

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

Bachelorarbeit im Studiengang Physik
vorgelegt von

Alexander Werner

geboren in Mannheim (Germany)

August 2018

Dielektrische Permittivität des Glases Br-DGEBA zwischen 10mK und 5K im MHz-Bereich

Die Bachelorarbeit wurde ausgeführt von Alexander Werner
am Kirchhoff-Institut für Physik
unter Betreuung von
Herrn Prof. Dr. C. Enss

Tunnelsysteme bestimmen die Tieftemperatureigenschaften amorpher Festkörper. Durch das phänomenologische Standardtunnelmodell lassen sich diese gut beschreiben. Jedoch wurden in früheren dielektrischen Messungen unter Anderem erhebliche Abweichungen von diesem Modell festgestellt. Zahlreiche Erweiterungen des Modells wie die Berücksichtigung von Kernquadrupolen, deren Einfluss in Polarisationsechos bewiesen werden konnte, wurden als Folge vorgeschlagen. Das Ziel dieser Arbeit besteht darin, eine bromierte Version des amorphen Monomers Bisphenol-A-diglycidether (Br-DGEBA) auf die Gültigkeit des Standardtunnelmodells und Einflüsse von Quadrupolmomenten, wegen der vorhandenen Bromatome, im MHz-Bereich zu untersuchen. Die Probe Br-DGEBA wurde in dieser Arbeit auf ihre dielektrischen Eigenschaften im Temperaturbereich von 10mK bis 5K untersucht. Das Glas dient als Dielektrikum eines Kondensators, der in Form eines LC-Parallelschwingkreises in einem Verdünnungskryostaten eingebaut und mit einem Netzwerk-Analysator ausgelesen wurde. Die Resonanzfrequenz betrug dabei 63MHz.

Das charakteristische Minimum im Realteil der dielektrischen Funktion von Br-DGEBA liegt bei 1,1K. Die Steigungen oberhalb und unterhalb der Temperatur des Minimums folgen dem Standardtunnelmodell. Lediglich unterhalb von 20mK ist eine Abweichung zu erkennen die als Indiz für die Einflussnahme der vorhandenen Kernquadrupolmomente gesehen werden kann. Jedoch ist ein systematischer Fehler aufgrund nicht vollständiger Thermalisierung der Probe aufgrund einer sehr großen Wärmekapazität nicht auszuschließen. Diese wurde bereits in vorherigen Messungen an Gläsern mit großen Kernquadrupolmomenten beobachtet.

Dielectric permittivity of the glass Br-DGEBA between 10mK and 5K in the range of MHz

Tunneling systems determine the low-temperature properties of amorphous solids. The phenomenological standard tunneling model provides a solid description. However, significant deviations from this model were noted in earlier dielectric measurements. Numerous extensions of the model, such as the consideration of nuclear quadrupoles whose influence could be proved in polarization echoes were proposed as a consequence. The goal of this work is to investigate a brominated version of the amorphous monomer bisphenol-A-diglycidylether (Br-DGEBA) on the validity of the standard tunneling model and the influence of quadrupole moments, due to the presence of bromine atoms, in the MHz range. The sample Br-DGEBA was investigated in this work for its dielectric properties in the temperature range from 10mK to 5K. The glass serves as a dielectric of a capacitor, which was installed in the form of an LC parallel resonant circuit in a dilution refrigerator. The sample got read out with a network analyzer with a resonance frequency of 63MHz.

The characteristic minimum in the real part of the dielectric function of Br-DGEBA is 1.1K. The slopes above and below the minimum temperature follow the standard tunneling model. Only below 20mK a deviation can be seen which can be interpreted as an indication of the influence of the existing nuclear quadrupole moments. However, a systematic error due to incomplete thermalization of the sample due to a very large heat capacity can not be excluded. This has already been observed in previous measurements on glasses with large nuclear quadrupole moments.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Physikalische Grundlagen	3
2.1	Dielektrische Funktion	3
2.2	Tieftemperatureigenschaften von Gläsern	4
2.3	Standardtunnelmodell	7
2.4	Erweiterung des Standardtunnelmodells	14
3	Experimenteller Aufbau	19
3.1	Erzeugung tiefer Temperaturen und Messung	19
3.2	Aufbau des Resonators	19
3.3	Hochfrequenz-Messaufbau	20
3.4	Messung der Dielektrischen Funktion	22
4	Experimentelle Ergebnisse und Diskussion	27
4.1	Vorbereitungsmessungen	27
4.2	Messung der dielektrischen Funktion	32
4.3	Überprüfen der theoretischen Vorhersagen	33
5	Zusammenfassung und Diskussion	37
	Literaturverzeichnis	39

1. Einleitung

Es gibt zwei große Kategorien von Festkörpern. Kristalle besitzen eine periodische und translationsinvariante Anordnung ihrer Atome. Zusätzlich weisen sie eine wohldefinierte Nah- und Fernordnung auf. Das Debye-Modell [Deb12] kann die thermischen eigenschaften dieser Kategorie der Festkörper sehr gut beschreiben. Amorphe Festkörper hingegen weisen wegen ihrer strukturellen Unregelmäßigkeit nur eine Nahordnung auf. Gläser gehören zu den amorphen Festkörpern. Für sie wurde auch lange Zeit die Gültigkeit des Debye-Modells angenommen, bis Zeller und Pohl [Zel71] 1971 große Abweichungen der Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit und spezifischen Wärme vom Debye-Modell feststellten. Das gab den Anstoß amorphe Festkörper unter Anderem durch Ultraschall-Experimenten und dielektrischen Messungen in ihren Tieftemperatureigenschaften näher zu untersuchen, welche in [Phi81] zusammenfassend aufgeführt werden.

Das *Standardtunnelmodell* bietet eine Lösung zum anormalen Tieftemperaturverhalten von Gläsern. Es wurde 1972 unabhängig von Philipps [Phi72] und Anderson et al. [And72] entwickelt. Es schlägt eine große Zahl von Zwei-Niveau-Systemen in amorphen Festkörpern vor, die beispielsweise durch Platzwechsel der Atome durch quantenmechanisches Tunneln hervorgerufen werden. Die daraus resultierenden zusätzlichen niederenergetischen Anregungszustände die die Eigenschaften der Festkörper bei tiefen Temperaturen beeinflussen. Doch auch hier zeigten sich Unterschiede zwischen den experimentellen Ergebnissen und den Vorhersagen des Standardtunnelmodells [Ens89] [Cla94]. Strehlow et al. [Str98] entdeckte unter Anderem eine Magnetfeldabhängigkeit der dielektrischen Permittivität. Dies hatte eine Erweiterung des Standardtunnelmodells zur Folge. Unter Anderem wurde die Einflussnahme von Kernquadrupolen als mögliche Ursache betrachtet [Wue02] [Bur06a]. Bestätigt wurde dieser Einfluss von [Nag04] und [Bar13] via Polarisationsecho-Experimenten. Weitere dielektrische Messungen an Gläsern mit sehr großen Kernquadrupolmomenten [Luc14], [Luc16] konnten ebenfalls zum Teil erhebliche Abweichungen vom Standardtunnelmodell feststellen, was nach wie vor Teil aktueller Untersuchungen ist.

Die hier untersuchte Probe, bromiertes Bisphenol-A-diglycidether, ist ein mit Brom-Atomen versehenes Monomer. Brom-Atome haben ein großes Kernquadrupolmoment, weshalb sich die Probe, auch aufgrund ihrer wohlbekanntem chemischen, einfachen Struktur, gut zur Überprüfung der Einflussnahme der Quadrupole eignen sollte. Die Probe wird im MHz-Bereich in einem LC-Schwingerresonator untersucht bei einer Resonanzfrequenz von 63MHz in einem Temperaturbereich zwischen 10mK und 5K.

Die Arbeit ist in fünf Teile gegliedert. Das zweite Kapitel wird sich mit der dielektrischen Funktion und den Tieftemperatureigenschaften von Gläsern auseinandersetzen. Zudem wird das Standardtunnelmodell erläutert, sowie Erweiterungen des Modells vorgestellt. Das dritte Kapitel beschreibt den experimentellen Aufbau und die Messmethoden. Kapitel vier stellt die Messergebnisse der gesamten Arbeit vor, ebenso wird das Ergebnis mit dem Standardtunnelmodell verglichen. Dabei wird besonderes Augenmerk auf das für die Probe kritische Thermalisierungsverhalten gelegt. Das letzte Kapitel fasst die wesentlichen Erkenntnisse und den Experimentierhergang zusammen, und gibt Ausblick über zukünftige Untersuchungen.

2. Physikalische Grundlagen

2.1 Dielektrische Funktion

Die *dielektrische Funktion*, oder *dielektrische Permittivität* (vom lat. *permittere*: erlauben, durchlassen) beschreibt die Antwort eines dielektrischen Festkörpers auf ein äußeres elektrisches Feld \vec{E} . Legt man ein externes elektrisches Feld an, führt das bei einem dielektrischen Festkörper zur Ausbildung einer Makroskopischen Polarisation $\vec{P} = \chi\epsilon_0\vec{E}$. Dabei beschreibt ϵ_0 die elektrische Feldkonstante und χ die materialspezifische elektrische Suszeptibilität. Die dielektrische Verschiebung \vec{D} beschreibt das Maß für die auf einer Fläche im elektrischen Feld durch Influenz hervorgerufene Ladung. Diese setzt sich zusammen aus

$$\vec{D} = \epsilon_0\vec{E} + \vec{P} = (1 + \chi)\epsilon_0\vec{E} = \epsilon\epsilon_0\vec{E} \quad (2.1)$$

Hierbei ist $\epsilon = 1 + \chi$ die dielektrische Funktion. Die Größe χ , und damit ϵ ist ein Tensor. Jedoch wird es zum Skalar durch das Verschwinden der Richtungsabhängigkeit im amorphen Festkörper. Die makroskopische Polarisation \vec{P} hängt über

$$\vec{P} = \frac{1}{V} \sum \vec{p}_i \quad (2.2)$$

mit dem Dipolmoment \vec{p} von Molekülen oder Atomgruppen im Volumen V zusammen. Somit erhält man Informationen über mikroskopische Vorgänge in der Probe. Das begünstigt das Untersuchen dielektrischer Gläser bei tiefen Temperaturen.

Die Änderung der Polarisation in einem sich ändernden elektrischen Feld ist zeitlich verzögert, weshalb ϵ in Wechselfeldern komplexwertig ist. Diese ist zudem nicht nur von der Kreisfrequenz ω des Wechselfeldes, sondern auch von der Temperatur T abhängig.

$$\epsilon(\omega, T) = \epsilon'(\omega, T) + i\epsilon''(\omega, T) \quad (2.3)$$

Der Realteil der dielektrischen Funktion $\epsilon'(\omega, T)$ beschreibt die Prozesse in der Probe, welche Energie speichern. Der Imaginärteil $\epsilon''(\omega, T)$ beschreibt die Verluste des Systems. Das Verhältnis $\frac{\epsilon''}{\epsilon'}$ wird dielektrischer Verlust genannt. *Tunnel-systeme*, welche ein Dipolmoment tragen, wechselwirken mit elektrischen Feldern und bestimmen die dielektrische Funktion bei in diesem Temperaturbereich, was im folgenden näher erläutert wird.

2.2 Tieftemperatureigenschaften von Gläsern

Glasstruktur

Amorph (*gestaltlos, ungeformt*) ist ein Begriff, welcher in der Physik *glasartig* oder *nicht kristallin* bedeutet. Aufgrund ihrer Struktur verhalten sich amorphe Festkörper bei tiefen Temperaturen anders als kristalline Festkörper. Das lässt sich auf den Unterschied in ihrer Ordnung zurückführen. Während Kristalle eine definierte Nah- und Fernordnung besitzen, lässt sich bei Gläsern nur eine Nahordnung feststellen. Dies lässt sich durch Abbildung 2.1 veranschaulichen. In dieser Illustration sind die Kristall- und Glasmodifikation einer zweidimensionalen SiO_2 -Struktur veranschaulicht. Durch leichte Variation der Bindungswinkel und -längen, obwohl die chemische Grundstruktur erhalten bleibt, verliert die Glasstruktur seine Fernordnung. Die Anzahl der Atome in den sich ausbildenden Ringen und deren Größe sind nicht mehr einheitlich. Einige Atome oder Gruppen von Atomen können in diesem Fall verschiedene Positionen einnehmen, die energetisch ähnlich sind.

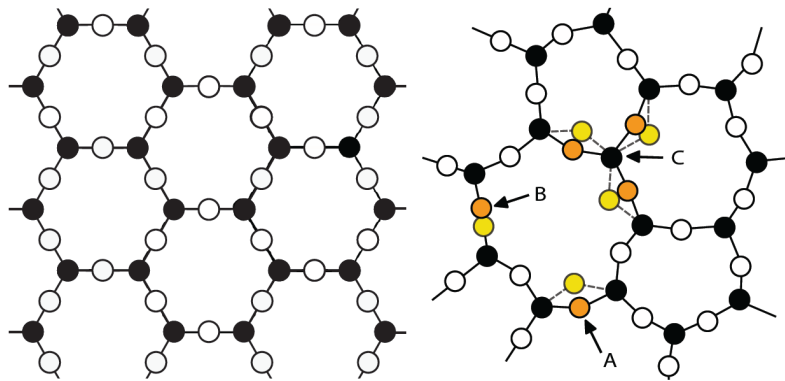


Abbildung 2.1: Veranschaulichung einer zweidimensionalen Struktur eines Quarzkristalls (links) und eines Quarzglases (rechts). Gefüllte Kreise repräsentieren die Si-Atome, ungefüllte die O-Atome. Pfeile deuten auf mögliche Tunnelsysteme hin. [Hun74]

Diese Konfiguration kann durch ein Doppelmuldenpotenzial approximiert werden. Bei tiefen Temperaturen, wenn thermische Prozesse nicht mehr relevant sind, ist quantenmechanisches Tunneln zwischen den Mulden möglich, weswegen solche Systeme auch als Tunnelsysteme bezeichnet werden.

