

**Fakultät für Physik und Astronomie
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg**

Bachelorarbeit in Physik
vorgelegt von

Jan Victor Arneth
geboren in Coburg

August 2019

Dielektrische Polarisationsverluste an amorphem Arsentrisulfid bei tiefen Temperaturen

Diese Arbeit wurde von Jan Victor Arneth am
Kirchhoff Institut für Physik
unter Betreuung von
Herrn Prof. Dr. Christian Enss
ausgeführt

Dielektrische Polarisationsechos an amorphem Arsentrisulfid bei tiefen Temperaturen

Die Tieftemperatureigenschaften amorpher Festkörper werden von atomaren Tunnel-systemen, die durch das phänomenologische Standardtunnelmodell beschrieben werden, dominiert. Tunnelsysteme, die ein elektrisches Dipolmoment tragen, können resonant an elektrische Felder koppeln und dadurch mit Hilfe von dielektrischen Polarisations-echos untersucht werden. Dielektrische Messungen an Gläsern mit großen Kernquadrupolmomenten deuten auf einen bisher nicht berücksichtigten Relaxationsprozess hin. Im Rahmen dieser Arbeit wurden daher dielektrische Zweipuls-Polarisationsechos an amorphem Arsentrisulfid (As_2S_3) durchgeführt. Dieses Glas enthält mit 40% Arsen einen großen Anteil an Kernquadrupolmomenten und eignet sich folglich für die Untersuchung möglicher Kerneffekte. Für die Abhängigkeit der Echoamplitude von der elektrischen Feldstärke wurde ein $F^{1,12}$ -Verhalten gemessen, was eine signifikante Abweichung zum erwarteten F^3 -Verlauf darstellt. Die aufgenommenen Echozerfallskurven zeigen im Vergleich mit Gläsern, die keine Kerne mit großer Quadrupolaufspaltung besitzen, eine kurze Zerfallszeit. Unter dem Einfluss magnetischer Felder von bis zu 160 mT zeigt die Echoamplitude keine signifikante Änderung. Diese Ergebnisse konnten qualitativ durch den Einfluss von Kernrelaxationsprozessen motiviert werden.

Dielectric Polarization Echoes on Amorphous Arsenic Trisulfide at Low Temperatures

The low temperature properties of amorphous solids are dominated by atomic tunneling systems, which are described by the phenomenological Standard Tunneling Model. Tunneling systems with a permanent electric dipole moment couple resonantly to electric fields and can thus be studied using dielectric two-pulse polarisation echoes. Dielectric measurements on glasses with large nuclear quadrupole moments point towards an as of yet unconsidered relaxation process. Hence, in the scope of this thesis, dielectric two-pulse polarisation echo experiments were performed on amorphous arsenic trisulfide (As_2S_3). With a fraction of 40% arsenic, this glass contains a large number of nuclear quadrupole moments and is therefore suited well for the study of possible nuclear effects. An $F^{1,12}$ -dependence between the echo amplitude and the electric field strength was measured, which differs significantly from the predicted F^3 -dependence. Measured echo decay curves show a reduced decay time in comparison to glasses without large nuclear quadrupole splitting. The echo amplitude does not change significantly when applying magnetic fields of up to 160 mT. These results could be explained by the influence of nuclear relaxation processes.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	3
2.1	Tieftemperatureigenschaften von Gläsern	3
2.2	Standardtunnelmodell	5
2.2.1	Verteilungsfunktion	7
2.3	Dielektrische Zweipuls-Polarisationsechos	8
2.4	Relaxationsprozesse	13
2.4.1	Longitudinale Relaxation	13
2.4.2	Transversale Relaxation - Spektrale Diffusion	14
2.5	Kerneffekte	15
2.5.1	Quadrupoleffekt	15
2.5.2	Zeemaneffekt	18
3	Experimentelle Methoden	21
3.1	Resonator	21
3.2	Erzeugung der tiefen Temperaturen	23
3.3	Messelektronik	24
3.4	Probe	26
4	Experimentelle Ergebnisse	27
4.1	Auswertung der Daten	27
4.1.1	Echosignal und Echoamplitude	27
4.1.2	Fehleranalyse	28
4.2	Experimentelle Ergebnisse	31

4.2.1	Thermalisierung der Probe	31
4.2.2	Dämpfungsmessung	33
4.2.3	Zerfallskurven	36
4.2.4	Magnetfeldrampe	39
5	Zusammenfassung und Ausblick	41
	Literaturverzeichnis	43

1. Einleitung

Die Festkörperphysik erforscht den Aufbau und die Eigenschaften kondensierter, fester Materie. Unterschieden werden dabei zwei Klassen von Festkörpern: Zum einen die perfekten Kristalle, in denen eine Nah- und Fernordnung existiert, da die Atome in ihnen streng periodisch angeordnet sind, zum anderen die amorphen Festkörper, zu denen auch die Gläser gehören. In diesen weisen die Atome eine ungeordnete Struktur auf, sodass lediglich eine Nahordnung vorliegt.

Die thermischen Eigenschaften von Kristallen bei tiefen Temperaturen werden gut durch das Debye-Modell beschrieben [Deb12]. Für amorphe Festkörper wurde aufgrund der Existenz von langwelligen Phononen ein Debye-ähnliches Verhalten bei tiefen Temperaturen erwartet. 1971 stellten Zeller und Pohl jedoch signifikante Unterschiede in der spezifischen Wärme und Wärmeleitfähigkeit amorpher Materialien im Vergleich zu ihren chemisch äquivalenten, kristallinen Formen fest [Zel71]. In weiteren Experimenten konnte nachgewiesen werden, dass es auch Abweichungen im dielektrischen und akustischen Verhalten gibt [Ens05].

Eine Erklärung dieser Beobachtungen konnten 1972, unabhängig voneinander, Anderson et al. und Phillips mit einem phänomenologischen Modell liefern [And72, Phi72]. Dieses geht davon aus, dass durch die ungeordnete Struktur für bestimmte Atome oder Atomgruppen mehrere, energetisch ähnliche Gleichgewichtslagen existieren, die durch eine Potentialbarriere voneinander getrennt sind. Bei niedrigen Temperaturen kann diese nicht mehr thermisch überwunden werden, ein Wechsel zwischen den Potentialmulden ist jedoch durch einen quantenmechanischen Tunnelprozess möglich. Solche Systeme werden daher als Tunnelsysteme und das zu Grunde liegende Modell als Standardtunnelmodell bezeichnet.

Das Standardtunnelmodell liefert gute Übereinstimmungen mit den experimentellen Ergebnissen [Las75] und ist damit die Basis der theoretischen Beschreibung der Tieftemperatureigenschaften amorpher Festkörper. Ein Nachteil dieses Modells liegt jedoch darin, dass es kein mikroskopisches Bild der Tunnelsysteme liefert. Die Natur der Tunnelteilchen ist weitestgehend unbekannt und nur in wenigen Materialien konnte durch dielektrische Messungen eine mikroskopische Vorstellung entwickelt werden [Baz08]. Des Weiteren war es nicht möglich, den gemessenen Einfluss eines magnetischen Feldes auf die dielektrischen Eigenschaften nicht magnetischer Gläser [Str98, Lud03] durch das Standardtunnelmodell zu beschreiben. Dieser wurde durch die Wechselwirkung des magnetischen Feldes mit den Quadrupol tragenden Atomkernen im Glas erklärt [Wü02, Wü04, Par04]. Dielektrische Messungen an Gläsern

mit großen Kernquadrupolmomenten lieferten zudem Hinweise auf bisher nicht berücksichtigte Relaxationsprozesse [Luc16].

In dieser Arbeit wurden dielektrische Zweipuls-Polarisationsechos an amorphen Arsentrisulfid durchgeführt, um die Relaxationseigenschaften der Tunnelsysteme in einem Glas mit vielen Kernquadrupolmomenten zu untersuchen. Dazu wurden Echozerfallskurven bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen und der Einfluss eines magnetischen Feldes untersucht. Zusätzlich wurde die Abhängigkeit von der elektrischen Feldstärke mit der theoretischen Vorhersage verglichen.

Kapitel 2 befasst sich zunächst mit den theoretischen Grundlagen des Standardtunnelmodells und den dielektrischen Polarisationsechos. Dabei werden die möglichen Relaxationsprozesse erklärt und der Einfluss von Kerneffekten erläutert. Die experimentellen Methoden, wie der Aufbau des Resonators, des Kryostaten und der Messelektronik, werden in Kapitel 3 behandelt. Hier wird auch ein kurzer Einblick in die physikalischen Eigenschaften der verwendeten Probe gegeben. Anschließend werden in Kapitel 4 die gemessenen Daten vorgestellt und im Hinblick auf die theoretischen Grundlagen analysiert. Abschließend wird das im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Experiment kurz zusammengefasst und ein Ausblick auf weiterführende Experimente gegeben.

2. Theoretische Grundlagen

2.1 Tieftemperatureigenschaften von Gläsern

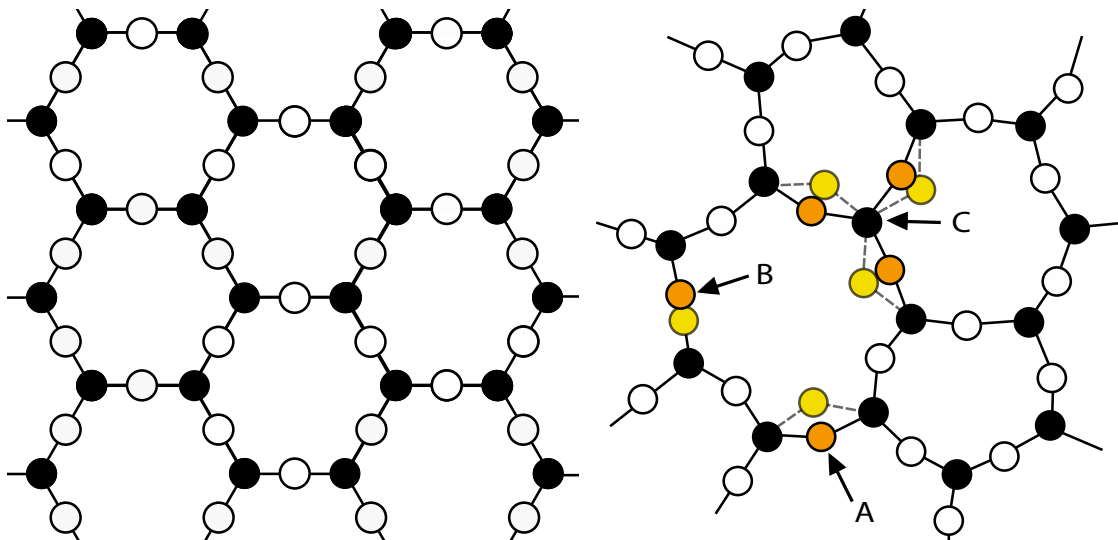


Abbildung 2.1: Vergleich von kristallinem (links) und amorphem (rechts) SiO₂ in zwei Dimensionen [Hun14]. Im kristallinen Festkörper besitzt jedes Atom eine eindeutige Gleichgewichtslage, während im amorphen Fall mehrere stabile Positionen möglich sind. Dies ist hier an den Stellen A, B und C angedeutet.

Bei der Entstehung von Gläsern kann sich aufgrund des schnellen Erstarrens keine Fernordnung ausbilden, weshalb sie zu den amorphen Festkörpern zählen. Die Bindungswinkel und Abstände der Atome im Festkörper variieren, sodass keine exakte Vorhersage über die Position eines Atoms möglich ist. Ein Vergleich von kristalliner und amorpher Struktur ist in Abb. 2.1 schematisch am Beispiel von Quarz (links) und Quarzglas (rechts) dargestellt, wobei sich zur Vereinfachung hierbei auf zwei Dimensionen beschränkt wird. Die weißen Kreise stellen Sauerstoffatome dar, die schwarzen Siliziumatome. Die chemische Zusammensetzung ist in beiden Fällen identisch. Im kristallinen Fall (links) ergeben sich durch die Periodizität regelmäßige Sechsecke mit jeweils 12 Atomen. Die amorphe Struktur (rechts) zeigt Anzeichen solcher Formen, jedoch variiert die Anzahl der Atome in einem Ring.

Dieser strukturelle Unterschied zeigt sich auch im physikalischen Verhalten amorpher Materialien. Im Bereich tiefer Temperaturen wurde erwartet, dass sich die thermischen Eigenschaften kristalliner und amorpher Festkörper nicht stark unterscheiden,

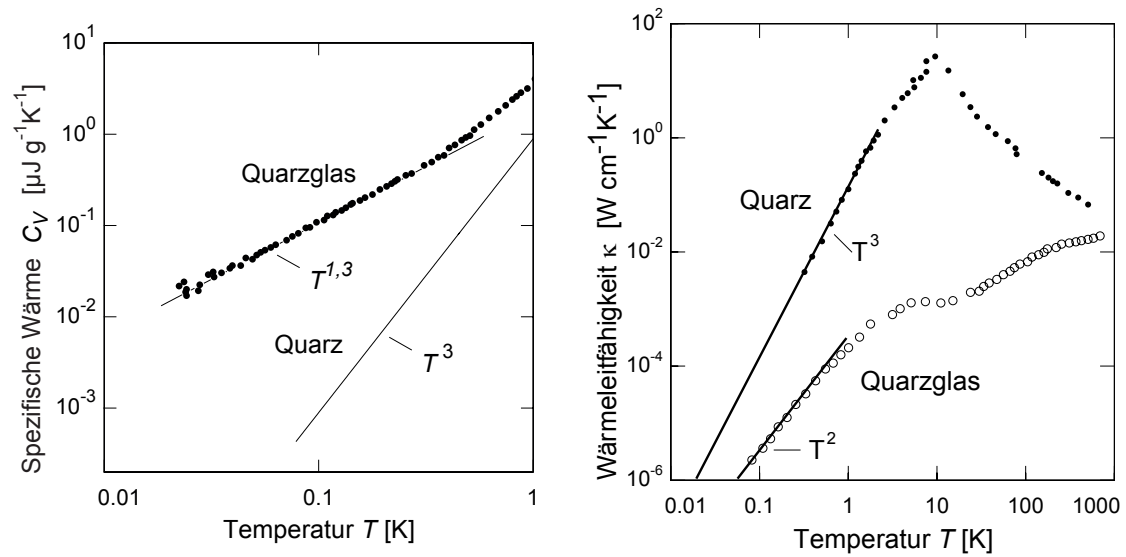


Abbildung 2.2: Messungen der spezifischen Wärme (links) und Wärmeleitfähigkeit (rechts) an kristallinem und amorphem SiO_2 [Zel71, Las75]. Das Quarzglas zeigt deutliche Abweichungen von der Debye-Theorie [Deb12].

da dort hauptsächlich Phononen existieren, deren Wellenlänge groß gegenüber den Atomabständen ist. Jedoch zeigten Messungen der spezifischen Wärme [Zel71] und Wärmeleitfähigkeit [Las75] an Gläsern eine signifikante Abweichung von dem von Debye vorhergesagten Verhalten für kristalline Festkörper. In Abb. 2.2 sind Messungen dieser Unterschiede an Quarz und Quarzglas gezeigt. Die spezifische Wärme weist bei tiefen Temperaturen, statt einer kubischen, eine nahezu lineare Abhängigkeit von der Temperatur auf und liegt einige Größenordnungen über der des chemisch äquivalenten Kristalls. Die Wärmeleitfähigkeit ist einige Größenordnungen kleiner als vorhergesagt und folgt einer quadratischen Temperaturabhängigkeit.

Dies lässt darauf schließen, dass in amorphen Festkörpern niederenergetische Anregungen existieren, die zur spezifischen Wärme beitragen. Zusätzlich müssen diese lokalisiert sein und als Streuzentren für Phononen dienen, wodurch die Wärmeleitfähigkeit verringert wird. Diese Anregungen dürfen jedoch in Kristallen nicht existieren und sind daher auf die strukturelle Unordnung im Festkörper zurückzuführen. Eine phänomenologische Erklärung der auftretenden Unterschiede konnten, unabhängig voneinander, Anderson et al. und Phillips mit ihrem Standardtunnelmodell liefern [And72, Phi72].

2.2 Standardtunnelmodell

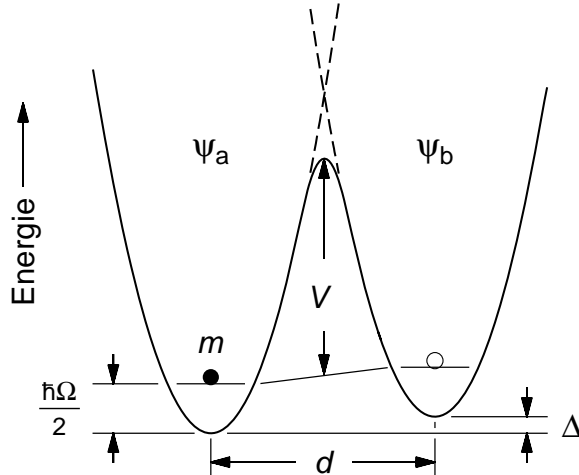


Abbildung 2.3: Tunnelteilchen der Masse m in einem Doppelmuldenpotential mit der Asymmetrieenergie Δ , Potentialbarriere V , Muldenabstand d und Grundzustandsenergie $\frac{\hbar\Omega}{2}$ nach [Fic07].

Das Standardtunnelmodell nimmt an, dass für bestimmte Atome oder Atomgruppen in einem amorphen Festkörper zwei energetisch ähnliche Gleichgewichtslagen existieren. Dieser Sachverhalt wird in Abb. 2.1 (rechts) an den Stellen A, B und C angedeutet. Physikalisch kann diese Situation durch ein harmonisches Doppelmuldenpotential mit Asymmetrieenergie Δ , Potentialbarriere V , Muldenabstand d im Konfigurationsraum und Grundzustandsenergie $\frac{\hbar\Omega}{2}$ beschrieben werden. Ein solches Potential ist in Abb. 2.3 dargestellt. Bei ausreichend hohen Temperaturen reicht die thermische Energie des Teilchens mit Masse m aus, um über die Potentialbarriere in die andere Potentialmulde zu gelangen. Sinkt die Temperatur unter den kritischen Wert $k_{\text{B}}T < V$, kann ein Übergang zwischen den Gleichgewichtslagen nur noch durch einen quantenmechanischen Tunnelprozess stattfinden. Ein solches System wird daher als *Tunnelsystem* und das zu Grunde liegende Modell als *Standardtunnelmodell* (STM) bezeichnet.

