoff bei dem entsprechendem Druck überein.

Der Temperaturbereich von 30 bis 50 K bei den normalen Driftmessungen korreliert mit Stickstoff-Partialdrücken von $5 \cdot 10^{-5}$ Pa bis $5 \cdot 10^0$ Pa [MAL85]. Solche Drücke können durch weitere Gasabgabe nach Beendigung des Auspumpens des inneren Vakuumbehälters oder durch Lecks im Vakuumsystem während des mehrtägigen Versuchsablaufes erklärt werden.

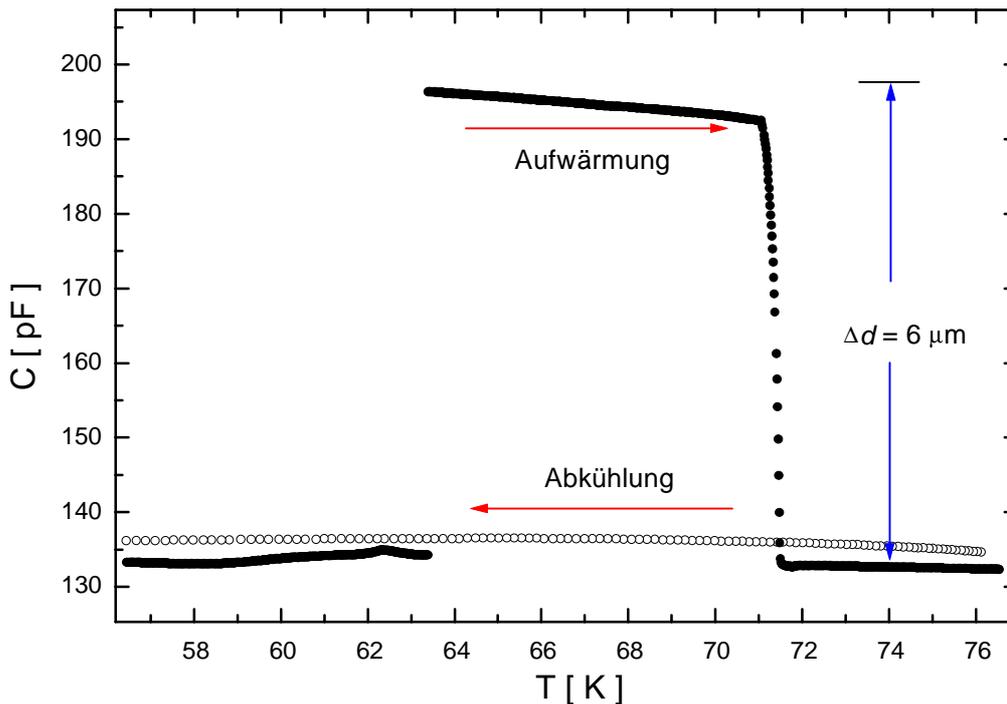


Abbildung A.3: Kapazitätsverlauf im N_2 -partialdruckabhängigen Temperaturbereich beim Stickstoff-Test durch Umlagerung von flüssigem N_2 vom Schirm auf die Meßzelle.

Ein Test mit Kohlendioxid in der Meßzelle lieferte qualitativ ähnliche Ergebnisse. Die Kapazitätsänderung von 0.7 pF bei $C = 130$ pF und einer Temperatur von 170 bis 180 K entspricht einer Änderung des Plattenabstandes von etwa 100 nm und ist wesentlich kleiner als bei Stickstoff. Für die durch die Kondensation hervorgerufene Kapazitätserhöhung gibt es zwei mögliche Erklärungen:

- Änderung der Dielektrizitätszahl des Mediums zwischen den Kondensatorplatten
- Abstandsänderung durch die zusätzliche Masse auf dem beweglichen Teil der Zelle (s. Anhang II.)

Eine physikalisch exakte Interpretation dieser auftretenden Vorgänge ist aber kaum möglich, da weitere Einflüsse, wie die Oberfläche der Platten, die Verhältnisse im Spalt des Kondensators oder die genauen Drücke der einzelnen Restgase nicht hinreichend genau bekannt sind.

Durch längere Auspumpzeiten und eine Verbesserung des Vakuumsystems, besonders der elektrischen Durchführungen, konnten diese Störeffekte zwar stark verringert, aber nicht völlig ausgeschlossen werden. Für die hier vorgestellten Messungen des Ausdehnungskoeffizienten war aber im wesentlichen das Temperaturgebiet $T \leq 30$ K interessant. Bei der Messung der Langzeit-Längenrelaxation spielen die Restgas-Effekte auch keine Rolle, da die eigentliche Messung bei einer konstanten Meßzellentemperatur $T_0 = 4.48$ K erfolgte.