Spezifische Wärmekapazität

Es wurde lange angenommen, dass das Debye-Modell [Deb12] den Temperaturverlauf der spezifischen Wärme für Gläser und Kristalle gleichermaßen beschreibt. Dies basiert auf der Annahme, dass im tiefen Temperaturbereich langwellige Phononen

aufzutreten und der Festkörper folglich als ein homogenes elastisches Kontinuum beschrieben werden kann. Daher sollte Unordnung hervorgerufen durch einzelne Atome keine Rolle spielen. Jedoch zeigen sich bei tiefen Temperaturen deutliche Abweichungen wie durch Zeller und Pohl 1971 erstmals nachgewiesen [Zel71]. Sie konnten verifizieren, dass die spezifische Wärme in Gläsern mit $T^{1.25}$, und nicht wie vom Debye-Modell erwartet um T^3 abfällt. Die Messergebnisse sind in Abbildung 2.2 dargestellt. Außerdem liegen die Absolutwerte mehr als eine Größenordnung über den Erwartungen.

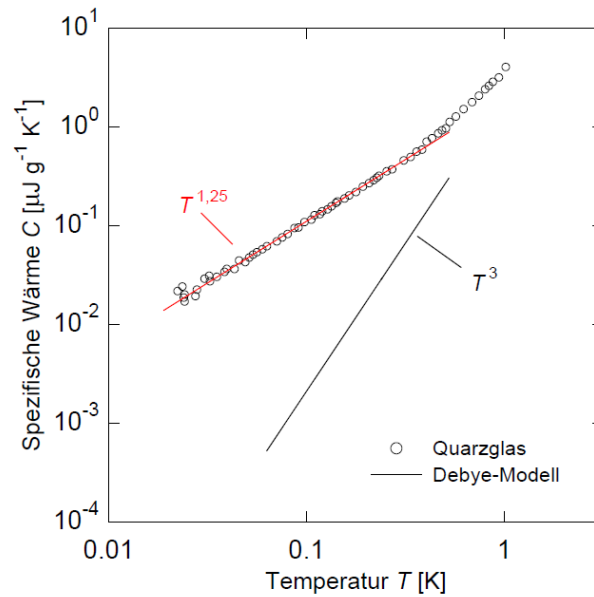


Abbildung 2.2: Spezifische Wärmekapazität C in Abhängigkeit der Temperatur T . Verglichen werden der Verlauf des Debye-Modells mit einer Abhängigkeit von T^3 und der Verlauf von C eines Quarzglases mit einer Abhängigkeit von $T^{1.25}$ ab 0.3 K [Hun77]

Folglich muss es bei tiefen Temperaturen einen zusätzlichen Beitrag zur spezifischen Wärme geben, welcher die Abnahme der spezifischen Wärme verringert. Dieser Beitrag wurde später als Tunnelsysteme identifiziert. Wie Tunnelsysteme den in Abbildung 2.2 gezeigten Beitrag zur Spezifischen Wärme liefern kann im Rahmen des sogenannten *Standardtunnelmodells* erklärt werden, welches im Abschnitt 2.3 erläutert wird.

Wärmeleitfähigkeit

Sowohl bei Kristallen als auch amorphen Festkörpern geschieht der Wärmetransport über Phononen und kann analog zur kinetischen Gastheorie als Phononengas beschrieben werden:

$$\Lambda = \frac{1}{3}Cvl \quad (2.4)$$

wobei C die spezifische Wärmekapazität, v die Schallgeschwindigkeit und l die mittlere freie Weglänge der Phononen ist. Betrachtet man Abbildung 2.3, kann man auch hier Unterschiede zwischen Quarzgläsern und Quarzkristallen erkennen. Der Kristall weist im *Casimirbereich* eine T^3 Abhängigkeit auf. Diese kommt durch den T^3 Beitrag der Spezifischen Wärmekapazität und der Limitierung der freien Weglängen durch die Geometrie der Probe selbst, sodass $l = \text{const}$ in Gleichung (2.4). In diesem Bereich findet sich im amorphen Festkörper eine Abhängigkeit von T^2 , außerdem liegt der Absolutwert der Wärmeleitfähigkeit deutlich unter dem Wert der des Kristalls. Es folgt, dass es einen Effekt geben muss, der die mittlere freie Weglänge im Quarzglas beeinflusst, da in beiden Proben der Bereich von Phononen dominiert wird. Auch hier können die Abweichungen durch *Tunnelsysteme* erklärt werden, mit welchen die Phononen resonant wechselwirken können.

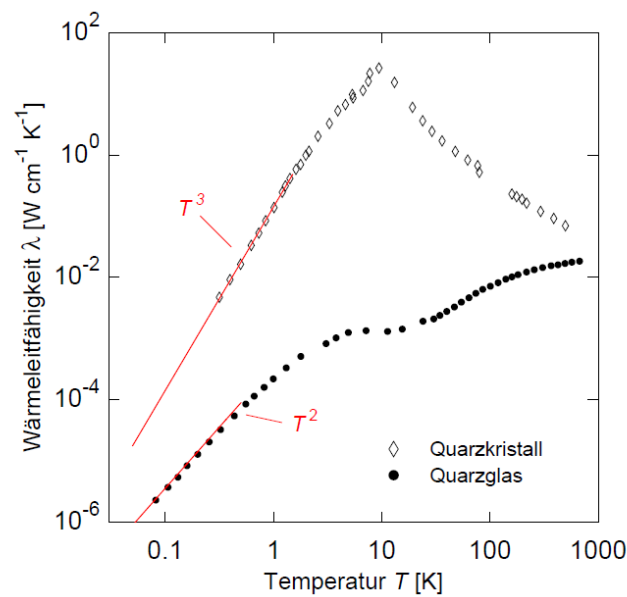


Abbildung 2.3: Vergleich der Wärmeleitfähigkeiten eines Quarzglases und eines Quarzkristalls. [Zel71]

Weitere Unterschiede finden sich im mittleren Temperaturbereich. Während bei ca. 10 K der Kristall ein Maximum, abhängig von der Probendimension, aufweist, bildet sich beim Glas zwischen 1 K und 10 K ein Plateau aus, welches unabhängig von der Gestalt der Probe ist.

2.3 Standardtunnelmodell

Unabhängig voneinander wurde das *Standardtunnelmodell* Modell 1972 von Philipps [Phi72], als auch von Anderson, Halperin und Varma [And72] entwickelt. Das Modell beschreibt zahlreiche Eigenschaften amorpher Festkörper bei tiefen Temperaturen. Es beruht auf der Annahme, dass sich durch die strukturelle Unordnung zahlreiche Tunnelsysteme ausbilden, welche jeweils ein *Zwei-Niveau-Systeme* darstellen.

Zwei-Niveau-Systeme

Im Standardtunnelmodell wird angenommen, dass sich ein Tunnelsystem als *Doppelmuldenpotenzial* beschreiben lässt.

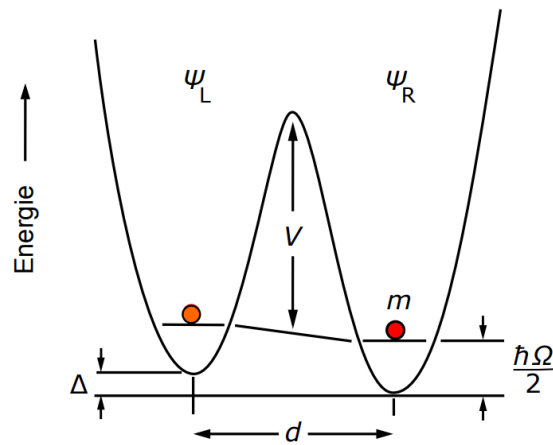


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung von Teilchen im Doppelmuldenpotenzial. [Hom15]

Abbildung 2.4 zeigt die Zustände ψ_L und ψ_R der jeweiligen harmonischen Einzelmulden. In beiden Potenzialen soll sich das Teilchen im Grundzustand mit Energie $\frac{\hbar\Omega}{2}$ befinden, wobei die Energie Δ als Asymmetrieenergie bezeichnet wird. Die möglichen Zustände des Teilchens mit der Masse m werden zusätzlich von der Potenzialbarriere V und dem Parameter d getrennt. Es soll gesagt sein, dass d ganz allgemein für eine Trennung im Konfigurationsraum steht, also ebenso auch beispielsweise für einen Rotationswinkel stehen kann. Die Gesamtwellenfunktion ergibt sich aus einer Superposition der Grundzustände mit den Koeffizienten A und B , woraus sich folgender Ansatz ergibt:

$$\psi = A\psi_L + B\psi_R \quad (2.5)$$

Mithilfe der stationären Schrödingergleichung lassen sich die Energieeigenwerte be-

rechnen.

$$H_0\psi = E\psi \quad (2.6)$$

Der Hamilton Operator lautet

$$H_0 = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} (\hbar\Omega + \Delta) & -\Delta_0 \\ -\Delta_0 & (\hbar\Omega - \Delta) \end{pmatrix} \quad (2.7)$$

Mit dem normierten Planckschen Wirkungsquantum \hbar und der Tunnelaufspaltung Δ_0 , welche mit Hilfe der WKB-Näherung (nach Wentzel [Wen26], Kramers [Kra26] und Brillouin [Bri26]) durch die Grundzustandsenergie und den Tunnelparameter λ ausgedrückt werden kann, sodass

$$\Delta_0 \approx \hbar\Omega e^{-\lambda} \quad (2.8)$$

Der Tunnelparameter repräsentiert die Überlappung der Welleunktionen ψ_L und ψ_R .

$$\lambda \approx \frac{d}{2\hbar} \sqrt{2mV} \quad (2.9)$$

Mit den Gleichungen (2.6), (2.7) und (2.8) erhält man die Energieeigenwerte

$$E_{\pm} = \frac{1}{2} \left(\hbar\Omega \pm \sqrt{\Delta^2 + \Delta_0^2} \right) \quad (2.10)$$

Daraus folgt die Energieaufspaltung zwischen den Eigenzuständen des Doppelmuldenpotenzials

$$E = E_+ - E_- = \sqrt{\Delta^2 + \Delta_0^2} \quad (2.11)$$

Damit erhalten wir die Wellenfunktionen

$$\psi_+ = \frac{1}{\sqrt{1E(E - \Delta)}} [\Delta\psi_R + (E - \Delta)\psi_L] \quad (2.12)$$

$$\psi_- = \frac{1}{\sqrt{1E(E + \Delta)}} [\Delta\psi_R - (E + \Delta)\psi_L] \quad (2.13)$$

Der Hamiltonoperator nimmt in der Eigenbasis (ψ_+, ψ_-) Diagonalgestalt

$$H_0 = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} (\hbar\Omega + E) & 0 \\ 0 & (\hbar\Omega - E) \end{pmatrix} \quad (2.14)$$

an. Die Zustände dieser Basis sind schematisch in Abbildung 2.5 dargestellt.

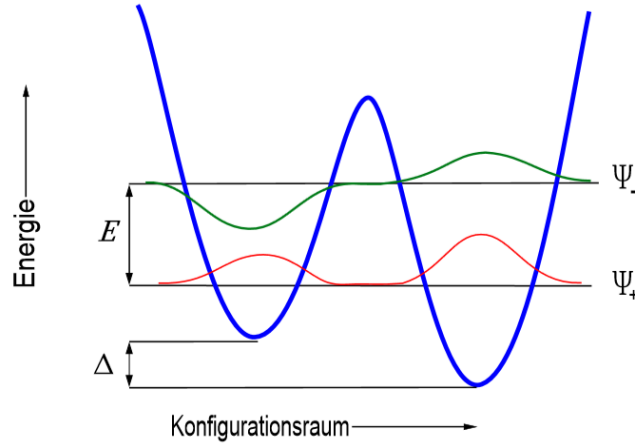


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung des Zwei-Niveau-Systems mit der dazugehörigen Wellenfunktion in der Basis ψ_+, ψ_- aus [Luc11]

Wechselwirkung von Tunnelsystemen mit elektrischen Feldern

Tunnelsysteme die ein elektrisches Dipolmoment besitzen können mit elektrischen Feldern wechselwirken. Unter Voraussetzung eines kleinen elektrischen Feldes kann die Wechselwirkung mit Störungstheorie 1. Ordnung behandelt werden. Ein hinreichend kleines elektrisches Feld \vec{E} modifiziert die Parameter Δ und Δ_0 . Es wird angenommen, dass das elektrische Feld den Muldenabstand d und die Potenzialbarriere V nur schwach modifiziert, weswegen die Änderung der Tunnelaufspaltung Δ_0 gegenüber der Änderung der Asymmetrie Δ vernachlässigt wird. Experimente wie in [Phi81], [Lis15], [Sar16] rechtfertigen diese Annahme. Im Grenzwert kleiner Störungen hängt $\delta\Delta$ linear von der Feldstärke ab. Die Änderung in der Asymmetrie $\delta\Delta = 2\vec{p}\vec{F}$ kann durch einen zusätzlichen Term H_s im Hamiltonoperator ausgedrückt werden.

$$H = H_0 + H_s \quad (2.15)$$

In der Basis (ψ_L, ψ_R) sieht H_s wie folgt aus:

$$H_s = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \delta\Delta & 0 \\ 0 & -\delta\Delta \end{pmatrix} \quad (2.16)$$

und in der Basis (ψ_-, ψ_+) folgendermaßen:

$$H_s = \frac{1}{E} \begin{pmatrix} \Delta & \Delta_0 \\ \Delta_0 & -\Delta \end{pmatrix} \vec{p} \vec{F} \quad (2.17)$$

Die Bloch-Gleichung betrachtet die Zeitentwicklung von Spins in magnetischen Feldern [Blo46]. Es besteht eine formale Analogie zwischen beiden Fällen, weshalb eine analoge Herleitung des Beitrags der Tunnelsysteme zur dielektrischen Funktion möglich ist, dessen Lösung in den folgenden Kapiteln vorgestellt werden soll. Man unterscheidet zwischen den *Relaxationsprozessen* und den *resonanten Prozessen*.

