

To 409

1977 / DS



DIE DIELEKTRISCHEN TIEFTEMPERATUR-
ANOMALIEN VON GLÄSERN IM MIKRO-
WELLENGEBIET

Dissertation von

Manfred von Schickfus

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
und Centre de Recherche sur les Très Basses
Températures, C.N.R.S Grenoble

Januar 1977

*Nous ne cherchons pas les choses,
mais la recherche des choses.*

Pascal

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
I. <u>Einführung</u>	5
1. Praktische Bedeutung der Gläser	5
2. Herstellung von Gläsern und charakteristische Eigenschaften des Glaszustandes	6
II. <u>Tieftemperatur-Anomalien</u>	13
1. Thermische, akustische und optische Tieftempe- ratureigenschaften der Gläser über 5K	13
2. Thermische, akustische und optische Tief- temperatureigenschaften der Gläser unter 5K	19
3. Dielektrische Tieftemperatur-Anomalien der Gläser	29
III. <u>Modelle zur Erklärung der Tieftemperatur- Anomalien</u>	33
1. Teilchen in einem Kastenpotential (Rosenstock)	34
2. Zellenmodell (Baltes)	35
3. Strukturrelaxationsmodell (Fulde und Wagner)	36
4. Rotonenmodell (Takeno und Goda)	38
5. Modell von Morgan und Smith	39
6. Modell von Walton	39
7. Tunnelmodell (Phillips und Anderson, Halperin und Varma)	40

IV.	<u>Kopplung der niederenergetischen Anregungen an das elektromagnetische Feld</u>	45
	1. Die dielektrische Suszeptibilität der Zwei-Niveau- Systeme	45
	2. Dielektrische Absorption durch die Zwei-Niveau- Systeme	50
	2.1 Resonante dielektrische Absorption	50
	2.2 Dielektrische Absorption durch die Relaxation der Zwei-Niveau-Systeme	55
	3. Einfluss der Zwei-Niveau-Systeme auf die dielek- trische Dispersion	59
	3.1 Resonanter Beitrag der Zwei-Niveau-Systeme zur dielektrischen Dispersion	60
	3.2 Einfluss der Relaxation der Zwei-Niveau- Systeme auf die dielektrische Dispersion	62
V.	<u>Apparativer Aufbau</u>	65
	1. Cryogenischer Teil	65
	2. Messung der Dielektrizitätskonstante	70
VI.	<u>Messergebnisse</u>	79
	1. Die Dielektrizitätskonstante von Gläsern im Bereich $T \lesssim 10K$	80
	2. Dielektrische Absorption im Bereich $T \lesssim 10K$	88
VII.	<u>Diskussion der Ergebnisse</u>	95
	1. Die Abhängigkeit der Kopplungsparameter von polaren Gruppen	95
	2. Sind die Parameter der Zwei-Niveau-Systeme wirklich konstant?	100

3. Die dielektrische Absorption und ihre Sättigung	103
4. Die dielektrischen Tieftemperatur-Eigenschaften der Gläser im Lichte des Tunnelmodells	105
VIII. <u>Zusammenfassung und Ausblick</u>	113
Literaturverzeichnis	117

VORWORT

Glas gehört neben den keramischen Werkstoffen und Metallen zu den ältesten Materialien, die der Mensch zur Herstellung von Gebrauchsgegenständen verwendet. Im Laufe der Zeit hat sich ein grosser Erfahrungsschatz über die Herstellung und die Eigenschaften dieses Materials angesammelt, aber bis in die Mitte dieses Jahrhunderts war über den physikalischen Hintergrund des amorphen Zustandes sehr viel weniger bekannt als über die kristallinen Festkörper.

Das Fehlen einer Fernordnung und damit einer Periodizität im amorphen "Gitter" macht leider die meisten experimentellen und theoretischen Methoden, die zur Strukturuntersuchung von Kristallen entwickelt wurden, unbrauchbar. Beispielsweise ist bis heute noch nicht geklärt, ob über die zwischen nächsten Nachbaratomen bestehende und durch Streuexperimente nachgewiesene Nahordnung hinaus in amorphen Substanzen auch räumliche Korrelationen bis zu einigen 10 \AA bestehen.

So können auch für die auftretenden Bindungskräfte und -Winkel keine festen Werte angenommen werden, sondern es müssen Verteilungen eingeführt werden, wobei insbesondere über deren gegenseitige Beeinflussung wenig bekannt ist. Vielfach hat man sich damit begnügt, Teilaspekte der Struktur genauer zu untersuchen, wie z.B. den Einfluss von Fremdatomen auf die Nahordnung oder auf die thermischen Eigenschaften bei sehr tiefen Temperaturen.

Bei den thermischen Tieftemperatur-Eigenschaften, mit denen wir uns hier beschäftigen, würde man zwischen der kristallinen und der amorphen Modifikation wegen der relativ grossen Wellenlänge der thermischen Phononen zunächst keinen grossen Unterschied erwarten.

Im Jahr 1971 wurde jedoch entdeckt, dass gerade bei diesen tiefen Temperaturen amorphe Substanzen ganz charakteristische Anomalien aufweisen: Es tritt nicht nur eine unerwartete überschüssige spezifische Wärme auf, sondern es werden auch bemerkenswerte Abweichungen der Ultraschallausbreitung vom "normalen" Verhalten der Kristalle beobachtet. Diese Erscheinungen deuten darauf hin, dass in amorphen Substanzen niederenergetische Anregungen existieren, deren starke Kopplung an Phononen die genannten Tieftemperatur-Anomalien hervorruft.

In der vorliegenden Arbeit wird untersucht, in wie weit sich eine Kopplung dieser Anregungen an elektrische Felder auf die dielektrische Absorption und die Dielektrizitätskonstante von Gläsern bei tiefen Temperaturen auswirkt. An dieser Stelle muss jedoch bemerkt werden, dass die Messung der dielektrischen Absorption im Mikrowellenbereich erst möglich wurde, als der grösste Teil der Arbeit bereits geschrieben war. Obwohl bisher nur Daten von einer einzigen Probe vorliegen, ist das Ergebnis jedoch nach meiner Meinung so klar und wichtig, dass es in den Kapiteln VI und VII gezeigt und diskutiert wird, die Messmethode konnte allerdings nicht mehr mit der Ausführlichkeit wie für die Messung der Dielektrizitätskonstanten beschrieben werden.

Das Resultat dieser Experimente ist, dass deutliche

Anomalien auch in den dielektrischen Tieftemperatur-Eigenschaften der amorphen Substanzen zu finden sind: Man beobachtet selbst weit unter 1K sowohl eine ungewöhnliche Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante, als auch eine anomale dielektrische Absorption im Mikrowellenbereich. Letztere nimmt zunächst mit der Temperatur ab, steigt aber unterhalb von 1 - 2K wieder an. Es konnte gezeigt werden, dass dieser Absorptionsmechanismus von der Intensität abhängt und bei hohen Leistungsdichten um mehrere Grössenordnungen abnimmt und nahezu verschwindet.

Die Grösse dieser Effekte hängt - im Gegensatz zu den thermischen und den akustischen - stark von der Konzentration an polaren Verunreinigungen ab, eine Tatsache, die z. B. bei der Auswahl von Isolationsmaterial für supraleitende Mikrowellenkabel oder supraleitende Hohlraumresonatoren berücksichtigt werden sollte.

Die anomale Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante konnte bei allen untersuchten amorphen Dielektrika nachgewiesen werden, die polare Verunreinigungen enthalten, insbesondere auch bei entsprechenden organischen Polymeren, deren akustisches Verhalten bei tiefen Temperaturen bisher noch nicht untersucht wurde. Man kann deshalb annehmen, dass die von uns erstmalig gefundenen und hier beschriebenen Tieftemperatur-Anomalien der dielektrischen Eigenschaften ein weiteres universelles Charakteristikum des amorphen Zustands sind. Ihre vollständige theoretische Erklärung führt somit wahrscheinlich zu einem tieferen Verständnis des amorphen Zustands selbst. Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit erweitern die experimentellen Fakten in eine neue Dimension und möchten damit weitere Kriterien liefern für die möglichen theoretischen Modelle - ein Schritt weiter in Richtung auf das Ziel, die Dynamik des amorphen Zustands besser zu verstehen.

I. EINFÜHRUNG

In den folgenden Abschnitten sollen die praktische Bedeutung der Gläser, des Glaszustandes und die damit zusammenhängenden Eigenschaften kurz umrissen werden.

1. Praktische Bedeutung der Gläser

Einer der bedeutendsten Vorzüge der Gläser liegt in ihrer leichten Verformbarkeit im viskosen Zustand. Der allmähliche Übergang von der Flüssigkeit zum festen Körper ermöglicht es, Gegenstände zu blasen und ihnen nahezu beliebige Gestalt zu verleihen, und er erlaubt es auch, die kilometerlangen dünnen Fasern zu ziehen, die wahrscheinlich in naher Zukunft die Technik der Nachrichtenübertragung gründlich verändern werden.

Hiermit ist bereits die zweite wichtige Eigenschaft der Gläser angesprochen: ihre Durchsichtigkeit im sichtbaren Spektralbereich. Die meisten kristallinen Festkörper sind normalerweise nur als Einkristalle durchsichtig, doch aus technischen und aus Kostengründen können sie selten grösser als einige Zentimeter hergestellt werden. Dagegen sind Gegenstände aus Glas in fast beliebiger Grösse formbar. Durchsichtigkeit und Farbe von Gläsern kann einerseits durch die Zugabe von Schwermetallionen leicht beeinflusst werden. Andererseits wird ihre Transparenz durch Leichtmetalloxide kaum beeinflusst, die sie teils als Verunreinigung, teils gezielt zur Beeinflussung der mechanischen und thermischen Eigenschaften enthalten.

Die Vielfalt der Materialien, aus denen die anorganischen Gläser zusammengeschmolzen sein können, hat für die verschiedensten Anwendungen spezielle Glassorten entstehen

lassen: Beispielsweise gibt es isopaustische Gläser, die einen minimalen thermischen Expansionskoeffizienten haben und die für die Ultraschall-Verzögerungsleitungen in Farbfernsehern verwendet werden oder solche mit grossen oder kleinen Brechungsindices für optische Zwecke, einem der wichtigsten Anwendungsgebiete der Gläser.

Neuerdings wurden auch Gläser entwickelt, in denen durch Tempern Mikrokristallite erzeugt werden. Diese Glaskeramiken zeichnen sich durch besondere Beständigkeit gegen thermische und mechanische Beanspruchung aus. Aus diesem Material wurde beispielsweise wegen seiner besonders geringen Expansion ein 14 Tonnen schwerer Rohling für den Reflektor eines Spiegelteleskops hergestellt.

Eine vergleichbare Bedeutung haben in den letzten Jahrzehnten aber auch die Gläser aus organischen Polymeren erlangt. Sie werden häufig als leichte, aber schwer zerbrechliche Fenster oder als durchsichtiges Verpackungsmaterial verwendet. Ihr bedeutendster Vorteil liegt aber in ihrer plastischen Verformbarkeit bei niedrigen Temperaturen und der leichten maschinellen Bearbeitbarkeit. Sie ermöglicht es, mit einfachen Verfahren eine Vielfalt von Gegenständen in grosser Zahl herzustellen. Schliesslich sei noch hervorgehoben, dass sie als Isolationsmaterial in der Elektrotechnik und als Dielektrikum für Hochfrequenzanwendungen alle übrigen Werkstoffe nahezu verdrängt haben.

2. Herstellung von Gläsern und charakteristische Eigenschaften des Glaszustandes

Amorphe Substanzen entstehen beim raschen Abkühlen einer Schmelze oder beim Aufdampfen des entsprechenden Materials auf ein kaltes Substrat. Die Abkühlgeschwindigkeit, die zum Erreichen des Glaszustandes notwendig ist, kann

dabei, je nach Art der Substanz und ihrer chemischen Bindung, zwischen 10^8 Grad pro Sekunde und einigen Grad pro Stunde liegen.

In Bild 1 wird deutlich, dass das Erreichen des amorphen Zustandes sich thermodynamisch vom normalen Erstarrungsvorgang unterscheidet: In einem kristallinen Festkörper tritt die flüssig-fest Umwandlung bei einer bestimmten Temperatur T_m ein, verbunden mit einer nicht stetigen Volumenänderung und dem Freiwerden von latenter Wärme. Beim Glas hingegen nimmt das Volumen beim Abkühlen stetig ab, wobei

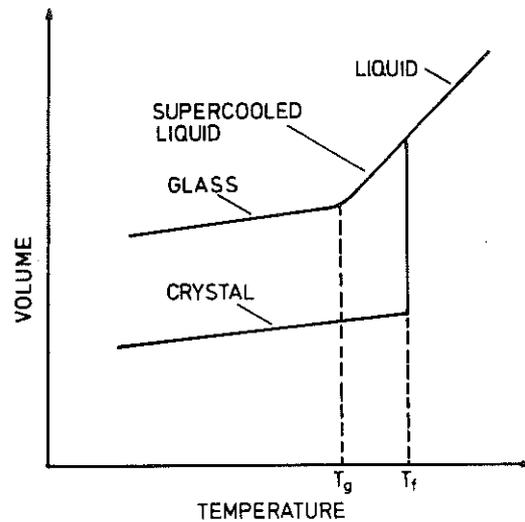


Bild 1

Volumenänderung beim Erstarren zum Kristall und zum Glas /1/.

auch unterhalb von T_m der feste Zustand noch nicht erreicht ist. Vielmehr zeigt das Glas die Eigenschaften einer unterkühlten Schmelze, deren Viskosität mit abnehmender Temperatur immer grösser wird, so dass schliesslich die mechanischen Eigenschaften eines normalen Festkörpers erreicht werden. Die Temperatur, bei der das Glas die elastischen Eigenschaften erreicht, die für einen Festkörper typisch sind (Viskosität $\eta = 10^{13}$ Poise) wird als Glasübergangstemperatur T_g bezeichnet und liegt immer unter der Schmelztemperatur des Kristalls.