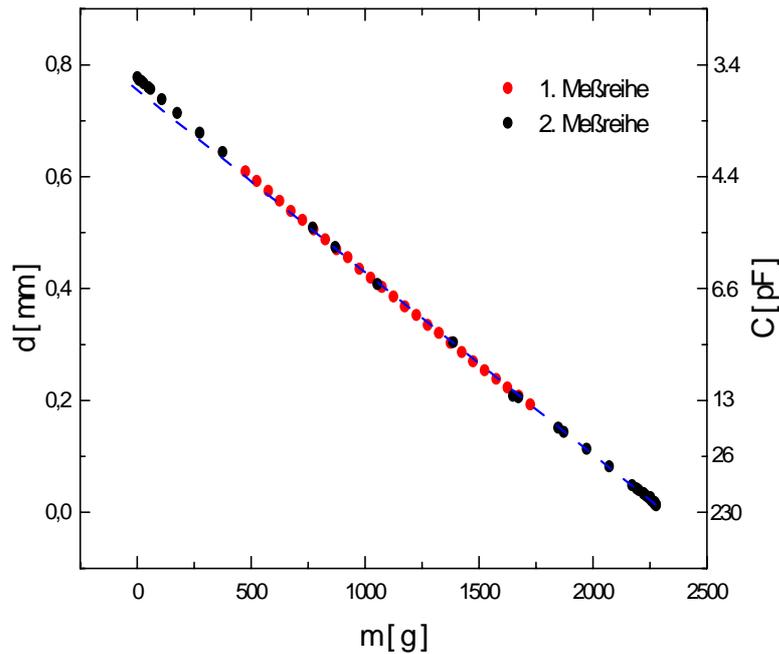
II. Einfluß mechanischer Belastungen der Meßzelle

Eine weitere interessante Frage war, wie groß die durch die Kapazitätsvoreinstellung und die Längenausdehnung in der Zelle auf die Kupfer-Beryllium-Federn ausgeübten Kräfte sind und ob diese eventuell sogar zum Überschreiten die Elastizitätsgrenzen führen. Dies wäre für die Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse generell eine schlechte Voraussetzung.

Die Untersuchungen dazu wurden, wie auch die der Restgaseffekte, zu Beginn meiner Arbeit in Zusammenarbeit mit M. Schneider [SCHn98], und zwar an der Meßzelle vor dem in *Kapitel 4* erläuterten Umbau, vorgenommen. Auf die qualitativen Aussagen der Ergebnisse hat dies aber keinen Einfluß, da der Umbau später nur die Güte der Meßzelle (Empfindlichkeit, Maximalkapazität, Auflösungsvermögen) verbesserte, aber die systematischen Einflüsse wie Restgase und mechanische Belastungen unberührt läßt.

Um die eigentlich durch den eingeschraubten Stempel verursachten Kräfte messen zu können, wurde die Zelle aus dem Kryostaten ausgebaut und in einer Halterung fixiert. Dann wurde der Stempel herausgeschraubt und durch einen etwas dünneren ersetzt, der auf dem beweglichen Teil der Meßzelle aufsaß und auf seiner außenliegenden Oberseite eine Art Teller besaß, auf den verschieden große Massestücke aufgelegt werden konnten. Die Federn wurden somit durch die unterschiedlichen Massen mechanisch belastet und ausgelenkt. Für die jeweilige Masse m wurde die von der Auslenkung der Federn abhängige Kapazität C gemessen. Über Gl. (4.1) für den *idealen* Plattenkondensator wurde dann näherungsweise der Plattenabstand d berechnet. Durch mehrere Meßreihen, die auch mit steigender und abnehmender Masse aufgenommen wurden, konnte die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse überprüft werden.

In *Abb. A.4* sind die Ergebnisse dieser Untersuchungen dargestellt.

**Abbildung A.4:**

Abstandsänderung der Kondensatorplatten und gemessene Kapazität als Funktion der aufgebrauchten Last. Die gestrichelte Linie repräsentiert den linearen Zusammenhang der beiden Größen.

Dabei gehorchen alle Meßpunkte einem einzigen funktionalen Zusammenhang, und zwar unabhängig vom Meßzyklus. Aus der guten Reproduzierbarkeit der Ergebnisse folgt besonders, daß hystereseartige Effekte bei Be- und Entlastung des Kondensators, was im normalen Meßbetrieb einer Aufwärmung und Abkühlung der Meßzelle entspricht, bezüglich der mechanischen Eigenschaften der CuBe-Federn auszuschließen sind.

Die Abweichung der Meßpunkte von der Geraden bei geringen Lasten und damit verbundenen großen Abständen der Kondensatorplatten zu kleineren Kapazitäten hin ist dabei gut erklärbar. Die durch die gestrichelte Gerade dargestellte Proportionalität $d \sim 1/C$ gilt bekanntlich nur für den idealen Plattenkondensator und kann in diesem Falle besonders für große Plattenabstände keine genauen Ergebnisse liefern, da die Schutzringwirkung immer mehr nachläßt.

Betrachtet man aber den Bereich großer Kapazitäten, in welchem die Belastung der Federn am größten ist, ist ein linearer Zusammenhang zwischen Gewicht g und Auslenkung x der Platten gefunden worden. Dies macht die Gültigkeit des Kraftgesetzes der elastischen Feder deutlich und zeigt, daß die Elastizitätsgrenze bei den Messungen selbst im Bereich der Maximalkapazität nicht überschritten wird. Dies hätte nämlich einen überproportionalen Anstieg der Kapazität mit steigender Belastung der Federn zur Folge gehabt. Die Federkonstante k des Systems läßt sich somit gemäß $kx = mg$ zu etwa 30 kN/m abschätzen.

Neben der besonders großen Kraft, die auf die Probe und die ganze Meßzelle im empfindlichen Meßbereich bei hohen Kapazitäten wirkt, fällt die in *Abb. A.5* gezeigte Massenempfindlichkeit des Dilatometers auf.