Relaxationsprozesse

Wie im vorherigen Abschnitt gezeigt modifiziert ein elektrisches Feld \vec{E} die Energieaufspaltung E . Die Tunnelsysteme befindend sich somit zunächst nicht in ihrem thermischen Gleichgewicht. Über Absorption oder Emission thermischer Phononen können sie das Gleichgewicht wiederherstellen. Dieser Prozess wird *Relaxationsprozess* genannt. Dieser Prozess ist temperaturabhängig, da die Wechselwirkung der Tunnelsysteme mit dem Wärmebad durch Phononen stattfindet. Es ist wichtig die Relaxationsprozesse, welche in den verschiedenen Temperaturen stattfinden zu unterscheiden.

Bei sehr kleinen Temperaturen, sodass $k_B T \lesssim E$, finden nur Ein-Phononen-Prozesse statt. Es werden Phononen der Energie $\hbar\omega = E$ emittiert bzw. absorbiert. Gleichung (2.18) zeigt die Relaxationsrate der Ein-Phononen-Prozesse. Eine Herleitung und Diskussion der Formel ist in [Jä72] zu finden.

$$\tau_{1p}^{-1} = \left(\frac{\gamma_l^2}{v_l^5} + \frac{2\gamma_t^2}{v_s^5} \right) \left(\frac{\Delta_0}{E} \right)^2 \frac{E^3}{2\pi\rho\hbar^4} \coth\left(\frac{E}{k_B T} \right) \quad (2.18)$$

Hier ist $\gamma_{l,t}$ die Kopplungskonstante zwischen Tunnelsystemen und longitudinalen bzw. transversalen Phononen, $v_{l,t}$ die Schallgeschwindigkeit des jeweiligen Phononen-Zweigs und ρ die Massendichte des Festkörpers. Bei symmetrischen Systemen ($\Delta = 0$, $E = \sqrt{\Delta^2 + \Delta_0^2}$) wird die Relaxationszeit minimal.

$$\tau_{1p}^{\min}(E) = \frac{K}{E^3} \tanh\left(\frac{E}{2k_B T} \right) \quad \text{mit} \quad K = 2\pi\rho\hbar^4 \left(\frac{\gamma_l^2}{v_l^5} + \frac{2\gamma_t^2}{v_s^5} \right)^{-1} \quad (2.19)$$

Bei höheren Temperaturen (ab etwa 1 – 2 K) sind ebenfalls Multiphononenprozesse möglich. Es dominieren *Raman-Prozesse*, in welchen der Übergang zwischen den

beiden Energieniveaus des Tunnelsystems über virtuelle Zwischenniveaus geschieht. Für die gesamte Relaxationsrate erhält man:

$$\tau_1^{-1} = \tau_{1p}^{-1} + \tau_{2p}^{-1} + \dots \quad (2.20)$$

$$\tau_{2p}^{-1} = R \left(\frac{\Delta_0}{E} \right)^2 T^\gamma g \left(\frac{E}{k_B T} \right) \quad (2.21)$$

Mit der Relaxationsrate τ_2^{-1} für einen 2-Phononen-Prozess (Raman-Prozess 1. Ordnung), entnommen aus [Esq86]. Eine Funktion der Energieaufspaltung sowie die Temperatur wird von g repräsentiert, welche in [Dou80] nachgelesen werden kann. Der Materialspezifische Parameter R ist ein Fitparameter, welcher in der Diskussion um das Standardtunnelmodell eine Rolle spielen wird. Bei Temperaturen oberhalb von einigen Kelvin übersteigt die Energie der Phononen die Energie der Potenzialbarriere, weshalb die Teilchen im Tunnelsystem diese einfach überwinden kann. Man spricht in diesem Fall von thermisch aktivierten Prozessen, welche hier jedoch nicht näher betrachtet werden sollen.

In Kapitel 2.1 wurde bereits die Wirkung eines elektrischen Feldes \vec{E} auf die Polarisation \vec{P} diskutiert. Gleichung (2.3) beschreibt durch ihre Komplexwertigkeit eine Zeitverzögerung in der Ausrichtung der Dipole um die Zeit τ_1 im Falle einer sich ändernden elektrischen Anregung. Daraus ergibt sich die Frequenzabhängigkeit der Relaxationsbeiträge zur dielektrischen Funktion.

$$\Delta\epsilon'_{rel} = \frac{p^2 \cos^2 \theta}{k_B T} \left(\frac{\Delta_0}{E} \right)^2 \operatorname{sech}^2 \left(\frac{E}{2k_b T} \right) \frac{1}{1 + (\omega\tau_1)^2} \quad (2.22)$$

$$\Delta\epsilon''_{rel} = \frac{p^2 \cos^2 \theta}{k_B T} \left(\frac{\Delta_0}{E} \right)^2 \operatorname{sech}^2 \left(\frac{E}{2k_b T} \right) \frac{\omega\tau_1}{1 + (\omega\tau_1)^2} \quad (2.23)$$

Der Einschluss des Winkels zwischen Feld \vec{E} und Dipolmoment \vec{p} wird von θ dargestellt, p ist der Betrag des Dipolmoments.

Abbildung 2.6 zeigt in Abhängigkeit von der Anregungsfrequenz ω den Verlauf des Real- und Imaginärteils der dielektrischen Funktion eines einzelnen Tunnelsystems.

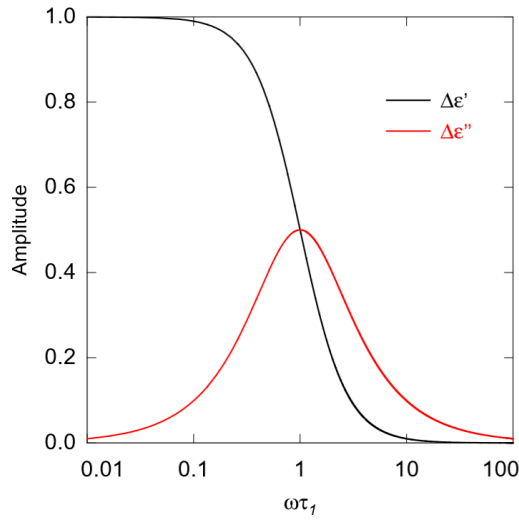


Abbildung 2.6: Darstellung des Realteils (schwarz) und des Imaginärteils (rot) der normierten Beiträge der Relaxationsprozesse zur dielektrischen Funktion als Funktion der Frequenz. Entnommen aus [Hom15]

Resonante Prozesse

Als *resonante Prozesse* versteht man die direkte Wechselwirkung der Tunnelsysteme mit dem elektrischen Feld. Das Tunnelsystem in Form eines Zwei-Niveau-Systems kann sowohl Photonen emittieren, als auch induziert bekommen. Da *Relaxationsprozesse* an Phononische Wechselwirkung gebunden sind sterben diese mit abnehmender Temperatur aus - resonante Prozesse dominieren unterhalb von etwas 1K für Messungen mit Anregungen im MHz-Bereich. Sie werden durch die Relaxationszeit τ_2 beschrieben und ist ebenso abhängig von der Frequenz ω . Die Resonanzfrequenz wird als $\omega_r = E/\hbar$ bezeichnet. Für die resonanten Beiträge zur dielektrischen Funktion erhält man nach [Car94]

$$\Delta\epsilon'_{res} = \frac{p^2 \cos^2 \theta}{k_B T} \left(\frac{\Delta_0}{E} \right)^2 \left[\frac{\omega - \omega_r}{1 + (\omega - \omega_r)^2 \tau_2^2} - \frac{\omega + \omega_r}{1 + (\omega + \omega_r)^2 \tau_2^2} \right] \frac{\tau_2^2}{\hbar} \tanh\left(\frac{E}{2k_B T}\right) \quad (2.24)$$

$$\Delta\epsilon''_{res} = \frac{p^2 \cos^2 \theta}{k_B T} \left(\frac{\Delta_0}{E} \right)^2 \left[\frac{1}{1 + (\omega - \omega_r)^2 \tau_2^2} - \frac{1}{1 + (\omega + \omega_r)^2 \tau_2^2} \right] \frac{\tau_2^2}{\hbar} \tanh\left(\frac{E}{2k_B T}\right) \quad (2.25)$$

Verteilung der Parameter im Festkörper

Tunnelsysteme sind eine fundamentale Eigenschaft amorpher Festkörper, weshalb es unerlässlich ist sie für das Verständnis der makroskopischen Eigenschaften amorpher Festkörper zu berücksichtigen. Hierzu müssen alle Tunnelsysteme betrachtet, und deren Einzelbeiträge aufsummiert werden. Das Standardtunnelmodell geht von der Annahme aus, dass die Parameter Δ und λ gleichförmig verteilt sind. Es ist möglich mithilfe der Verteilung eine Formel für die Zustandsdichte der Tunnelsysteme im Festkörper als Funktion der Energieaufspaltung herzuleiten.

$$P(\Delta, \lambda)d\Delta d\lambda = P_0 d\Delta d\lambda \quad (2.26)$$

und damit

$$P(\Delta, \Delta_0)d\Delta d\Delta_0 = P(\Delta, \lambda) \left| \frac{\partial \lambda}{\partial \Delta_0} \right| d\Delta d\Delta_0 = \frac{P_0}{\Delta_0} d\Delta d\Delta_0 \quad (2.27)$$

$$P(E, \Delta_0)dE d\Delta_0 = P(\Delta, \Delta_0) \left| \frac{\partial \Delta}{\partial E} \right| dE d\Delta_0 = P_0 \frac{E}{\Delta_0 \sqrt{E^2 - \Delta_0^2}} dE d\Delta_0 \quad (2.28)$$

Integration über Δ_0 kann mit Gleichung (2.28) die gesuchte Zustandsdichte berechnet werden, welche in erster Näherung konstant ist und somit beispielsweise die annähernd lineare spezifische Wärmekapazität erklärt. Es treten Divergenzen an den Stellen $\Delta_0 = 0$ und $\Delta_0 = E$ auf.

$$D(E) = \int_{\Delta_0^{min}}^E P(E, \Delta_0) d\Delta_0 = P \ln \left(\frac{2E}{\Delta_0^{min}} \right) \quad (2.29)$$

Für ersteren Fall benötigt es eine minimale Tunnelaufspaltung Δ_0^{min} , um die Integrierbarkeit zu gewährleisten.

Integration der Beiträge

Die Beiträge der einzelnen Tunnelsysteme zur gesamten dielektrischen Funktion $\Delta\epsilon'_{rel}$, $\Delta\epsilon''_{rel}$, $\Delta\epsilon'_{res}$ und $\Delta\epsilon''_{res}$ können über die Integration der relaxativen und resonanten Beiträge über die Verteilungsfunktion aus dem vorherigen Abschnitt berechnet werden. Damit kann man die Wirkung aller Tunnelsysteme auf die dielektrische Funktion quantitativ betrachten. Hierzu wird zusätzlich über alle Projektionen aus $\cos\theta$ integriert. An dieser Stelle wird nur die relative Änderung der dielektrischen Permittivität ϵ' für die Extremfälle sehr kleiner und großer Temperaturen betrachtet.

Resonante Prozesse treten bei $k_B T \ll \hbar \omega$ auf, wie in 2.3.4 dargelegt. Es ergibt sich folgender Ausdruck, welcher ausführlich in [Pic74] diskutiert wird:

$$\frac{\Delta \epsilon'_{res}}{\epsilon'} = \frac{\epsilon'(T) - \epsilon'(T_0)}{\epsilon'(T_0)} = -\frac{2}{3} \frac{P_0 p^2}{\epsilon_0 \epsilon'(T_0)} \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) \quad (2.30)$$

Diese Gleichung beschreibt den gesamten Beitrag der Tunnelsysteme auf den Realteil der dielektrischen Funktion bei tiefen Temperaturen, da relaxative Prozesse in diesem Bereich aussterben. Für höhere Temperaturen gewinnen zunehmend relaxative Prozesse an Bedeutung. Betrachtet man alleine ein-Phononen-Prozesse gilt in diesem Bereich nach [Dou80]:

$$\frac{\Delta \epsilon'_{rel}}{\epsilon'} = \frac{P_0 p^2}{\epsilon_0 \epsilon'(T_0)} \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) \quad (2.31)$$

Für diesen Temperaturbereich werden resonante und Relaxationsbeiträge addiert, sodass man für hohe Temperaturen ebenfalls eine logarithmische Temperaturabhängigkeit erhält.

$$\frac{\Delta \epsilon'_{tot}}{\epsilon'} = -\frac{1}{3} \frac{P_0 p^2}{\epsilon_0 \epsilon'(T_0)} \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) \quad (2.32)$$

Es entsteht ein Minimum bei T_{min} , welches den Übergangsbereich zwischen beiden Prozessen markiert. Dieses ist proportional zu $\omega^{1/3}$ und den Materialeigenschaften des Glases.

$$T_{min} \propto \left(\frac{K\omega}{k_B^{min}}\right)^{1/3} \quad (2.33)$$

Abhängig davon, welche Relaxationsprozesse in der Nähe des Minimums dominieren, hat der Relaxationszweig eine verschiedene Steigungen. Im hier betrachteten Fall eines ein-Phononen-Prozesses erhält man bei logarithmischer Auftragung der Temperatur ein Steigungsverhältnis von -2:1 aus den Gleichungen (2.31) und (2.30). Im MHz-Bereich können zwei-Phononen-Prozesse bereits in der Nähe des Minimums relevant sein und so zu einem anderen Steigungsverhältnis und einer anderen Verschiebung des Minimums mit der Anregungsfrequenz führen.

2.4 Erweiterung des Standardtunnelmodells

Mit dem Standardtunnelmodell konnten in der Vergangenheit zahlreiche Tieftemperaturmessungen an amorphen Festkörpern erklärt und vorausgesagt werden. Es

gab jedoch einige Fälle in denen deutliche Abweichungen bei tiefen Temperaturen zu sehen waren, beispielsweise von [Ens89] und [Cla94]. Dies entfachte die Diskussion um amorphe Festkörper und insbesondere deren dielektrischen Eigenschaften erneut und ist heute noch ein wichtiges Forschungsgebiet der Tieftemperaturphysik. Eine wichtige Beobachtung war das Ausbilden eines Plateaus im Realteil der dielektrischen Funktion des Glases $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ im Bereich $T = 5\text{mK}$ von [Rog97] und [Str98]. Zusätzlich konnte eine Abhängigkeit des Realteils der dielektrischen Funktion bei tiefen Temperaturen von einem Magnetfeld festgestellt werden. Dieses Verhalten konnte durch weitere Messungen bestätigt werden, beispielsweise von [Str98] oder [LC02]. Ein Beispiel ist in Abbildung 2.7 zu sehen.