Offensichtlich ist im Glas, bedingt durch die zunehmende Viskosität beim Abkühlen, die energetisch günstigste Anordnung der atomaren oder molekularen Bausteine nicht erreicht. Dieser Sachverhalt wird dadurch unterstrichen, dass die beim Erstarren zum Kristall auftretende latente Wärme nicht vollständig frei wird.

Die Tatsache, dass es sich beim Glas um eine unterkühlte Schmelze handelt, bestimmt auch dessen Struktur.

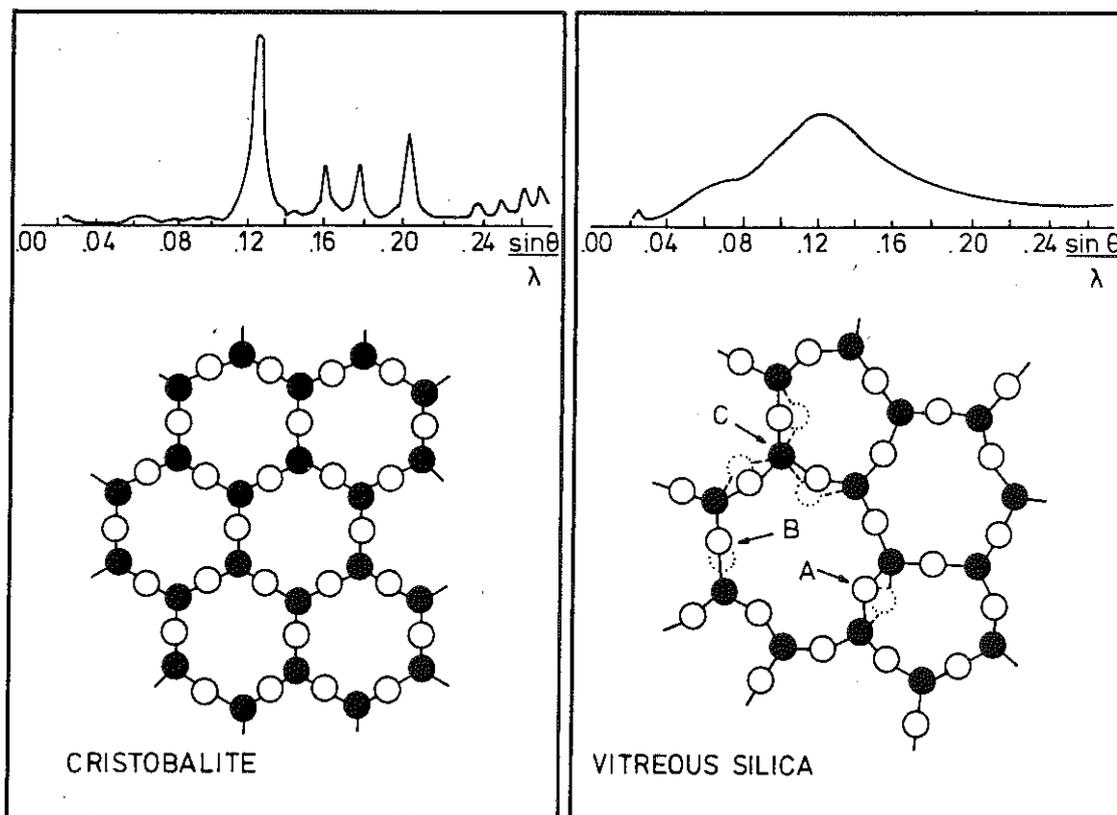


Bild 2

Röntgenbeugungsdiagramm von Cristobalit und Quarzglas. Darunter jeweils eine zwei-dimensionale Darstellung der daraus abgeleiteten Struktur. Bei der "Glas"-Struktur deuten die Pfeile verschiedene Strukturrelaxationen an (s. Kap. II). (aus /1/)

Bild 2 zeigt in einer schematischen zwei-dimensionalen Darstellung zwei mögliche Strukturen von SiO_2 , das als Glas bei weitem am gründlichsten untersucht ist. Zum einen handelt es sich um die Struktur der kristallinen Modifikation Cristobalit und zum anderen um die eines, ebenso wie Cristobalit, aus SiO_4 -Tetraedern zusammengesetzten statistischen räumlichen "Glas"-Netzwerkes. Darüber ist jeweils die dazu gehörige Winkelabhängigkeit

der Intensität bei Röntgenbeugung gezeichnet. Die scharfen Linien des Cristobalits sind im Fall des Glases zu einem breiten Maximum ausgewaschen, das auf eine Struktur hinweist, deren Dimension etwa der der Elementarzelle des Cristobalits entspricht.

Aus der Röntgenstrukturanalyse und aus dem Bau von Modellen sind die statistischen Parameter der Nahordnung des amorphen SiO_2 -Netzwerkes recht gut bekannt. Für den Bindungswinkel des Sauerstoff-Brückenatoms zwischen zwei Siliziumatomen wurde eine Verteilung zwischen 120° und 180° gefunden, wobei der Häufungspunkt bei 152° liegt. Der Abstand Si - O ist $1,62 \text{ \AA}$ und der zwischen zwei Siliziumatomen $3,00 \text{ \AA}$ / 2, 3, 4, 5, 6, 7 / Entsprechende Daten sind auch bei den anderen Einkomponenten-gläsern bekannt. Beispielsweise haben Gläser wie As_2S_3 oder B_2O_3 eine planare Struktur, die beim Arsensulfid aus AsS_3 -Pyramiden zusammengesetzt ist. /8/

Ob aber die Naordnung so weit geht, dass es erlaubt ist, von Mikrokristalliten zu sprechen, ist noch umstritten / 9, 10, 11, 12, 13 /. Die aus Röntgen- und Neutronenstreuung gewonnenen radialen Verteilungsdichten zeigen zwar eine Ortskorrelation bis ca. 20 \AA , es ist aber nicht sicher, ob es sich dabei nicht um apparative oder bei der numerischen Auswertung entstandene Effekte handelt. In den beiden amorphen Polymeren ist die mikroskopische Struktur noch sehr umstritten. Die am meisten diskutierten Formen lassen sich in zwei Gruppen einteilen: Bündelmodelle und Knäuelmodelle /14/.

Bei den Bündelmodellen /15/ wird davon ausgegangen, dass Teile von Polymerketten auf Längen von 20 bis 40 \AA parallel aneinandergelagert sind, eine Anordnung, die den Mikrokristalliten im anorganischen Glas entspricht.

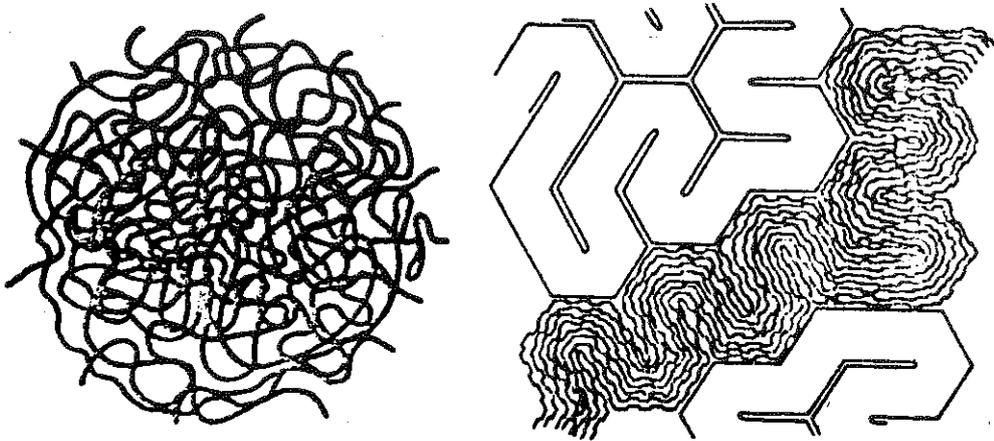


Bild 3

Zwei Beispiele für die Struktur von amorphen Polymeren: links ein statistisches Knäuel, rechts das Mäandermodell als typisches Bündelmodell

Die Knäuelmodelle /16/ dagegen nehmen eine weitgehend statistische Verknäuelung der Polymerketten an. Auch hier haben Streuexperimente oder Messungen der magnetischen Anisotropie /17/ noch keine endgültige Klärung herbeiführen können.

Wie schon erwähnt, können Zusätze die Eigenschaften eines Glases wesentlich beeinflussen. Insbesondere Substanzen, die selbst Gläser bilden können, fügen sich leicht mit anderen Gläsern zu einer gemischten Struktur zusammen. Hierzu gehört beispielsweise das Boroxyd, dessen Boroxygruppen sich zwischen die SiO_4 -Tetraeder des Quarzglases einfügen, so dass man die für optische Zwecke viel verwendeten Borosilikatgläser erhält. Ähnlich verhält es sich mit den Oxyden oder Halogeniden von Phosphor, Arsen oder Germanium; solche Substanzen werden deshalb Netzwerkformer genannt. Andere Ionen dagegen verändern oder modifizieren das amorphe Netzwerk, in dem sie Bindungen aufbrechen und sich vorzugsweise in den für das

amorphe Netzwerk charakteristischen Hohlräumen einlagern. Zu diesen Ionen gehören vor allem die Alkalien, aber auch das OH^- -Ion, das bei den Untersuchungen in dieser Arbeit eine wichtige Rolle spielt.

II. TIEFTEMPERATUR - ANOMALIEN

Viele physikalische Eigenschaften amorpher Substanzen unterscheiden sich bei tiefen Temperaturen stark von denen ihrer kristallinen Modifikation. Hier soll vor allem auf die Unterschiede in den thermischen, akustischen, optischen und dielektrischen Eigenschaften eingegangen werden. Es hat sich hierbei als zweckmässig erwiesen, die Tieftemperatureigenschaften in zwei getrennten Bereichen zu betrachten. Für die Eigenschaften bei höheren Temperaturen ($5 \text{ K} \lesssim T \lesssim 150 \text{ K}$) existieren zum grossen Teil mikroskopische Erklärungen, die auf der Eigenart der amorphen Struktur beruhen.

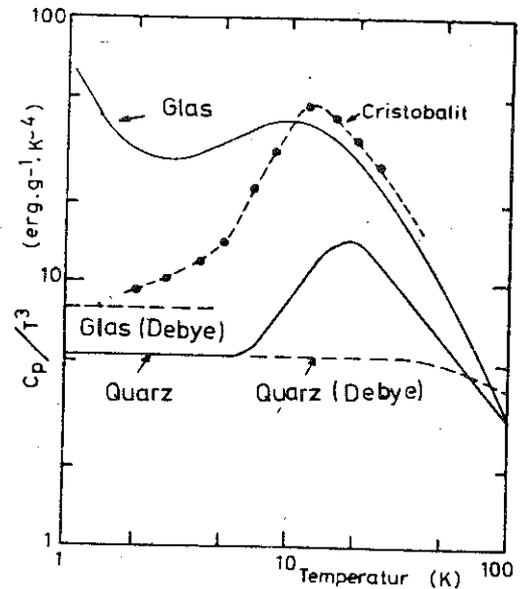
Die Anomalien in den physikalischen Eigenschaften der Gläser bei Temperaturen $T \lesssim 5 \text{ K}$ können gemeinsam durch die Annahme tiefeenergetischer Anregungen erklärt werden und sollen deshalb in einem getrennten Absatz behandelt werden. Da die dielektrischen Eigenschaften das eigentliche Thema dieser Arbeit sind, sollen sie in einem weiteren Absatz eingehend besprochen werden.

1. Thermische, akustische und optische Tieftemperatureigenschaften der Gläser über 5 K.

Den typischen Verlauf der spezifischen Wärme von Gläsern zeigt Bild 4 in dem die Werte für kristallinen Quarz /18/, Cristobalit /19/, und für Quarzglas /20/ als Beispiele dargestellt sind.

Die Auftragungsweise c_p/T^3 gegen $\log T$ wurde gewählt, weil sich das bei tiefen Temperaturen zu erwartende Debye-Verhalten der spezifischen Wärme ($c_p \propto T^3$) in einer horizon-

talen Geraden äussert. Beim kristallinen Quarz ist das Debye-Gesetz unterhalb ca. 5 K erfüllt, während das Verhalten des Glases bei allen Temperaturen stark davon abweicht. Im Falle des Cristobalits ist offensichtlich bei den tiefsten gemessenen Temperaturen das reine Debye-Verhalten noch nicht erreicht, doch nähert es sich dem erwarteten Verlauf.



Charakteristisch für den höheren Temperaturbereich ist der Peak, der beim

Glas bei ca. 10 K, beim Cristobalit bei ca. 13 K und beim Quarz bei 20 K liegt. Seine Ursache liegt darin, dass beim Cristobalit und beim Quarz - und wegen der Ähnlichkeit der Struktur vermutlich auch beim Glas - ein transversaler akustischer Phonenzweig bei grösseren Wellenvektorwerten eine nahezu konstante, sehr niedrige Energie von ca. 40 cm^{-1} aufweist /20/. Die dadurch bedingte hohe Zustandsdichte ist für das Maximum in der spezifischen Wärme verantwortlich.

Bild 4

Spezifische Wärme c_p/T^3 von Quarz, Cristobalit und Quarzglas, aufgetragen gegen $\log T$.

Die Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitung zeigt Bild 5, wiederum für Quarz und Quarzglas als typische Beispiele /21/. Im Gegensatz zum Kristall nimmt sie beim Glas monoton mit der Temperatur ab und besitzt einen Wert, der stets niedriger als im Kristall ist. Zusätzlich tritt bei Temperaturen um 10 K ein für amorphe Materialien charakteristisches Plateau auf. Zur Erklärung wird davon ausge-

gangen, dass der Wärmetransport im Kristall und im Glas ausschliesslich über Phononen erfolgt.

