

Technische Universität München
Institut für Festkörperphysik E13

Nichtresonante Vibrating Reed Experimente an metallischen Gläsern

Rüdiger Lippok

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Physik der Technischen
Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

genemigten Dissertation.

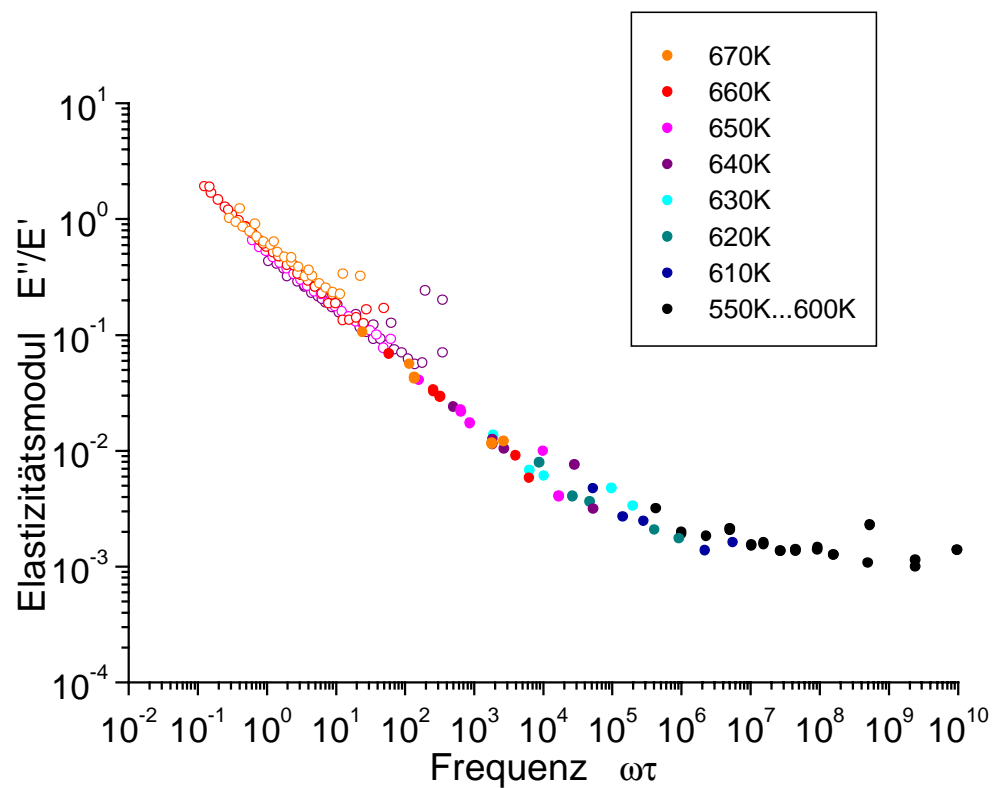
Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. W. Götze
Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr. W. Petry
2. Univ.-Prof. Dr. E. Sackmann

Die Dissertation wurde am 13.6.2000 bei der Technischen Universität
München eingereicht und durch die Fakultät für Physik am 24.7.2000
angenommen.

für meinen Großvater Alfred Lippok (1902-1993)

Nichtresonante Vibrating Reed Experimente an metallischen Gläsern

Rüdiger Lippok



Titelbild: Frequenzabhängiger Quotient aus dem Real- und Imaginärteil des komplexen Elastizitätsmoduls der metallischen Gläser $\text{Zr}_{46,8}\text{Ti}_{8,2}\text{Cu}_{7,5}\text{Ni}_{10,0}\text{Be}_{27,5}$ (V4) und $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7,5}\text{Cu}_{17,5}\text{Ni}_{10}$ (Inoue-Glas). Offene Symbole: nichtresonante Messdaten. Geschlossene Symbole: resonante Messdaten. Die Daten wurden bei verschiedenen Temperaturen gemessen (siehe Legende) und danach gemäß dem Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip auf $T = 635\text{K}$ (bei V4) bzw. $T = 645\text{K}$ (bei Inoue-Glas) entlang der Abszisse reskaliert.

Zusammenfassung

Wir wissen, dass Gläser und Flüssigkeiten in ihrer atomaren *Struktur* fast identisch sind. Der Grund, warum wir Gläser als Festkörper kennen, liegt also an der atomaren *Dynamik*. Die Temperatur, bei der eine unterkühlte Schmelze erstarrt ohne zu kristallisieren, nennen wir die Glasübergangstemperatur T_g . Tatsächlich stellt sich jedoch heraus, dass es im Grunde nur eine Frage der Beobachtungsdauer ist, um überhaupt entscheiden zu können, ab wann ein Glas flüssig oder fest ist. Die Modenkopplungstheorie (MCT) von Götze und Sjögren sagt einen atomaren Mechanismenwechsel in der zähen Schmelze, also bei einer wesentlich höheren Temperatur als T_g , nämlich bei einem Temperaturbereich um T_c voraus. Bei dem metallischen Glas $\text{Zr}_{46,8}\text{Ti}_{8,2}\text{Cu}_{7,5}\text{Ni}_{10,0}\text{Be}_{27,5}$ (kurz: V4) wurde $T_c \approx 875\text{K}$ gefunden.

In dieser Arbeit wurde die Dynamik des metallischen Glases V4 und $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7,5}\text{Cu}_{17,5}\text{Ni}_{10}$ am Übergang von elastischem zu viskosem Verhalten (etwa 550K bis 670K) untersucht. Das Ziel bestand darin, die *Relaxationsfunktion* der Proben über einen möglichst großen Zeitbereich zu untersuchen. Das gelang durch den Neuaufbau eines „klassischen“ (resonanten), kombiniert mit der Neuentwicklung (und dem Aufbau) eines *nichtresonanten Vibrating Reed* Experimentes. Zum ersten mal wurde die atomare Dynamik von V4 in dem Frequenzbereich $10^{-1}\text{rad s}^{-1} < \omega < 10^5\text{rad s}^{-1}$ gemessen.

Bei einem resonanten Vibrating Reed Experiment wird aus der Resonanzfrequenz ω_0 und der Resonanzfrequenzbreite γ eines schwingenden Plättchens die temperaturabhängige Relaxationszeit τ des Materials berechnet. Das funktioniert aber nur, solange die Relaxationszeit τ viel länger als die reziproke Resonanzfrequenz ω_0^{-1} ist, da sonst gar keine Schwingung zustandekommt. Das bedeutet aber andererseits, dass diese Methode begrenzt ist auf die Untersuchung der inneren Reibung des Glases, viskoses Fließen kann damit *nicht* gemessen werden.

Die Idee des nichtresonanten Vibrating Reed Experimentes bestand darin, das Plättchen *unterhalb* seiner Resonanzfrequenz einer periodischen Kraft der Frequenz ω auszusetzen, und sowohl die Auslenkung als auch die Phase zur Anregung zu messen. Die technischen Probleme waren vor allem, trotz hoher

Temperaturen und Hochvakuum die geringen Auslenkungen der Probe zu messen und die mittlere Probenposition zu kontrollieren.

Der Phasenwinkel ϕ zwischen periodischer Anregung und Auslenkung stellte sich als besonders brauchbare Grösse dar, um die Relaxationsfunktion zu bestimmen. Da jedoch die Resonanzfrequenz ω_0 und die Messfrequenz ω sehr nahe beieinanderliegen, mussten die resonanten und nichtresonanten Effekte voneinander getrennt werden.

Die sowohl frequenz- als auch temperaturabhängig gemessenen Phasenwinkel ϕ zeigen die Gültigkeit des Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzips. Dadurch konnte der Phasenwinkel ϕ von V4 durch Frequenzverschiebung entlang der Viskositätslinie über sechs(!) Größenordnungen der Frequenz im metastabilen Gleichgewicht (oberhalb T_g) dargestellt werden (siehe Titelbild. Es gilt: $E''/E' = \tan \phi$). Der Phasenwinkel wurde einer gestreckten Relaxationsfunktion (der Kohlrauschfunktion) mit dem Streckungsfaktor $\beta = 0,50 \pm 0,05$ und der Relaxationszeit $\tau = 1\text{ s}$ bei der Temperatur $T = 635\text{ K}$ zugeordnet. Zusammen mit den Viskositätsdaten der Literatur ergibt das einen Hochfrequenzelastizitätsmodul $E_\infty = 28 \cdot 10^8\text{ Pa}$. Im Gegensatz zu einigen, an demselben und ähnlichen Gläsern durchgeführten Kriechmessungen im Zeitraum, bleibt β über den gesamten gemessenen Frequenz- bzw. Temperaturbereich konstant. Die Skalierbarkeit der Daten entlang sowohl der Viskositätslinie wie auch der kalorimetrischen Daten zeigt, dass die Vibrating Reed Experimente stets im metastabilen Gleichgewicht, also *oberhalb* T_g durchgeführt wurden. Bei Diffusions-, wie auch NMR-Experimenten ist das oft *nicht* der Fall.

Die Vorteile des nichtresonanten Vibrating Reed Experimentes gegenüber konventionellen „Dynamic-Mechanical-Analysis“-Experimenten (DMA) bestehen in der einfachen Mechanik, den kleinen Proben und der dadurch gut kontrollierbaren Probenumgebung, d.h. Temperatur und Vakuum. Sowohl die Anregung als auch die Detektion der Schwingung des Plättchens erfolgen berührungslos, während der Messung werden daher keine Teile bewegt, außer der Probe selbst. Die relativ aufwendige Elektronik des Experimentes wird über ein einfach zu bedienendes Meß- und Steuerprogramm „WinReed“ überwacht.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	v
1 Einleitung	1
1.1 Warum <i>metallische Gläser</i> ?	1
1.2 Warum <i>Vibrating Reed</i> ?	3
1.3 Warum <i>nichtresonant</i> ?	14
2 Das Probenmaterial	17
2.1 Herstellung der Proben	18
2.1.1 Legieren	18
2.1.2 Schmelzspinnen	19
2.2 Charakterisierung der Proben	19
2.2.1 DSC-Kalorimetrie	19
2.2.2 Irreversible Relaxation	20
2.2.3 Röntgendiffraktion	25
3 Experimenteller Aufbau	29
3.1 Die Mechanik	29
3.1.1 Probenhalter	32
3.1.2 Elektroden	32
3.1.3 Probenumgebung	32
3.1.3.1 Vakuum	32
3.1.3.2 Temperatur	33
3.2 Die Elektronik	34
3.2.1 Anregung der Reed-Schwingung	35
3.2.1.1 Beidseitige Anregung	37
3.2.1.2 Offsetspannung	37
3.2.2 Detektion der Schwingung	38
3.2.2.1 T-Elektrode	39
3.2.2.2 U-Elektrode	39
3.2.2.3 Signaldemodulation	41

3.2.2.4	Signalverstärkung	42
3.3	Das Programm WinReed	44
4	Die Messungen	47
4.1	Resonante Messungen	49
4.2	Nichtresonante Messungen	51
5	Auswertung der Messdaten	57
5.1	Bewegungsgleichung des schwingenden Reeds	57
5.1.1	Die statische Verformung eines Plättchens	58
5.1.2	Die freie Schwingung eines Plättchens	59
5.1.3	Die erzwungene Schwingung eines Plättchens	60
5.2	Rheologische Modelle der klassischen Mechanik	62
5.2.1	Das Voigt-Modell	63
5.2.2	Das Maxwell-Modell	64
5.3	Angetriebene eindimensionale Oszillatoren	65
5.3.1	Angetriebene Schwingung eines Voigt-Modells	65
5.3.2	Angetriebene Schwingung eines Maxwell-Modells	68
5.3.3	Angetriebene Schwingung eines kombinierten Voigt-Maxwell-Modells	70
5.4	Die Lorentzfunktion	71
5.5	Die Korrelationsfunktionen $\Psi(t)$	73
5.5.1	Debye- und Kohlrauschrelaxation	74
5.5.2	Der Zusammenhang zwischen der Relaxationsfunktion und dem Elastizitätsmodul	77
6	Ergebnisse	83
6.1	Relaxationszeit und Streckungsfaktor	83
6.2	Spezifische Wärme, NMR, und Diffusion	92
A	Rechnungen	99
A.1	Abschätzung eines Temperaturgradienten in der Probe	99
A.2	Der eindimensionale Oszillator	100
A.2.1	Freie Schwingung des Voigt-Modells	100
A.2.2	Freie Schwingung des Maxwell-Modells	101
A.2.3	Freie Schwingung des kombinierten Voigt-Maxwell-Mo- dells	102

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Warum *metallische Gläser*?

Die mechanischen Eigenschaften eines Festkörpers sind die Folge seines strukturellen Aufbaues. Durch Beugung von Röntgenstrahlen finden wir z.B. in festen, elementaren Metallen stets mehr oder weniger weitreichende kristalline Ordnung. Schmelzen wir das Metall auf, dann geht diese Kristallstruktur verloren, nur eine für Flüssigkeiten typische Nahordnung der Atome bleibt übrig [1]. Ein flüssigkeitsähnliches Röntgendiffraktogramm¹ zeigt sich aber auch bei Gläsern, obwohl wir Gläser als Festkörper, und nicht als Flüssigkeit kennen. Was ist also der Unterschied zwischen einer Flüssigkeit und einem Glas? Der grösste Unterschied besteht ganz offensichtlich in den *dynamischen* Eigenschaften, also der Bewegung der Atome.

Den Glasbläsern ist schon seit Jahrtausenden bekannt, dass die Viskosität von aufgeschmolzenem Quarzsand (SiO_2) mit einigen Zusätzen durch die Temperatur reguliert werden kann, und noch heute verstehen sie es, daraus kunstvolle *Gläser* zu formen. Irreführend ist in diesem Zusammenhang der Begriff „Kristallglas“, so werden oft besonders lichtbrechende Gläser bezeichnet: ein Glas ist weder kristallin, noch definiert es sich über die optischen Eigenschaften. Unter „Glas“ verstehen wir auch nicht den Gegenstand, sondern das Material.

In der Natur finden wir Quarzsand in kristalliner Form.² Er entsteht durch *pneumatolytische* (bei ca. 850°C) bis *hydrothermale* (bei ca. 450°C) Verdrängung des Wassers aus Kieselsäure (wässrige Lösung aus SiO_2 und H_2O) [2].³ Nach dem Aufschmelzen fehlt den, aufgrund kovalenter Bindung

¹wir sehen eine *amorphe* Struktur

²Ausnahme: vulkanische Gesteine aufgrund der z.T. sehr hohen Abkühlgeschwindigkeiten bei einem Vulkanausbruch.

³Es wurden Bergkristalle bis zu einigen Metern Länge gefunden. Durch Kristallzugver-

starren SiO_2 -Tetraedern bei den üblichen Abkühlgeschwindigkeiten die Zeit, sich wieder zu einem Netzwerk zu ordnen, in dem jedes Tetraeder die gleiche Raumrichtung einnimmt, und so bleibt die flüssigkeitsähnliche Struktur erhalten. Wir nennen es dann *Netzwerkglas*, entstanden aus einem *starken Glasbildner*.

Aber auch in Schmelzen, deren Teilchen ungerichtet gebunden sind, kann es passieren, dass beim Abkühlen daraus ein Glas entsteht. Bei dem *organischen Glasbildner* Orthoterphenyl verhindert die „Sperrigkeit“ der Elementarbausteine die Kristallisation, obwohl die van der Waals-Bindung zwischen den Teilchen ungerichtet ist. Dieser sog. *fragile Glasbildner* kommt einem einfachen harte Kugel-, oder Lennard-Jones-System [1], bis auf die inneren Freiheitsgrade der „Kugeln“, relativ nahe.

Wenn eine Schmelze beim Abkühlen nicht kristallisiert, dann erhalten wir zunächst eine *unterkühlte* Flüssigkeit. Aus der unterkühlten Flüssigkeit wird ein Glas, wenn innerhalb der Beobachtungszeit keine *strukturelle Relaxation* mehr stattfindet. Für den Glasbläser gilt der Werkstoff dann als erstarrt. Der *Glasübergang* ist der Übergang von einem metastabilen Gleichgewicht oberhalb der *Glasübergangstemperatur* T_g zu einem Ungleichgewicht unterhalb T_g (z.B. [3]). Da das metastabile Gleichgewicht oder Ungleichgewicht eine Frage der Beobachtungszeit ist, hängt auch T_g von der Zeitskala des Experimentes ab.

Die Modenkopplungstheorie (MCT) von Götze und Sjögren (z.B. [4, 5]) ist der erste Ansatz, die dynamischen Eigenschaften von „Harte-Kugel-Gläsern“ selbstkonsistent (ohne unbegründbarer Annahmen) zu erklären. Die MCT sagt eine Änderung des atomaren Transportmechanismus von lokalen Sprüngen („hopping“) zu kollektiver Bewegung der Atome bei einer kritischen Temperatur T_c voraus, die weit über T_g liegt. Beim Abkühlen friert die atomare Struktur bei T_c ein, was durch die gleichzeitige Zunahme der Dichte verursacht wird. Atome können dann einem Käfig („cage“) von Nachbaratomen nur noch durch Sprungprozesse entkommen, welche man sich auch als hochkollektive Prozesse vorstellen kann, an denen viele Atome teilnehmen.

Auf der Suche nach einer „idealen“ Modells substanz, bestehend aus ungerichtet gebundenen Teilchen ohne inneren Freiheitsgrad, stößt man auf die Metalle. Gewöhnliche Metallschmelzen kristallisieren jedoch beim Abkühlen, nur bei hohen Abkühlraten bis zu $\dot{T} = 10^7 \text{K/s}$, welche z.B. beim Schmelzspinnverfahren [6] erreicht werden, gelingt es, zweikomponentige Metalllegierungen zu amorphisieren. Mehr als der Nachweis einer kalorimetrischen Glasübergangstemperatur T_g , bei der die Atome anfangen in messbaren Zeiten strukturell zu relaxieren, ist an solchen „Gläsern“ jedoch nie gelungen

fahren können Quarze aber auch im Labor hergestellt werden.

[7, 8]. Die rasche Kristallisation im Temperaturbereich um T_g lässt nicht genügend Zeit, um die Dynamik der Atome zu untersuchen.

Erst die systematische Entwicklung einiger drei- bis fünfkomponentiger, auf Zirkonium basierender Legierungen von Inoue et al. (1991) [9] und Johnson et al. (1993) [10] seit Anfang der 90er Jahre, insbesondere die $Zr_{46,8}Ti_{8,2}Cu_{7,5}Ni_{10,0}Be_{27,5}$ -Legierung (kurz: V4) hat die Hoffnung, umfangreiche Experimente in der unterkühlten Schmelze metallischer Gläser durchführen zu können *zum Teil* erfüllt. Die Einschränkung besteht darin, dass auch diese Legierungen nur in einem begrenzten, aber für viele Experimente dennoch ausreichenden, Zeit-Temperatur Bereich amorph bleiben. Ausserdem trägt das Zirkonium einen erheblichen Anteil an gerichteter kovalenter Bindung bei, was folglich wieder nicht dem reinen harte-Kugel-Modell entspricht. Dennoch sind diese metallischen Gläser schon seit fast 10 Jahren sehr interessante Materialien in der Glasforschung.

1.2 Warum *Vibrating Reed*?

Die Dynamik eines Festkörpers oder einer Flüssigkeit lässt sich durch eine Reihe von *Korrelationsfunktionen* $\Psi(t)$ beschreiben, welche die Wahrscheinlichkeit angeben, mit der sich an einem Teilchen nach einer bestimmten Zeit t irgendetwas ereignet hat. Dieses Ereignis könnte eine zurückgelegte Wegstrecke sein, eine Rotation, oder auch eine Wechselwirkung mit benachbarten Teilchen. Je nach Experiment wird das eine oder andere Ereignis beobachtet. Einige Experimente betrachten einzelne Teilchen (*mikroskopische bis mesoskopische Eigenschaften*), und andere Experimente wiederum betrachten den Festkörper als ganzes (*makroskopisch*), wobei sich herausstellt, dass auch die *Relaxationsfunktion* eine Korrelationsfunktion ist. Es zeigt sich, dass in unterschiedlichen Korrelationsfunktionen eine Dynamik beobachtet wird, welche den Glaseigenschaften zugeschrieben werden kann. Die Zeitachse dieser Korrelationsfunktionen kann sich theoretisch über beliebig viele Größenordnungen erstrecken. Sinnvoll ist es, bei Pikosekunden zu beginnen (optische Phononen) und nach einigen Stunden mit der Beobachtung zu enden.

Um Korrelationsfunktionen direkt oder indirekt zu messen, bietet sich eine große Anzahl von Experimenten an, welche im Folgenden, vor allem auch in Hinblick auf bereits durchgeführte Experimente an den metallischen Zr-Gläsern, kurz vorgestellt werden sollen (siehe z.B. auch [12]):

- *Mechanische Spektroskopie*

Mit der mechanischen Spektroskopie werden die makroskopischen Eigenschaften von Festkörpern, wie z.B. Kriechverhalten oder Relaxation

untersucht. Dabei wird der Festkörper als Kontinuum betrachtet, die atomare Struktur wird daher nicht erfasst. Die Ergebnisse der makroskopischen Eigenschaften bilden i.Allg. die Grundlage der Beobachtungen, welche dann, in Kombination mit den mikroskopischen Eigenschaften, ein geschlossenes Bild über einen Festkörper ergeben sollen. Die Grundlagen der mechanischen Spektroskopie werden in dieser Arbeit in Kapitel 5 erläutert.

– *Kriechversuche*

Wird auf einen Festkörper eine Spannung σ (=Kraft/Fläche) ausgeübt, dann wird sich dieser, je nach seiner Viskosität η mit der Geschwindigkeit $\dot{\epsilon}$ (ϵ =Dehnung), langsamer oder schneller verformen (auch *kriechen* genannt): $\dot{\epsilon} = \sigma/\eta$ (siehe dazu Abschnitt 5.2). So wurde die Viskosität von V4 unterhalb der Kristallisationstemperatur von Bakke et al. (1995) [13] durch *parallel plate rheometry* und Busch et al. (1997) [14] durch *three-point beam bending* [14, 15] gemessen.⁴ An $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{15}$ wurden von Kawamura et al. [18, 19] Kriechexperimente bei Beobachtungszeiten bis zu einer Stunde durchgeführt. Kriechexperimente in Hinblick auf die Relaxationsfunktion, wurden an dem metallischen Glas $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7,5}\text{Cu}_{27,5}$ bei Beobachtungszeiten bis zu mehreren Stunden von Weiss et al. (1996) [17] durchgeführt.

Die Messung der temperaturabhängigen Verformungsgeschwindigkeit bzw. der Viskosität $\eta(T)$ ist i.Allg. der zentrale Ausgangspunkt der Glasforschung.

– *Drehpendel*

Die Rotationsfrequenz und die Schwingungsdämpfung eines Drehpendels ist eine Funktion des Trägheitsmomentes des Pendels und den elastischen bzw. viskosen Eigenschaften der Achse, an dem es befestigt wurde. Da ein Drehpendel i.Allg. sehr langsame Schwingungen ausführt (Frequenz $f < 1\text{Hz}$), können mit Drehpendeln sowohl zeitabhängige als auch frequenzabhängige Experimente an Gläsern durchgeführt werden. So wurde mit einem Drehpendel von W. Ulfert et al. [20] das Kriechverhalten von $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{17,5}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{7,5}$ im Zeitbereich bis zu einer Minute untersucht. Auch frequenzabhängige Messungen sind geplant [21].

⁴Zur Vervollständigung der Viskositätsdaten *oberhalb* der Schmelztemperatur wurden von Masuhr et al. (siehe Referenz in [16]) zusätzlich *capillary flow-* und *rotating cup-*Messungen durchgeführt [14].

– *DMA-Messungen*

„Dynamic-Mechanical-Analysis“-Messungen können an konventionell käuflichen Geräten (z.B. Perkin-Elmer) durchgeführt werden: Dabei wird an einer eingespannten Probe durch einen mechanischen Antrieb wahlweise eine konstante Kraft (für Kriech bzw. Relaxationsexperimente) oder eine periodische Kraft (für frequenzabhängige Messungen) ausgeübt. Mit einem Kraftmessgerät wird die zeit- bzw. frequenzabhängige Spannung auf der Probe gemessen. Dabei reicht die maximale Frequenz je nach Bauart des Gerätes bis in den Kiloherzbereich. Von Rambousky et al. (1996) [22, 23] wurden sowohl Kriechexperimente als auch frequenzabhängige Elastizitätsmodulen $E^*(\omega)$ an $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7.5}\text{Cu}_{27.5}$ im Frequenzbereich $1\text{Hz} \leq f \leq 10\text{Hz}$ durchgeführt. Der Zusammenhang zwischen dem frequenzabhängigen Elastizitätsmodul $E^*(\omega)$ und der zugehörigen Relaxationsfunktion $\Psi(t)$ wird in Abschnitt 5.5 erläutert.

– *Ultraschallexperimente*

Ein typisches Ultraschallexperiment besteht darin, die Geschwindigkeit v und die Dämpfung α (*attenuation*) einer Ultraschallwelle (typische Frequenz: Megahertz, daraus folgt typische Wellenlänge: Millimeter) in einem Festkörper bzw. einer Flüssigkeit zu messen. Aus v und α ergibt sich eine *komplexe Schallgeschwindigkeit* $v^*(\omega)$, welche wiederum über die Massendichte ρ zum frequenzabhängigen komplexen Elastizitätsmodul (bzw. Kompressionsmodul in Flüssigkeiten) $E^*(\omega) = \rho(v^*)^2$ führt. Die hierbei beobachtbaren Relaxationszeiten liegen etwa im Bereich Mikrosekunden. Von Jeong et al. (1986) [24, 25] wurde auf diese Weise der frequenz- und temperaturabhängige Elastizitätsmodul von Glyzerin untersucht. Anhand der Viskositätsdaten von V4 [13, 14, 15] lässt sich zeigen, dass dessen Relaxationszeiten im Mikrosekundenbereich in dem experimentell unzugänglichen Bereich zwischen der Kristallisationstemperatur und der Schmelztemperatur zu erwarten sind. Aus diesem Grund wurden an diesen metallischen Gläsern keine Ultraschallexperimente durchgeführt.

– *Vibrating Reed Messungen*

Nach einer Idee von Berry und Pritchett (1975) [26] wird aus dem zu untersuchenden Probenmaterial ein dünnes Plättchen hergestellt und zu Schwingungen angeregt, ein *Vibrating Reed*⁵ (Ab-

⁵Duden: **Ried** Schilf, Röhricht. Langenscheidt E-D: **reed** Schilfrohr

bildung 1.1). Aus der Schwingungsfrequenz und der Schwingungsdämpfung kann bei bekannter Probengeometrie der komplexe Elastizitätsmodul $E^*(\omega)$ berechnet werden (siehe dazu Abschnitt 5.1). Aus der Änderung der Schwingungsfrequenz z.B. durch thermische Behandlung der Probe können Informationen über Strukturänderungen und/oder Längen- bzw. Volumenänderungen gewonnen werden. Kempen et al. (1996) [27] haben mit dieser Methode sowohl dünne $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7,5}\text{Cu}_{27,5}$ -Plättchen als auch Siliziumplättchen mit einer aufgedampften $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7,5}\text{Cu}_{27,5}$ -Schicht untersucht. $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7,5}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{17,5}$ wurde von Schermeyer et al. (1997) [28] untersucht. Vibrating Reed-Messungen eignen sich gut zur Messung temperaturabhängiger innerer Reibung, welche bei Zr-Gläsern z.B. durch Wasserstoffeinlagerung zwischen Zr-Tetraedern verursacht wird [27, 29]. Der Frequenzbereich bei Vibrating Reed-Messungen richtet sich nach der Resonanzfrequenz des schwingenden Plättchens und kann je nach Probengeometrie im Bereich einiger 10 Herz bis Kiloherz liegen.

In dieser Arbeit wurde das „klassische“ Vibrating Reed Experiment zum „nichtresonanten Vibrating Reed Experiment“ ausgebaut. Dadurch konnte der messbare Frequenzbereich zu tiefen Frequenzen um bis zu drei Größenordnungen erweitert werden. Vor allem ist es jedoch erst mit dem nichtresonanten Vibrating Reed Experiment möglich, nicht nur innere Reibung, sondern auch viskoses Fließen einer Probe zu beobachten.

- *Streumethoden*

Streuexperimente sind i.Allg. am besten geeignet, die Dynamik auf atomarer Größenskala und sehr kurzen Zeiten abzutasten. Dazu werden Teilchen (z.B Neutronen oder Photonen) bestimmter Energie und Wellenlänge in den Festkörper gestrahlt, wo sie je nach ihrer Beschaffenheit mit Teilchen im Festkörper wechselwirken. Dabei kann sich die Flugrichtung und die Energie dieser Teilchen ändern (sie werden *gestreut*), was wiederum Rückschlüsse auf die Teilchen im Festkörper zulässt.

- *Inelastische oder quasielastische Neutronenstreuung*

Neutronen können mit den Atomkernen, also den Masseträgern des Festkörpers wechselwirken. Die kinetische Energie thermischer Neutronen liegt in der Größenordnung der kinetischen Energie der Atomkerne, und die Wellenlänge liegt in der Größenordnung der Atomabstände. Neutronen eignen sich daher hervorragend die Dynamik, und sogar die räumliche Verteilung der Dynamik eines

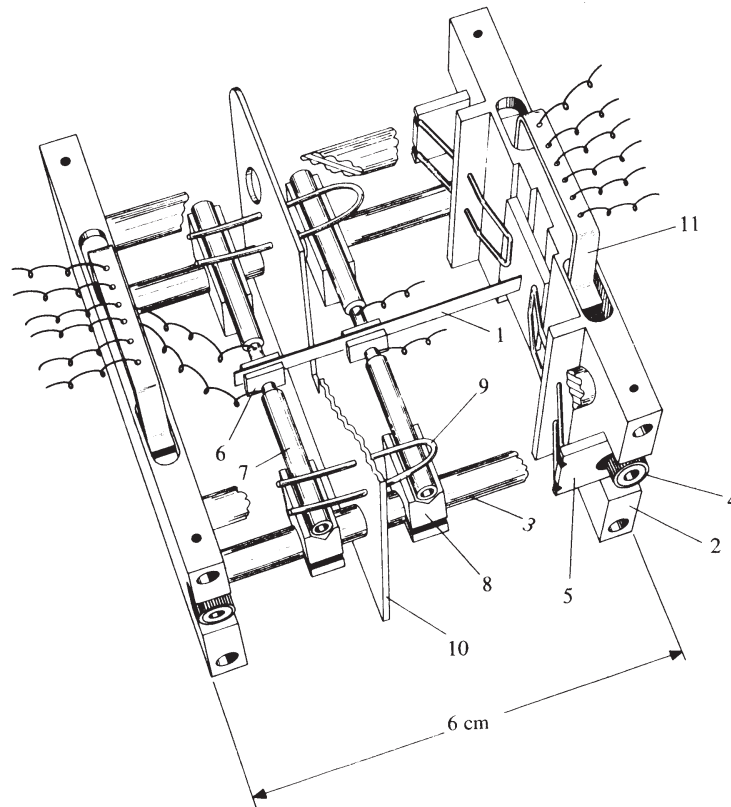


Figure 1 The sample holder, 1: pedestal-mounted reed; 2: end-plate; 3: tie-rod (shown partly cut away); 4: spring release screw; 5: tension plate; 6: electrode; 7: insulating electrode support tube; 8: V-block electrode supports; 9: spring clip; 10: slotted screening plate (shown partly cut away); 11: terminal strip.

Abbildung 1.1: Das erste Vibrating Reed-Experiment von Berry und Pritchett (1975) aus [26].

Glases zu untersuchen [30]. Gemessen wird dabei der *inkohärente* oder *kohärente dynamische Strukturfaktor* $S(q, \omega)$, welcher durch Fourier-Transformation die *Selbst-* bzw. *Paar-* Korrelationsfunktion ergibt. Die Selbstkorrelationsfunktion beschreibt die Wahrscheinlichkeit des Ortswechsels *eines* Teilchens und die Paarkorrelationsfunktion, wie sehr sich *unterschiedliche* Teilchen nach einer bestimmten Zeit aneinander *erinnern* können. Durch eine Kombination von energiehochauflösenden Flugzeit-, Rückstreu- und Spin-Echo-Spektrometern können Zeiten von etwa 0,1 Pikosekunden bis 100 Nanosekunden gemessen werden. Die Dynamik von V4 wurde auf diese Weise sowohl unterhalb der Kristallisationstemperatur [31] als auch oberhalb der Schmelztemperatur untersucht [32], und zwar in Hinblick auf die schnelle β Relaxation und anderer Vorhersagen der Modenkopplungstheorie (zur Übersicht siehe [33]).

– *Mößbauer-Absorptionsspektroskopie*

Emittiert ein angeregter „Mößbauer-Kern“ (z.B. ^{57}Fe) ein γ -Quant um sich abzuregen, dann muss die Masse des Kerns den Rückstoßimpuls aufnehmen. Die kinetische Energie, die der Kern dabei aufnimmt, fehlt dem γ -Quant. Nach den Regeln der Quantenmechanik ist die kinetische Energie eines, in einem Kristall gebundenen, und mit der Frequenz ω harmonisch schwingenden Kerns aber in diskreten Schritten $\Delta E = \hbar\omega \approx 10\text{meV}$ „gequantelt“, und weniger als ein Energiequantum ΔE kann der Kern bzw. das Gitter nicht aufnehmen. Daher besteht eine gewisse Wahrscheinlichkeit, welche durch den *Lamb-Mößbauerfaktor* ausgedrückt wird, dass das γ -Quant keine Energie an den Kern bzw. das Kristallgitter abgibt, also „rückstoßfrei“ emittiert. Auf der anderen Seite kann ein ^{57}Fe -Kern solch ein γ -Quant rückstoßfrei absorbieren, indem es einen angeregten Zustand einnimmt, was als *Mößbauereffekt* bezeichnet wird (siehe z.B. [34, 35]). Da aber sowohl die Energie des angeregten Zustandes als auch des γ -Quants extrem scharf definiert ist (z.B. ^{57}Fe : $\Delta E/E \approx 4,7\text{neV}/14,4\text{keV}$), genügt schon eine relative Bewegung des emittierenden und absorbierenden Kerns zueinander mit einer geringen Geschwindigkeit der Größenordnung mm/s, um aufgrund des Dopplereffektes die Absorption zu verhindern. Auf diese Weise kann die Dynamik von z.B. ^{57}Fe -Atomen im Zeitbereich Nanosekunden bis Mikrosekunden gemessen werden [36]. In V4 können einige % der Ni-Atome durch das chemisch äquivalente ^{57}Fe ersetzt werden. Die Diffusi-

onsgeschwindigkeit von Ni bzw. Fe in V4 ist jedoch in der Schmelze zu schnell [39, 32] und unterhalb der Kristallisationstemperatur T_k zu langsam [59], um auf diese Weise beobachtet werden zu können. Es konnte jedoch ein zusätzlicher Abfall des Lamb-Mössbauer-Faktors oberhalb der Glasübergangstemperatur beobachtet werden [41], was darauf zurückgeführt wird, dass die beginnende Rüttelbewegung der Atome (β -Relaxation) eine zusätzliche anharmonische Bewegung verursacht, und daher auch kleinere diskrete Energien ΔE von den ^{57}Fe -Kernen aufgenommen werden können.

– *Resonante Kernstreuung von Synchrotronstrahlung*

Aufgrund der überragenden Strahlungsintensität eines Synchrotrons gelingt es mittlerweile, die zur Anregung von Mößbauerkernen benötigte γ -Strahlung in sehr intensiven und kurz aufeinander folgenden Pulsen bereitzustellen. Mit diesen Pulsen können gleichzeitig sehr viele Kerne angeregt werden, welche dann kohärent und zeitlich verzögert emittieren [37]. Theoretisch stecken in der zeitaufgelösten Intensität dieser Strahlung Informationen über die Dynamik der emittierenden Atome. Messbar ist ein Zeitbereich von etwa Nanosekunden bis Mikrosekunden [38]. Es wird sich in der Zukunft zeigen, welche Möglichkeiten sich daraus für die Glasphysik noch ergeben [38, 39, 40].

– *Lichtstreuung*

Im Gegensatz zu Neutronen (oder den γ -Quanten der Mößbauerspektroskopie), wechselwirken Lichtwellen nicht mit den Atomkernen, sondern mit den schwingenden Elektronen der Atomhülle. Ausserdem ist die Wellenlänge des sichtbaren Lichtes um ein vielfaches größer als ein Atom, so dass vor allem Dichtefluktuationen auf mesoskopischer Längenskala „gesehen“ werden. Mit Hilfe hochauflösender Laserspektrometer und der Ausnützung der Polarisierbarkeit von Licht, können durch inelastische Lichtstreuung Dichtefluktuationen in einem Zeitbereich von etwa Piko- bis Nanosekunden untersucht werden, wodurch sich eine komplementäre Methode zur Neutronenstreuung ergibt [11]. Auf diese Weise konnte z.B. die Dynamik in Glycerin sowohl mit Neutronen als auch mit Lichtstreuung in einem vergleichbaren Frequenzbereich untersucht werden [42]. Bei metallischen Gläsern ist Lichtstreuung jedoch nicht anwendbar, da die frei beweglichen Leitungselektronen das Eindringen von Licht verhindern (metallischer Glanz). Brillouin-Streuung an der Oberfläche wurde an metallischen Zr-

Gläsern bisher nicht durchgeführt.