Zur Erklärung dieser beobachteten Effekte wurden zahlreiche Erweiterungen zum Standardtunnelmodell diskutiert. Einer dieser Vorschläge betrachtet das Zusammenspiel der Tunnelsysteme mit Kernquadrupolmomenten. Deren Einfluss konnte durch Polarisationsechoexperimente durch [Nag04] und [Bar13] bestätigt werden, wobei [Wue02] die erste theoretische Betrachtung dieses Problems darbietet.

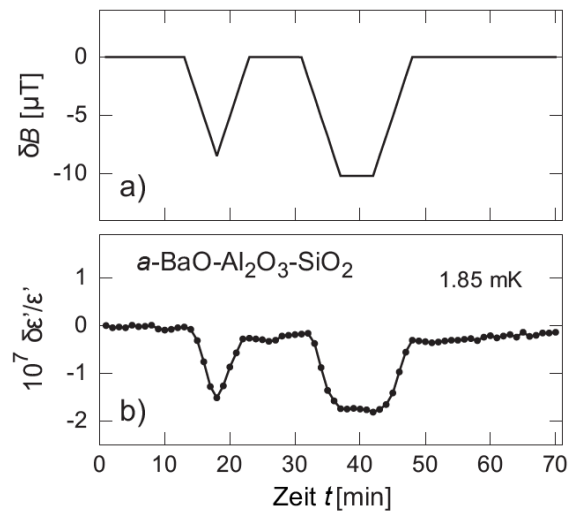


Abbildung 2.7: Vergleich der zeitlichen Änderung eines externen Magnetfelds (oben) mit der zeitlichen Änderung der dielektrischen Permittivität im externen Magnetfeld [Str98]

Kernquadrupolmodell

Die Grundidee dieser Erweiterung des Standardtunnelmodells basiert auf der Annahme, dass bei einem Tunnelsystem mit n Atomen jedes einen Kernspin von $I \geq 1$ und damit ein elektrisches Quadrupolmoment besitzt. Die lokalen Feldgradienten in den beiden Einzelmulden können sich unterscheiden, was zur Folge hat, dass orts- und kernbeiträge zum Hamiltonoperator nicht gleichzeitig diagonalisiert werden können und damit in $(2I + 1)$ Unterniveaus aufspalten. Dieser Gedanke wurde von

[Bur06a] und [Bur06b] auf das Verhalten der dielektrischen Funktion übertragen. Ferner wird $\Delta = 0$ gesetzt und eine gleiche Grundzustandsenergie der Quadrupol-Wechselwirkung in beiden Mulden angenommen.

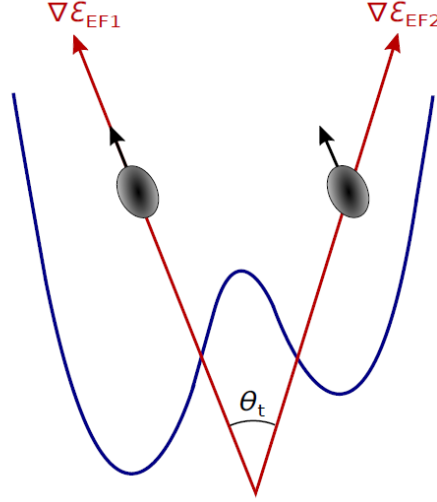


Abbildung 2.8: Darstellung eines Doppelmuldenpotenzials, dessen Atom ein Quadrupolmoment besitzt und die Konfiguration ändert. Entnommen aus [Frey16]

In Abbildung 2.8 kann man erkennen, dass trotz der eben formulierten Bedingungen eine Diskrepanz zwischen den Quantisierungsachsen des Kernspins entsteht, da von einer langen Kernspin-Gitter-Relaxationszeit ausgegangen wird und damit die Orientierung des Quadrupols erhalten bleibt, die Richtung des Feldgradienten sich aber verändert. Das resultiert in einer geringeren Überlappung der Grundzustandswellenfunktionen der Potenzialmulden, wobei $|gl\rangle$ und $|gr\rangle$ die Grundzustände der linken bzw. rechten Mulde bezeichnen:

$$\mu = \langle gl|gr\rangle < 1 \quad (2.34)$$

Anhand der charakteristischen Wechselwirkungsenergie der Quadrupole α , welche proportional zur Anzahl der Atome und ihrem Kernquadrupolmoment ist, kann man in zwei Bereiche unterteilen. Das erste Regime wird mit $k_B T > \alpha$ charakterisiert. Hier kann der Effekt der Kernquadrupole vernachlässigt werden, sodass die bereits diskutierte Betrachtung des Standardtunnelmodells zutrifft. Interessant wird es bei $k_B T < \alpha \mu^n$, da die Kernquadrupole die Tunnelsysteme mit geringer Energieaufspaltung $\Delta_0 < \alpha$ mit

$$\Delta_0 \rightarrow \Delta_0 \mu^n \quad (2.35)$$

modifiziert. Dies führt letztendlich zu einer Lücke in der Verteilungsfunktion im Bereich der Quadrupolwechselwirkungsenergie.

Abbildung 2.9 zeigt eine numerische Berechnung der Erweiterung des Standardtunnelmodells. Man sieht dass dieses Modell eine mögliche Erklärung für das Auftreten des Plateaus im Realteil der dielektrischen Funktion in einigen Gläsern bei tiefen Temperaturen liefert.

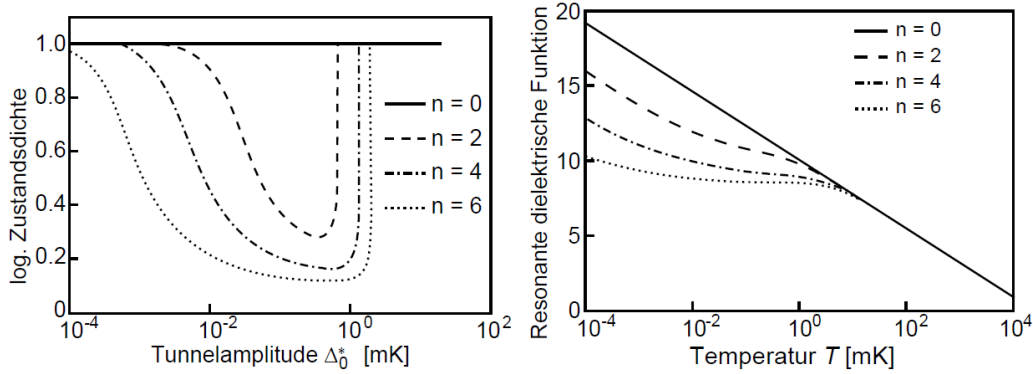


Abbildung 2.9: Lücke in der modifizierten logarithmischen Verteilungsfunktion abhängig von der Tunnelaufspaltung mit Kernspinzahl n (links). Resonanter Anteil des Realteils der dielektrischen Funktion nach Kernquadrupolmodell in Abhängigkeit von der Temperatur für Kernspin $I = 1$ und verschiedene Atomzahlen n (rechts) [Bur06b].

Relaxation und Kernquadrupolmomente

Neben den oben beschriebenen Effekten im Zusammenhang mit Gläsern mit erhaltenen Kernquadrupolen, deuten Messungen von [Luc14] und [Luc16] an Gläsern mit sehr großen Kernquadrupolmomenten auf einen temperaturunabhängigen, nicht-phononischen Relaxationskanal hin. Es wurde vorgeschlagen, dass Zwei-Niveau-Systeme im Glas sowohl an die im System erhaltenen Phononen, als auch an Kernmomente mit unterschiedlicher Stärke koppeln können. Aufgrund der T^3 -Abhängigkeit bei tiefen Temperaturen verliert die Phononenkopplung an Bedeutung, weshalb die temperaturunabhängige Relaxationsrate an Kernmomenten dominiert. Hierfür wurde eine phänomenologische Relaxationszeit τ_{NQR} eingeführt, sodass

$$\tau_{\text{NQR}}^{-1} = \tau_{c,0}^{-1} \left(\frac{\Delta_0}{E} \right)^2 \coth \left(\frac{E}{2k_{\text{B}}T} \right) g(T) \quad (2.36)$$

die konstante Relaxationsrate durch Wechselwirkung zwischen Kernmomenten und Tunnelsystemen wird durch $\tau_{c,0}$ dargestellt. Der Gewichtungsfaktor $\left(\frac{\Delta_0}{E} \right)^2$ berücksichtigt, dass die Relaxation bei Temperaturen unterhalb der thermischen Aktivierung handelt. Der materialabhängige Parameter $g(T)$ ist eine anpassbare Näherung

der Form $1 - \exp^{-X(T)}$. Er sorgt dafür dass die Relaxation bei hohen Temperaturen konstant ist und bei tiefen Temperaturen ausstirbt. Somit konnten die Daten von [Luc16] qualitativ beschrieben werden.

3. Experimenteller Aufbau

In dieser Arbeit wurde die dielektrische Funktion des Glases *Br-DGEBA* im MHz-Bereich gemessen, um daraus Daten für die Erweiterung des Standardtunnelmodells abzuleiten. Hierfür wurde ein bestehender Resonator, beruhend auf dem Prinzip eines LC-Parallelschwingkreises [Zei15] in einen Verdünnungskryostaten eingebaut. Es wurde in einem Temperaturbereich von 8,5mK bis 300K gemessen. Dieser Abschnitt soll den experimentellen Aufbau und das Messprinzip erläutern.

3.1 Erzeugung tiefer Temperaturen und Messung

In diesem Experiment werden die tiefen Temperaturen mit einem Helium-Verdünnungskryostaten erzeugt. Allerdings wird hier nicht weiter darauf eingegangen, da es zahlreiche Literatur zu diesem Thema und dem Kühlverfahren gibt [Ens05]. Der Resonator wurde auf der Experimentierplattform fixiert, welche wiederum an der Mischkammer des Kryostaten befestigt ist. Die Temperaturmessung erfolgte mit einem Kohlewiderstandsthermometer, welches über eine Messbrücke¹ ausgelesen wurde.

3.2 Aufbau des Resonators

Beim Resonator handelt es sich um einen kapazitiv schwach gekoppelten LC-Schwingkreis, dessen Schema in Abbildung 3.1 dargestellt ist. Die Kopplung erfolgt über zwei Antennen, wobei sichergestellt werden muss, dass die Kopplung hinreichend schwach ist, sodass der Resonator mit der Ausleseelektronik und den Zuleitungen entkoppelt sind. Die Probe wird als Dielektrikum zwischen die beiden Kondensatorplatten gelegt, was die Basis unserer Messung ist, da sie das Resonanzverhalten beeinflusst. Der untere Teil ist mit der Experimentierplattform über Schrauben verbunden und dadurch sowohl thermisch als auch elektrisch gut verbunden. Von der oberen Elektrode aus ist die Spule zum Mittelstück, die sich zwischen den Proben befindet, angebracht. Das dazugehörige Schaltbild ist in Abbildung 3.2 zu sehen.

Der Resonator wird durch das Ober- und Unterteil via vier Messingschrauben gespannt. Vorteilhaft ist, dass durch die doppelte Kapazität eine kleinere Resonanzfrequenz erreicht werden kann. Zusätzlich kann auf weitere dielektrische Werkstoffe zur

¹LR-700, Firma Linear Research Inc., 5231 Cushman Place, Suite 21, San Diego, CA 92110-3910 USA.

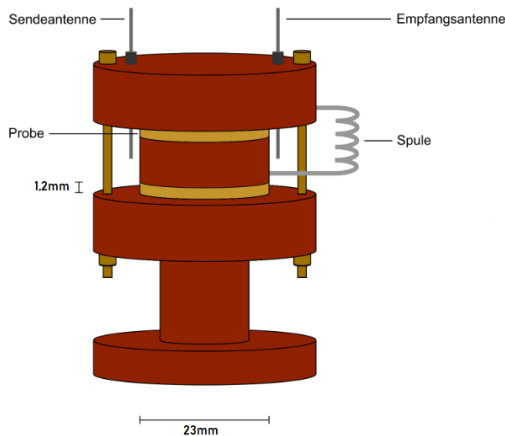


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des verwendeten MHz-Resonators. Der Resonator wird über den Sockel an der Experimentierplattform montiert.

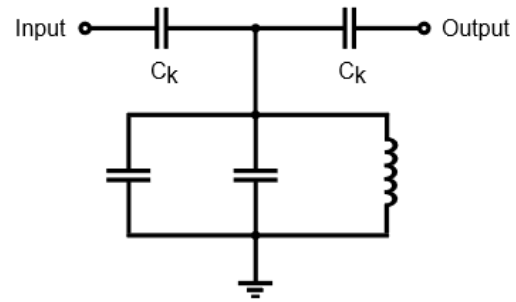


Abbildung 3.2: Darstellung des Schaltplans, welcher mit dem Resonator aufgebaut wird.

Fixierung der Elektroden verzichtet werden, sodass nur die Probe gemessen wird. An den Messingschrauben angebrachte Bronzefedern erlauben es dem Aufbau sich den thermischen Ausdehnungen der verwendeten Materialien anzupassen. Um eine gute Wärmeleitfähigkeit zu gewährleisten wurde der Resonator aus sauerstofffreiem getempertem Kupfer konstruiert. Das ist essenziell um systematische Fehler auszuschließen. Denn wie Messungen an verschiedenen Gläsern ergeben haben, brauchen manche Materialien einige Stunden bis Tage um kalt zu werden [Luc11]. Daher muss sichergestellt werden, dass der Resonator selbst einen guten thermischen Kontakt von Probe zu Experimentierplattform bietet.