Dann erhält man folgenden Zusammenhang zwischen ihrer spezifischen Wärme c_D , ihrer Ausbreitungsgeschwindigkeit v und der mittleren freien Weglänge l :

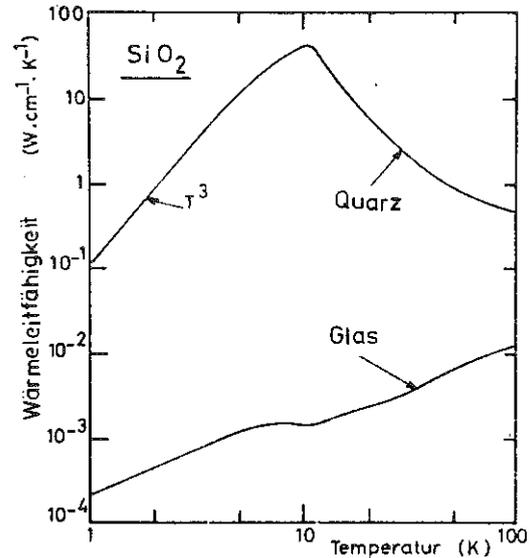


Bild 5

Wärmeleitung von Quarz und Quarzglas

$$\kappa = \frac{1}{3} v \int c_D(\omega) l(\omega) d\omega \quad (1)$$

Für den Quarz ist bei Temperaturen über 10 K die freie Weglänge durch Umklapprozesse ($l \propto e^{-T}$) bestimmt. Die Wärmeleitung nimmt deshalb mit fallender Temperatur zu. Bei tiefen Temperaturen, im sogenannten Casimirregime, begrenzt nur noch die Streuung an den Oberflächen der Probe die Ausbreitung der Phononen, so dass die Wärmeleitung durch die T^3 -Abhängigkeit ihrer spezifischen Wärme bestimmt wird.

Im Fall des Glases wird die freie Weglänge der Phononen von mehreren Mechanismen begrenzt. Hierzu gehören in erster Linie die Absorption der Phononen durch die (später besprochenen) tiefenenergetischen Anregungen und die Rayleighstreuung. Im zweiten Fall ist noch unklar, woran diese Streuung erfolgt, da Jäckle /22/ gezeigt hat, dass die in Gläsern bekannten Dichte- und Anisotropiefluktuationen als Streuzentren nicht ausreichen. Die Temperatur-

abhängigkeit der Wärmeleitung lässt sich mit diesen Annahmen zwischen $0,1 \text{ K} < T < 20 \text{ K}$ sehr gut anpassen. Es soll aber hervorgehoben werden, dass aufgrund der starken Zunahme der Rayleighstreuung mit der Phononenfrequenz der Wärmetransport im Glas bei beispielsweise 10 K nicht durch höherfrequente Phononen erfolgt, sondern dass Phononen mit einer Energie von ca. 4K dominieren /22/.

Bei höheren Temperaturen ist über die Prozesse, die die freie Weglänge der Phononen begrenzen, wenig bekannt; ihre freie Weglänge ist auf interatomare Abstände reduziert und damit konstant, so dass die Wärmeleitung von der spezifischen Wärme bestimmt ist.

Als typischen Temperaturverlauf der Ultraschalldämpfung in Gläsern zeigt Bild 6 den von Quarzglas. Auffallendstes Merkmal ist das Maximum, das bei diesem Material bei ca. 50 K liegt /23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30/ und das im Kristall nicht auftritt. Dort ist die Wechselwirkung zwischen den Ultraschallphononen und den thermischen Phononen für die Dämpfung verantwortlich und führt zu einer praktisch temperaturunabhängigen Absorption für $T \gtrsim 30 \text{ K}$, während sie darunter mit T^n , $n > 4$, abnimmt.

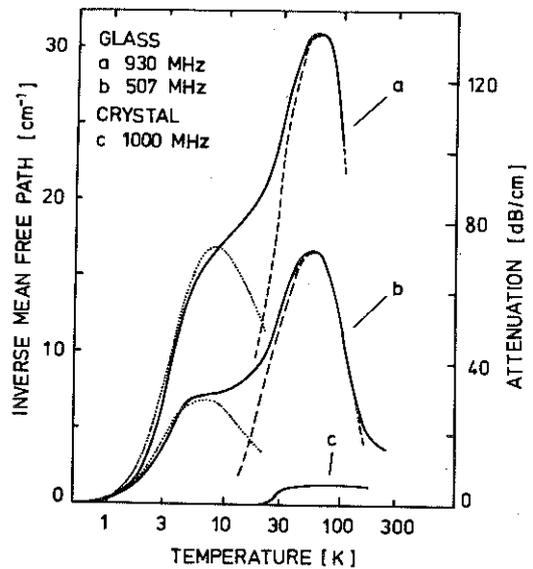


Bild 6

Ultraschalldämpfung von Quarz und Quarzglas zwischen $0,5$ und 300 K . Die gestrichelten Linien geben die Beiträge der beiden Relaxationsmechanismen an. (aus /1/).

Da Form und Höhe des Absorptionspeaks im Glas auf diese Weise nicht erklärt werden kann, wurde ein thermisch aktivierter Strukturrelaxationsprozess als Ursache vorgeschlagen /31/. Für die Relaxationszeit kann dann geschrieben werden (Arrhenius-Formel):

$$\tau = \tau_0 e^{-\Delta G/kT} \quad (2)$$

wobei ΔG die Aktivierungsenthalpie und τ_0 eine für das relaxierende Teilchen charakteristische Zeit ist. Die hieraus errechnete Absorption bei einer Ultraschallfrequenz Ω

$$\epsilon^{-1} \propto \frac{1}{T} \frac{\Omega^2 \tau}{1 + \Omega^2 \tau^2} \quad (3)$$

ist in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen, wenn zusätzlich eine (für den amorphen Zustand zu erwartende) Verteilung der Aktivierungsenthalpien ΔG berücksichtigt wird. Auch in diesem Fall tritt das Maximum der Absorption bei $\Omega\tau \approx 1$ auf. Man erhält durch eine Auftragung von $\log \Omega$ gegen $1/T_M$, der inversen Temperatur des Absorptionsmaximums, eine Gerade, deren Steigung die Aktivierungsenergie wiedergibt und deren Wert für $1/T_m = 0$ die Zeit τ_0 ergibt. Für Quarzglas findet man daraus, dass das Maximum der Verteilung der Aktivierungsenergien bei 550 K liegt und dass die Relaxationszeit τ_0 etwa 10^{-13} sec. beträgt.

Als mikroskopische Ursache dieser Relaxation wurden mehrere Modelle vorgeschlagen, die sämtlich auf der Eigenart des amorphen Zustands beruhen. Hierbei wird angenommen, dass Atome oder Atomgruppen zwei verschiedene Gleichgewichtslagen einnehmen und sich in der charakteristischen Zeit τ umlagern können. In Bild 2 ist angedeutet, wie diese Bewegungen im Fall des SiO_2 aussehen könnten:

Fall A /31/ zeigt die Möglichkeit, dass das Sauerstoff-Brückenatom zwei stabile Lagen einnehmen kann, die sich dadurch unterscheiden, dass der Bindungswinkel um einige Grad verschieden ist. Die Rechnung zeigt, dass bei konstanter Bindungslänge eine Variation des Winkels um 5 - 6 Grad genügt, um die Aktivierungsenergie von ca. 550 K zu erreichen.

Im Fall B /32/, dem "extended bond model", wird angenommen, dass die Bindungslängen des Brückenatoms verschieden sind und dass es infolgedessen zwei stabile Lagen einnehmen kann. Strakna und Savage /28/ haben mit diesem Modell auch den Relaxationspeak in einer Reihe anderer Gläser wie GeO_2 , As_2S_3 und B_2O_3 erklärt.

Schliesslich wurde auch die Drehung ganzer SiO_4 -Tetraeder als Ursache für den Relaxationsprozess vorgeschlagen (Fall C). /33/

Der Mechanismus, der zu der Schulter im Temperaturverlauf der Absorption zwischen 5 und 25 K führt, kann mit den niederenergetischen Anregungen erklärt werden, die im nächsten Absatz besprochen werden. Seine Diskussion soll deshalb bis dort zurückgestellt werden.

Bei den optischen Eigenschaften der Gläser ist in diesem Zusammenhang das Auftreten eines breiten Peaks bei 50 cm^{-1} in der Ramanstreuung bemerkenswert, der stark temperaturabhängig ist /34/. Es wird angenommen, dass es sich um eine durch die Unordnung bewirkte Streuung an hochfrequenten Phononen handelt /35/. Interessant ist die kürzlich beobachtete ungewöhnlich hohe Ramanintensität bei Frequenzen unter 10 cm^{-1} /36/. Dieser Effekt kann der bereits erwähnten Strukturrelaxation zugeschrieben werden, die für den 50 K - Peak in der Ultraschall-dämpfung verantwortlich ist. /37/

2. Thermische, akustische und optische Tieftemperatureigenschaften der Gläser unter 5K

Im Temperaturbereich unter 5 K weichen zahlreiche physikalische Eigenschaften amorpher Substanzen sehr stark von denen ihrer kristallinen Modifikationen ab. Mit der Annahme lokalisierter niederenergetischer Anregungen, die charakteristisch für den amorphen Zustand sind, wird es möglich, diese Anomalien zu beschreiben /38/. Vorausgesetzt wird dabei, dass diese Anregungen stark mit resonanten Phononen wechselwirken und dass das Verzerrungsfeld der Schallwelle ihre Energie moduliert und dadurch Relaxationsprozesse ermöglicht. Darüber hinaus müssen diese Anregungen polarisierbar sein und ein permanentes Dipolmoment aufweisen, um die dielektrischen und optischen Anomalien im Tieftemperaturbereich erklären zu können. Charakteristisch ist auch die Energieunabhängigkeit ihrer Parameter: Für Energien zwischen 0,05 und mindestens 2 K gilt dies sowohl für ihre Zustandsdichte als auch für die Stärke der Kopplung an akustische und elektromagnetische Wellen.

Aus den Messungen der thermischen Eigenschaften, die als erste zur Annahme niederenergetischer Anregungen führten /21/, geht noch nicht hervor, um welchen Typ von Anregungen es sich dabei handelt. Durch die Entdeckung eines Sättigungseffekts bei der Ultraschallabsorption /39,40,41,42,43/ wurde es möglich, harmonische Oszillatoren als Ursache auszuschliessen.

Als Möglichkeiten verbleiben damit noch Oszillatoren, die so stark anharmonisch sind, dass sie bei tiefen Temperaturen die Eigenschaften von Zwei-Niveau-Systemen aufweisen, oder aber solche Anregungen, die nur zwei Energie-Niveaus haben. Für die erstere sprechen Messun-

gen der Fern-Infrarot-Absorption bei tiefen Temperaturen /42/, sie werden später in diesem Absatz noch erwähnt. Zur Erklärung aller übrigen thermischen, akustischen und dielektrischen Experimente ist aber die Beschreibung durch Zwei-Niveau-Systeme voll ausreichend; die in dieser Arbeit gegebene theoretische Beschreibung beruht daher auf der Annahme, dass die niederenergetischen Anregungen den Charakter von Zwei-Niveau-Systemen haben.

Noch völlig ungeklärt ist bisher die mikroskopische Natur der Zwei-Niveau-Systeme, d.h., es ist nicht bekannt, durch welchen, für den amorphen Zustand charakteristischen Vorgang diese Anregungen entstehen. Es existieren zwar mehrere Modelle, die ihr Zustandekommen plausibel machen (s. auch Kap. III), doch ist bisher nur eines davon, das Tunnelmodell /46,47/ nicht durch Vorhersagen, die mit Experimenten im Widerspruch stehen, in Frage gestellt. Der Einfluss der Zwei-Niveau-Systeme auf die oben erwähnten Tieftemperatureigenschaften der Gläser soll auf den folgenden Seiten diskutiert werden.

Die spezifische Wärme von Quarzglas wurde bereits in Bild 3 gezeigt. Auch bei Temperaturen unter 5 K zeigt sich, dass das Verhalten des Glases und das des Kristalls völlig verschieden sind. Während beim kristallinen Quarz unterhalb von 5 K die spezifische Wärme in Übereinstimmung mit der Debye-Theorie proportional zu T^3 ist, ist sie im Glas wesentlich größer und nimmt unterhalb von ca. 1K (Bild 7) annähernd linear mit T ab /21,48,49,50/. Dieses Verhalten und dieselbe Größenordnung der spezifischen Wärme wurden nicht nur für Quarzglas gefunden, sondern auch für alle anderen bisher untersuchten amorphen anorganischen und

organischen Dielektrika
/21, 48, 51 /.

Der anomale Term in der spezifischen Wärme erscheint zunächst überraschend, wenn man davon ausgeht, dass unter 1 K die dominierenden Phononen eine Wellenlänge grösser als 1000 Å haben. Für so langwellige Phononen erscheinen Kristall und Glas gleichermaßen als elastisches Kontinuum und folglich sollte die Debye-Theorie für beide gültig sein.

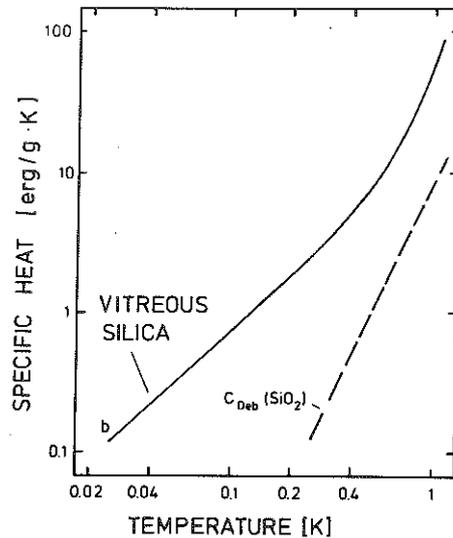


Bild 7

Spezifische Wärme von Quarzglas zwischen 0,025 und 1 K. Die unterbrochene Linie zeigt den für das Glas berechneten Debye-Anteil./1/

Mit Hilfe der zusätzlich zu den langwelligeren Phononen vorhandenen Zwei-Niveau-Systeme kann die überschüssige spezifische Wärme der Gläser dagegen leicht erklärt werden: die freie Energie U der Zwei-Niveau-Systeme mit der Zustandsdichte $n(E)$ ist

$$U = \int n(E) \cdot E \cdot f(E) \cdot dE \quad (4)$$

Die spezifische Wärme ergibt sich aus der Ableitung $\partial U / \partial T$. $f(E)$ ist für Zwei-Niveau-Systeme die Fermifunktion die die Wahrscheinlichkeit angibt, dass ein System in angeregtem Zustand angetroffen wird.