- *Diffusionsexperimente*

Unter Diffusion versteht man das selbsttätige Vermischen der Moleküle als Folge ihrer thermischen Bewegung [103]. Bei der *normalen* Diffusion⁶ verlagert ein Teilchen, das sich thermisch angetrieben zufällig in alle Richtungen bewegt (*random-walk*) nach der Zeit t seine Position um $\langle x^2 \rangle = 3Dt$, wobei D die *Diffusionskonstante* ist (siehe z.B. [54]). Umgekehrt kann durch $\tau_{\text{diff}} = \lambda^2/6D$ mit $\lambda \approx 1\text{\AA}$ eine *Diffusionssprungzeit* definiert werden (z.B. [56]). Bei Diffusionsexperimenten an metallischen Gläsern lässt man Atome von einer Oberfläche mehrere Minuten bis Tage bei verschiedenen Temperaturen in das Material diffundieren. Trägt man danach die gemessene Konzentration dieser Atome logarithmisch gegen das Quadrat der Eindringtiefe auf, dann ergibt die Steigung der Geraden die Diffusionskonstante. An V4 wurden die Diffusionskonstanten der Atome Al [55], B [56], Be [57], Co [58, 56], Fe [56], Ni und Zr [59] etwa im Temperaturbereich $550\text{K} < T < 700\text{K}$ untersucht. Ein umfangreicher Vergleich zwischen Diffusionssprungzeiten und Relaxationszeiten wurde von Fielitz et al. (1999) [56] durchgeführt. Ehmler et al. (1998) [58] fanden durch den Vergleich der Diffusionsgeschwindigkeiten von ^{57}Co und ^{60}Co einen sehr kleinen *Isotopieeffekt*, was darauf zurückgeführt wurde, dass die Diffusion in der unterkühlten Schmelze durch kollektive Sprungprozesse mehrerer Atome verursacht wird.

- *NMR-Spektroskopie*

Bei der „Nuclear Magnetic Resonance“-Spektroskopie wird im Wesentlichen die magnetische Wechselwirkung der Kerne untersucht. Wird ein Festkörper mit Atomkernen, deren Spinquantenzahl ungleich null ist, einem Magnetfeld B ausgesetzt, dann werden sich die Spins in Richtung des Feldes ausrichten. Die dabei freiwerdende Energie fließt mit der sog. Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 [1, 43] als kinetische Energie in das Gitter des Festkörpers. Die Probe wird dabei parallel zum Magnetfeld B *magnetisiert*: $M = \chi B$, χ =magnetische Suszeptibilität. Ausserdem werden die Spins um das Magnetfeld B nach der sog. Spin-Spin-Relaxationszeit T_2 mit der gemeinsamen Frequenz ω präzedieren: $\omega = \gamma B$, γ =gyromagnetisches Verhältnis. Die Spin-Spin-Relaxationszeit resultiert daraus, wie sehr das lokale Magnetfeld der einzelnen Kerne durch Nachbaratome beeinflusst wird, und kann daher als die Relaxationszeit gesehen werden, in der die Phasenbeziehung der einzelnen

⁶im Gegensatz zur *anormalen* Diffusion durch eine fraktale Struktur

Kerne zueinander verloren geht. Bei T_2 handelt es sich also um eine Korrelationsfunktion zwischen benachbarten Atomen. Der experimentelle Zugang zur Relaxationszeit T_2 besteht durch die Beeinflussung der Spins durch ein magnetisches Wechselfeld *senkrecht* zum statischen Feld B , mit der Frequenz ω (\approx Präzessionsfrequenz). Dieses Wechselfeld „sieht“ der präzessierende Kern im rotierenden System als statisches Feld, und kann dann, je nach Dauer des Wechselfeldes seine Rotationsrichtung (Spin) ändern, um danach unter Abstrahlung eines messbaren Wechselfeldes wieder die ursprüngliche Richtung einzunehmen. Prinzipiell können auf diese Weise durch geschickte Pulsfolgen in verschiedensten Experimenten höchster Raffinesse (siehe z.B. [43]) Relaxationszeiten über viele Größenordnungen bis Sekunden gemessen werden. In Orthoterphenyl wurde $T_1(T)$ von ^2H -Atomen etwa im Zeitbereich $10^{-3}\text{s} \leq t \leq 10^2\text{s}$ von Bartsch et al, (1993) [44] gemessen. In V4 wurde T_1 und T_2 der Be-Atome bei Temperaturen $300\text{K} < T < 625\text{K}$ bzw. $500\text{K} < T < 670\text{K}$ von Tang et al. [45, 46] gemessen.

- *Dielektrische Spektroskopie*

Zwei geladene Kondensatorplatten erzeugen ein elektrisches Feld E mit der Energiedichte $w = \frac{1}{2}\varepsilon E^2$, wobei ε als *Dielektrizitätskonstante*⁷ bezeichnet wird [103]. Die Energiedichte kann erhöht werden, wenn zwischen die Kondensatorplatten ein polarisierbares Material gestellt wird, z.B. ein Glas mit elektrischen Dipolen, welche sich in Richtung der Feldlinien ausrichten und dabei Energie *absorbieren*. Die Geschwindigkeit dieser Absorption hängt von der Beweglichkeit der Moleküle ab und kann durch eine zeit- und/oder frequenzabhängige Dielektrizitätskonstante $\varepsilon(t)$ bzw. $\varepsilon^*(\omega)$ ausgedrückt werden. Bei diesem Experiment besteht durch die Kombination von zeitaufgelösten Messungen mit Gleichspannung, und frequenzabhängigen Messungen mit nieder- bis hochfrequenten Wechselspannungen, Mikrowellen- bis Radiosendern bis hin zu Infrarotstrahlungsquellen die Möglichkeit, die zeitabhängige Dynamik im Bereich von Pikosekunden bis theoretisch unendlich zu untersuchen. So konnte $\varepsilon^*(\omega)$ von Glycerin über fast 16(!) Größenordnungen gemessen und mit Neutronen bzw. Lichtstreudaten verglichen werden [47]. Leider kann an metallischen Gläsern diese Methode nicht angewendet werden, da Metalle grundsätzlich keine elektrischen Dipole besitzen.

⁷ $\varepsilon = \varepsilon_0\varepsilon_r$, wobei ε_0 = *elektrische Feldkonstante* und ε_r = *Permittivitätszahl, Dielektrizitätszahl* [103]

- *Spezifische Wärme-Spektroskopie*

Die Wärme ΔQ , die ein Festkörper oder eine Flüssigkeit bei Erhöhung seiner Temperatur um ΔT aufnehmen kann, hängt von den Freiheitsgraden seiner Atome bzw. Moleküle ab und wird durch die spezifische Wärme $c = \Delta Q/\Delta T$ ausgedrückt: *Je mehr Freiheitsgrade es in einem Festkörper oder in einer Flüssigkeit gibt, desto größer ist seine spezifische Wärme.* Dabei kann jedoch die Wärmeenergie nicht schneller aufgenommen werden als sich die Teilchen bewegen, und daher liegt es nahe durch die zeitabhängige spezifische Wärme die Beweglichkeit der Teilchen zu bestimmen. So wird z.B. durch DSC⁸-Messungen die kalorimetrische Glasübergangstemperatur T_g gefunden, da die hier übliche Aufheizrate ($\dot{T} = 40\text{K}/\text{min}$) in etwa mit der Relaxationszeit $\tau \approx 1\text{s}$ der Teilchen bei dieser Temperatur übereinstimmt. So lässt sich andererseits auch zeigen, dass das kalorimetrische T_g eine Funktion der Heizgeschwindigkeit ist [48, 49] (siehe Abschnitt 6.2). Zu kürzeren Zeiten kann die Probe periodisch beheizt werden, entweder von aussen durch Wärmeleitung („ 3ω –Methode““) oder direkt durch einen elektrischen Strom („ 2ω –Methode“, natürlich nur bei *metallischen* Proben möglich) und im Frequenzraum die periodisch aufgenommene Wärmemenge und somit $c_p(\omega)$ unter konstantem Druck p bestimmt werden. So wurde z.B. die spezifische Wärme der organischen Gläser Glyzerin [50] und Ortho-Terphenyl [51] im Zeitbereich von etwa Millisekunden bis Sekunden gemessen (letzteres sogar unter verschiedenen Drücken). In etwa demselben Zeitbereich haben wir die spezifische Wärme von V4 gemessen [52], was wiederum mit den Ergebnissen der mechanischen Spektroskopie (insbesondere der nichtresonanten Vibrating Reed Messungen dieser Arbeit) verglichen werden kann (Abschnitt 6.2). Auch Messungen nach der 3ω –Methode sind geplant [53].

- *Computersimulationen*

Strenggenommen zählen Computersimulationen natürlich nicht zu den experimentellen Methoden, andererseits können Vielteilchenprobleme der Physik i.Allg. nur numerisch berechnet werden. Dabei werden Bewegungsgleichungen möglichst realistischer Potentiale in kleinen Zeitscheiben Schritt für Schritt numerisch berechnet (MD, *Molekulardynamik-Methode*). Die Zeitscheiben müssen um ein vielfaches kleiner sein als die reziproke optische Phononenfrequenz der Teilchen, z.B. $\Delta t = 2,5\text{fs}$ [60]. So konnte z.B. von Teichler (1996) [60] sowohl die β - als auch die α -Relaxation einer $\text{Zr}_{50}\text{Ni}_{50}$ -Modelllegierung, bestehend aus 648

⁸Differential-Scanning-Calorimetry

Atomen in einem Zeitbereich $10^{-14}\text{s} \leq t \leq 10^{-9}\text{s}$ bei Temperaturen $700\text{K} \leq T \leq 1800\text{K}$ simuliert werden. Aihara et al. (1995) [61] haben $\text{Zr}_{67}\text{Ni}_{33}$ (bei $10^{-14}\text{s} \leq t \leq 10^{-10}\text{s}$ und $100\text{K} \leq T \leq 2000\text{K}$) und Gaukel und Schober (1997) [62] haben $\text{Zr}_{67}\text{Cu}_{33}$ (bei $10^{-11}\text{s} \leq t \leq 10^{-9}\text{s}$ und $900\text{K} \leq T \leq 1100\text{K}$) untersucht. Die Zuverlässigkeit solcher Simulationen hängt wesentlich von der Wahl der Potentiale ab, während der simulierbare Zeitbereich vor allem eine Frage der Rechenleistung und Rechenzeit des Computers ist. Werden z.B. bei einem Modellkörper von 10^3 Atomen pro Zeitscheibe (z.B. $\Delta t = 2, 5\text{fs}$) und pro Atom drei Fließkommarechnungen durchgeführt (drei Raumrichtungen!), dann lässt sich leicht abschätzen, dass selbst einer der derzeit weltweit schnellsten Rechner⁹ mindestens zwei Wochen rechnen würde um das Szenario bis zu $t \leq 1\text{s}$ zu simulieren. In jüngster Zeit wurden Simulationen an zweikomponentigen Gläsern bis zum Zeitbereich einer Mikrosekunde durchgeführt, und sogar das dreikomponentige Glas $\text{Zr}_{60}\text{Ni}_{15}\text{Al}_{25}$ konnte bereits „gerechnet“ werden [64].

Die Motivation dieser Arbeit bestand darin, die Relaxationsfunktion von V4 auch in dem bisher noch nicht untersuchten Temperaturbereich der unterkühlten Schmelze ($T \geq T_g(\text{k calor.})$) zu messen. Nach den Viskositätsdaten von Bakke et al. und Busch et al. [13, 15, 14] sind in diesem Temperaturbereich strukturelle Relaxationszeiten im Zeitbereich von Millisekunden bis Sekunden zu erwarten. Diese Zeiten sind für inelastische Streuexperimente zu langsam. Lichtstreuexperimente wären schon alleine aufgrund des metallischen Glanzes nur an der Oberfläche (Brillouin-Streuung) durchführbar. Die Metalleigenschaften verhindern auch Dielektrizitätsmessungen, mit denen ansonsten (z.B. an organischen Gläsern) praktisch der gesamte Zeitbereich der Dynamik abgedeckt werden kann. Spezifische Wärme-Spektroskopie wurde (in unserem Institut) im gesuchten Zeit- bzw. Frequenzbereich mit Erfolg durchgeführt. Auch Kriechexperimente wurden durchgeführt, allerdings bei Relaxationszeiten länger als etwa eine Sekunde. Unter den mechanischen Messmethoden fallen neben den DMA-Experimenten noch das Vibrating Reed- und das Drehpendel-Experiment in das gesuchte Zeitfenster. Sowohl beim „klassischen“ Vibrating Reed, wie auch beim Drehpendel können jedoch nur *resonante* Experimente durchgeführt werden, welche es grundsätzlich nicht ermöglichen viskoses Verhalten der Probe zu messen, siehe nächsten Abschnitt.

⁹z.B. der Hitachi SR8000 F1 am Leibniz-Rechenzentrum in München, mit ca. $1 * 10^{12}$ Gleitkommaoperationen pro Sekunde [63].

1.3 Warum *nichtresonant*?

Schwingungsexperimente oder (Ultra-)Schallmessungen, egal ob sie an einem schwingenden Plättchen (Reed), einem Drehpendel, in einer Flüssigkeit, oder an Massivmaterial durchgeführt werden, lassen sich grundsätzlich in zwei Klassen aufteilen: die *resonanten* und die *nichtresonanten* Experimente.

- Bei *resonanten* Experimenten wird die *Eigenresonanz* einer Probe benutzt, um diese mit geringem Kraftaufwand bei der *Eigenfrequenz* zu Schwingungen anzuregen. Dabei ist die Eigenfrequenz unter anderem eine Funktion der Geometrie und der Massendichte der Probe. Zu diesen Experimenten zählen das „klassische“ Vibrating Reed Experiment, das Drehpendelexperiment oder auch die Schwingungsanalyse eines flüssigen, levitierten¹⁰ Metalltropfens. Resonante Experimente bilden eher die Ausnahme unter den vielen Methoden der mechanischen Spektroskopie.
- Bei *nichtresonanten* Experimenten wird der Probe eine Schwingung jenseits irgendeiner Eigenresonanz aufgeprägt, wie z.B. bei DMA-, Ultraschall-, dielektrische Spektroskopie- oder Wärmespektroskopieexperimenten. Die Erzeugung einer nichtresonanten Schwingung ist i.Allg. sehr kraftaufwendig und eine Eigenresonanz der Probe wäre eher hinderlich, da sie der i.Allg. schwachen Auslenkung der Probe überlagert ist, und davon nur schwer zu trennen ist. Der grösste Teil aller „konventionellen“ mechanischen Spektroskopiemessungen sind nichtresonante Experimente. Auch die inelastischen Streuexperimente könnten dazu gezählt werden.

Auch die Relaxationen, die bei mechanischen Experimenten beobachtet werden, können in zwei Arten aufgeteilt werden: eine *primäre* und eine *sekundäre* Relaxation.

- Bei der *primären* Relaxation ist die gesamte tragende Matrix des Festkörpers beteiligt, d.h. wenn die Atome, die den Zusammenhalt des Festkörpers bewirken, relaxieren, dann kann die gesamte Probe ihre Gestalt verändern und makroskopisch zerfließen. Der Imaginärteil des komplexen Elastizitätsmoduls wird dann größer als dessen Realteil.
- Bei der *sekundären* Relaxation ist die tragende Matrix nicht selbst an der Relaxation beteiligt. Die Tragfähigkeit der Atome wird daher

¹⁰in einem elektrostatischen Feld oder oszillierendem Magnetfeld zum Schweben gebracht

nicht nennenswert verringert, lediglich deren Bewegungsfreiheit wird beeinflusst. Dies ist z.B. der Fall bei Schalldämpfung in porösem Material aufgrund adsorbierter Flüssigkeit, oder bei der Dämpfung einer Reed-Schwingung aufgrund adsorbierten Wasserstoffes oder einer aufgedampften dünnen Schicht. Ganz allgemein könnte hierzu die *innere Reibung* eines Festkörpers gezählt werden. Der Imaginärteil des komplexen Elastizitätsmoduls wird bei diesen Experimenten stets um ein vielfaches kleiner sein als der Realteil bzw. der Betrag des komplexen Moduls.

Es ist jedoch unmöglich, mit einem *resonanten Experiment* eine *primäre Relaxation* zu beobachten! Der Grund: Eine resonante Schwingung ist nur dann möglich, wenn von der Probe stets eine rückstellende Kraft bereitgestellt wird, welche es schafft, die Schwingung zumindest über einige Perioden aufrecht zu halten. Diese Fähigkeit geht jedoch verloren, sobald die gesamte Matrix der Probe innerhalb einer Schwingungsperiode relaxiert, was dann der Fall ist, wenn die Relaxationszeit τ in die Nähe der Schwingungsperiodendauer gerät. Das Ziel dieser Arbeit war jedoch, den Elastizitätsmodul über einen möglichst breiten Frequenzbereich auch in der viskosen Schmelze zu messen, um damit die Relaxationsfunktion $\Psi(t)$ bestimmen zu können. Die Idee bestand folglich darin, jenseits der Resonanzfrequenz auf ein dünnes Plättchen eine definierte periodische Kraft auszuüben und die Auslenkung (die *Antwort*) des Plättchens zu messen, also ein *nichtresonantes Vibrating Reed Experiment* durchzuführen.

Das Besondere an diesem Experiment besteht darin, dass die Resonanzfrequenz ω_0 der Probe und die reziproke Relaxationszeit $1/\tau$ des Materials sehr nahe beieinander liegen. Das verschafft beim „klassischen“ resonanten Vibrating Reed Experiment die Möglichkeit die Resonanzfrequenz der Probe zu „benützen“ um die innere Reibung des Materials zu messen. Bei einem nichtresonanten Experiment muss jedoch untersucht werden, wie resonante und nichtresonante Effekte getrennt werden können.

Kapitel 2

Das Probenmaterial

Anfang der 90er Jahre wurde von A. Inoue et al. [9] systematisch das optimale Mischungsverhältnis einer der vielversprechendsten Kandidaten für metallische Gläser in Hinblick auf eine möglichst weite Spanne zwischen der kalorimetrischen Glasübergangstemperatur T_g und der Kristallisationstemperatur T_k untersucht: Zr-Al-TM (TM=Co,Ni,Cu). Das Ergebnis waren eine dreikomponentige Legierung $Zr_{65}Al_{7,5}Cu_{27,5}$ und eine nochmals verbesserte vierkomponentige Legierung $Zr_{65}Al_{7,5}Cu_{17,5}Ni_{10}$, welche heute oft als „Inoue-Legierung“ bezeichnet wird. 1993 veröffentlichten A. Peker und W. L. Johnson [10] die Legierung $Zr_{41,2}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni_{10,0}Be_{22,5}$ (Kurzbezeichnung: V1). Eine Weiterentwicklung dieser Legierung führte zu dem Mischungsverhältnis $Zr_{46,8}Ti_{8,2}Cu_{7,5}Ni_{10,0}Be_{27,5}$ (Kurzbezeichnung: V4) [13], welche das vorläufige Optimum an guten Glaseigenschaften ergab. Bei diesen Legierungen genügen Abkühlraten $\dot{T} \approx 1\text{K/s}$ [65, 66], was sogar die Herstellung von amorphem Massivmaterial ermöglicht [10, 67].

In der Zwischenzeit wurden an diesen und ähnlichen Legierungen umfangreiche Experimente zur Bestimmung der Viskosität [13, 15, 14, 68], der Dichte [69, 70, 71], der Wärmeausdehnung [69, 72, 73], der Kompressibilität [74] und sogar der Emissivität¹ [75] durchgeführt. Es wurde festgestellt, dass der Kristallisation von V1 eine Phasenseparation zwischen der Be- und der Zr-Konzentration mit der Bildung von Nanokristallen vorrausgeht [66, 76, 77]. Diese Phasenseparation wurde weder in der Inoue-Legierung, noch in V4 gefunden.

Aufgrund der hohen Bruchfestigkeit dieser Gläser [78] wird auch die Eignung zur Herstellung von Maschinenteilen untersucht [79]. Möglicherweise werden hier auch bei der Amorphisierung durch Mahlen Erfolge erzielt [80, 81].

¹Verhältnis der Temperaturabhängigen Energieabstrahlung zur Abstrahlung eines schwarzen Körpers

Die zahlreichen Experimente zur Untersuchung der dynamischen Eigenschaften wurden bereits in der Einleitung 1.2 erwähnt.

Möglicherweise wird es zukünftig gelingen, die bereits guten Glaseigenschaften der Zr-Gläser durch Verbesserung der Stöchiometrie [82] oder durch Hinzulegieren weiterer Stoffe (z.B. Kohlenstoff [83, 84] oder Silicium [85]), weiter zu verbessern. Auch Legierungen wie $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Y}_{10}$ [86, 87] oder $\text{Pd}_{43}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{27}\text{P}_{20}$ [89, 88] sind diesbezüglich vielversprechend.

2.1 Herstellung der Proben

In dieser Arbeit wurden die metallischen Gläser

- $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7,5}\text{Cu}_{17,5}\text{Ni}_{10}$, entwickelt von Inoue [9]
- $\text{Zr}_{46,8}\text{Ti}_{8,2}\text{Cu}_{7,5}\text{Ni}_{10,0}\text{Be}_{27,5}$, entwickelt von Johnson [10], in der Literatur als V4 bezeichnet

selbst hergestellt und untersucht. Die V4 Legierung kann mindestens eine Stunde in einem zähflüssigen Zustand bei $T = 670\text{K}$ gehalten werden, ohne Phasenseparation oder Kristallisation zu zeigen (siehe 2.2.2). Bei dieser Temperatur ist das Glas $\Delta T \approx 50\text{K}$ über die kalorimetrische Glasübergangstemperatur T_g (siehe 2.2.1) erhitzt. Der Nachteil dieser Legierung besteht in dem enthaltenen Beryllium, welches bei der Herstellung der Legierung zu erhöhter Vorsicht zwingt. Elementarer Berylliumstaub verursacht Lungenkrebs und steht in der Tabelle der giftigen Metalle an oberer Stelle [90]. Es sollte jedoch betont werden, dass dies nicht für gebundenes Beryllium² gilt.

2.1.1 Legieren

Beim Umgang mit elementarem Beryllium ist ein erheblicher Aufwand notwendig, um den Kontakt mit Berylliumstaub zu vermeiden. Freundlicherweise wurde uns legiertes V4 in Form von kristallinem Granulat von Dr. Macht, HMI-Berlin in ausreichender Menge zur Verfügung gestellt. Die Inouelegierung konnten wir im institutseigenen Labor selbst herstellen. Dazu wurden die hochreinen Rohstoffe (Tabelle 2.1) in Form von Granulat in Chargen zu ca. 10g eingewogen, wobei darauf geachtet wurde, das Verhältnis der Elemente zueinander auf mindestens 0,1% genau einzuhalten. Die Einwaagen wurden dann jeweils unter reiner Argonatmosphäre (99,999%), um Oxidation zu vermeiden, in einem Lichtbogenofen zu Schmelzperlen legiert. Auch aus dem V4-Granulat wurden im Lichtbogenofen Schmelzperlen hergestellt.

²Kommt in der Natur vor als Beryll ($\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{Si}_6\text{O}_{18})$), beliebt als Edelstein Smaragd oder Aquamarin.

Material	Reinheit	Hersteller
Zr	> 99,94%	Sonderlegierungen GmbH
Al	> 99,999%	United Mineral & Chemical Corp.
Cu	> 99,999%	Cerac
Ni	> 99,97%	Johnson Matthey GmbH

Tabelle 2.1: Die Reinheiten und die Hersteller der einzelnen Komponenten der Inoue-Legierung

2.1.2 Schmelzspinnen

Das Amorphisieren der Proben wurde im institutseigenen Labor mit einer bestehenden Schmelzspinnanlage durchgeführt. Dabei wurde jeweils eine Schmelzperle in einer Quarzglaspipette durch induktive Hochfrequenzan-kopplung aufgeschmolzen und dann durch einen leichten Überdruck in der Pipette auf ein schnell rotierendes Kupferrad gespritzt. Es entstehen mehrere Meter lange Bänder der Breite 1 bis 2mm und der Dicke 0,05 bis 0,07mm. Die bei diesem Verfahren erreichte schnelle Abkühlrate von $\dot{T} > 10^6 \text{K/s}$ ist bei dem verwendeten Probenmaterial zwar viel schneller als es zum Amorphisieren eigentlich nötig wäre, aber die Form der dünnen Bänder kommt gerade bei einem Vibrating Reed Experiment sehr gelegen.

2.2 Charakterisierung der Proben

2.2.1 DSC-Kalorimetrie

Bei der DSC-Kalorimetrie³ ist die für Gläser typische Andeutung einer heizratenabhängigen Stufe der Wärmekapazität bei einer Glasübergangstemperatur T_g zu erkennen (Abbildung 2.1). Etwa bei dieser Temperatur findet der Übergang von glasartigem Verhalten zur unterkühlten Schmelze statt, dabei sinkt die Viskosität des Materials unter 10^{13}Pa s .⁴ Bei der Temperatur T_k kristallisiert das metallische Glas, was sich durch das Freiwerden der Kristallisationswärme zeigt. Das Besondere dieser mehrkomponentigen metallischen Gläser gegenüber den meisten amorphen Metallen liegt nun in einer relativ großen Temperaturdifferenz ΔT zwischen T_g und T_k . Dabei muss jedoch stets beachtet werden, dass diese Temperaturen von der Heizrate der DSC-Messung abhängen [48, 91, 31, 49]. In der Literatur beziehen sich die

³Differential-Scanning-Calorimetry

⁴Für einen Glasbläser bedeutet diese Temperatur, dass das Glas gerade noch verformbar ist.

Angaben von T_g und T_k häufig auf $\dot{T} = 40\text{K}/\text{min}$. Die heizratenabhängigen kalorimetrischen Glasübergangs- bzw. Kristallisationstemperaturen der hier verwendeten Gläser, wurden von A. Meyer et al. (1996) [31] gemessen und sind in Tabelle 2.2 zusammengefasst.

\dot{T}	$\text{Zr}_{46,8}\text{Ti}_{8,2}\text{Cu}_{7,5}\text{Ni}_{10,0}\text{Be}_{27,5}$		$\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7,5}\text{Cu}_{17,5}\text{Ni}_{10}$	
	T_g	T_k	T_g	T_k
40K/min	626K	757K	643K	757K
20K/min	613K	741K	643K	739K
2K/min	596K	706K	624K	700K

Tabelle 2.2: Heizratenabhängige Glasübergangs- (T_g) und Kristallisationstemperaturen (T_k) der in dieser Arbeit untersuchten metallischen Gläser, aus [31].

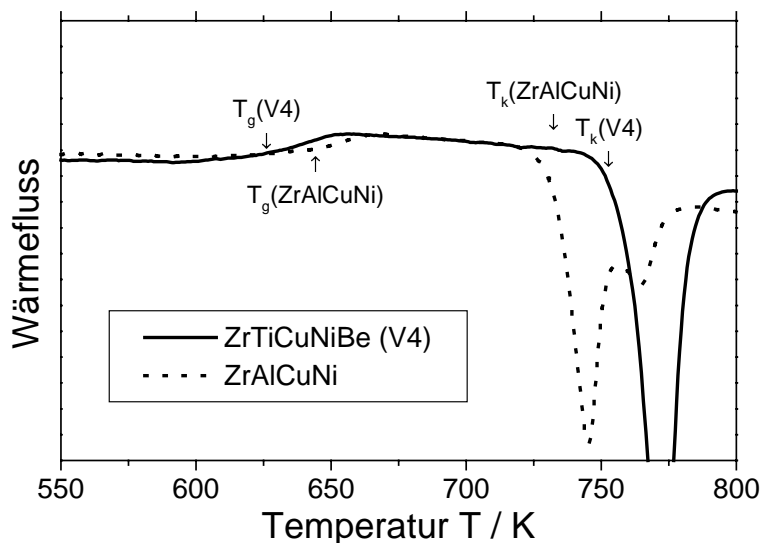


Abbildung 2.1: DSC-Messung bei einer Heizrate von $\dot{T} = 40\text{K}/\text{min}$ an den in dieser Arbeit untersuchten metallischen Gläsern $\text{Zr}_{46,8}\text{Ti}_{8,2}\text{Cu}_{7,5}\text{Ni}_{10,0}\text{Be}_{27,5}$ und $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7,5}\text{Cu}_{17,5}\text{Ni}_{10}$.

2.2.2 Irreversible Relaxation

Aufgrund des schnellen Abkühlens der flüssigen Legierung beim Schmelzspinnen, wird freies Volumen in der Probe „eingefroren“. Durch Erwärmen der

Probe kann den Atomen jedoch soviel Beweglichkeit verschafft werden, dass das eingefrorene freie Volumen bis zu einem gewissen Grad verschwindet, was z.B. durch die Lebensdauer von Positronen in V4 qualitativ nachgewiesen wurde [92, 93]. Bei diesem „Ausheilprozess“ der Probe handelt es sich insofern um einen irreversiblen Prozess, da bei den üblichen, relativ langsamen Abkühlraten $\dot{T} \leq 1\text{K}/\text{min}$ kein freies Volumen mehr eingefroren wird.

Schon ein relativ einfaches Vibrating Reed-Experiment⁵ eignet sich sehr gut, um diesen irreversiblen Prozess zu untersuchen, da sich geringe Änderungen der Atomstruktur auf den Elastizitätsmodul oder auf die Dichte der Probe auswirken können, was an der Änderung der Resonanzfrequenz eines Vibrating Reed direkt beobachtet werden kann. So wurde in dieser Arbeit die Änderung der Resonanzfrequenz und der Resonanzbreite eines V4-Reeds gemessen, wobei dieses bei aufeinanderfolgenden Zyklen immer höheren Temperaturen ausgesetzt wurde und wieder abgekühlt wurde. Eine frisch schmelzgesponnene Probe wurde also zuerst bis $T = 500\text{K}$ erwärmt, die temperaturabhängige Resonanzfrequenz gemessen, und wieder abgekühlt. Im nächsten Zyklus wurde sie bis $T = 630\text{K}$ erwärmt und wieder abgekühlt usw., bis schließlich die Temperatur erreicht wurde, bei der sich die Resonanzfrequenz der Probe innerhalb weniger Minuten sehr stark verändert, was auf die Kristallisation hindeutet. Die Abbildung 2.2 zeigt sowohl die Resonanzfrequenzen f_0 des Plättchens als auch die relativen Breiten $\delta f_0/f_0$ der Resonanzkurven während der aufeinanderfolgenden Heizzyklen (zur Auswertung von Resonanzkurven siehe Abschnitt 5.4). Dabei ist deutlich zu beobachten, dass die Resonanzfrequenz der Probe nach dem Abkühlen auf seine ursprüngliche Temperatur zunächst nicht mehr den ursprünglichen Wert einnimmt, sondern stets etwas größer wird. Erst nachdem die Probe schon einmal auf $T = 670\text{K}$ aufgeheizt wurde, verändert sich die Resonanzfrequenz fast nicht mehr. Sobald die Probe jedoch auf $T > 670\text{K}$ geheizt wird, tritt innerhalb weniger Minuten eine irreversible Veränderung ein, die der Kristallisation zugeschrieben werden kann. Kristallisation ist bei einem Vibrating Reed Experiment an einer irreversiblen *Erhöhung* der Resonanzfrequenz erkennbar (siehe Punkt (●) in Abbildung 2.2)

Bei $T = 670\text{K}$ geschieht innerhalb einiger Minuten also ein gewisser Ausheilprozess, was bedeutet, dass die irreversible Veränderung des Materials, ohne Kristallisation, weitgehend abgeschlossen ist. Es können somit zwei Relaxationsprozesse voneinander unterschieden werden:

⁵Der genaue Aufbau des Experimentes wird in den folgenden Abschnitten erklärt. Es hat sich jedoch herausgestellt, dass das Experiment sich schon während der Aufbauphase, also noch ohne U-Elektrode und beidseitiger Probenanregung gut zur Charakterisierung der Proben eignet, und daher sollen diese Ergebnisse an dieser Stelle beschrieben werden.

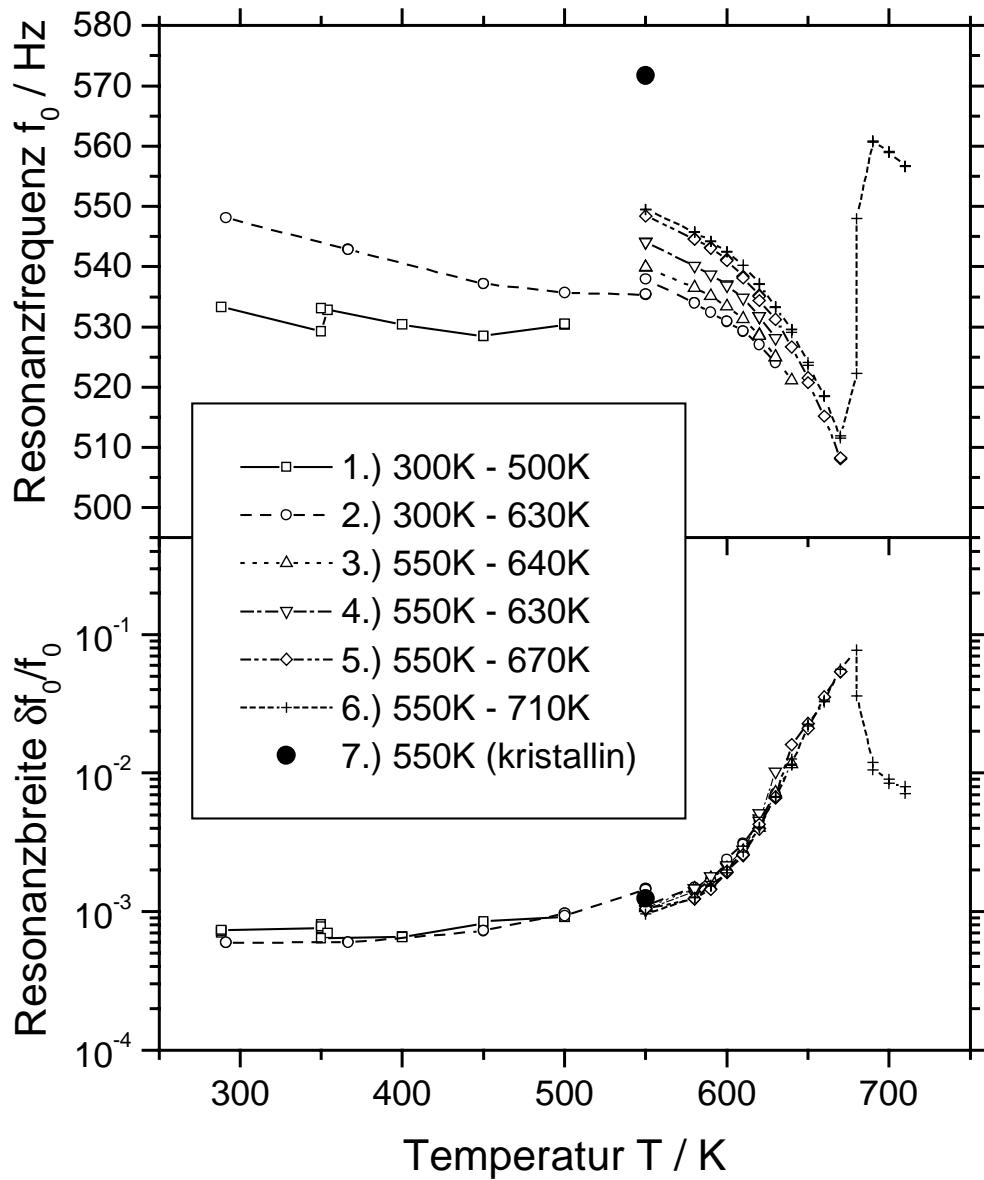


Abbildung 2.2: Obere Graphik: Resonanzfrequenzen eines $\text{Zr}_{46,8}\text{Ti}_{8,2}\text{Cu}_{7,5}\text{Ni}_{10,0}\text{Be}_{27,5}$ -Reeds, wobei es nacheinander mehrmals erwärmt und wieder abgekühlt wurde. Untere Graphik: Die Breiten der Resonanzfrequenzen der oberen Graphik.

1. Die irreversible Relaxation

Dabei verändert sich die atomare Struktur, was z.B. durch die Verringerung von freiem Volumen erklärt werden kann. Je länger und je höher die Probe geheizt wird, desto mehr ist die Probe ausgeheilt und befindet sich schließlich in einem Zustand, bei dem temperaturabhängige Resonanzfrequenzänderungen reproduzierbar sind. Dabei spielt es an dieser Stelle jedoch keine Rolle, ob nun die Änderung der Resonanzfrequenz durch eine Veränderung der Massendichte des Materials oder des Elastizitätsmoduls oder gar der Probengröße zurückzuführen ist, denn in jedem Fall handelt es sich um einen irreversiblen Prozess.

2. Die reversible Relaxation

An demselben Experiment kann beobachtet werden, wie die Resonanzfrequenz des Plättchens reproduzierbar mit Erhöhung der Temperatur geringer wird. Diese Eigenschaft ist auf die Dynamik der Atome zurückzuführen, d.h. die Atome relaxieren innerhalb einer einzigen Schwingungsperiode und dämpfen daher die Schwingung des Plättchens. „Reversibel“ heisst also, dass die Atome bei jeder Schwingungsperiode bzw. Auslenkung der Probe erneut versuchen die Spannung in der Probe zu relaxieren, was ihnen nur durch Ortswechsel gelingen kann, welcher erst durch die immer höhere Beweglichkeit mit Erhöhung der Temperatur möglich ist. Diese Dämpfung ist weitgehend unabhängig vom Grad der Ausheilung des Materials, was deutlich an den Resonanzbreiten der Schwingungen zu erkennen ist, welche offensichtlich kaum durch den Ausheilprozess beeinflusst werden. Es handelt sich bei der reversiblen Relaxation also um einen *dynamischen* Prozess, welcher die Beweglichkeit der Atome beschreibt, während die irreversible Relaxation lediglich die Beweglichkeit der Atome benutzt, um diese einmalig in eine energetisch etwas günstigere Position zu bringen, z.B. durch die Verringerung des freien Volumens.

Dieses Experiment zeigt also, dass eine schmelzgesponnene Probe, bevor sie für reproduzierbare Vibrating Reed Experimente verwendet werden kann, ausgeheilt werden muss. Dazu wurde jedes Reed vor dem eigentlichen Experiment einige Minuten im Vakuum auf $T = 670\text{K}$ geheizt und wieder abgekühlt. Die folgende Arbeit befasst sich dann ausschließlich mit der reversiblen Relaxation, d.h. mit der Dynamik der Atome.