Die verwendete Spule besteht aus versilbertem Kupferdraht. Sie hat $N = 8$ Windungen mit einem Windungsdurchmesser von $d = 11,5$ mm und einer Länge $l = 20,9$ mm. Daraus wurde eine Induktivität $L \approx 400$ nH abgeschätzt. Um die Probe durch das magnetische Feld der Spule möglichst unbeeinflusst zu lassen wurde sie einige Zentimeter von der Kapazität entfernt angebracht.

3.3 Hochfrequenz-Messaufbau

Zur Anregung und Auslese des Schwingkreises wurde ein Vektor-Netzwerkanalysator (VNA) des Typs HP8752C² verwendet. In Abbildung 3.3 ist der Weg des Signals dargestellt. An der Ausgangsseite des VNA kann eine Sendeleistung zwischen -20 bis +5dBm eingestellt werden. Folgt man dem Signalweg erreicht man ein vom Computer

²HP8752C, Hewlett-Packard Company, 3000 Hanover Street, Palo Alto, CA 94304-1185 USA

ansteuerbares Dämpfungsglied³ das einen automatisierten Messvorgang ermöglicht. Desweiteren befindet sich ein manuell einstellbares Dämpfungsglied⁴ Im Signalweg. Somit ist es möglich die Messung bei extrem kleinen Anregungsleistungen durchzuführen.

Am Eingang in den Kryostaten befindet sich zusätzlich ein festes Dämpfungsglied von 20dB. Auf dem Resonator selbst befinden sich zusätzlich ein 6dB und 3dB Dämpfungsglied, eingangs- bzw ausgangsseitig, was die Entstehung stehender Wellen unterdrücken soll. Die verwendeten Koaxialkabel besitzen jeweils ein- und ausgehend vom Resonator eine Dämpfung von etwa 3dB bei einer Frequenz von 30MHz. Diese sind mit SMA-Steckverbinder versehen und sind geeignet für Frequenzen bis in den GHz-Bereich. Bevor das Signal den Eingang des VNA erreicht, wird das Signal noch einmal von einem rauscharmen Hochfrequenzverstärker um 57dB verstärkt⁵.

Wenn nicht anders angegeben wird am Resonator mit einer Leistung von -79dBm gemessen. Dieser Wert wurde mit Hilfe einer Leistungsabhängigkeitsmessung ermittelt, was in Kapitel diskutiert wird.

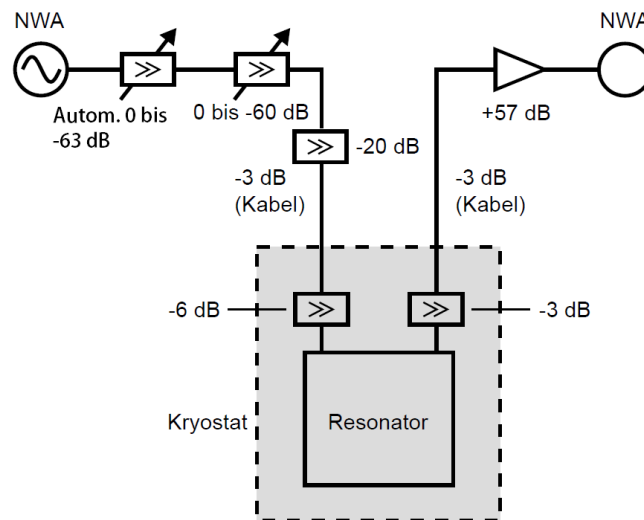


Abbildung 3.3: Signalgang vom Netzwerkanalysator zum Resonator. Die grau hinterlegte Fläche zeigt Bauteile im Kryostaten.

³Model 50P-1207 Serial 287346, JFW Industries INC. USA

⁴Step Attenuator AE116-60-01-0N, Weinschel, 5305 Spectrum Drive Frederick, MD 21703 USA

⁵MiTEQ M/N-AU-4A-0150, L-3 Narda-MITEQ, 435 Moreland Road, Hauppauge, NY 11788 USA

3.4 Messung der Dielektrischen Funktion

Erfassung der Messdaten

Mit Hilfe eines LabVIEW-Programms⁶ wurden sowohl durch den Netzwerkanalysator die Resonanzkurven aufgenommen, welcher via GPIB am Computer angeschlossen ist. Da der Rechner mit dem Steuerungscomputer des Kryostaten verbunden ist, werden auch die für die Messung benötigten Temperaturen mit dem Programm angesteuert.

Der VNA umfasst eine exponentielle Mittelung der Daten. Es ist zudem möglich mehrere Resonanzkurven aufzunehmen und linear zu mitteln. Da mit einer geringen Leistung (-79dBm) gemessen wurde, war über die Dauer des Experiments bei tiefen Temperaturen eine Mittelung bis zu fünf mal von Nöten. Zudem ist es möglich über interne Bandpassfilter das Signal-Rauschverhältnis zu verbessern. Aufgenommen wurden je Kurve 1601 Datenpunkte.

$$L(f) = \frac{AQ}{\sqrt{(f^2 - f_0^2)^2 Q^2 + f^2 f_0^2}} \quad (3.1)$$

Gleichung 3.1 zeigt eine Lorentzfunktion, die wir nach der Theorie des Schwingkreises als Resonanzkurve erwarten. Dabei bezeichnet f_0 die Resonanzfrequenz, Q die Güte des Schwingkreises und der Parameter A ein Maß für die Stärke der Anregung. Allerdings muss die Kurve aufgrund des auftretenden, frequenzabhängigen Untergrunds weiter angepasst werden. Das kann durch eine quadratische Anpassung bewerkstelligt werden. Die folgende Gleichung (3.2) nach [Gao08] liefert für symmetrische Lorentzkurven das selbe Ergebnis wie Gleichung (3.1), sie kann allerdings auch asymmetrische Lorentzfunktionen beschreiben.

$$|S_{21}(f)|^2 = A_1 + A_2(f - f_0) + \frac{A_3 + A_4(f - f_0)}{1 + 4Q^2\left(\frac{f-f_0}{f_0}\right)^2} \quad (3.2)$$

wobei A_i freie Fitparameter darstellen. Abbildung 3.4 zeigt beispielhaft eine Resonanzkurve samt Anpassung.

Bestimmung der Messgrößen

Der Realteil der dielektrischen Funktion ϵ' , und die Resonanzfrequenz f_0 sind über die Kapazität der Kondensatoren miteinander verknüpft. Es gilt:

⁶LabVIEW 8.5, National Instruments Corporation, 11500 N MoPac Expwy, Austin, TX 78759-3504 USA

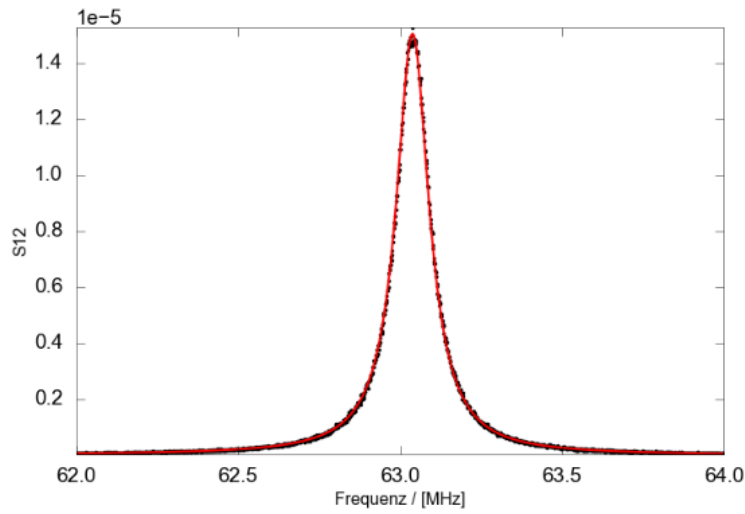


Abbildung 3.4: Resonanzkurve von Br-DGEBA mit Lorentz-fit, gemessen bei $T = 850$ mK.

$$f_0 = \frac{1}{2\pi\sqrt{LC}} \quad (3.3)$$

Mit der Kapazität C_{kon} zusammengesetzt aus zwei identischen Kondensatoren mit der Fläche $A = \pi(11.5 \text{ mm})^2$ und $d = 1.2 \text{ mm}$:

$$C_{\text{kon}} = 2\epsilon'\epsilon_0 \frac{A}{d} \quad (3.4)$$

Daraus folgt ohne Dielektrikum ($\epsilon' = 1$) eine Kapazität von $C_0 = 6.12 \text{ pF}$. Eine parasitäre Kapazität $C_p \approx 3 \text{ pF}$ [Zei15] muss zusätzlich addiert werden, um das Streufeld, welches nicht die Probe durchdringt zu berücksichtigen. Daraus folgt

$$C = \epsilon' C_0 + C_p = \frac{1}{4\pi L f_0^2} \Rightarrow \epsilon' = \frac{1}{C_0} \left(\frac{1}{4\pi L f_0^2} - C_p \right) \quad (3.5)$$

Zu beachten ist, dass Gleichung (3.5) nur unter vernachlässigter thermischer Ausdehnung gilt. Das ist hier der Fall.

Es ist gängig die relative Änderung der dielektrischen Funktion ϵ' zu betrachten. Man findet einen Zusammenhang mit der relativen Änderung der Kapazität. Und die Kapazitätsänderung ist wiederum verknüpft mit der Resonanzfrequenz:

$$\frac{\Delta\epsilon'}{\epsilon'} = \frac{\Delta C}{C - C_p} = \frac{\Delta C}{C} \cdot \frac{1}{1 - C_p/C} = \frac{\Delta C}{C} \cdot \frac{1}{F} \quad (3.6)$$

und

$$\frac{\Delta C}{C} = \frac{f_0'^2}{f_0^2} - 1 \quad (3.7)$$

f_0' ist hier eine wählbare Größe, F der sogenannte Füllfaktor, welcher für den verwendeten Resonator samt Probe $F = 0,81$ beträgt. In dieser Arbeit wurde immer die Maximalfrequenz des Datensatzes gewählt, sodass die Datensätze der Dielektrischen Funktion stets relativ zum Minimum betrachtet werden können. Zu guter Letzt muss der Verlustfaktor $\tan(\delta)$ berechnet werden. Dieser ist umgekehrt proportional zur Güte:

$$\tan(\delta) = \frac{1}{Q(T)\sqrt{F}} \quad (3.8)$$

Zusätzlich muss der intrinsische Verlust des Resonators subtrahiert werden. Nach [Zei15] beträgt dieser $\tan(\delta)_{\text{int}} = 7,75 \cdot 10^{-4}$

Die Probe

Die Probe, welche in dieser Arbeit untersucht wurde, ist *bromiertes Bisphenol-A-diglycidether* (Br-DGEBA). Es handelt sich hierbei um das zur Herstellung von Epoxidharzen verwendete Monomer, in dem Brom kovalent gebunden ist. die Anzahl und Position der Bromatome ist undefiniert und kann sich von Probe zu Probe unterscheiden. Der Schmelzpunkt der Probe liegt bei $T_g \approx 300$ K. Es wurde mithilfe dielektrischer Spektroskopie bestätigt, dass es sich bezüglich seines Relaxationsverhaltens glasartig verhält.

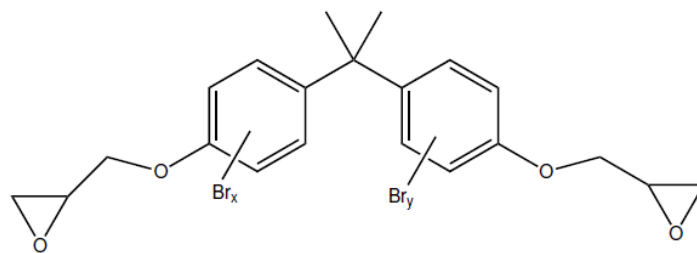


Abbildung 3.5: Strukturformel von Br-DGEBA. Br_x und Br_y zeigen Vorkommen von Brom im Benzolring mit undefinierter Position oder Anzahl.

Natürliches Brom, welches als die Isotope ^{79}Br und ^{81}Br vorkommt, besitzt einen Kernspin von $I = 3/2$ und hat eine mittlere molare Masse von $79,9\text{g/mol}$ [Lid97] und ist in der Probe mit $4,5\text{-}7\%$ [SA13] (2 bis 4 Atome pro Molekül) vertreten. Die Kernquadrupol-Kopplungsfrequenz der Verbindung liegt zwischen 265 und 275MHz

[Lud55]. Dies entspricht einer Temperatur von ca. 13mK. Abbildung 3.5 zeigt die Strukturformel der Probe.

Das Glas wurde mit einem Heißluftgebläse geschmolzen und mit einem Spatel auf die erwärmte Kondensatorplatte aufgetropft, danach wurde die zweite Platte aufgedrückt.

4. Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

4.1 Vorbereitungsmessungen

Bevor die Temperaturabhängigkeit der dielektrischen Funktion gemessen werden kann, wurden zunächst in Vorbereitungsmessungen die Sendeleistung variiert und die Thermalisierungszeit der Probe untersucht. Somit kann sichergestellt werden, dass für die spätere Hauptmessung die richtigen Parameter für die Datenaufnahme gewählt werden. Somit können systematische Fehler dahingehend vermieden werden.

Leistungsabhängigkeit des Glases Br-DGEBA

Beim Vermessen einer Probe im vorgestellten MHz-Resonator bei tiefen Temperaturen müssen einige Dinge beachtet werden. Die Anregungsleistung darf nicht zu hoch sein, da es möglich ist durch Dissipation der Leistung im Resonator oder der Probe selbst das Glas zu Heizen. Ist die Anregungsleistung hoch genug, werden viele Tunnelsysteme mit Energieaufspaltung $E = \hbar\omega$ resonant angeregt. Dadurch sättigen die Besetzungszahlen beider Niveaus bis sie gleichwertig sind, sodass die Absorption von Energie durch die Relaxationsrate τ_1 limitiert ist. Eine solche Sättigung der Zwei-Niveau-Systeme hat ein Verschwinden des Verlusts für hohe Anregungsleistungen zur Folge. Es sollte also bei möglichst kleiner Anregung gemessen werden. Eine kleine Anregungsleistung führt jedoch gleichzeitig zu einem schlechteren Signal-Rausch-Verhältnis. Dem kann bedingt entgegengewirkt werden indem die aufgenommenen Resonanzen gemittelt werden. Das führt allerdings zu einer längeren Messzeit.