Falls die Zustandsdichte die Form $n(E) = aE^m$ hat, erhält man damit eine spezifische Wärme

$$c \propto T^{m+1} \quad (5)$$

und mit $n(E) = \text{const.}$ die gemessene lineare Temperatur-Abhängigkeit, wobei für Quarzglas $n(E) = n_0 = 8,42 \cdot 10^{32} \text{ erg}^{-1} \text{ cm}^{-3}$ ist /48/.

Den Verlauf der Wärmeleitung bei Temperaturen unter 10 K zeigt Bild 8, ebenfalls für Quarzglas. Unter 1 K nimmt sie mit einem T^n -Gesetz ab, wobei für n ein Wert zwischen 1,8 und 2 gemessen wurde. Dieses Verhalten gilt wiederum für alle bisher untersuchten amorphen Dielektrika /21, 48, 50 51/, wobei die Einheitlichkeit sogar noch ausgeprägter ist als im Falle der spezifischen Wärme, die durch Verunreinigungen etwas beeinflusst werden kann /48, 50/. Dies Verhalten der Wärmeleitung steht wiederum in starkem Kontrast zu dem der Kristalle, bei denen - wie schon in Absatz 1 erwähnt - die Wärmeleitung erheblich grösser ist und einem T^3 -Gesetz folgt.

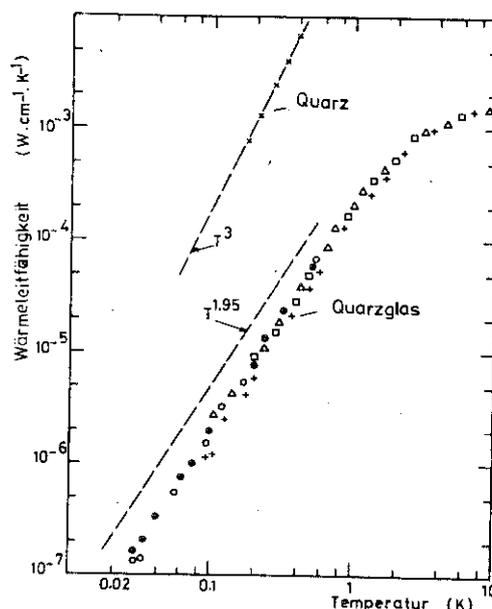


Bild 8

Wärmeleitfähigkeit von Quarzglas unter 10K. Der Wert für kristallinen Quarz ist zum Vergleich eingezeichnet/52/.

Unter der Annahme, dass ausschliesslich Phononen den Wärmetransport besorgen, kann diese Anomalie durch die starke resonante Wechselwirkung der thermischen Phononen mit den Zwei-Niveau-Systemen erklärt werden. Durch diesen Prozess, bei dem ein Phonon der Energie $E = \hbar\omega$

absorbiert oder emittiert wird, wird die freie Weglänge der Phononen begrenzt. Der resonante Prozess, der in Kapitel IV ausführlicher behandelt wird, führt bei konstanter Zustandsdichte der Zwei-Niveau-Systeme für thermische Phononen zu einer freien Weglänge $\ell \propto E^{-1} \propto T^{-1}$. Über die kinetische Theorie der Wärmeleitung (Gl. 1) erhält man damit eine T^2 -Abhängigkeit der Wärmeleitung in amorphen Substanzen.

Dass tatsächlich Phononen für den Wärmetransport in amorphen Materialien verantwortlich sind, haben /53,54/ dadurch gezeigt, dass sie ihre freie Weglänge durch die Streuung an den Oberflächen mikroskopischer Poren oder von feinen Glasfasern so weit verringern konnten dass bei tiefen Temperaturen das Debyesche T^3 -Verhalten eintrat. Dieser Effekt sollte nicht auftreten, wenn die Zwei-Niveau-Systeme selbst für den Wärmetransport verantwortlich wären.

Die starke resonante Wechselwirkung der Zwei-Niveau-Systeme mit Phononen muss auch zu einer ähnlichen Begrenzung der freien Weglänge von Ultraschallwellen führen. Hier muss jedoch die thermische Anregung der Zwei-Niveau-Systeme berücksichtigt werden, und so ergibt sich ein Dämpfungsverlauf

$$\ell^{-1} \propto \omega \tanh \frac{\hbar\omega}{2kT} \quad (6)$$

Bild 9 zeigt die gute Übereinstimmung dieser Überlegungen mit den experimentellen Ergebnissen /43/.

Das hier beschriebene Verhalten der Dämpfung gilt allerdings nur für sehr kleine Ultraschallintensitäten. Zum Beispiel nimmt sie bei 0,5 K und Intensi-

täten J über 10^{-7} W/cm^2 mit der Wurzel der Intensität ab /44/ (s. auch Gl. IV, 29), bis andere Dämpfungsmechanismen den resonanten Prozess so weit überwiegen, dass er nicht mehr beobachtbar ist. (Bild 10). Diese Intensitätsabhängigkeit der Dämpfung ist es, die harmonische Oszillatoren als Typ der niederenergetischen

Anregungen ausschliesst. Bei Zwei-Niveau-Systemen kann dagegen bei genügend hoher Intensität das obere Niveau durch die Absorption von Phononen so stark bevölkert werden, dass der Besetzungsunterschied zwischen dem oberen und dem unteren Niveau abnimmt und daher auch die mit der Anregung verbundene Ultraschalldämpfung.

Bei hohen Intensitäten, bei niedrigen Frequenzen oder höheren Temperaturen bestimmen die Zwei-Niveau-Systeme über einen anderen Mechanismus die Ultraschalldämpfung: durch das Verzerrungsfeld der Ultraschallwelle wird die Energieaufspaltung der Zwei-Niveau-Systeme moduliert und sie versuchen, in ein neues

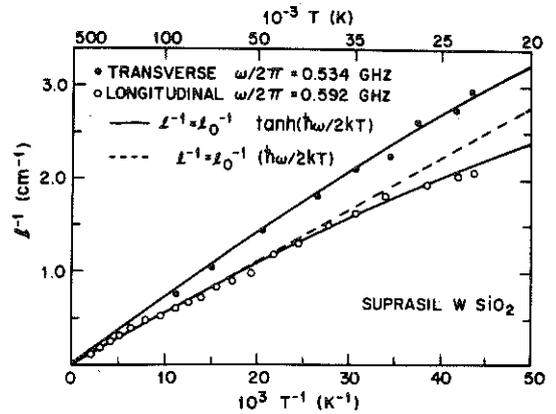


Bild 9

Ultraschalldämpfung von Quarzglas zwischen 0,02 K und 0,5 K bei geringer Intensität /43/.

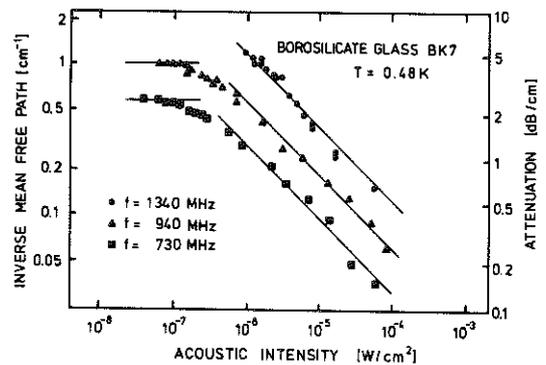


Bild 10

Ultraschalldämpfung in einem Borosilikatglas als Funktion der Intensität. Die ausgezogenen Geraden zeigen die $J^{-1/2}$ -Abhängigkeit. (Die Messwerte wurden um eine intensitätsunabhängige Restabsorption korrigiert) /44/.

thermisches Gleichgewicht zu relaxieren, in dem sie thermische Phononen emittieren oder absorbieren. Da dieses neue Gleichgewicht gegenüber der Ursache verzögert eintritt, wird der Ultraschallwelle Energie entzogen, d.h. sie wird gedämpft. /55/

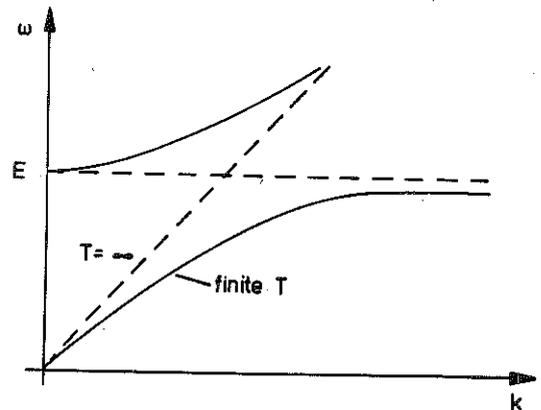
Dieser Prozess ist intensitätsunabhängig, denn an ihm nehmen alle Zwei-Niveau-Systeme teil, die thermisch angeregt werden können. Wie in Kap. IV für den entsprechenden dielektrischen Fall noch gezeigt wird, kann bei tiefen Temperaturen, bei denen die Relaxationszeit gross wird gegen die üblichen Messfrequenzen ($\omega\tau \gg 1$), die Relaxationsabsorption durch ein T^3 -Gesetz beschrieben werden. In Bild 6 zeigt die gepunktete Linie ihren Beitrag zur Ultraschallabsorption von Quarzglas; ihr Abnehmen bei hohen Temperaturen, bei denen $\omega\tau \ll 1$ wird, wird durch die Flanke des Strukturrelaxationspeaks bei 50 K verdeckt.

Es ist bekannt, dass mit einer Absorption auch eine Änderung der Ausbreitungsgeschwindigkeit verbunden ist, ein Effekt, der durch die Kramers-Kronig-Relation ausgedrückt wird. Die durch die resonante Kopplung der Welle an die Zwei-Niveau-Systeme bewirkte Temperaturabhängigkeit der Schallgeschwindigkeit (und, wie später gezeigt wird, auch der Lichtgeschwindigkeit) soll aber zunächst in einem einfachen, qualitativen Bild erklärt werden.

Hierzu wird ausgenutzt, dass eines der am besten bekannten und untersuchten Zwei-Niveau-Systeme das Spin $1/2$ -System in einem Magnetfeld ist, und dass sich andere Zwei-Niveau-Systeme analog verhalten müssen. Dies gilt auch für die resonante Spin-Phonon-Kopplung, die bei Spin-Systemen ausführlich theoretisch und experimentell

untersucht wurde. / 56,57/

Bild 11 zeigt als gestrichelte Linien die Dispersionskurven für ein Ensemble von lokalisierten Zwei-Niveau-Systemen mit wohl definierter Energie E und für Phononen, wenn keine Wechselwirkung vorliegt. Beim Zwei-Niveau-System ist dies dann der Fall, wenn die Temperatur so hoch ist, dass beide Niveaus gleich besetzt sind und Absorption und induzierte Emission sich gegenseitig aufheben.



Wenn die Temperatur sinkt, tritt eine effektive Wechselwirkung mit den Phononen auf, deren Effekt mit dem aus dem Spin-Problem bekannten "Coupled Modes"-Bild beschrieben werden kann. Dies verdeutlichen die ausgezogenen Linien in Bild 11: Die Kopplung führt zu einer "Abstossung" der beiden Moden und damit zu einer Senkung der Geschwindigkeit derjenigen Phononen, deren Frequenz ω kleiner ist als E/\hbar . Dieser Fall ist für Ultraschallexperimente fast immer gegeben, da die Energie der Zwei-Niveau-Systeme, die am meisten zu diesem Effekt beitragen, bei $E \approx kT$ liegt, während für die üblichen Ultraschallfrequenzen $\hbar\omega \ll kT$ ist.

Bild 11

Dispersion eines akustischen Phonons mit und ohne Kopplung an ein lokalisiertes Spin 1/2-System der Energie $E = \hbar\omega/57/$

Die Rechnung, die in Kapitel IV für den analogen dielektrischen Fall durchgeführt wird, ergibt unter den genannten Bedingungen eine Änderung der Ausbreitungsgeschwindigkeit $\Delta c \propto \ln T$, ein Resultat, das im Experiment sehr gut bestätigt wird, wie in Bild 12 für den Bereich $T \lesssim 1$ K zu erkennen ist.

Oberhalb dieser Temperatur gewinnt der Einfluss der Relaxation der Zwei-Niveau-Systeme an Bedeutung. Er führt zu einer Abnahme der Ausbreitungsgeschwindigkeit mit der Temperatur, die theoretische Behandlung des Problems ergibt aber einen geschlossenen Ausdruck nur für einen Temperatur- und Frequenzbereich, der experimentell nicht zugänglich ist. Die in Bild 12 gezeigten berechneten Kurven wurden durch numerische Auswertung des Integrals gefunden. Hier sei darauf hingewiesen, dass für die Anpassung an die gemessenen Daten ein zusätzlicher quadratischer Term in der Zustandsdichte der Zwei-Niveau-Systeme angenommen werden musste. Bemerkenswert ist dies besonders deshalb, weil dieser Term bei der Auswertung der entsprechenden dielektrischen Messungen viel kleiner ist oder sogar weggelassen werden kann. (s. Kap. VI).