Ein weiteres Experiment zeigt, wie lange die Probe auf der Temperatur $T = 670\text{K}$ gehalten werden kann, bis es den Atomen schließlich gelingt von ihrer metastabilen amorphen Anordnung in die stabile kristalline oder wenigstens teilkristalline Phase überzugehen. Dazu wurde ein frisch schmelzge-

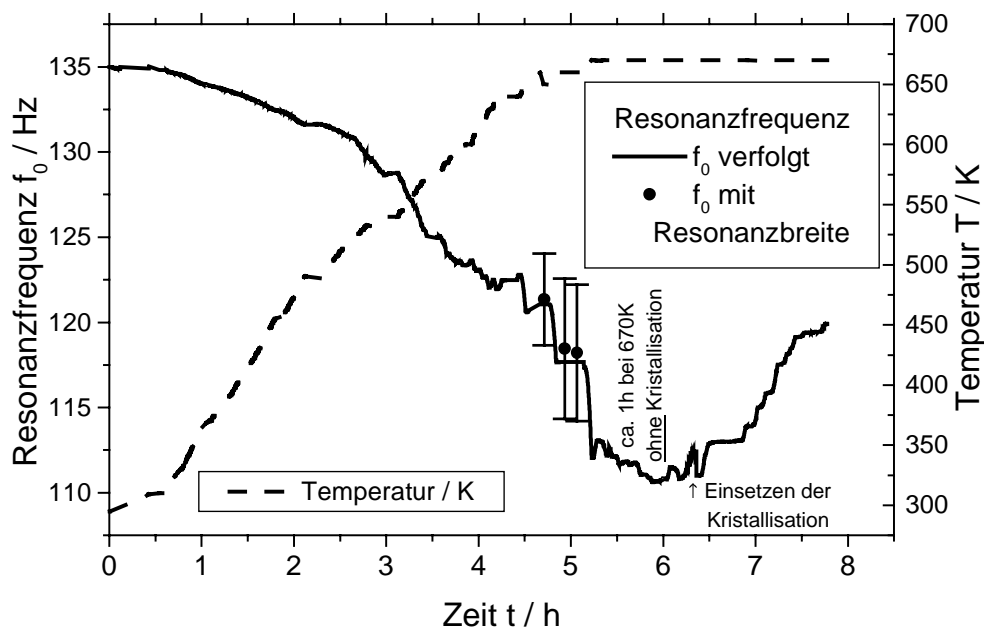


Abbildung 2.3: Durchgezogene Linie: Die Resonanzfrequenz eines $\text{Zr}_{46,8}\text{Ti}_{8,2}\text{Cu}_{7,5}\text{Ni}_{10,0}\text{Be}_{27,5}$ -Reed, während es langsam von Raumtemperatur auf $T = 670\text{K}$ aufgeheizt wird. Punkte: An dieser Stelle wurden Resonanzkurven aufgezeichnet. Die Balken zeigen die Breite der Resonanzfrequenz (Abschnitt 4.1). Gestrichelte Linie: Die Temperatur der Probe. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich die Resonanzfrequenz bei $T = 670\text{K}$ erst nach etwa einer Stunde stark verändert, was auf Kristallisation hindeutet (siehe Pfeil und Hinweis).

sponnenes Reed unter ständiger Beobachtung seiner Resonanzfrequenz von $T = 300\text{K}$ auf $T = 670\text{K}$ geheizt. Bei $T = 670\text{K}$ wurde die Resonanzfrequenz dann solange beobachtet, bis sie sich nach einer gewissen Zeit stark erhöht, was auf Kristallisation in der Probe hindeutet. Wie in Abbildung 2.3 zu erkennen ist, bleibt die Resonanzfrequenz bei $T = 670\text{K}$ über mindestens eine Stunde annähernd konstant, was bedeutet, dass bei dieser Temperatur mindestens eine Stunde zum Experimentieren zur Verfügung steht, bevor die Probe beginnt sich irreversibel zu verändern, also zu kristallisieren. Bei niedrigeren Temperaturen kann entsprechend länger experimentiert werden.

2.2.3 Röntgendiffraktion

An den schmelzgesponnenen amorphen V4-Proben wurden Röntgendiffraktogramme in Transmission an der institutseigenen Röntgenanlage aufgezeichnet (Abbildung 2.4 oben). Die Streukurven zeigen den für amorphe Materialien üblichen Strukturfaktor [1], ohne der schmalen Bragg-Maximas, welche durch Kristalle verursacht werden. Damit lässt sich sicherstellen, dass der amorphe Anteil auf jeden Fall größer 99% ist.⁶

Das Röntgendiffraktogramm wurde zuerst an einer 62,7 μ m dicken und *nichtrelaxierten* schmelzgesponnenen V4-Probe mit der Mo – k_α Strahlung (Wellenlänge $\lambda = 0,70926\text{\AA}$) einer wassergekühlten Drehanode (Leistung $P = 50\text{kV} * 200\text{mA}$) in Transmission aufgezeichnet. Der Röntgenstrahl wurde auf einen Durchmesser von 0,23mm am Probenort abgeblendet.⁷ Um am ersten Strukturformmaximum (bei $2\Theta \approx 30^\circ$) optimale Streugeometrie zu erhalten, wurde die Probe um 15° zur Einfallsrichtung gedreht. Der Röntgendetektor kann gleichzeitig 4096 Pixel auf einem Winkel $2\Theta = 120^\circ$ aufzeichnen. Es wurde die Streukurve $I_{n.\text{relax.}}(q)$, der Strahlungsuntergrund $I_H(q)$ der Röntgenanlage, sowie die Transmission T_0 der Probe gemessen. Nach dieser Messung wurde die Probe im Vibrating Reed Ofen bei $T = 670\text{K}$ eine Stunde *strukturell relaxiert* und danach die Streukurve $I_{\text{relax.}}(q)$ gemessen. Die V4-Probe war in einen stabilen Metallrahmen aus Nickel eingeklemmt, welcher wiederum über einen Halter auf einem Goniometerkopf saß. Auch nach einem Ausbau des Probenhalters samt Probe konnte der Probenhalter wieder auf exakt die gleiche Stelle des Goniometerkopfes gesetzt werden. Die Aufnahmezeit der Diffraktogramme betrug jeweils $2 * 10^5$ Sekunden.

Bei der Bestimmung des Strukturfaktors in Abbildung 2.4 wurde in folgenden Schritten vorgegangen:

1. Umrechnung der Pixelnummern des Detektors zum Streuwinkel 2Θ bzw. Streuvektor $q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \Theta$ durch ein Polynom dritten Grades, welches vor der Messung durch die Bragg-Maxima einer Korundprobe bis zu einem Winkel von $2\Theta = 53^\circ$ ($q = 7,9\text{\AA}^{-1}$) festgelegt wurde.
2. Bestimmung der Transmission $T_0 = 0,46228$ der Probe, durch Messen der Primärstrahlintensität mit und ohne Probe. Die Berechnung der

⁶Pulverdiffraktometrie ist i.Allg. kein sehr genaues analytisches Verfahren zum Nachweis kristalliner Verbindungen: Die Nachweisgenauigkeit liegt oft nur im Prozentbereich. D.h. ein geringer nanokristalliner Anteil in der Probe ist durch ein Röntgendiffraktogramm nicht nachweisbar. Da die Abkühlraten bei der Herstellung der Proben um ein vielfaches schneller sind als eigentlich nötig, ist davon auszugehen, dass die Proben voll amorph sind.

⁷Halbwertsbreite einer an das Strahlprofil angepassten Gaußkurve.

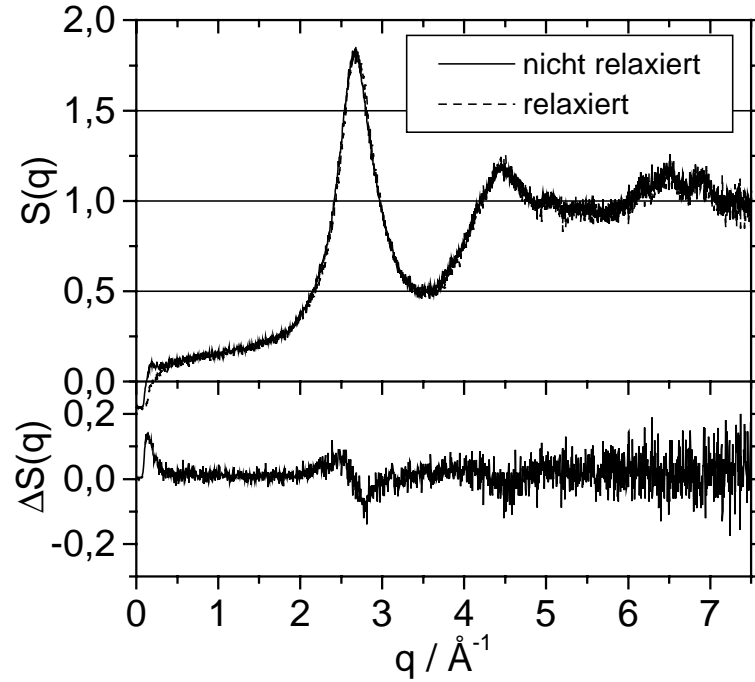


Abbildung 2.4: Oben: Strukturfaktor einer nichtrelaxierten ($S_{n.relax.}(q)$) und einer relaxierten ($S_{relax.}(q)$) V4-Probe. Unten: Differenz der beiden Struktur-faktoren $\Delta S(q) = S_{n.relax.}(q) - S_{relax.}(q)$

streuwinkelabhängigen Transmission ergab:

$$T(\Theta) = T_0 \exp \frac{-0,77166}{\cos(\Theta - 15^\circ)} \quad (2.1)$$

3. Die Untergrundstrahlung U wurde durch die gemessene Intensität hinter dem Primärstrahlfänger bestimmt.
4. Berechnung eines mittleren Atomformfaktors $\langle f(q) \rangle^2$ aus den Atomformfaktoren der einzelnen Komponenten (entnommen aus [94]), welcher gut durch eine Lorentzkurve

$$\langle f(q) \rangle^2 \approx \langle n_{e^-} \rangle^2 \frac{\delta q^2}{q^2 + \delta q^2} \quad (2.2)$$

genähert werden kann, wobei $\langle n_{e^-} \rangle = 26,6$ (mittlere Elektronenzahl pro Atom) und $\delta q = 3,266 \text{ \AA}^{-1}$. Ein gewisses Problem stellt der Lauebeitrag [95] $I_L(q) = \langle f(q)^2 \rangle - \langle f(q) \rangle^2$ dar, welcher aufgrund der fünf

verschiedenen Atomformfaktoren zu einem inkohärenten Untergrund beiträgt. I_L wurde aufgrund der schwachen Winkelabhängigkeit konstant gesetzt. Es ist jedoch nicht ohne größeren Fehler zu berechnen wieviel I_L zum sonstigen Untergrund beiträgt, da eine korrekte Gewichtung des Lauebeitrags die genaue Kenntnis des durchstrahlten Probenvolumens voraussetzt, was jedoch nur mit großer Ungenauigkeit angegeben werden kann. I_L wurde so gesetzt, dass die Bedingung $\lim_{q \rightarrow \infty} S(q) = \text{konstant}$ in etwa gegeben ist.

5. Berechnung des Tomson-Streuquerschnittes, welcher mit zunehmendem Streuwinkel zur Strahlabschwächung durch Strahlungspolarisation führt [96]:

$$f_T(\Theta) \propto \frac{1}{2}(1 + \cos^2 2\Theta) \quad (2.3)$$

6. Berechnung des Strukturfaktors unter Einbeziehung aller Korrekturen:

$$S(q) = \xi \frac{I(q) - I_H(q)T(q) - I_L - U}{\langle f(q) \rangle^2 f_T(q)} \quad (2.4)$$

Der Faktor ξ wurde so gewählt, dass: $\lim_{q \rightarrow \infty} S(q) = 1$

In Abbildung 2.4 unten ist der Unterschied zwischen dem nichtrelaxierten und dem relaxierten Strukturfaktor $\Delta S(q) = S_{\text{n.relax.}}(q) - S_{\text{relax.}}(q)$ dargestellt. Der Unterschied ist in etwa vergleichbar mit dem von M. Mao et al. (1995) [97] gemessenen $\Delta S(q)$ von $\text{Zr}_{67}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{23}$. Ausserdem ist deutlich zu erkennen, dass das Material auch nach einer Stunde Relaxation bei einer Temperatur von $T = 670$ noch keine Anzeichen von Kristallisation zeigt, was wiederum mit dem Ergebnis aus Abschnitt 2.2.2 übereinstimmt.

Durch Fouriertransformation der beiden Strukturfaktoren wurden die radialen Verteilungsfunktionen $g(r)$ des nichtrelaxierten und relaxierten V4-Glases berechnet [1]:

$$g(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2 \rho_0 r} \int_0^\infty (S(q) - 1) q \sin qr \, dq \quad (2.5)$$

Die radiale Verteilungsfunktion $g(r)$ beschreibt die Dichteschwankungen der mittleren Elektronendichte $\rho_0 = 1,6 \text{ \AA}^{-3}$, berechnet aus der Massendichte $\rho_m = 6,1 \text{ g/cm}^3$ (eigene Messung nach dem Prinzip von Archimedes, und [71]) um ein Streuzentrum im Abstand r gemäss: $g(r) = \rho(r)/\rho_0$. Daher entspricht dem ersten Maximum von $g(r)$ in etwa der mittlere Abstand der Atome. Es gilt $\lim_{r \rightarrow \infty} g(r) = 1$, da die Struktur in Gläsern keine Fernordnung besitzt.

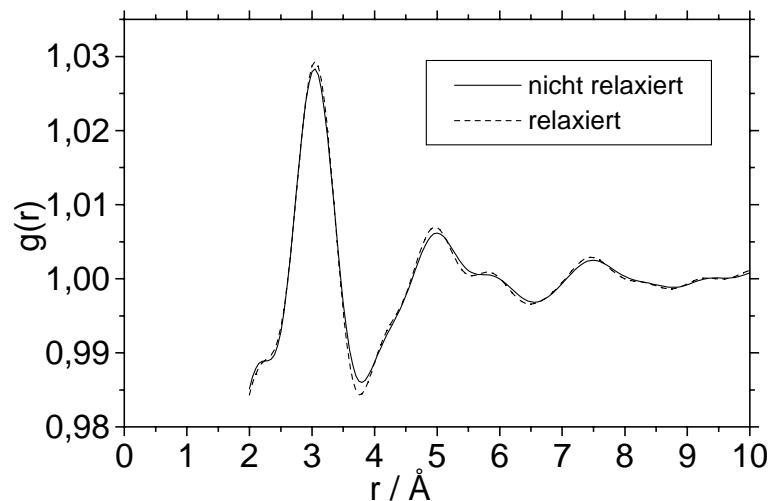


Abbildung 2.5: Die radialen Verteilungsfunktionen $g(r)$, berechnet durch Fouriertransformation der Strukturaktoren nach Gleichung (2.5).

Die Position der Maxima bleibt durch die irreversible strukturelle Relaxation unverändert, was zu erwarten war, da auch die Dichte des Materials nahezu unverändert bleibt [92]. Das Material gewinnt jedoch durch die irreversible strukturelle Relaxation etwas mehr „Struktur“, was daran zu erkennen ist, dass die Maxima etwas stärker werden, und nicht so „verschmiert“ sind wie im nichtrelaxierten Zustand. Zu diesem Ergebnis gelangen auch Wang et al. (1997) [98, 99] durch Elektronenbeugung an V1. Eine gewisse Umlagerung der Atome ist folglich nachweisbar, was wiederum der Vorstellung von der Reduzierung des freien Volumens entspricht (Abschnitt 2.2.2 und [92, 93]).

Kapitel 3

Experimenteller Aufbau

Die Abbildung 3.1 zeigt ein Photo des gesamten Vibrating Reed Messplatzes. Dabei befindet sich die gesamte Mechanik des Experimentes auf der rechten Bildhälfte. Unter der Vakuumlöcke wird die Probenumgebung (Vakuum und Temperatur) hergestellt. Die Elektronik ist kompakt in einem Messschrank untergebracht. Die Steuerung der Experimente erfolgt entweder direkt an den Messgeräten, oder ferngesteuert und weitgehend automatisiert am Bildschirmplatz, links im Bild.

3.1 Die Mechanik

Die Mechanik des Messplatzes dient dazu, ein dünnes Plättchen (Reed) des zu untersuchenden Materials in einer bestimmten Position festzuhalten, darauf eine periodische Kraft auszuüben, und die darauf folgende (ebenfalls periodische) Auslenkung zu messen. Ausserdem muss für eine bestimmte Probenumgebung gesorgt werden, was im Falle der hier durchgeführten Experimente ein Vakuum mit möglichst geringem Restdruck und Proben Temperaturen zwischen Raumtemperatur und mindestens $T = 700\text{K}$ bedeutet. Diese Probenumgebung verbietet natürlich den Einsatz von nicht hitzebeständigen Materialien wie z.B. Kunststoff oder Metallen mit niedrigem Dampfdruck, wie z.B. Messing. Auch der Verbau von keramischem Isoliermaterial sollte aufgrund seiner großen inneren Oberfläche, was sich schlecht auf den minimalen Restgasdruck auswirkt, so gering wie möglich gehalten werden. Die Abbildung 3.2 zeigt schematisch den mechanischen Aufbau mit dem Probenhalter, dem Ofen mit Strahlungsschutz, der Vakuumlöcke, den elektrischen Anschlüssen und dem Seilzug zur Verkipfung des Probenhalters.



Abbildung 3.1: Photo des Vibrating Reed Experimentes

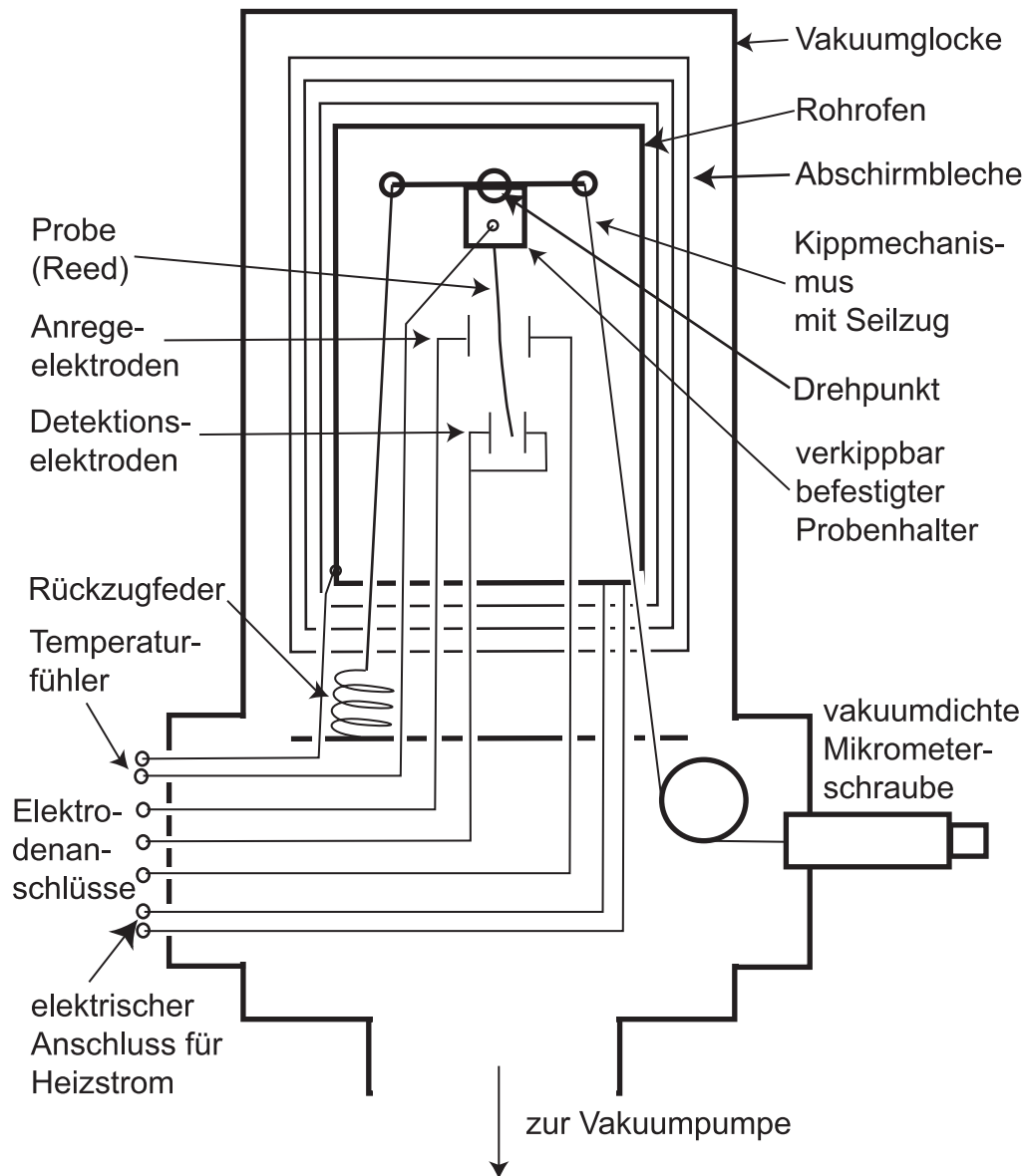


Abbildung 3.2: Schematischer Aufbau der Mechanik des Vibrating Reed Experimentes.

3.1.1 Probenhalter

Der Probenhalter ähnelt einem miniaturisiertem Schraubstock. Das Plättchen wird dabei mit einem kleinen Bügel mit zwei Schrauben fest gegen den Halter gedrückt. Eine besondere Form der Klemme bewirkt zwei schmale Auflagestege, was erfahrungsgemäss für optimalen Halt der Probe sorgt [100]. Bei Vibrating Reed Experimenten an viskosen Proben empfiehlt es sich dringend, die Probe senkrecht nach unten hängend zu befestigen, da diese sich sonst bei hohen Temperaturen, der Gravitationskraft folgend, nach unten biegt. Der Probenhalter kann von aussen manuell durch einen Seilzug um einige Grad gekippt werden, wodurch der Abstand der Probe von den Mess- bzw. Anregeelektroden etwas variiert werden kann, was vor allem dann von großem Nutzen ist, wenn sich die Probe während dem Experimentieren bei hohen Temperaturen leicht verbiegt.

3.1.2 Elektroden

Sowohl die Anregeelektroden, wie auch die Detektionselektrode bestehen aus möglichst nahe an die Probe herangeführte Metalloberflächen (V2A-Stahl). Die Elektroden können, von der Masse elektrisch isoliert (durch Quarzglas oder Keramikröhrchen), in jeder beliebigen Position relativ zur Probe an Klemmen befestigt werden. Um die Anregeelektroden befindet sich ein durchgehender metallischer und mit der Masse verbundener Schutzmantel (Koaxleiter), welcher den Experimentator vor Stromschlägen schützt.¹

3.1.3 Probenumgebung

3.1.3.1 Vakuum

Der mechanische Aufbau des Experimentes befindet sich während der Messungen unter einer Vakuumlöcke um sowohl Schwingungsdämpfung des Reeds durch Luftreibung, als auch Oxidation der Probe bei hohen Temperaturen zu vermeiden. Sauerstoff fördert die Kristallisation der Proben [91] und kann in Zr-basierten Gläsern die Viskosität beeinflussen [101], was so weit wie möglich vermieden werden soll. Die Schwingungsdämpfung durch Luftreibung kann schon mit einem Restdruck $p < 10^{-4}$ mbar ausreichend unterdrückt werden. Da das in der Probe enthaltene Zirkonium jedoch gerade bei hohen Temperaturen sehr schnell oxidiert², sollte der Restdruck höchstens $p = 10^{-6}$ mbar

¹Die maximale Anregespannung beträgt $U_{max} = \pm 700$ V!

²Zirkonium wird als sog. Sauerstoffgetter eingesetzt, um sauerstofffreies Vakuum zu erzeugen.

betragen. Dies wurde durch den Einsatz einer Drehschieber- Turbopumpen-kombination, durch gutes Ausheizen und das Vermeiden unnötiger Oberfläche der Mechanik erreicht.

3.1.3.2 Temperatur

Die Beheizung der Probe erfolgt im Hochvakuum durch die Wärmestrahlung eines über die Mechanik gestülpten Rohrofens, welcher seinerseits durch ihn umgebende Abschirmbleche vor Wärmestrahlung nach außen weitgehend geschützt wird. Dabei wurde auf eine möglichst gleichmässige Bestrahlung der Probe von allen Seiten und eine möglichst geringe Wärmeableitung durch mechanische Verbindungen geachtet, um einen Temperaturgradienten in der Probe so klein wie möglich zu halten. Die maximale Heizleistung beträgt $P \approx 100\text{W}$, was bei diesem Ofen eine maximale Heizrate von $\dot{T} \approx 15\text{K}/\text{min}$ ermöglicht. Aufgrund der Wärmeisolation ist die Abkühlgeschwindigkeit um etwa ein bis zwei Größenordnung geringer als die Heizrate.³ Die Vakuummantelung wird von aussen mit Wasser gekühlt, um sie vor Überhitzung zu schützen. Die höchste erreichbare Proben temperatur beträgt $T_{max} \approx 850\text{K}$. Die Temperaturkontrolle der Probe geschieht über zwei Temperaturfühler (Ni-CrNi Thermolemente), einer am Probenhalter möglichst nahe an der Probe, der andere direkt am Rohrofen. Um beliebige Proben temperaturen einstellen zu können, wird aus den beiden Messsignalen von einem Temperaturregler⁴ über eine Kaskadenschaltung und einen reglerinternen PID-Regelkreis⁵ die Heizleistung berechnet, welche über einen Heizleistungsverstärker in den Ofen fließt. Auf diese Weise können sehr steile und präzise Zeit-Temperaturrampen gefahren werden.

Eine einfache Abschätzung unter Einbezug der bekannten Wärmeleitfähigkeit des Materials (siehe Anhang A.1) ergibt, dass in einer typischen Probe der Länge $l = 12\text{mm}$ ein eventueller Temperaturgradient von $\Delta T = 15\text{K}$ von einem Ende zum anderen, nach etwa einer Minute aufgrund der Wärmeleitung in der Probe auf $\Delta T = 1\text{K}$ gesunken ist. Dies rechtfertigt die Temperaturmessung am Probenhalter, welche folglich auch bei einer Heizrate von $\dot{T} \approx 15\text{K}/\text{min}$ noch gut „schritt halten“ kann.

³Da der Wärmeaustausch der Probe mit der Umgebung grösstenteils über Strahlung erfolgt, ergibt sich nach dem Stefan-Boltzmann-Gesetz: Strahlungsleistung $\propto T^4$ eine nicht-lineare Temperaturabhängigkeit der Heiz- bzw. Kühlraten.

⁴Eurotherm 900 EPC mit zwei Regelkreisen

⁵Proportional-Integral-Differential-Regelkreis

3.2 Die Elektronik

Bei resonanten Messungen ist die Dämpfungskonstante γ einer resonanten Schwingung bei der Frequenz ω_0 die gesuchte Größe, aus der dann der Phasenwinkel $\phi = \arctan 2\gamma/\omega_0$ (5.26) berechnet werden kann. Dabei stehen prinzipiell mehrere Möglichkeiten zur Verfügung um die Dämpfungskonstante γ und die Resonanzfrequenz ω_0 eines schwingenden Plättchens zu messen:

- *Messungen im Zeitraum*

Nachdem ein Plättchen zum Schwingen angeregt wurde, könnte das Abklingverhalten dieser Schwingung direkt beobachtet werden; dazu müsste mit einem Speicheroszilloskop oder einem Transientenrekorder die Amplitude des Plättchens in rascher Zeitfolge aufgezeichnet werden. An diesem Datensatz kann dann ermittelt werden, nach welcher Zeit τ die Amplitude auf 36,8% (der e -te Teil) der ursprünglichen Amplitude abgefallen ist, wobei für die Dämpfungskonstante gilt: $\gamma = \tau^{-1}$. Die Frequenz könnte durch Abzählen der Nulldurchgänge ermittelt werden, wobei zu beachten ist, dass $\omega = 2\pi f$. Genauer wäre eine direkte Anpassung der Gleichung A.6 an den Datensatz. Auch eine numerische Fouriertransformation wäre denkbar, um an das dabei gewonnene Frequenzspektrum $\mathcal{X}(\omega)$ die Gleichung A.7 anzupassen. Dieses Vorgehen hätte den Vorteil, dass Messfehler aufgrund von überlagertem Rauschen weitgehend unterdrückt werden, bringt andererseits aber alle bei numerischen Fouriertransformationen bekannten Nachteile mit sich, auf die hier nicht näher eingegangen werden soll.

- *Messungen im Frequenzraum*

Ein Lock-In Verstärker ermittelt sehr präzise die Amplitude eines Messsignals bei einer bestimmten Frequenz (die Referenzfrequenz, üblicherweise gleich der Anregungsfrequenz), wodurch auch ein sehr starkes überlagertes Rauschsignal weitgehend eliminiert wird. Als Datensatz erhält man eine Resonanzkurve mit Phasenwinkeln oder zwei Resonanzkurven X und Y welche jeweils um 90° phasenverschoben sind (siehe Abbildung 4.1).

In dieser Arbeit wurden nur Experimente im Frequenzraum durchgeführt. Das hatte den Vorteil, dass auch sehr stark gedämpfte Schwingungen, d.h. Schwingungen die schon nach wenigen Perioden zum Stillstand kommen, noch gut gemessen werden können. Ausserdem stellt sich heraus, dass nur mit einem Aufbau der für den Frequenzraum geeignet ist, nichtresonante Messungen durchgeführt werden können. Es zeigt sich (siehe Abschnitt 5.2), dass

bei den nichtresonanten Daten der gesuchte Phasenwinkel $\phi = \arctan E''/E'$ direkt aus dem Lock-In Verstärker ausgelesen werden kann (vergleiche Abbildung 4.3 und 5.8).

Die Abbildung 3.3 zeigt einen schematischen Plan der Verschaltung der elektronischen Geräte mit den Anrege- und Messelektroden. Die Arbeitsweise der einzelnen Geräte wird in den folgenden Abschnitten erklärt.

3.2.1 Anregung der Reed-Schwingung

Die Auslenkung des freien Endes des Reeds erfolgt berührungslos durch elektrostatische Krafteinwirkung wahlweise einseitig oder auf zwei gegenüberliegenden Seiten des Reeds. Dazu werden als Elektroden Metallflächen so nah wie möglich an das freischwingende Ende des Reeds herangeführt, welche zusammen mit dem geerdeten Reed einen Plattenkondensator bilden. Der mittlere Abstand Reed zu Elektrode sei $a \approx 0,1\text{mm}$ (Ruheposition) und die Abweichung von dieser Position sei x . Die elektrostatische Kraft F auf die Probe ist somit gegeben durch den Abstand $a - x$ von der Elektrode mit der Querschnittsfläche $A \approx 1\text{mm}^2$, der Spannung U und der elektrischen Feldkonstante $\varepsilon_0 = 8,8542 \cdot 10^{-12}\text{CV}^{-1}\text{m}^{-1}$ [103].

$$F = \frac{\varepsilon_0 A U^2}{2(a - x)^2} \quad (3.1)$$

Mit zwei hochspannungsfesten Transistoren⁶ wurde ein Spannungsverstärker aufgebaut, mit welchem beliebige elektrische Signalformen $U(t)$ eines Funktionsgenerators⁷ der Frequenz von $0\text{Hz} \leq f \leq 100\text{kHz}$ bis zu einer maximalen Spannung $U_{\text{max}} = \pm 700\text{V}$ verstärkt werden können. Wirkt die Kraft F im Abstand l vom Befestigungspunkt an einer dünnen Probe mit dem Elastizitätsmodul E , so kann die Auslenkung x im Abstand l über das Flächenträgheitsmoment I (siehe auch Abschnitt 5.1)

$$I = \frac{bd^3}{12} \quad (3.2)$$

eines gebogenen Balkens der Breite b und der Dicke d berechnet werden:

$$x = \frac{Fl^3}{3EI} = \frac{2\varepsilon_0 A U^2 l^3}{Ebd^3} \frac{1}{(a - x)^2} \quad (3.3)$$

Nur für den Fall $x \ll a$ ist die Auslenkung x in erster Näherung proportional zu U^2 . Bei zu großer Spannung U bzw. zu geringem Abstand a besteht die Gefahr, dass die Probe die Elektrode berührt, was durch die Optimierung des Elektrodenabstandes vermieden werden muss.

⁶IGBT BUP309

⁷Hewlett Packard 33120A

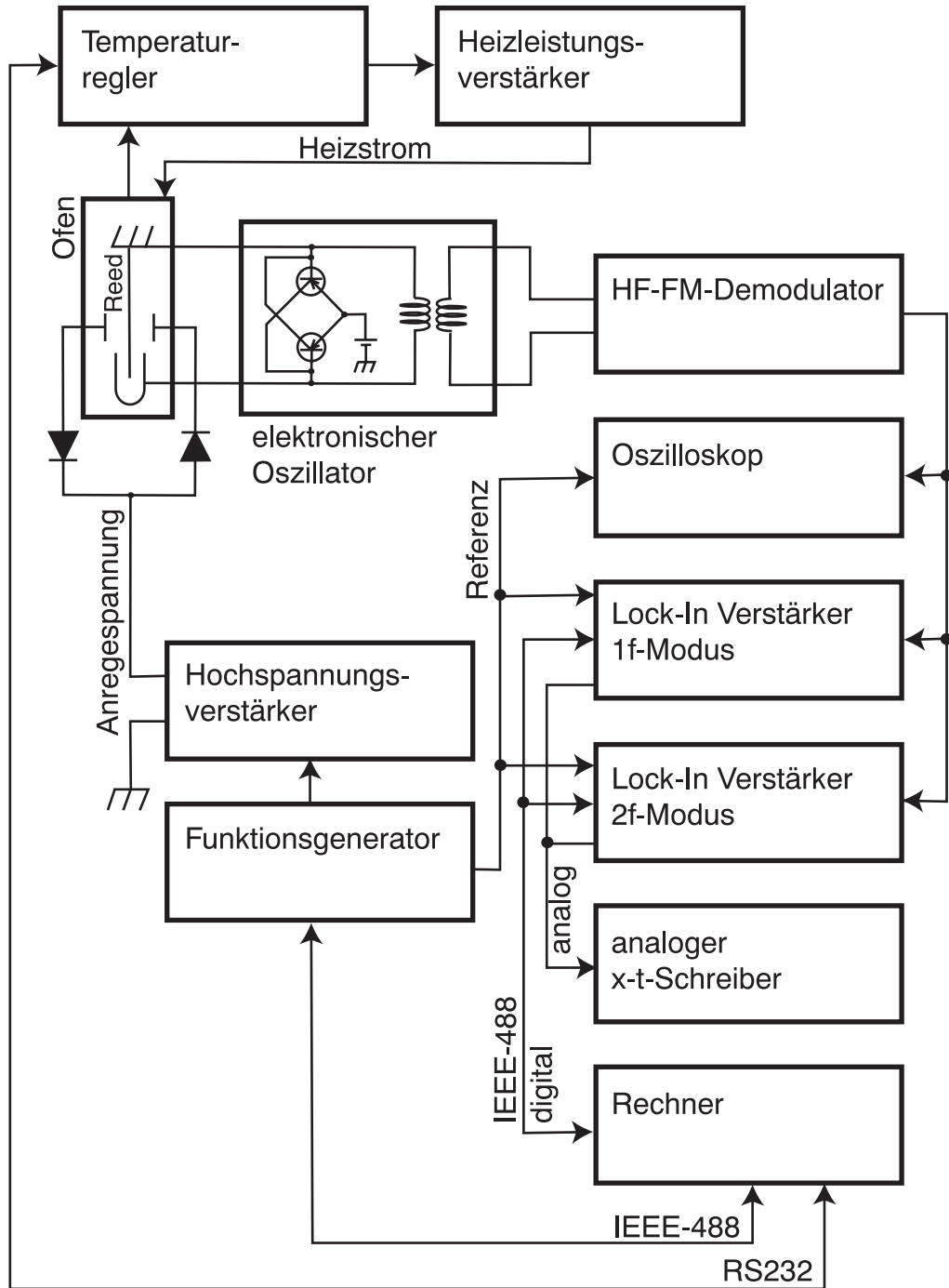


Abbildung 3.3: Schematischer Schaltplan der Elektronik des Vibrating Reed Experimentes. Die Pfeile geben jeweils die Richtung der Informationsflüsse. Der Datenaustausch zwischen dem Rechner und den Messgeräten erfolgt sowohl über IEEE-488 Schnittstellen (Lock-In Verstärker und Funktionsgenerator) als auch über eine RS232 Schnittstelle (Eurotherm Temperaturregler).

3.2.1.1 Beidseitige Anregung

Die Kraft auf die Probe kann durch zwei gegenüberliegende Anregungselektroden auf beiden Seiten des Reeds verdoppelt werden. Da die elektrostatische Kraft unabhängig vom Vorzeichen der Spannung U stets attraktiv ist, hält sich der elektronische Aufwand dafür in Grenzen. Es genügen zwei Dioden (siehe Abbildung 3.3), welche die Ladung je nach Vorzeichen auf nur eine der beiden Elektroden leitet, wonach bei einem periodischen Anregungssignal $U(t)$ mit wechselndem Vorzeichen abwechselnd an beiden Seiten der Probe gezogen wird. Unter Berücksichtigung, dass die Kraft $F \propto U^2$, wurde die Probe außerdem mit einem „Wurzel-Sinus-Signal“ der Form

$$U(t) = U_{\max} \sqrt{|\sin \omega t|} \cdot \operatorname{sgn}(\sin \omega t) \quad (3.4)$$

angeregt, was auf der Probe schließlich eine vorzeichenbehaftete Kraft $F(t)$ der Form

$$F(t) \propto U_{\max}^2 \sin \omega t \quad (3.5)$$

bewirkt. $U(t)$ wurde nach (3.4) für 10^4 Werte im Bereich $0 \leq \omega t < 2\pi$ berechnet und in den Funktionsgenerator geladen, welcher diese dann als periodisches Signal in beliebiger Frequenz reproduziert.