Die Messung der Leistungsabhängigkeit umfasst eine Reichweite von -119dBm bis -49dBm Anregungsleistung bei einer Temperatur von 13mK. Bei -49dBm wurden fünf Resonanzkurven ohne zusätzliche Mittelung bei einer Messdauer von sechs Sekunden je Kurve gemessen. Das ergibt eine Gesamtmesszeit von 30 Sekunden für den ersten Punkt. Zum Vergleich: Bei -119 dBm wurden zehn Kurven mit interner Mittelung von zehn bei einer Messdauer von 180 Sekunden je Kurve gemessen. Daraus folgt eine Gesamtmesszeit von fünf Stunden für einen Datenpunkt. Abbildung 4.1 Zeigt den Verlauf der Leistungsabhängigkeit für Realteil und Verlust der dielektrischen Funktion. Man kann erkennen, dass trotz der deutlich längeren Messzeit die Unsicherheiten der Messpunkte zu kleinen Anregungsleistungen deutlich zunehmen. Die angegebenen Fehler sind rein statistisch durch den Fehler des Mittelwerts gegeben.

Der Realteil zeigt keine signifikante Leistungsabhängigkeit. Der dielektrische Verlust

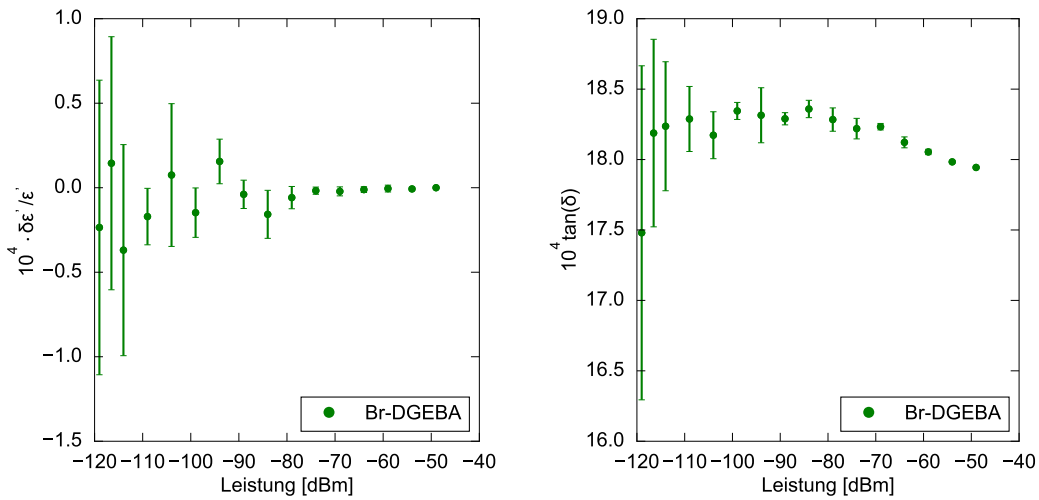


Abbildung 4.1: Messung der Leistungsabhängigkeit bei 13mK. Links der relative Änderung des Realteils der dielektrischen Funktion und rechts der Verlustfaktor. Die Anregungsleistung wurde zwischen -49 und -119dBm variiert.

zeigt ein kleines Plateau bis -97dBm aufwärts. Darüber hinaus fällt der dielektrische Verlust leicht ab. Somit ist in diesem Bereich eine Leistungsabhängigkeit zu erkennen. Die Abnahme des Verlusts kann über die diskutierte Sättigung der Tunnelsysteme durch das angeregte Feld verstanden werden, dies soll hier aber nicht weiter diskutiert werden. Andere Gläser wie N-BK7 oder PVC [Hom15], [Sin16] zeigen ein Ähnliches Verhalten bei vergleichbarer Anregungsleistung ein Ähnliches Verhalten.

Anhand der Messergebnisse wurde, wie bereits in Kapitel 3.3 erwähnt, eine Anregungsleistung von -79dBm gewählt. Der Verlust scheint bei dieser Anregung bereits im Plateau kleiner Leistungen zu sein. Der Realteil zeigt ohnehin keine signifikante Leistungsabhängigkeit. Zusätzlich ist die Dauer der Aufnahme eines Datenpunktes mit etwa 3 Minuten für bei gleichzeitig kleiner Messunsicherheit verhältnismäßig kurz.

Thermalisierung des Glases Br-DGEBA

Um die Temperaturabhängigkeit der dielektrischen Funktion adäquat untersuchen zu können muss sichergestellt werden, dass die Probe auch bei tiefsten Temperaturen die Temperatur, die das Thermometer an der Experimentierplattform misst annimmt. Hierzu wurden kontinuierlich Resonanzfrequenzen gemessen, während die Temperatur stufenweise verändert wurde. Es wird von einer Thermalisierung der Probe ausgegangen, wenn sich die dielektrische Funktion nach dem Temperaturschritt nicht mehr signifikant verändert, so fungiert der Schwinger selbst als Thermometer.

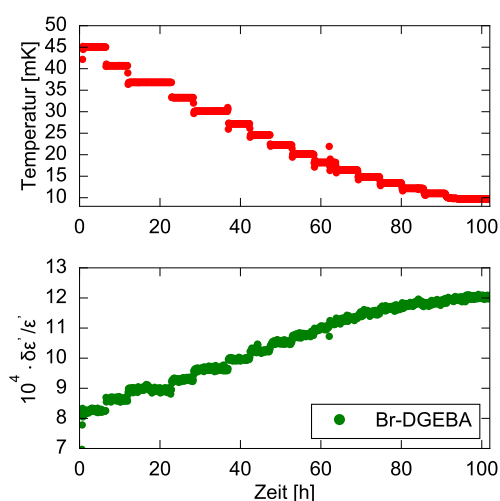


Abbildung 4.2: Thermalisierung des Realteils der dielektrischen Funktion von Br-DGEBA bei 16 logarithmisch angeordneten Temperaturstufen von 45mK bis 10mK.

Abbildung 4.2 zeigt die Thermalisierung von Br-DGEBA beim stufenweise Abkühlen von 45mK nach 10mK. Man sieht, dass bei hohen Temperaturen Stufen im relativen Realteil der dielektrischen Funktion zu sehen sind und die Probe demnach die Umgebungstemperatur annimmt. Bei tiefen Temperaturen schmierern die Stufen aus, weshalb man keine klare Aussage über die Thermalisierung treffen kann. Aufgrund dieser stark verzögerten Thermalisierung ab 20mK abwärts wurde dieser Temperaturbereich noch genauer untersucht, weshalb hier zwei weitere Messreihen vorgestellt werden. Abbildung 4.3 zeigt aufsteigende Temperaturstufen beim Heizen bis 20mK und einen Fall auf die Anfangstemperatur am Ende. Ziel ist es zu untersuchen ob sich die Probe beim Heizen anders verhält, und die Höhe der Temperaturstufe beim Kühlen Einfluss auf die Thermalisierungszeit nimmt.

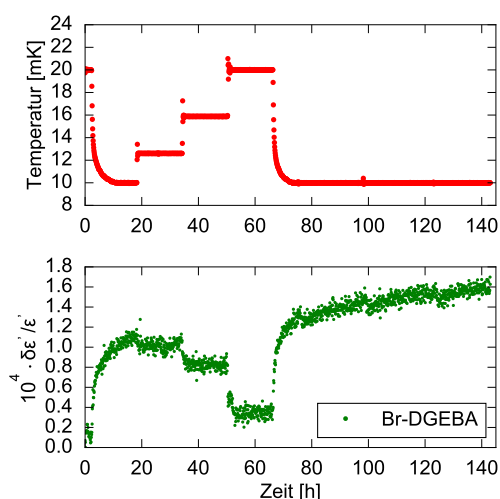


Abbildung 4.3: Messung der Thermalisierung des Realteils mit den Temperaturstufen 10mK - 12,6mK - 15,9mK - 20mK - 10mK.

Man kann erkennen, dass der Realteil der dielektrischen Funktion beim Heizen schnell Thermalisiert. Der Imaginärteil verhält sich wegen der leichten Temperaturabhängig-

keit ähnlich. Der Temperatursprung von 20mK auf 10mK zeigt allerdings eine sehr lange Thermalisierungszeit. Das motivierte eine weitere Messung mit dem Selben Temperaturstufen in einem anderen Schema. Abbildung 4.4 zeigt eine Weitere Messung der Thermalisierung. Hier wurde zwischendrin immer wieder auf 20mK geheizt und dann auf eine Temperaturstufe runtergekühlt.

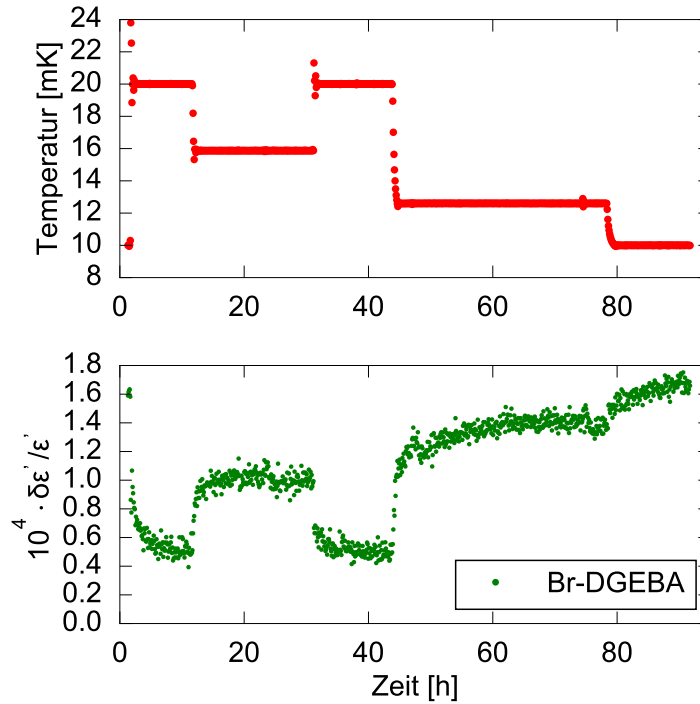


Abbildung 4.4: Messung der Thermalisierung des Realteils mit den Temperaturstufen 20mK - 15,9mK - 20mK - 12,6mK - 10mK.

Die Stufe auf 15,9mK thermalisiert sichtbar. Auf 12,6mK ist bereits eine erheblich längere Thermalisierungszeit von etwa 20h sichtbar, bis die Kurve flach wird. Der letzte Schritt zeigt eine Stufe von 12,6mK auf 10mK. Hier thermalisiert die Probe nicht. Es ist möglich, dass ein System im Glas existiert das die Energie die beim Heizen gewonnen wurde nur langsam abgibt. Anhand der Daten lässt sich also erahnen, dass es zwei Zeitkonstanten gibt, weshalb Gleichung (4.1) über die Halbwertszeiten beider Teile einen Aufschluss über beide Zeitkonstanten geben könnte.

$$y(t) = -a_1 e^{-x \cdot t_1} - a_2 e^{-x \cdot t_2} + c \quad (4.1)$$

Wobei $a-1$, a_2 und c Fitparameter sind. Es zeigt eine Abschätzung der Halbwertszeit von $T_1 \approx 35$ h für das Glas im Temperaturschritt von 20mK auf 10mK. Das sich schnell Anpassende System hingegen hat eine Zeitkonstante von $T_2 \approx 1,5$ h

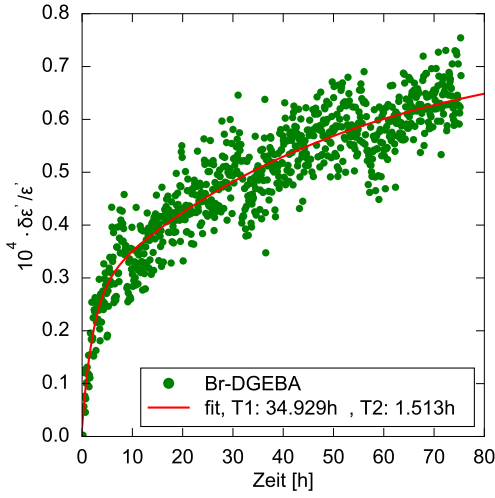


Abbildung 4.5: Thermalisierung des Realteils der dielektrischen Funktion von Br-DGEBA beim Temperaturschritt von 20mK auf 10mK. T_1 beschreibt die Zeitkonstante des langsamen Systems, T_2 die Zeitkonstante des schnellen Systems.

In Kapitel 2.4 wurde bereits ein Zusammenhang zwischen Relaxation und Kernquadrupolmomenten nach [Luc16]. Demnach besitzen Gläser mit großen Kernquadrupolmomenten eine große Wärmekapazität hervorgerufen durch eine Schottky Anomalie. Die Thermalisierungszeit lässt sich mit Hilfe von [Pob07] abschätzen. Hierzu muss zuerst die Wärmekapazität C_s der Probe unter Berücksichtigung der Anomalie berechnet werden. Es gilt für Spin 1/2 mit der Atomzahl N_s und der Gaskonstante $R = 8,314 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$

$$C_s = N_s R \left(\frac{T_s}{T} \right)^2 \cdot \frac{e^{T_s/T}}{(e^{T_s/T} + 1)^2} \quad (4.2)$$

Wobei $T_s \approx 13 \text{ mK}$ die Temperatur der Quadrupolaufspaltung darstellt. Das Maximum des Schottky-Peaks hängt leicht mit dem Spin zusammen. Für $I=3/2$ kann nun die Temperatur $T_{\text{MAX}} = 1,566 \cdot T_s \approx 8,3 \text{ mK}$ berechnet werden, bei der die maximale Wärmekapazität $C_{\text{MAX}} = 0,743 \cdot R = 6,177 \text{ JK}^{-1}$ erreicht wird. Die Faktoren wurden aus einer Tabelle in [Pob07] entnommen. Für einen typischen Wärmewiderstand zwischen Kupfer und einem Polymer bei gegebener Geometrie ergibt sich für den *Kapitza Widerstand* $R_k \approx 2,35 \cdot 10^6 \text{ KW}^{-1}$, und der Wärmekapazität C erhält man:

$$\begin{aligned} \Delta T &= R_K \cdot \dot{Q} = R_K \cdot \frac{\Delta Q}{\delta t} \quad \text{mit} \quad \frac{\Delta Q}{\Delta T} = C \\ &\Rightarrow \Delta t = R_K \cdot C \end{aligned} \quad (4.3)$$

Da Br-DGEBA zu 7% mit Brom versetzt ist, beträgt die relevante Wärmekapazität

$$C = 0,07 \cdot C_{\text{MAX}} \cdot \frac{M}{m} = 0,164 \text{ JK}^{-1} \quad (4.4)$$

Mit der Gesamtmasse $M = \rho\pi dr^2$ und der Dichte $\rho = 1,18\text{gcm}^{-3}$ [Poly18] und der molaren Masse m . Aus Gleichung (4.3) der Probe erhält man anschließend

$$\Delta t = 3,854 \cdot 10^5 \text{ s} \approx 107 \text{ h}$$

In Anbetracht der errechneten Zeitkonstante in Abbildung 4.5 und den Beobachtungen während den Messungen passt diese Abschätzung sehr gut.