In der weiteren Beschreibung dieses Modells wird angenommen, dass bei tiefen Temperaturen lediglich der Grundzustand der Potentialmulden relevant ist und die einzelnen Tunnelsysteme nicht untereinander oder mit ihrer Umgebung wechselwirken. Über die physikalischen Eigenschaften des Tunnelteilchens werden im Standardtunnelmodell keine Annahmen getroffen.

Aus der stationären Schrödingergleichung ergeben sich die Eigenfunktionen des Systems, die einer Linearkombination der Eigenfunktionen der einzelnen Potentialmul-

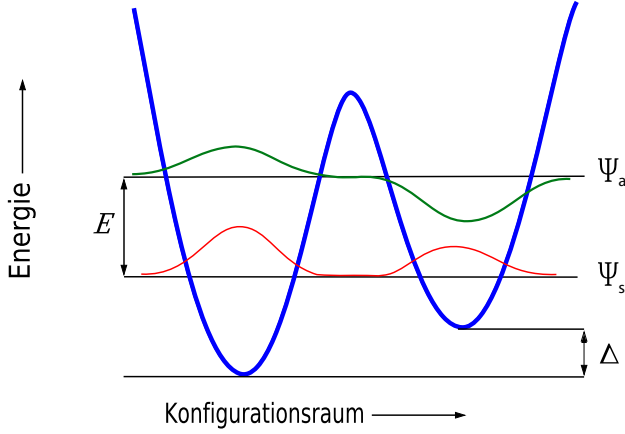


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung des Grund- (Ψ_s) und ersten angeregten Zustands (Ψ_a) des Doppelmuldenpotentials im Konfigurationsraum nach [Fic07]. Die Energiedifferenz der beiden Zustände wird als E und die Asymmetrieenergie als Δ bezeichnet.

den (ψ_a, ψ_b) entsprechen:

$$\Psi_s = \cos(\phi)\psi_a + \sin(\phi)\psi_b \quad (2.1)$$

$$\Psi_a = -\sin(\phi)\psi_a + \cos(\phi)\psi_b. \quad (2.2)$$

Der Winkel ϕ ist über $\tan(2\phi) = \Delta/\Delta_0$ definiert, wobei Δ_0 die sogenannte Tunnelaufspaltung ist und sich nach der WKB-Methode durch $\Delta_0 = \hbar\Omega \exp(-\lambda)$ mit dem Tunnelparameter $\lambda = \frac{d}{2\hbar}\sqrt{2mV}$ berechnen lässt. Die Energieeigenwerte ergeben sich nach [Hun14] zu

$$E_{a,s} = \frac{1}{2} \left(\hbar\Omega \pm \sqrt{\Delta^2 + \Delta_0^2} \right), \quad (2.3)$$

woraus eine Energieaufspaltung von

$$E = E_a - E_s = \sqrt{\Delta^2 + \Delta_0^2} \quad (2.4)$$

resultiert. Wird der Energienullpunkt in der Mitte zwischen E_a und E_s definiert, besitzen Ψ_a und Ψ_s die Energieeigenwerte $E/2$ und $-E/2$ und das Tunnelsystem lässt sich in der Basis (Ψ_a, Ψ_s) als Zweiniveausystem mit dem Hamilton-Operator

$$\mathcal{H}_{\text{TS}} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} E & 0 \\ 0 & -E \end{pmatrix} \quad (2.5)$$

beschreiben. In der lokalisierten Basis (ψ_a, ψ_b) ist dieser gegeben durch

$$\mathcal{H}'_{\text{TS}} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \Delta & -\Delta_0 \\ -\Delta_0 & -\Delta \end{pmatrix}. \quad (2.6)$$

In Abb. 2.4 sind die Eigenfunktionen eines Tunnelsystems mit $\Delta \neq 0$ und $\Delta_0 \neq 0$ im Konfigurationsraum dargestellt.

2.2.1 Verteilungsfunktion

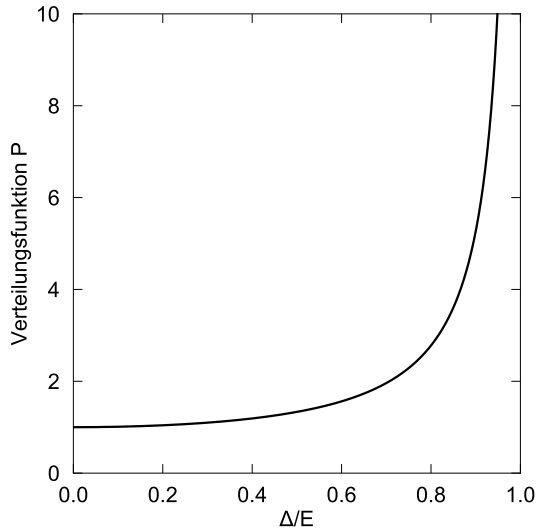


Abbildung 2.5: Verteilungsfunktion der Tunnelsysteme mit fester Energieaufspaltung E in Abhängigkeit von Δ/E . Symmetrische Tunnelsysteme befinden sich auf der linken und sehr asymmetrische Tunnelsysteme auf der rechten Seite des Graphen.

Aufgrund der strukturellen Unordnung amorpher Festkörper liegt die Annahme nahe, dass die Parameter der Tunnelsysteme gleichförmig und unabhängig voneinander verteilt sind. Die Verteilungsfunktion lässt sich daher schreiben als

$$P(\lambda, \Delta)d\lambda d\Delta = \bar{P}d\lambda d\Delta, \quad (2.7)$$

wobei \bar{P} ein materialabhängiger Parameter ist. Das im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Experiment regt Tunnelsysteme mit einer fest definierten Energieaufspaltung E an. Daher ist es sinnvoll, die Verteilungsfunktion in Abhängigkeit von E und Δ zu betrachten. Aus Gleichung (2.7) ergibt sich durch eine Jacobi-Transformation

$$P(E, \Delta)dEd\Delta = \bar{P} \frac{E^2}{E^2 - \Delta^2} dEd\Delta. \quad (2.8)$$

Die Verteilungsfunktion bei fester Energieaufspaltung ist wichtig für das Verständnis der Daten, da sie einen Einblick gibt, welche Tunnelsysteme angeregt werden können. In Abb. 2.5 ist die Verteilungsfunktion in Abhängigkeit von Δ/E aufgetragen. Der Graph zeigt eine Divergenz für stark asymmetrische ($\Delta/E \rightarrow 1$) Tunnelsysteme und konvergiert für symmetrische ($\Delta/E \rightarrow 0$) Tunnelsysteme. Dies bedeutet, dass in amorphen Festkörpern bei fest definierter Energieaufspaltung eine deutlich höhere Anzahl an sehr asymmetrischen als an symmetrischen Tunnelsystemen vorliegt.

2.3 Dielektrische Zweipuls-Polarisationsechos

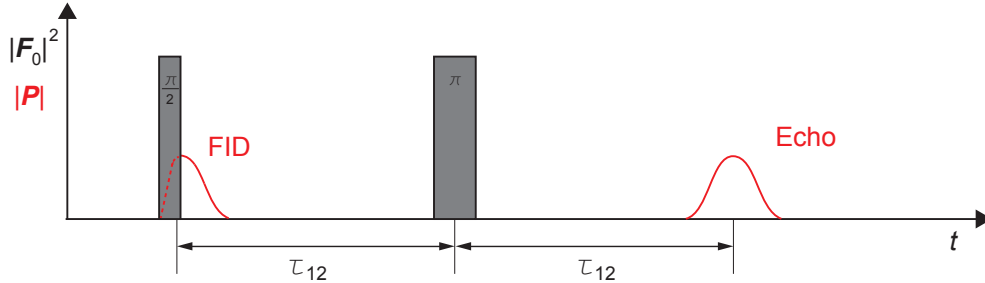


Abbildung 2.6: Zeitlicher Ablauf der Echo-Sequenz (grau) und makroskopische Polarisation der Glasprobe (rot). Die Polarisation der Probe zerfällt nach Ende des $\frac{\pi}{2}$ -Pulses zunächst im Free Induction Decay (FID) und tritt nach $t = 2\tau_{12}$ als spontanes Echo wieder auf. Eine solche Pulssequenz wird auch $\frac{\pi}{2}$ - π -Sequenz genannt.

Tunnelsysteme können, beispielsweise aufgrund von polaren Bindungen zwischen den Atomen, ein permanentes elektrisches Dipolmoment tragen. Dadurch koppeln diese an elektrische Felder und können somit mittels dielektrischer Messungen untersucht werden. Eine Methode dafür stellen dielektrische Polarisationsechos dar, die im Folgenden genauer erklärt werden.

Das Prinzip der Zweipuls-Polarisationsechos ist dem der Kernspinresonanz (NMR) sehr ähnlich. Jedoch werden die Zweiniveausysteme nicht von Spin- $\frac{1}{2}$ -Kernen in einem konstanten magnetischen Feld gebildet, sondern sind eine intrinsische Eigenschaft der Tunnelsysteme. Die elektrischen Dipolmomente der untersuchten Tunnelsysteme führen, im Gegensatz zur makroskopischen Magnetisierung durch ausgerichtete Spins, bei gemeinsamer Ausrichtung zu einer messbaren makroskopischen Polarisation der Probe. Der zeitliche Ablauf eines Zweipuls-Echoexperiments ist in Abb. 2.6 gezeigt. Die grauen Rechtecke stellen Hochfrequenz-Pulse mit den Pulslängen t_1 bzw. t_2 und Pulsabstand τ_{12} dar. Es wird angenommen, dass der Pulsabstand groß gegenüber der Pulsdauer ist und die Pulse damit als δ -ähnlich beschrieben werden können. Die rote Kurve zeigt die makroskopische Polarisation der Probe, die nach dem ersten Anregungspuls im sogenannten *Free Induction Decay* (FID) zerfällt und nach der Zeit $t = 2\tau_{12}$ als Echo wieder erscheint.

In Analogie zu NMR-Experimenten können Zweipuls-Polarisationsechos durch die in Abb. 2.7 dargestellten Blochkugeln erklärt werden. Da die Tunnelsysteme keine echten dreidimensionalen Spins sind, ist es wichtig von „Pseudospinvektoren“ zu sprechen. Die schwarzen Pfeile stellen jeweils einzelne Tunnelsysteme dar, der rote Pfeil gibt den Erwartungswert der gesamten Probe an. In dieser Darstellung steht

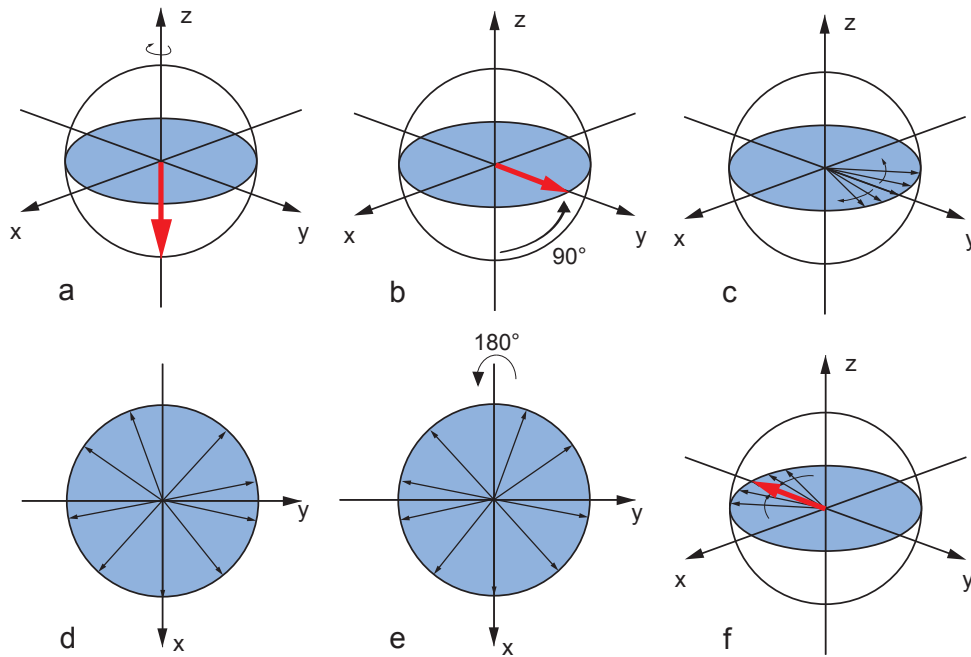


Abbildung 2.7: Beschreibung der Zweipuls-Polarisationsechos durch Blochkugeln nach [Fic13]. **(a)** $t = 0$. Alle Tunnelsysteme befinden sich zu Beginn im Grundzustand. **(b)** $t = t_1$. Ende des $\frac{\pi}{2}$ -Pulses. Es ist eine makroskopische Polarisation messbar. **(c)** $t > t_1$. Free Induction Decay. Die Phasen der einzelnen Pseudospinvektoren laufen aufgrund verschiedener Energien auseinander. **(d)** $t < \tau_{12}$. Die Pseudospins liegen weit verteilt in der x - y -Ebene. **(e)** $t = \tau_{12}$. Der π -Puls bewirkt einen Vorzeichenwechsel der y -Komponente jedes Pseudospinvektors. **(f)** $t = 2\tau_{12}$. Alle Pseudospinvektoren besitzen wieder die selbe Phase, es kommt zum Echo.

der Erwartungswert $\langle S_y \rangle$ für die makroskopische Polarisation der Probe. Die Projektion des roten Pfeils auf die y -Achse ist demnach ein Maß dafür, wie viele der Tunnelsysteme gemeinsam ausgerichtet sind. Der Erwartungswert $\langle S_z \rangle$ steht für die Besetzungszahldifferenz zwischen Grund- und angeregtem Zustand. Ein Tunnelsystem mit einem nach unten zeigenden Pseudospinvektor befindet sich demnach im Grundzustand Ψ_s , während ein nach oben zeigender Pseudospinvektor die Besetzung des angeregten Zustands Ψ_a darstellt. Alle anderen Richtungen implizieren eine Linearkombination der beiden Eigenzustände. Zur Verbesserung der Anschaulichkeit rotiert das Koordinatensystem mit der Frequenz der elektrischen Pulse ω_{EF} um die z -Achse. Dadurch wird die durch das externe elektrische Wechselfeld hervorgerufene Rotation der Pseudospinvektoren kompensiert.

Für weitere Erklärungen wird als Vereinfachung angenommen, dass sich bei tiefen Temperaturen, wie sie im Experiment vorliegen, zu Beginn einer Echosequenz alle Tunnelsysteme im Grundzustand Ψ_s befinden. Dies begründet sich aus der Beset-

zungszahldifferenz, die für Zweiniveausysteme durch

$$\Delta N = N \tanh\left(\frac{E}{2k_B T}\right) \quad (2.9)$$

gegeben ist und sich für niedrige Temperaturen der Gesamtanzahl an Tunnelsystemen N nähert. Abb. 2.4 zeigt, dass die Tunnelteilchen in diesem Zustand delokalisiert sind, wodurch die makroskopische Polarisation verschwindet.

Zu einem fest definierten Zeitpunkt $t = 0$ wird die Probe einem elektrischen Wechselfeld der Frequenz ω_{EF} in Form eines Pulses der Länge t_1 ausgesetzt. Dieser Puls bewirkt eine Rotation der Pseudospinvektoren um 90° um die x-Achse, weshalb er als $\frac{\pi}{2}$ -Puls bezeichnet wird. Durch die Rotation sind alle Pseudospins entlang der y-Achse ausgerichtet und es zeigt sich eine makroskopische Polarisation der Probe. Da die Pulsdauer jedoch sehr kurz ist, werden durch die Unschärferelation nicht nur Tunnelsysteme angeregt, deren Energieaufspaltung $E_{\text{TS}} = \hbar\omega_{\text{TS}}$ genau der Anregungsfrequenz $\hbar\omega_{\text{EF}}$ entspricht. Nach Ende des Pulses durchlaufen die Tunnelsysteme eine freie Zeitentwicklung, was im rotierenden Koordinatensystem einer Präzession der Pseudospinvektoren mit der Frequenz $\omega_d = \omega_{\text{EF}} - \omega_{\text{TS}}$ um die z-Achse entspricht. Die Pseudospinvektoren laufen demnach mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten in der x-y-Ebene auseinander und sammeln während dieser Zeit die quantenmechanische Phase $\Phi_1 = \omega_d t$ auf. Die makroskopische Polarisation nimmt daher im Free Induction Decay ab. Nach der Zeit $t = \tau_{12}$ wird die Probe einem weiteren Puls der Länge t_2 ausgesetzt. Dieser führt zu einer Rotation der Pseudospinvektoren um 180° um die x-Achse, weshalb er, analog zum ersten Puls, als π -Puls bezeichnet wird. Die Rotation bewirkt eine Änderung des Vorzeichens der y-Komponente für jeden Pseudospinvektor, was im anschaulichen Bild der Blochkugeln äquivalent zu einer Zeitinversion ist. Nach dem Puls durchlaufen die Pseudospins erneut eine freie Zeitentwicklung und generieren dabei die Phase $\Phi_2 = \omega_d(t - \tau_{12})$. Es ist leicht zu erkennen, dass die Phasen Φ_1 und Φ_2 nach weiteren $t = \tau_{12}$ gleich sind. Alle Pseudospinvektoren sind zu diesem Zeitpunkt entlang der -y-Achse ausgerichtet und es kommt erneut zu einer makroskopischen Polarisation, dem spontanen Echo.

Die Form des Echos ist dabei durch die Verteilung der angeregten Tunnelsysteme im Frequenzraum bestimmt und stellt einen Kompromiss zwischen Lorentz- und Gaußkurve dar [Hah50].