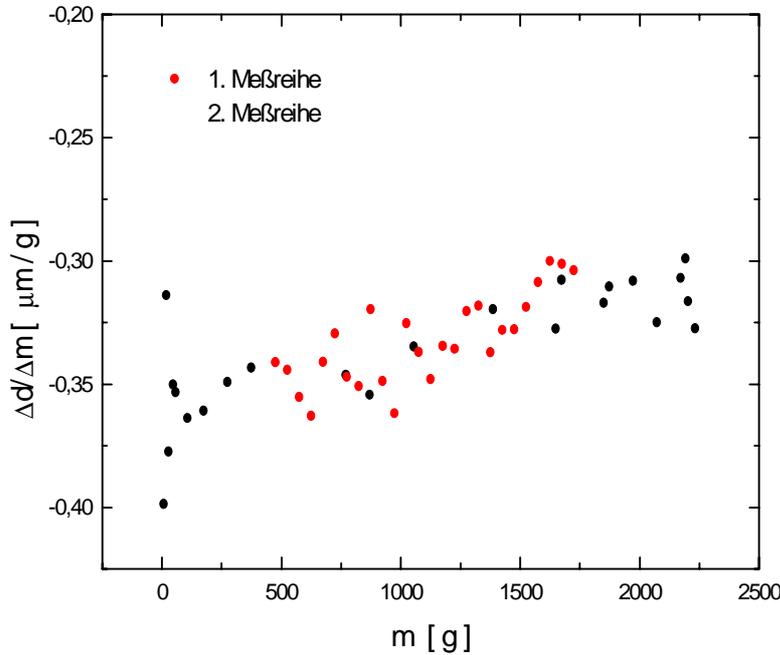


Abbildung A.5:
Massenempfindlichkeit des Kondensators.

Für diese Darstellung wurde die Meßkurve aus *Abb. A.4* nach der Masse abgeleitet. Eine Änderung der Masse auf den beweglichen Teilen der Zelle um 1 mg beispielsweise ruft eine Änderung des Plattenabstandes von etwa 0.3 nm hervor, die in der Kapazität problemlos aufgelöst werden kann.

Im Falle der Untersuchungen der Restgaseffekte mittels Stickstoff im vorherigen Abschnitt kann man über die Zustandsgleichung des idealen Gases die Menge des eingelassenen Stickstoffes, die einem Druck von 50 kPa bei Zimmertemperatur entspricht, zu etwa 6 g abschätzen. Dabei wurde für das gesamte Volumen, in welchem sich das Gas befindet (Rohrleitungen und innerer Vakuumbehälter), ein Wert von $V \approx 10^{-3} \text{ m}^3$ angesetzt. Die Kondensation von Stickstoff mit einer Masse in dieser Größenordnung reicht aus, um die in *Abb. A.3* gezeigte Abstandsänderung von einigen μm hervorzurufen.

III. SQUID-Dilatometer

Um die ZNS als ein besonderes Merkmal amorpher Festkörper genauer untersuchen zu können, sind Messungen im Temperaturbereich unterhalb von 1 K nötig, wo höhere Anregungszustände kaum noch wesentlich zu den physikalischen Eigenschaften beitragen.

Da der Betrag der thermischen Ausdehnung im Tieftemperaturbereich aber sehr gering ist (für Kupfer z. B. $\alpha \approx 3 \cdot 10^{-10} \text{ K}^{-1}$ bei $T = 1 \text{ K}$), ist man für tiefere Temperaturen schnell an der Grenze des Auflösungsvermögens herkömmlicher kapazitiver Dilatometer von $\Delta L \approx 10^{-2} \text{ \AA}$.

Um routinemäßige Messungen des linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten auch im Bereich $T < 1 \text{ K}$ durchführen zu können, haben Ackermann und Anderson 1982 ein hochauflösendes Dilatometer vorgestellt, mit dem Messungen im Temperaturbereich 0.1 K – 10 K mit einer Auflösung von $2 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}$ möglich sind [ACK82b]. Obwohl eine Verbesserung des Auflösungsvermögens gewöhnlicher Dilatometer zwar durchaus auch möglich ist [BAR80], wurde hier ein anderer, neuer Weg gewählt. Wesentliche Besonderheit des Dilatometers ist die Verwendung einer hochempfindlichen SQUID-Anordnung als eine Art Verrückungs- oder Auslenkungssensor. Das Wirkungsprinzip kann mit Hilfe der schematischen Abb. A.6 verstanden werden. Die Probe **P** ist dabei an ihrer Oberseite festgehalten und wird mit Hilfe eines Heizers **H** einer periodischen Änderung der Proben-temperatur T_p unterzogen. Als Folge der Temperaturmodulation der Probe kommt es zu einer Änderung der Probenlänge L_p mit der selben Periode und einer damit verbundenen Positionsvariation der supraleitenden Gradiometerspule **SP** relativ zu einem räumlich lokalisierten, konstanten Magnetfeld **B**. Die durch die Bewegung hervorgerufene Änderung des Magnetflusses durch die Spule **SP** bewirkt einen veränderlichen Strom durch die Gradiometeranordnung mit dem **RL**-Filter und wird durch einen SQUID-Detector **SQ** gemessen.