Beim Vergleich zwischen Abbildungen 4.3 und 4.4 sieht man einen deutlichen Unterschied bei den Abständen der dielektrischen Funktion in der Stufe von 12,6mK auf 15,9mK. Auch wenn in ersterer Abbildung die Probe durch das Heißen augenscheinlich sofort thermalisiert ist nicht auszuschließen, dass diese Stufe vom langsamen System beeinflusst wird. Da in Abbildung 4.4 nach langer Messzeit eine Thermalisierung der Probe erkennbar ist, wird diese Messreihe als Datensatz für die Messung der dielektrischen Funktion von 10mK bis 5K ausgewählt.

4.2 Messung der dielektrischen Funktion

Die im folgenden vorgestellten temperaturabhängigen Messkurven setzen sich aus mehreren Teilmessungen verschiedener Temperaturbereiche zusammen. Über die gesamte Messdauer kam es zum Teil zwischen den Messungen zu einem Ersatz in den Werten der Resonanzfrequenz, weswegen die Einzelmessungen im Realteil teilweise mit einem Offset korrigiert wurden. Die Anzahl der aufgenommenen Resonanzkurven pro Temperaturschritt wurde der Thermalisierungszeit angepasst. Nach Abwarten der Thermalisierungszeit wurde aus den aufgenommenen Punkten bei einer Temperatur deren Mittelwert bestimmt. Der Fehler wurde aus dem Fehler des Mittelwerts ermittelt.

Messergebnisse

Abbildung 4.6 (links) zeigt den Verlauf des Realteils der relativen dielektrischen Funktion zwischen 10mK und 5K bei einer Anregungsleistung von -79dBm und einer Resonanzfrequenz von 63MHz. Wie vom Standardtunnelmodell vorhergesagt bildet sich ein relaxativer und resonanter Teil aus. Die Lage des Minimums kann mit $T_{\min} = 1,1 \text{ K}$ abgelesen werden. Wie erwartet steigt die dielektrische Funktion oberhalb von T_{\min} logarithmisch mit der Temperatur. Unterhalb von 20mK ist im resonanten Anteil eine Abweichung der logarithmischen Steigung zu tiefen Temperaturen durch ein leichtes Abknicken zu erkennen. weitere leichte Abweichungen einzelner Punkte bei höheren Temperaturen können beispielsweise beim Füllen aufgetreten sein.

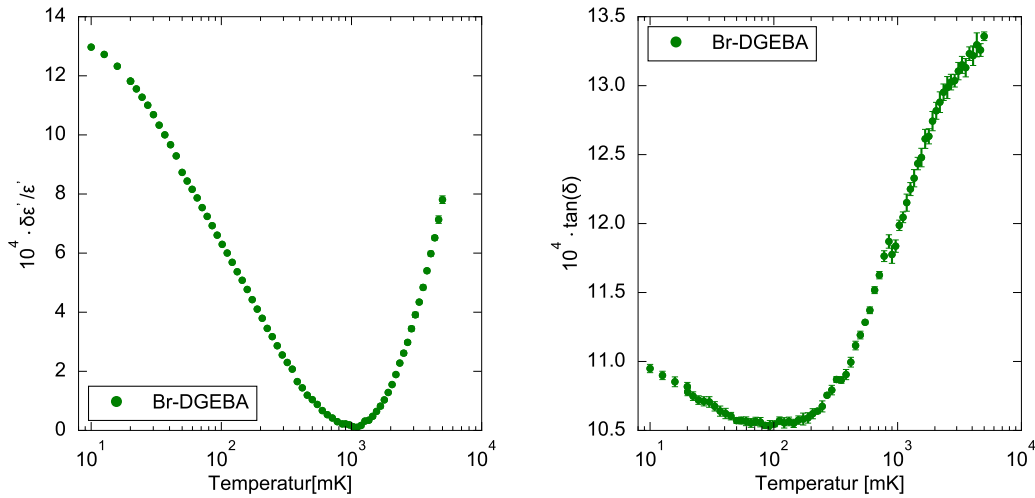


Abbildung 4.6: Relative Änderung des Realteils (links) und dielektrischer Verlust (rechts) der dielektrischen Funktion von Br-DGEBA als Dielektrikum zwischen 10mK und 5K in einem Kondensator. Gemessen wurde bei -79dBm Anregungsleistung mit einer Frequenz von 63mHz.

Der dielektrische Verlust ist in Abbildung 4.6 (rechts) aufgetragen. Es ist ein relativ breites Minimum im Bereich zwischen 40mK und 110mK zu erkennen. Unterhalb dieses Bereichs steigt der dielektrische Verlust mit abnehmender Temperatur wieder an, was den resonanten Anteil darstellt. Oberhalb von 110mK steigt der dielektrische Verlust an. Bei 3K ist ein Abknicken der Kurve zu erkennen, allerdings kein eindeutiges Plateau wie man es vom STM erwarten würde.

4.3 Überprüfen der theoretischen Vorhersagen

Mithilfe eines Mathematica Programms wurden numerischen Berechnungen für das Standardtunnelmodell erstellt. Hierbei wurden folgende Parameter für die vorliegenden Daten angepasst:

$$K = \frac{1}{2\pi} \cdot (k_B T_m)^3 \cdot 0,4586 \cdot 10^{-3} \text{ s} \quad \text{mit} \quad T_m = 33 \text{ mK}$$

$$R = 7 \cdot 10^3 \text{ K}^{-7} \text{ s}^{-1}$$

$$A = 2,7 \cdot 10^{-4}$$

$$\tau_2 = 10^{-6} \text{ s}$$

T_m folgt aus dem $f^{1/3}$ Gesetz, das eine Abhängigkeit der Lage der Temperatur zum Minimum der dielektrischen Funktion mit der Abhängigkeit $T_{\min} = \alpha f^{1/3}$ festlegt.

Daraus wurde auch die Lage des Minimums aus den Messdaten festgelegt. T_m bezieht sich auf die Lage des Minimums bei 1kHz. Der Fitparameter K wurde in Gleichung (2.33) vorgestellt.

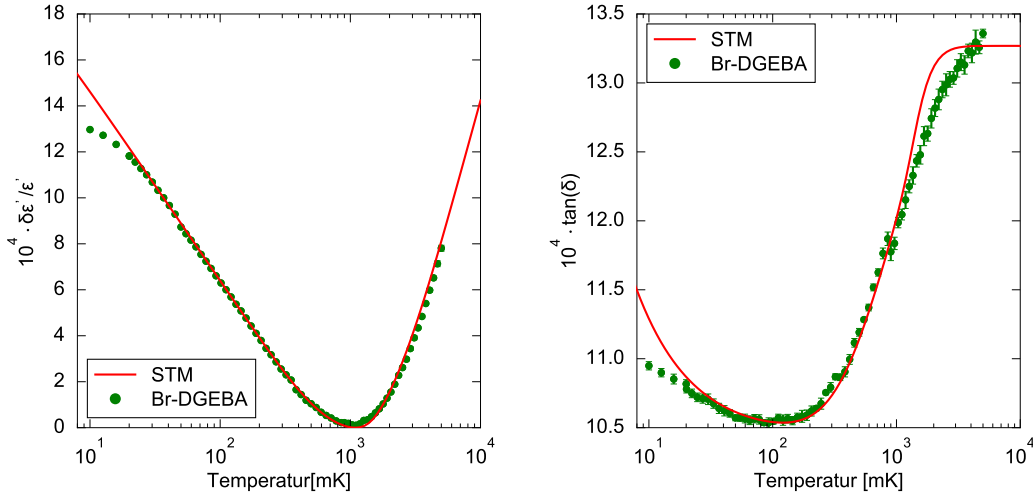


Abbildung 4.7: Vergleich der Ergebnisse aus Abbildung 4.6 mit den theoretischen Vorhersagen des Standardtunnelmodells (rot).

Abbildung 4.7 zeigt die numerische Anpassung des Standardtunnelmodells an die Messdaten. Real und Imaginärteil wurden mit dem selben Parametersatz berechnet. Für die Wahl der Parameter wurde versucht insbesondere den Bereich um das Minimum der relativen Änderung des Realteils gut zu beschreiben. Es ist erkennbar dass sich die Messdaten sehr gut mit dem STM beschreiben lassen. Ab T_{\min} aufwärts deutet sich eine leicht Abweichende Steigung an, welche allerdings noch mit den Messdaten verträglich ist. Lediglich der Bereich sehr tiefer Temperaturen ab 20mK zeigt eine deutlichere Abweichung. Trotz aller Sorgfalt kann hier ein Einfluss der langen Thermalisierungszeit nicht ausgeschlossen werden. Es ist möglich dass die Probe trotz der langen Wartezeit nicht kalt wurde, was ein Abflachen in diesem Bereich begründen könnte. Eine weitere Möglichkeit das Abflachen der Kurve zu erklären ist auch eine durch Wechselwirkung zwischen den Tunnelsystemen modifizierte Verteilungsfunktion. Die Einflussnahme der Quadrupole nach [Bur06b] führt zu einer Lücke in der Verteilungsfunktion im Bereich der Quadrupolwechselwirkungsenergie und tritt etwa in diesem Temperaturbereich auf. Das ausgebildete Plateau sollte sich bei tieferen Temperaturen wieder der ursprünglichen Steigung anpassen. Aufgrund der beobachteten sehr langen Thermalisierungszeit der Probe bereits bei 10mK ist eine solche Messung allerdings nur sehr schwer realisierbar, da ein weiterer Anstieg der Thermalisierungszeit zu noch tieferen Temperaturen zu erwarten ist.

Der dielektrische Verlust deckt für hohe Temperaturen sich ebenfalls gut mit der

theoretischen Vorhersage. Für hohe Temperaturen kommt es zu leichten Abweichungen. Ein Abknicken hin zu einem Plateau bei hohen Temperaturen ist in den Messdaten nicht zu beobachten. Möglicherweise treten bei diesen Temperaturen bereits thermisch aktivierte Prozesse auf, welche zu einem zusätzlichen Anstieg im Relaxationsteil führen würden. Für eine quantitative Aussage müsste eine Betrachtung der Messdaten für noch höhere Temperaturen geschehen und thermisch aktivierte Prozesse in der numerischen Berechnung zusätzlich betrachtet werden. Für tiefe Temperaturen lässt sich ebenfalls eine Abweichung erkennen. Wie im Realteil der relativen dielektrischen Funktion kann man ab 20mK abwärts eine Abweichung von der Vorhersage erkennen. Auch hier können eine mangelnde Thermalisierung oder eine modifizierte Verteilungsfunktion als mögliche Ursachen aufgeführt werden.

5. Zusammenfassung und Diskussion

In dieser Arbeit wurde die dielektrische Funktion des bromierten Glases Br-DGEBA zwischen 10mK und 5K untersucht. Die Probe enthält etwa 7% Brom, womit eine mögliche Einflussnahme der Kernquadrupolmomente auf die dielektrische Funktion überprüft werden soll. Dafür diente die Probe als Dielektrikum in einem LC-Resonator, welcher in einen Verdünnungskryostaten eingebaut wurde. Mit Hilfe eines Netzwerkanalysators wurde der kapazitiv schwach gekoppelte Schwingkreis angeregt und ausgelesen. Die Resonanzfrequenz lag bei 63MHz. Die gemessenen Resonanzkurven wurden via Lorentzfunktion ausgewertet. Die Verschiebung der Resonanzfrequenz gab somit Aufschluss über die relative Änderung des Realteils der dielektrischen Funktion, aus der Güte wurde der dielektrische Verlust bestimmt.

Im hier gemessenen Bereich lässt sich keine wesentliche Leistungsabhängigkeit im Realteil der relativen Dielektrischen Funktion erkennen. Der dielektrische Verlust weist eine signifikantere Leistungsabhängigkeit auf und nimmt für große Anregungsleistungen ab. Dieses Verhalten kann über eine Sättigung der Zwei-Niveau-Systeme und damit durch das Ausbleiben einer effektiven resonanten Absorption bei großen Feldstärken erklärt werden. Dies wurde hier allerdings nicht näher untersucht.

Der Realteil der relativen dielektrischen Funktion zeigt über fast den gesamten gemessenen Temperaturbereich eine gute Übereinstimmung mit den theoretischen Vorhersagen des Standardtunnelmodells. Das charakteristische Minimum liegt bei 1,1K. Lediglich unterhalb von 20mK zeigt Br-DGEBA eine Abweichung von den Vorhersagen in Form eines Abflachens. Der dielektrische Verlust der Probe zeigt, bis auf Temperaturen unterhalb von 20mK und oberhalb von 5K, eine ebenso gute Übereinstimmung mit der Theorie. Im Bereich hoher Temperaturen zeigt sich eine Steigungsänderung, allerdings sieht man kein Plateau, welches man nach dem STM erwarten würde. Thermische Relaxationsprozesse könnten die Ursache sein. Im Bereich tiefer Temperaturen gibt es analog zum Realteil eine Abweichung zur Theorie.