Das Modell der Zwei-Niveau-Systeme wird besonders dadurch bestätigt, dass es möglich ist, mit denselben Kopplungsparametern Absorption und Dispersion des Ultraschalls und die Wärmeleitung der Gläser bei tiefen Temperaturen qualitativ und quantitativ richtig zu beschreiben.

Schliesslich sollen in diesem Absatz noch die optischen Eigenschaften der Gläser im Tieftemperaturbereich diskutiert werden. Die bisher durchgeführten Experimente kön-

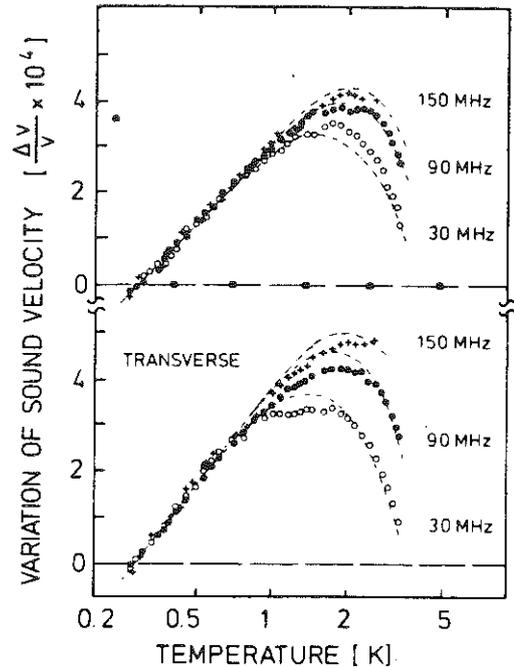


Bild 12

Temperaturabhängigkeit der Schallgeschwindigkeit in Borosilikatglas für longitudinale und transversale Schallwellen. Die gestrichelten Linien zeigen den aus der Theorie berechneten Verlauf. /57/

nen dabei in zwei Klassen eingeteilt werden: Brillouin-Streuung und Fern-Infrarotabsorption.

Experimente zur Brillouinstreuung /58, 59, 60/ sind eigentlich eher zu den Ultraschallmethoden zu zählen, denn sie liefern Informationen über Schallgeschwindigkeit und Dämpfung im Bereich von ca. 25 - 35 GHz. Mit stimulierter Brillouin-Streuung wurde die Dämpfung im Bereich zwischen 4 und 8 K gemessen /58/, wobei die Phononenintensität so hoch war, dass die resonante Absorption wegen des Sättigungseffektes nicht beobachtbar war. Es wurde das T^3 -Gesetz für die Absorption gefunden, das auf die Relaxationsabsorption der Zwei-Niveau-Systeme zurückzuführen ist.

Von Pelous und Vacher /59/ wurden genaue Messungen der Schallgeschwindigkeit in diesem Energiebereich durchgeführt. Sie finden im Prinzip dasselbe Verhalten, wie im Bereich niedriger Frequenzen, wobei jedoch der Relaxationsbeitrag erst ab 6 K dominant wird. Für den resonanten Beitrag kann die Theorie mit denselben Parametern an die Messwerte angepasst werden, wie bei den Ultraschallmessungen um 100 MHz.

Die Absorption im fernen Infrarot sollte ein Verhalten zeigen, das an die Werte der dielektrischen Absorption im Mikrowellenbereich anschliesst. Im interessierenden Temperaturbereich ($T < 10$ K) existiert allerdings bisher erst eine Veröffentlichung aus diesem Gebiet /45/. Es wurde die Temperaturabhängigkeit der Infrarotabsorption zwischen 0,5K und 10K und zwischen 2 und 10 cm^{-1} (60 bis 300 GHz) untersucht. Die Temperaturabhängigkeit der Absorption bei 4K stimmt bis ca. 6 cm^{-1} mit der Erwartung überein, wenn man eine resonante Wechselwirkung der Zwei-Niveau-Systeme mit dem Strahlungsfeld annimmt. Auch ihre Abhängigkeit vom Gehalt des Glases

an OH^- -Ionen und die Grösse des Dipolmoments entsprechen den später in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnissen. Bei höheren Frequenzen treten allerdings Abweichungen auf, die die Autoren dadurch erklären können, dass sie vom einfachen Zwei-Niveau-System abgehen und stattdessen stark anharmonische Oszillatoren einführen.

Die ungewöhnlich hohe Ramanintensität bei kleinen Frequenzverschiebungen wird in /36/ auf die Anregung der Zwei-Niveau-Systeme zurückgeführt. Auch in einer anderen Arbeit /61/ wird die inelastische Lichtstreuung von Gläsern im Bereich zwischen 120 und 400 K als Auswirkung der niederenergetischen Anregungen diskutiert. Allerdings würde die Breite des Streupeaks die unrealistische Grenze von ca. 10 GHz für die Energie der Zwei-Niveau-Systeme ergeben, ein Wert, der mit Sicherheit viel zu niedrig ist.

3. Dielektrische Tieftemperatur-Anomalien der Gläser

Die dielektrische Absorption der Gläser zeigt bei tiefen Temperaturen ähnliche Abweichungen vom Verhalten der entsprechenden kristallinen Modifikation, wie sie bereits bei der Ultraschallabsorption gezeigt wurden.

Bild 13 zeigt den Temperaturverlauf der dielektrischen Absorption von Quarzglas als auch den des kristallinen Quarzes bei 32 GHz /62/. Ähnliche Untersuchungen wurden auch bei tieferen Frequenzen und in verschiedenen anderen anorganischen Gläsern

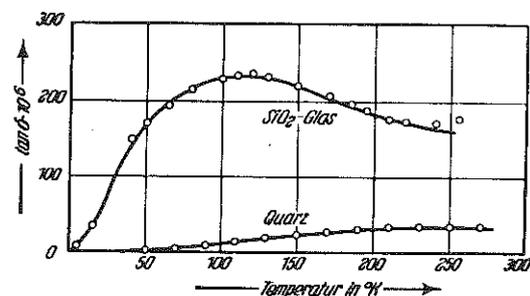


Bild 13

Temperaturverlauf der dielektrischen Absorption bei 32 GHz für Quarz und Quarzglas /62/.

durchgeführt / 62,63,64,65,66 /. Für Temperaturen über 10 K wurde ein Absorptionsverlauf beobachtet, wie er aus Ultraschallexperimenten bereits bekannt ist: Ein breiter Relaxationspeak ("50K-Peak") dessen Maximum je nach Material und Frequenz zwischen ca. 10 und 130 K liegt.

Die Übereinstimmung bei der gemeinsamen Auftragung der Temperatur des Absorptionsmaximums, wie sie aus dielektrischen und akustischen Messungen bestimmt wurde, in dem bereits im vorigen Absatz erwähnten

Arrhenius-Plot (Bild 14),

zeigt deutlich, dass es sich in beiden Fällen um denselben Mechanismus handeln muss. Möglichkeiten für sein Zustandekommen wurden bereits im vorigen Abschnitt diskutiert.

Die Tatsache, dass die Stärke dieser Relaxation von Verunreinigungen praktisch unabhängig ist, weist darauf hin, dass die mit dem Relaxations-

vorgang verbundene mikroskopische Bewegung auf sehr kleine Atomgruppen oder einzelne Atome im amorphen Netzwerk beschränkt sein muss.

Falls polare Verunreinigungen mit an der Relaxationsbewegung beteiligt wären, dann würde deren Dipolmoment die Relaxationsstärke beeinflussen. Die Annahme, dass der Relaxationspeak um 50K dadurch zustande kommt, dass z.B. im SiO_2 -Glas das Sauerstoff-Brückenatom zwei energetisch

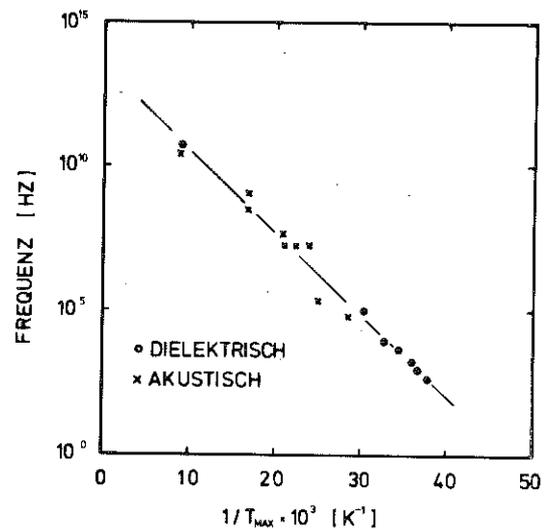


Bild 14

Arrhenius-Plot für das Maximum der Absorption ("50 K-Peak") in Quarzglas aus akustischen und dielektrischen Messungen (nach /66/.)

verschiedene Positionen einnehmen kann, wird dadurch unterstützt; die mit der Anregung verbundene Polarisierung hängt offenbar nur mit den Eigenschaften der Substanz selbst zusammen.

Auch die schon erwähnte, anomal hohe Ramanstreuung bei extrem kleinen Frequenzverschiebungen wurde mit diesem Relaxationsprozess erklärt und setzt eine dielektrische Polarisierbarkeit voraus. Unter Benutzung der Daten /36/ berechnete Theodorakopoulos et al. /37/ dafür einen Wert von $0,6 \text{ \AA}^3$, der gut mit der isotropen Polarisierbarkeit des Sauerstoff-Brückenatoms vereinbar ist.

Ähnlich gute Übereinstimmung zwischen der Ultraschallabsorption und der dielektrischen Absorption wurde auch in anderen anorganischen Gläsern gefunden /66/.

Wesentlich schwieriger ist es, die Situation bei amorphen organischen Polymeren zu beurteilen, da in diesen Materialien eine Reihe von zusätzlichen Relaxationsprozessen auftreten kann /67/. (Bild 15)

Dazu gehört bei vielen Polymeren die Bewegung von Seitenketten, deren Aktivierungsenergie in völlig unterschiedlichen Bereichen liegen kann. Da bei Polymeren die Glastemperatur oft wesentlich unter der Zimmertemperatur liegt, treten selbst bei relativ tiefen Temperaturen noch Bewegungen von ganzen Kettensegmenten auf.

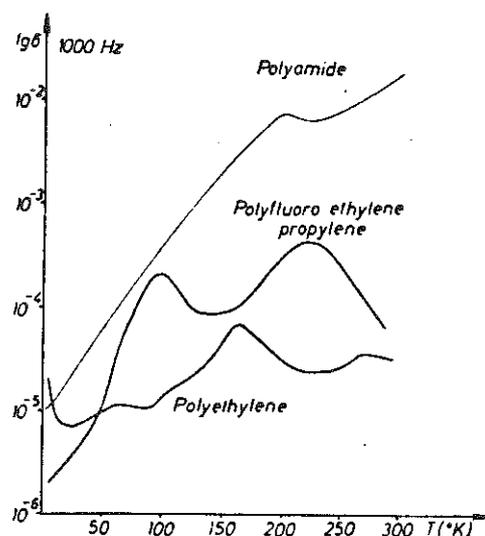


Bild 15

Dielektrischer Verlust bei verschiedenen Polymeren zwischen 1K und 300K. (aus /68/)

Aus diesen Gründen beeinflussen zusätzliche Parameter wie Verstreckungsgrad, thermische Vorbehandlung oder Kristallinitätsgrad, die Messergebnisse ganz entscheidend. Selbst in den einfachsten Fällen ist ein Vergleich mit der entsprechenden kristallinen Modifikation nicht möglich, da gegenwärtig noch nicht genügend grosse Einkristalle gezüchtet werden können.

Der Absorptionspeak, der bei Frequenzen zwischen 1 KHz und 4 MHz im Temperaturbereich zwischen 1 und 5 K in Polyäthylens gemessen wurde /69, 70, 71/, dürfte Wasserstoffatomen zuzuschreiben sein, für die zwei Orientierungen relativ zur Kette möglich sind. Bemerkenswert ist, dass die Schwelle zwischen den Potentialminima hierbei durchtunnelt wird, ein Prozess, der auch zur Erklärung der Zwei-Niveau-Systeme in amorphen Substanzen vorgeschlagen wird. Im Fall des Polyäthylens ist jedoch die Tunnelaufspaltung auf ein relativ schmales Energieband beschränkt.

Wenn man von diesem speziellen Fall des Polyäthylens absieht, dann wird unter 10 K das dielektrische Verhalten aller amorphen Dielektrika von den bereits erwähnten niederenergetischen Anregungen bestimmt. Da die hiermit verbundenen Effekte in Kap. VI und VII ausführlich dargestellt und diskutiert werden, soll an dieser Stelle nur gezeigt werden, dass alle in akustischen Experimenten gefundenen Ergebnisse ihre Analogien im dielektrischen Verhalten haben. Ein wichtiger Unterschied besteht allerdings: Die dielektrischen Anomalien hängen davon ab, ob polare Gruppen die Kopplung zwischen der elektromagnetischen Welle und den Zwei-Niveau-Systemen vermitteln.



III. MODELLE ZUR ERKLÄRUNG DER TIEFTEMPERATUR-ANOMALIEN

Allen in diesem Kapitel aufgeführten Modellen ist gemeinsam, dass sie entwickelt wurden, um die thermischen Anomalien der amorphen Substanzen bei tiefen Temperaturen zu erklären. Nimmt man an, dass die Wärme nur von Phononen transportiert wird, so wird die Wärmeleitung nur durch die Debyesche spezifische Wärme und durch die freie Weglänge der Phononen festgelegt. Geht man zu sehr tiefen Temperaturen, so ist wegen der grossen Wellenlänge der dominanten thermischen Phononen zu erwarten, dass sie sich wie Ultraschallphononen verhalten. Aus diesem Grund müssen die vorgeschlagenen Modelle ebenfalls in der Lage sein, die Anomalien in der Ultraschallausbreitung zu erklären.