Eine weitere Veranschaulichung von Zweipuls-Echoexperimenten kann durch die von Parshin vorgestellten Pfaddiagramme gegeben werden [Par04]. Die Gesamtwellenfunktion eines Tunnelsystems ist eine Linearkombination der Energieeigenfunktionen Ψ_s und Ψ_a

$$\Psi(t) = c_1(t)\Psi_s + c_2(t)\Psi_a, \quad (2.10)$$

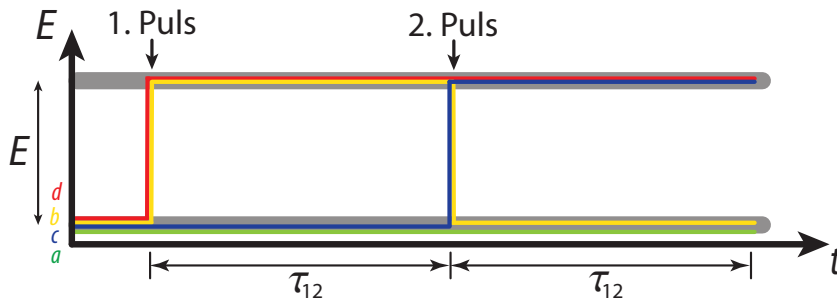


Abbildung 2.8: Darstellung einer Zweipuls-Echosequenz durch ein Pfaddiagramm nach Parshin [Par04]. Vertikale Linien stellen einen Übergang zwischen den Energieniveaus und horizontale Linien eine freie Zeitentwicklung dar.

wobei die Koeffizienten zu jeder Zeit die Bedingung

$$|c_1|^2 + |c_2|^2 = 1 \quad (2.11)$$

erfüllen müssen. Die Berechnung der zeitabhängigen Wellenfunktion beschränkt sich daher auf die Zeitentwicklung der Koeffizienten $c_1(t)$ und $c_2(t)$. Diese beschreiben jeweils die Möglichkeiten, dass ein Tunnelsystem seinen Energieeigenzustand bei Anlegen eines elektrischen Pulses wechseln oder in seinem bisherigen Zustand verbleiben kann.

Eine ausführliche Berechnung der Koeffizienten ist in anderen Arbeiten [Baz08] zu finden, im Folgenden soll lediglich die Zeitentwicklung anschaulich dargestellt werden. In Abb. 2.8 ist ein Pfaddiagramm für eine Zweipuls-Echosequenz gezeigt. Vertikale Linien stehen für einen Übergang zwischen den beiden Energieniveaus, der durch die elektrischen Pulse bei $t = 0$ und $t = \tau_{12}$ induziert werden kann. Horizontale Linien stehen für eine freie Zeitentwicklung, durch die das System abhängig von seiner Energie eine Phase $\Phi = E/\hbar \cdot t$ aufammelt. Diese wird im Pfaddiagramm durch die unter dem Pfad eingeschlossene Fläche dargestellt. Jede Möglichkeit der Entwicklung des Gesamtzustands eines Tunnelsystems, und damit jeder Beitrag zur Gesamtwellenfunktion, ist im Pfaddiagramm durch einen Pfad dargestellt.

Zu Beginn befinden sich nach Annahme alle Systeme im Grundzustand. Pfad **a** beschreibt die Möglichkeit, bei der das Tunnelteilchen seinen Anregungszustand weder beim ersten noch beim zweiten Puls ändert. Pfad **b** repräsentiert einen Übergang zwischen den Energieniveaus bei beiden Pulsen und Pfad **c** und **d** jeweils einen Übergang bei einem der beiden Pulse. Um zum spontanen Echo beizutragen, müssen die Pfadkombinationen zum Zeitpunkt $t = 2\tau_{12}$ zueinander die Phasenbeziehung $\Delta\Phi = 0$ besitzen. Diese Bedingung wird nur durch die Pfade **b** und **c** erfüllt, die während der Echosequenz beide eine Phase von $\Phi = E/\hbar \cdot \tau_{12}$ generieren. Die restlichen Pfade besitzen zum Ende der Sequenz eine unterschiedliche Phase und tragen daher nicht zum spontanen Echo bei.

Eine ausführliche Herleitung der Echoamplitude für ein einzelnes Tunnelsystem wurde schon in anderen Arbeiten [Baz08] durchgeführt. Im Folgenden soll jedoch eine kurze Motivation der Abhängigkeiten erfolgen. Das angelegte elektrische Wechselfeld $\mathbf{F}(t) = \mathbf{F}_0 \cos(\omega_{\text{EF}}t)$ wechselwirkt mit dem elektrischen Dipolmoment \mathbf{p} eines Tunnelsystems und bewirkt eine Änderung der Asymmetrieenergie $\delta\Delta$. Da die Änderung der Potentialbarriere V und des Muldenabstands d klein sind, ist $\delta\Delta_0$ vernachlässigbar gegenüber $\delta\Delta$ [Phi81]. Sind die elektrischen Feldstärken klein genug, kann die Wechselwirkung des Dipolmoments mit dem elektrischen Wechselfeld mit Hilfe der Störungstheorie 1. Ordnung berechnet werden. In der Basis der lokalisierten Zustände (ψ_a, ψ_b) lässt sich der Hamilton Operator daher schreiben als

$$\mathcal{H}' = \mathcal{H}'_{\text{TS}} + \mathcal{H}'_{\text{EF}} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \Delta & -\Delta_0 \\ -\Delta_0 & -\Delta \end{pmatrix} + \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \delta\mathbf{p} \mathbf{F}_0 \cos(\omega_{\text{EF}}t), \quad (2.12)$$

wobei $\delta\mathbf{p}$ die Änderung des Dipolmoments zwischen den beiden Potentialmulden ist. Durch Transformation in die Eigenbasis des störungsfreien Systems (Ψ_s, Ψ_a) erhält Gleichung (2.12) die Form

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} E & 0 \\ 0 & -E \end{pmatrix} + \frac{1}{2} \mathbf{P} \mathbf{F}_0 \cos(\omega_{\text{EF}}t), \quad (2.13)$$

wobei der Polarisationsoperator \mathbf{P} durch

$$\mathbf{P} = \frac{1}{E} \begin{pmatrix} \Delta & \Delta_0 \\ \Delta_0 & -\Delta \end{pmatrix} \delta\mathbf{p} \quad (2.14)$$

gegeben ist. Mit Hilfe des Hamilton-Operators kann nun die Zeitentwicklung eines zu Beginn im Grundzustand befindlichen Tunnelsystems während der Zweipuls-Sequenz berechnet werden. Es ergibt sich eine periodische Änderung der Besetzung der Energieniveaus mit der Rabi-Frequenz

$$\Omega_{\text{R}} = \frac{\delta\mathbf{p} \mathbf{F}_0 \Delta_0}{\hbar E}. \quad (2.15)$$

Die Echoamplitude eines einzelnen Tunnelsystems ist durch den Erwartungswert des Polarisationsoperators zum Zeitpunkt $t = 2\tau_{12}$ gegeben und ergibt sich nach [Baz08] zu

$$A_{\text{Echo}} = \langle \mathbf{P}(t = 2\tau_{12}) \rangle \sim \frac{\Delta_0}{E} \cos\left(\frac{\Omega_{\text{R}}t_1}{2}\right) \sin\left(\frac{\Omega_{\text{R}}t_1}{2}\right) \sin^2\left(\frac{\Omega_{\text{R}}t_2}{2}\right). \quad (2.16)$$

Aus Gleichung (2.16) ist leicht zu erkennen, dass die Echoamplitude durch die Bedingungen $\Omega_{\text{R}}t_1 = \frac{\pi}{2}$ und $\Omega_{\text{R}}t_2 = \pi$ maximiert wird. Im Bild der Pfaddiagramme (Abb. 2.8) unterdrückt diese Wahl der Parameter die Beiträge der nicht zum Echo

führenden Pfade \mathbf{a} und \mathbf{d} . Die $\frac{\pi}{2}$ - π -Bedingung kann im Experiment durch Einstellen geeigneter Pulslängen und elektrischer Feldstärken erfüllt werden und impliziert bei gleicher Feldstärke der Pulse, dass $t_2 = 2t_1$ gelten muss. Im Folgenden wird die Pulslänge des ersten Pulses daher als t_p bezeichnet.

Für kurze elektrische Pulse $\Omega_R t_p \ll 1$ vereinfacht sich Gleichung (2.16) durch eine Kleinwinkelnäherung zu

$$A_{\text{Echo}} \sim \frac{\Delta_0}{E} \left(\frac{\Omega_R t_p}{2} \right)^3 \sim (\delta \mathbf{p} \mathbf{F}_0 t_p)^3 \left(\frac{\Delta_0}{E} \right)^4. \quad (2.17)$$

Daraus lässt sich ableiten, dass hauptsächlich symmetrische Tunnelsysteme zum Echo beitragen, da nach Gleichung (2.4) eine große Tunnelaufspaltung Δ_0 eine kleine Asymmetrieenergie Δ zur Folge hat.

2.4 Relaxationsprozesse

Mit der bisherigen Beschreibung ist die Echoamplitude zum Zeitpunkt $t = 2\tau_{12}$ genau so groß wie zu Beginn des FID, da dort wieder alle angeregten Tunnelsysteme in Phase sind. In Experimenten wird jedoch eine Abnahme der Echoamplitude mit zunehmendem Pulsabstand beobachtet. Diese resultiert aus der Vernachlässigung der Wechselwirkung von Tunnelsystemen mit ihrer Umgebung, die im Folgenden erläutert wird.

2.4.1 Longitudinale Relaxation

Ein möglicher Relaxationsprozess, der als longitudinale Relaxation bezeichnet wird, ist die Wechselwirkung von Tunnelsystemen mit dem Phononenbad. Die zugehörige Relaxationszeit, die eine Gruppe von Tunnelsystemen benötigt, um nach einer Störung wieder das thermische Gleichgewicht zu erreichen, wird mit T_1 bezeichnet. Bei den im Experiment verwendeten tiefen Temperaturen spielen ausschließlich Ein-Phononen-Prozesse eine Rolle, bei denen ein Tunnelsystem ein Phonon absorbiert oder emittiert und dadurch seinen Anregungszustand ändert. Nach [Jä72] ergibt sich die Relaxationsrate aus der mittleren freien Weglänge der Phononen und Fermis goldener Regel zu

$$T_1^{-1} = E^3 K \left(\frac{\Delta_0}{E} \right)^2 \coth \left(\frac{E}{2k_B T} \right), \quad (2.18)$$

wobei K eine materialspezifische Konstante ist. Der Beitrag der longitudinalen Relaxation zur Echoamplitude eines einzelnen Tunnelsystems lässt sich daher schreiben als

$$W_1 = e^{-\frac{\tau_{12}}{T_1}}. \quad (2.19)$$

Aus Gleichung (2.18) folgt, dass vor allem symmetrische Tunnelsysteme ($\Delta \approx 0$) durch diesen Prozess relaxieren, da sie kleine T_1 -Zeiten besitzen.

2.4.2 Transversale Relaxation - Spektrale Diffusion

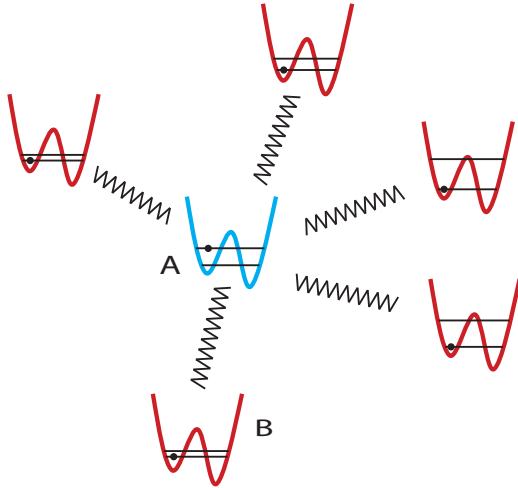


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung der Wechselwirkung von Tunnelsystemen im Festkörper. Durch die Echosequenz angeregte Systeme (**A**) sind in blau und nicht angeregte Systeme (**B**) in rot dargestellt. Nicht angeregte Tunnelsysteme können durch T_1 -Prozesse ihren Anregungszustand wechseln und verändern dadurch das elastische Feld an der Stelle eines angeregten Tunnelsystems.

Ein Relaxationsprozess, der bei den im Experiment verwendeten Pulsabständen weitaus dominanter ist, ist die spektrale Diffusion. Dieser Prozess wurde von [Kla62] zur Beschreibung von Spin-Echos entwickelt und von [Bla77] auf Polarisationsechos in amorphen Festkörpern angewandt.

Nach [Ens05] existieren bei Temperaturen von $T < 1$ K in amorphen Festkörpern 10^{17} bis 10^{18} Tunnelsysteme pro cm^3 . Eine Abschätzung von [Fic13] besagt, dass bei einer Zweipuls-Echosequenz etwa $4 \cdot 10^{11}$ Tunnelsysteme pro cm^3 resonant angeregt werden. Die Anzahl an angeregten Tunnelsystemen ist also deutlich geringer als die der nicht angeregten. Somit kann davon ausgegangen werden, dass jedes angeregte System von nicht angeregten Systemen umgeben ist. Diese Situation ist schematisch in Abb. 2.9 dargestellt, wobei angeregte Systeme (Gruppe **A**) in blau und nicht angeregte Systeme (Gruppe **B**) in rot abgebildet sind. Wechselt ein System aus Gruppe **B** durch einen T_1 -Prozess seinen Anregungszustand, verändert sich das elastische Feld an der Stelle des benachbarten Systems aus Gruppe **A**. Dies führt zu einer Änderung der Asymmetrieenergie Δ und damit auch der Energieaufspaltung E . Dadurch verliert das Tunnelsystem seine Phasenbeziehung zu den anderen Systemen aus Gruppe **A** und trägt nicht mehr zum Echo bei. Im anschaulichen Bild der Blochkugeln ändert sich während der Pulssequenz die Präzessionsgeschwindigkeit eines Pseudospinvektors, weswegen er zwischen dem ersten und zweiten Puls eine betragsmäßig andere Phase aufammelt als zwischen dem zweiten Puls und dem Echo. Zum Zeitpunkt $t = 2\tau_{12}$ besitzt dieser Vektor daher eine andere Phasenlage $\Phi \neq 0$ als die anderen Vektoren und trägt demnach nicht zum Echo bei.

Die Wahrscheinlichkeit für einen T_1 -Prozess nimmt mit der Zeit zu, sodass auch der Einfluss der spektralen Diffusion mit steigendem Pulsabstand wächst.

Nach [Kla62] und [Bla77] ergibt sich der Beitrag eines solchen Prozesses im Kurzzeitlimit $\tau_{12} \ll T_{1,\min}^B$ zu

$$W_t \left(\frac{\Delta}{E}, \tau_{12} \right) = e^{-m(T) \frac{\Delta}{E} \tau_{12}^2}, \quad (2.20)$$

wobei $m(T) \sim T^4$ eine temperaturabhängige, materialspezifische Konstante ist. Die starke Temperaturabhängigkeit lässt sich mit der stark ansteigenden Anzahl von Phononen bei Temperaturerhöhungen erklären. Gleichung (2.20) lässt darauf schließen, dass die spektrale Diffusion hauptsächlich asymmetrische Tunnelsysteme ($\Delta \approx E$) betrifft.

Die im Experiment messbare Gesamtechoamplitude ergibt sich schließlich aus der Integration der Echoamplitude (2.17) und der Beiträge der Relaxationsprozesse (2.19, 2.20) über ein Ensemble aus Tunnelsystemen, wobei mit der Verteilungsfunktion aus Gleichung (2.8) gewichtet werden muss.

2.5 Kerneffekte

Messungen von Ludwig zeigten eine Magnetfeldabhängigkeit der Echoamplitude an nicht magnetischen Gläsern [Lud03]. Dieses Verhalten wird vom Standardtunnelmodell nicht vorhergesagt, da es keine Annahmen über die physikalischen Eigenschaften der tunnelnden Teilchen macht. Der gemessene Effekt konnte durch den Einfluss von Kernquadrupolmomenten erklärt werden [Wü02, Wü04]. Im folgenden Abschnitt soll eine kurze Einführung in die Beschreibung von Kerneffekten gegeben werden, wobei der Ausführung von [Baz08] gefolgt wird. Für eine detailliertere Betrachtung wird auf die Arbeiten von Würger [Wü04] und Parshin [Par04] verwiesen.

2.5.1 Quadrupoleffekt

Kerne mit einem Kernspin $I \geq 1$ besitzen durch ihre nicht kugelsymmetrische Ladungsverteilung ein elektrisches Kernquadrupolmoment. Dieses koppelt an elektrische Feldgradienten $\nabla \mathbf{F}_{\mathbf{EF}}$, die durch die umliegenden Atome im Glas entstehen können. Im Allgemeinen ist der elektrische Feldgradient für ein Tunnelteilchen in den beiden Potentialmulden verschieden, was in Abb. 2.10 schematisch dargestellt ist. Wechselt das Teilchen durch einen Tunnelprozess die Potentialmulde, ändert sich der auf dieses wirkende elektrische Feldgradient. Im Folgenden wird angenommen, dass die Tunnelbewegung des Teilchens einer Rotation um den Winkel $\theta_T = 2\theta$

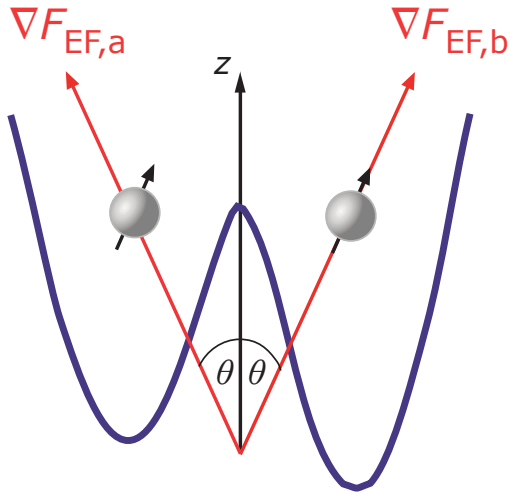


Abbildung 2.10: Schematische Darstellung eines Tunnelsystems mit Kernquadrupolmoment. Die schwarzen Pfeile geben die Ausrichtung des Kernspins und die roten Pfeile den räumlich abhängigen elektrischen Feldgradienten an. Die Tunnelbewegung des Teilchens entspricht einer Rotation um den Winkel $\theta_T = 2\theta$.

entspricht und sich der Feldgradient nur durch diese räumliche Orientierung unterscheidet. Dadurch, dass die Relaxationsrate für Kerne mit kleinem Quadrupolmoment klein gegenüber der Tunnelfrequenz ω_{TS} ist [Sze75], bleibt die Ausrichtung des Kernspins I trotz Änderung des Feldgradienten gleich. Die Annahme von kleinen Kernrelaxationsraten wird für Kerne mit großen Quadrupolmomenten schlechter, da diese proportional zur quadratischen Quadrupolaufspaltung ω_q^2 zunimmt [Woe63].