3.2.1.2 Offsetspannung

Der größte Vorteil der beidseitigen Anregung liegt darin, dass sich das zeitliche Mittel der Kraft auf die Probe zu Null mitteln kann. Das ist besonders dann wichtig, wenn das metallische Glas bei hohen Temperaturen an Viskosität verliert und daher leicht verformbar wird. Das Reed würde sich dann mehr und mehr in Richtung der anziehenden Elektrode verbiegen und diese schließlich berühren. Auch bei zwei gegenüberliegenden Elektroden ist es praktisch unmöglich den Abstand beider Elektroden von der Probe so exakt einzuhalten, dass die Anziehungskraft auf beiden Seiten genau gleich groß ist. Es ist jedoch möglich, durch eine dem Anregungssignal $U(t)$ überlagerte Gleichspannung, die „Offset-Spannung“ U_0 , diesen Fehler zu korrigieren, indem auf das Reed eine konstante mittlere Kraft \bar{F} ausgeübt wird, welche aus dem Zeitintegral über $U(t)$ plus der Offsetspannung U_0 zu berechnen ist:

$$\bar{F} \propto \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T (U(t) + U_0)^2 dt \quad (3.6)$$

Ist $U(t)$ von der Form wie (3.4), und gilt $U_0 \ll U_{\max}$, dann lautet das Integral in guter Näherung

$$\bar{F} \propto \frac{1}{\pi} \int_0^\pi \left(U_{\max} \sqrt{\sin \omega t} + U_0 \right)^2 d(\omega t) \quad (3.7)$$

$$\begin{aligned}
& -\frac{1}{\pi} \int_{\pi}^{2\pi} \left(U_{\max} \sqrt{-\sin \omega t} - U_0 \right)^2 d(\omega t) \\
&= \frac{1}{\pi} \int_0^{\pi} 4U_{\max} U_0 \sqrt{\sin \omega t} d(\omega t) \\
&\approx 3 U_{\max} U_0
\end{aligned}$$

Wie in Abschnitt 3.2.2.2 gezeigt wird, ist es möglich durch eine besondere Detektionselektrodenform (die U-Elektrode) die Position der Probe zu bestimmen. Diese Information wird benutzt, um durch einen PID-Regelkreis⁸ (Abschnitt 3.3) die passende Offsetspannung zu berechnen, mit der die Probe an die gewünschte Position (die Mitte des U) gelenkt wird.

3.2.2 Detektion der Schwingung

Die Detektion der Reed-Schwingung erfolgt ebenfalls berührungslos mit einer möglichst nahe an das Reed herangeführten Elektrode, welche auch in diesem Fall zusammen mit dem Reed einen Plattenkondensator der Kapazität C bildet. Dieser Plattenkondensator wird mit einer Spule der Induktivität L und zwei Transistoren zu einem emittergekoppelten LC -Oszillator⁹ [102] mit der Frequenz f_e kombiniert (siehe Abbildung 3.3).

$$2\pi f_e \sqrt{LC} = 1 \tag{3.8}$$

Da die Kapazität C eine Funktion des Kondensatorplattenabstandes und damit der Reed-Auslenkung x ist, überträgt sich somit die Reed-Schwingung als Frequenzmodulation auf die Elektronenschwingung, und kann daher mit einem Frequenzdemodulator¹⁰ analysiert werden. Die Gesamtkapazität C des Schwingkreises ist die Summe aus der Leitungskapazität C_L zur Elektrode und der Elektroden-Reed-Kapazität $C_r(x)$ als Funktion der Reed-Position x .

$$C = C_L + C_r(x) \tag{3.9}$$

Dabei stellt $C_L \approx 83\text{pF}$ einen im Vergleich zu $C_r \approx 0,3\text{pF}$ sehr großen und konstanten Kapazitätsanteil, wobei sich bei einer Induktivität $L = 10\mu\text{H}$ der Spule eine Elektronenfrequenz $f_e \approx 5,5\text{MHz}$ ergibt.

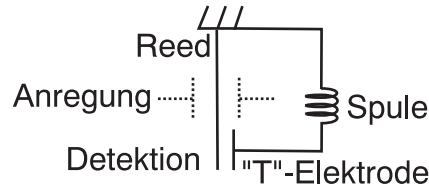


Abbildung 3.4: Die T-Elektrode, welche zusammen mit dem Reed und einer Spule einen elektronischen Schwingkreis bewirkt.

3.2.2.1 T-Elektrode

Im einfachsten Fall bildet eine T-förmige Elektrode (Abbildung 3.4) zusammen mit einer Seite des Reeds einen Plattenkondensator der Kapazität $C_r(x)$

$$C_r(x) = \varepsilon_0 A \frac{1}{a - x} \quad (3.10)$$

wobei A = Fläche des Plattenkondensators, a = mittlerer Abstand Reed zu Elektrode und ε_0 = elektrische Feldkonstante. Die Elektronenfrequenzdifferenz des Schwingkreises, also der Frequenzhub δf_e ergibt sich somit aus der Veränderung der Kapazität $C_r(x)$ durch die Auslenkung x des Reeds:

$$\begin{aligned} 2\pi\delta f_e \sqrt{LC_L} &= \left(1 + \frac{\varepsilon_0 A}{C_L} \frac{1}{a}\right)^{-1/2} - \left(1 + \frac{\varepsilon_0 A}{C_L} \frac{1}{a-x}\right)^{-1/2} \\ &\approx \frac{\varepsilon_0 A}{C_L} \frac{x}{2a^2} \end{aligned} \quad (3.11)$$

Für die Näherung wurde angenommen, dass $x \ll a$ und $C_r \ll C_L$. Es ist zu beachten, dass der maximale Frequenzhub δf_e auch eine Funktion des mittleren Elektrodenabstandes a ist. Da sich dieser jedoch während dem Experimentieren verändern kann, eignet sich diese Elektrodenform nur bedingt zum Messen einer Reed-Auslenkung als absoluten Wert.

3.2.2.2 U-Elektrode

Eine weitere Möglichkeit besteht in der Verwendung einer U-förmigen Elektrode (Abbildung 3.5), wobei sich das frei schwingende Ende des Reeds in der Mitte des U befindet und somit von beiden Seiten detektiert wird. Wenn a_1 der Abstand Reed zu Elektrode der einen Seite und a_2 der Abstand Reed

⁸Proportional-Integral-Differential-Regelkreis

⁹auch bekannt als Peltz-Oszillator

¹⁰andere Bezeichnung für UKW-Radioempfänger

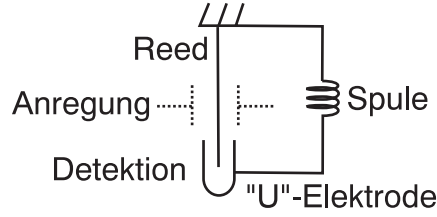


Abbildung 3.5: Die U-Elektrode, welche, genau wie bei der T-Elektrode, zusammen mit dem Reed und einer Spule einen elektronischen Schwingkreis bewirkt. Durch die Überlagerung des Signals aus der linken und der rechten Hälfte des U kann die mittlere Position der Probe bestimmt werden.

zu Elektrode der anderen Seite ist, dann wird der Frequenzhub durch die Auslenkung x des Reeds durch (3.12) wiedergegeben. Die Summe der beiden Reed-Abstände sei in diesem Fall $a = a_1 + a_2$, was dem Abstand der beiden Elektroden entspricht, abzüglich der Reed-Dicke. Der mittlere Abstand des Reeds von der Mitte des U sei $\delta a = \frac{1}{2}a - a_1$. Für die Näherung wurde auch hier angenommen, dass $x \ll a$ und $C_r \ll C_L$.

$$\begin{aligned}
 2\pi\delta f_e \sqrt{LC_L} &= \left(1 + \frac{\varepsilon_0 A}{C_L} \left(\frac{1}{a_1} + \frac{1}{a_2}\right)\right)^{-1/2} \\
 &\quad - \left(1 + \frac{\varepsilon_0 A}{C_L} \left(\frac{1}{a_1 - x} + \frac{1}{a_2 + x}\right)\right)^{-1/2} \\
 &\approx \frac{\varepsilon_0 A}{C_L} \frac{x \, 16a \, \delta a + x^2 \, 8a}{a^4 - 8a^2 \, \delta a^2 + 16 \, \delta a^4}
 \end{aligned} \tag{3.12}$$

Unter der Annahme, dass $\delta a \ll a$, kann (3.12) weiter genähert werden, wobei nun außerdem das Reed eine periodische Schwingung $x(t) = x_0 \sin(\omega t + \phi)$ ausführen soll (Reed-Frequenz $f_r = \omega/2\pi$)¹¹.

$$2\pi\delta f_e \sqrt{LC_L} \approx \frac{\varepsilon_0 A}{C_L} \left(\frac{16 \, \delta a \, x_0 \sin(\omega t + \phi)}{a^3} + \frac{4x_0^2 (1 + \cos(2\omega t + 2\phi))}{a^3} \right) \tag{3.13}$$

Der x^2 -Term in (3.12) bewirkt folglich, dass der Frequenzhub δf_e zwei Summanden beinhaltet: Ein $\delta_1 f_e$ -Signal mit der Frequenz des Reeds und ein $\delta_2 f_e$ -Signal der doppelten Frequenz ω und der doppelten Phase ϕ der Reed-Schwingung. Das Besondere dieses $\delta_2 f_e$ -Signals gegenüber dem $\delta_1 f_e$ -Signal besteht in dessen Unabhängigkeit von der Reed-Position δa (zumindest in

¹¹Es ist zu beachten, dass die mathematische Behandlung der Frequenzen als ω in rad s^{-1} durchgeführt wird, die im Experiment gemessenen Frequenzen f jedoch stets die Einheit Hz haben.

erster Näherung), wobei das $\delta_1 f_e$ -Signal sogar gegen Null geht, falls sich das Reed genau in der Mitte des U befindet. Der Abstand a ist bei der U-Elektrode fest vorgegeben und bleibt konstant. Der Vorteil dieser Methode besteht folglich darin, dass durch die Auswertung des $\delta_1 f_e$ -Signals die Probe in der Mitte positioniert werden kann, während das $\delta_2 f_e$ -Signal die gesuchte Schwingungsamplitude des Reeds liefert. Bei der Auswertung des $\delta_2 f_e$ -Signals muss außerdem die quadratische Abhängigkeit zur Schwingungsamplitude berücksichtigt werden. Ein gewisser Nachteil besteht in der Abhängigkeit des $\delta_2 f_e$ -Signals von a^{-3} gegenüber a^{-2} der T-Elektrode (3.12), was bei der U-Elektrode gegenüber der T-Elektrode i.Allg. zu einem schwächeren Messsignal führt.

3.2.2.3 Signaldemodulation

Nachdem die Auslenkung des Reeds die Frequenzmodulation der 5,5MHz-Elektronenschwingung bewirkt hat, wird diese durch Demodulation in ein analoges Spannungssignal umgewandelt, was im Prinzip dem Vorgehen eines UKW-Radioempfängers entspricht und daher mit einem an den Sendefrequenzbereich angepaßten UKW-FM-Empfängerbaustein von Philips¹² durchgeführt wird. Dabei ist die Sendefrequenz $f_e \approx 5,5\text{MHz}$ eine durch den experimentellen Aufbau fest vorgegebene Größe, welche mit der Schwingungsfrequenz des Reeds f_r der Größenordnung Hz um die Hubfrequenz δf_e , ebenfalls der Größenordnung Hz variiert. Die Hubfrequenz ist also eine Funktion der Schwingungsamplitude des Reeds. Mit einem Lock-In-Verstärker (Abschnitt 3.2.2.4) kann dann aus dem demodulierten Signal die gemittelte Amplitude einer bestimmten Frequenz, üblicherweise der Anregungsfrequenz und deren Phasenverschiebung zur Anregung, als Spannungsamplitude U gemessen werden. Um den Messbereich und die Messempfindlichkeit der Methode herauszufinden, und um den Proportionalitätsfaktor zwischen Frequenzhub und Spannungsamplitude zu bestimmen, wurde mit dem vorhandenen Funktionsgenerator ein Messsignal mit bekannter Reed-Schwingungsfrequenz f_r und bekanntem Frequenzhub δf_e simuliert und mit derselben Demodulator Lock-In-Verstärker Schaltung ausgewertet wie bei den Reed-Schwingungsmessungen. Zuerst wurde bei einem Frequenzhub $\delta f_e = 100\text{Hz}$ die Signalstärke bei verschiedenen simulierten Reed-Schwingungsfrequenzen $0, 1\text{Hz} < f_r < 10\text{kHz}$ gemessen (Abbildung 3.6). Dabei ist im Frequenzbereich $1\text{Hz} < f_r < 300\text{Hz}$ keine signifikante Abhängigkeit der Signalamplitude von der Reed-Frequenz f_r zu erkennen, nur bei $f_r > 1\text{kHz}$ nimmt dieses gewünschte lineare Verhalten stark ab. Die Abbildung 3.7 zeigt jeweils die gemittelten Messwerte

¹²TDA7000

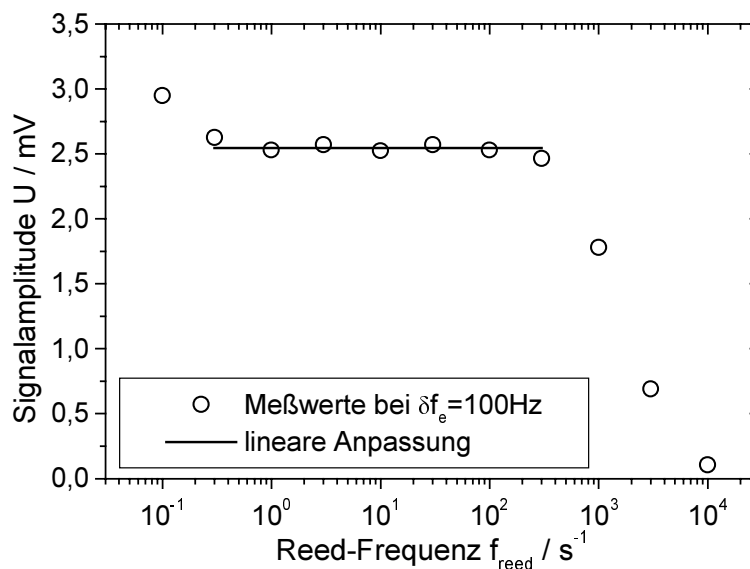


Abbildung 3.6: Die Signalstärke bei verschiedenen simulierten Reed-Schwingungsfrequenzen $0, 1\text{Hz} < f_r < 10\text{kHz}$ bei einem Frequenzhub $\delta f_e = 100\text{Hz}$

bei Reed-Frequenzen $1\text{Hz} < f_r < 300\text{Hz}$ in Abhängigkeit verschiedener Frequenzhübe im Bereich $0, 1\text{Hz} < \delta f_e < 10\text{kHz}$. Eine lineare Anpassung an die Messungen ergibt den Umrechnungsfaktor zwischen Signalamplitude U und Frequenzhub δf_e :

$$U = (25,5 \pm 0,1)\text{mVs} * \delta f_e \quad (3.14)$$

Prinzipiell sind auch Frequenzhübe im Bereich $\delta f_e < 0,1\text{Hz}$ noch messbar, was jedoch Messzeiten von mehreren Minuten erfordert. Eine Abschätzung nach (3.13) ergibt, dass ein Frequenzhub von $\delta_2 f_e = 0,1\text{Hz}$ bei der verwendeten U-Elektrode einer maximalen Reed Auslenkung $x_0 \approx 1\mu\text{m}$ entspricht.

3.2.2.4 Signalverstärkung

Wesentlicher Bestandteil des elektronischen Versuchsaufbaues sind die Lock-In Verstärker. Das Signal, so wie es den Demodulator verlässt, ist eine Überlagerung aus dem demodulierten $\delta_1 f_e$ -Signal der Reedfrequenz, dem demodulierten $\delta_2 f_e$ -Signal der doppelten Reedfrequenz, niederfrequente Schwingungen durch Erschütterungen und einem erheblichen Anteil an Rauschen. Mit einem Lock-In Verstärker kann sowohl die Amplitude U des Messsignals

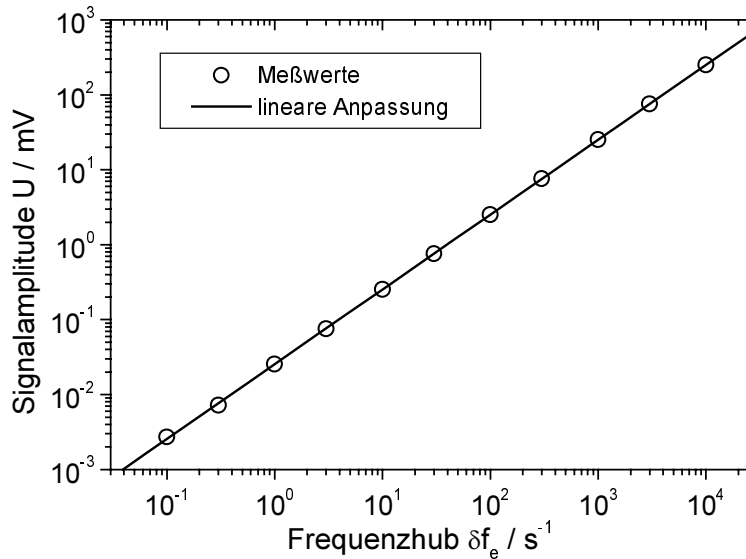


Abbildung 3.7: Die gemittelten Messwerte bei Reed-Frequenzen $1\text{Hz} < f_r < 300\text{Hz}$ bei verschiedenen Frequenzhuben im Bereich $0,1\text{Hz} < \delta f_e < 10\text{kHz}$.

einer Referenzfrequenz als auch dessen Phasenverschiebung ϕ zur Referenzfrequenz gemessen werden. Beschreibt dieses Wertepaar einen Punkt in einem Polarkoordinatensystem, dann kann gleichwertig dazu der selbe Punkt als Wertepaar X und Y in einem kartesischen Koordinatensystem angegeben werden, wobei analog zur komplexen Zahlenebene der Wert X oft als Realteil und der Wert Y als Imaginärteil bezeichnet werden, was im Grunde jedoch willkürlich ist (siehe dazu auch Abschnitt 5.4). Die Qualität eines guten Lock-In Verstärkers besteht im wesentlichen im Signal/Rausch Verhältnis, das gerade noch gemessen werden kann sowie in der Flankensteilheit, mit welcher der Anteil einer bestimmten Frequenz aus dem Gesamtsignal herausgeschnitten wird. Das zur Zeit beste Gerät dieser Art ist der digitale Lock-In Verstärker SR830 von Stanford Research Systems, von welchem in diesem Experiment zwei zum Einsatz kommen, einer zum Messen des $\delta_1 f_e$ -Signal und einer für das $\delta_2 f_e$ -Signal (Abschnitt 3.2.2.2). Als Referenzfrequenz diente dabei die vom Funktionsgenerator erzeugte Frequenz, mit welcher auch das Reed zum Schwingen angeregt wurde. An den Ausgängen der Lock-In Verstärker können die Schwingungsamplituden sowohl als analoges Signal abgegriffen als auch digital über eine IEEE-488 Schnittstelle in einen Rechner eingelesen werden, um z.B. den Regelalgorithmus zur Steuerung der Offsetspannung (siehe dazu Abschnitt 3.3) mit Informationen zu versorgen.

3.3 Das Programm WinReed

Die Überwachung und Steuerung aller für die resonanten und nichtresonanten Experimente benötigten Mess- und Steuerparameter geschieht mit dem, speziell für diesen Zweck entworfenen Programm, WinReed. WinReed wurde mit

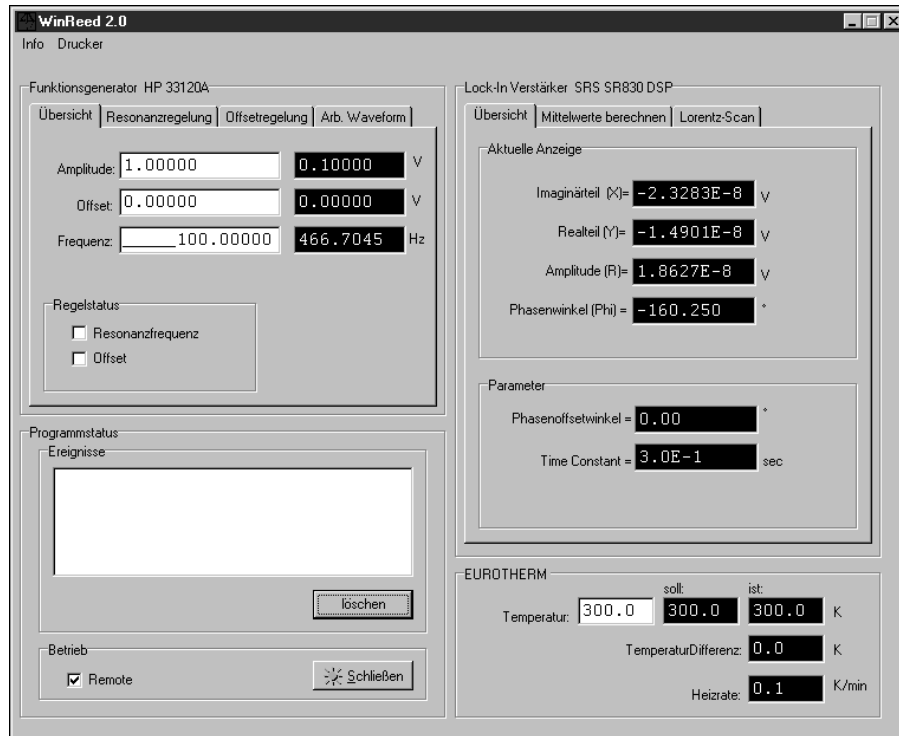


Abbildung 3.8: Die oberste Bedienebene des Mess- und Steuerprogramms WinReed. Durch Mausklick auf die Karteireiter können die unten erläuterten Programmteile, mit zusätzlichen Bedien- und Informationselementen erreicht werden.

Borland Builder 3.0 auf Windows 95 programmiert. Es bietet dem Benutzer eine übersichtliche und einfach zu bedienende Oberfläche (Abbildung 3.8), da jeweils nur die im Moment vom Experimentator wirklich benötigten Daten (z.B. Temperatur, Frequenz) und Messwerte (z.B. Amplitude und Phasenwinkel) dargestellt werden, was besonders bei zeitkritischen Experimenten von großem Vorteil ist. Darüberhinaus übernimmt WinReed die folgenden nützlichen und z.T. notwendigen Mess- und Steueraufgaben:

- *Berechnung von Mittelwerten mit Standardabweichung*

Dabei liest das Programm bis zu 1000 Messwerte (Amplitude A und Phasenwinkel ϕ , bzw. komplexe X - und Y -Komponente) ein, bildet daraus den Mittelwert und berechnet die Standardabweichung (*Fehlerbalken*) der Messwerte. Auf Knopfdruck können die Werte, zusammen mit anderen wichtigen Parametern (z.B. Temperatur und Frequenz) im Rechner gespeichert oder auf einem Drucker ausgedruckt werden.

- *Messen einer Resonanzkurve („Lorentz-Scan“)*

Nach der Eingabe von Start- und Endfrequenz und der Frequenzauflösung kann automatisch eine Resonanzkurve (siehe z.B. Abbildung 4.1) abgetastet, im Rechner gespeichert und am Drucker ausgedruckt werden. Um dem Experimentator Zeit zu ersparen, können bei einer geschätzten Resonanzbreite die Start- und Endfrequenz auch selbst von WinReed berechnet werden. Die einzelnen Messpunkte werden als Mittelwerte mit Standardabweichung aus einer vorher festgelegten Anzahl von Messwerten pro Frequenz berechnet.

- *Resonanzfrequenz verfolgen*

Bei der Aktivierung der Regelung der Resonanzfrequenz versucht WinReed die Anregefrequenz des Plättchens so nachzuführen, dass die Amplitude stets maximal bleibt, also *auf der Resonanzfrequenz steht*. Dabei muss der Phasenoffset am Lock-In Verstärker so eingestellt werden, dass der gemessene Phasenwinkel zwischen Anregung und Detektion am Amplitudenmaximum einer Resonanz etwa null Grad ergibt. Das Programm wird dann versuchen die Anregefrequenz stets so zu regeln, dass der Phasenwinkel möglichst klein bleibt. Auch die Anregespannung kann so geregelt werden, dass die Amplitude innerhalb einer bestimmten Toleranz bleibt. Der Regelalgorithmus berücksichtigt dabei, dass zwischen der Differenz der Anregefrequenz und der Resonanzfrequenz, und dem sich somit ergebendem Phasenwinkel *kein* linearer Zusammenhang besteht, was die Regelung erheblich erschwert, da in diesem Fall eine gewöhnliche PID-Regelung versagt. Die Zeit, die Temperatur und die Anregefrequenz (was dann ungefähr der Resonanzfrequenz entspricht) werden in einer Datei im Rechner in Sekundenabständen protokolliert. Mit diesem Programmteil können z.B. temperaturabhängige Resonanzfrequenzen gemessen werden oder der Zeitpunkt bestimmt werden, nachdem die Probe bei hoher Temperatur zu kristallisieren beginnt. Die Kristallisation macht sich durch einen Anstieg der Resonanzfrequenz bemerkbar. Die Daten in Abbildung 2.3 sind auf diese Weise gemessen worden.

- *Regelung der Offsetspannung*

Wie in Abschnitt 3.2.1 gezeigt wurde, ist es aufgrund der beidseitigen Anregung möglich, durch das Aufaddieren einer konstanten Spannung (Offsetspannung) auf das periodische Anregesignal, eine konstante und vorzeichenbehaftete Kraft auf die Probe auszuüben. Ausserdem ist es mit Hilfe der U-Elektrode (Abschnitt 3.2.2.2) möglich, die mittlere Abweichung des Probenortes von der gewünschten Mittelposition des U zu messen. Dieser Programmteil versucht nun, aus der gemessenen Abweichung die passende Offsetspannung zu berechnen, mit der es gelingt, die Probe wieder auf die Mitte des U zu biegen. Durch eine programmierte PID-Regelung kann somit, über die Dauer der Messung, die Probe im zeitlichen Mittel in der gewünschten Mittelposition der Detektionselektrode gehalten werden. Das ist vor allem bei hohen Temperaturen (knapp unterhalb der Kristallisationstemperatur) absolut notwendig, da aufgrund der geringen Viskosität des Materials die Probe nach wenigen Sekunden verbogen wäre und eine Seite der Detektionselektrode berühren würde.

Die Messung der Probenposition durch die U-Elektrode, die Beeinflussung der Kraft auf die Probe durch die beidseitige Anregung und die genau darauf abgestimmte Regelung der Offsetspannung durch das Programm WinReed, sind schließlich die technischen Voraussetzungen zu nichtresonanten Vibrating Reed Messungen an viskosen metallischen Gläsern.

- *Generieren eines „Wurzel-Sinus-Signals“*

In diesem Programmteil wird die zur Anregung erforderliche „Wurzel-Sinus“ Funktion berechnet und an den Funktionsgenerator übertragen. Siehe dazu Abschnitt 3.2.1.1.

- *Temperaturregelung*

Hier kann die gewünschte Temperatur an den Temperaturregler als Soll-Wert übergeben werden. Das Programm informiert den Benutzer laufend über den Ist-Wert der Temperatur, dessen Abweichung vom Soll-Wert und die Heiz- bzw. Kühlrate \dot{T} [K/min]. Die *Regelung* der Temperatur erfolgt mit einem Eurotherm Temperaturregler.

Neben den oben beschriebenen Möglichkeiten besitzt das Programm WinReed noch viele, dem Benutzer z.T. verborgene Fähigkeiten, welche z.B. Eingabefehler verhindern oder selbständig und intelligent den Experimentator bei vielen Messungen entlasten.

Kapitel 4

Die Messungen

Mit dem in Kapitel 3 beschriebenen Versuchsaufbau wurden die experimentellen Rohdaten gesammelt. Dabei besteht die Durchführung einer Vibrating Reed Messung aus folgenden Schritten:

1. Zurechtschneiden eines Reeds der typischen Länge zwischen einigen Millimetern bis maximal 3 Zentimetern aus den schmelzgesponnenen Bändern (Abschnitt 2.1.2). Dabei kann durch die Länge des Reeds die Resonanzfrequenz beeinflusst werden (Abschnitt 5.1), die typischerweise zwischen einigen Hz und einigen kHz liegt, was etwa dem akustischen (hörbaren) Frequenzbereich entspricht, siehe Tabelle 4.1. Zum Einklemmen der Probe in den Halter müssen ca. 5mm vorgesehen werden.
2. Das Reed wird im Probenhalter befestigt und die Positionen der Elektroden werden auf die Größe des Reeds angepasst. Danach können die ersten Funktionstests der Elektronik durchgeführt werden. Dazu ist ein am Demodulator angeschlossener Lautsprecher, welcher die Schwingungen des Reeds hörbar macht und ein Oszilloskop zur Feinjustierung notwendig. Nach der Justierung können der Rohofen (Abschnitt 3.1.3.2) mit seinem Wärmeschild und die Vakuumblocke über den Aufbau gestülpt werden. Das Evakuieren auf $p < 10^{-6}$ mbar dauert mindestens einen Tag.
3. Da sich eine frisch schmelzgesponnene Probe noch in einem irreversibel nicht relaxierten Zustand befindet, empfiehlt es sich, vor der eigentlichen Messung die Probe einige Minuten auf eine Temperatur knapp unterhalb der Kristallisationstemperatur¹ zu heizen, um sie zu relaxieren (Abschnitt 2.2.2). Da bei dieser Prozedur das freie Volumen reduziert wird, verbiegt sich die Probe, weil durch das Schmelzspinnen

¹670K bei den verwendeten Legierungen

offenbar kein absolut homogenes Material hergestellt wird. Nach diesem Durchgang ist es in der Regel nötig, den Aufbau wieder zu öffnen, um die Probe geradezubiegen. Anschließend ist die Prozedur ab Punkt 2 noch einmal zu wiederholen. Ein Probenwechsel kann somit einige Tage in Anspruch nehmen. Alternativ zum Geradebiegen der Probe, kann das Plättchen auch zwischen zwei Keramikplatten eingeklemmt werden, und im Ofen einige Minuten knapp unter die Kristallisations-temperatur geheizt werden. Dadurch erhält man besonders flache und daher für Vibrating Reed Experimente hervorragend gut geeignete Proben.

- Die eigentliche Messung besteht nun darin, die gewünschten Proben-temperaturen einzustellen, und die resonanten bzw. nichtresonanten Schwingungsmessungen durchzuführen. Dazu kann das Programm Win-Reed (Abschnitt 3.3) mit seiner einfach zu bedienenden Windowsoberfläche verwendet werden.

In Tabelle 4.1 sind die Proben der resonanten bzw. nichtresonanten Experimente aufgelistet. Die Messergebnisse der resonanten Proben sind in Abbildung 4.2 dargestellt. Die Ergebnisse der nichtresonanten Messung an Probe 1 sind in Abbildung 4.3 dargestellt. Die nichtresonante „Referenzmessung“ an Probe 2 wird in Kapitel 6 diskutiert.

Messmethode	Material	Reed-Länge	Resonanzfrequenz	Bezeichnung
resonant	„Inoue“	26,0mm	$\approx 46\text{Hz}$	
	”	10,2mm	$\approx 245\text{Hz}$	
	”	2,3mm	$\approx 4816\text{Hz}$	
	V4	8,2mm	$\approx 540\text{Hz}$	
	”	2,0mm	$\approx 8418\text{Hz}$	
nicht-resonant	V4	14,8mm	$\approx 191\text{Hz}$	„Probe 1“
	”	16,3mm	$\approx 157\text{Hz}$	„Probe 2“

Tabelle 4.1: Die Proben der resonanten und nichtresonanten Experimente. Die Dicken der Proben betragen etwa $d \approx 50\dots 70\mu\text{m}$. Eine genaue Dicke der Probe ist auch aufgrund der Oberflächenrauigkeit nur mit großem Fehler zu bestimmen. Die Resonanzfrequenzangaben beziehen sich bei den resonanten Messungen auf $T = 550\text{K}$ und bei den nichtresonanten auf $T = 300\text{K}$.

4.1 Resonante Messungen

Bei resonanten Messungen muss zuerst die Resonanzfrequenz des Reeds gefunden werden. Dazu wird sichergestellt, dass das Reed frei schwingen kann, was mit Hilfe leichter Erschütterungen der Probe am Lautsprecher des Demodulators zu hören ist. Bei resonanten Messungen empfiehlt sich zur Detektion der Einsatz einer T-Elektrode, da diese durch Minimierung des Abstandes zum Reed ein gegenüber der U-Elektrode stärkeres Signal liefern kann, wobei hier der Absolutwert der Amplitude nicht von Interesse ist (Abschnitt 3.2.2.1). Ein Elektrodenumbau ist dazu nicht nötig, da sich die U-Elektrode wie eine T-Elektrode verhält, wenn sich das Plättchen sehr nahe an der linken oder rechten Seite des U befindet. Ausserdem wird hier nur einer der beiden Lock-In Verstärker benötigt, welcher bei beidseitiger Anregung² im $\delta_1 f_e$ -Modus (Abschnitt 3.2.2.4) betrieben wird. Danach muss am Funktionsgenerator die Frequenz gesucht werden, bei der das Reed durch die Anregeelektroden unter zunächst hoher Spannung (einige $\pm 100\text{V}$) zum Schwingen angeregt werden kann. Ist diese Frequenz gefunden, dann sollte die Spannung soweit verringert werden, dass bei der Resonanzfrequenz die Schwingungsamplitude des Reeds am Lock-In Verstärker ein Signal $1\text{mV} \leq U \leq 4\text{mV}$ erzeugt.³ Theoretisch sollte beim Maximum der Schwingungsamplitude der gemessene Phasenwinkel $\phi = 90^\circ$ betragen (Abschnitt 5.3). Am Lock-In Verstärker kann jedoch ein beliebiger Offset ϕ_0 zum gemessenen Phasenwinkel ϕ addiert werden. Zum Experimentieren ist es empfehlenswert diesen Offset so zu setzen, dass der Phasenwinkel ϕ genau beim Maximum der Amplitude durch Null läuft, und man somit am Vorzeichen des Winkels sofort erkennt, ob die Anregungsfrequenz oberhalb oder unterhalb der Resonanzfrequenz steht.⁴ Zur späteren Auswertung der Daten hat es sich bewährt die komplexen Werte X und Y des Lock-In Verstärkers (Abschnitt 3.2.2.4) aufzuzeichnen. Das Programm WinReed kann nun automatisch nach der Eingabe von Anfangs- und Endfrequenz sowie der Schrittweite eine Resonanzkurve aufzeichnen, welche etwa aus 10 bis 20 Messpunkten⁵ bestehen sollte. Es ist darauf zu achten, dass die Messdauer pro Punkt, die Einschwingzeit des Reeds, die Mittelungszeit sowie die Flankensteilheit des Lock-In Verstärkers genau aufeinander abgestimmt sind. Vor der Messung muss mit Hilfe des Linienplotters experimentiert werden, um ein Optimum zu finden. Die Abbildung 4.1 zeigt drei

²Die beidseitige Anregung ist grundsätzlich empfehlenswert

³Zu große Schwingungsamplituden zerstören das harmonische Schwingungsverhalten des Reeds.

⁴Auch der die Resonanzfrequenz verfolgende Programmteil in WinReed setzt diese Einstellung voraus (Abschnitt 3.3).

⁵eigentlich Messpunktpaare A und ϕ oder X und Y

typische Resonanzkurven bei drei verschiedenen Temperaturen und zwar jeweils den X - und den Y -Wert an einer Probe unter ansonsten identischen Bedingungen. Mit dem Programm Origin⁶ wird an die Messdaten der Real-

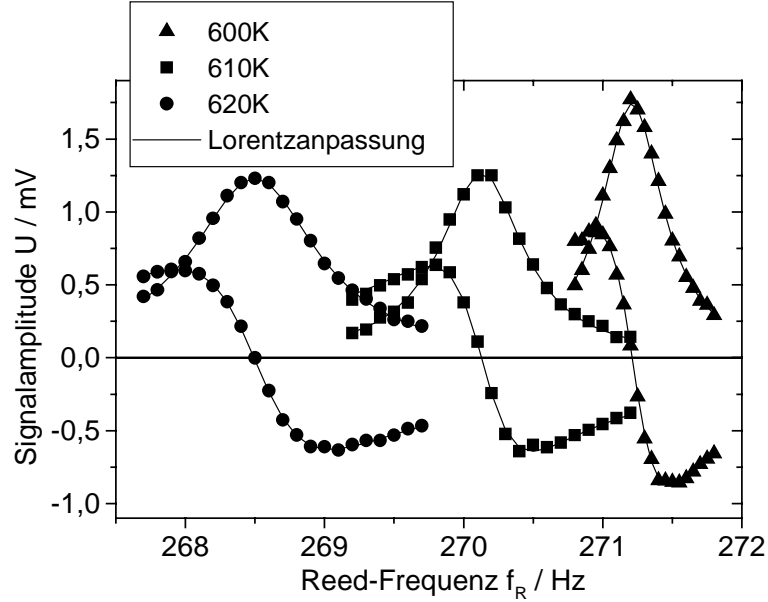


Abbildung 4.1: Resonante Messungen. Drei typische Resonanzkurven an einem $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7,5}\text{Cu}_{17,5}\text{Ni}_{10}$ -Reed bei verschiedenen Temperaturen. Punkte: jeweils die gemessenen X - und Y -Werte des Lock-In Verstärkers. Linie: Anpassungen nach (4.1) bzw. (4.2).

und Imaginärteil (abhängig voneinander) einer komplexen Lorentzkurve nach (4.1) und (4.2) (siehe auch Abschnitt 5.4) angepasst, um die Resonanzfrequenz f_0 und die Resonanzbreite δf_0 zu bestimmen.

$$X(f_r) = \xi \frac{\delta f_0}{4(f_r - f_0)^2 + \delta f_0^2} \cos \phi_0 + \xi \frac{2(f_r - f_0)}{4(f_r - f_0)^2 + \delta f_0^2} \sin \phi_0 \quad (4.1)$$

$$Y(f_r) = -\xi \frac{\delta f_0}{4(f_r - f_0)^2 + \delta f_0^2} \sin \phi_0 + \xi \frac{2(f_r - f_0)}{4(f_r - f_0)^2 + \delta f_0^2} \cos \phi_0 \quad (4.2)$$

Bei der Anpassung wird berücksichtigt, dass der Phasenoffsetwinkel ϕ_0 beliebige Werte annehmen kann, der Phasenwinkel auf der komplexen Zahlenebene zwischen dem X - und dem Y -Wert beträgt jedoch stets 90° . Die Konstante ξ bildet eine beliebige Kopplung zu den Messdaten der Einheit Volt. In

⁶Origin 5.0 SR2 von Microcal Software, Inc.