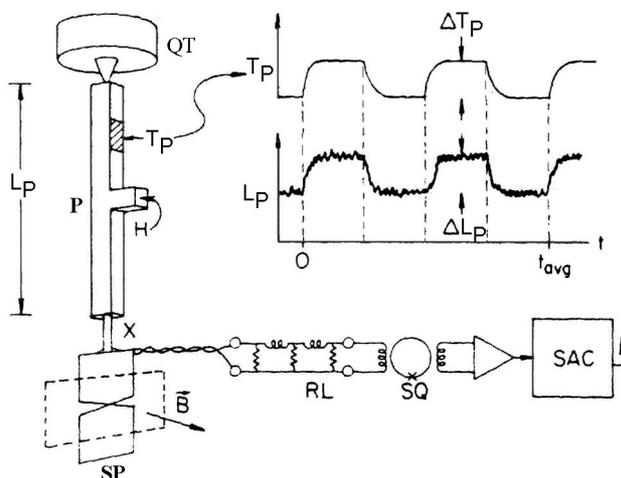


Abbildung A.6:

Hauptkomponenten des SQUID-Dilatometers von Ackermann et al. [ACK82b]. Erklärungen siehe Text.

Das Ausgangssignal des SQUID wird dann erneut gefiltert und in einem digitalen Signal-Mittelungs-Computer **SAC** zur Verbesserung des Signal-Rausch-Abstandes gemittelt. Die Bestimmung der Längenänderung ΔL_p der Probe aus dem Ausgangssignal des **SAC** erfolgte mit Hilfe einer Kalibrierungsmessung einer Probe bekannter Ausdehnung. Dies bedeutete aber auch die Extrapolation der Kalibrierung zu tiefen Temperaturen, da es bis dato keinen Standard für $T < 2$ K gab. Mittels eines piezoelektrischen Quarztransmitters **QT**, der an seiner Oberseite fixiert ist und der an der Unterseite mit der Probe verbunden ist, kann die Kalibrierung an einem Standard oberhalb von 2 K zu tiefen Temperaturen transferiert werden und somit eine Unsicherheit der Messungen von weniger als 10 % gegenüber dem Standard erreicht werden.

Eines der ersten Materialien, dessen Ausdehnung unterhalb 1 K in dieser Anlage gemessen wurde, war das amorphe Quarzglas. Die Meßkurve des linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten des a-SiO₂ ist in *Abb. A.7* zu sehen. Um Abweichungen vom phononischen T^3 -Verhalten deutlich zu machen, ist die doppelt-logarithmische Darstellung α/T^3 über T gewählt worden.

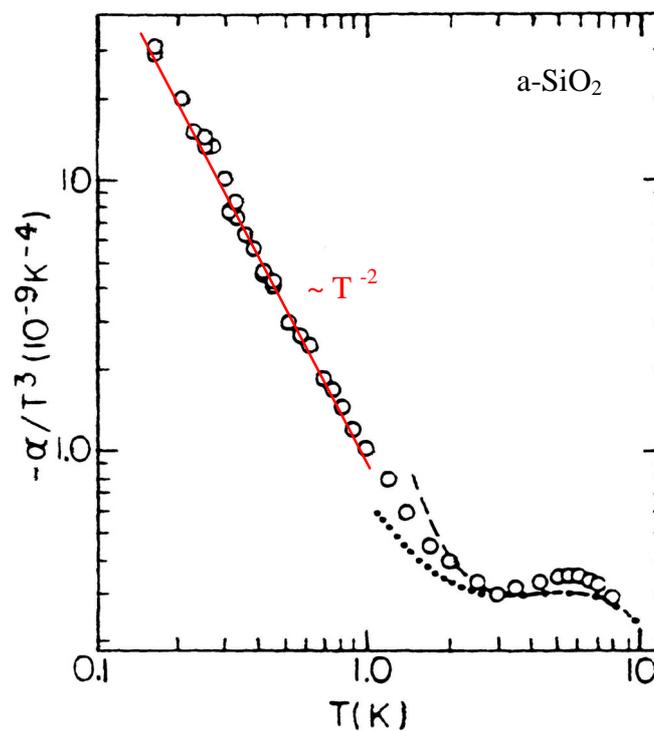


Abbildung A.7: Negativer linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient von amorphem Quarzglas. Zum Vergleich sind die Ergebnisse von [WHI75] (--- gestrichelte Linie) und von [LYO79] (... gepunktete Linie) mit eingezeichnet [ACK82a].

Dabei ist zu beachten, daß alle α -Werte negativ sind! Wie man deutlich sehen kann, gibt es unterhalb von einem Kelvin einen zusätzlichen Beitrag der thermischen Ausdehnung, der den für ZNS typischen Verlauf proportional zur Temperatur besitzt, was durch die rote Gerade nachträglich deutlich gemacht wurde. Mit Ergebnissen der spezifischen Wärme unterhalb von einem Kelvin ist mit diesen sehr genauen Meßwerten eine gute Bestimmung des GP der ZNS zu -30 durch Anfitten gemäß Gl. (1.1a) bzw. (1.3) möglich.

Die beiden zusätzlich eingezeichneten Meßkurven für $T > 1$ K in *Abb. A.7* sind aufgrund ihres nicht ausreichend tiefen Temperaturbereiches nicht in der Lage, diesen T -proportionalen Beitrag der Zwei-Niveau-Systeme zur thermischen Ausdehnung zu detektieren.

IV. Direkte Bestimmung des Grüneisenparameters

Neben der indirekten Bestimmung des GP gibt es auch eine direkte Möglichkeit über die Ausnutzung des thermoelastischen Effektes in Gläsern, die erstmals 1982 von Schickfus, Hunklinger und Dransfeld [SCHi81] für amorphes Quarzglas im Temperaturbereich $T < 15$ K durchgeführt wurde.