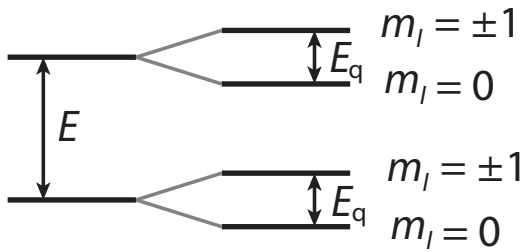


Abbildung 2.11: Termschema eines Tunnelsystems mit Hyperfeinstrukturaufspaltung für einen tunnelnden Spin-1-Kern. Zusätzlich zu der normalen Energieaufspaltung E des Tunnelsystems, spaltet sich jedes Niveau in zwei Subniveaus mit der Aufspaltung E_q .

Die Wechselwirkung des Kernquadrupolmoments mit einem elektrischen Feldgradienten lässt sich nach [Abr61] durch den Hamiltonoperator

$$\mathcal{H}_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \left[3I_z^2 - I(I+1) + \frac{1}{2}\eta(I_+^2 + I_-^2) \right] \quad (2.21)$$

in der Basis der Hauptachsen des elektrischen Feldgradienten beschreiben. Dabei sind eQ das skalare Quadrupolmoment, eq die Stärke des elektrischen Feldgradienten, I_z die z-Komponente des Kernspins, η der Asymmetriefaktor und I_{\pm} die Auf- und Absteigeoperatoren. Der Asymmetriefaktor berücksichtigt dabei die Anteile des elektrischen Feldgradienten, die von der Hauptachse abweichen. Der Hamiltonoperator aus Gleichung (2.12) muss um den Einfluss der Kernquadrupolmomente erweitert

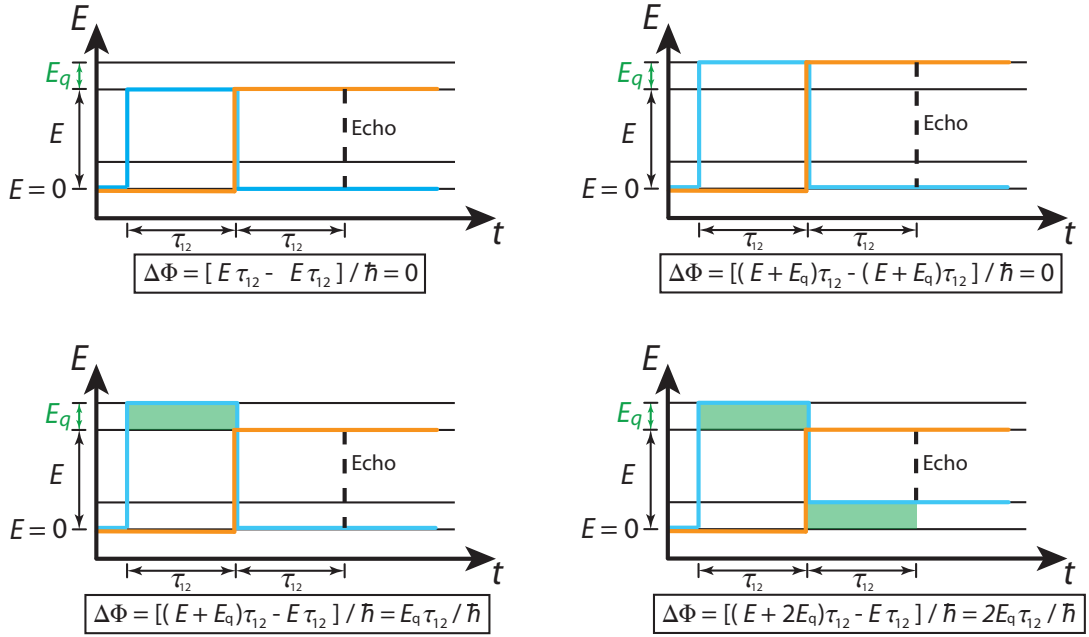


Abbildung 2.12: Pfaddiagramme von vier zum Echo beitragenden Pfadkombinationen in einem Vierniveausystem [Pol17]. Ein Beitrag zum spontanen Echo ist nur gegeben, wenn die Phasendifferenz $\Delta\Phi$ der Pfade Null oder ein Vielfaches von 2π ist.

werden und ergibt sich daher zu

$$\mathcal{H}_{\text{ges}} = \mathcal{H} \otimes \mathbb{1}_Q + \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \otimes \mathcal{H}_{Q_a} + \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \otimes \mathcal{H}_{Q_b}, \quad (2.22)$$

mit dem Einheitsoperator $\mathbb{1}_Q$ in der vorher gewählten Basis. In dieser Gleichung wurde berücksichtigt, dass der elektrische Feldgradient in den beiden Mulden a und b verschieden ist. Die Wechselwirkung führt damit zu einer Hyperfeinaufspaltung der Energieniveaus eines Tunnelsystems. Ein tunnelnder Atomkern mit Kernspin I kann bezüglich des elektrischen Feldgradienten die $2I + 1$ Spinzustände $I_z = -I, -I + 1, \dots, I - 1, I$ annehmen. Für $I = 1$ und $\eta = 0$ sind die Subniveaus $I_z = \pm 1$ energetisch entartet und das System lässt sich als Vierniveausystem mit Tunnelaufspaltung E und Quadrupolaufspaltung E_q beschreiben. Das zugehörige Termschema ist in Abb. 2.11 dargestellt.

Bei ausreichend tiefen Temperaturen und kleiner Energieaufspaltung durch die Kernquadrupole $E_q \ll k_B T \ll E$ kann davon ausgegangen werden, dass alle Subniveaus des Grundzustands mit gleicher Wahrscheinlichkeit besetzt sind. Die elektrischen Pulse führen nun nicht mehr zu einer Überlagerung der beiden Energieeigenzustände des Tunnelsystems, sondern zu einer Mischung von allen Subniveaus. Dieser Sachverhalt lässt sich anschaulich im Bild der bereits erklärten Pfaddiagramme nachvollzie-

hen. In Abb. 2.12 sind die Pfaddiagramme von vier möglichen zum Echo beitragenden Pfadkombinationen in einem Vierniveausystem gezeigt und die aufgenommene Phasendifferenz $\Delta\Phi$ in grün eingezeichnet. Zusätzlich zu den Kombinationen, die eine Phasendifferenz $\Delta\Phi = 0$ aufweisen, können noch jene zum Echo beitragen, welche $\Delta\Phi = E_q\tau_{12}/\hbar$ und $2E_q\tau_{12}/\hbar$ aufsammeln. Diese führen genau dann zu einer makroskopischen Polarisation, wenn die Phasendifferenz zum Zeitpunkt $t = 2\tau_{12}$ ein Vielfaches von 2π beträgt. Daraus resultieren Oszillationen der Echoamplitude in Abhängigkeit des Pulsabstands mit Frequenzen von $\omega_q = E_q/\hbar$ und $2E_q/\hbar$. Diese Oszillationen werden *Quantenschwebung* genannt und können in Zweipuls-Echoexperimenten beobachtet werden. Eine Rechnung von [Baz08] für $I = 1$ und $\eta = 0$ liefert für die zeitabhängige Echoamplitude eines einzelnen Tunnelsystems

$$A_{\text{Echo}}(t = 2\tau_{12}) \sim \left(\frac{\Delta_0}{4}\right)^4 \left[1 - A_{\text{Mod}} \sin^4\left(\frac{\omega_q\tau_{12}}{2}\right)\right], \quad (2.23)$$

wobei die Modulationsamplitude durch

$$A_{\text{Mod}} = \frac{16}{3} \left(\frac{\Delta}{E} \sin(\theta_T)\right)^2 \quad (2.24)$$

gegeben ist. Die Größe θ_T ist dabei der in Abb. 2.10 eingeführte Rotationswinkel des Tunnelteilchens. Der Vorfaktor $\left(\frac{\Delta_0}{4}\right)^4$ stellt die Echoamplitude eines Zweiniveausystems dar (vgl. Gleichung (2.17)) und ist damit die maximal erreichbare Amplitude. Gleichung (2.24) lässt darauf schließen, dass nur Tunnelsysteme mit $\Delta \neq 0$ zur Quantenschwebung beitragen. Da diese auch von spektraler Diffusion betroffen sind, nimmt die Oszillation der Echoamplitude schnell mit der Zeit ab und die Quantenschwebung ist nur für kurze Pulsabstände τ_{12} sichtbar.

2.5.2 Zeemaneffekt

Besitzt ein Tunnelteilchen einen Kernspin $I \neq 0$, so kann das magnetische Moment des Kerns an externe magnetische Felder \mathbf{B} koppeln. Der Hamiltonoperator aus Gleichung (2.22) erweitert sich um den Summanden

$$\mathcal{H}_{Ze} = \mathbb{1} \otimes -\gamma\hbar\mathbf{B}\mathbf{I}, \quad (2.25)$$

wobei $\mathbb{1}$ den Einheitsoperator in der lokalisierten Basis darstellt, und es kommt zum Zeemaneffekt. Im nicht verschwindenden magnetischen Feld bewirkt dieser eine zusätzliche Aufspaltung und Verschiebung der Energieniveaus. Die energetische Entartung der Zustände $m_I = \pm 1$ wird aufgehoben, wodurch sich im Pfaddiagramm weitere mögliche Pfade ergeben, die zur Gesamtwellenfunktion beitragen. Die Energiedifferenz E_q der Kernspinzustände, und damit die Frequenz der Quantenschwebung, ändert sich mit der Größe des magnetischen Feldes. Überschreitet diese einen

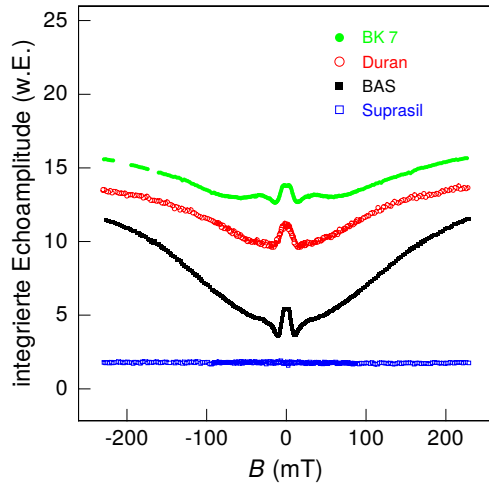


Abbildung 2.13: Echoamplitude in Abhängigkeit des magnetischen Feldes für vier verschiedene Gläser [Lud03]. Suprasil ist die einzige der hier gezeigten Proben, die (fast) keine Quadrupolmoment tragenden Kerne enthält.

kritischen Wert, wird die Mischung der Kernspinzustände durch die Tunnelbewegung vernachlässigbar. Die Quantenschwebung verschwindet und die Echoamplitude nähert sich der eines Zweiniveausystems an. Anschaulich kann dies dadurch begründet werden, dass sich der Kernspin ab einem ausreichend großen magnetischen Feld, das in beiden Mulden in die gleiche Richtung zeigt, nur noch nach diesem ausrichtet und damit nicht mehr abhängig von lokalen elektrischen Feldgradienten ist. Bei einem Übergang in die andere Potentialmulde findet daher keine Neuausrichtung des Kernspins statt.

Eine Messung der Echoamplitude in Abhängigkeit des B-Feldes von [Lud03] für die Gläser BK7, Duran, BAS und Suprasil ist in Abb. 2.13 gezeigt. Beginnend im Nullfeld sinkt die Echoamplitude zunächst mit größer werdender magnetischer Flussdichte, was aus der Aufspaltung der Energieniveaus und damit erhöhten Anzahl an Pfaden resultiert. Für größere Magnetfelder wird die Entkopplung der Tunnelbewegung von der Kernwechselwirkung erkennbar, da die Echoamplitude mit steigendem B-Feld zunimmt. Von den vier vermessenen Gläsern enthält Suprasil als einziges nahezu keine Quadrupol tragenden Kerne, was dazu führt, dass keine Abhängigkeit der Echoamplitude von magnetischen Feldern erkennbar ist.

3. Experimentelle Methoden

Nachdem die theoretischen Grundlagen zum Tieftemperaturverhalten von amorphen Festkörpern besprochen wurden, soll im folgenden Kapitel eine Übersicht über die experimentellen Methoden gegeben werden, die zur Messung der dielektrischen Polarisationssechos benutzt wurden.

Dafür wird zunächst der verwendete Resonator und dessen Einbau in den Kryostaten erklärt. Anschließend wird ein Einblick in die Messelektronik zum Auslesen des Echosignals gegeben und die vermessene Probe charakterisiert.

3.1 Resonator

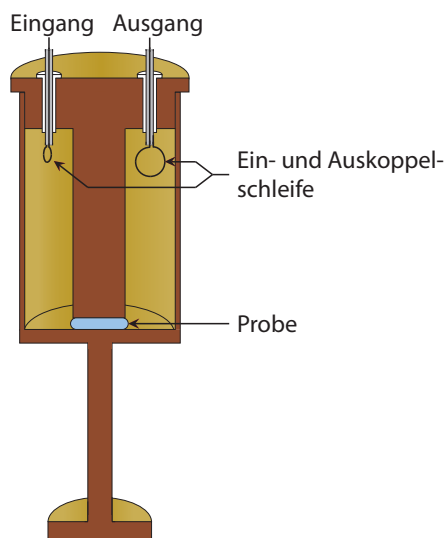


Abbildung 3.1: Schematisches Schnittbild des in der Arbeit verwendeten Resonators. Durch kleine Kapazität und Induktivität ist mit diesem Aufbau eine hohe Resonanzfrequenz möglich.

In dieser Arbeit wurde zum Messen der dielektrischen Polarisationssechos ein elektrisches Wechselfeld mit einer Frequenz von etwa 1400 MHz verwendet. Für solche hohen Frequenzen sind kleine Kapazitäten und Induktivitäten nötig. Gleichzeitig soll jedoch eine makroskopische Probe untersucht werden. Diese Anforderungen werden von einem Topfkreisresonator erfüllt, dessen Aufbau schematisch in Abb. 3.1 dargestellt ist. Der Resonator besteht aus einem 54 mm hohen Hohlzylinder aus vergoldetem, sauerstofffreiem Kupfer mit einem Durchmesser von 20 mm. Über einen 17 mm langen Fuß wird er an die Experimentierplattform geschraubt und ist so thermisch an diese gekoppelt.

Von der Mitte des Deckels ragt ein 31 mm langer massiver Kupferzylinder mit einem Durchmesser von 8 mm in den Hohlraum und lässt einen etwa 3 mm breiten

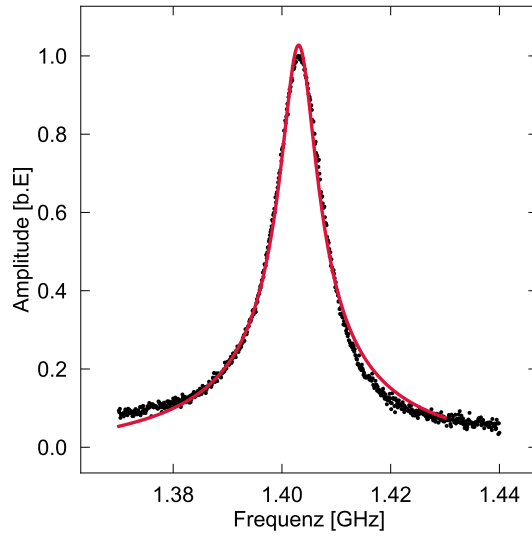


Abbildung 3.2: Aufgenommene Resonanzkurve mit Lorentz-Anpassung bei 10 mK. Man erhält eine Resonanzfrequenz von 1403 MHz und eine Güte von 212.

Spalt zum Boden des Resonators frei. Dieser Aufbau kann in guter Näherung als LC-Schwingkreis behandelt werden, wobei der Spalt zwischen Innenleiter und Boden als Kapazität dient und der Innenleiter zusammen mit dem Hohlzylinder die Induktivität bildet. Das von diesem Resonator erzeugte elektrische Feld ist im Bereich zwischen Innenleiter und Boden maximal und besonders homogen, weshalb dort die Probe platziert wird und als Dielektrikum dient. Zwischen Probe und Resonatorboden wird zur besseren thermischen Ankopplung etwas Vakuumpfett gegeben.

Die Ein- und Auskopplung der hochfrequenten Signale geschieht über versilberte Kupferdrahtschleifen, die sich am Deckel des Resonators befinden, da das magnetische Feld dort maximal ist. Die Stärke der Kopplung kann durch die vom Magnetfeld durchflossene Fläche der Schleifen, und damit durch deren Winkel zum Innenleiter, eingestellt werden. Die Ausrichtung der Auskoppelschleife wurde im Experiment senkrecht zum Innenleiter gewählt, um das maximale Signal aus der Probe zu erhalten. Für das eingehende Signal wurde eine schwache Kopplung eingestellt, damit elektrisches Rauschen möglichst schlecht eingekoppelt wird.

Der gesamte Resonator ist vollständig von einer supraleitenden Spule umgeben, wodurch die Probe mit einem Magnetfeld durchsetzt werden kann. Der Fuß des Resonators sorgt zusätzlich dafür, dass die Probe möglichst in der Mitte der Spule liegt, da das Magnetfeld dort besonders homogen ist.