In Kapitel II wurde bereits gezeigt, dass bei Temperaturen unter 1 K ein resonanter Prozess die Ultraschalldämpfung beherrscht, der daher auch für die Wärmeleitung bestimmend sein muss. In Kapitel VII wird von Messungen berichtet, die zeigen, dass die dielektrisch und die akustisch angeregten Zustände identisch sind - also muss das Modell auch der Möglichkeit Rechnung tragen, dass ihnen ein elektrisches Dipolmoment zugeordnet werden kann.

Einige der entwickelten Modelle gehen von der Tatsache aus, dass in der amorphen Struktur Fluktuationen in der Dichte und den elastischen Parametern auftreten, die zu einer Streuung der Phononen und zu Verzerrungen der Dispersionskurve führen. Manche davon sind nur in

der Lage einen Teilaspekt, nämlich spezifische Wärme oder Wärmeleitung zu erklären, während andere nur den qualitativen Verlauf der berechneten Grösse wiedergeben, ohne die richtige Grössenordnung erreichen zu können. In einer anderen Gruppe von Modellen werden die Anomalien auf die Bewegung von Atomen oder Atomgruppen in den für den amorphen Zustand charakteristischen Defektstrukturen zurückgeführt.

Allen Anforderungen, wie sie oben dargelegt sind, genügt bisher jedoch nur ein Modell, das in Absatz 7 zu besprechende Tunnelmodell.

1. Teilchen in einem Kastenpotential (Rosenstock)

In einem der ältesten Erklärungsversuche geht der Autor /72, 73/ davon aus, dass sich in der amorphen Substanz Hohlräume befinden, in denen sich jeweils ein schwach gebundenes Atom befindet. Der Einfachheit halber wird angenommen, dass das Potential Kastenform hat und unendlich tief ist. Für das Teilchen sind dann folgende Energien möglich:

$$E_n = n^2 \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} = n^2 \cdot E; \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (1)$$

Wenn die Verteilung der Dimension L der Hohlräume die Form $N(L) \propto L^{-3}$ hat, dann wird die Zustandsdichte $n(E) = a$ konstant. Unter dieser Annahme und der Substitution $x = E/kT$ ergibt sich der folgende Ausdruck für die spezifische Wärme

$$c = 27ak^2 T \int_0^{\infty} x^2 e^{-3x} dx \quad (2)$$

und damit der benötigte lineare Zusammenhang zwischen der spezifischen Wärme und der Temperatur. Begrenzt man die Verteilung der Dimension der Hohlräume durch eine untere

Grenze von $2,5 \text{ \AA}$ und eine obere von 12 \AA , so wird dennoch die spezifische Wärme zwischen 0,1 und 1K praktisch linear, unter der Voraussetzung, dass es sich bei den quasifreien Teilchen um ein Atom mit einer Masse von etwa $m = 16$ (Sauerstoffatom) handelt.

Im Prinzip liesse sich mit diesem Modell auch die Wärmeleitung beschreiben, wenn man eine Kopplung zwischen den Phononen und den Defekten, beispielsweise über die Modulation von L , annimmt.

Dieses Model weist aber wesentliche Schwächen auf:

- Die Existenz quasifreier Teilchen in Hohlräumen ist - zumindest für sehr reines Quarzglas - bei der starken Bindung des Sauerstoffatoms an das Siliziumatom unwahrscheinlich. Dies wird unterstützt durch das Fehlen von Elektronspinresonanzsignalen, die sonst zu erwarten wären. Darüber hinaus sollten dann Verunreinigungen wie Na^+ , die sich vorzugsweise in solchen Fehlstellen anlagern, die spezifische Wärme stark beeinflussen, was jedoch nicht beobachtet wurde /74/.
- Das Modell "passt" nur für wenige amorphe Substanzen; wenn das quasifreie Teilchen eine Masse aufweist, die sich wesentlich von der des Sauerstoffatoms unterscheidet, dann müsste die Existenz von unrealistisch grossen oder kleinen Hohlräumen angenommen werden.

2. Zellenmodell (Baltes)

In diesem Modell /75/ wird vereinfachend angenommen, dass die amorphe Substanz aus kornartigen Zellen besteht, die im inneren die homogene Dichte ρ haben. Da

die Wände entweder höhere oder kleinere akustische Impedanz als das Innere dieser Zellen besitzen, so dass eine Reflexion der Schallwellen auftritt, führt diese Kornstruktur zu einem zusätzlichen Beitrag zur spezifischen Wärme, der für einfache Geometrien der Körner die Form

$$c = b \frac{k^2 T}{h \nu L^2} \quad (3)$$

hat, wobei der Faktor b von der Form der Körner abhängt, ν die Schallgeschwindigkeit und L die Korngrösse ist.

Um die experimentellen Werte für die spezifische Wärme von SiO_2 und GeO_2 zu erklären, muss die Dimension der Zellen in der Grössenordnung von $80 - 90 \text{ \AA}$ liegen. Der Autor nimmt weiter an, dass sich bei realistischeren Annahmen über die Verteilung der "harten" und "weichen" Zellwände diese Dimension auf ca. 30 \AA senken lässt. Strukturen dieser Grösse wurden zwar in elektronenmikroskopischen Aufnahmen gesehen /76/, es ist aber noch nicht geklärt, ob es sich dabei nicht um einen experimentell bedingten Effekt handelt.

Weiterhin ist es bisher nicht gelungen, mit Hilfe dieses Modells die Wärmeleitung richtig zu beschreiben, noch können die dielektrischen Tieftemperatureffekte damit erklärt werden.

3. Strukturrelaxationsmodell (Fulde und Wagner)

Die Autoren gehen in ihrer Theorie /77/ davon aus, dass in einer amorphen Substanz, in der Atome oder Atomgruppen nicht regelmässig angeordnet sind, Strukturrelaxationen möglich sind. Die relaxierenden Einheiten führen

zum Debyeschen Phononenspektrum weitere Zustände bei niedriger Energie und hohem Impuls hinzu. Da die zur Verfügung stehende thermische Energie mit der Temperatur abnimmt, müssen die relaxierenden Bereiche mit abnehmender Temperatur immer grösser werden, um die nötige Aktivierungsenergie zu verkleinern.

Fulde und Wagner nehmen an, dass die Relaxationszeit τ dieser Anregungen wie $\tau \propto T^{-\nu}$ geht, wobei der Exponent den experimentellen Gegebenheiten angepasst werden muss. Für die Zustandsdichte der Phononen bei einem bestimmten k -Vektor, nehmen sie eine Lorentzkurve an, die bei der Frequenz $\omega_0 = v_0 k$ ihr Maximum hat und durch deren Ausläufer die durch die Strukturrelaxation verursachten zusätzlichen Zustände mitberücksichtigt werden. Ferner wird in ihrer Rechnung beachtet, dass in amorphen Substanzen die Phononen nicht Normalschwingungen des Systems sind, so dass sie einer Dämpfung wie in anharmonischen Kristallen unterworfen sind. Zur Berücksichtigung der zusätzlichen Zustände wird der Phononpropagator um einen Term erweitert, der die für einen Relaxationsprozess typische Form hat und zu der erwähnten Lorentzform der Anregungen führt.

Die Berechnungen führen zu einer spezifischen Wärme

$$c \propto T^{3-3\nu} \quad (4)$$

und zu einer Dämpfung der Phononen

$$\ell^{-1} \propto \omega^2 T^{-\nu} \quad (5)$$

Durch Integration über alle Phononfrequenzen ergibt sich für die Wärmeleitung

$$\kappa \propto T^{1+\nu} \quad (6)$$

Aus dem Vergleich mit den gemessenen thermischen Daten folgt, dass der Exponent $\nu \approx 2/3$ sein muss, um $c \propto T$ und damit $\kappa \propto T^{1,7}$ zu erhalten. Die Ultraschalldämpfung sollte sich dann wie $\ell^{-1} \propto \omega^2 T^{-2/3}$ verhalten. Die theoretische Vorhersage stimmt jedoch mit der experimentellen Beobachtung nicht überein.

Eine weitere Schwierigkeit ergibt sich aus der ausserordentlich kleinen Relaxationszeit $\tau \approx 3,6 \cdot 10^{-13}$ S, die mikroskopisch schwer zu erklären ist.

Die Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment rührt daher, dass in diesem Modell Relaxationsprozesse für die Anomalien verantwortlich sein sollten, während das Verhalten z. B. der Schallgeschwindigkeit einen resonanten Prozess voraussetzt.

4. Rotonenmodell (Takeno und Goda)

In diesem Modell /78, 79/ erhalten die Autoren, indem sie die Unordnung im amorphen System berücksichtigen, eine Dispersionskurve mit einem Minimum bei der Energie $\hbar\omega_0$ und einem Wellenvektor k_0 . Formal entsprechen die Anregungen im Minimum den Rotonen im superfluiden Helium. Unter bestimmten Annahmen ist ihre Zustandsdichte konstant und führt damit zu einem linearen Term für die spezifische Wärme. Allerdings sollte dieses Minimum bei $\hbar\omega_0 \approx 5$ K liegen, einem Wert der zu einem linearen Term in c im Bereich dieser Temperatur führen würde. Bei tieferen Temperaturen, d. h. bei sehr grossen Wellenlängen der dominanten thermischen Phononen, sollte jedoch das Debye-Gesetz für Kristalle wieder gültig werden.

Somit kann dieses Modell die lineare spezifische Wärme

zwar erklären, aber nicht in dem Bereich, in dem sie tatsächlich beobachtet wird. Konsequenzen des Modells für die Wärmeleitung und die Ultraschallausbreitung wurden von den Autoren nicht untersucht.

5. Modell von Morgan und Smith

Hier wird angenommen /80/, dass in einer amorphen Substanz Fluktuationen der Schallgeschwindigkeit und der Dichte bestehen, die durch eine Korrelationslänge a charakterisiert sind. Die Wärmeleitfähigkeit wird durch die Streuung der Phononen an diesen Inhomogenitäten bestimmt, wobei für das Plateau bei 10 K Zonen der Grössenordnung 15 \AA verantwortlich sind, während für Temperaturen unter 1K die Korrelationslänge Werte von $\approx 2000 \text{ \AA}$ annehmen muss.

Dichtefluktuationen der Stärke, wie sie für die Erklärung der Wärmeleitfähigkeit unter 1K erforderlich sind, können in Gläsern nicht vorhanden sein, da sie auch zu einer starken Streuung von sichtbarem Licht führen müssten, die Gläser praktisch undurchsichtig machen würde. Darüber hinaus sollten die Fluktuationen und damit die Wärmeleitung bei tiefen Temperaturen stark von der Vorbehandlung der Probe und ihrer chemischen Zusammensetzung abhängig sein - ebenfalls im Widerspruch zum experimentellen Befund.

6. Modell von Walton

Auch hier wird angenommen /81/, dass die Dichtefluktuationen die Ursache der Tieftemperatur-Anomalie der Wärmeleitung sind, das Modell ist aber dahingehend vereinfacht, dass die Fluktuationen nur von dem für amorphe Substanzen

charakteristischen freien Volumen abhängen. Es wird angenommen, dass die Wahrscheinlichkeit, eine Dichteänderung $\Delta\rho$ in einem Volumenelement v zu finden proportional dem freien Volumen und zu v^{-1} ist.

Mit diesen Annahmen und einem freien Volumen von 0,3 % kann die Wärmeleitung von SiO_2 zwischen 0,1 und 50 K recht gut wiedergegeben werden. Die Dämpfung der Phononen wird für grosse Wellenlängen $\ell^{-1} \propto \omega$. Diese Diskrepanz zum gemessenen $\omega^2 T^{-1}$ -Verhalten und die Tatsache, dass die von Walton postulierten Dichtefluktuationen Licht ebenso effektiv streuen müssten wie Phononen, machen auch dieses Modell für eine einheitliche Erklärung der Tieftemperatur-Anomalien untauglich.

7. Tunnelmodell (Phillips und Anderson, Halperin und Varma)

Das hier diskutierte Modell /46, 47/ ist das bisher erfolgreichste bei der Erklärung der Tieftemperatur-Anomalien, wobei allerdings einschränkend zu bemerken ist, dass es bisher keine sicheren Vorstellungen über die mikroskopische Natur der Defekte und der sich bewegenden Teilchen gibt.

Die Autoren gehen davon aus, dass es für bestimmte Atome oder Atomgruppen im ungeordneten Netzwerk möglich ist, zwei Gleichgewichtslagen einzunehmen, so dass das Teilchen sich in einem Potential mit zwei Minima 1 und 2 - einem Doppelmuldenpotential - bewegt. (Bild 16). Der Unterschied E zwischen der Tiefe der beiden Minima ist wegen der statistisch ungeordneten Umgebung für jeden Defektzustand unterschiedlich.

Die Höhe des Potentialwalls U_0 ist gleichfalls von der Umgebung abhängig, ebenso die räumliche Distanz d zwischen den beiden Minima.

Bei tiefen Temperaturen, wenn das Teilchen die Barriere zwischen den beiden Potentialmulden nicht mehr durch thermische Anregung überwinden kann, gewinnen die quantenmechanischen Eigenschaften eines sol-

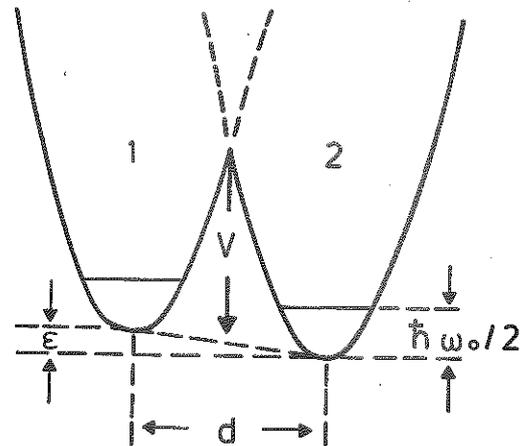


Bild 16

Das Doppelmuldenpotential des Tunnelmodells

chen Systems an Bedeutung. Näherungsweise kann man bei diesen Temperaturen annehmen, dass das Teilchen nur zwei Zustände $|1\rangle$ und $|2\rangle$ einnehmen kann, je nach dem, ob es sich im Potential 1 oder 2 befindet.