Dazu wurde die Probe aus amorphem Quarzglas unter adiabatischen Bedingungen mechanisch deformiert und wieder entlastet. Dies führt durch den thermoelastischen Effekt zu einer periodischen Temperaturänderung der Probe. Mit der auf die Probe angewendeten Belastung oder Spannung $\Delta\sigma$ und der gemessenen Temperaturänderung ΔT kann dann mittels folgender Gleichung der Grüneisenparameter berechnet werden (siehe Gl. (2.35)):

$$\tilde{A} = -\frac{3}{T \cdot \kappa_T} \cdot \frac{\ddot{A}T}{\ddot{A}\sigma} \quad (\text{A.1})$$

Dabei ist κ_T wieder die isotherme Kompressibilität des Probenmaterials. Die Ergebnisse der Messung, sowie die Ergebnisse zweier weiterer Autoren sind in *Abb. A.8* dargestellt.

Da die Messungen in einem ^4He -Kryostaten durchgeführt wurden, war die direkte Bestimmung des totalen GP nur im Temperaturbereich $T > 1.5$ K möglich. In diesem Bereich sinkt der GP mit fallender Temperatur stark ab und eine Separation der einzelnen Beiträge (ZNS, Phononen) ist nicht möglich.

Es sei hier noch angemerkt, daß die Ergebnisse von White und Lyon et al. in *Abb. A.8* genau die aus den Messungen der thermischen Ausdehnung in *Abb. A.7* berechneten GP sind.

Zusätzlich zu dem erwarteten reversiblen thermoelastischen Effekt trat noch ein irreversibler Prozeß auf, der ein Aufheizen der Probe beim Be- und auch Entlasten der Probe bewirkte. Ursache dafür sind Tunnelsysteme im amorphen Festkörper mit besonders langen Relaxationszeiten [Schi81].

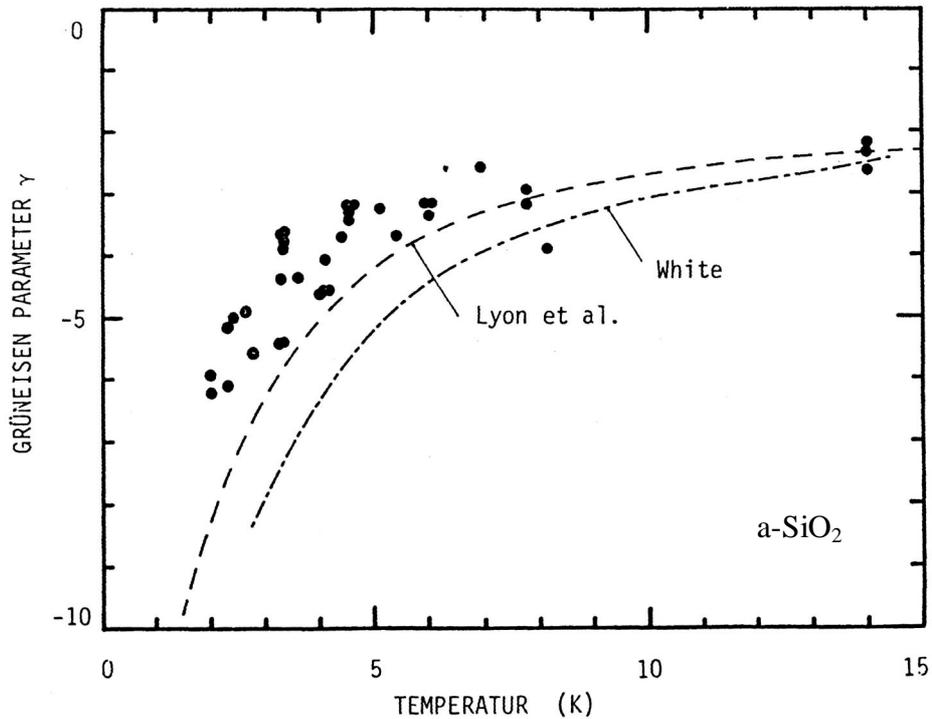


Abbildung A.8: Temperaturabhängigkeit des totalen Grüneisenparameters. Zum Vergleich sind die Ergebnisse von White [WHI75] und Lyon et al. [LYO79] eingezeichnet [SCHI81].

Von anderen Autoren wurden später die GP weiterer Gläser, wie z.B. von amorphem Polymethyl-Methacrylat (PMMA) und verschiedenen Quarzglas-Typen wie Vitreosil (a-SiO₂ mit 5 ppm OH) und Spectrosil B (a-SiO₂ mit 1200 ppm OH) [WRI84] oder der metallischen Gläser PdSiCu, PdZr und CuZr [TIE86] gemessen. Allerdings gestattet diese Methode nur die Bestimmung des totalen, makroskopischen GP und keine Separation der ZNS-Anteile. Außerdem ist für tiefere Temperaturen ($T < 1$ K) eine genaue Bestimmung des GP wegen irreversibler Prozesse nicht möglich.