Mit dem hier beschriebenen Aufbau erhält man bei 10 mK die in Abb. 3.2 dargestellte Resonanzkurve. Durch numerische Anpassung einer Lorentzkurve mit konstantem Untergrund können die Resonanzfrequenz zu $f_r = 1403$ MHz und die Güte zu $Q = 212$ bestimmt werden. Die Güte beschreibt dabei das Verhältnis von Energie zu Beginn E_R und Energieverlust ΔE_R innerhalb einer Schwingungsperiode

$$Q = 2\pi \frac{E_R}{\Delta E_R}.$$

3.2 Erzeugung der tiefen Temperaturen

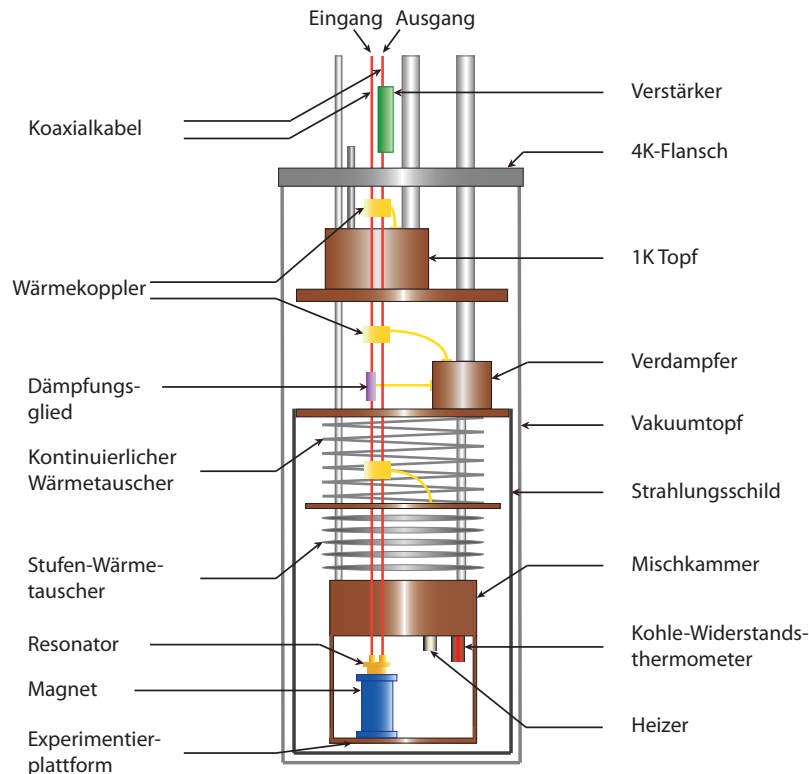


Abbildung 3.3: Schematischer Aufbau des verwendeten Verdünnungskryostaten mit verschiedenen Kühlstufen. Der hier gezeigte Teil ist vollständig von 4 K kaltem, flüssigem Helium umgeben. Der Resonator ist innerhalb des Magneten auf der Experimentierplattform angebracht.

Damit möglichst viele Tunnelsysteme zum Echo beitragen, muss die Besetzungszahldifferenz zwischen Grund- und angeregtem Zustand maximiert werden. Tunnelsysteme, die resonant mit einer Frequenz von 1400 MHz angeregt werden, besitzen eine Energieaufspaltung von $E = k_B \cdot 67 \text{ mK}$. Um thermische Anregungen zu vermeiden, werden daher ausreichend tiefe Temperaturen benötigt, welche mit einem $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verdünnungskryostaten erreicht werden. Dessen Funktionsweise wird in vielen Arbeiten [Ens05] ausführlich erklärt, weshalb auf eine genauere Ausführung an dieser Stelle verzichtet wird.

Ein schematischer Aufbau des Kryostaten ist in Abb. 3.3 zu sehen. Der abgebildete Vakuumtopf befindet sich in einem mit flüssigem Helium gefüllten, superisolierten Dewar, was Temperaturen von ca. 4 K zur Folge hat. Am 1K-Topf liegt die Temperatur bei etwa 1,2 K und am Verdampfer bei 0,7 K. In der Mischkammer können Minimaltemperaturen von rund 7 mK erreicht werden. Die Temperatur auf der Experimentierplattform wird von dieser Basistemperatur aus durch geregeltes Heizen ein-

gestellt. Die Mischkammer samt Experimentierplattform ist von einem Strahlungsschild umgeben, das von innen aus Kupfer und von außen aus Blei besteht. Dieses steht in thermischem Kontakt zum Verdampfer, wodurch das Blei supraleitend wird und somit die Experimentierplattform und die darauf befindlichen Experimente von magnetischen Feldern abschirmt, die die Messung beeinflussen könnten. Die Kupferschicht dient zur thermischen Kopplung mit dem Verdampfer und schützt zusätzlich vor der Wärmestrahlung des 4 K warmen Heliumbades.

Zur Übertragung der hochfrequenten Signale zur Experimentierplattform und von dieser weg werden unterhalb des 1K-Topfes Niob-Titan-Koaxialkabel verwendet. Diese werden ab 9,2 K supraleitend, was die ohmschen Verluste minimiert. Zusätzlich wird dadurch die Wärmeleitfähigkeit entlang des Kabelwegs vermindert und somit nur wenig Wärme über die elektrischen Leitungen ins Experiment eingebracht. Die Kabel durchlaufen auf dem Weg zum Resonator mehrere Wärmekoppler, die die Leitung auf die jeweilige Umgebungstemperatur thermalisieren und dadurch den Wärmeeintrag der sich bei Raumtemperatur befindlichen Messelektronik noch weiter minimieren.

Um das durch die Messelektronik bei Raumtemperatur hervorgerufene Rauschen des Eingangssignals zu minimieren, ist auf der Einkoppelseite ein 20 dB Dämpfungsglied angebracht. Auf der Auskoppelseite befindet sich oberhalb des 4K-Flansches ein Tieftemperaturverstärker, der dafür sorgt, dass das ausgehende Signal möglichst rauscharm verstärkt wird. Die Temperaturmessung erfolgt über ein Kohle-Widerstandsthermometer, das thermisch mit der Experimentierplattform verbunden ist.

3.3 Messelektronik

Eine Skizze des elektronischen Aufbaus zum Erzeugen der elektrischen Pulse und Auslesen des Echos ist in Abb. 3.4 (links) gezeigt. Geräte, die außerhalb des blauen Kastens liegen, werden bei Raumtemperatur betrieben. Um Reflexionen zu vermeiden, besitzen alle Kabel, Verbindungen und Geräte eine Impedanz von 50Ω .

Das hochfrequente Signal wird von einem Signalgenerator (Rohde & Schwarz SMT06) mit der Resonanzfrequenz des Resonators und einer Amplitude von 13 dBm erzeugt. Dieses Signal wird anschließend durch einen Leistungsteiler in zwei gleich große Anteile aufgeteilt, von denen eines später als Referenzsignal dient. Aus dem zweiten Teil des kontinuierlichen Signals werden die Anregungspulse ausgeschnitten. Um das Signal zwischen den beiden Pulsen zu unterdrücken, geschieht dies durch zwei Schalter in Serie, zwischen denen ein 5 dB Dämpfungsglied eventuell auftretende stehende Wellen dämpft. Die Steuerung dieser Schalter wird von einem Pulsgenerator (Stanford Research Systems INC. Model DG535) übernommen. Bevor die Pulse in den Kryostaten gelangen, durchlaufen sie ein Dämpfungsglied, das im Bereich von

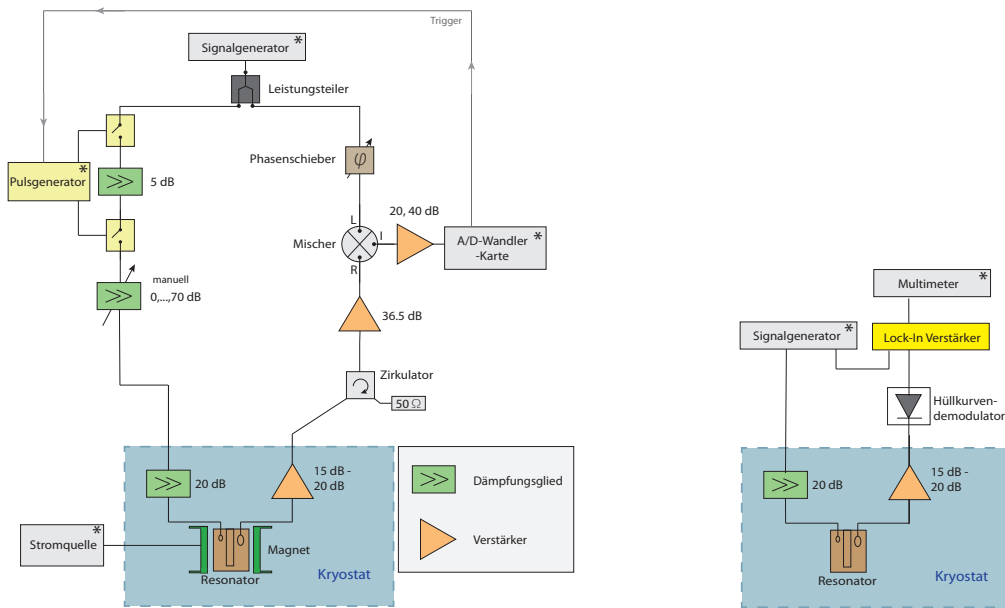


Abbildung 3.4: Schematischer Aufbau der verwendeten Messelektronik zum Messen des Echos (links) und der Resonanzfrequenz (rechts). Alle mit einem „*“ versehenen Bauteile sind durch die Auslesesoftware [Sch16] ansteuerbar. Geräte außerhalb des blauen Kastens werden bei Raumtemperatur betrieben.

0 dB – 70 dB manuell einstellbar ist. Dadurch können Messungen bei verschiedenen Feldstärken durchgeführt werden. Im Kryostaten angekommen werden die Pulse, wie vorher beschrieben, noch einmal um 20 dB gedämpft, bevor sie in den Resonator eingekoppelt werden.

Wie bereits erwähnt, wird das von der Probe ausgehende Signal von einem Tieftemperaturverstärker (Kuhne electronics GmbH LNA 1020 A - Cool) verstärkt und dem Zirkulator (Aertech Industries A4C-9011-M) übergeben. Dieser absorbiert das von außerhalb des Kryostaten betriebenen Geräten verursachte Rauschen in einem 50 Ω Widerstand und leitet das von der Probe kommende Signal weiter. Anschließend wird dieses Signal durch einen weiteren, bei Raumtemperatur betriebenen Verstärker (Kuhne electronics LS-Band Super Low Noise Broadband Amplifier) verstärkt und in einem Mischer (MITEq DM0052LA2) mit dem zu Beginn erhaltenen Referenzsignal multipliziert, um die Trägerfrequenz zu entfernen. Das Referenzsignal durchläuft vor dem Mischer einen Phasenschieber, durch den die Phase der beiden Signale angepasst wird, um ein maximales Echosignal zu erhalten. Vom Signal bleiben danach die Einhüllende der Pulse, des Free Induction Decays und des Echos übrig. Nach einer weiteren Verstärkung (Comlinear Corporation CLC100 Video Amplifier) digitalisiert eine A/D-Wandler-Karte (GaGe CompuScope 14200) die Sequenz und übergibt sie

einem Computer. Zusätzlich steuert diese den Pulsgenerator an und startet auch die Echosequenz.

Zur Erzeugung des magnetischen Feldes an der Probe wird eine supraleitende Niob-Titan-Spule verwendet, die durch eine externe Stromquelle (Keithley 2601 Source-Meter) betrieben wird. Zwischen der eingestellten Stromstärke und der magnetischen Flussdichte gilt näherungsweise der lineare Zusammenhang

$$B = 0,229 \frac{\text{T}}{\text{A}} \cdot I,$$

wobei der Vorfaktor eine spulenabhängige Konstante ist. Bei maximal einstellbarer Stromstärke wird eine magnetische Flussdichte von etwa 230 mT erreicht.

Die Messelektronik zum Bestimmen der Resonanzfrequenz ist schematisch in Abb. 3.4 (rechts) dargestellt. Der Aufbau innerhalb des Kryostaten ist äquivalent zu dem bereits im Rahmen der Echomessung beschriebenen. Die Geräte sind ebenfalls auf 50Ω Impedanz angepasst. Das hochfrequente Signal verlässt den Signalgenerator amplitudenmoduliert und durchläuft innerhalb des Kryostaten einen Kabelweg analog zur Messung des Echos. Das vom Kryostaten ausgehende Signal durchläuft zunächst eine Demodulationsdiode (Hewlett Packard 423B Crystal Detector) und wird anschließend durch einen Lock-In-Verstärker (Ithaco Dynatrac 393 Lock-In Amplifier) mit dem vom Signalgenerator kommenden Referenzsignal verglichen und die Verstärkung berechnet. Der Verstärker wird durch ein Multimeter (Keithley 195A Digital Multimeter) ausgelesen, das die Daten anschließend an einen Computer übermittelt.

3.4 Probe

Ziel dieser Arbeit war es, eine Probe zu untersuchen, die einen großen Anteil an Kernquadrupol tragenden Atomen besitzt. Amorphes Arsentrisulfid (As_2S_3) stellt daher eine geeignete Wahl dar. Schwefel besitzt vier stabile Isotope, von denen nur eines einen Kernspin $I \neq 0$ besitzt. Dieses kommt jedoch lediglich mit einer Häufigkeit von 0,75% vor und ist daher vernachlässigbar [Sto13]. Im Fall von Arsen, das zu 40% an der Bindung beteiligt ist, existiert mit ^{75}As nur ein stabiles Isotop. Dieses weist einen Kernspin von $I = \frac{3}{2}$ auf und besitzt ein Kernquadrupolmoment von $Q_{\text{As}} = 0,31$ barn [Com97]. Die Quadrupolaufspaltung in der Bindung mit Schwefel ist sehr gut bekannt und wurde von Rubinstein bei 4,2 K zu 71,5 MHz mit einer Breite von 3,5 MHz bestimmt [Rub74]. Diese Werte wurden sowohl in der Theorie als auch in weiteren Experimenten bestätigt [Su03, Edw11].

As_2S_3 erstarrt amorph bei einer Glasübergangstemperatur von $T_G = 197^\circ\text{C}$, weist eine Dichte von $\rho = 3,2 \text{ g/cm}^3$ auf [Sch19] und wird kommerziell als Infrarotglas hergestellt und vertrieben.

4. Experimentelle Ergebnisse

In dieser Arbeit wurden dielektrische Zweipuls-Polarisationsechomessungen an amorphem Arsentrisulfid durchgeführt. Es wurde die Abhängigkeit der Echoamplitude von der elektrischen Feldstärke und Zerfallskurven bei Temperaturen von 10 mK und 25 mK aufgenommen. Des Weiteren wurde der Einfluss eines magnetischen Feldes im Bereich von 0 mT bis 160 mT auf die Echoamplitude untersucht. Zur Validierung der Messergebnisse wurde eine Thermalisationsmessung durchgeführt.

Das Auslesen des Echosignals wurde von einer im Rahmen von [Sch16] in LabVIEW implementierten Auslesesoftware übernommen. Eine detaillierte Beschreibung der Software ist dort zu finden. Die Analyse der Daten wird im folgenden Abschnitt kurz erläutert.

4.1 Auswertung der Daten

4.1.1 Echosignal und Echoamplitude

Jede Echosequenz wird abhängig vom verwendeten Pulsabstand in einem Bereich von $2\tau_{12} + 30 \mu\text{s}$ mit einer Abtastrate von 200 MS/s aufgenommen, was einer Zeitaufauflösung von $0,005 \mu\text{s}$ entspricht. Um das elektrische Rauschen zu minimieren, wird über eine ausreichend hohe Anzahl an Messungen gemittelt.

Aufgrund der im Experiment verwendeten Bauteile wird das Echo von einem nicht konstanten Untergrund überlagert, der aus dem Ausklingen des zweiten Pulses resultiert. Zur Korrektur dieses Untergrunds wird eine zweite Echosequenz bei einem größeren Pulsabstand aufgenommen, bei dem das Echo nicht mehr in der Pulsflanke liegt. Um diese als Referenz zu verwenden, wird die Untergrundsequenz auf der x-Achse verschoben, sodass die π -Pulse der beiden Signale aufeinander liegen. Anschließend werden beide Signale punktweise voneinander abgezogen, wodurch das Echo sichtbar wird. Zusätzlich bestimmt das Messprogramm den Wert des konstanten Untergrunds und zieht diesen von jedem Punkt der Sequenz ab, sodass die korrigierte Echosequenz möglichst bei $y = 0$ liegt. In Abb. 4.1 sind aufeinander angepasste Echo- und Untergrundmessung (links) und das Ergebnis der Subtraktion (rechts) gezeigt. Im dargestellten Fall wurde für die Untergrundmessung ein Pulsabstand von $\tau_{12} + 25 \mu\text{s}$ verwendet. Nach diesen Korrekturen verbleibt bei sehr kurzen Pulsabständen ein weiterer nicht konstanter Untergrund, weshalb in einem weiteren Schritt eine Exponentialfunktion der Form

$$y = Ae^{-k(x-x_0)} + y_0$$

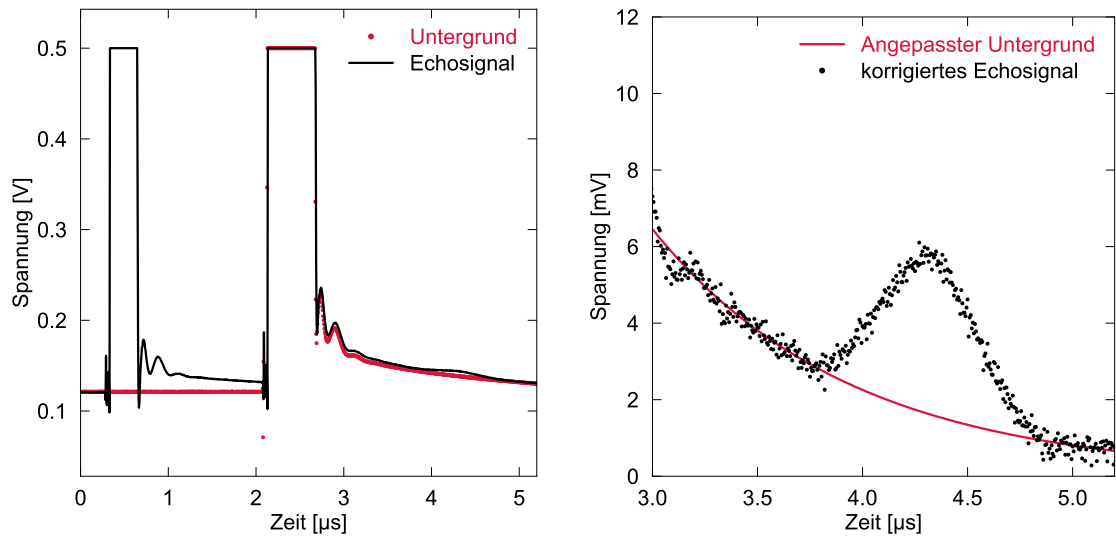


Abbildung 4.1: Echo- und verschobene Untergrundmessung bei einem Pulsabstand von $\tau_{12} = 1,8 \mu\text{s}$ mit einer Pulslänge von $t_p = 230 \text{ ns}$ (links) und Ergebnis der Subtraktion (rechts). Es wurde ohne externe Dämpfung über 20000 Einzelmessungen gemittelt.

numerisch an das Signal um das Echo herum angepasst wird. Dies ist durch die rote Linie in Abb. 4.1 (rechts) dargestellt. Die erhaltene Kurve wird anschließend vom bereits korrigierten Echosignal abgezogen. Nachdem das Signal die zweite Korrektur durchlaufen hat, ist der Untergrund konstant und das Echo kann ausgewertet werden.