Abbildung 4.1 ist bereits eine Temperaturabhängigkeit sowohl der Resonanzfrequenz als auch der Resonanzbreite deutlich zu erkennen. Diese Messungen wurden schließlich bei verschiedenen Resonanzfrequenzen (d.h. verschieden lange Reeds) an den beiden Legierungen durchgeführt. Abbildung 4.2 zeigt die jeweils temperatur- und frequenzabhängigen Resonanzbreiten $\delta f_0/f_0$ bzw. wie stark sich die Resonanzfrequenz mit der Temperatur verändert. Dabei entspricht jedem Messpunkt in Abbildung 4.2 einer mit Origin ausgewerteten Resonanzkurve wie in Abbildung 4.1. Schon an diesen Rohdaten ist deutlich zu erkennen, dass die Änderung der Reed-Resonanz nicht nur durch die Temperatur, sondern auch durch die Frequenz beeinflusst wird. Dieses wichtige Ergebnis zeigt bereits das glastypische Verhalten und wird in Kapitel 6 zusammen mit den Ergebnissen der nichtresonanten Messungen weiter diskutiert.

4.2 Nichtresonante Messungen

Zum Gelingen nichtresonanter Messungen muss eine Probe zuerst optimal für resonante Messungen präpariert und justiert werden (siehe Abschnitt 4.1). Bei der Resonanzfrequenz des Plättchens muss bei möglichst geringer Anregespannung (ca. $\pm 50\text{V}$) ein einwandfreies Signal zu hören sein, was durch einen möglichst geringen Abstand der Anregelektroden von der Probe erreicht wird. Nun wird die Probe durch den Seilzugmechanismus (Abschnitt 3.1.1) genau in die Mitte der U-Elektrode gestellt. Das Signal des $\delta_1 f_e$ detektierenden Lock-In Verstärkers muss dabei so klein wie möglich werden (siehe dazu Abschnitt 3.2.2.2). Es ist ausserdem darauf zu achten, dass der Abstand beider Anregelektroden von der Probe möglichst gleich ist, um zu verhindern, dass die Probe zu stark in eine bestimmte Richtung gezogen wird.⁷ Das wird getestet, indem jede der beiden Elektroden, wenn sie die Probe alleine anregt (dazu wird die andere Elektrode einfach abgeklemmt), etwa die gleiche Schwingungsamplitude hervorrufen sollte. Sind die Abstände sehr unterschiedlich, wird später die Offsetspannung entsprechend hoch geregelt, was aber nur in begrenztem Maße getan werden darf, da sonst Gleichung (3.8) nicht mehr gilt, und ausserdem keine definierte Kraft auf das Plättchen ausgeübt wird. Nach dieser Justierung können die ersten Messtests bei Frequenzen im nichtresonanten Frequenzbereich unterhalb der Resonanzfrequenz durchgeführt werden. Dazu wird es i.Allg. nötig sein die Anregespannung um ein Vielfaches zu erhöhen, um noch messbare Schwingungsamplituden zu erhalten. Zur Regelung der Offsetspannung muss noch der Phasenoffsetwinkel ϕ_0 des $\delta_1 f_e$ -Lock-In Verstärkers so gestellt werden, dass das

⁷Die Kraft soll im zeitlichen Mittel null ergeben, siehe dazu Abschnitt 3.2.1.2.

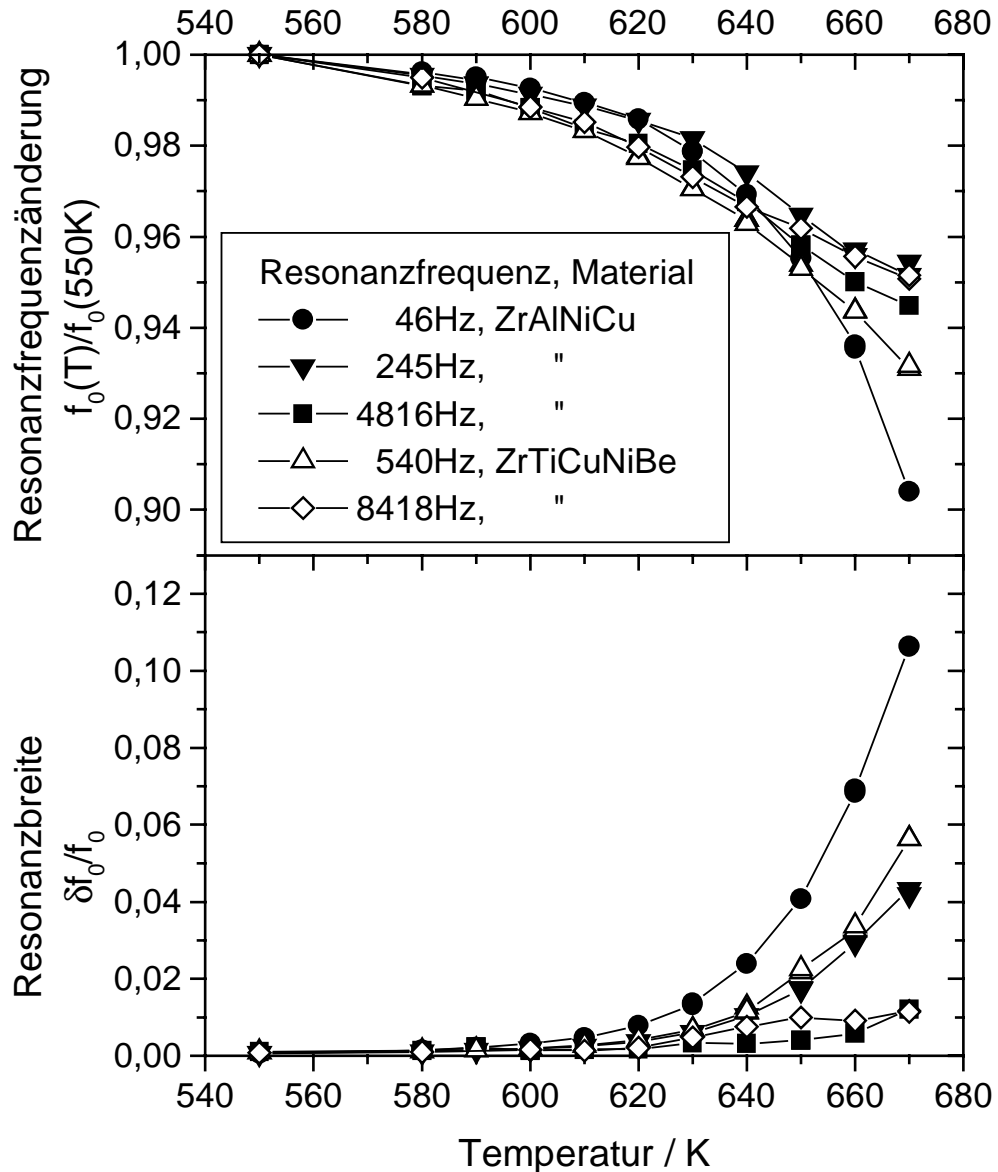


Abbildung 4.2: Obere Graphik: Die temperatur- und frequenzabhängige Änderung der Reed-Resonanzfrequenz, normiert auf die Resonanzfrequenz bei 550K. Untere Graphik: Die temperatur- und frequenzabhängige Resonanzbreite der Reedschwingung. Es ist deutlich zu erkennen, wie die Resonanzbreite (d.h. die Schwingungsdämpfung, bewirkt durch innere Reibung, siehe Kapitel 5) mit steigender Temperatur zunimmt. Außerdem ist die Frequenzabhängigkeit dieses Effektes zu erkennen: je niedriger die Frequenz, desto stärker ist die Dämpfung der Schwingung.

Programm WinReed am Vorzeichen des detektierten Phasenwinkels ϕ des $\delta_1 f_e$ -Signals erkennen kann, in welche Richtung die Probenposition korrigiert werden muss.

Die eigentliche Messung besteht nun darin, bei verschiedenen Anregungsfrequenzen die Amplitude und den Phasenwinkel zwischen Anregung und Schwingung der Probe zu messen. Da ein Lock-In Verstärker stets ein Vielfaches an Zeit der reziproken Messfrequenz benötigt, um aus dem verrauschten Eingangssignal die gesuchte Amplitude der Referenzfrequenz (=Anregungsfrequenz) zu detektieren, beginnt der messbare Frequenzbereich bei etwa 0,1 Hz; bei niedrigeren Frequenzen werden die Messzeiten zu lang⁸. Nach oben wird der Frequenzbereich durch das Einsetzen der Resonanz des Plättchens begrenzt, was typischerweise bei ca. 100 Hz liegt. Somit ergibt sich ein Bereich der messbaren, nichtresonanten Frequenzen von etwa zwei bis drei Dekaden.

Theoretisch sollten die gemessenen Phasenwinkel unterhalb der Resonanzfrequenz bei Raumtemperatur (also geringer Dämpfung) stets Null ergeben (wie in Abschnitt 5.3.1 gezeigt wird). Da dies bei den Messungen jedoch nicht immer der Fall ist (apparativ bedingte, aber wiederholbare Abweichungen um einige Prozent), sollten nach dem Evakuieren der Probenumgebung Messungen bei Raumtemperatur erfolgen, welche später bei der Auswertung der Messdaten als Bezugspunkte verwendet werden.

Die Messungen bei der Glasübergangstemperatur T_g erfordern den Einsatz der von WinReed berechneten Offsetspannung zur Regelung der Probenposition. Die Anregung der Probe erfolgt von beiden Seiten, sodass die Kraft im zeitlichen Mittel eigentlich Null ergeben sollte. Da der Abstand der beiden Anregelelektroden von der Probe aber niemals genau gleich ist, wird stets eine der beiden Elektroden stärker ziehen als die andere. Bei Raumtemperatur ist das nicht weiter von Bedeutung, da hier die Probe nur elastisch ist. Oberhalb der Glasübergangstemperatur T_g dominiert jedoch das viskose Verhalten der Probe so weit, dass sich diese mehr und mehr zu der näher gelegenen Elektrode hinbiegt. Durch die Offsetspannung muss also erreicht werden, dass beide Elektroden stets mit der gleichen Kraft auf die Probe wirken, so dass diese im zeitlichen Mittel in der Mitte des U stehen bleibt.

Das genaue Einhalten der Probenposition ist bei nichtresonanten Vibrating Reed-Experimenten von entscheidender Bedeutung, da hier, im Gegensatz zu resonanten Messungen, die Schwingungsamplitude des Reeds als Messwert gilt. Die gemessene Amplitude hängt in höheren Näherungen von der Abweichung δa des Reed von der Mittelposition der U-Elektrode ab, wie in

⁸Lange Messzeiten sind natürlich kein grundsätzliches Problem, allerdings muss bei den metallischen Gläsern die begrenzte Zeit bis zur Kristallisation berücksichtigt werden. Ausserdem ist es nicht sinnvoll bei sehr kleinen Frequenzen, also langen Zeiten, im Frequenzraum zu messen; in diesem Fall wären dann Kriechmessungen im Zeitraum sinnvoller.

Gleichung (3.12) zu erkennen ist. Messwerte wurden nur dann aufgezeichnet, wenn das $\delta_1 f$ -Signal höchstens ein Zehntel des $\delta_2 f$ -Signals betrug.

Die Abbildung 4.3 zeigt die Rohdaten einer V4-Probe, und zwar sowohl die Amplitude der Schwingung (obere Graphik) als auch den Phasenwinkel ϕ zwischen der Anregung und der Schwingung (untere Graphik).

Um den Verstärkungsfaktor eines angetriebenen, gedämpften, harmonischen Oszillators nach (5.23) einmal möglichst vollständig zu messen, wurde bei Raumtemperatur ($T = 300\text{K}$) der Frequenzbereich von $f = 0,1\text{Hz}$ bis über die Resonanzfrequenz des Reed hinaus abgetastet. Der schmale Bereich der Resonanzfrequenz wurde in kleinen Frequenzschritten gemessen (siehe die Ausschnittsvergrößerung in Abbildung 4.3), oberhalb der Resonanzfrequenz wurde so weit gemessen, bis gerade noch ein Messsignal zu detektieren war. Um die Resonanzfrequenz herum wurde die Anregespannung so weit wie nötig verringert, was bei der Auswertung der Amplituden natürlich berücksichtigt werden muss, wobei die quadratische Abhängigkeit der Amplitude von der Anregespannung (siehe (3.1)) zu beachten ist. Insgesamt wurden auf diese Weise also *vier* Dekaden im Frequenzbereich und etwa *fünf* Dekaden in der Schwingungsamplitude gemessen. Die durchgezogene Linie ist eine Anpassung nach (5.23), wobei deutlich die gute Übereinstimmung zwischen den Messdaten und einem harmonischen gedämpften Oszillator (siehe dazu Abschnitt 5.2) zu erkennen ist.

Bei den gemessenen Phasenwinkeln zeigt sich deutlich der erwartete Phasensprung von $\phi = 0^\circ$ zu $\phi = 180^\circ$ bei der Resonanzfrequenz, wobei hier allerdings apparativ bedingte, aber wiederholbare Abweichungen von den theoretischen Werten zu erkennen sind, welche bei der späteren Auswertung berücksichtigt wurden.

Bemerkenswert sind die Änderungen der Amplituden bzw. Phasenwinkel bei niedrigen Frequenzen, welche um die Glasübergangstemperatur T_g und darüber, gemessen wurden. Es zeigt sich dabei deutlich ein Anstieg der Amplitude bzw. des Phasenwinkels, je höher die Temperatur oder je kleiner die Frequenz ist. In diesem Verhalten steckt die gesuchte Information zur Untersuchung des dynamischen Verhaltens des metallischen Glases, wie in Kapitel 5 gezeigt wird. In Kapitel 6 werden die Messdaten weiter diskutiert.

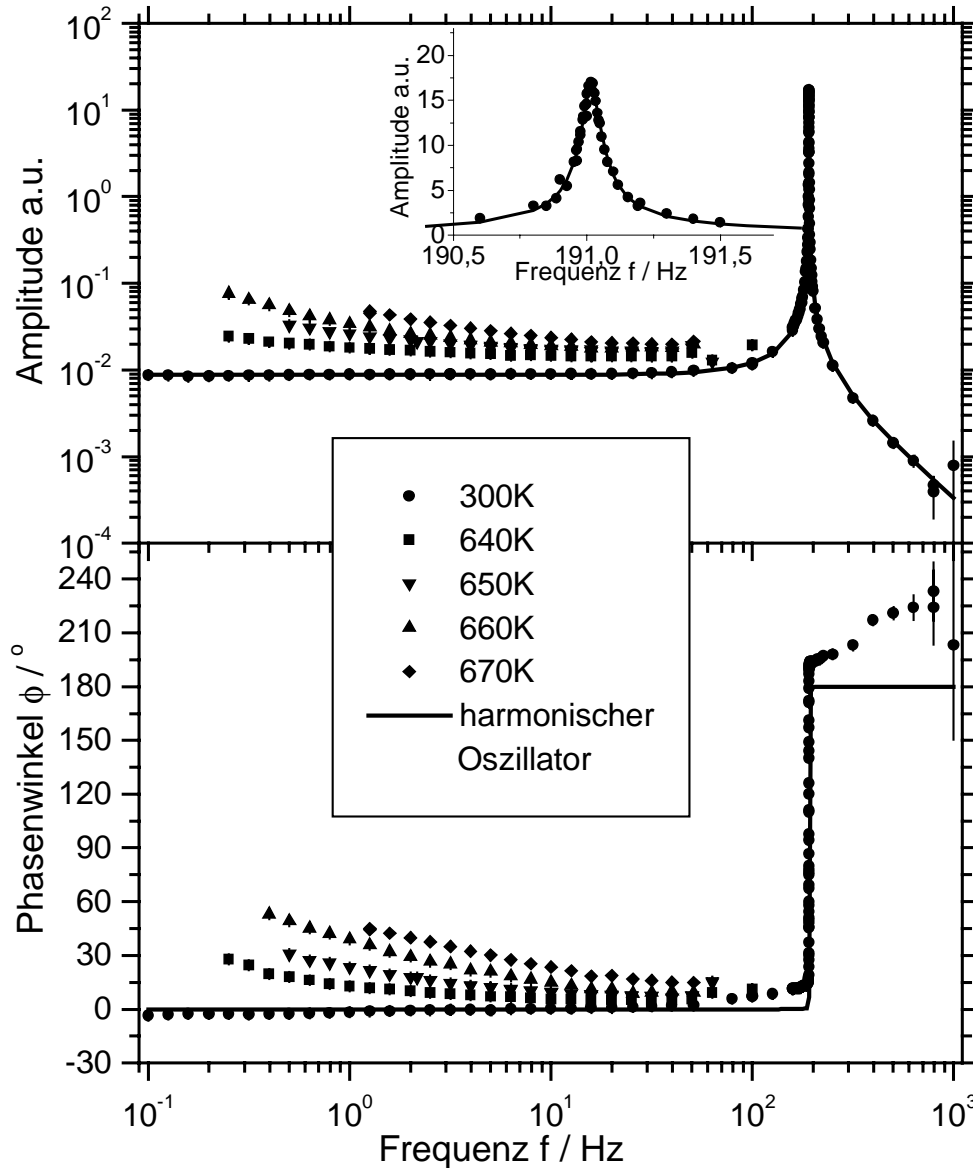


Abbildung 4.3: Nichtresonante Messungen an $\text{Zr}_{46,8}\text{Ti}_{8,2}\text{Cu}_{7,5}\text{Ni}_{10,0}\text{Be}_{27,5}$ -Plättchen. Obere Graphik: Die Amplitude des Plättchens bei verschiedenen Frequenzen und Temperaturen. Durchgezogene Linie: Der Verstärkungsfaktor des gedämpften harmonischen Oszillators nach Gleichung (5.23). Kleine obere Graphik: Eine Ausschnittsvergrößerung des resonanten Maximas in Linear-Linear-Darstellung. Untere Graphik: Der Phasenwinkel ϕ zwischen der periodischen Anregung und der Schwingung des Plättchens. Es ist deutlich der temperatur- und frequenzabhängige Anstieg der Amplitude und des Phasenwinkels aufgrund viskosen Fließens zu erkennen (Kapitel 5 und 6).

Kapitel 5

Auswertung der Messdaten

Bei den resonanten Messungen stellen wir mit Erhöhung der Temperatur der Probe sowohl eine Erniedrigung der Resonanzfrequenz als auch eine Verbreiterung der Resonanzfrequenzkurve fest (Abbildung 4.2). Neben der Temperaturabhängigkeit erkennen wir auch noch eine gewisse Frequenzabhängigkeit dieses Effektes. Bei den nichtresonanten Messungen erkennen wir einen temperaturabhängigen Anstieg der Amplitude und des Phasenwinkels zu immer niedrigeren Frequenzen (Abbildung 4.3). Aus diesen Beobachtungen wollen wir etwas über den frequenz- und temperaturabhängigen Elastizitätsmodul (kurz: E-Modul) der gemessenen Proben herausfinden.

5.1 Bewegungsgleichung des schwingenden Reeds

Im Falle des schwingenden Plättchens handelt es sich um das in der Literatur hinreichend behandelte Problem eines einseitig befestigten Stabes (siehe z.B. [105]), welcher im Falle kleiner Auslenkungen x entlang des Stabes am Ort y mit der Bewegungsgleichung

$$\rho A \ddot{x} + EI \frac{\partial^4 x}{\partial y^4} = 0 \quad (5.1)$$

beschrieben wird, wobei der Befestigungspunkt der Ursprung sei (siehe Abbildung 5.1). Dabei ist ρ die Massendichte des Stabes mit der Querschnittsfläche $A = bd$. E ist der Elastizitätsmodul des Materials und I das Flächenträgheitsmoment des Stabes, welches in Analogie zum Massenträgheitsmoment $J = \int r^2 dm$ dem 2. Moment, integriert über die Querschnittsfläche

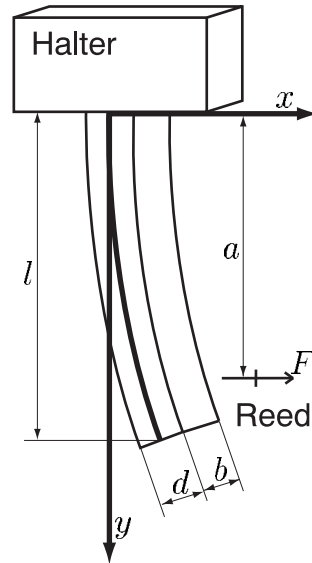


Abbildung 5.1: Gebogener (schwingender) Stab (Reed) der Länge l , Breite b und Dicke d . Die Kraft F greift an der Stelle $y = a$ in Richtung x an. Die Dichte des Stabes sei ρ , der Elastizitätsmodul sei E .

A,

$$I = \int r^2 dA \quad (5.2)$$

entspricht. Im Falle eines Plättchens mit der Dicke d und der Breite b ergibt das Flächenträgheitsmoment (z.B. [106]):

$$I = 2 \int_0^{d/2} bx^2 dx = \frac{bd^3}{12} \quad (5.3)$$

Das Produkt EI wird als „Biegesteifigkeit“ bezeichnet. Das Flächenträgheitsmoment I der verwendeten Proben kann nur mit großem Fehler berechnet werden, da der Querschnitt der Proben nur in grober Näherung einem Rechteck entspricht, und auch nicht über die gesamte Länge gleich bleibt.

5.1.1 Die statische Verformung eines Plättchens

Zunächst soll der Fall betrachtet werden, bei dem das Plättchen im Abstand a vom Befestigungspunkt (Ursprung) mit der konstanten Kraft F belastet wird.

Folglich verschwindet aus Gleichung (5.1) der zeitabhängige Term, wobei der inhomogene Term der Kraft dazu kommt:

$$EI \frac{\partial^4 x}{\partial y^4} = -\delta(y - a)F \quad (5.4)$$

Die Lösung dieser inhomogenen Differentialgleichung lautet (z.B. [107]):

$$x(y) = \begin{cases} \frac{F}{EI} \left(\frac{y^3}{6} - \frac{ay^2}{2} \right) & ; \quad 0 \leq y \leq a \\ \frac{F}{EI} \left(\frac{a^3}{6} - \frac{a^2y}{2} \right) & ; \quad a < y \end{cases} \quad (5.5)$$

Dabei zeigt sich die lineare Abhängigkeit der Auslenkung x von der Kraft F , was dem Hookeschen Gesetz $F = kx$ entspricht. Theoretisch wäre es möglich, unter der genauen Kenntnis des Flächenträgheitsmomentes I und des Betrages der Kraft F an der Stelle a durch die Messung der Auslenkung x an einer Stelle y den E-Modul zu bestimmen. Da aber all diese Größen bei einem Vibrating Reed Experiment nur mit großer Ungenauigkeit zu bestimmen sind, zeigt sich hier, dass der E-Modul als absolute Größe auf diese Weise nur mit großem Fehlerbalken zu messen wäre.

5.1.2 Die freie Schwingung eines Plättchens

Im Gegensatz zur statischen Verformung, bei der die Auslenkung des Stabes in Folge einer konstanten Krafteinwirkung betrachtet wurde, soll nun das freie Schwingungsverhalten betrachtet werden, sobald diese Kraft wieder abgeschaltet wird. Dazu wird die Differentialgleichung (5.1) durch Separation von Zeit und Ort gelöst (siehe z.B. [105]), mit folgenden Ergebnissen:

1. Das Plättchen kann mit abzählbar unendlich vielen diskreten Frequenzen f_n schwingen

$$f_n = \frac{1}{2\pi} \frac{\xi_n^2}{l^2} \sqrt{\frac{EI}{\rho A}} \quad (5.6)$$

wobei die Variablen ξ_n numerisch aus der transzendenten Gleichung

$$\cos \xi_n \cosh \xi_n = -1 \quad (5.7)$$

berechnet werden müssen.¹ Daraus ergibt sich mit dem Flächenträgheitsmoment (5.3) die *Grundfrequenz* f_0 des Plättchens

$$f_0 \approx 0,162 \frac{d}{l^2} \sqrt{\frac{E}{\rho}} \quad (5.8)$$

wobei die Frequenz f_1 der ersten Oberschwingung um den Faktor 6,267 höher als die der Grundschiwingung ist. Auch mit Hilfe der Gleichung (5.6) ist theoretisch durch die Messung der Frequenzen f_n die Berechnung des E-Moduls der Probe möglich. Im Gegensatz zur statischen Methode (5.5), sind hier die Fehlerquellen im Wesentlichen auf die Kenntnis der genauen Probenform reduziert. Da jedoch die Form eines schmelzgesponnenen Plättchens nur grob dem eines rechteckigen Balkens entspricht, kann auch mit dieser Methode kein zuverlässiger absoluter Wert des E-Moduls gemessen werden.

- Die Art der Auslenkungen $x(y)$ des Plättchens bei der Grundschiwingung bzw. den Oberschwingungen unterscheiden sich jeweils in der Anzahl von Schwingungsknoten und Schwingungsbäuchen. Bei der Grundschiwingung entspricht die Verformung etwa der statischen Auslenkung, sie ist also am freien Ende am grössten. Bei den Oberschwingungen entstehen Stellen ohne Auslenkung, also Knoten und dazwischen Bäuche. Bei der ersten Oberschwingung entstehen ein Knoten und ein Bauch, bei der zweiten Oberschwingung zwei Knoten und zwei Bäuche usw. Am freien Ende des Plättchens gilt stets $x(l) > 0$, daher ist es günstig dort die Messelektrode zu plazieren.

5.1.3 Die erzwungene Schwingung eines Plättchens

Um eine Schwingung des Plättchens zu erzwingen, soll am freien Ende l eine periodische Kraft $F(t) = F_0 \sin \omega t$ ausgeübt werden, was folglich durch die inhomogene Differentialgleichung

$$\rho A \ddot{x} + EI \frac{\partial^4 x}{\partial y^4} = -\delta(y-l) F_0 \sin \omega t \quad (5.9)$$

beschrieben wird, mit der Lösung²

$$x(k, l) = \frac{F_0}{k^3 EI} \left| \frac{\cos kl \sinh kl - \sin kl \cosh kl}{1 + \cos kl \cosh kl} \right| \quad (5.10)$$

¹z.B. durch das Programm Mathematica, mit dem Befehl: `FindRoot[Cos[x]*Cosh[x]== -1, {x, n}]`.

²berechnet durch Laplace-Transformation, z.B. [107]

und der Biegewellenzahl k :

$$k = \left(\frac{\rho A}{EI} \right)^{1/4} \sqrt{\omega} \quad (5.11)$$

Es ist leicht nachzuprüfen, dass die dritte Näherung der Gleichung (5.10) für den Fall $\lim_{\omega \rightarrow 0}$ auf den statischen Fall nach Gleichung (5.5) für $a = l$ führt. Natürlich entsprechen auch die Resonanzfrequenzen, also die Maxima der Gleichung (5.10) den Eigenfrequenzen der freien Schwingung (5.6), was an der Bedingung $1 + \cos kl \cosh kl \approx 0$ im Nenner zu erkennen ist, welche wiederum der Bedingung (5.7) entspricht. Die Grundfrequenz liegt somit bei $k_0 l \approx 1,8751$.

In der Differentialgleichung (5.9) ist noch keine Schwingungsdämpfung z.B. durch innere Reibung vorgesehen. Für den Fall geringer Dämpfung genügt es in guter Näherung den reellen E-Modul E durch einen komplexen E-Modul $E^* = E' + iE''$ zu ersetzen. Genau wie bei einem eindimensionalen harmonischen Oszillator bewirkt der Imaginärteil des E-Moduls die Dämpfung der Schwingung (siehe z.B. [104]). Aus der Breite der Resonanzkurven kann dann die innere Reibung der Probe bestimmt werden. Der temperaturabhängige Anstieg der Amplitude bzw. des Phasenwinkels bei den nichtresonanten Messungen wird damit jedoch *nicht* beschrieben, die nichtresonanten Messdaten könnten auf diese Weise also nicht ausgewertet werden!

Um das viskose Verhalten eines Plättchens richtig zu beschreiben, müsste bereits die Bewegungsgleichung (5.9) dem Problem angepasst sein, was jedoch spätestens bei der Lösung dieser Gleichung beliebig kompliziert werden kann (Kontinuumsmechanik).

Die Abbildung 5.2 zeigt die frequenzabhängige Amplitude des freien Endes des Plättchens nach (5.10) im Vergleich zum Verstärkungsfaktor eines eindimensionalen ungedämpften harmonischen Oszillators (Gleichung (5.23) ungedämpft: $\gamma = 0$). Oberhalb der Grundfrequenz f_0 zeigt das Plättchen ein ganz anderes Verhalten als der eindimensionale Oszillator. Wir sehen viele Maxima (Resonanzfrequenzen) und Minima, welche bedeuten, dass ein Schwingungsknoten genau auf dem freien Ende l liegt.³ Um die Grundfrequenz herum, und darunter, ist zwischen dem Plättchen und dem eindimensionalen Oszillator jedoch kein Unterschied zu erkennen. Da das der Frequenzbereich ist, in dem die Experimente durchgeführt wurden, liegt es nahe, auf ganz einfache Modelle der klassischen Mechanik zurückzugreifen.

³Im Gegensatz zur *freien* Schwingung ist das bei der *erzwungenen* Schwingung möglich!

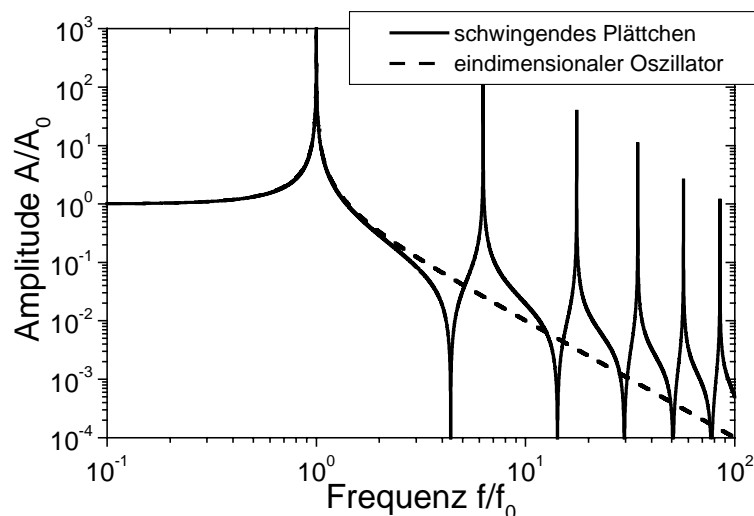


Abbildung 5.2: Durchgezogene Linie: Amplitude des freien Endes eines Plättchens bei erzwungener Schwingung nach Gleichung 5.10. Gestrichelte Linie: Die frequenzabhängige Amplitude (Verstärkungsfaktor) des eindimensionalen harmonischen Oszillators (nach dem Voigt-Modell, Gleichung (5.23) ungedämpft: $\gamma = 0$).

5.2 Rheologische Modelle der klassischen Mechanik

Die mathematische Beschreibung mechanischer gedämpfter Schwingungen haben Physiker bereits im vergangenen Jahrhundert weitgehend abgeschlossen. Durch die Kombination von Federn zur Beschreibung der Elastizität und Stossdämpfern zur Beschreibung der Viskosität, lassen sich komplizierte Schwingungsverhalten beschreiben. Wir wollen daher die einfachsten mechanischen Modelle, wie das Maxwell-, das Voigt- [104] und ein gemischtes Modell mit den Messergebnissen vergleichen. Dabei werden wir zuerst den komplexen Elastizitätsmodul des rheologischen Maxwell-, bzw. Voigt-Modells berechnen. Danach koppeln wir an das jeweilige Modell eine träge Masse und treiben es mit einer periodischen Kraft zu Schwingungen an. Aus der frequenzabhängigen Amplitude erhalten wir den *Verstärkungsfaktor* des jeweiligen Oszillators. Beim *Vergleich* zwischen den Ergebnissen mit und ohne Masse wird sich zeigen, wie sowohl aus den resonanten, wie auch aus den nichtresonanten Daten der komplexe frequenzabhängige E-Modul berechnet werden kann.

Der Zusammenhang zwischen elastischer Dehnung ϵ und Spannung σ ei-

nes homogenen Festkörpers wird in erster Näherung durch das Hookesche Gesetz

$$\sigma = \epsilon E \quad (5.12)$$

beschrieben wobei E als Elastizitätsmodul (kurz: E-Modul) oder auch Young-Modul bezeichnet wird. Als Modell des Hookeschen Gesetzes soll eine Spiralfeder mit der Federkonstanten k dienen.⁴ Im Falle eines nicht-isotropen Festkörpers können σ , ϵ und E auch als Tensoren eingeführt werden, was hier jedoch nicht nötig ist.

Im Gegensatz zur elastischen Dehnung wird bei einer Flüssigkeit die Spannung σ nach der Zeit τ mit der Fließ- bzw. Kriechgeschwindigkeit $\dot{\epsilon}$ relaxieren:

$$\sigma = \tau \dot{\epsilon} E \quad (5.13)$$

Als materialspezifische Größe wird die Viskosität $\eta = \sigma / \dot{\epsilon}$ als Maß der Zähigkeit definiert, woraus der E-Modul $E = \eta / \tau$ folgt.⁵ Ein Stoßdämpfer mit dem Dämpfungsfaktor c kann als Modell der Viskosität verwendet werden.⁶

Der reziproke E-Modul ergibt die *Nachgiebigkeit* und wird i.Allg. als *Komplianz* J bezeichnet:

$$J = 1/E \quad (5.14)$$

Durch Kombinieren der beiden Grundmodelle Feder und Stoßdämpfer können Festkörper mit sowohl elastischen als auch plastischen Eigenschaften beschrieben werden.

5.2.1 Das Voigt-Modell

Die Parallelschaltung einer Feder und eines Stoßdämpfers (Abbildung 5.3) bewirkt, dass die Dehnung ϵ der Feder und des Stoßdämpfers gleich sind, die Gesamtspannung σ dagegen eine Summe aus Federspannung und Stoßdämpferspannung ist, was dem Voigt-Modell entspricht:

$$J\sigma = \epsilon + \tau \dot{\epsilon} \quad (5.15)$$

⁴Ein Festkörper mit dem Elastizitätsmodul E bewirkt über die Länge l eine Federkonstante $k = E \cdot l$.

⁵In der Praxis wird die Viskosität korrekterweise aus dem *Schermodul* G , $\eta = G\tau$ berechnet. Zwischen dem Schermodul G und dem Elastizitätsmodul E besteht jedoch über die Poissonzahl μ ein einfacher Zusammenhang: $E = G \cdot 2(1 + \mu)$. Beim Vergleich verschiedener Viskositätsdaten bzw. Relaxationszeiten ist darauf zu achten.

⁶Analog zur Federkonstanten soll hier die Viskosität η einer Flüssigkeit über die Länge l als Dämpfungsfaktor $c = \eta \cdot l$ bezeichnet werden.

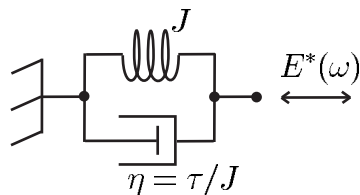


Abbildung 5.3: Rheologisches Voigt-Modell

Durch die Lösung dieser Differentialgleichung kann der komplexe frequenzabhängige E-Modul $E^*(\omega) = E' + iE''$ berechnet werden [104]:

$$E^*(\omega) = E_0(1 + i\omega\tau) \quad (5.16)$$

Der Realteil E' eines komplexen E-Moduls wird auch als *Speichermodul* bezeichnet und der Imaginärteil E'' als *Verlustmodul*. Überträgt man den komplexen Modul in Polarkoordinaten (E, ϕ) , dann gibt der Winkel ϕ Auskunft darüber, ob sich der Festkörper mehr elastisch, oder mehr viskos verhält: Bei kleinem ϕ überwiegt das elastische Verhalten und bei $\phi \approx 90^\circ$ ist der Festkörper bereits flüssig geworden.

$$\tan \phi = \frac{E''}{E'} = \omega\tau \quad (5.17)$$

Der Phasenwinkel ϕ stellt also eine gute Größe zur Beschreibung der Dynamik dar.

5.2.2 Das Maxwell-Modell

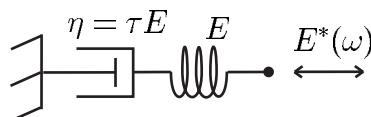


Abbildung 5.4: Rheologisches Maxwell-Modell

Im Gegensatz zum Voigt-Modell bewirkt die Serienschaltung einer Feder und eines Stoßdämpfers (Abbildung 5.4), dass die Spannungen σ der Feder und des Stoßdämpfers gleich sind, die Gesamtdehnung ϵ dagegen eine Summe aus Federdehnung und Stoßdämpferdehnung ist, was dem Maxwell-Modell entspricht:

$$\tau\dot{\sigma} + \sigma = \tau E\dot{\epsilon} \quad (5.18)$$

Die Lösung dieser Differentialgleichung ergibt im Frequenzraum

$$E^*(\omega) = E_0 \frac{\omega\tau}{\omega\tau - i} \quad (5.19)$$

mit dem Winkel ϕ der Polarkoordinaten:

$$\tan \phi = 1/\omega\tau \quad (5.20)$$

5.3 Angetriebene eindimensionale Oszillatoren

Ein realer Festkörper besitzt, zusätzlich zu den in Abschnitt 5.2 eingeführten Modellen, eine Masse m . Die Trägheit dieser Masse führt durch einen Rückkopplungseffekt zu einem freien Oszillator, welcher mit einer bestimmten Eigenfrequenz selbst schwingen kann.⁷

Zunächst besteht die Möglichkeit, das *freie* Schwingungsverhalten eines Oszillators, dessen Aufbau wieder dem Voigt- bzw. Maxwell Modell plus einer trägen Masse entspricht, zu untersuchen. In dieser Arbeit wurde die Schwingung der Probe jedoch durch eine äußere Kraft *erzwungen*, daher wollen wir fortfahren mit dem *angetriebenen eindimensionalen Oszillator*.⁸

Analog zu dem in dieser Arbeit durchgeführten Experiment, wollen wir auf die Masse der Oszillatoren eine periodische Kraft $F(t) = F_0 \sin \omega t$ ausüben, und die damit erzeugte Schwingungsamplitude als Funktion der Anregungsfrequenz berechnen. Dabei wird sich zeigen, wie aus der frequenzabhängigen Amplitude auf den frequenzabhängigen E-Modul geschlossen werden kann.