Verwendete Abkürzungen

GP : Grüneisenparameter

PC : Polycarbonat

STM : Standard-Tunnel-Modell

ZNS : Zwei-Niveau-Systeme

Literaturverzeichnis

- [ABE99a] **S. Abens**; Dissertation, Technische Universität Dresden (1999)
- [ABE99b] **S. Abens, A. Gladun, M. Jäckel, D. Lipp, S. Sahling**; Physica B **263-264**, 293 (1999)
- [ACK82a] **D.A. Ackerman, A.C. Anderson**; Phys. Rev. Lett. **49**, 1176 (1982)
- [ACK82b] **D.A. Ackerman, A.C. Anderson**; Rev. Sci. Instrum. **53**, 1657 (1982)
- [ACK84] **D.A. Ackerman, A.C. Anderson, E.J. Cotts, J.N. Dobbs, W.M. MacDonald, F.J. Walker**; Phys. Rev. B **29**, 966 (1984)
- [AND72] **A.C. Anderson, B.I. Halperin, C.M. Varma**; Philos. Mag. **25**, 1 (1972)
- [AND86] **A.C. Anderson**; Phys. Rev. B **34**, 1317 (1986)
- [ARP62] **V. Arp et al.**; Cryogenics, 230 (1962)
- [AUW95] **T. Auweiler**; Dissertation, Universität Köln (1995)
- [BAL90] **N.H. Balshaw, G.J. Batey, R. Ling, J.P. White, E.P. Whitehurst**; Thermometry below 1 K, Version 1.1, Oxford Instruments Ltd. (1990)
- [BARd57] **J. Bardeen, L.N. Cooper, J.R. Schrieffer**; Phys. Rev. **108**, 1175 (1957)
- [BAR80] **T.H.K. Barron, J.G. Collins, G.K. White**; Advances in Physics **29**, 609 (1980)
- [BAR92] **T.H.K. Barron**; J. Phys. Condens. Matter **4**, L455-L460 (1992)
- [BER88] **J.F. Berret, M. Meißner**; Z. Phys. B – Cond. Matter **70**, 65 (1988)
- [BLA78] **J.L. Black**; Phys. Rev. B **17**, 2740 (1978)
- [BRÄ73] **G. Brändli, R. Griessen**; Cryogenics **13**, 299 (1973)

- [BUC61] **E. Bucher, J. Müller**; *Helv. Phys. Acta* **34**, 410 (1961)
- [CLE94] **J.E. Van Cleve, A.K. Raychaudhuri, R.O. Pohl**; *Z. Phys. B* **93**, 479 (1994)
- [COL86] **E.W. Collings**; *Applied Superconductivity, Metallurgy, and Physics of Titanium Alloys, Vol 1, Fundamentals* (Plenum Press, New York 1986)
- [COL87] **J.G. Collins, S.J. Collocott, R.J. Tainsh, C. Andrikidis, G.K. White**; *Aust. J. Phys.* **40**, 65 (1987)
- [COLL91] **S.J. Collocott, G.K. White**; *Cryogenics* **31**, 102 (1991)
- [DES63] **W. DeSorbo**; *Phys. Rev.* **130**, 2177 (1963)
- [DOB86a] **J.N. Dobbs, A.C. Anderson**; *Phys. Rev. B* **33**, 4172 (1986)
- [DOB86b] **J.N. Dobbs, M.C. Foote, A.C. Anderson**; *Phys. Rev. B* **33**, 4178 (1986)
- [ENS00] **C. Enss, S. Hunklinger**; *Tiefemperaturphysik* (Springer-Verlag, Berlin 2000)
- [ESC98] **U. Escher, F.v. Schoenebeck, M. Jäckel, A. Gladun**; *Cryogenics* **38**, 109 (1998)
- [ESC00] **U. Escher, S. Abens, A. Gladun, C. Köckert, S. Sahling, M. Schneider**; *Physica B* **284-288**, 1159 (2000)
- [ESQ98] **P. Esquinazi** (ED.); *Tunneling Systems in Amorphous and Crystalline Solids*, (Springer-Verlag, Berlin 1998)
- [GAL85] **Yu.M. Galperin, V.L. Gurevich, D.A. Parshin**; *Phys. Rev. B* **32**, 6873 (1985)
- [GEI00] **R. Geilenkeuser**; *Dissertation, Technische Universität Dresden* (Logos-Verlag, Berlin 2000)
- [GME79] **E. Gmelin**; *Thermochimica Acta*, **29**, 1, (Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam 1979)
- [GRA77] **J.E. Graebner, B. Golding, R.J. Schutz, F.S.L. Hsu, H.S. Chen**; *Phys. Rev. Lett.* **39**, 1480 (1977)
- [GRE85] **D.S. Greywall**; *Phys. Rev. B* **31**, 2675 (1985)
- [HOC84] **P. Hochstuhl, B. Obst**; *LT-17 (Contributed Papers)*, Elsevier Science Publishers B.V., 1369 (1984)
- [HUL61] **J.K. Hulm, R.D. Blaugher**; *Phys. Rev.* **123**, 1569 (1961)
- [HUN76] **S. Hunklinger, W. Arnold**; *Physical Acoustics* **12**, 155 (Academic, New York 1976)