Als Messgröße wird jedoch nicht die Amplitude des Echos verwendet, da diese stark von Rauschen beeinflusst wird. Eine geeignetere Referenzgröße stellt die zur Amplitude proportionale Fläche unter dem Echo dar. Da diese genau dem Integral der Echofunktion entspricht, wird die Messgröße *integrierte Echoamplitude* genannt und im Folgenden mit IEA bezeichnet. Die Integration erfolgt numerisch durch Approximation der Messdaten als Stufenfunktion, die den vom A/D-Wandler vorgegebenen Stufenabstand $0,005 \mu\text{s}$ besitzt. Als Integrationsgrenzen werden die Stellen gewählt, an denen eine numerisch angepasste Gaußfunktion einen fest gewählten Grenzwert unterschreitet. Abb. 4.2 zeigt ein vollständig korrigiertes Echosignal mit angepasster Gaußfunktion. Die IEA ist als rot markierte Fläche unter dem Graphen dargestellt.

4.1.2 Fehleranalyse

Das an der Arsentrisulfid-Probe gemessene Echosignal ist kleiner als das der meisten anderen bereits vermessenen Gläser. Umso wichtiger ist es, systematische und statistische Fehler zu minimieren, sodass bei höheren Temperaturen und größeren

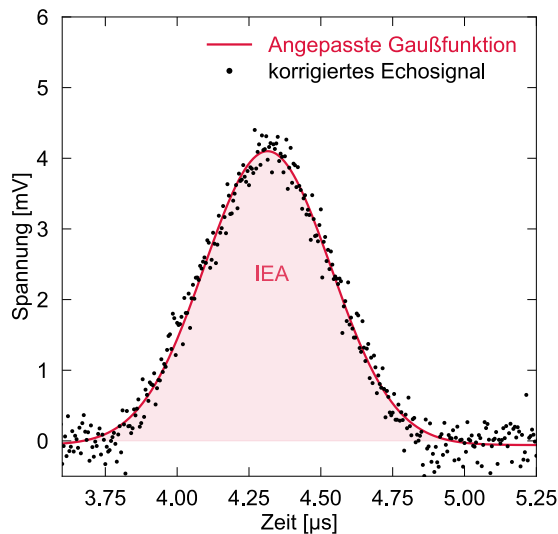


Abbildung 4.2: Echosignal nach zweifacher Untergrundkorrektur mit Gauß-Anpassung. Als Messgröße dient die Fläche unter dem Echo (IEA), da diese weniger durch Rauschen verfälscht wird.

Pulsabständen eine Auswertung des Echos weiterhin möglich ist.

Das elektrische Rauschen, das hauptsächlich von der Messelektronik ausgeht, wird minimiert, indem über viele Einzelmessungen gemittelt wird. Die Standardabweichung σ , die ein Maß für die Größe des Rauschens ist, ist bei rein statistischer Verteilung abhängig von der Anzahl der Einzelmessungen N . Aus der Theorie ergibt sich eine $\frac{1}{\sqrt{N}}$ -Abhängigkeit, die auch in anderen Arbeiten [Sch16] experimentell bestätigt wurde. In Abb. 4.3 ist eine von [Sin16] durchgeführte Messung der Abhängigkeit der Standardabweichung von der Anzahl an Einzelmessungen gezeigt. Es ist zu erkennen, dass der Verlauf der Standardabweichung gut durch die $\frac{1}{\sqrt{N}}$ -Proportionalität beschrieben werden kann, bis die Kurve bei etwa 10000 Mittlungen stark abflacht. In diesem Bereich nimmt der Einfluss der systematischen Fehler zu, wodurch eine größere Anzahl an Einzelmessungen keine signifikante Verbesserung mehr bewirkt. Um die Qualität eines Echosignals zu quantifizieren, wird bei jeder Messung das Signal-zu-Rausch-Verhältnis (SNR) bestimmt. Dieses entspricht dem Verhältnis von maximaler Echoamplitude zur Standardabweichung des Rauschens. Ist das SNR am Ende einer Messung kleiner als ein fest gewählter Minimalwert, wird das Echosignal nicht ausgewertet und es werden weitere Mittelungen benötigt. Da das Rauschen jedoch, aufgrund der systematischen Fehler, nicht beliebig durch erhöhte Mittlungszahl minimiert werden kann, ist eine Auswertung sehr kleiner Echoamplituden nicht immer möglich. Bei Echozerfallsmessungen existiert daher ein maximaler Pulsabstand, der eine vom Messaufbau gegebene Grenze darstellt.

Zusätzlich zu den besprochenen Fehlern des elektrischen Aufbaus wird das Echosignal von weiteren systematischen Fehlern beeinflusst, die im Folgenden kurz diskutiert werden. Zum einen können mechanische Schwingungen während des Experiments

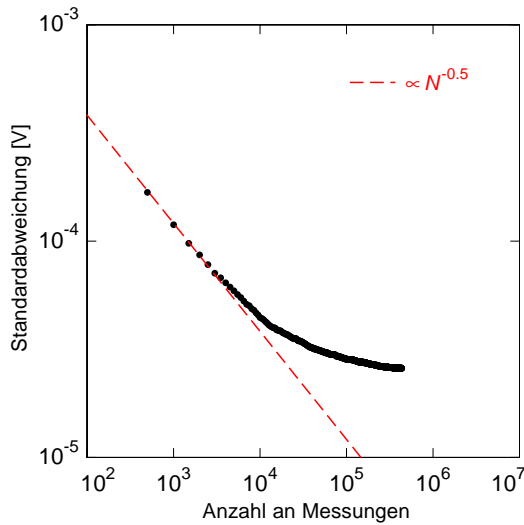


Abbildung 4.3: Abhängigkeit der Standardabweichung von der Anzahl an Einzelmessungen [Sin16]. Die Standardabweichung folgt einem $\frac{1}{\sqrt{N}}$ -Verlauf bis der Einfluss systematischer Fehler dominiert.

auftreten, die die Probe deformieren und somit die Potentiallandschaft verändern. Die Tunnelsysteme erfahren dadurch eine Änderung der Energieaufspaltung, verlieren ihre Phasenbeziehung und können nicht mehr zum spontanen Echo beitragen. Diese mechanischen Schwingungen resultieren hauptsächlich aus dem Füllvorgang des Dewars und des 1K-Topfes, weswegen die Echomessung während des jeweiligen Füllvorgangs pausiert. Um das Abklingen möglicher Schwingungen abzuwarten, wird die Messung erst 5 Minuten nach Füllen des 1K-Topfes und drei Stunden nach dem des Dewars wieder gestartet.

Eine weitere Systematik liegt darin, dass durch den sinkenden Helium-Füllstand im Dewar Teile der Kabel und der Tieftemperaturverstärker nicht mehr vollständig von flüssigem Helium umgeben sind. Dies hat eine Änderung der Impedanzen und der Dämpfung zur Folge, was Auswirkungen auf das gemessene Signal hat.

Auch externe Signale, wie beispielsweise von Handys, können das Signal im Messaufbau beeinflussen. Das Ausleseprogramm führt daher eine Fourier-Transformation durch und identifiziert gestörte Signale, die dann nicht in die Mittelwertbildung eingehen.

Des Weiteren können bei der Einkopplung der elektrischen Hochfrequenzpulse bei zu hohen Feldstärken Wirbelströme im Resonator erzeugt werden, die eine Erwärmung zur Folge haben. Kann die Wärme trotz guter thermischer Kopplung nicht schnell genug an die Umgebung abgegeben werden, erhitzt sich die Probe ebenfalls. Dies führt zu einer vermehrten Anzahl an Phononen, die den Beitrag von Relaxationsprozessen erhöhen und das Echosignal somit verringern.

Um solche Fehlerquellen identifizieren zu können, werden während der Messung einer Zerfallskurve bei gleichbleibenden Einstellungen regelmäßig Referenzechos aufgenommen, sodass eventuelle systematische Änderungen beobachtet werden können.

4.2 Experimentelle Ergebnisse

4.2.1 Thermalisierung der Probe

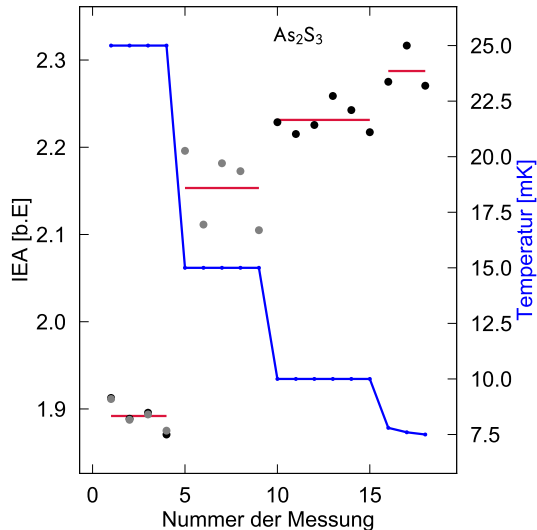


Abbildung 4.4: Thermalisierungsmessung bei vier verschiedenen Temperaturen. Die schwarzen und grauen Punkte wurden nach zwei verschiedenen Abkühlvorgängen aufgenommen und bei 25 mK aufeinander skaliert. Die roten horizontalen Linien zeigen die Mittelwerte der IEA bei jeder Temperaturstufe.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Messungen bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Wird die vorgegebene Soll-Temperatur geändert, benötigen sowohl der Kryostat als auch die Probe eine gewisse Zeit, diese zu erreichen. Um zu verifizieren, dass die Probe der Temperatur des Kryostaten folgt, wurden bei gleich bleibenden Einstellungen kontinuierlich Echomessungen durchgeführt und die Temperatur des Kryostaten stufenweise verändert.

In Abb. 4.4 ist der Verlauf der Echoamplitude und der eingestellten Temperatur zusammen in einem Graphen gezeigt. Die grauen und schwarzen Messpunkte wurden nach verschiedenen Abkühlvorgängen aufgenommen und bei 25 mK aufeinander skaliert. Zur Veranschaulichung sind die Mittelwerte der Echoamplituden einer Temperaturstufe als rote horizontale Linien eingezeichnet.

Aufgrund des kleinen Echosignals sind für einen einzelnen Messpunkt hohe Mittelungszahlen notwendig. Die Messzeit zwischen zwei Messpunkten liegt daher bei etwa 6 Stunden, wodurch eine Beobachtung des Thermalisierungsvorgangs nicht möglich ist. Erkennbar ist jedoch der stufenartige Verlauf der Echoamplitude, der die selbe Stufenbreite wie die Temperaturkurve aufweist. Während einer Temperaturstufe streut der Wert der Echoamplitude zwar um einen Mittelwert, jedoch kann kein Drift zu größeren Amplituden beobachtet werden.

Dies lässt darauf schließen, dass die Proben temperatur der Temperatur des Kryostaten folgt und die Probe auf die Soll-Temperatur thermalisiert. Der Anstieg der IEA mit sinkender Temperatur resultiert daraus, dass die Besetzungszahldifferenz

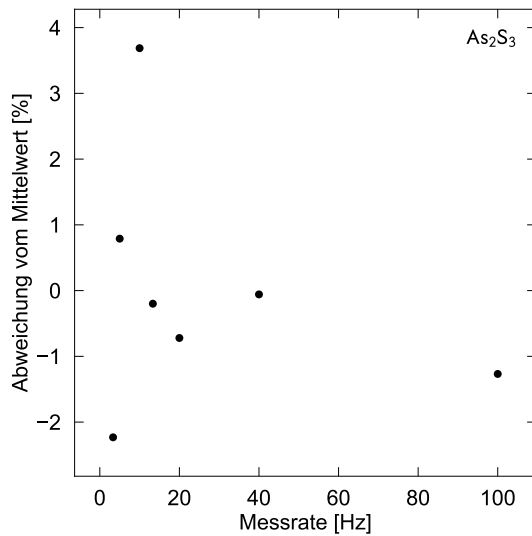


Abbildung 4.5: Prozentuale Abweichung der IEA vom Mittelwert in Abhängigkeit der Messrate. Alle Messpunkte wurden mit einer externen Dämpfung von 4 dB bei 10 mK und einem Pulsabstand von $2 \mu\text{s}$ aufgenommen.

aus Gleichung (2.9) zunimmt und die Anzahl der zu Relaxationsprozessen führenden Phononen mit der Temperatur abnimmt (vgl. Abschnitt 2.4).

Eine Thermalisierungsmessung an amorphem As_2S_3 wurde in einem ähnlichen Aufbau bereits von [Mü19] durchgeführt. Als Maß für die Proben­temperatur wurde an­stelle der IEA der Realteil der dielektrischen Funktion im MHz-Bereich verwendet. Für eine Temperaturstufe von 25 mK auf 13 mK ergab sich eine Thermalisierungszeit von $\tau_{\text{Kryo}} = 30 \text{ min}$ für den Kryostaten und $\tau_{\text{Probe}} = 55 \text{ min}$ für die Probe. Für die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen liegt diese weit unter der Wartezeit nach einer Temperaturänderung.

Ein weiterer möglicher Heizeffekt, der eine vollständige Thermalisation der Probe verhindern kann, ist eine zu gering gewählte Wartezeit zwischen den Echosequenzen. Dadurch kann durch die elektrischen Pulse eventuell eingebrachte Wärme nicht schnell genug an das Wärmebad abgegeben werden, was zu einer Erhöhung der Proben­temperatur und somit zu einem größeren Einfluss von Relaxationsprozessen führt. Zur Untersuchung eines solchen Effekts wurde die Abhängigkeit der Echoamplitude von der verwendeten Messrate gemessen. Abb. 4.5 zeigt die prozentuale Abweichung der IEA vom Mittelwert für Messraten in einem Bereich von 3 Hz bis 100 Hz. Alle Messpunkte wurden mit einer externen Dämpfung von 4 dB bei 10 mK und einem Pulsabstand von $2 \mu\text{s}$ aufgenommen. Die Echoamplitude streut ohne erkennbaren Drift um den Mittelwert, wodurch angenommen werden kann, dass bei Messraten von bis zu 100 Hz kein Heizeffekt auftritt. In den folgenden Messungen wurden Messraten von maximal 10 Hz verwendet.

4.2.2 Dämpfungsmessung

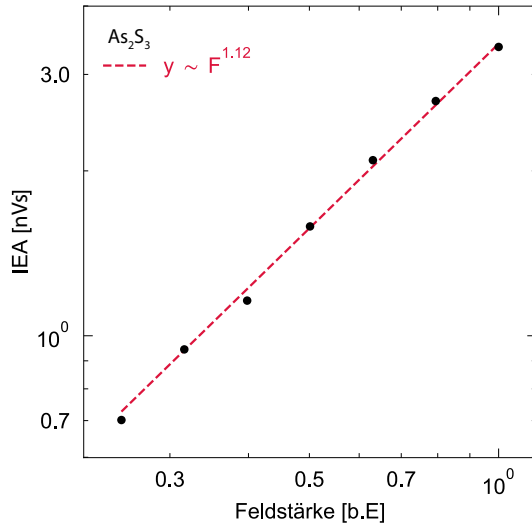


Abbildung 4.6: Integrierte Echoamplitude in Abhängigkeit der Feldstärke. Die Messung wurde bei einer Pulslänge von 230 ns, einem Pulsabstand von 2 μ s und einer Temperatur von 10 mK durchgeführt. Für die Steigung der Kurve ist eine deutliche Abweichung von der Theorie erkennbar.

Im folgenden Abschnitt soll die Abhängigkeit der Echoamplitude von der elektrischen Feldstärke der angelegten Pulse untersucht werden. Die Feldstärke F wird dabei über das manuell einstellbare Dämpfungsglied festgelegt und berechnet sich durch

$$F = F_0 \left(10^{\frac{D}{20}}\right)^{-1},$$

wobei D die eingestellte Dämpfung in dB ist. Da lediglich die qualitative Abhängigkeit von Interesse ist, wird der Vorfaktor F_0 im Folgenden auf 1 gesetzt. Nach Gleichung (2.17) soll die Echoamplitude einem F^3 -Verlauf folgen. Diese Vorhersage basiert auf der Kleinwinkelnäherung $\Omega_R t_p \ll 1$ und sollte bei fester Pulslänge dementsprechend für kleine Feldstärken gelten.

In Abb. 4.6 ist die integrierte Echoamplitude bei $T = 10$ mK doppellogarithmisch gegen die elektrische Feldstärke der Pulse aufgetragen. Alle Messpunkte wurden bei einer Pulslänge von $t_p = 230$ ns und einem Pulsabstand $\tau_{12} = 2 \mu$ s aufgenommen. Durch numerische Anpassung einer Geraden ergibt sich bei den verwendeten Parametern eine $F^{1.12}$ -Abhängigkeit der IEA. Diese Proportionalität weicht signifikant von dem vorhergesagten Verhalten ab.

Eine mögliche Erklärung hierfür wäre, dass die im Experiment verwendeten Feldstärken zu groß sind und somit die dem F^3 -Verhalten zu Grunde liegende Kleinwinkelnäherung nicht mehr gilt. Eine weitere Möglichkeit wäre, dass zu hohe elektrische Felder Wirbelströme im Resonator erzeugen, die das Experiment aufheizen. Dadurch erhöht sich die Anzahl an thermischen Phononen, die zu Relaxationsprozessen führen können. Es verlieren dementsprechend mehr Tunnelsysteme ihre Phasenkohärenz und das Echo-signal nimmt ab. Führt man die Dämpfungsmessung, wie im vorliegenden Fall, von

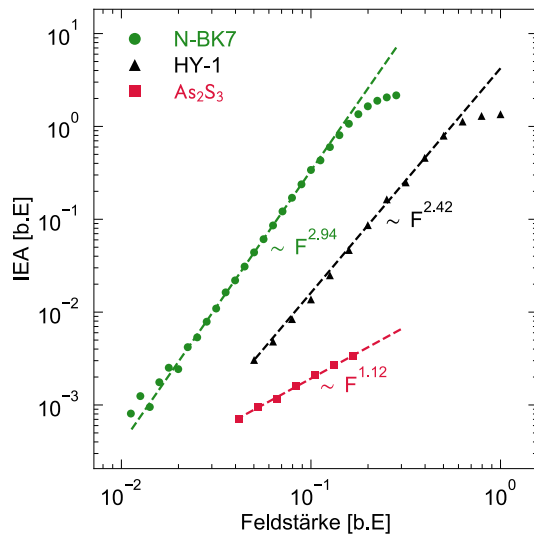


Abbildung 4.7: Vergleich der Dämpfungsmessung der Gläser N-BK7 [Sch16], HY-1 [Tsu17] und As_2S_3 . Alle Messpunkte wurden bei 10 mK einer Pulslänge von 230 ns aufgenommen. Die Kurven wurden zur besseren Übersicht gegeneinander verschoben.

niedrigen zu hohen Feldstärken durch, so könnte dieser Effekt zu einer reduzierten Feldstärkenabhängigkeit führen.