Wenn keine äussere Störung vorliegt, kann das System durch folgenden Hamiltonoperator beschrieben werden:

$$H_0 = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \epsilon & \Delta \\ \Delta & -\epsilon \end{pmatrix} \quad (7)$$

Das Nicht-Diagonalelement Δ kommt durch die Überlagerung der Wellenfunktionen der Zustände $|1\rangle$ und $|2\rangle$ zustande und beschreibt daher die Kopplung der beiden Zustände, die zum Tunneleffekt führt.

Eine vereinfachende - und für das Modell unwesentliche - Annahme ist, dass es sich bei den beiden Mulden um harmonische Oszillatoren mit dem gleichen Grundzustand $\frac{1}{2} \hbar \omega_0$.

handelt.

Bei tiefen Temperaturen sind nur solche System von Bedeutung, für die $\hbar\Omega \gg \epsilon, \Delta$ ist. Die genaue Form der beiden Potentiale spielt also wegen der statistischen Verteilung der übrigen Parameter keine Rolle.

Für den Fall schwacher Kopplung findet man für Δ folgenden Ausdruck /82/:

$$\Delta \approx 2\hbar\Omega_0 e^{-\lambda} \quad \text{mit } \lambda \approx \frac{\sqrt{2mV_0}}{\hbar^2} d \quad (8)$$

wobei m die reduzierte Masse des Teilchens ist.

Die Eigenwerte von H_0 erhält man, indem man von der Basis $|1\rangle, |2\rangle$ auf eine neue Basis $|a\rangle, |b\rangle$ transformiert, in der H_0 diagonal ist und für die dann gilt

$$H'_0 = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} E & 0 \\ 0 & -E \end{pmatrix} \quad (9)$$

mit der Energie

$$E = \sqrt{\epsilon^2 + \Delta^2} \quad (10)$$

Dieser Hamiltonoperator ist der eines Zwei-Niveau-Systems mit der Energieaufspaltung E , für das eine Zustandsdichte erforderlich ist, die von der Energie weitgehend unabhängig ist. Dies wird durch die zusätzlichen Annahmen erreicht, dass alle Werte von ϵ und λ mit gleicher Wahrscheinlichkeit vorkommen, d.h. $P(\epsilon)d\epsilon = \text{const.}$ und $P(\lambda)d\lambda = \text{const.}$ Für λ gibt es einen unteren Grenzwert der gegeben ist durch $\lambda_{\min} = \ln(\hbar\Omega_0/E)$, während der obere Grenzwert λ_{\max} offen ist.

Die Wahrscheinlichkeit, ein System der Energie E bei ei-

nem bestimmten Wert von λ zu finden, ist

$$P(E, \lambda) dE d\lambda = P(\epsilon) P(\lambda) \frac{\partial \epsilon}{\partial E} d\lambda dE \quad (11)$$

und mit $E^2 = \epsilon^2 + (\hbar\Omega_0)^2 e^{-2\lambda}$ erhält man

$$P(E, \lambda) dE d\lambda = P(\epsilon) P(\lambda) \frac{E}{\sqrt{E^2 - (\hbar\Omega_0)^2 e^{-2\lambda}}} dE d\lambda \quad (12)$$

und für die Wahrscheinlichkeit $P(E) dE$

$$P(E) dE = P(\epsilon) P(\lambda) dE \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} \frac{E}{\sqrt{E^2 - (\hbar\Omega_0)^2 e^{-2\lambda}}} d\lambda \quad (13)$$

Die Integration ergibt schliesslich mit $\bar{P} = P(\epsilon) P(\lambda)$ und $\lambda_{\min} = \ln(\hbar\Omega_0/E)$

$$P(E) \approx \bar{P} \cdot \ln \left(\frac{2 E e^{\lambda_{\max}}}{\hbar\Omega_0} \right) \quad (14)$$

Diese Zustandsdichte hängt nur logarithmisch von E ab und ist daher nahezu konstant. Für die elektrischen Eigenschaften amorpher Dielektrika muss die Wechselwirkung der Tunnelsysteme mit dem elektrischen und magnetischen Feld untersucht werden. Da in bisherigen Untersuchungen kein Einfluss von magnetischen Feldern auf die Tieftemperaturanomalien gefunden werden konnte, vernachlässigen wir hier den Beitrag der magnetischen Kopplung. Für die elektrische Kopplung wird angenommen, dass die Parameter ϵ und Δ über die effektiven Dipolmomente \vec{p}_ϵ und \vec{p}_Δ im elektrischen Feld \vec{F} die Störungen

$$\delta\epsilon = 2 \vec{p}_\epsilon \vec{F} \quad \text{und} \quad \delta\Delta = 2 \vec{p}_\Delta \vec{F} \quad (15)$$

erfahren.

Der Hamiltonoperator hat dann in der Basis $|1\rangle, |2\rangle$ die Form $H = H_0 + H_{\text{int}}$ mit

$$H_{\text{int}} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \delta\varepsilon & \delta\Delta \\ \delta\Delta & -\delta\varepsilon \end{pmatrix} \quad (16)$$

und für kleine Störungen erhält man für die Basis $|a\rangle, |b\rangle$: $H' = H'_0 + H'_{\text{int}}$ mit

$$H'_{\text{int}} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \vec{\mu} & 2\vec{\mu}' \\ 2\vec{\mu}' & -\vec{\mu} \end{pmatrix} \vec{F} \quad (17)$$

wobei

$$\begin{aligned} \vec{\mu} &= 2 \left(\frac{\varepsilon}{E} \vec{p}_\varepsilon + \frac{\Delta}{E} \vec{p}_\Delta \right) \\ \vec{\mu}' &= \frac{\Delta}{E} \vec{p}_\varepsilon - \frac{\varepsilon}{E} \vec{p}_\Delta \end{aligned} \quad (18)$$

Die Gl. 11, die die Störung der Zwei-Niveau-Systeme durch ein elektrisches Feld beschreibt, ist die Grundlage der in Kap. IV durchgeführten theoretischen Behandlung, ohne dass dabei auf die mikroskopische Herkunft der Dipolmomente μ und μ' eingegangen wird. In Kap. VII werden die gemessenen Resultate dann im Hinblick auf dieses Modell diskutiert.

IV. KOPPLUNG DER NIEDERENERGETISCHEN ANREGUNGEN AN DAS ELEKTROMAGNETISCHE FELD

In Kap. II wurde bereits gesagt, dass die in Gläsern auftretenden Anomalien der dielektrischen Absorption und Dispersion weitgehend analog zu den akustischen Anomalien sind. Es liegt deshalb nahe, ihre Ursache in einer Wechselwirkung der elektromagnetischen Wellen mit den niederenergetischen Anregungen zu suchen, die formal äquivalent ist zu der, mit der die akustischen Anomalien so erfolgreich erklärt werden können / 1/. Die Kopplung der Anregung an das Verzerrungsfeld der Schallwelle lässt sich durch elastische Dipolmomente beschreiben. Für die elektrische Kopplung müssen sie durch entsprechende elektrische Dipolmomente ersetzt werden.

Die im folgenden durchgeführte theoretische Behandlung der dielektrischen Eigenschaften der Gläser lehnt sich deshalb stark an die in / 1/ durchgeführte Theorie der akustischen Eigenschaften an. Es wird hierbei nicht von einem der in Kap. III aufgeführten theoretischen Modelle ausgegangen, sondern von der allgemeinen, durch die in Kap. II erwähnten experimentellen Ergebnisse gerechtfertigten Annahme, dass die niederenergetischen Anregungen durch Zwei-Niveau-Systeme beschrieben werden können.

1. Die dielektrische Suszeptibilität der Zwei-Niveau-Systeme

Ein Zwei-Niveau-System, das mit einem elektrischen

Feld wechselwirkt, lässt sich durch einen Hamiltonoperator H beschreiben, der als die Summe von zwei Beiträgen H_0 und H' dargestellt werden kann, die folgende Form haben

$$H_0 = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} E & 0 \\ 0 & -E \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad H' = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \vec{\mu} & 2\mu' \\ 2\vec{\mu}' & -\vec{\mu} \end{pmatrix} \vec{F}(t) \quad (1)$$

H_0 ist hier der Operator des ungestörten Zwei-Niveau-Systems der Energie E , während H' die Störung durch die Wechselwirkung mit dem elektrischen Feld \vec{F} beschreibt. Dabei sind $\vec{\mu}$ das permanente und $\vec{\mu}'$ das induzierte elektrische Dipolmoment eines Zwei-Niveau-Systems.

Zur Untersuchung der dielektrischen Eigenschaften der Zwei-Niveau-Systeme ist es notwendig, deren dynamisches Verhalten im elektrischen Feld zu kennen. Dieses Problem ist aber bereits für eine andere Art von Zwei-Niveau-Systemen, nämlich für Spin $\frac{1}{2}$ -Systeme im magnetischen Feld, sehr ausführlich untersucht worden. Es müssen deshalb lediglich "Übersetzungsregeln" angegeben werden, um den Formalismus der magnetischen Kernresonanz auf dieses Problem anwenden zu können.

Die Energie E des ungestörten Zwei-Niveau-Systems entspricht dann der Energieaufspaltung des Spin $\frac{1}{2}$ -Systems im statischen Magnetfeld \vec{B}_0 und die Störung wird im magnetischen Fall durch ein zeitabhängiges Feld $\vec{B}'(t)$ hervorgerufen.

Die Äquivalenz zwischen dem zu betrachtenden Zwei-Niveau-System und einem Spin $\frac{1}{2}$ -System ist gegeben, wenn das statische Feld B_0 in z-Richtung und das zeitlich variable Störfeld in x- und z-Richtung angenommen werden.

Als "Übersetzungsregel" erhält man dann

$$-\hbar\gamma\vec{B}_0 = (0, 0, E) \text{ und } -\hbar\gamma\vec{B}' = (2\vec{\mu}', 0, \vec{\mu})\vec{F}(t) \quad (2)$$

d.h. $-\hbar\gamma B_0$ entspricht der Energie E des ungestörten Systems, $-\hbar\gamma B'_z$ beschreibt die Änderung dieser Energie durch das permanente Dipolmoment $\mu = \mu_z$ und $-\hbar\gamma B'_x$ die resonante Anregung über das induzierte Dipolmoment $\mu' = \mu'_x$.

Wenn man die Gleichungen (2) mit den Pauli'schen Spinmatrizen \vec{S} multipliziert, erhält man den Hamiltonoperator des Systems (Gl. 1) für den magnetischen bzw. elektrischen Fall.

Die innere Energie u einer Anzahl N solcher "Spin"-Systeme im Feld $\vec{B} = \vec{B}_0 + \vec{B}'$ ist mit den Erwartungswerten der Spins $\langle S_i \rangle$ verknüpft:

$$u = - N\hbar\gamma\vec{B} \langle \vec{S}(t) \rangle \quad (3)$$

und man erhält ihren Beitrag δP zur Polarisation durch die Ableitung der inneren Energie nach dem Feld F :

$$\delta P = \frac{\partial u}{\partial F} = - N(2\mu' \langle S_x(t) \rangle + \mu \langle S_z(t) \rangle), \quad (4)$$

wobei die "Übersetzungsregel", Gl.(2) verwendet wurde.

Die Spinkomponenten sind mit dem Störfeld $B'(t)$ über die dynamischen Suszeptibilitäten $\chi_i(\omega)$ verbunden:

$$S_i(t) = \chi_i(\omega)\hbar\gamma B'_i(t) \quad (5)$$

und daraus lässt sich der Anteil der Zwei-Niveau-Systeme zur dynamischen Polarisierbarkeit angeben:

$$\delta\alpha(\omega) = \frac{\delta P}{F} = N \{ 4\mu'^2 \chi_x(\omega) + \mu^2 \chi_z(\omega) \} \quad (6)$$

oder die Änderung der komplexen Dielektrizitätskonstanten

$$\delta\varepsilon(\omega) = 4\pi\delta\alpha(\omega), \quad (7)$$

deren Real- und Imaginärteil den Beitrag der Zwei-Niveau-Systeme zu Dispersion und Absorption von elektromagnetischen Wellen darstellen. Die Absorption und der Imaginärteil der Dielektrizitätskonstante hängen hierbei wie folgt zusammen:

$$\ell^{-1}(\omega) = - \frac{\omega}{\sqrt{\varepsilon c_0}} \operatorname{Im} \{ \delta\varepsilon(\omega) \} \quad (7b)$$

Zur Berechnung der dynamischen Suszeptibilitäten müssen die Erwartungswerte S_i der Spinkomponenten berechnet werden. Hierzu können, wie im magnetischen Fall, die Bloch'schen Gleichungen verwendet werden, in denen die Wechselwirkung der "Spins" untereinander durch eine transversale Relaxationszeit τ_2 und ihre Rückkehr ins thermische Gleichgewicht durch die longitudinale Relaxationszeit τ_1 beschrieben wird.