5.3.1 Angetriebene Schwingung eines Voigt-Modells

Die Differentialgleichung des Voigt-Modells, bei dem auf die Masse eine periodische Kraft ausgeübt wird (Abbildung 5.5) lautet

$$m\ddot{x} + c\dot{x} + kx = F_0 \sin \omega t \quad (5.21)$$

⁷natürlich erst nach Zuführung von Energie

⁸Bei Proben mit sehr geringer innerer Reibung, und daher sehr langen Abklingzeiten der Schwingung (Minuten bis Stunden), kann es durchaus sinnvoll sein die *freie* Schwingung des Plättchens zu messen. Da es mit dem bestehenden Experiment prinzipiell nicht ausgeschlossen ist auch freie Schwingungen zu untersuchen, wurden im Anhang A.2 die Lösungen der Differentialgleichungen *ohne* der Einwirkung einer äußeren Kraft auf die Probe zusammengefasst.

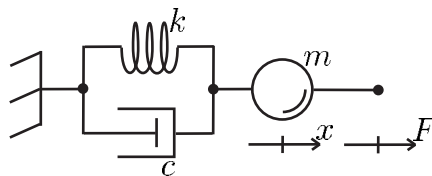


Abbildung 5.5: Voigt-Modell bei dem auf die Masse m eine periodische Kraft F ausgeübt wird.

Dabei ist x die Auslenkung der Masse m , k die Federkonstante und c der Dämpfungsfaktor. Die Lösung dieser Differentialgleichung ist die Summe aus der allgemeinen Lösung der homogenen DGL $x_h(t)$ (siehe Anhang A.2.1), und der speziellen Lösung $x_i(t)$ der inhomogenen DGL. Der komplexe Ansatz

$$x_i(t) = A(\omega)e^{i(\omega t - \phi(\omega))} \quad (5.22)$$

ergibt:

$$A(\omega) = \frac{f_0}{|\omega_0^2 - \omega^2 + 2i\gamma\omega|} \quad (5.23)$$

$$\tan \phi(\omega) = \frac{2\gamma\omega}{\omega_0^2 - \omega^2} \quad (5.24)$$

wobei $f_0 = F_0/m$, $\gamma = c/2m$ und $\omega_0^2 = k/m$. Der homogene Anteil $x_h(t)$, für welchen gilt $\lim_{\gamma \rightarrow \infty} x_h(t) = 0$, beschreibt einen Einschwingvorgang über die Dauer der Größenordnung $1/\gamma$. Nach der Einschwingzeit oszilliert die Masse mit der Frequenz ω der antreibenden Kraft und der Amplitude $A(\omega)$, welche als *Verstärkungsfaktor* bezeichnet wird und zur Frequenz der antreibenden Kraft ω um den Winkel $\phi(\omega)$ phasenverschoben ist. Die Abbildung 5.6 zeigt den Phasenwinkel ϕ nach Gleichung (5.24) bei einer Resonanzfrequenz $\omega_0 = 100 \text{ rad s}^{-1}$ und fünf verschiedenen Dämpfungen im Bereich $10^{-2}\omega_0 \leq \gamma \leq 10^2\omega_0$. Zusätzlich zu den Phasenwinkeln ϕ des *angetriebenen* Voigt-Modells nach Gleichung (5.24) wird in der Abbildung 5.6 auch noch der Winkel des *rheologischen* Voigt-Modells nach Gleichung (5.17) für $\tau = 1 \text{ s}$ gezeigt. Zum einen ist der Phasensprung um 180° bei der Resonanzfrequenz $\omega_0 = 100 \text{ rad s}^{-1}$ zu erkennen, und zum anderen die Angleichung des Phasenwinkels an den Winkel nach Gleichung (5.17) bei sehr hoher Dämpfung. Dabei muss jedoch das Ergebnis aus Anhang A.2.1 beachtet werden: Das System kann nur schwingen, solange $\gamma < \omega_0$. Damit ist gezeigt, dass mit einem Experiment durch periodische Anregung der komplexe E-Modul eines Voigt-Modells nicht direkt gemessen werden kann. Dennoch erkennen

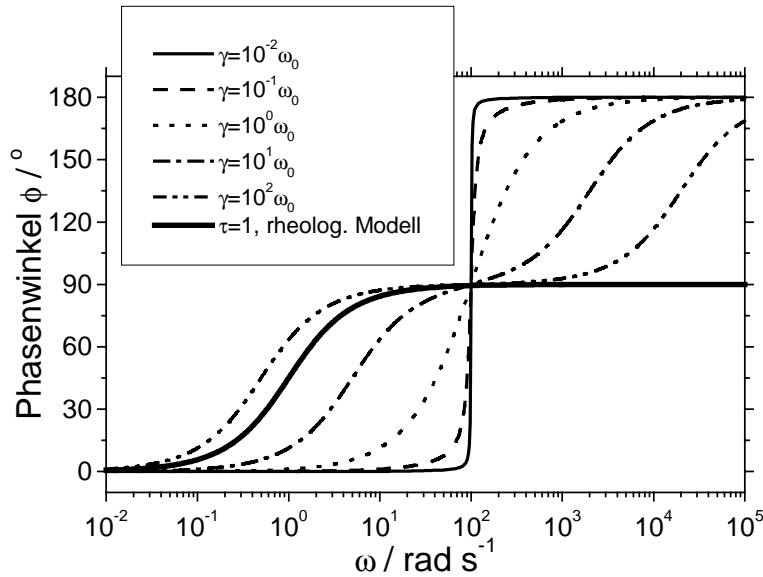


Abbildung 5.6: Dünne Linien: Phasenwinkel ϕ zwischen Anregung und Reaktion bei verschiedenen Dämpfungen γ beim Voigt-Modell nach Gleichung (5.24). (Resonanzfrequenz $\omega_0 = 100 \text{ rad s}^{-1}$). Durchgezogene dicke Linie: Winkel ϕ des komplexen Moduls nach dem rheologischen Voigt-Modell für $\tau = 1$ nach Gleichung (5.17).

wir bei extrem hoher Dämpfung unterhalb der Resonanzfrequenz ω_0 zwischen der Dämpfung γ nach Gleichung (5.24) und der Relaxationszeit τ nach Gleichung (5.17) in Abbildung 5.6 den Zusammenhang:

$$\tau = \frac{2\gamma}{\omega_0^2} \quad (5.25)$$

Dieser Zusammenhang gilt für beliebige Dämpfungen γ , und daher ist es möglich den komplexen E-Modul beim Voigt-Modell durch die Resonanzbreite der Resonanzfrequenz des Oszillators indirekt zu messen. Eine Einschränkung besteht darin, dass der Oszillator so aufgebaut werden muss, dass er bei der gewünschten Frequenz ω resonant schwingt, also $\omega_0 \approx \omega$. Zusammen mit $\tan \phi = \omega\tau$ (5.17) lässt sich (5.25) umformen zu:

$$\tan \phi(\omega) = \frac{2\gamma}{\omega_0} \quad (5.26)$$

Die andere Einschränkung besteht darin, dass nur komplexe E-Moduln gemessen werden können für die gilt

$$\frac{E''}{E'} \leq 0, 1 \quad (5.27)$$

da sonst die Probe nicht mehr ausreichend resonant schwingt (siehe dazu auch Anhang A.2.1).

Dieses Ergebnis bildet die Grundlage bei der Bestimmung des komplexen E-Moduls durch die Auswertung der Resonanzkurven des Vibrating Reed, und zeigt zugleich, dass durch die Messung der Resonanzfrequenz nur sehr kleine Dämpfungen bzw. komplexe E-Modulen mit sehr kleinem imaginären Anteil gemessen werden können.

5.3.2 Angetriebene Schwingung eines Maxwell-Modells

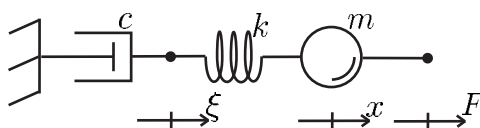


Abbildung 5.7: Maxwell-Modell bei dem auf die Masse m eine periodische Kraft F ausgeübt wird.

Die Differentialgleichung des Maxwell-Modells, bei dem auf die Masse eine periodische Kraft ausgeübt wird (Abbildung 5.7) lautet

$$\begin{aligned} m\ddot{x} + k(x - \xi) &= F_0 \sin \omega t \\ c\dot{\xi} - k(x - \xi) &= 0 \end{aligned} \quad (5.28)$$

Auch hier führt der Ansatz (5.22) zu einem Verstärkungsfaktor $A(\omega)$ mit der Phase $\phi(\omega)$

$$A(\omega) = \frac{f_0}{\left| \omega_0^2 - \omega^2 - \frac{2\gamma\omega_0^2}{i\omega + 2\gamma} \right|} \quad (5.29)$$

$$\tan \phi(\omega) = \frac{2\gamma\omega\omega_0^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)(4\gamma^2 + \omega^2) - 4\gamma^2\omega_0^2} \quad (5.30)$$

wobei $f_0 = F_0/m$, $\gamma = k/2c$ und $\omega_0^2 = k/m$ (siehe auch Anhang A.2.2). Analog zum Voigt-Modell soll auch hier wieder der Phasenwinkel nach (5.30) und $\omega_0 = 100 \text{ rad s}^{-1}$ für fünf verschiedene Dämpfungen im Bereich $10^{-5}\omega_0 \leq \gamma \leq 10^{-1}\omega_0$ dem Winkel des Rheologischen Maxwell-Modells nach (5.20) verglichen werden. Hier sind sowohl der Phasensprung um 180° bei der Resonanzfrequenz ω_0 , als auch die Angleichung des Phasenwinkels an den Winkel nach (5.20) *unterhalb* der Resonanzfrequenz ω_0 zu erkennen. Im Gegensatz

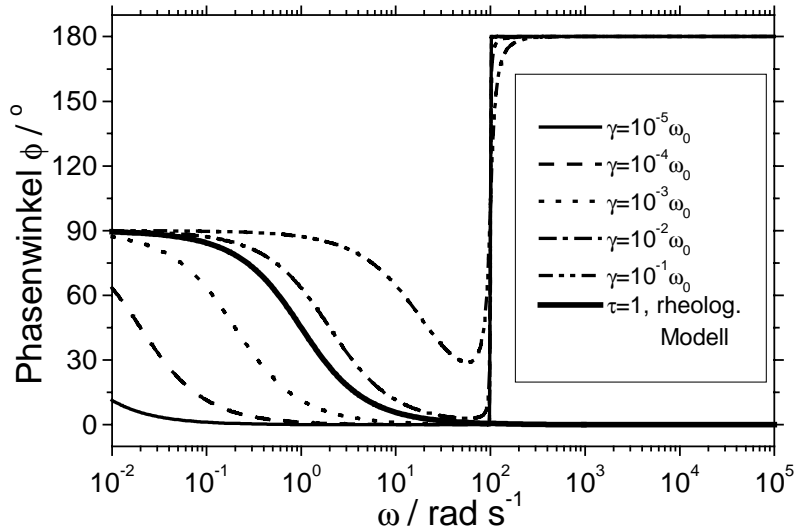


Abbildung 5.8: Dünne Linien: Phasenwinkel zwischen Anregung und Reaktion bei verschiedenen Dämpfungen γ beim Maxwell-Modell nach Gleichung 5.30 (Resonanzfrequenz $\omega_0 = 100 \text{ rad s}^{-1}$). Durchgezogene dicke Linie: Winkel des komplexen Moduls nach dem rheologischen Maxwell-Modell für $\tau = 1$ nach Gleichung 5.20.

zum Voigt-Modell kann hier der Winkel ϕ des rheologischen Maxwell-Modells gemessen werden, ohne mit dem resonanten Phasensprung zu kollidieren. Dadurch ist es möglich, den resonanten Bereich des Oszillators vom nicht-resonanten Bereich zu entkoppeln, und den komplexen frequenzabhängigen E-Modul bei Frequenzen die kleiner sind als die Resonanzfrequenz des Oszillators *direkt* zu messen. Dabei gilt zwischen der gemessenen Dämpfung γ nach (5.30) und der Zeitkonstanten τ nach (5.20) der Zusammenhang:

$$\tau = \frac{1}{2\gamma} \quad (5.31)$$

Im Gegensatz zu (5.26) ist dieses Ergebnis die Grundlage zur Auswertung der Schwingung des Vibrating Reed im nichtresonanten Frequenzbereich unterhalb der Resonanzfrequenz ω_0 , wobei hier auch sehr hohe Dämpfungen bzw. komplexe E-Modulen bei denen gilt $E'' > E'$ gemessen werden können.

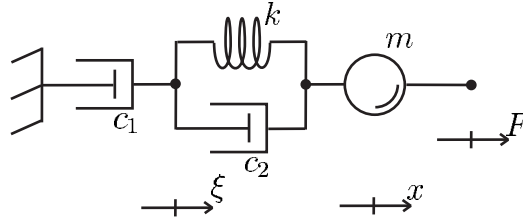


Abbildung 5.9: Kombiniertes Voigt-Maxwell-Modell bei dem auf die Masse m eine periodische Kraft F ausgeübt wird.

5.3.3 Angetriebene Schwingung eines kombinierten Voigt-Maxwell-Modells

Viskoelastisches Verhalten einer Probe wird nur durch ein Maxwell-Modell, innere Reibung dagegen, die zu einer Schwingungsdämpfung führt, wird nur durch ein Voigt-Modell beschrieben. Da wir bei einem Vibrating Reed aber *beide* Effekte beobachten, liegt es nahe, ein Modell zu erstellen das auch die beiden Eigenschaften, also Viskoelastizität *und* innere Reibung wiedergibt. Dieses kombinierte Modell ist in Abbildung 5.9 dargestellt.

Die Differentialgleichung des kombinierten Voigt-Maxwell-Modells, bei dem auf die Masse eine periodische Kraft ausgeübt wird lautet

$$\begin{aligned} m\ddot{x} + c_2(\dot{x} - \dot{\xi}) + k(x - \xi) &= F_0 \sin \omega t \\ c_1\dot{\xi} - c_2(\dot{x} - \dot{\xi}) - k(x - \xi) &= 0 \end{aligned} \quad (5.32)$$

und führt zu dem Verstärkungsfaktor $A(\omega)$ mit der Phase $\phi(\omega)$

$$A(\omega) = \frac{f_0}{|\alpha|} \quad (5.33)$$

$$\tan \phi = \frac{\Im(\alpha)}{\Re(\alpha)} \quad (5.34)$$

wobei $f_0 = F_0/m$ und

$$\alpha = -\omega^2 + \frac{c_2 i \omega + k}{m} \left(1 - \frac{c_2 i \omega + k}{(c_1 + c_2) i \omega + k} \right) \quad (5.35)$$

und auch hier gilt: $\omega_0^2 \approx k/m$. Es muss noch untersucht werden, unter welcher Bedingung bei diesem Modell sowohl im resonanten ($\omega \approx \omega_0$), als auch im nichtresonanten ($\omega \ll \omega_0$) Bereich die gleiche Dämpfung γ gemessen wird. Dazu muss erreicht werden, dass $\gamma = c_2/2m = k/2c_1$ (siehe (A.9) und (A.12)), also:

$$c_1 c_2 = km = \text{konstant} \quad (5.36)$$

Dieser Zusammenhang erscheint auf den ersten Blick widersprüchlich, da $c_1 \not\propto c_2$. Dabei muss jedoch beachtet werden, dass c_1 die *Viskosität* (Maß der Zähigkeit!) beschreibt, welche mit zunehmender Temperatur *abnimmt*, während c_2 die *innere Reibung* beschreibt, welche mit zunehmender Temperatur *zunimmt*.

Da das gemischte Modell sowohl innere Reibung (nach dem Voigt-Modell) als auch viskoses Fließen (nach dem Maxwell-Modell) beschreiben kann, wäre es im Grunde naheliegend, die Messdaten auch nach diesem gemischten Modell auszuwerten. Die gesuchte Dämpfungskonstante γ versteckt sich in (5.34) als recht komplizierte Überlagerung aus dem resonanten und dem nichtresonanten Frequenzbereich, wobei die gegenseitige Beeinflussung jedoch aus folgendem Grund zu vernachlässigen ist: Um den Übergang des Phasenwinkels ϕ von 90° zu 0° im nichtresonanten Bereich von dem resonanten Phasensprung von 0° zu 180° bei ω_0 klar voneinander unterscheiden zu können, muss gelten:

$$\gamma \ll \omega_0 \quad (5.37)$$

Eine Multiplikation von (A.9) und (A.12) ergibt $\gamma^2 = c_2/2m \cdot k/2c_1$, was mit $k/m = \omega_0^2$ das Verhältnis zwischen c_2 und c_1 ergibt,

$$\frac{c_2}{c_1} = 4 \frac{\gamma^2}{\omega_0^2} \quad (5.38)$$

was dann bedeutet, dass

$$c_2 \ll c_1 \quad (5.39)$$

An Gleichung 5.35 ist leicht zu überprüfen, dass $\lim_{c_1 \rightarrow \infty}$ auf das Voigt-Modell und $\lim_{c_2 \rightarrow 0}$ auf das Maxwell-Modell führt. Dadurch ist es möglich, den resonanten und nichtresonanten Frequenzbereich als Voigt- bzw. Maxwell-Modell zu betrachten, welche jeweils einfach zu handhaben sind.

5.4 Die Lorentzfunktion

Bei den resonanten Messungen tasten wir zunächst um die Resonanzfrequenz des Plättchens *Lorentzkurven* ab, bestehend aus mindestens 10 Wertepaaren X und Y (siehe Abbildung 4.1). Bei dem Wertepaar handelt es sich um den Real bzw. Imaginärteil, der sich aus dem Verstärkungsfaktor $A(\omega)$ (5.23) und dessen Phasenwinkel $\phi(\omega)$ (5.24) des gedämpften Oszillators in der komplexen Zahlenebene ergibt. Das Wertepaar (A, ϕ) der Gleichungen (5.23) und

(5.24) lautet umgerechnet in einen Vektor (X, Y) in der komplexen Zahlenebene:⁹

$$\begin{pmatrix} X(\omega) \\ Y(\omega) \end{pmatrix} \propto ((\omega^2 - \omega_0^2)^2 + 4\gamma^2\omega^2)^{-1} \begin{pmatrix} \omega^2 - \omega_0^2 \\ 2\gamma\omega \end{pmatrix} \quad (5.40)$$

Unter der Annahme, dass $\omega \approx \omega_0$, lässt sich der Vektor (5.40) an der Stelle $\omega \approx \omega_0$ nähern¹⁰

$$\begin{pmatrix} X(\omega) \\ Y(\omega) \end{pmatrix} \approx \xi ((\omega - \omega_0)^2 + \gamma^2)^{-1} \begin{pmatrix} \omega - \omega_0 \\ \gamma \end{pmatrix} \quad (5.41)$$

wobei ξ als beliebige Kopplungskonstante betrachtet werden kann. (5.41) entspricht genau dem Lorentz-Profil:

$$\begin{pmatrix} \mathcal{L}_X(f) \\ \mathcal{L}_Y(f) \end{pmatrix} = \xi (4(f - f_0)^2 + \delta f_0^2)^{-1} \begin{pmatrix} 2(f - f_0) \\ \delta f_0 \end{pmatrix} \quad (5.42)$$

Dabei bedeutet f_0 die Resonanzfrequenz, und δf_0 die Halbwertsbreite der Resonanzkurve wobei dann gilt:

$$\frac{\delta f_0}{f_0} = \frac{2\gamma}{\omega_0} \quad (5.43)$$

Der gesuchte Phasenwinkel ϕ kann also nach (5.26) direkt aus der Resonanzfrequenz f_0 und der Resonanzbreite δf_0 berechnet werden:

$$\phi = \arctan \frac{\delta f_0}{f_0} \quad (5.44)$$

Zusätzlich muss noch beachtet werden, dass der Vektor (X, Y) um einen beliebigen Phasenoffsetwinkels ϕ_0 des Lock-In Verstärkers in der komplexen Zahlenebene rotieren kann. Diese Rotation kann durch eine Rotationsmatrix berücksichtigt werden

$$\begin{pmatrix} \mathcal{L}_X(f, \phi_0) \\ \mathcal{L}_Y(f, \phi_0) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \phi_0 & -\sin \phi_0 \\ \sin \phi_0 & \cos \phi_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathcal{L}_X(f) \\ \mathcal{L}_Y(f) \end{pmatrix} \quad (5.45)$$

was schließlich zu den Gleichungen (4.1) und (4.2) führt, nach welchen die *resonanten* Messdaten ausgewertet wurden (Abschnitt 4.1).

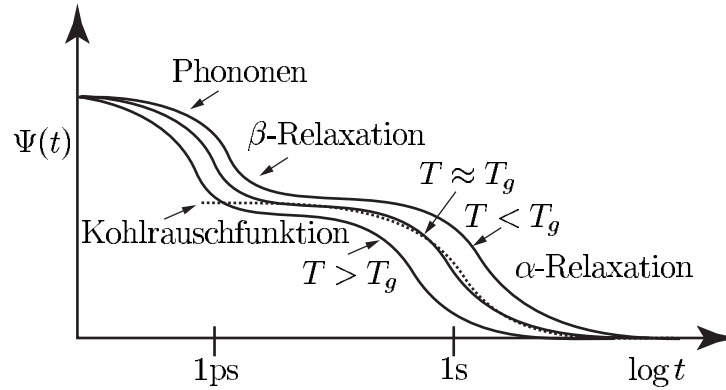


Abbildung 5.10: Schematische Darstellung des zweistufigen Zerfalls der Dichte-Dichte-Korrelationsfunktion $\Psi(t)$ bei verschiedenen Temperaturen. Gestrichelte Linie: Eine Kohlranschfunktion, die an die α -Relaxation der Korrelationsfunktion $\Psi(t)$ (bei langen Zeiten) angepasst wird.

5.5 Die Korrelationsfunktionen $\Psi(t)$

Wie bereits in der Einleitung 1.2 erwähnt, kann die Dynamik eines Glases durch *Korrelationsfunktionen* $\Psi(t)$ beschrieben werden. Die Dichte-Dichte-Korrelationsfunktion

$$\Psi(\mathbf{q}t) = \sum_{j \neq i} \langle \rho_j(\mathbf{q}t) \rho_i(\mathbf{q}t) \rangle \quad (5.46)$$

entspricht anschaulich dem „Gedächtnis“ der Teilchen dafür, welchen Abstand sie zueinander eingenommen haben. Nach der Modenkopplungstheorie von Götze und Sjögren (siehe z.B. [4, 5]) handelt es sich dabei um einen zweistufigen Zerfall; die schnelle β -Relaxation und die strukturelle α -Relaxation. Die schnelle β -Relaxation stellen wir uns als Rütteln der Atome an einen umgebenden Käfig, bestehend aus Nachbaratomen vor. Die Relaxationszeit der β -Relaxation liegt im Bereich Pikosekunden, und kann daher nur durch inelastische Streumethoden nachgewiesen werden (siehe Einleitung).¹¹ Mit Erhöhung der Temperatur erhöht sich die Geschwindigkeit der anklopfenden Atome, aber natürlich auch der Atome die den Käfig bilden. Oberhalb der charakteristischen Temperatur T_c (in V4: $T_c \approx 875\text{K}$ [32]) gerät somit die Bewegung des gesamten Käfig in die Zeitskala der Bewegung der Atome die

⁹Der Proportionalitätsfaktor $f_0 = F_0/m$ wurde in dieser Gleichung weggelassen, da es sonst zu Verwechslung mit der Frequenz f_0 kommen könnte.

¹⁰ $\omega^2 - \omega_0^2 = (\omega + \omega_0)(\omega - \omega_0) \approx 2\omega_0(\omega - \omega_0)$.

¹¹an *nichtmetallischen* Proben auch durch dielektrische Spektroskopie

im Käfig sitzen, und das äussert sich dann als kollektive Bewegung der Atome bzw. als viskoses Fließen.

Weit unterhalb von T_c führen thermisch aktivierte Sprünge der Atome zu einer langsamen α -Relaxation. Wären die dabei zu überwindenden Energiebarrieren zu jeder Zeit alle gleich hoch, dann würden wir eine exponentielle Debye-Relaxation beobachten. Tatsächlich sehen wir jedoch oft in guter Näherung eine gestreckte exponentielle Relaxation (die Kohlrauschfunktion)

$$\Psi(t) \propto \exp(-(t/\tau)^\beta); \quad 0 < \beta < 1 \quad (5.47)$$

was in einer heterogenen Erklärung, auf eine raue Sprungbarrieren- bzw. Energielandschaft zurückgeführt werden kann (siehe nächsten Abschnitt), oder in einer homogenen Erklärung, aus einer beim Sprung mitbewegenden Energielandschaft. Die Abbildung 5.10 zeigt schematisch den zweistufigen Zerfall der Dichte-Dichte-Korrelationsfunktion $\Psi(t)$ bei verschiedenen Temperaturen und eine Kohlrauschfunktion, bei langen Zeiten.

5.5.1 Debye- und Kohlrauschrelaxation

Nach einem sehr einfachen Modell kann man sich bei der thermisch aktivierten Relaxation ein Teilchen vorstellen, welches auf einer Seite eines Doppelmuldenpotentials mit der Frequenz γ_0 schwingt. Um von einer Mulde in die andere zu gelangen, muss es eine Energiebarriere der Höhe Q überwinden (siehe z.B. [110]). Diese Energie erhält das Teilchen aus dem umgebenden Wärmebad mit der Boltzmannwahrscheinlichkeit $f_B = \exp(-\frac{Q}{k_B T})$, für den Fall $Q \gg k_B T$ ($k_B =$ Boltzmannkonstante, $T =$ Temperatur). Daraus ergibt sich nach dem Arrheniusgesetz eine Übergangsrate γ :

$$\gamma = \gamma_0 e^{-\frac{Q}{k_B T}} \quad (5.48)$$

Die Zahl der Übergänge $n_{1 \rightarrow 2}$ von Ort 1 zu 2 ergibt sich aus dem Produkt der Aufenthaltswahrscheinlichkeit w_1 am Ort 1 und der Übergangsrate γ , also $n_{1 \rightarrow 2} = \gamma w_1$ und analog für Übergänge von Ort 2 zu 1, $n_{2 \rightarrow 1} = \gamma w_2$. Im Gleichgewicht gilt $n_{1 \rightarrow 2} = n_{2 \rightarrow 1}$. Für den Nichtgleichgewichtsfall $n_{1 \rightarrow 2} - n_{2 \rightarrow 1} = \psi \neq 0$ beträgt die Änderung des Ungleichgewichtes ψ im Zeitintervall dt

$$\frac{d\psi}{dt} = -\gamma\psi \quad (5.49)$$

was durch Integration ergibt

$$\psi(t) = \psi_0 e^{-\gamma t} = \psi_0 e^{-t/\tau} \quad (5.50)$$

wobei τ = Halbwertszeit. Dieses exponentielle Zerfallsgesetz entspricht der *Relaxationsfunktion* nach Debye.

Für den Fall, dass verschieden hohe Energiebarrieren Q_i überwunden werden müssen, kann die Relaxation aus einer Summe von Debye-Relaxatoren beschrieben werden,

$$\psi(t) = \sum_i \psi_i e^{-t/\tau_i} \quad (5.51)$$

wobei

$$\frac{1}{\tau_i} = \gamma_i = \gamma_0 e^{-\frac{Q_i}{k_B T}} \quad (5.52)$$

Durch die Integraldarstellung der Summe (5.51) kann die Relaxation auch über eine *Verteilung von Sprungraten* $\rho(\gamma)$ ausgedrückt werden,

$$\psi(t) = \int_0^\infty \rho(\gamma) e^{-\gamma t} d\gamma \quad (5.53)$$

oder über eine *Verteilung von Energiebarrieren* $P(Q)$,

$$P(Q) = \rho(\gamma) \left| \frac{d\gamma}{dQ} \right| \quad (5.54)$$

woraus folgt:

$$\psi(t) = \int_{-\infty}^\infty P(Q) \exp\left(-\gamma_0 t \exp\left(-\frac{Q}{k_B T}\right)\right) dQ \quad (5.55)$$

Über die Verteilung $P(Q)$ (5.54) werden wir allerdings durch ein Relaxationsexperiment nicht viel herausfinden, da verschiedene Verteilungen $P(Q)$ zu praktisch nicht unterscheidbaren Relaxationsfunktionen führen, welche am einfachsten durch die *Kohlrauschfunktion*

$$\psi(t) = \psi_0 e^{-(t/\tau)^\beta} \quad (5.56)$$

angepasst werden können, wobei für den Streckungsfaktor β stets gilt: $0 < \beta < 1$. Die Abbildung 5.11 zeigt den Vergleich zwischen einer Kohlrauschfunktion und einer Relaxationsfunktion, die durch numerische Integration der Gleichung (5.55) mit einer Verteilung $P(Q)$ der Form einer Gaußschen Glockenkurve berechnet wurde; innerhalb der üblichen Messgenauigkeit stimmen die Kurven über die gesamten 6 dargestellten Größenordnungen in der Zeit gut überein. Noch besser klappt die Anpassung, wenn an kürzere Zeitbereiche (etwa 2 bis 3 Dekaden, so wie in vielen Experimenten der Fall) angepasst wird. In diesem Fall kann es dann jedoch passieren, dass nicht in

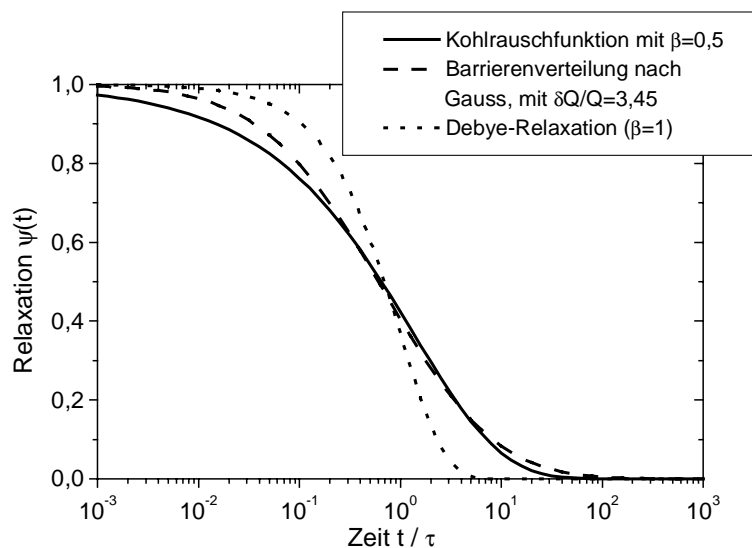


Abbildung 5.11: Durchgezogene Linie: Kohlrauschfunktion (5.56) mit dem Streckungsfaktor $\beta = 0,5$. Gestrichelte Linie: Die durch numerische Integration nach (5.55) berechnete Relaxationsfunktion einer Gaußschen Energiebarrierenverteilung. Gepunktete Linie: Relaxation nach Debye (5.50).

jedem Zeitbereich der gleiche Wert für β gefunden wird. Schon alleine aus diesem Grund ist große Vorsicht geboten, wenn Streckungsfaktoren verschiedener Experimente aus verschiedenen Zeitbereichen miteinander verglichen werden sollen.¹² In der Glasphysik hat sich die Kohlrauschfunktion zur Beschreibung der α -Relaxation so etabliert, dass die experimentellen Ergebnisse, egal auf welche Weise sie gewonnen wurden, meistens auf die zwei Parameter der temperaturabhängigen Relaxationszeit $\tau(T)$ und β reduziert werden. Noch unbefriedigender wird die Situation dadurch, dass auch die Kohlrauschfunktion auf verschiedenen physikalischen Modellen basierend hergeleitet werden kann, z.B. auch mit einer beim Sprung mitbewegenden Energielandschaft (homogene Erklärung) oder über eine zwar diskrete, aber sich zeitlich verändernde Sprungbarriere (z.B. [111]).

In einem makroskopischen Experiment wird eine Probe um ϵ gedehnt, und die zeitabhängige Spannung $\sigma(t)$ beobachtet:

$$\sigma(t) = \epsilon E(t) \quad (5.57)$$

Den zeitabhängigen E-Modul $E(t)$ nennen wir dann die *Relaxationsfunktion*. Da sich die mikroskopisch beschriebene α -Relaxation der Dichte-Dichte-

¹²Ein Vergleich der Streckungsfaktoren β vieler unterschiedlicher Experimente an verschiedenen Proben wurde z.B. von Böhmer et al. (1993) [109] durchgeführt

Korrelationsfunktion $\Psi(t)$ makroskopisch als Relaxationsfunktion

$$E(t) = E_0 \psi(t) \quad (5.58)$$

bemerkbar macht, sagen wir, ohne es „streng mathematisch“ herzuleiten, dass

$$\psi(t) = \Psi(t) \quad (5.59)$$

5.5.2 Der Zusammenhang zwischen der Relaxationsfunktion und dem Elastizitätsmodul

Der Zusammenhang zwischen der Relaxationsfunktion und dem Elastizitätsmodul kann aus dem Superpositionsprinzip von Boltzmann hergeleitet werden (siehe z.B. [104, 112]). Die Spannung $\sigma(t)$ ist demnach die Folge aller Dehnungen ϵ_i die dem Körper mit dem Elastizitätsmodul E zur Zeit t'_i zugefügt wurden:

$$\sigma(t) = \sum_{i=1}^m \epsilon_i E(t - t'_i); \quad t'_{i+1} > t'_i \quad (5.60)$$

Bei kontinuierlicher Veränderung der Dehnung $\epsilon(t')$ erhalten wir das Integral

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^t \frac{d\epsilon(t')}{dt'} E(t - t') dt' \quad (5.61)$$

woran wir erkennen, dass die Probe sich auch nach einer „verstrichenen Zeit“ $\xi = t - t'$ noch an ihre Vorgeschichte „erinnert“. Wir schreiben das Integral als Ausdruck der verstrichenen Zeit ξ (durch Substitution) und $\sigma(t < 0) = 0$ und erhalten:

$$\sigma(t) = \epsilon(t) E_0 + \int_0^{\infty} \epsilon(t - \xi) \frac{dE(\xi)}{d\xi} d\xi \quad (5.62)$$

Nach einer Fouriertransformation und der Anwendung des Faltungssatzes erhalten wir die komplexe Spannung $\sigma^*(\omega)$ im Frequenzraum:

$$\sigma^*(\omega) = \int_0^{\infty} e^{-i\omega t} \sigma(t) dt = \epsilon^*(\omega) E_0 + \epsilon^*(\omega) \int_0^{\infty} e^{-i\omega t} \frac{dE(t)}{dt} dt \quad (5.63)$$

Aus der Definition $E^*(\omega) = \sigma^*(\omega)/\epsilon^*(\omega)$ folgt nun der Zusammenhang zwischen dem komplexen Modul im Frequenzraum $E^*(\omega)$ und dem Modul im Zeitraum $E(t)$:

$$E^*(\omega) = E_0 + \int_0^{\infty} e^{-i\omega t} \frac{dE(t)}{dt} dt \quad (5.64)$$

Mit (5.58) erhalten wir den Zusammenhang zwischen der Relaxationsfunktion und dem komplexen Elastizitätsmodul:¹³

$$E^*(\omega) = E_0 + E_0 \int_0^\infty \dot{\Psi}(t) e^{i\omega t} dt \quad (5.65)$$

Die exponentielle Relaxation (5.50) führt durch das Integral (5.65) auf den komplexen E-Modul (5.19) des Maxwell-Modells, was auch zu erwarten war, da genau dieses Modell viskoses Fließen beschreibt. Das bedeutet andererseits, dass gemessene Phasenwinkel $\phi(\omega)$ die sich nach Gleichung (5.20) anpassen lassen einem Streckungsfaktor $\beta = 1$ zuzuordnen sind. Leider ist das Integral (5.65) mit der Kohlrauschfunktion

$$\Psi(t) = e^{-(t/\tau)^\beta} \quad (5.66)$$

nicht analytisch lösbar. Die numerisch berechnete Lösung lässt sich gut durch eine Funktion von Davidson und Cole (1951) [113] nähern, in der auch wieder ein Streckungsfaktor β_{CD} vorkommt. Zwischen den beiden Streckungsfaktoren kann ein empirischer Zusammenhang hergestellt werden [114]. Aufgrund der heute allgemein zugänglichen Rechnerleistung soll hier jedoch die numerische Lösung bis zu Frequenzen $\omega \leq 10^2 \text{ rad s}^{-1}$ vorgezogen werden. Die Abbildung 5.12 zeigt den numerisch berechneten Real- und Imaginärteil des komplexen Moduls einer Kohlrauschfunktion (5.66) mit $\beta = 1; 0,5; 0,3$. Darunter ist der Phasenwinkel $\phi = \arctan E''/E'$ abgebildet. Ähnlich wie bei der Relaxationsfunktion in Abbildung 5.11 zeigt sich auch hier wieder eine vom Streckungsparameter β abhängige Steigung der Kurve, d.h. durch die gemessenen Phasenwinkel $\phi(\omega)$ besteht ein direkter Zusammenhang zu β .

Bei Frequenzen $\omega > 10^2 \text{ rad s}^{-1}$ konvergiert das numerische Ergebnis immer schlechter und die Lösung wird entsprechend ungenau, wie in Abbildung 5.12 zu erkennen ist. In diesem Bereich hilft eine lineare Extrapolation von E''/E' in log-log-Darstellung: Die *analytische* Lösung des Integrals (5.65) mit einer *exponentiellen* Relaxationsfunktion $\Psi(t) = \exp(-t/\tau)$ führt auf den komplexen E-Modul des Maxwell-Modells $E''/E' = (\omega\tau)^{-1}$, was als log-log-Darstellung eine Gerade mit der Steigung -1 ergibt (gestrichelte Linie in Abbildung 5.13 oben). Die *numerische* Lösung des Integrals (5.65) einer *gestreckten* Relaxationsfunktion $\Psi(t) = \exp(-(t/\tau)^\beta)$ (Kohlrauschfunktion) zeigt bei niedrigen Frequenzen, bzw. im viskosen Bereich das gleiche Verhalten wie das Maxwell-Modell. Erst zu hohen Frequenzen bzw. im elastischen Bereich verändert sich das Verhalten, die Steigung der Geraden verringert sich im Bereich $\omega\tau \leq 1$ (durchgezogene Linie in Abbildung 5.13 oben). Im

¹³In der Literatur wird an dieser Stelle oft $E_\infty(\omega) = E(\lim_{\omega \rightarrow \infty})$ anstelle von $E_0(t) = E(\lim_{t \rightarrow 0})$ geschrieben.