Die vorher besprochene Thermalisierungsmessung und aufgenommene Messratenabhängigkeit zeigen jedoch, dass der Einfluss solcher Heizeffekte bei Feldstärken von bis zu 4 dB nicht relevant sind, sodass mindestens die 5 Messpunkte bei niedrigen Feldstärken nicht betroffen sind. Zudem wurde vor der Messung lange genug auf die Thermalisierung der Probe gewartet. Somit bleibt als Erklärung nur noch eine Ungültigkeit der Kleinwinkelnäherung. Die Ursache dieser gilt es im Folgenden zu klären.

Hierzu könnte man folgende Hypothese aufstellen. Amorphes Arsentrisulfid enthält aufgrund seiner chemischen Zusammensetzung einen Anteil von 40% an Quadrupolmoment tragenden Kernen und durch seine Struktur besitzt in diesem Glas jedes Tunnelsystem mindestens einen dieser Kerne. Unter der Annahme kurzer Kernrelaxationszeiten aufgrund von großer Quadrupolaufspaltung [Woe63] verlieren betroffene Tunnelsysteme schon bei kurzen Pulsabständen ihre Phasenkohärenz. Nach Gleichung (2.24) sind nur asymmetrische Tunnelsysteme von Kerneffekten betroffen. Wird angenommen, dass auch nur diese sensibel für Kernrelaxationsprozesse sind, bleiben am Ende einer Echosequenz überwiegend symmetrische Systeme übrig. Diese haben nach Gleichung (2.15) eine größere Rabi-Frequenz und verletzen damit eher die Kleinwinkelnäherung.

Zum Vergleich mit anderen Gläsern sind in Abb. 4.7 zusätzlich zu Arsentrisulfid die Echoamplituden der Gläser N-BK7 [Sch16] und HY-1 [Tsu17] gegen die elektrische Feldstärke der Pulse aufgetragen. Die Messdaten wurden dabei entlang der y-Achse relativ zueinander verschoben, um die Kurven in einer Abbildung besser darstel-

len und vergleichen zu können. Die Messungen der IEA wurden für alle drei Gläser im selben Kryostaten und mit einem baugleichen Resonator bei 10 mK und einer Pulslänge von 230 ns durchgeführt. Die As_2S_3 -Probe war jedoch etwa 6 mal dicker als die der anderen beiden Gläser. Da sich der Resonator in guter Näherung als Plattenkondensator beschreiben lässt, ist das anliegende elektrische Feld umgekehrt proportional zur Dicke der Probe. Zur Korrektur dieses Effekts wurden die Messpunkte von As_2S_3 daher entsprechend auf der x-Achse verschoben. Das Abflachen des Kurvenverlaufs von N-BK7 und HY-1 bei hohen elektrischen Feldern resultiert aus einem Überschreiten der $\frac{\pi}{2}$ - π -Bedingung. Im anschaulichen Bild der Blochkugeln (Abb. 2.7) entspricht dies einer Drehung der Pseudospinvektoren um mehr als 90° bzw. 180° , was zu einer Verringerung der Polarisierung und damit der Echoamplitude führt.

Im Vergleich lässt sich gut erkennen, dass die Steigungen der angepassten Geraden signifikant voneinander abweichen. Die größte Steigung, die damit die beste Übereinstimmung mit dem theoretisch vorhergesagten Wert liefert, weist das Glas N-BK7 ($\sim F^{2.94}$) auf. HY-1 liegt mit einer $F^{2.42}$ -Abhängigkeit signifikant unter dem erwarteten Verlauf. As_2S_3 besitzt die geringste Steigung der drei Gläser. Betrachtet man die aufgenommenen Daten im Hinblick auf die obige Hypothese, lässt sich das unterschiedliche Verhalten der Gläser gut durch einen eventuellen Einfluss von Kernrelaxationsprozessen erklären. Die in N-BK7 enthaltenen Kernquadrupolmomente, wie beispielsweise Bor, besitzen im Vergleich zu denen in Arsentrisulfid eine kleine Quadrupolaufspaltung [Aue19]. Damit sollten die Kerne längere Relaxationszeiten besitzen und die betroffenen Tunnelsysteme dementsprechend langsamer ihre Phasenbeziehung verlieren. Zusätzlich ist der Anteil der Kernquadrupol tragenden Atome im Glas vergleichsweise gering [Lud03], wodurch es plausibel erscheint, dass einige Tunnelsysteme existieren, die nicht von Kerneffekten betroffen sind. Beides zusammen würde dafür sorgen, dass ein großer Anteil an asymmetrischen Tunnelsystemen auch bei größeren Pulsabständen zum Echo beitragen kann. Diese Systeme besitzen eine kleinere Rabi-Frequenz als die symmetrischen, wodurch für das Ensemble aller zum Echo beitragender Systeme die Kleinwinkelnäherung erfüllt sein könnte.

Die Quadrupolaufspaltung in HY-1 ist nicht bekannt. Das Quadrupolmoment des im Glas vorhandenen Holmium ist mit $Q = 3,47$ barn [Ebe74] im Vergleich zu Kernen in den anderen Gläsern jedoch sehr groß und Messungen an Holmium in ähnlichen Verbindungen liefern eine Quadrupolaufspaltung im MHz-Bereich [Bun85]. Das in HY-1 vorkommende Barium führt ebenfalls zu einer Quadrupolaufspaltung im niedrigen MHz-Bereich [Ham10] und könnte demnach auch für kurze Kernrelaxationszeiten sorgen. HY-1 enthält mit etwa 75% einen großen Anteil an SiO_2 [Cor16], welches kein elektrisches Kernquadrupolmoment besitzt. Somit könnte im Vergleich zu Arsentrisulfid, bei dem jedes Tunnelsystem mindestens ein Quadrupolmoment tragenden Kern enthält, ein großer Anteil an Tunnelsystemen existieren, die nicht von Kern-

effekten betroffen sind. Dadurch könnten mehr asymmetrische Systeme zum Echo beitragen, die aufgrund der niedrigeren Rabifrequenz die Bedingung für eine Kleinwinkelnäherung eher erfüllen.

Für eine weitergehende Analyse wäre eine Messung bei kleineren Pulsabständen interessant, da nach der obigen Hypothese dadurch mehr asymmetrische Tunnelsysteme zum Echo beitragen könnten und damit eine bessere Übereinstimmung mit der theoretischen Vorhersage erreicht werden sollte. Für kleinere Pulsabstände wird ein Resonator mit geringerer Güte benötigt, da das Echosignal ansonsten zu stark von der Pulsflanke des π -Pulses überdeckt wird. Des Weiteren könnte eine Dämpfungsmessung bei sehr großen Magnetfeldern durchgeführt werden. Durch die Ausrichtung der Kernspins nach dem B-Feld sollte die Wechselwirkung der Tunnelbewegung mit dem Kernbad vernachlässigbar werden, sodass nach obiger Hypothese eine F^3 -Abhängigkeit gemessen werden könnte.

4.2.3 Zerfallskurven

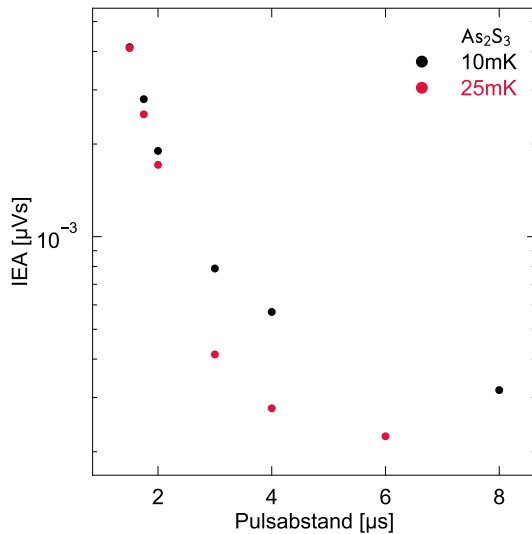


Abbildung 4.8: Echozerfallskurven bei den Temperaturen 10 mK und 25 mK. Beide Kurven wurden bei einer Pulslänge von $t_p = 230$ ns und einer Dämpfung von 4 dB aufgenommen. Die IEA nimmt mit steigendem Pulsabstand aufgrund von Relaxationsprozessen ab.

Aufgrund der in Abschnitt 2.4 besprochenen Relaxationsprozesse verlieren mit der Zeit immer mehr Tunnelsysteme ihre Phasenbeziehung. Dies führt zu einer Abnahme der Echoamplitude mit steigendem Pulsabstand, dem sogenannten Echozerfall. Im Folgenden werden Zerfallskurven bei verschiedenen Temperaturen und verschiedener Gläser miteinander verglichen. Durch die Wiederholung einer Zerfallsmessung wurde sich vorab von der Reproduzierbarkeit der Messdaten überzeugt.

In Abb. 4.8 sind die aufgenommenen Echozerfallskurven von As_2S_3 bei 10 mK und 25 mK gezeigt. Es lässt sich leicht erkennen, dass die Echoamplitude unabhängig von

der Temperatur für steigende Pulsabstände abfällt. Dies resultiert aus dem längeren Zeitraum, in dem ein Tunnelsystem die Möglichkeit besitzt, seine Phasenkohärenz durch einen Relaxationsprozess zu verlieren und deshalb nicht mehr zum Echo beitragen kann.

Das Abflachen beider Kurven zeigt eine Abnahme der Zerfallsrate für steigende Pulsabstände unabhängig von der Temperatur. Wird die obige Hypothese außer Acht gelassen, ist der Hauptgrund für den Zerfall der Echoamplitude bei kurzen Pulsabständen die Relaxation über die spektrale Diffusion, die hauptsächlich asymmetrische Tunnelsysteme betrifft. Mit steigendem Pulsabstand verlieren immer mehr dieser Systeme ihre Phasenbeziehung bis fast keines mehr einen Beitrag zum Echo liefert. Die noch verbleibenden, nur schwach von der spektralen Diffusion betroffenen, symmetrischen Tunnelsysteme tragen dann als einzige zum Echo bei. Die Relaxation von symmetrischen Tunnelsystemen wird von T_1 -Prozessen dominiert und läuft daher auf einer längeren Zeitskala ab als die der asymmetrischen Tunnelsysteme.

Zusätzlich geht aus dem Diagramm hervor, dass die IEA bei 10 mK bei jedem Pulsabstand größer ist als die bei 25 mK. Dies folgt, wie bei der Thermalisierungsmessung besprochen, zum einen aus der Besetzungszahldifferenz. Bei höheren Temperaturen befinden sich mehr Tunnelsysteme zu Beginn einer Echosequenz im angeregten Zustand und tragen damit nicht zum Echo bei. Zum anderen nimmt die Anzahl der thermischen Phononen mit der Temperatur zu, was sich auf den Beitrag der spektralen Diffusion auswirkt. Die zugehörige Relaxationszeit nimmt nach Gleichung (2.20) mit T^4 ab, wodurch die Tunnelsysteme bei höheren Temperaturen bereits früher ihre Phasenkohärenz verlieren. Dies erklärt auch die größere Zerfallsrate der 25 mK-Messung bei kleinen Pulsabständen. Zusätzlich steigt die Relaxationsrate eines T_1 -Prozesses mit der Temperatur an, wodurch die Tunnelsysteme mit mehr Phononen wechselwirken können. Beides sorgt dafür, dass am Ende einer Echosequenz demnach weniger Systeme übrig bleiben, die ihre Phasenbeziehung noch nicht verloren haben und zum Echo beitragen können.

Eine Quantenschwebung kann in den gemessenen Echozerfällen nicht beobachtet werden, da die Quadrupolaufspaltung mit etwa 71,5 MHz zu groß ist. Die resultierende Periodendauer beträgt circa $0,1 \mu\text{s}$ und ermöglicht daher keine zeitliche Auflösung des Phänomens. Sollte die Hypothese bezüglich des Zerfalls von asymmetrischen Tunnelsystemen durch Kernrelaxationsprozesse stimmen, hätten bei kurzen Pulsabständen bereits sehr viele dieser Systeme ihre Phasenkohärenz verloren. Dadurch könnten sie nicht mehr zur Quantenschwebung beitragen und diese wäre selbst bei sehr guter zeitlicher Auflösung eventuell nicht beobachtbar.

Aufgrund der geringen Anzahl an Messpunkten ist es nicht sinnvoll, das Modell der spektralen Diffusion an die Zerfallskurven anzupassen.

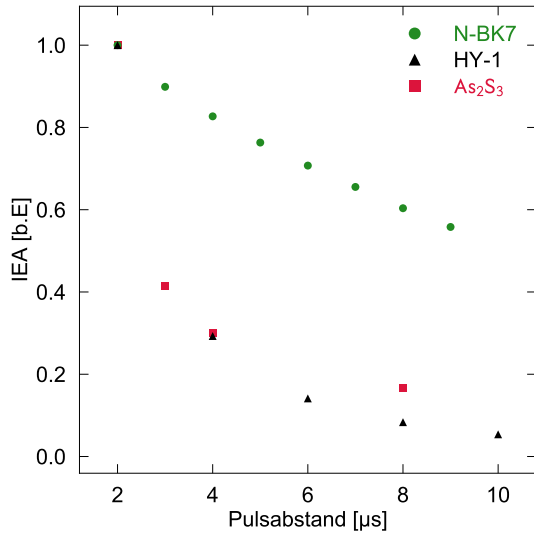


Abbildung 4.9: Vergleich der Echozerfallskurven von N-BK7 [Sch16], HY-1 [Tsu17] und As₂S₃ bei 10 mK. Die Kurven wurden bei einem Pulsabstand von $\tau_{12} = 2 \mu\text{s}$ aufeinander skaliert.

In Abb. 4.9 werden die Echozerfälle der Gläser N-BK7 [Sch16], HY-1 [Tsu17] und As₂S₃ verglichen. Alle Kurven wurden bei einer Temperatur von 10 mK aufgenommen und bei $\tau_{12} = 2 \mu\text{s}$ aufeinander skaliert.

Im Vergleich zu den anderen Gläsern weist N-BK7 die kleinste Zerfallsrate auf. Die Zerfallskurven von HY-1 und Arsentrisulfid nehmen im Kurzzeitlimit zunächst gleich schnell ab, bei größeren Pulsabständen zerfällt die IEA von HY-1 jedoch schneller. Eine mögliche Erklärung für das Verhalten bei kurzen Pulsabständen wäre ein deutlich stärkerer Einfluss der spektralen Diffusion in den Gläsern HY-1 und As₂S₃. Jedoch scheint aufgrund der Zusammensetzung der Proben die Hypothese der Kernrelaxation ebenfalls plausibel, weshalb im Folgenden versucht wird, die Beobachtungen auf Basis dieser zu motivieren.

N-BK7 besitzt nur einen kleinen Anteil an Quadrupolmoment tragenden Kernen, die zudem kleine Quadrupolaufspaltungen haben. Dadurch relaxieren die von Kerneffekten betroffenen Tunnelsysteme nur langsam und der Zerfall der Echoamplitude sollte bei kleinen Pulsabständen durch die spektrale Diffusion bestimmt werden. Unter der Annahme kurzer Relaxationszeiten von asymmetrischen Tunnelsystemen in HY-1 und As₂S₃ aufgrund von Kerneffekten, lässt sich der schnelle, nahezu identische Abfall bei kleinen Pulsabständen erklären. Asymmetrische Tunnelsysteme, die von Kerneffekten beeinflusst werden, verlieren schnell ihre Phasenbeziehung und tragen daher schon im Kurzzeitlimit nicht mehr zum Echo bei. Die Abweichung der Zerfallskurven von Arsentrisulfid und HY-1 bei größeren Pulsdauern könnte sich qualitativ durch den Einfluss weiterer Relaxationsprozesse erklären lassen. In obiger Hypothese wird angenommen, dass bereits nach kurzer Zeit fast alle asymmetrischen Tunnelsysteme, die ein Kernquadrupolmoment enthalten, ihre Phasenbeziehung verloren haben. Da in As₂S₃ kein Tunnelsystem existiert, das nicht mindestens einen Qua-

drupol tragenden Kern enthält, bleiben nahezu nur symmetrische Systeme übrig. Für diese ist der Beitrag der spektralen Diffusion vergleichsweise schwach und die Relaxation wird vorwiegend von T_1 -Prozessen dominiert. In HY-1 hingegen könnte es aufgrund seiner Zusammensetzung einen höheren Anteil an asymmetrischen Tunnel-systemen geben, die nicht von Kerneffekten betroffen sind. Dadurch können diese für kurze Pulsabstände noch zum Echo beitragen, relaxieren aber für steigende Zeiten vorwiegend durch spektrale Diffusion. Da die entsprechende Relaxationszeit kürzer ist, als die eines T_1 -Prozesses, zerfällt die IEA von HY-1 bei größeren Pulsabständen schneller als die von Arsentrisulfid.

Für eine genauere Untersuchung der aufgestellten Hypothese wäre es in einem weiteren Experiment hilfreich, zusätzliche Messpunkte bei kürzeren Pulsabständen aufzunehmen. Dadurch könnten Unterschiede in der Zerfallsrate der Gläser As_2S_3 und HY-1 gefunden werden, die gegebenenfalls auf die Anzahl der Kernquadrupol tragenden Atome zurückzuführen wäre. Auch Messungen bei größeren Pulsabständen wären interessant, da dadurch eine Anpassung der spektralen Diffusion möglich wäre. Eventuelle Abweichungen von diesem Modell im Kurzzeitlimit würden die obige Hypothese weiter unterstützen.