- [IKE77] **M. Ikebe, S. Nakagawa, K. Hiraga, Y. Muto**; Solid State Commun. **23**, 189 (1977)
- [ILY97] **A.A. Ilyn, M.Yu. Kollerov, I.S. Golovin**; J. Alloys and Compounds **253-254**, 144 (1997)
- [JÄC96] **M. Jäckel, F.v. Schoenebeck, U. Escher, A. Gladun**; ICEC16/ICMC Proceedings, (Japan 1996)
- [KAR83] **V.G. Karpov, M.I. Klinger, F.N. Ignat'ev**; Zh. Eksp. Teor. Fiz. **84**, 760 (1983), [Sov. Phys. JETP **57**, 439 (1983)]
- [KEE42] **W.E. Keesom**; Helium, (Elsevier-Verlag, Amsterdam 1942)
- [KOL85] **M. Kolác, B.S. Neganov, S. Sahling**; J. of Low Temp. Phys. **59**, (1985)
- [KRO01] **F. Kromer**; Dissertation, Technische Universität Dresden (Shaker-Verlag, Aachen 2001)
- [KRÖ77] **F.R. Kröger, C.A. Swenson**; J. of Applied Phys. **48**, (1977)
- [KUN95] **M. Kund**; Dissertation, Technische Universität München (Verlag Harri Deutsch, Reihe Physik, Band **50** 1995)
- [LANd65] **Landoldt-Börnstein**; Übersichten über Materialkonstanten (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1965)
- [LAN91a] **M. Lang, R. Kürsch, F. Steglich, M. Tachiki, T. Wolf**; Physica C **185-189**, 939 (1991)
- [LAN91b] **M. Lang**; Dissertation, Technische Universität Darmstadt (1991)
- [LIP97] **D. Lipp**; Diplomarbeit, Technische Universität Dresden (1997)
- [LOU76] **L.F. Lou**; Solid State Commun. **19**, 335 (1976)
- [LYO79] **K.G. Lyon, G.L. Salinger, C.A. Swenson**; Phys. Rev. B **19**, 4231 (1979)
- [MAC85] **G.X. Mack, A.C. Anderson**; Phys. Rev. B **31**, 1102 (1985)
- [MAL85] **M. P. Malkov et al**; Spravocnik po fiziko-techniceskim osnovam kriogeniki, Izd. Energoatomizdat, Moskva (1985)
- [MAX83] **J.C. Maxwell**; Lehrbuch der Elektrizität und des Magnetismus, Bd. **1**, 320, (Springer-Verlag, Berlin 1883)
- [MacD83] **W.M. MacDonald, E.J. Cotts, A.C. Anderson**; Phys. Rev. Lett. **51**, 939 (1983)
- [MacD85] **W.M. MacDonald, A.C. Anderson, J. Schroeder**; Phys. Rev. B **31**, 1090 (1985)

- [MEI90] **C. Meingast, B. Blank, H. Bürkle, B. Obst, T. Wolf, H. Wühl;** Phys. Rev. B **41**, 299 (1990)
- [MÜH59a] **B. Mühlischlegel;** Z. Phys. **155**, 313 (1959)
- [MÜH59b] **B. Mühlischlegel;** Z. Phys. **156**, 235 (1959)
- [NEU82] **K. Neumaier, H. Wipf, G. Cannelli, R. Cantelli;** Phys. Rev. Lett. **49**, 1423 (1982)
- [OKA95] **M. Okaji, N. Yamada, K. Nara, H. Kato;** Cryogenics **35**, 887 (1995)
- [OLS93] **J.R. Olson;** Cryogenics **33**, 729 (1993)
- [PAR92] **D.A. Parshin, A. Würger;** Phys. Rev. B **46**, 762 (1992)
- [PAR93] **D.A. Parshin, S. Sahling;** Phys. Rev. B **47**, 5677 (1993)
- [PHI72] **W.A. Phillips;** J. of Low Temp. Phys. **7**, (1972)
- [PHI73] **W.A. Phillips;** J. of Low Temp. Phys. **11**, (1973)
- [PHI81] **W.A. Phillips;** Amorphouse Solids - Low Temperature Properties; (Springer-Verlag, Berlin 1981)
- [PHI87] **W.A. Phillips;** Rep. Prog. Phys. **50**, 1657 (1987)
- [PIN83] **E.S. Pinango, S.Vieira, R. Villar;** Solid State Communications **48**, 143 (1983)
- [PIN87] **E.S. Pinango, M.Hortal, S. Vieira, R. Villar;** J. Phys. C: Solid State Phys. **20**, 1 (1987)
- [POB92] **F. Pobell;** Matter and Methods at Low Temperatures, (Springer-Verlag, Berlin 1992)
- [POT83] **R. Pott, R. Schefzyk;** J. Phys. E: Sci. Instrum. **16** (1983)
- [RIC83] **D. Richter, J.J. Rush, J. M. Rowe;** Phys. Rev. B **27**, 6227 (1983)
- [SAH86] **S. Sahling, A. Sahling, B.S. Neganov, M. Kolác;** Solid State Commun. **59**, 643 (1996)
- [SAH88] **S. Sahling, A. Sahling, M. Kolác;** Solid State Comm. **65**, 1031 (1988)
- [SAS72] **S.L. Sass;** J. Less-Common Metals **28**, 157 (1972)
- [SCH80] **R. Schefzyk;** Diplomarbeit, Universität Köln (1980)