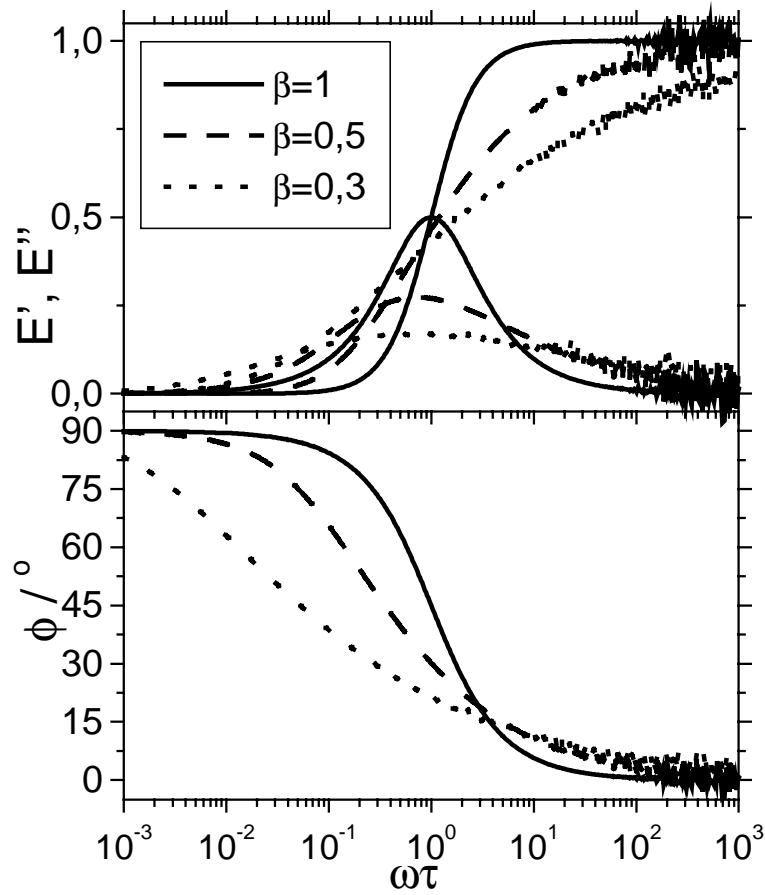


Abbildung 5.12: Oben: Komplexer Elastizitätsmodul (E' : Kurven mit Übergang von 0 nach 1. E'' : Kurven mit Maximum bei $\omega\tau \approx 1$.) durch numerische Integration der Kohlrauschfunktion (5.66) mit verschiedenen Streckungsparametern $\beta = 1; 0,5; 0,3$ nach Integral (5.65). Unten: Der Phasenwinkel $\phi = \arctan E''/E'$.

Bereich $1 \leq \omega\tau \leq 10^2$ wurde an das numerische Ergebnis eine Gerade angepasst. Bei einem Streckungsfaktor $\beta = 0,5$ erhalten wir die Näherung (gepunktete Linie in Abbildung 5.13 oben)

$$E''/E' = (0,58 \pm 0,01) * (\omega\tau)^{-(0,541 \pm 0,005)} \quad \text{für } 1 \leq \omega\tau \quad (5.67)$$

Auf ähnliche Weise kann auch der Phasenwinkel ϕ genähert werden. Wie die Gleichung (5.67) schon vermuten lässt, kann aufgrund der Beziehung $E''/E' = \tan \phi$ die Gleichung

$$\phi = \arctan \left((1/\omega\tau_\phi)^{\beta_\phi} \right) \quad (5.68)$$

geschrieben werden, in der ein Streckungsfaktor β_ϕ und eine modifizierte Relaxationszeit τ_ϕ vorkommen. Abbildung 5.13 unten zeigt die Näherung des numerisch berechneten Phasenwinkels nach Integral (5.65) mit dem Streckungsfaktor $\beta = 0,5$. In diesem Beispiel ergibt sich ein $\beta_\phi = 0,588 \pm 0,003$ und ein $\tau_\phi = (2,42 \pm 0,02)$ s. Ohne den Umweg über die numerische Integration zu gehen, kann die Näherung (5.68) für eine „schnelle Datenanpassung“ in manchen Fällen durchaus sinnvoll sein, wenn vorher ein empirischer Zusammenhang zwischen den beiden Streckungsfaktoren β und β_ϕ hergestellt wird.

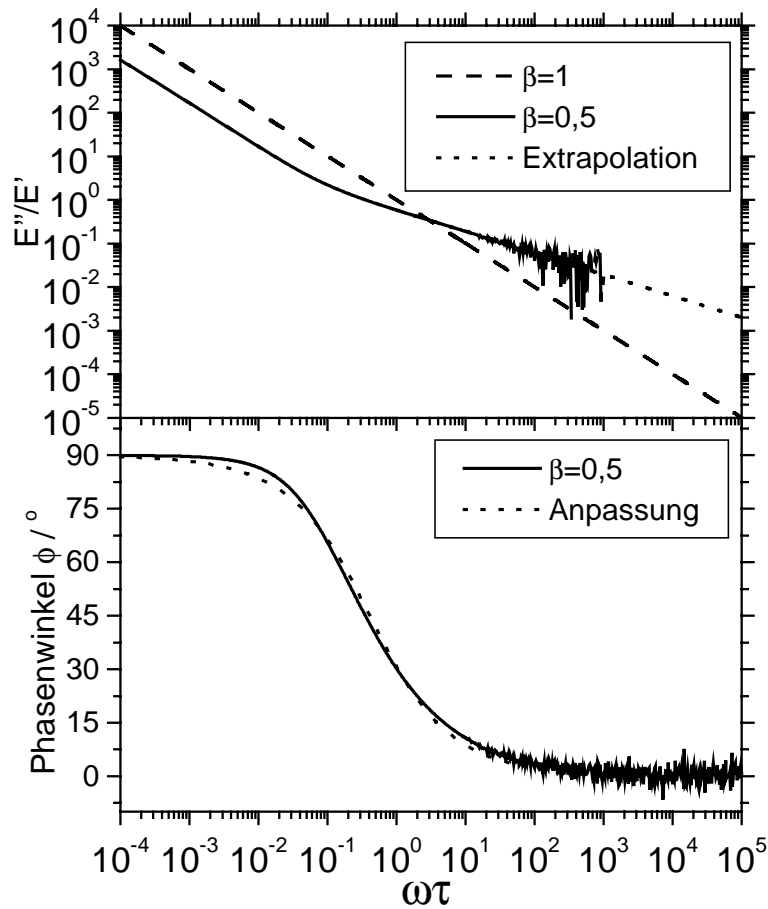


Abbildung 5.13: Obere Graphik: Numerisch berechnete E''/E' nach einer Kohlrauschfunktion mit $\beta = 1$ (Maxwell-Modell) und $\beta = 0,5$ (Ergebnis bei V4). Gepunktete Linie: Extrapolation einer Geraden im Bereich $1 \leq \omega\tau \leq 10^5$. Untere Graphik: Numerisch berechneter Phasenwinkel ϕ mit $\beta = 0,5$ und eine Anpassung nach Gleichung (5.68).

Kapitel 6

Ergebnisse

6.1 Relaxationszeit und Streckungsfaktor

Die Abbildung 6.1 zeigt die gemessenen Phasenwinkel ϕ bei verschiedenen Temperaturen, jeweils mit der Anpassung des numerisch berechneten Phasenwinkels aus einer Kohlrauschfunktion mit dem Streckungsparameter $\beta = 0,5$ (siehe 5.5.1). Die vollen Symbole entsprechen den Messwerten aus Abbildung 4.3 (Probe 1), die offenen Symbole sind die Referenzmessung an der Probe 2. Die Abweichung der Daten der Probe 1 bei $T = 670\text{K}$ können auf beginnende Kristallisation des Materials zurückgeführt werden. Bei der Anpassung des numerisch berechneten Phasenwinkels wurden zunächst Streckungsfaktoren $\beta = 0,3 \dots 0,8$ getestet. Nach der Anpassung wurden die Daten auf eine gemeinsame Masterkurve (siehe unten) geschoben, in der der Streckungsfaktor β mit kleinerem Fehler bestimmt werden kann. Da die Relaxationszeiten τ wiederum durch β beeinflusst werden, wurde auf diese Weise in mehreren Iterationsschritten der Wert $\beta = 0,5$ gefunden.

Abbildung 6.2 zeigt in einer Arrheniusdarstellung die Relaxationszeiten über der inversen Temperatur im Vergleich zu den Relaxationszeiten der Gleichgewichtviskositätsmessungen, verschiedenen kalorimetrischen Messungen und der NMR-Spektroskopie.

Die von Busch und Bakke gemessene *Gleichgewichtviskosität* bei T_g wurde durch *Kriechexperimente* bestimmt [14, 16]: Auf eine Probe wird bei *konstanter Temperatur* (isothermisch) eine *konstante Spannung* σ ausgeübt. Aufgrund der Spannung ergibt sich eine *Kriechgeschwindigkeit* $\dot{\epsilon}$ und daraus wiederum die Viskosität $\eta \propto \sigma/\dot{\epsilon}$ (siehe auch Abschnitt 5.2). Dabei muss jedoch der Probe genügend Zeit zur Relaxation gelassen werden, genaue genommen unendlich viel Zeit. Um dennoch innerhalb weniger Stunden die Gleichgewichtviskosität η_0 angeben zu können, wurde die Messkurve durch

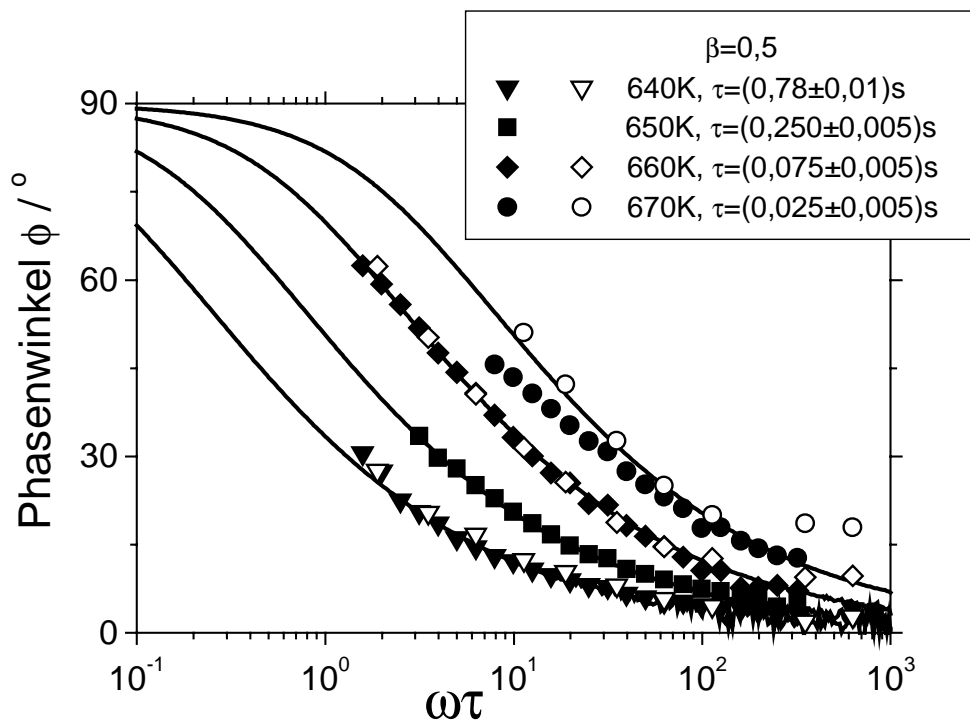


Abbildung 6.1: Die gemessenen Phasenwinkel ϕ bei verschiedenen Temperaturen (siehe auch Abbildung 4.3, der resonante Phasensprung ist bei dieser Darstellung weggelassen), jeweils mit der Anpassung des numerisch berechneten Phasenwinkels aus einer Kohlrauschfunktion. Zur Datenanpassung wurde der in Abbildung 6.3 gefundene Streckungsparameter $\beta = 0,5$ festgelegt. Volle Symbole: Probe 1. Offene Symbole: Probe 2.

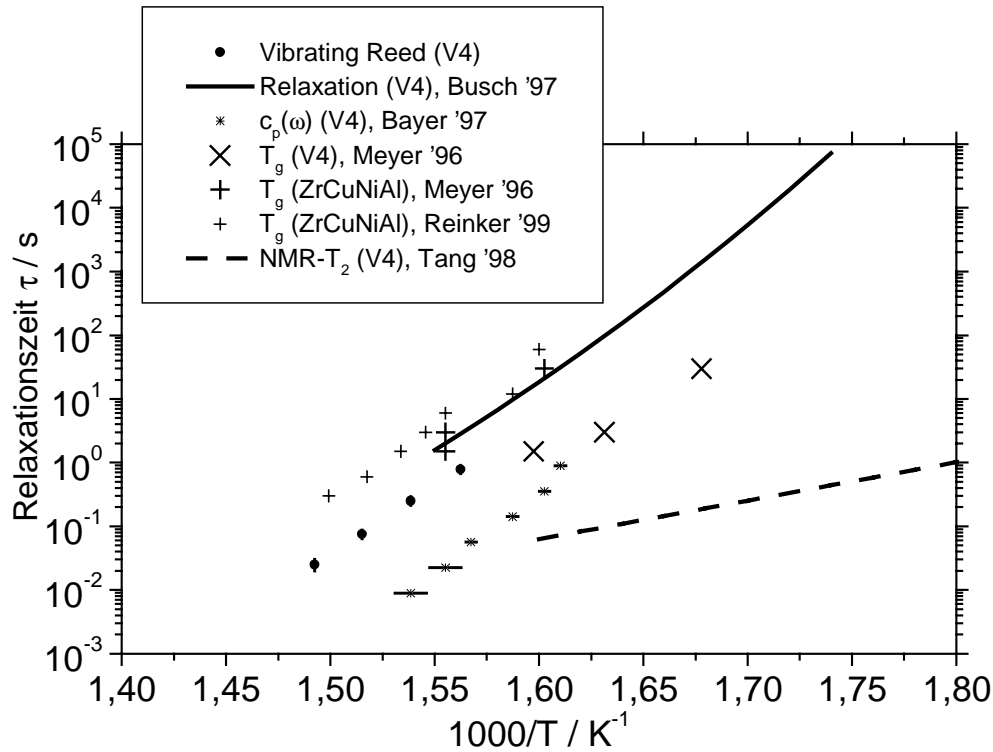


Abbildung 6.2: Punkte (•): Die in dieser Arbeit gemessenen Relaxationszeiten von V4 aus Abbildung 6.1. Durchgezogene Linie: Relaxationszeiten der Gleichgewichtviskositätsmessungen an V4 von Busch und Bakke [14, 16]. (*): $c_p(\omega)$ an V4 (Bayer (1997) [52], siehe 6.2). (×): Kalorimetrische T_g von V4, (Meyer et al. (1996) [31]). (+): Kalorimetrische T_g von $Zr_{65}Cu_{17,5}Ni_{10}Al_{7,5}$ (Meyer et al. (1996) [31] und Reinker et al. (1999) [49]). Gestrichelte Linie: NMR-Messungen der Spin-Spin Relaxationszeit T_2 von Be an V4 (Tang et al. [45], siehe Einleitung und 6.2).

eine Kohlrauschfunktion

$$\eta(T, t) = \eta_0(T) \{1 - \exp [-(t/\tau(T))^{\beta(T)}]\} \quad (6.1)$$

angepasst, in der Hoffnung dadurch den richtigen Wert der Viskosität für $\lim_{t \rightarrow \infty}$ zu erhalten. Als Zusatzinformation erhält man daraus natürlich auch die Relaxationszeiten τ und die Streckungsparameter β , welche bei diesem Experiment etwa in einem Zeitbereich $1\text{s} < t < 10^5\text{s}$ gemessen wurden.¹ Die temperaturabhängige Gleichgewichtsviskosität von V4 wurde durch eine Vogel-Fulcher-Tammann Beziehung beschrieben:

$$\eta_0(T) = 4 \cdot 10^{-5} \text{Pa s} * \exp \frac{22,7 * 372\text{K}}{T - 372\text{K}} \quad (6.2)$$

Der Proportionalitätsfaktor zwischen der Viskosität $\eta_0(T)$ und der Relaxationszeit $\tau(T)$ ergibt den *Hochfrequenzschermodul* von V4 [14, 15]:

$$G_\infty = \eta_0(T)/\tau(T) = 6,8 \cdot 10^8 \text{Pa} \quad (6.3)$$

Der *statische* Schermodul von V1 beträgt im Vergleich dazu $G = 37,2 \cdot 10^9 \text{Pa}$ [70]. Die durchgezogene Linie in Abbildung 6.2 zeigt die aus (6.3) und (6.2) berechneten Relaxationszeiten im Zeitbereich $1\text{s} < t < 10^5\text{s}$. Dieser Bereich kann nun durch die nichtresonanten Vibrating Reed-Messungen um den Zeitbereich $10\text{ms} < t < 1\text{s}$ erweitert werden (Punkte (•) in Abbildung 6.2). Die im Frequenzraum gemessenen Relaxationszeiten als Funktion der Temperatur stimmen, bis auf einen konstanten Faktor $4,1 \pm 0,5$ gut mit den Relaxationszeiten von Busch und Bakke überein. Aus dem Vibrating Reed-Experiment ergibt sich somit ein *Hochfrequenzelastizitätsmodul*:

$$E_\infty = 28 \cdot 10^8 \text{Pa} \quad (6.4)$$

Wir erkennen die *Universalität* zwischen den Relaxationsmessungen und den Vibrating Reed-Messungen,

$$\tau_{\text{Relax.}}(T) \propto \tau_{\text{Vib.Reed}}(T) \quad (6.5)$$

was zum Prinzip der *Zeit-Temperatur-Superposition* führt [3, 4, 5]. Wie bei vielen anderen Gläsern kann auch bei V4 die Relaxationsfunktion längs der Zeitachse auf eine gemeinsame *Masterkurve* geschoben werden. Das bedeutet in diesem Fall eine Skalierung der Frequenz des Phasenwinkels ϕ um einen temperaturabhängigen Faktor $a(T)$:

$$\phi(\omega, T) = \tilde{\phi}(\omega \cdot a(T)) \quad (6.6)$$

¹das entspricht etwa dem Temperaturbereich $575\text{K} < T < 645\text{K}$.

Der Faktor $a(T)$ kann aufgrund der gezeigten Universalität aus der Temperaturabhängigkeit der Viskosität (6.2) berechnet werden. Dazu benötigen wir die Steigung der logarithmisch dargestellten Viskositätslinie:

$$\frac{\partial \ln \eta_0(T)}{\partial T} = -\frac{22,7 * 372\text{K}}{(T - 372\text{K})^2} \quad (6.7)$$

Ausserdem ist es schön, wenn die Daten durch die Skalierung auf eine Masterkurve mit der Relaxationszeit $\tau = 1$ fallen, da die gemessenen Daten dann am besten mit den berechneten Kurven verglichen werden können. Bei V4 ist das in diesem Experiment bei der Temperatur

$$T_{V4,\tau=1} = (635 \pm 1)\text{K} \quad (6.8)$$

der Fall, was zu dem Schiebefaktor

$$a(T) = \exp\left(\frac{(635\text{K} - T) * 22,7 * 372\text{K}}{(T - 372\text{K})^2}\right) \quad (6.9)$$

führt. Die Abbildung 6.3 zeigt die nach Gleichung (6.6) und dem Schiebefaktor (6.9) skalierten Daten der Abbildung 6.1. Die Daten fallen auf einer gemeinsamen Masterkurve zusammen. Die durchgezogene Linie entspricht einer numerisch berechneten Kurve mit dem Streckungsfaktor $\beta = 0,5$. Der Vergleich mit zwei weiteren Streckungsfaktoren $\beta = 0,4; 0,6$ lässt den Fehler abschätzen:

$$\beta = 0,50 \pm 0,05 \quad (6.10)$$

In Abbildung 6.3 ist zu erkennen, dass Phasenwinkel $\phi < 7^\circ$ mit der nicht-resonanten Methode nur noch mit großem Fehler gemessen werden können. Andererseits wurde in Abschnitt 5.2 gezeigt, dass bei den *resonanten* Messungen die Schwingungsdämpfung nicht grösser als 0,1 sein sollte ($\tan \phi = \delta f / f \leq 0,1$) was zu einem Phasenwinkel $\phi \leq 6^\circ$ führt. Die beiden Methoden ergänzen sich daher: große Phasenwinkel werden *nichtresonant* gemessen, und kleine Phasenwinkel *resonant*. Die Grenze liegt bei $\phi \approx 7^\circ$. Ein wesentlicher experimenteller Unterschied zwischen den beiden Methoden besteht jedoch darin, dass bei den resonanten Experimenten die Messfrequenz von der Probengeometrie abhängt. Bei den nichtresonanten Messungen wurden jeweils an derselben Probe bei einigen Temperaturen mehrere Frequenzen im Bereich $0,1\text{Hz} < f < 100\text{Hz}$ gemessen. Bei den resonanten Messungen dagegen, wurden bei vorgegebener Frequenz mehrere Temperaturen im Bereich $550\text{K} < T < 670\text{K}$ gemessen (siehe Abbildung 4.2). Nachdem wir gesehen haben, dass die nichtresonanten Messwerte auf eine Masterkurve skalierbar sind, wurden auch die resonanten Daten auf dieselbe Masterkurve skaliert.

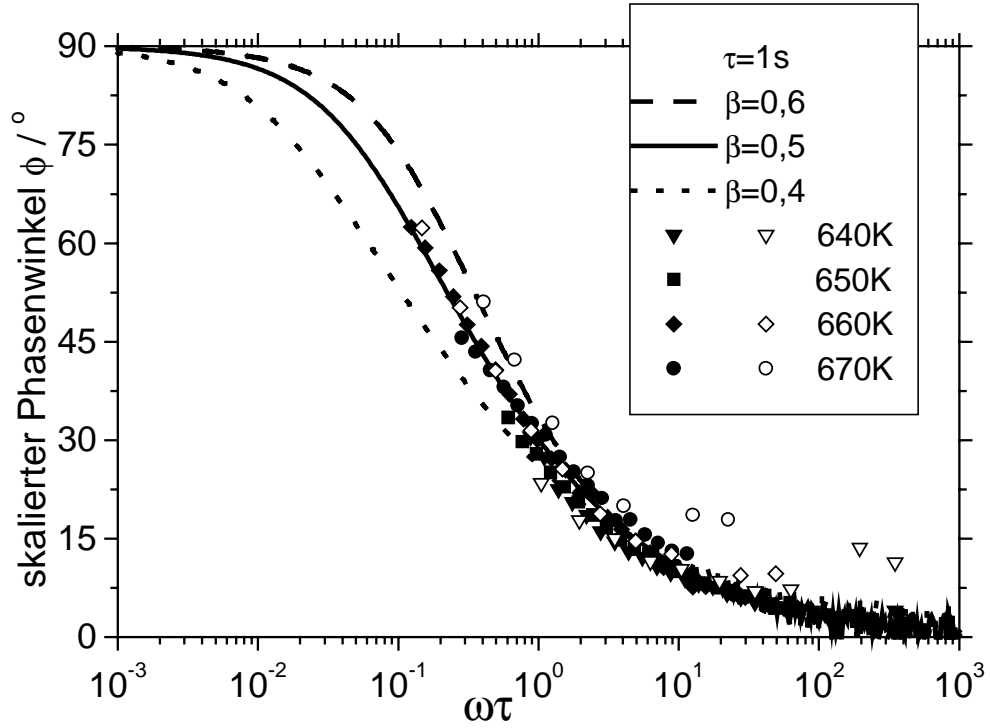


Abbildung 6.3: Die Daten aus Abbildung 6.1 nach Gleichung (6.9) auf die Temperatur $T = 635\text{K}$ skaliert. Linien: Numerisch berechnete Phasenwinkel mit Streckungsfaktoren $\beta = 0,4; 0,5; 0,6$ nach Integral (5.65). Die beste Übereinstimmung mit den gemessenen Werten zeigt sich bei $\beta = 0,5$.

Bei V4 gilt wieder $T_{V4,\tau=1} = 635\text{K}$ und bei $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7,5}\text{Cu}_{17,5}\text{Ni}_{10}$ (Inoue-Glas) finden wir:

$$T_{\text{Inoue},\tau=1} = (645 \pm 1)\text{K} \quad (6.11)$$

Für den großen Dämpfungsbereich der damit abgedeckt wird eignet sich die lineare Darstellung der Phasenwinkel ϕ nicht mehr, besser ist die doppelt logarithmische Darstellung $\log(E''/E')$ gegen $\log(\omega\tau)$, so wie in Abbildung 6.4 (siehe auch Abschnitt 5.5.2 und Abbildung 5.13). Die resonanten und nichtresonanten Daten ergänzen sich auf einer gemeinsamen Geraden in log-log-Darstellung im Frequenzbereich $10^{-1}\text{rad s}^{-1} < \omega < 10^5\text{rad s}^{-1}$, also über 6(!) Dekaden. Etwa bei der Frequenz $\omega > 10^5$ knickt die Messkurve langsam ab und geht bei $\omega \approx 10^6$ in ein Plateau bei $E''/E' \approx 10^{-3}$ über, was etwa der inneren Reibung des Materials bei Raumtemperatur entspricht. Die Resonanzbreite $\delta f/f = 10^{-3}$ entspricht einer Relaxationszeit $\tau \approx 10^3\text{s}$, welche wiederum bei einer Temperatur $T \approx 600\text{K}$ zu erwarten ist. Erst oberhalb

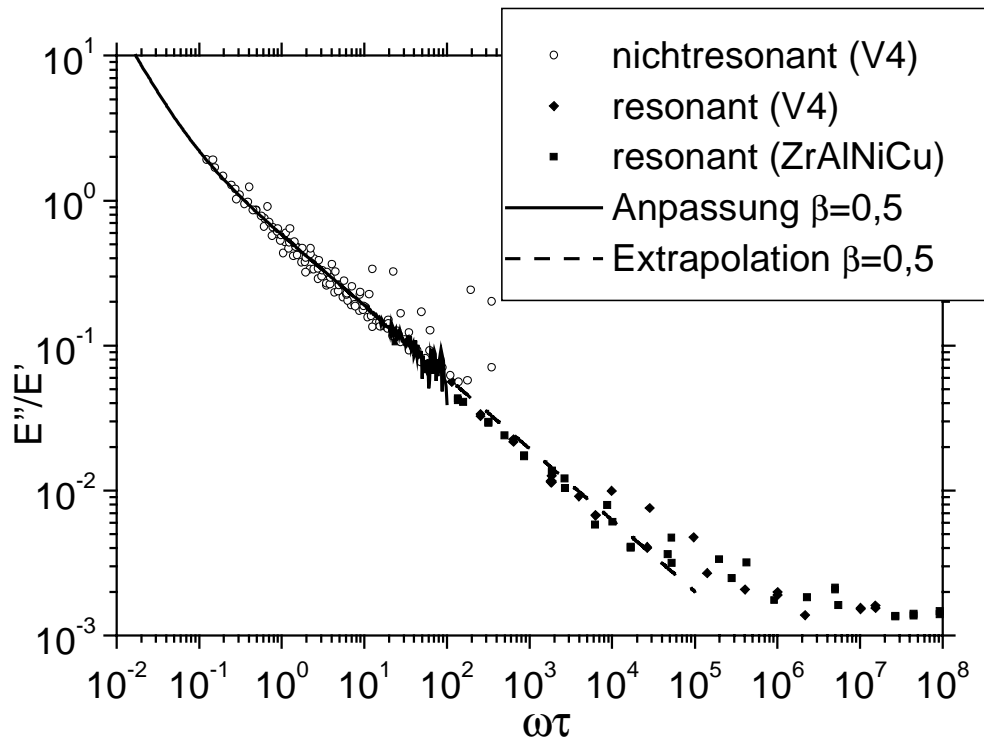


Abbildung 6.4: Die nichtresonanten Daten aus Abbildung 6.1, zusammen mit den resonanten Daten aus Abbildung 4.2. Die Frequenzen sowohl der nicht-resonanten als auch der resonanten Daten wurden bei V4 auf $T = 635\text{K}$ und bei $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7,5}\text{Cu}_{17,5}\text{Ni}_{10}$ (Inoue-Glas) auf $T = 645\text{K}$ skaliert. Linien: Numerisch Berechnete E''/E' nach Integral (5.65) mit $\beta = 0,5$ und Extrapolation bei hohen Frequenzen (siehe dazu Abschnitt 5.5.2). Die Dynamik der Gläser wird im Frequenzbereich $10^{-1}\text{rad s}^{-1} < \omega < 10^5\text{rad s}^{-1}$, über 6 Dekaden erfasst. Im Titelbild sind die Messtemperaturen der Daten dargestellt.

$T > 600\text{K}$ kann mit der hier vorgestellten Vibrating Reed-Methode eine temperaturabhängige Dynamik in V4 beobachtet werden, es ist daher auch nicht sinnvoll Daten, die bei Temperaturen $T < 600\text{K}$ gemessen wurden zu skalieren. Siehe dazu auch das Titelbild, auf dem die Daten der Abbildung 6.4 temperaturabhängig dargestellt wurden.

Weiterhin ist bemerkenswert, dass der Streckungsfaktor β über den gesamten Temperaturbereich $600\text{K} \leq T \leq 670\text{K}$ konstant bleibt. Bei den nicht-resonanten Messungen konnte das im Bereich $640\text{K} \leq T \leq 670\text{K}$ direkt beobachtet werden, aber auch die resonanten Messungen führen zu diesem Schluss. Würde sich β mit der Temperatur verändern, dann könnten die Daten nicht über einen so großen Frequenz- bzw. Temperaturbereich mit einem einzigen β beschrieben werden. Dieses Ergebnis steht in Widerspruch zu den Kriechexperimenten von Weiss et al. [17] und Busch und Bakke et al. [16], welche in einem vergleichbaren Temperaturbereich jeweils eine Zunahme von β mit Zunahme der Temperatur beobachtet haben. Dabei handelte es sich jedoch um Experimente im Zeitraum über z.T. mehrere Stunden, und es ist fraglich wie weit deren Ergebnisse diesbezüglich mit den „Kurzzeit“-Messungen im Frequenzraum verglichen werden können. Sollte sich bei den Kriechexperimenten während der relativ langen Beobachtungszeit irgendeine strukturelle Veränderung des Materials ergeben, was ja nicht ganz auszuschliessen ist, da es sich bei Gläsern eben um einen metastabilen Zustand handelt, dann könnte sich das in einer Änderung des Streckungsparameters β bemerkbar machen. Möglicherweise befanden sich die Proben bei den Kriechexperimenten *nicht* im metastabilen Gleichgewicht, also *unterhalb* T_g . Dabei ist weiterhin zu bedenken, dass der Wert, den β einnehmen kann, nicht einmal eine Größenordnung überstreicht, während die Relaxationszeit τ über bis zu 15 Größenordnungen gemessen wird. Während auch bei τ vor allem die Größenordnung von Interesse ist, sollten Schwankungen von β um einige Prozent nicht überbewertet werden. Wie in Abbildung 5.11 zu erkennen ist, kann eine Anpassung der Kohlrauschfunktion an die Relaxationsfunktion in verschiedenen Zeitbereichen durchaus unterschiedlich ausfallen; im Grunde bräuchten wir stets Daten über mindestens fünf Dekaden in der Zeit um eine zuverlässige Anpassung zu erhalten.

Die Abbildung 6.5 zeigt gemessene und durch Computersimulation gefundene β an verschiedenen Zr-Gläsern. Besonders der Vergleich mit den in der Schmelze von V4 gemessenen β -Werten [108] mit den Simulationsergebnissen [61, 62] lässt vermuten, dass β mit der Temperatur ansteigt, möglicherweise aber nicht bei T_g , sondern erst bei viel höheren Temperaturen in der Schmelze.

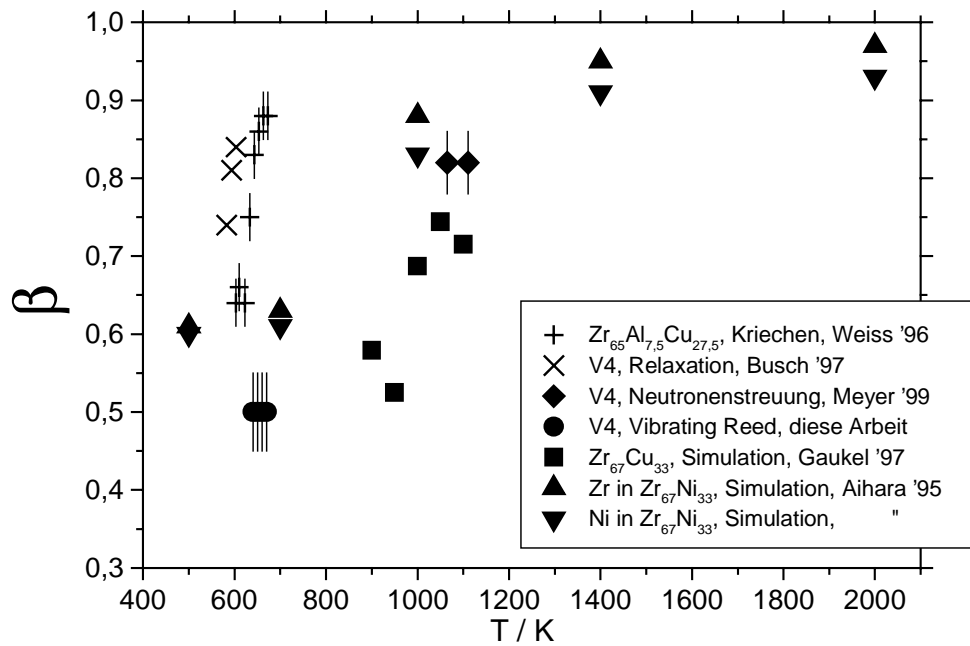


Abbildung 6.5: Streckungsfaktoren β von V4 und ähnlichen metallischen Gläsern, gemessen durch Experimente und Simulationen. Kreuze: Kriech- bzw. Relaxationsmessungen an $Zr_{65}Al_{7,5}Cu_{27,5}$ bzw. V4 von Weiss et al. (1996) [17] bzw. Busch et al. (1997) [14]. Rauten: Quasielastische Neutronenstreuung an V4 von Meyer et al. (1999) [108]. Punkte: Vibrating Reed-Messung (diese Arbeit). Vierecke: Computersimulation von $Zr_{67}Cu_{33}$ von Gaukel et al. (1997) [62]. Dreiecke: Computersimulation von $Zr_{67}Ni_{33}$ von Aihara et al. (1995) [61]

6.2 Spezifische Wärme, NMR, und Diffusion

Die heizratenabhängige spezifische Wärme von $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{17,5}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{7,5}$ wurde von Reinker et al. (1999) [49] untersucht. Die Tabelle 6.1 zeigt die aus der graphischen Darstellung der DSC-Aufnahmen in [49] entnommenen kalorimetrischen Glasübergangstemperaturen T_g . Um die Daten mit den Relaxationszeiten der mechanischen Spektroskopie vergleichen zu können, wurde aus den Heizraten die Relaxationszeit $\tau = 1\text{K}/\dot{T}$ berechnet. Die Relaxationszeiten sind in Abbildung 6.2 zusammen mit den Werten aus Tabelle 2.2 (Seite 20) im Vergleich mit den Ergebnissen der mechanischen Spektroskopie dargestellt.

$\dot{T}[\text{K}/\text{min}]$	$\tau[\text{s}]$	$T_g[\text{K}]$
1	60	625
5	12	630
10	6	643
20	3	647
40	1,5	652
100	0,6	659
200	0,3	667

Tabelle 6.1: Heizratenabhängige kalorimetrische Glasübergangstemperaturen T_g von $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{17,5}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{7,5}$. Die Daten wurden aus der Darstellung der DSC-Messungen in [49] entnommen.