Als mögliche Ursache für die Abweichung kann, trotz sorgfältiger Messung im tiefen Temperaturbereich, die ungenügende Thermalisierung der Probe nicht ausgeschlossen werden. Deshalb ist es möglich, dass die Probe unterhalb von 20mK die Kryostaten-Temperatur nicht angenommen hat und damit ein Abflachen des Realteils der relativen dielektrischen Funktion verursachte. Unter Anderem wurden von [Luc16] ein ähnliches Verhalten an Gläsern beobachtet. Eine mögliche Erklärung ist, dass die Wärmekapazität aufgrund eines Schottky-Peaks im Bereich der Quadrupolaufspaltung bei tiefen Temperaturen sehr groß wird. Das würde bedeuten dass die Probe tatsächlich nicht kalt wird. Eine Abschätzung der Thermalisierungszeit unter

dieser Prämisse ergab $\Delta t = 3,854 \cdot 10^5 \text{ s} \approx 107 \text{ h}$. Eine weitere Abschätzung der Zeitkonstante aus den Messdaten von $T_1 \approx 35 \text{ h}$ für 10mK unterstützen diese Aussage. ein weiterer Grund für ein Abflachen bei tiefen Temperaturen ist eine Modifikation der Verteilungsfunktion wie von [Bur06b] vorgeschlagen ein solches Verhalten verursacht. Allerdings gestaltet sich die Überprüfung der Theorie als schwierig, da noch tiefere Temperaturen untersucht werden müssten. Es ist anzunehmen, dass die Thermalisierungszeit dann noch weiter ansteigt.

Diese Eigenschaften amorpher Festkörper sind allerdings noch relativ unerforscht. Daher kann die Untersuchung in dieser Arbeit unter Anderem Anreiz dafür geben gezielt nach dieser Eigenschaft zu suchen. Denn ob es sich wirklich um ein thermisches Problem handelt, oder Energie in anderer Form die Wechselwirkung mit den Tunnelsystemen beeinflusst ist noch unklar. Aufschluss über dieses Problem könnte ein Thermometer, welches direkt die Temperatur der Probe misst, geben. Damit würde, falls vorhanden, ein Temperaturunterschied zwischen Umgebung und Probe festgestellt werden können. Damit könnten temperaturunabhängige Effekte welche die dielektrischen Eigenschaften amorpher Festkörper beeinflussen untersucht werden.

Es wurde bereits viele Gläser mit großen Kernquadrupolmomenten auf ihre dielektrischen Eigenschaften im MHz-Bereich untersucht, unter Anderem von [Her17], [Zei15], [Schol16]. Alle Gläser wiesen in der Regel ein Abflachen zu tiefen Temperaturen auf, sowie lange Thermalisierungszeiten. Insbesondere die ebenfalls bromierte Probe, das Polymer FR-122P, zeigt einen sehr ähnlichen Temperaturverlauf zu der hier untersuchten Probe.

Insgesamt ist die Probe Br-DGEBA unter den Vorhersagen des Standardtunnelmodells quantitativ gut beschreibbar. Überraschend ist, dass sich die Probe trotz der enthaltenen Bromatome welche ein großes Quadrupolmoment aufweisen nur bedingt Hinweise auf eine Abweichung vom theoretischen Modell gefunden wurden. Ob sich die Abweichungen bei tiefen Temperaturen mit der Erweiterung des Standardtunnelmodells erklären lassen, oder auf eine mangelnde Thermalisierung der Probe zurückzuführen sind muss in weiteren Messungen geklärt werden.

Literaturverzeichnis

- [And72] P. W. Anderson, B. I. Halperin, and C. M. Varma, Anomalous lowtemperature thermal properties of glasses and spin glasses, *Phil. Mag.*, **25**, 1, 1972.
- [Bar13] M. Bartkowiak, M. Bazrafshan, C. Fischer, A. Fleischmann, and C. Enss, Nuclear quadrupole moments as a microscopic probe to study the motion of atomic tunneling systems in amorphous solids, *Phys. Rev. Lett.*, **110**, 205502, 2013
- [Blo46] F. Bloch, Nuclear induction, , *Phys. Rev. Lett.*, **70**(7/8), 460, 1946
- [Bri26] L. Brillouin, La mécanique ondulatoire de Schrödinger: un méthode générale de resolution par approximations successives, *Comptes rendus de l'Academie de Sciences*, **186**(24), 1926
- [Bur06a] A. L. Burin, I. Ya. Polishchuk, P. Fulde, and Y. Sereda, effect of nuclear quadrupole interactions on the dynamics of two-level systems in glasses, *Phys. Rev. Lett.*, **96**, 025505, 2006.
- [Bur06b] A. L. burin, I. Ya. Polishchuk, P. fulde, and Y. Sereda, Low-temperature breakdown of coherent tunneling in amorphous solids included by the nuclear quadrupole interaction, *Phys. Rev. B*, **73**(1), 014205, 2006.
- [Car94] H. M. Carruzzo, E. R. Grannan, und C. C. Yu, Nonequilibrium dielectric behavior in glasses at low temperatures: Evidence for interacting defects, *Phys. Rev. B*, **50**, 6625-6695, 1994
- [Cla94] J. Classen, C. Enss, C. Bechinger, G. Weiss, and S. Hunklinger, Low frequency acoustic and dielectric measurements on glasses, *Ann. Physik*, **3**, 315, 1994.
- [Deb12] P. Debye, Zur Theorie der spezifischen Wärmen, *Ann. Physik*, **344**, 789, 1912.
- [Dou80] P. Doussineau, C. Frénois, R.G. Leisure, A. Levelut, and J.-Y. Prieur, Amorphous-like acoustical properties of Na doped $\beta - Al_2O_3$, *J. Phys France*, **41**, 1193, 1980.
- [Ens05] C. Enss and S. Hunklinger, *Low-Temperature Physics*, Springer, Heidelberg, 2005.

- [Ens89] c. enss, C. Bechinger, and M. Von Schickfus, *Phonons 89*, 474, World Scientific, Singapur, 1989.
- [Esq86] P. Esquinazi, H. M. Ritter, H. Neckel, G. Weiss, and S. Hunklinger, Acoustic experiments on amorphous Pd₃₀Zr₇₀ and Cu₃₀Zr₇₀ in the superconducting and the normal state, *Z. Phys. B*, **64**(1), 81, 1986.
- [Frey16] B. Frey, Entwicklung mikrostrukturierter supraleitender Resonatoren zur breitbandigen Untersuchung dielektrischer Eigenschaften zwischen 37MHz und 1GHz bei tiefen Temperaturen, 2016.
- [Gao08] J. Gao, The physics of superconducting microwave resonance, 161, 2008.
- [Her17] T. J. Herbst Dielectric Permittivity of the Glass FR-122P between 10 mK and 10 K at 36 MHz, 2017
- [Hom15] G. Homann, Dielektrische Permittivität des Glases N-BK7 zwischen 8mK und 300K im MHz-Bereich, 2015.
- [Hun74] S. Hunklinger, Ultrasonics in amorphous materials, *Proc. Ultrasonic Symp. (IEEE)* 1977.
- [Hun76b] S. Hunklinger, H. Sussner, and K. Dransfeld, *Adv. Solid State Phys.*, Volumen 16, 267, Vieweg, Braunschweig, 1976.
- [Hun07] S. Hunklinger, *Festkörperphysik*, oldenbourg, München, 2007
- [Hun77] S. Hunklinger, *adv. Solid State Phys.*, Volumen 17, 1, Vieweg, Braunschweig, 1977.
- [Jä72] J. Jäckle, On the ultrasonic attenuation in glasses at low temperatures, *Z. Phys. A*, **257**(3), 212, 1972.
- [Kra26] H. A. Kramers, Wellenmechanik und halbzahlige Quantisierung, *Z. Phys.*, **39**(10), 828, 1926
- [LC02] J. Le cochec, F. Ladieou, and P. Pari, Magnetic field effect on the dielectric constant of glasses: Evidence of disorder within tunneling barriers, *Phys. Rev. B*, **66**(6), 064203, 2002.
- [Lid97] D. R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC-Press, 78th edition, 1997.
- [Lis15] J. Lisenfeld, G. J. Grabovskij, C. Müller, J. H. Cole, G. Weiss, and A. V. Ustinov, Observation of directly interacting coherent two-levelsystems in an amorphous material, *Nature Communications*, **6**, 2015.

-
- [Luc11] A. Luck, *Untersuchung der dielektrischen Eigenschaften zweier Gläser bei sehr tiefen Temperaturen*, Diplomarbeit, Universität Heidelberg, 2011.
- [Luc14] Annina Luck, Andreas Fleischmann, Andreas Reiser, und Christian Enss, Effects of Large Nuclear Quadrupoles on Dielectric Properties of Glasses at Very Low Temperatures, *J. Phys. Conf. Ser.*, **568**(3), 032013, 2014.
- [Luc16] A. Luck, *Nuclear Spin Dominated Relaxation of Atomic Tunneling Systems*, Dissertation, Universität Heidelberg, 2016.
- [Lud55] G. W. Ludwig, Some Bromine, Iodine, and Indium Nuclear Quadrupole Interaction Frequencies, *J. Chem. Phys.*, 1955.
- [Nag04] P. Nagel, A. Fleischmann, S. Hunklinger, and C. Enss, Novel isotope effects observed in polarization echo experiments in glasses, *Phys. Rev. Lett.*, **92**(24), 245511, 2004.
- [Phi72] W. A. Phillips, Tunneling states in amorphous solids, *jlt*, **7**(3/4), 351, 1972.
- [Phi81] W. A. Phillips (Ed.), *Amorphous solids*, volume 24 of *Topics in current Physics*, Springer, Heidelberg, 1981.
- [Pic74] L. Piché, R. Maynard, S. Hunklinger, and J. Jäckle, Anomalous sound velocity in vitreous silica at very low temperatures, *Phys. Rev. Lett.*, **32**(25), 1426, 1974
- [Pob07] F. Pobell, *Matter and Methods at Low Temperatures*, Third, Revised and Expanded Edition 2007.
- [Poly18] <https://polymerdatabase.com/polymers/bisphenol-adiglycidyletherepoxyresin.html> Properties of DGEBA, Epoxy or Phenoxy Resin, 25.09.2018
- [Rog97] S. Rogge, D. Natelson, B. Tigner, and D. D. Osheroff, Nonlinear dielectric response of glasses at low temperature, *Phys. Rev. B*, **55**(17), 11256, 1997.
- [SA13] Sigma-Aldrich, Certificate of Analysis of Bisphenol A diglycid ether, brominated, Technical report, 2013.
- [Sar16] B. Sarabi, A. N. Ramanayaka, A. L. Burin, F. C. Wellstood, und K. D. Osborn, Projected dipole moments of individual Two-level defects extracted using circuit quantum electrodynamics, *Phys. Rev. Lett.*, **116**, 167002, 2016
- [Sch77] M. Von Schickfus and S. Hunklinger, Saturation of the dielectric absorption of vitreous silica at low temperatures, *Phys. Lett.*, **64 A**(1), 144, 1977.

- [Schol16] C. W. Scholz, Untersuchung der dielektrischen Eigenschaften von N-KZFS11 zwischen 300 K und 10 mK bei 25 MHz, 2016
- [Sin16] L. Singer, *Untersuchung der dielektrischen Eigenschaften des Polymerglases Polyvinylchlorid im 2- und 7-Meter-Band bei tiefen Temperaturen* Diplomarbeit, Universität Heidelberg, 2016.
- [Str98] P. Strehlow, C. Enss, and S. Hunklinger, Evidence of a phase transition in glasses at very low temperature: A macroscopic quantum state of tunneling systems?, *Phys. Rev. Lett.*, **80**(24), 5361, 1998
- [Wen26] . Wentzel, eine Verallgemeinerung der Quantenbedingungen für die Zwecke der Wellenmechanik, *Z. Phys.*, **38**(6-7), 581, 1926.
- [Wue02] A. Würger, A. Fleischmann, and C. Enss, Dephasing of atomic tunneling by nuclear quadrupoles, *Phys. Rev. Lett.*, **89**, 231601, 2002.
- [Zei15] A. Zeißner, *Dielektrische Messungen im MHz-Bereich an HY-1 und Herasil zwischen 7 mK und 10 K*, Staatsexamensarbeit, Universität Heidelberg, 2015.
- [Zel71] R. C. Zeller and R. O. Pohl, Thermal conductivity and specific heat of non-crystalline solids, *Phys. Rev. B*, **4**(6), 2029, 1971

Danksagungen

Zum Schluss möchte ich mich bei Allen bedanken, die diese Arbeit möglich gemacht haben und mich auf dem Weg während dem Messen, Untersuchen und Schreiben begleitet haben:

Prof. Dr. Christian ENSS für die freundliche Aufnahme in die Arbeitsgruppe und die Möglichkeit in diesem spannenden Gebiet forschen zu können,

Dr. Andreas Reiser Für die Einführung in die Schemata und das Fachwissen rund um Resonatoren, die Bereitschaft jede Frage zu beantworten und Korrekturlesen dieser Arbeit,

Dr. Sebastian Kempf für die Vermittlung und das Wecken meines Interesses für die Festkörperphysik in früheren Semestern

Benedikt Frey für das Beantworten jeder noch so kleinen Frage, das Betreuen des gesamten Versuchs, flexible Unterstützen und entgegenkommen egal in welcher Situation, und für das ausführliche Korrekturlesen meiner Arbeit,

Matthew Herbst für das Teilen des Laboralltags, den interessanten Gesprächen und der Hilfsbereitschaft,

Andreas Reifenberger für die zusätzliche Unterstützung im Labor und das Vermitteln vieler Details rund um Software und Bedienung des Kryostaten,

Rudolf Eitel für die ständige und nahtlose Versorgung mit flüssigem Helium und die Sicherheitseinführung zu Beginn der Arbeit,

sowie allen weiteren Mitgliedern der Arbeitsgruppen F3, F4 und F5 für das entspannte und offene Arbeitsklima.

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

Heidelberg, den 26.09.2018
(Alexander Werner)