- [SCHi81] **M.v. Schickfus, S. Hunklinger, K. Dransfeld**; Nonmetallic Materials and Composites at Low Temperatures, Vol 2; G. Hartwig, D. Evans (eds.), 37 (Plenum Press, New York 1982)
- [SCHn98] **M. Schneider**; Diplomarbeit, Technische Universität Dresden (1998)
- [SIM78] **M.A. Simpson, T.F. Smith**; J. Low Temp. Phys. **32**, 57 (1978)
- [STEi86] **M.O. Steinitz, J. Genossar, W. Schnepf, D.A. Tindall**; Rev. Sci. Instrum. **57** (2) (1986)
- [STE73] **R.B. Stephens**; Phys. Rev. B **8**, 2896 (1973)
- [STR98] **P. Strehlow**; Habilitationsschrift, Technische Universität Berlin (1998)
- [STR99] **P. Strehlow, M. Meißner**; Physica B **263** & **264**, 273 (1999)
- [SWE89] **C.A. Swenson, R.W. McCallum, K. No**; Phys. Rev. B **40**, 8861 (1989)
- [SWE97] **C.A. Swenson**; Rev. Sci. Instrum. **68** (2), 1312 (1997)
- [TAY97] **C.T. Taylor, M. Notcutt, E.K. Wong, A.G. Mann, D.G. Blair**; IEEE Transaktionen on Instrumentation and Measurement, Vol **46**, 183 (1997)
- [THO67] **W. Thomson**; Report of the British Association, Dundee (1867)
- [TIE86] **H. Tietje, M. von Schickfus, E. Gmelin**; Z. Phys. B **64**, 95 (1986)
- [WHI61] **G.K. White**; Cryogenics, 151 (1961)
- [WHI72] **G.K. White, J.G. Collins**; J. of Low Temp. Phys. **7**, 43 (1972)
- [WHI73] **G.K. White, J.G. Collins**; Proc. R. Soc. London A **333**, 237 (1973)
- [WHI75] **G.K. White**; Phys. Rev. Lett. **34**, No 4, 204 (1975)
- [WHI77] **G.K. White, J.A. Birch, M.H. Manghnani**; J. of Non-Crystalline Solids **23**, 99 (1977)
- [WHI84a] **G.K. White, C.L. Choy**; J. of Polymer Science: Polymer Physics Edition **22**, 835 (1984)
- [WHI84b] **G.K. White, S.J. Collocott, J.S. Cook**; Phys. Rev. B **29**, 4778 (1984)
- [WÖL93] **E. Wöller**; Diplomarbeit, Technische Universität Dresden (1993)
- [WRI84] **O.B. Wright, W.A. Phillips**; Phil. Mag. B **50**, 63 (1984)
- [ZEL71] **R.C. Zeller, R.O. Pohl**; Phys. Rev. B **4**, 2029 (1971)
- [ZIM81] **J. Zimmermann, G. Weber**; Phys. Rev. Lett. **46**, 661 (1981)

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all denen danken, die mich bei meiner Arbeit im Institut für Tieftemperaturphysik unterstützt haben.

Mein besonderer Dank gilt dabei Herrn Prof. Dr. A. Gladun für die Möglichkeit der selbstständigen Durchführung der experimentellen Aufgaben und seine ständige Diskussionsbereitschaft, besonders zu theoretischen Fragen. Das von ihm entgegengebrachte Interesse am Thema meiner Arbeit und die daraus resultierenden wertvollen Hinweise und Anregungen waren für mich außerordentlich hilfreich.

Herrn Dr. U. Escher danke ich für die interessante Themenstellung und die wissenschaftliche Betreuung meiner Arbeit. Als ständiger Ansprechpartner stand er für physikalische Fragen immer zur Verfügung und hat mit seiner Unterstützung bei experimentellen Arbeiten wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Ebenso möchte ich mich für die vielen fruchtbaren Diskussionen mit Herrn Dr. B. Kluge und die immer sehr engagierte Zusammenarbeit bei einem Teil der experimentellen Aufgaben bedanken.

Herrn Dr. S. Sahling danke ich besonders für die Bereitstellung des Probenmaterials und für die interessanten wissenschaftlichen Gespräche experimenteller und theoretischer Natur.

Dr. S. Abens und Dr. R. Geilenkeuser bin ich für die Bereitstellung ihrer experimentellen Daten und die vielen wertvollen Gespräche sehr dankbar.

Mein ganz spezieller Dank gilt Herrn M. Schneider, der als mein Mitarbeiter im Rahmen seiner Diplomarbeit wichtige Beiträge auch für meine Arbeit geleistet hat.

Außerdem möchte ich mich bei Herrn B. Köhler für die zuverlässige und wenn nötig auch kurzfristige Versorgung mit Kühlmitteln, sowie seine hilfreiche Unterstützung bei technischen Fragen und Computerproblemen bedanken.

Großer Dank gilt auch all den Mitarbeitern der mechanischen Werkstatt unter Leitung von Herrn D. Lißner für die immer gewissenhafte und schnelle Bearbeitung meiner Aufträge.

Für die Bewältigung von Elektronikproblemen standen mir Herr K.D. Schulze und Frau M. Hauptmann aus der Elektronikwerkstatt immer hilfreich zur Verfügung, denen ich dafür danken möchte.

Herrn Dr. C.G. Oertel und Dr. K. Richter vom Institut für Kristallographie und Festkörperphysik danke ich für die Möglichkeit der Nutzung einiger Anlagen zum Überarbeiten der Meßzelle und zum Ausheizen des Probenmaterials.

Selbständigkeitserklärung

Hiermit versichere ich, daß ich die Arbeit

„Thermische Ausdehnung und Langzeit-Längenrelaxation
der Systeme NbTi und NbTi-D im Tieftemperaturbereich“

ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt. Die Promotionsordnung der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften der Technischen Universität Dresden wird anerkannt. Die Arbeit entstand am Institut für Tieftemperaturphysik und wurde von Dr. rer. nat. habil. U. Escher und Prof. Dr. rer. nat. habil. A. Gladun wissenschaftlich betreut.

Christoph Köckert