Die frequenzabhängige spezifische Wärme $c_p(\omega)$ von V4 wurde in unserem Labor von K. Bayer (1997) [52] im Temperaturbereich $500\text{K} \leq T \leq 654\text{K}$ gemessen. Bevor $c_p(\omega)$ mit $E^*(\omega)$ verglichen wird, soll an dieser Stelle eine kurze Einführung in die „ 2ω -Methode“ (siehe auch Einleitung 1.3) der spezifischen Wärmespektroskopie an metallischen Gläsern folgen. Die Abbildung 6.6 zeigt schematisch den Probenhalter des Versuches: Ein schmelzgesponnenes metallisches Glasband² aus V4 wird zwischen zwei Kupferhalter mit dem Abstand l geklemmt, und kann, ähnlich wie bei dem Vibrating Reed Experiment, im Hochvakuum auf beliebige Temperaturen $300\text{K} < T < 800\text{K}$ geheizt werden. Die Probe wird durch einen elektrischen Wechselstrom

$$I(t) = I_0 \cos \frac{\omega}{2} t \quad (6.12)$$

²vergleichbar mit den Proben des Vibrating Reed Experimentes

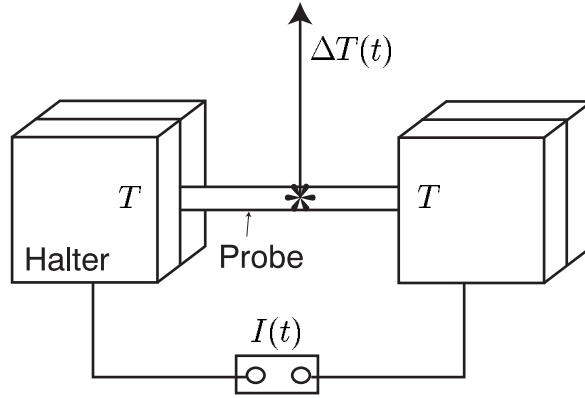


Abbildung 6.6: Schematischer Aufbau des Experimentes zur Messung von $c_p(\omega)$ an V4, aus [52]. Die Probe wird durch den Wechselstrom $I(t)$ zur Temperatur T periodisch um $\Delta T(t)$ erwärmt. $\Delta T(t)$ wird durch ein Thermoelement in der Mitte der Probe gemessen.

zusätzlich periodisch mit der Frequenz $\omega/2$ geheizt.³ Die Wärmeleitfähigkeit κ der Probe sorgt dafür, dass die somit entstehende Temperaturdifferenz ΔT in die beiden Probenhalter (auf konstanter Temperatur T) wieder abfließen kann. Genau in der Mitte der Probe wird mit einem aufgeschweißten Thermoelement die Temperaturdifferenz $\Delta T(t)$ gemessen. Analog zur angeregten Schwingung der mechanischen Oszillatormodelle in Abschnitt 5.2 (siehe z.B. Gleichung 5.22) kann auch hier nach längerer Rechnung eine zeitabhängige Temperaturdifferenz $\Delta T(t)$ angegeben werden [52]:

$$\Delta T(t) = \frac{p_0}{2\kappa} A(\omega) \cos(\omega t - \phi(\omega)) \quad (6.13)$$

wobei

$$A(\omega) = \left(\frac{\lambda}{2\pi}\right)^2 \left(\cosh \frac{2\pi l}{\lambda} - \cos \frac{2\pi l}{\lambda}\right) \sqrt{\frac{2}{\cosh \frac{2\pi l}{\lambda} + \cos \frac{2\pi l}{\lambda}}} \quad (6.14)$$

$$\phi(\omega) = \frac{\pi}{2} - \arctan \frac{2 \sinh \frac{2\pi l}{\lambda} \sin \frac{2\pi l}{\lambda}}{\sinh^2 \frac{2\pi l}{\lambda} - \sin^2 \frac{2\pi l}{\lambda} + \left(\cosh \frac{2\pi l}{\lambda} - \cos \frac{2\pi l}{\lambda}\right)^2} \quad (6.15)$$

und

$$p_0 = \frac{RI_0^2}{2V} \quad (6.16)$$

³Die Heizleistung P hat gemäss $P \propto I^2$ die *doppelte* Frequenz des Wechselstromes, daher „ 2ω -Methode“.

ω [rad/s]	τ [s]	T [K]
1,12	0,893	621 ± 1
2,82	0,355	624 ± 1
7,06	0,142	630 ± 1
17,70	0,0565	638 ± 1
44,60	0,0224	643 ± 3
112,00	0,00893	650 ± 3

Tabelle 6.2: Temperaturen T , bei denen die Krümmung des Phasenwinkels ϕ (bei $T < T_k$) in Abbildung 6.7 (siehe Pfeile) in etwa am stärksten ist.

die *Leistungsdichte* ist, mit R =elektrischer Widerstand der Probe, I =elektrischer Strom und V =Probenvolumen. λ hat die Bedeutung einer *thermischen Wellenlänge*

$$\lambda = 2\pi \sqrt{\frac{2\kappa}{\omega\rho c_p(\omega)}} \quad (6.17)$$

Im Gegensatz zu den linearen Oszillatormodellen versteckt sich hier also die gesuchte Größe $c_p(\omega)$ hinter einigen physikalischen Größen der Probe in einer recht unübersichtlichen Formel. Zusätzlich wird die Situation noch dadurch erschwert, dass auch die Wärmeleitfähigkeit eine Temperaturabhängige Größe $\kappa(T)$ ist. Das alles zusammengenommen zeigt die Problematik, aus den in Abbildung 6.7 gezeigten, mit Lock-In Verstärker Technik und hervorragender Elektronik gemessenen Phasenwinkeln ϕ ein $c_p(\omega)$ zu bestimmen. An den Daten in Abbildung 6.7 ist dennoch auffällig, dass der zunächst lineare Verlauf bei niedrigen Temperaturen jeweils in einem frequenzabhängigen Temperaturbereich nach unten gekrümmt wird. In Tabelle 6.2 sind die Temperaturen zusammengefasst, bei welchen die Krümmungen der Kurven in etwa am stärksten sind (siehe Pfeile in Abbildung 6.7). Die Relaxationszeiten wurden aus $\tau = 1/\omega$ berechnet. Der Temperaturbereich oberhalb $T_k = 654\text{K}$ ist aufgrund der Kristallisation die Probe, was sehr schön an einer deutlichen Änderung des Phasenwinkels ϕ zu erkennen ist (dünne Linie in Abbildung 6.7), bei diesem Experiment nicht zugänglich. Die Information einer *bestimmten* Relaxationszeit als Funktion der Temperatur (so wie z.B. bei den Vibrating-Reed Experimenten) ist darin aufgrund der geschilderten Schwierigkeiten nicht enthalten, aber dennoch laufen die Punkte in Abbildung 6.2, genau wie die Punkte der heizratenabhängigen T_g parallel zu den mechanisch gemessenen Werten. Wir erkennen auch hier die Gültigkeit der Universalität zwischen den kalorimetrisch gemessenen Relaxationszeiten und

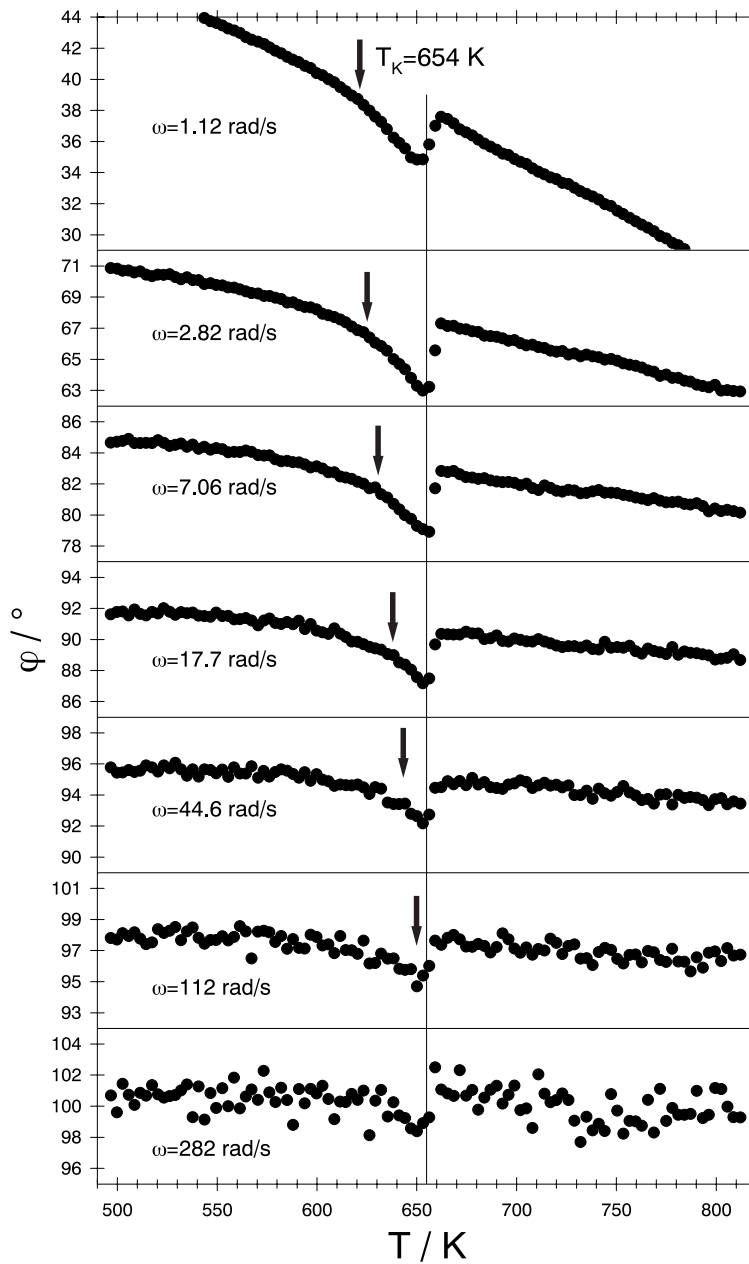


Abbildung 6.7: Temperatur- und Frequenzabhängige Messung der Phase $\phi(\omega)$ von ΔT bei V4 aus [52]. Pfeile: Temperaturbereich der stärksten Krümmung des frequenzabhängigen Phasenwinkel. Dünne Linie: Kristallisationstemperatur $T_k = 654$ K.

den Vibrating Reed- bzw. Relaxationsmessungen:

$$\tau_{\text{Relax.}}(T) \propto \tau_{\text{Vib.Reed}}(T) \propto \tau_{\text{kalor.}}(T) \quad (6.18)$$

Im Gegensatz dazu ist die Universalität zwischen den mechanischen Relaxationszeiten und den NMR-Relaxationszeiten *nicht* erfüllt. Bei den NMR-Messungen wurde selektiv die Spin-Spin Wechselwirkung der Be-Kerne in V4 gemessen [45], während sowohl bei den mechanischen als auch bei den kalorimetrischen Messungen jeweils eine Mittelung über alle Atomsorten beobachtet wird. Wie wir jedoch in Abbildung 6.2 erkennen, sind die Relaxationszeiten der *Gleichgewichtsviskosität* im Temperaturbereich der NMR-Messungen um Größenordnungen länger und zeigen vor allem eine deutlich schwächere Temperaturabhängigkeit. Wir können also davon ausgehen, dass die T_2 -Relaxationszeiten der Be Atome *nicht* im metastabilen Gleichgewicht gemessen wurden, oder anders ausgedrückt: während bei den NMR-Experimenten die Relaxationszeit *unterhalb* T_g beobachtet wurde, wurden die Vibrating Reed Experimente stets *oberhalb* T_g durchgeführt. Das erkennen wir an dem Plateau in Abbildung 6.4, das zeigt, dass bei den Vibrating Reed Experimenten erst bei Temperaturen $T > 600\text{K}$ Relaxationen im metastabilen Gleichgewicht beobachtet wurden. Wir können daher sagen, dass die Glasübergangstemperatur des Vibrating Reed Experimentes bei $T_g \approx 600\text{K}$ liegt.

In jedem Fall sind es die *Atomkerne*, deren Dynamik beobachtet wird, denn diese sind der Masseträger eines Festkörpers, und daher maßgebend bei den mechanischen Messungen. Die Wärmekapazität von Metallen setzt sich zusammen aus dem phononischen Anteil der Kerne und dem elektronischen Anteil der Elektronen. Die Universalität $\tau_{\text{Vib.Reed}} \propto \tau_{\text{kalor.}}$ zeigt, dass auch bei den kalorimetrischen Messungen vor allem die Dynamik der Kerne beobachtet wird.

Ein Vergleich zwischen der Diffusion verschiedener Atome und der Viskosität in V4 (z.B. [59, 56]) zeigt, dass auch hier die Relaxationszeiten verschiedener Atome unterschiedlich sind, und nicht mit der gemittelten Relaxationszeit der Viskosität übereinstimmen. Möglicherweise wird die Universalität erst oberhalb der kritischen Temperatur T_c wieder hergestellt bei der ein Mechanismenwechsel von lokalen Sprüngen zu flüssigkeitsähnlicher Bewegung der Atome stattfindet. Um das experimentell an metallischen Gläsern zu bestätigen, benötigen wir jedoch Legierungen die über einen noch größeren Zeit-Temperaturbereich amorph bleiben als V4.

Im Grunde wären auch Experimente z.B. an Silikatglasplättchen mit einer dünnen aufgedampften Metallschicht denkbar. Dazu müsste entweder der Ofen den wesentlich höheren Glasübergangstemperaturen von Silikatglas angepasst werden, oder das Silikatglas mit Zusätzen vermischt werden um T_g

herabzusetzen. Ein erster Kandidat zum Testen könnte z.B. $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2(\text{SiO}_2)$ sein. Auch das viskose Verhalten von Polymeren könnten mit dem neu gebauten nichtresonanten Vibrating Reed Experiment untersucht werden.

Anhang A

Rechnungen

A.1 Abschätzung eines Temperaturgradienten in der Probe

Bei einem freischwingenden Plättchen kann die Temperatur nur am Probenhalter gemessen werden. Anhand der Wärmeleitfähigkeit und der Dichte der Probe kann abgeschätzt werden, wie schnell ein eventueller Temperaturgradient von einem Ende zum Anderen alleine aufgrund von Wärmeleitung in der Probe ausgeglichen wird.

Aus der Wärmeleitfähigkeit κ , der Länge l und der Querschnittsfläche A eines Stabes folgt die transportierte Wärmemenge Q pro Zeit t bei einer Temperaturdifferenz ΔT von einem Ende zum anderen (z.B. [103]):

$$\frac{Q}{t} = \kappa \frac{A}{l} \Delta T \quad (\text{A.1})$$

Die veränderte Temperaturdifferenz durch die transportierte Wärmemenge ergibt sich aus der Wärmekapazität c des Materials und der Masse $m = \rho Al$ ($\rho =$ Massendichte):

$$\Delta T = \frac{Q}{c\rho Al} \quad (\text{A.2})$$

Gleichsetzen der Gleichungen (A.1) und (A.2) ergibt den Temperatureausgleich pro Zeit \dot{T} bei gegebener Temperaturdifferenz ΔT an beiden Enden des Stabes,

$$\dot{T} = \frac{\kappa}{c\rho l^2} \Delta T \quad (\text{A.3})$$

welche durch Integration auf die Temperaturdifferenz ΔT_f nach der Zeit t und der anfänglichen Temperaturdifferenz ΔT_i führt:

$$\Delta T_f = \Delta T_i \exp\left(-\frac{\kappa}{c\rho l^2} t\right) \quad (\text{A.4})$$

Nach Einsetzen der Wärmeleitfähigkeit $\kappa \approx 14\text{W/Km}$ (bei $T = 500\text{K}$) [52], der Wärmekapazität $c \approx 0,3\text{Ws/gK}$ [52] und der Dichte $\rho \approx 6,7\text{g/cm}^3$ (eigene Messung nach dem Prinzip von Archimedes und [71]) von $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7,5}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{17,5}$ in Gleichung A.4 ergibt sich, dass z.B. ein Temperaturgradient von $\Delta T_i = 15\text{K}$ in einer 12mm langen Probe bereits nach etwa einer Minute aufgrund von Wärmeleitung auf $\Delta T_f = 1\text{K}$ gesunken ist.

A.2 Der eindimensionale Oszillator

A.2.1 Freie Schwingung des Voigt-Modells

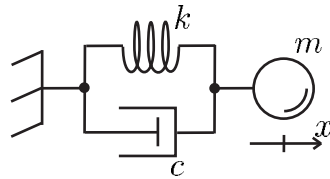


Abbildung A.1: Voigt-Modell mit schwingender Masse

Der eindimensionale, freie, gedämpfte harmonische Oszillator mit der Masse m , der Federkonstanten k und dem Dämpfungsfaktor c (Abbildung A.1) entspricht dem Voigt-Modell und wird beschrieben durch die Differentialgleichung

$$m\ddot{x} + c\dot{x} + kx = 0 \quad (\text{A.5})$$

Die Lösung $x(t)$ mit dem Frequenzspektrum¹ $\mathcal{X}(\omega)$ der Gleichung (A.5) für die plausiblen Anfangsbedingungen² $x(0) = 1$ und $\dot{x}(0) = 0$ lautet

$$x(t) = e^{-\gamma t} \left(\cos \Omega t + \frac{\gamma}{\Omega} \sin \Omega t \right) \quad (\text{A.6})$$

$$\mathcal{X}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \left| \frac{2\gamma + i\omega}{(\gamma + i\omega)^2 + \Omega^2} \right| \quad (\text{A.7})$$

¹berechnet durch einseitige Laplace-Transformation: $\mathcal{X}(\omega) = 1/2\pi \int_0^\infty x(t) e^{-i\omega t} dt$

²Der Oszillator wird vorgespannt und zur Zeit $t = 0$ losgelassen.

wobei

$$\gamma = c/2m \quad (\text{A.8})$$

$$\omega_0^2 = k/m \quad (\text{A.9})$$

$$\Omega^2 = \omega_0^2 - \gamma^2 \quad (\text{A.10})$$

Üblicherweise werden von den Gleichungen (A.6) und (A.7) Näherungen verwendet für die Fälle:

1. $\gamma < \omega_0$, gedämpfte Schwingung³

$$x(t) \approx e^{-\gamma t} \cos \Omega t$$

$$\mathcal{X}(\omega) \approx \frac{1}{2\pi} \left| \frac{1/2}{(\gamma + i\omega) - i\Omega} \right|$$

2. $\gamma \approx \omega_0$, aperiodischer Grenzfall

$$x(t) \approx (1 + \gamma t)e^{-\gamma t}$$

$$\mathcal{X}(\omega) \approx \frac{1}{2\pi} \left| \frac{2\gamma + i\omega}{(\gamma + i\omega)^2} \right|$$

3. $\gamma > \omega_0$, Kriechen

$$x(t) \approx e^{-(\gamma+i\Omega)t}$$

$$\mathcal{X}(\omega) \approx \frac{1}{2\pi} \left| \frac{1}{(\gamma + i\omega) + i\Omega} \right|$$

Für die Anfangsbedingungen $x(0) = 1$ und $\dot{x}(0) = -\gamma$ ist die Lösung:

$$x(t) = e^{-\gamma t} \cos \Omega t$$

$$\mathcal{X}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \left| \frac{\gamma + i\omega}{(\gamma + i\omega)^2 + \Omega^2} \right|$$

A.2.2 Freie Schwingung des Maxwell-Modells

Der eindimensionale freie Oszillator nach dem Maxwell-Modell (Abbildung A.2) wird beschrieben durch die Differentialgleichungen

$$m\ddot{x} + k(x - \xi) = 0 \quad (\text{A.11})$$

$$c\dot{\xi} - k(x - \xi) = 0$$

³Analogie zur Optik: Das Energiespektrum eines Photons aus einem quantenmechanischen Übergang, dessen Lebensdauer $\tau = 1/\gamma$ betrug.

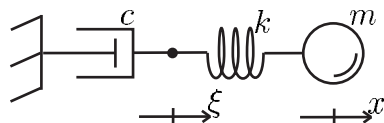


Abbildung A.2: Maxwell-Modell mit schwingender Masse

Die Lösung dieser Gleichung wird für die Anfangsbedingungen $x(0) = 1$, $\dot{x}(0) = 0$ und $\xi(0) = 0$ auch in diesem Fall durch die Gleichung A.6 beschrieben, wobei hier jedoch gilt:

$$\gamma = k/2c \quad (\text{A.12})$$

Der einzige Unterschied des Schwingungsverhaltens zwischen dem Maxwell- und dem Voigt-Modell liegt im unterschiedlich definierten Dämpfungsfaktor γ : Beim Voigt-Modell ist die Dämpfung direkt proportional zur Viskosität, und beim Maxwell-Modell ist die Dämpfung umgekehrt proportional zur Viskosität. Es existiert auch eine Lösung für $\xi(t)$, da diese jedoch keine experimentelle Observable darstellt, besteht daran kein Interesse. Ansonsten können als Näherungsformeln und Frequenzspektren alle Ergebnisse aus Abschnitt A.2.1 direkt übernommen werden.

A.2.3 Freie Schwingung des kombinierten Voigt-Maxwell-Modells

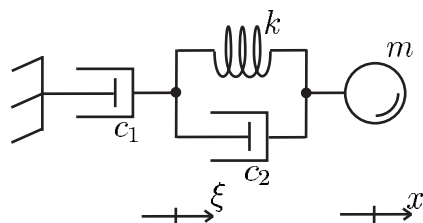


Abbildung A.3: Kombiniertes Voigt-Maxwell-Modell mit schwingender Masse

Der kombinierte Oszillator in Abbildung A.3 wird beschrieben durch die Differentialgleichungen

$$\begin{aligned} m\ddot{x} + c_2(\dot{x} - \dot{\xi}) + k(x - \xi) &= 0 \\ c_1\dot{\xi} - c_2(\dot{x} - \dot{\xi}) - k(x - \xi) &= 0 \end{aligned} \quad (\text{A.13})$$

Auch diese Differentialgleichungen besitzen in (A.6) die Lösung zu den Anfangsbedingungen $x(0) = 1$, $\dot{x}(0) = 0$ und $\xi(0) = 0$. Der Unterschied zum Maxwell- bzw. Voigt-Modell besteht auch hier wieder in der Definition von γ und ω_0 :

$$\gamma = \frac{k}{2(c_1 + c_2)} + \frac{c_1 c_2}{2m(c_1 + c_2)} \quad (\text{A.14})$$

$$\omega_0^2 = \frac{k}{m} \frac{c_1}{c_1 + c_2} \quad (\text{A.15})$$

Anhand von (A.14) und (A.15) ist leicht nachzuprüfen, dass das gemischte Modell mit $\lim_{c_1 \rightarrow \infty}$, wie erwartet auf das Voigt-Modell und $\lim_{c_2 \rightarrow 0}$ auf das Maxwell-Modell führt. Auch im Falle des kombinierten Voigt-Maxwell-Modells können als Näherungsformeln und Frequenzspektren die Ergebnisse aus Abschnitt A.2.1 direkt übernommen werden.

Literaturverzeichnis

- [1] Ch. Kittel, Einführung in die Festkörperphysik, 10. Auflage, Oldenburg Verlag (1993)
- [2] persönliche Mitteilung von Dipl. Geol. F. Czech
- [3] J. Wong, C.-A. Angell, Glass structure by spectroscopy, New York, Dekker (1976)
- [4] W. Götze, L. Sjögren, Rep. Prog. Phys. **55**, 241 (1992)
- [5] W. Götze, J. Phys.: Condens. Matter **11**, A1 (1999)
- [6] H.-J. Güntherodt, H. Beck. Glassy Metals I, Springer-Verlag (1981)
- [7] H. S. Chen, D. Turnbull, J. Chem. Phys. **48** (6), 2560 (1968)
- [8] H. S. Chen, D. Turnbull, Acta Metall. **17**, 1021 (1969)
- [9] T. Zhang, A. Inoue, T. Masumoto, Mat. Trans. JIM **32** (11), 1005 (1991)
- [10] A. Peker, W.L.Johnson, Appl. Phys. Lett. **63** (17), 2342 (1993)
- [11] J. Wuttke, Dissertation, Johannes-Gutenberg-Universität Mainz (1993)
- [12] W. Petry, G. Vogl, Material Science Forum Vol. 15-18, 323 (1987)
- [13] E. Bakke, R. Busch, W. L. Johnson, Appl. Phys. Lett. **67** (22), 3260 (1995)
- [14] R. Busch, A. Masuhr, E. Bakke, W. L. Johnson, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 455, 369 (1997)
- [15] R. Busch, W. L. Johnson, Appl. Phys. Lett. **72** (21), 2695 (1998)
- [16] R. Busch, E. Bakke, W. L. Johnson, Acta mater. **47** (13), 4725 (1998)

- [17] M. Weiss, M. Moske, K. Samwer, *Appl. Phys. Lett.* **69** (21), 3200 (1996)
- [18] Y. Kawamura, T. Shibata, A. Inoue, T. Masumoto, *Appl. Phys. Lett.* **69** (9), 1208 (1996)
- [19] Y. Kawamura, T. Shibata, A. Inoue, T. Masumoto, *Appl. Phys. Lett.* **71** (6), 779 (1997)
- [20] W. Ulfert, H. Kronmüller, *J. de Physique IV*, C8-617 (1996)
- [21] M. Ege, MPI für Metallforschung, Stuttgart, persönliche Mitteilung
- [22] R. Rambousky, Diplomarbeit, Universität Augsburg, Lehrstuhl für Experimentalphysik I (1994)
- [23] R. Rambousky, M. Moske, K. Samwer, *Z. Phys. B* **99**, 387 (1996)
- [24] Y. H. Jeong, S. R. Nagel, S. Bhattacharya, *Phys. Rev. A* **34** (1), 602 (1986)
- [25] Y. H. Jeong, *Phys. Rev. A* **36** (2), 766 (1987)
- [26] B. S. Berry, W. C. Pritchett, *IBM J. Res. Develop*, July, 334 (1975)
- [27] L. Kempen, U. Harms, H. Neuhäuser, D. Scholz, E. Peiner, A. Schlachetzki, *J. de Physique IV*, C8-643 (1996)
- [28] D. Schermeyer, H. Neuhäuser, *Mater. Sci. Eng. A226-228*, 846 (1997)
- [29] H.-R. Sinning, R. Scarfone, *Verhandlungen der DPG*, M 12.4, 848 (1999)
- [30] W. Petry, J. Wuttke, *Transp. Theory Stat. Phys.* **24**, 1075 (1995)
- [31] A. Meyer, J. Wuttke, W. Petry, A. Peker, R. Bormann, G. Coddens, L. Kranich, O. G. Randl, H. Schober, *Phys. Rev. B*, **53** 18, 12107 (1996)
- [32] A. Meyer, J. Wuttke, W. Petry, O. G. Randl, H. Schober, *Phys. Rev. Lett.* **80** (20), 4454 (1998)
- [33] H. Z. Cummins, Gen Li, Y. H. Hwang, G. Q. Shen, W. M. Du, J. Hernandez, N. J. Tao, *Z. Phys. B* **103**, 501 (1997)
- [34] H. Wegener, *Der Mößbauereffekt und seine Anwendungen in Physik und Chemie*, Hochschultaschenbücherverlag, (1964)
- [35] T. Mayer-Kuckuk, *Kernphysik*, Teubner Studienbücher (1984)

- [36] B. Sepiol, A. Meyer, G. Vogl, R. Ruffer, A. I. Chumakov, A. Q. R. Baron, Phys. Rev. Lett. **76** (17), 3220 (1996)
- [37] W. Petry, Streuung mit kernresonanter Strahlung, 27. IFF-Ferienkurs, Forschungszentrum Jülich GmbH (1996)
- [38] A. Meyer, H. Franz, J. Wuttke, W. Petry, N. Wiele, R. Ruffer, C. Hübsch, Z. Phys. B **103**, 479 (1997)
- [39] A. Meyer, Dissertation, TU-München, Phys.-Dep. E13, (1997)
- [40] A. Q. R. Baron, H. Franz, A. Meyer, R. Ruffer, A. I. Chumakov, E. Burkel, W. Petry, Phys. Rev. Lett. **79** (15), 2823 (1997)
- [41] A. Meyer, H. Franz, B. Sepiol, J. Wuttke, W. Petry, Europhys. Lett. **36** (5), 379 (1996)
- [42] J. Wuttke, J. Hernandez, G. Li, G. Coddens, H. Z. Cummins, F. Fujara, W. Petry, H. Sillescu, Phys. Rev. Lett. **72** (19), 3052 (1994)
- [43] F. Fujara, Kernresonanz zur Untersuchung von Relaxationsprozessen, 22. IFF-Ferienkurs, Forschungszentrum Jülich GmbH (1991)
- [44] E. Bartsch, F. Fujara, B. Geil, M. Kiebel, W. Petry, W. Schnauss, H. Sillescu, J. Wuttke, Physica A 201 223-236 (1993)
- [45] X.-P. Tang, R. Busch, W. Johnson, Y. Wu, Phys. Rev. Lett. **81** (24), 5358 (1998)
- [46] X.-P. Tang, U. Geyer, R. Busch, W. L. Johnson, Yue Wu, Nature, Vol. 402, 160, (1999)
- [47] P. Lunkenheimer, A. Pimenov, M. Dressel, Yu. G. Goncharov, R. Böhmer, A. Loidl, Phys. Rev. Lett. **77** (2), 318 (1996)
- [48] R. Brüning, K. Samwer, Phys. Rev. B **46** (18), 11318 (1992)
- [49] B. Reinker, M. Dopfer, M. Moske, K. Samwer, Eur. Phys. J. B **7**, 359 (1999)
- [50] N. O. Birge, S. R. Nagel. Phys. Rev. Lett. **54**, 2674 (1985)
- [51] H. Leyser, A. Schulte, W. Doster, W. Petry, Phys. Rev. E, **51** (6), 5899 (1995)
- [52] K. A. Bayer, Diplomarbeit, TU-München, Phys.-Dep. E13 (1997)

- [53] C. Streng, M. Bicker, A. Rehmet, S. Schneider, U. Geyer, Verhandlungen der DPG, M 9.5, 653 (2000)
- [54] C. Gerthsen, H. Vogel, Physik, Springer-Verlag, 17. Auflage (1993)
- [55] E. Budke, P. Fielitz, M.-P. Macht, V. Naundorf, G. Frohberg, Def. Diff. Forum Vol. 143-147, 825 (1997)
- [56] P. Fielitz, M.-P. Macht, V. Naundorf, G. Frohberg, J. Non-Cryst. Sol. 250-252 674 (1999)
- [57] U. Geyer, W. L. Johnson, S. Schneider, Y. Qiu, T. A. Tombrello, M.-P. Macht, Appl. Phys. Lett. **69** (17), 2492 (1996)
- [58] H. Ehmler A. Heesemann, K. Rätzke, F. Faupel, U. Geyer, Phys. Rev. Lett. **80** (22), 4919 (1998)
- [59] K. Knorr, M.-P. Macht, K. Freitag, H. Mehrer, J. Non-Cryst. Sol. 250-252 669 (1999)
- [60] H. Teichler, Phys. Rev. Lett. **76** (1), 62 (1996)
- [61] T. Aihara, Y. Kawazoe, T. Masumoto, Mat. Trans. JIM **36** (7), 835 (1995)
- [62] C. Gaukel, H. R. Schober, Solid State Commun. vol. 107, 1 (1998)
- [63] H. Breinlinger, LRZ-Mitteilungen April 2000
- [64] H. Teichler, persönlicher Hinweis am 11.5.2000
- [65] Y. J. Kim, R. Busch, W. L. Johnson, A. J. Rulison, W. K. Rhim, Appl. Phys. Lett. **65** (17), 2136 (1994)
- [66] Y. J. Kim, R. Busch, W. L. Johnson, A. J. Rulison, W. K. Rhim, Appl. Phys. Lett. **68** (8), 1057 (1996)
- [67] A. Inoue, T. Zhang, Mat. Trans. JIM **37** (2), 185 (1996)
- [68] U. Köster, J. Meinhardt, S. Roos, H. Liebertz, Appl. Phys. Lett. **69** (2), 179 (1996)
- [69] K. Ohsaka, S.K. Chung, W.K. Rhim, A. Peker, D. Scruggs and W. L. Jonson, Appl. Phys. Lett. **70** (6), 726 (1997)
- [70] Yi He, R.B. Schwarz, D. Mandrus and L. Jakobson, Journal of Non-Crystalline solids 205-207 (1996) 602-606

- [71] K. Knorr, Dissertation, Fachbereich Physik der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster (1999)
- [72] N. Geier, M. Weiss, M. Moske, K. Samwer, Eur. Phys. J. B **13** , 37 (2000)
- [73] H. Kimura, M. Kishida, T. Kaneko, A. Inoue, T. Masumoto, Mat. Trans. JIM **36** (7), 890 (1995)
- [74] K. Samwer, R. Busch, W. L. Johnson, Phys. Rev. Lett. **82** (3), 580 (1999)
- [75] R. Busch, Y. J. Kim, W. L. Johnson, A. J. Rulison, W. K. Rhim, D. Isheim, Appl. Phys. Lett. **66** (23), 3111 (1995)
- [76] R. Busch, S. Schneider, A. Peker, W. L. Johnson, Appl. Phys. Lett. **67** (11), 1544 (1995)
- [77] S. Schneider, P. Thiyagarajan, W. L. Johnson, Appl. Phys. Lett. **68** (4), 493 (1996)
- [78] C. J. Gilbert, R. O. Ritchie, W. L. Johnson, Appl. Phys. Lett. **71** (4), 476 (1997)
- [79] M. Seidel, M. P. Macht, S. Mechler, N. Wanderka, Verhandlungen der DPG, M 9.10, 654 (2000)
- [80] Y. Kawamura, H. Kato, A. Inoue, T. Masumoto, Appl. Phys. Lett. **67** (14), 2008 (1995)
- [81] A. Sagel, R. K. Wunderlich, J. H. Perepezko, H. J. Fecht, Appl. Phys. Lett. **70** (5), 2008 (1997)
- [82] C. C. Hays, C. P. Kim, W. L. Johnson, Appl. Phys. Lett. **75** (8), 1089 (1999)
- [83] Wei-Hua Wang, Q. Wei, H. Y. Bai, Appl. Phys. Lett. **71** (1), 1089 (1997)
- [84] Wei-Hua Wang, R. J. Wang, F. Y. Li, D. Q. Zhao, M. X. Pan, Appl. Phys. Lett. **74** (13), 1803 (1999)
- [85] H. Choi-Yim, R. Busch, W. L. Johnson, J. Appl. Phys, **83** (12), 7993 (1998)

- [86] A. Inoue, A. Kato, T. Zang, S. G. Kim, T. Masumoto, *Mat. Trans. JIM* **32**, 609 (1991)
- [87] R. Busch, W. Liu, W. L. Johnson, *J. Appl. Phys.*, **83** (8), 4134 (1998)
- [88] A. Meyer, R. Busch, H. Schober, *Phys. Rev. Lett.* **83** (24), 5027 (1999)
- [89] A. Inoue, N. Nishiyama, T. Matsuda, *Mat. Trans. JIM* **37** (2), 181 (1996)
- [90] EG-Sicherheitsdatenblatt TRGS 220/1996
- [91] A. Meyer, Diplomarbeit, TU-München, Phys.-Dep. E13, (1994)
- [92] C. Nagel, K. Rätzke, E. Schmidtke, J. Wolff, U. Geyer, F. Faupel, *Phys. Rev. B*, **57** (17), 10224 (1998)
- [93] C. Nagel, K. Rätzke, E. Schmidtke, F. Faupel, W. Ulfert, *Phys. Rev. B*, **60** (13) 9212 (1999)
- [94] International Tables for X-Ray Crystallography, Band 3
- [95] H. Beck, H.-J. Güntherodt, *Glassy Metals II*, Springer-Verlag (1983)
- [96] J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, 2. ed. (1975)
- [97] M. Mao, Z. Altounian, R. Brüning, *Phys. Rev. B* **51** (5), 2798 (1995)
- [98] W. H. Wang, Q. Wei, S. Friedrich, M. P. Macht, N. Wanderka, H. Wollenberger, *Appl. Phys. Lett.* **71** (8), 1053 (1997)
- [99] W. H. Wang, Q. Wei, S. Friedrich, *Phys. Rev. B* **57** (14), 8211 (1998)
- [100] persönlicher Hinweis von Herrn Dr. Kasper, Uni-Heidelberg
- [101] A. Kübler, J. Eckert, A. Gebert, L. Schultz, *J. Appl. Phys.* **83** (6), 3438 (1998)
- [102] U. Tietze, Ch. Schenk, *Halbleiter-Schaltungstechnik*, Springer-Verlag (1985)
- [103] H. Kuchling, *Taschenbuch der Physik*, Verlag Harry Deutsch (1988)
- [104] A. S. Novick, B. S. Berry, *Anelastic Relaxations in Crystalline Solids*, Academic Press (1972)

- [105] H. Parkus, *Mechanik der festen Körper*, zweite Auflage, Springer-Verlag (1966)
- [106] Bergmann, Schäfer, *Lehrbuch der Experimentalphysik*, Band 1
- [107] K. Meyberg, P. Vachenaier, *Höhere Mathematik 2*, Springer-Verlag (1991)
- [108] A. Meyer, J. Wuttke, W. Petry, *J. Non-Cryst. Solids*, 250-252, 116 (1999)
- [109] R. Böhmer, K. L. Ngai, C. A. Angell, D. J. Plazek, *J. Chem. Phys.* **99** (5), 4201 (1993)
- [110] U. Buchenau, Gläser, *Flüssigkeiten und Lösungen*, 27. IFF-Ferienkurs, Forschungszentrum Jülich GmbH (1996)
- [111] R. Lippok, *Diplomarbeit*, TU-München, Baustoffinstitut (1996)
- [112] P. Krüger, Th. Stucky, M. Böwe, H. Neuhäuser, *Phys. Stat. Sol. (a)* **135**, 467 (1993)
- [113] D. W. Davidson, R. H. Cole, *J. Chem. Phys.* **19** (12), 1484 (1951)
- [114] C. P. Lindsey, G. D. Patterson, *J. Chem. Phys.* **73** (7), 3348 (1980)

Danke

Eine experimentelle Arbeit in der Physik ist kein „Ein-Mann-Projekt“! Mein besonderer Dank gilt daher:

- Herrn Prof. Dr. Winfried Petry für die freundliche Aufnahme an seinem Lehrstuhl und das stete Interesse am Fortschritt meiner Arbeit.
- Den Assistenten von E13, Dr. Hermann Franz (zzt. bei HASYLAB in Hamburg), Dr. Jürgen Neuhaus (zzt. bei FRM2), Dr. habil. Joachim Wuttke, PD Dr. habil. Walter Schirmacher und Dr. Andreas Meyer, welche auf Fragen stets geduldig und mit großer Kompetenz zur Hilfe bereit waren.
- Dr. Harald Leyser, für die Unterstützung beim Aufbau der Elektronik.
- Dr. Claßen und Dr. Kasper (Uni Heidelberg), Prof. Neuhäuser und U. Harms (TU Braunschweig), und Dr. Sinning und Roberto Scarfone (Uni Braunschweig) für wertvolle Tips zur Methode des Vibrating Reed.
- Dr. Macht (HMI-Berlin) für die V4-Legierung und Helga Harlandt für das Schmelzspinnen und die DSC-Analysen der Proben.
- Allen Kollegen von E13, den „Kellerkindern“, besonders Charlie und Nils, und besonders bei Familie Weinmann, Edith Lubitz und Ludwig Ebner für das freundschaftliche Arbeitsklima.
- Thorsten Schäfer und Rafaele Dianoux, mit deren Hilfe die ersten nichtresonanten Vibrating Reed Experimente gelangen.
- Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die das Projekt unter dem Aktenzeichen 580/1-4 großzügig über die gesamte Dauer finanziert hat.
- Meiner Familie und meiner Freundin Angelika, für die „moralische“ Unterstützung, wenn es eben manchmal doch nicht so geklappt hat wie ich es mir gedacht hätte.