4.2.4 Magnetfeldrampe

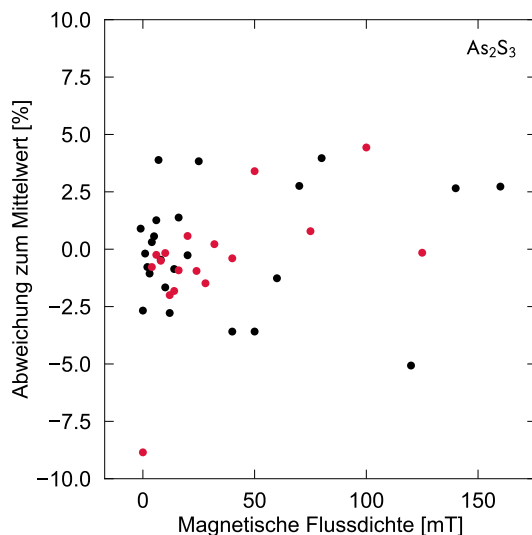


Abbildung 4.10: Prozentuale Abweichung der IEA vom Mittelwert in Abhängigkeit der magnetischen Flussdichte. Die Messung wurde mit einer externen Dämpfung von 4 dB bei 10 mK und einem Pulsabstand von $\tau_{12} = 2 \mu\text{s}$ durchgeführt. Die schwarzen und roten Punkte wurden nach verschiedenen Abkühlvorgängen aufgenommen. Die großen Ausreißer sind auf Füllvorgänge des Dewars zurückzuführen.

Für eine qualitative Untersuchung des Zeemaneffekts wurde die Echoamplitude in Abhängigkeit des angelegten äußeren Magnetfeldes gemessen. In Abb. 4.10 ist die prozentuale Abweichung der IEA zum Mittelwert gegen die magnetische Flussdichte im Bereich von 0 mT bis 160 mT aufgetragen. Die Messung wurde mit einer externen Dämpfung von 4 dB bei einer Temperatur von 10 mK und festem Pulsabstand

von $2\ \mu\text{s}$ durchgeführt. Die schwarzen und roten Punkte wurden nach verschiedenen Abkühlvorgängen aufgenommen. In der Abbildung ist zu erkennen, dass die Echoamplitude über den hier vermessenen Bereich weitestgehend konstant bleibt. Wie zuvor erwähnt, ist das an der As_2S_3 -Probe gemessene Signal nur sehr klein, wodurch die Schwankungen der IEA um hauptsächlich $\pm 5\%$ innerhalb der Messgenauigkeit liegen. Aufgrund begrenzter Messzeit konnte die Mittlungszahl nicht so hoch eingestellt werden wie bei den zuvor gezeigten Messungen der elektrischen Feldabhängigkeit und des Echozerfalls. Messpunkte, die nach einem Füllvorgang aufgenommen wurden und starke Abweichungen zeigen, wurden bei der Mittelwertbildung nicht berücksichtigt. Die Ausbildung eines Plateaus durch Annäherung an das Verhalten eines reinen Zweiniveausystems kann im Rahmen dieser Messung nicht beobachtet werden, da die angelegten magnetischen Felder zu schwach sind. Die Energieaufspaltung durch den Zeemaneffekt beträgt für ^{75}As in etwa $7,3\ \frac{\text{MHz}}{\text{T}}$ [Com97] und ergibt sich daher bei einer maximalen magnetischen Flussdichte von 160 mT zu

$$f_{\text{Zeeman,max}} = 7,3\ \frac{\text{MHz}}{\text{T}} \cdot 0,16\ \text{T} = 1,17\ \text{MHz}.$$

Damit ist die Zeemanaufspaltung viel kleiner als die Quadrupolaufspaltung von $E_q/h \approx 72\text{MHz}$. Der Einfluss des Zeemaneffekts bei magnetischen Flussdichten bis zu 160 mT ist daher vernachlässigbar und es ist keine signifikante Änderung der IEA mit steigendem magnetischen Feld zu erwarten.

Nun soll kurz der Einfluss obiger Hypothese bezüglich der Kernrelaxation auf diese Messung diskutiert werden. Unter der Annahme, dass die asymmetrischen Tunnelsysteme durch Kernrelaxationsprozesse bei einem Pulsabstand von $2\ \mu\text{s}$ bereits zu einem Großteil ihre Phasenbeziehung verloren haben, erwartet man keinen Einfluss des Magnetfeldes bei kleinen magnetischen Flussdichten. Diese Vorhersage würde sich mit den gemessenen Daten decken. Ein beobachtbarer Effekt tritt nach dieser Hypothese dann auf, wenn das angelegte B-Feld so groß ist, dass sich der Kernspin nur noch entlang diesem ausrichtet. Dadurch sollte die Wechselwirkung der Tunnelbewegung mit dem Kernbad vernachlässigbar und ein Anstieg der Echoamplitude messbar werden.

Um den Einfluss eines magnetischen Feldes genauer zu untersuchen, müssten weitere Messpunkte bei größeren Feldern aufgenommen werden. Die nötige magnetische Flussdichte, um eine Annäherung an das Verhalten eines Zweiniveausystems zu erreichen und damit ein Plateau zu beobachten, ist mit dem hier verwendeten Aufbau jedoch nicht möglich.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden dielektrische Zweipuls-Echomessungen an amorphem Arsentrisulfid in einem $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verdünnungskryostaten bei Temperaturen von 10 mK und 25 mK durchgeführt. Das verwendete Glas enthält mit 40% einen großen Anteil an Arsen, welches ein elektrisches Kernquadrupolmoment von 0,31 barn besitzt und in der Verbindung mit Schwefel zu einer Quadrupolaufspaltung von 71,5 MHz führt. Daher eignet es sich zur Untersuchung des Einflusses von Kerneffekten auf die dielektrischen Eigenschaften von Gläsern.

Die Abhängigkeit der Echoamplitude von der elektrischen Feldstärke der Pulse zeigt einen $F^{1.12}$ -Verlauf, was eine deutliche Abweichung zum vorhergesagten F^3 -Verhalten darstellt. Eventuelle Heizeffekte konnten durch Messungen des Thermalisierungsverhaltens und der Messratenabhängigkeit als Ursache ausgeschlossen werden. Eine mögliche Erklärung, basierend auf der stofflichen Zusammensetzung des Glases, wurde durch das Aufstellen einer Hypothese gegeben, nach der Kerne mit großer Quadrupolaufspaltung eine kurze Relaxationszeit besitzen. Asymmetrische Tunnelsysteme, die solche Kerne enthalten, würden folglich schneller ihre Phasenbeziehung verlieren, wodurch bereits bei kurzen Pulsabständen hauptsächlich symmetrische Systeme zum Echo beitragen. Diese besitzen eine größere Rabi-Frequenz und könnten demnach die der theoretischen Vorhersage zu Grunde liegende Kleinwinkelnäherung nicht erfüllen. In einem Vergleich mit den Gläsern N-BK7 und HY-1 konnte diese Hypothese zusätzlich untermauert werden. Ein weiterer Punkt, der diese Annahme unterstützt, ist, dass Messungen der dielektrischen Funktion an Gläsern mit großen Kernquadrupolmomenten nur durch die Einführung eines zusätzlichen, zuvor nicht berücksichtigten Relaxationsprozess beschrieben werden konnten [Luc16].

Die Messung des Echozerfalls bei verschiedenen Temperaturen zeigt eine kleine Zerfallszeit bei kurzen Pulsabständen. Dieses Verhalten könnte qualitativ durch einen großen Beitrag der spektralen Diffusion erklärt werden. Ein Vergleich mit den Gläsern N-BK7 und HY-1 zeigt jedoch, dass die Echoamplituden von As_2S_3 und HY-1 schneller zerfallen als die von N-BK7. Diese Beobachtung ist ebenfalls durch die im Rahmen der Dämpfungsmessung aufgestellte Hypothese, dass asymmetrische Tunnelsysteme mit großer Quadrupolaufspaltung ihre Phasenkohärenz durch Kernrelaxationsprozesse bereits bei kurzen Pulsabständen verlieren, motivierbar.

Unter dem Einfluss eines äußeren magnetischen Feldes bleibt die Echoamplitude weitestgehend konstant. Eine Annäherung an das Verhalten eines Zweiniveausys-

tems durch Entkopplung von Tunnelbewegung und Kernbad konnte demnach nicht beobachtet werden. Dies wurde durch die zu geringe Zeemanaufspaltung begründet, die im Bereich der verwendeten magnetischen Flussdichten bis zu 160 mT deutlich kleiner ist als die Quadrupolaufspaltung ($E_{Zee} \ll E_q$).

Für zukünftige Messungen an amorphem Arsentrisulfid wäre es sinnvoll, kürzere Pulsabstände zu verwenden, um mehr Informationen über das Relaxationsverhalten im Kurzzeitlimit zu erhalten. Nach der aufgestellten Hypothese sollten dadurch mehr asymmetrische Tunnelsysteme zum Echo beitragen und die Kleinwinkelnäherung bei der Dämpfungsmessung besser erfüllt sein. Zusätzlich erlauben Messpunkte bei kürzeren Pulsabständen eine genauere Untersuchung des Echozerfalls in einem Bereich, in dem eventuelle Kernrelaxationsprozesse dominieren würden. Damit das Echosignal nicht von der Pulsflanke des π -Pulses überdeckt wird, ist jedoch ein Resonator mit geringerer Güte notwendig. Interessant wäre auch der Einsatz von deutlich höheren Magnetfeldern, sodass die durch den Zeemaneffekt hervorgerufene Energieaufspaltung vergleichbar mit der Quadrupolaufspaltung ist. Die dafür benötigte magnetische Flussdichte kann mit dem hier verwendeten Messaufbau jedoch nicht erreicht werden.

Literaturverzeichnis

- [Abr61] A. Abragam, *Principles of Nuclear Magnetism*, Oxford Press, 1961.
- [And72] P. W. Anderson, B. I. Halperin, und C. M. Varma, Anomalous low-temperature thermal properties of glasses and spin glasses, *Philosophical Magazine*, **25**, 9, 1972.
- [Aue19] A. Auer, Direct Probing of the Nuclear Quadrupole Impact onto Tunneling Systems in Glasses at Low Temperatures, Masterarbeit, Universität Heidelberg, 2019.
- [Baz08] M. Bazrafshan, Investigation of the microscopic nature of tunneling systems in amorphous glycerol by two-pulse polarisation echo experiments, Dissertation, Universität Heidelberg, 2008.
- [Bla77] J. L. Black und B. I. Halperin, Spectral diffusion, phonon echoes, and saturation recovery in glasses at low temperatures, *Phys. Rev. B*, **16**(6), 1977.
- [Bun85] D. S. P. Bunbury, C. Carboni, und M. A. H. McCausland, NMR of ^{165}Ho in the Ising ferromagnet $\text{Ho}(\text{OH})_3$, *J. Low. Temp. Phys.*, **18**, 1985.
- [Com97] Chemical Rubber Company, *CRC handbook of chemistry and physics*, Boca Raton New York CRC Press, 1997.
- [Cor16] Hoya Corporation, *Material Safety Data Sheet HY-1 Glass*, 2016.
- [Deb12] P. Debye, Zur Theorie der spezifischen Wärmen, *Annalen der Physik*, **344**, 789, 1912.
- [Ebe74] P. Ebersold, B. Aas, W. Dey, R. Eichler, J. Hartmann, H. J. Leisi, und W. W. Sapp, Spectroscopic quadrupole moment of holmium from pionic X-ray measurement, *Phys. Lett. 53B*, **1**, 1974.
- [Edw11] A. H. Edwards, P. C. Taylor, K. A. Campbell, und A. C. Pineda, First-principles study of ^{75}As NQR in arsenic-chalcogenide compounds, *Journal of Physics: Condensed Matter*, **23**(5), 2011.
- [Ens05] C. Enss und S. Hunklinger, *Low-Temperature Physics*, Springer, 2005.

- [Fic07] G. Fickenscher, Einfluss der magnetischen Dipol-Dipol-Wechselwirkung von Kernen auf atomare Tunnelsysteme, Diplomarbeit, Universität Heidelberg, 2007.
- [Fic13] G. Fickenscher, Phasenkohärenz und Energielaxation von Tunnelsystemen in Gläsern, Messung und Analyse von Polarisationsechos an BK7, Dissertation, Universität Heidelberg, 2013.
- [Hah50] E. L. Hahn, Spin Echoes, *Phys. Rev.*, **80**(4), 1950.
- [Ham10] H. Hamaed, E. Ye, K. Udachin, und R. W. Schurko, Solid-State ^{137}Ba NMR Spectroscopy: An Experimental and Theoretical Investigation of ^{137}Ba Electric Field Gradient Tensors and Their Relation to Structure and Symmetry, *J. Phys. Chem. B*, **114**(18), 2010.
- [Hun14] S. Hunklinger, *Festkörperphysik*, De Gruyter, 2014.
- [Jä72] J. Jäckle, On the ultrasonic attenuation in glasses at low temperatures, *Z. Physik*, **257**, 1972.
- [Kla62] J. R. Klauder und P. W. Anderson, Spectral Diffusion Decay in Spin Resonance Experiments, *Phys. Rev.*, **125**(3), 1962.
- [Las75] J. Lasjaunias, A. Ravex, M. Vandorpe, und S. Hunklinger, The density of low energy states in vitreous silica: Specific heat and thermal conductivity down to 25mK, *Solid stat Communication*, **17**, 1975.
- [Luc16] A. Luck, Nuclear spin dominated relaxation of atomic tunneling systems in glasses, Dissertation, Universität Heidelberg, 2016.
- [Lud03] S. Ludwig, P. Nagel, S. Hunklinger, und C. Enss, Magnetic field dependent coherent polarisation echoes in glasses, *J. Low Temp. Phys.*, **131**(89), 2003.
- [Mü19] L. Münch, Dielektrische Messungen an amorphem Arsentrisulfid zwischen 10mK und 10K im MHz-Bereich, Bachelorarbeit, Universität Heidelberg, 2019.
- [Par04] D. A. Parshin, Oscillations of the Electric-Dipole in Glasses in a magnetic field, *J. Low-Temp. Phys.*, **173**(3), 2004.
- [Phi72] W. A. Phillips, Tunneling states in amorphous solids, *Journal of Low Temperature Physics*, **7**(3-4), 351–360, 1972.
- [Phi81] W. A. Phillips, *Topics in Current Physics*, volume 24, Springer Verlag, 1981.

- [Pol17] A. Pollithy, Development of a superconducting microstructured resonator for the measurement of dielectric polarization echoes and measurement of two-pulse polarization echoes on Poly(vinyl acetate), Masterarbeit, Universität Heidelberg, 2017.
- [Rub74] M. Rubinstein und P. C. Taylor, Nuclear quadrupole resonance in amorphous and crystalline As_2S_3 , *Phys. Rev. B*, **9**, 1974.
- [Sch16] A. Schaller, Novel readout system and online analysis for dielectric polarisation echoes, Masterarbeit, Universität Heidelberg, 2016.
- [Sch19] Schott AG, *Infrared chalcogenid glasses*, 2019.
- [Sin16] M. Sinnwell, Dielektrische Polarisationsechos an HY-1 Glas bei tiefen Temperaturen, Bachelorarbeit, Universität Heidelberg, 2016.
- [Sto13] N. J. Stone, Table of Nuclear Electric Quadrupole Moments, 2013, International Atomic Energy Agency.
- [Str98] P. Strehlow, C. Enss, und S. Hunklinger, Evidence for a Phase Transition in Glasses at Very Low Temperature: A Macroscopic Quantum State of Tunneling Systems?, *Physical Review Letters*, **80**(24), 1998.
- [Su03] T. Su, P. Hari, E. Ahn, P. C. Taylor, P. L. Kuhns, W. G. Moulton, und N. S. Sullivan, Asymmetries of local arsenic bonding sites in As_xS_{1-x} and As_xSe_{1-x} glasses, *Phys. Rev. B*, **67**, 2003.
- [Sze75] J. Szeftel und H. Alloul, Nuclear Spin-Lattice Relaxation Associated with Low-Energy Excitations in Glasses, *Phys. Rev. Lett.*, **34**(11), 1975.
- [Tsu17] S. Tsurkan, Two-pulse dielectric polarisation echo experiments on the multicomponent glasses N-KZFS11 and HY-1, Masterarbeit, Universität Heidelberg, 2017.
- [Wü02] A. Würger, A. Fleischmann, und C. Enss, Dephasing of atomic tunneling by nuclear quadrupoles, *Physical Review Letter*, **89**(23), 2002.
- [Wü04] A. Würger, Dephasing of Coherent Echoes by Nuclear Quadrupoles, *Journal of Low-Temperature Physics*, **137**, 2004.
- [Woe63] D. E. Woessner und H. S. Gutowsky, Nuclear Pure Quadrupole Relaxation and Its Temperature Dependence in Solids, *The Journal of Chemical Physics*, **39**(2), 1963.
- [Zel71] R. C. Zeller und R. O. Pohl, Thermal Conductivity and Specific Heat of Noncrystalline Solids, *Physical Review B*, **4**, 2029, 1971.

Danksagung

Abschließend möchte ich mich bei allen Personen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigesteuert haben.

Mein besonderer Dank gilt Herrn PROF. CHRISTIAN ENSS der mir ermöglichte, diese Arbeit in seiner Arbeitsgruppe zu schreiben und an diesem interessanten Thema zu arbeiten.

Bei DR. ANDREAS REISER bedanke ich mich für die freundliche Aufnahme in seine Arbeitsgruppe, seine unglaublich ansteckende Begeisterung für Physik im Allgemeinen und das Korrekturlesen meiner Arbeit.

Ein großes Dankeschön geht an ANDREAS SCHALLER für die großartige Betreuung dieser Arbeit, die Einführung in die Welt der Polarisationsechos, die geduldige Beantwortung all meiner Fragen und das Korrekturlesen meiner Arbeit.

Ein weiterer Dank richtet sich an BENEDIKT FREY, ALJOSCHA AUER und CHRISTIAN STÄNDER für die vielen anregende Diskussionen und die lustige gemeinsame Zeit im Büro sowie im Labor.

Dankeschön an RUDI EITEL, nicht nur für das unermüdliche Verflüssigen von Helium, ohne das die Durchführung dieser Arbeit nicht möglich gewesen wäre, sondern auch für die Erweiterung meines Wissens über Motoren und große Maschinen.

Vielen Dank an alle Mitglieder der Arbeitsgruppen F3 und F4 für die angenehme Zeit in der Gruppe.

Zu guter Letzt danke ich meiner FAMILIE, meinen FREUNDEN und insbesondere meiner Freundin MAREN für all die Unterstützung in den letzten Jahren.

Erklärung

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

Heidelberg, den 19.08.2019

.....
(Jan Victor Arneth)