Die Bloch'schen Gleichungen haben folgende Form / 83 /

$$\begin{aligned} \frac{d\langle S_x(t) \rangle}{dt} - \gamma(\langle S_y \rangle B_z - \langle S_z \rangle B_y) + \tau_2^{-1} \langle S_x \rangle &= 0 \\ \frac{d\langle S_y(t) \rangle}{dt} - \gamma(\langle S_z \rangle B_x - \langle S_x \rangle B_z) + \tau_2^{-1} \langle S_y \rangle &= 0 \\ \frac{d\langle S_z(t) \rangle}{dt} - \gamma(\langle S_x \rangle B_y - \langle S_y \rangle B_x) + \tau_1^{-1} \langle S_z \rangle &= \frac{S_z^{\ell}(B_z(t))}{\tau_1} \end{aligned} \quad (8)$$

$S_z^l(B_z(t))$ drückt den momentanen Bezetzungsunterschied der zwei Niveaus aus und ist gegeben durch

$$S_z^l(B_z(t)) = \frac{1}{2} \tanh\left(\frac{\hbar\gamma B_z(t)}{2kT}\right) \quad (9)$$

Um das Gleichungssystem (8) lösen zu können, werden einige Voraussetzungen angenommen:

- Die Störung $\vec{B}'(t)$ ist periodisch mit einer Frequenz ω
- die Einschaltdauer der Störung ist gross gegen τ_1 und τ_2 (CW-limit)
- $\omega\tau_2 \gg 1$

Die Lösung der Bloch'schen Gleichungen wird in /1/ ausführlich durchgeführt und soll hier nicht im einzelnen wiederholt werden. Für die Suszeptibilitäten χ_x und χ_z erhält man daraus folgende Ausdrücke:

$$\chi_x(\omega) = - \frac{S_z^o + S_{z,1}^o}{\hbar} \frac{\omega_r}{\omega_r^2 - (\omega + i\tau_2^{-1})^2} \quad (10)$$

$$\chi_z(\omega) = \frac{dS_z^o}{d(\hbar\gamma B_o)} \frac{1}{1 - i\omega\tau_1} \quad (11)$$

Hierbei ist $\hbar\omega_r = -\hbar\gamma B_o = E$ die Energie der ungestörten Zwei-Niveau-Systeme und S_z^o die durch thermische Bewegung gegebene Besetzungsdifferenz im ungestörten Fall:

$$S_z^o = \frac{1}{2} \tanh\left(\frac{\hbar\gamma B_o}{2kT}\right) \quad (12)$$

$S_{z,1}^o$ beschreibt den durch das Feld F hervorgerufenen Unterschied in der Besetzung der zwei Niveaus und wird durch

folgenden Ausdruck wiedergegeben:

$$S_{z,o} = - \frac{S_z^o \mu'^2 F^2 \tau_1 \tau_2 / \hbar^2}{1 + \mu'^2 F^2 \tau_1 \tau_2 / \hbar^2 + (\omega - \omega_r)^2 \tau_2^2} \quad (13)$$

Offensichtlich beschreibt Gl. 11 für χ_z einen Relaxationsprozess, während χ_x (Gl. 10) resonanten Charakter hat. Die Bedeutung der einzelnen Beiträge für Absorption und Dispersion wird in den folgenden beiden Abschnitten behandelt.

2. Dielektrische Absorption durch die Zwei-Niveau-Systeme

Zur Berechnung der dielektrischen Absorption werden die in Gl. 10 und 11 gefundenen Suszeptibilitäten in Gl. 6 bzw. 7 eingesetzt. Die durch χ_x und χ_z beschriebenen Beiträge der resonanten Wechselwirkung und des Relaxationsprozesses sollen dabei getrennt behandelt werden. Die tatsächliche Absorption ergibt sich dann aus der Summe der beiden Beiträge.

2.1 Resonante dielektrische Absorption

Für den Imaginärteil der Dielektrizitätskonstanten erhält man aus Gl. 10 folgenden Beitrag der resonanten Anregung der Zwei-Niveau-Systeme:

$$\text{Im} \delta \epsilon_{\text{res}} = - \frac{8\pi N \mu'^2 \tau_2^2}{\hbar} (S_z^o + S_{z,o}) \left(\frac{1}{1 + (\omega - \omega_r)^2 \tau_2^2} - \frac{1}{1 + (\omega + \omega_r)^2 \tau_2^2} \right) \quad (14)$$

und daraus mit Gl. 7b die Absorption eines Photons, ausgedrückt als mittlere freie Weglänge ℓ_{res}^{-1}

$$\lambda_{\text{res}}^{-1} = - \frac{\omega}{c_0 \sqrt{\epsilon}} \text{Im} \delta \epsilon_{\text{res.}}$$

Um daraus die beobachtbare Absorption zu ermitteln, müssen für eine Frequenz ω die Beiträge aller Zwei-Niveau-Systeme aufsummiert werden. Im vorliegenden Fall einer kontinuierlichen Verteilung der Energieaufspaltung kann die Summierung durch die Integration $\int n(E) dE$ ersetzt werden. Wie schon in Kap. II erwähnt, kann $n(E)$ in guter Näherung als konstant betrachtet werden, d.h. $n(E) = n_e$. Darüber hinaus wird im folgenden auch noch angenommen, dass μ' konstant ist. Die Zulässigkeit dieser Vereinfachung wird in Kap. VII diskutiert werden.

Bevor die Integration ausgeführt wird, soll der Term $S_{z,0}$ in Gl. 14 noch ausführlicher besprochen werden. Offensichtlich ist er von der Stärke des angelegten elektrischen Feldes abhängig. Dies zeigt sich besonders deutlich, wenn Gl. 13 in folgenden Ausdruck umgeformt wird:

$$S_{z,0} = - S_z^0 \frac{J/J_c}{1 + J/J_c + (\omega - \omega_r)^2 \tau_1^2 \tau_2^2} \quad (15)$$

Hier ist J die eingestrahlte Intensität, die über den Poyntingvektor berechnet werden kann:

$$J = \frac{F^2 c_0 \sqrt{\epsilon}}{8\pi} \quad (16)$$

c_0 ist die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum und ϵ die Dielektrizitätskonstante der Probe.

J_c ist eine "kritische" Intensität, gegeben durch

$$J_c = \frac{\hbar^2 c_0 \sqrt{\epsilon}}{8\pi \mu'^2 \tau_1 \tau_2} \quad (17)$$

Offensichtlich ist $S_{z,0}$ intensitätsabhängig und führt damit auch zu einer Intensitätsabhängigkeit der Absorption. Dabei sind sowohl die Breite als auch die Tiefe der Resonanz von der eingestrahlten Leistung abhängig. Die Linienverbreiterung kann durch eine intensitätsabhängige effektive Relaxationszeit τ'_2 dargestellt werden:

$$\tau'_2 = \frac{\tau_2}{\sqrt{1 + J/J_c}} \quad (18)$$

Damit erhält man für $S_{z,0}$ folgenden Ausdruck

$$S_{z,0} = - S_z^0 \frac{J}{J+J_c} \frac{1}{1 + (\omega - \omega_r)^2 \tau_2'^2} \quad (19)$$

Diese Intensitätsabhängigkeit der Linienbreite wurde im (analogen) Fall der Ultraschallausbreitung untersucht /1, 84/, als Ergebnis zeigte sich, dass die Verbreiterung erst bei wesentlich höheren Intensitäten auftritt als nach Gl. 19 zu erwarten wäre. Der Grund hierfür ist nach /1/ darin zu suchen, dass in den Bloch'schen Gleichungen in ihrer ursprünglichen Form nur eine homogene Verbreiterung der Linie betrachtet wird. Durch die thermische Anregung benachbarter Zwei-Niveau-Systeme, deren Energie unterschiedlich ist, und durch die damit verbundene Verzerrung des Netzwerkes kann aber die Energie $E = \hbar\omega_r$ des betrachteten Zwei-Niveau-Systems zeitlich moduliert werden. Dies führt zu einer Linienverbreiterung, die man als zeitlich inhomogen bezeichnen kann. Sie ist näherungsweise umgekehrt proportional zur Temperatur und muss anstelle von τ_2 in Gl. 17 berücksichtigt werden.

Bei Intensitäten $J \gtrsim J_c$ und $T = 0,5 \text{ K}$ finden /1/ für diese Linienbreite τ_2^{*-1} einen etwa 10mal grösseren Wert als für τ_2^{-1} . Als absoluten Wert geben sie für Borsilikatglas BK7

$$\tau_2^* = 1,6 \cdot 10^{-9} \text{ T}^{-1} (\text{s}) \quad (20)$$

Ein ähnlicher Wert wurde für Quarzglas in vorläufigen Messungen gefunden.

Die zweite in Gl. 17 vorkommende Relaxationszeit τ_1 , die Zeitkonstante, mit der das durch die Wechselwirkung mit dem elektrischen Feld gestörte System der Zwei-Niveau-Systeme zu einem neuen thermischen Gleichgewicht kommt, wird in /83/ ausführlich diskutiert und in Kap. IV 2.2 noch eingehender behandelt. Es ergibt sich dabei

$$\tau_1^{-1} = a \cdot E^3 \coth \frac{E}{2kT} \quad (21)$$

mit $a = 10^{54} (\text{erg}^{-3} \text{s}^{-1})$

für Quarzglas.

Mit diesen Relaxationszeiten lässt sich die elektromagnetische kritische Intensität J_c für Quarzglas berechnen (für $E \lesssim kT$):

$$J_c \approx 6 \cdot 10^{-18} \cdot \frac{T^2 \nu^2}{\mu'^2} \left(\frac{\text{W}}{\text{cm}^2} \right) \quad (22)$$

wobei ν die eingestrahlte Frequenz und μ'^2 das induzierte Dipolmoment (in Debye) ist.

Durch Einsetzen von Gl. 15 in Gl. 14 und wegen $\omega\tau_2 \gg 1$ findet man schliesslich für die resonante dielektrische Absorption folgenden Ausdruck:

$$\ell_{\text{res}}^{-1} = \frac{8\pi n \omega_n e \mu'^2}{\hbar c_0 \sqrt{\epsilon}} S_z^{\circ} \int_0^{\infty} \left(1 - \frac{J/J_c}{1 + J/J_c + (\omega - \omega_r)^2 \tau_2^2}\right) \left(\frac{1}{1 + (\omega - \omega_r)^2 \tau_2^2}\right) d(\hbar\omega_r) \quad (23)$$

Hierbei wurde berücksichtigt, dass S_z° nur schwach von $E = \hbar\omega_r$ abhängt und daher näherungsweise als konstant betrachtet werden kann.

Nach Ausführung der Integration findet man

$$\ell_{\text{res}}^{-1} = \frac{4\pi^2 \omega_n e \mu'^2}{3c_0 \sqrt{\epsilon}} \frac{1}{\sqrt{1 + J/J_c}} \tanh \frac{\hbar\omega}{2kT} \quad (24)$$

Dieser Ausdruck enthält einen zusätzlichen Faktor $1/3$, der berücksichtigt, dass über alle Orientierungen von $\vec{\mu}$ gemittelt werden muss.

Mit

$$\ell_{\circ}^{-1} \text{ res} = \frac{4\pi^2 \omega_n e \mu'^2}{3c_0 \sqrt{\epsilon}} \quad (25)$$

der Absorption bei $T = 0$, kann man Gl. 24 umschreiben:

$$\ell_{\text{res}}^{-1} = \ell_{\circ}^{-1} \text{ res} \frac{1}{\sqrt{1 + J/J_c}} \tanh \frac{\hbar\omega}{2kT} \quad (26)$$

Für die resonante dielektrische Absorption sind drei Bereiche von besonderem Interesse:

1. $J \ll J_c$; Gl. 26 vereinfacht sich dann zu folgendem Ausdruck

$$\ell_{\text{res}}^{-1} = \ell_{\text{res}}^{-1} \tanh \frac{\hbar\omega}{2kT} \quad (27)$$

und für $\hbar\omega \lesssim kT$ wird dann die resonante dielektrische Absorption proportional zu ω^2/T .

2. $J \approx J_c$; hier wird die Intensitätsabhängigkeit der Absorption wichtig, man erhält für $\hbar\omega \lesssim kT$

$$\ell_{\text{res}}^{-1} \propto \frac{\omega^2}{T} \frac{1}{\sqrt{1 + J/J_c}} \quad (28)$$

3. $J \gg J_c$; hier kann der Wurzelausdruck vereinfacht werden und es ergibt sich (falls $\hbar\omega \lesssim kT$)

$$\ell_{\text{res}}^{-1} \propto \frac{\omega^2}{T} \sqrt{\frac{J_c}{J}}, \quad (29)$$

Diese Voraussagen werden durch das Experiment bestätigt /85/, entsprechende Ergebnisse werden in Kap. VI vorgestellt.

2.2 Dielektrische Absorption durch die Relaxation der Zwei-Niveau-Systeme

Der in Kap. IV. 1 gefundene longitudinale Beitrag χ_z zur dielektrischen Suszeptibilität ist, wie dort schon erwähnt, auf eine Relaxation der Zwei-Niveau-Systeme

zurückzuführen. Dieser Prozess kommt dadurch zustande, dass durch die Wechselwirkung des permanenten Dipolmoments μ mit dem äusseren Feld F die Energieaufspaltung der Zwei-Niveau-Systeme um einen Betrag μF geändert wird, so dass sich ihre Gesamtheit nicht mehr im thermischen Gleichgewicht mit ihrer Umgebung befindet. Die Rückkehr zum thermischen Gleichgewicht geschieht in einer charakteristischen Relaxationszeit τ_1 dadurch, dass Phononen absorbiert oder emittiert werden. Jäckle /55/ geht davon aus, dass für Temperaturen unter 10K hierbei der Ein-Phononen-Prozess dominiert, d.h., dass resonante Phononen für den Relaxationsprozess verantwortlich sind.

An diesem Prozess nehmen nicht nur die Zwei-Niveau-Systeme teil, die in dem schmalen Energieband $\Delta \hbar \omega \approx \tau_2^{*-1}$ liegen, sondern alle die, die durch thermische Phononen angeregt sind. Daher kommt z.B. für die Absorption der wichtigste Beitrag von Zwei-Niveau-Systemen mit einer Energie $E \approx 3kT$.

Die durch Gl. 11 beschriebene komplexe Suszeptibilität führt durch Einsetzen in Gl. 6 bzw. Gl. 7 auf folgenden Ausdruck, der die mit dem Relaxationsprozess verbundene Absorption wiedergibt:

$$\chi_{\text{rel}}^{-1} = \frac{4\pi\mu^2}{c_0\sqrt{\epsilon}} \int_0^\infty \frac{dS_z^0}{dE} \frac{\omega^2 \tau_1}{1+\omega^2 \tau_1^2} n(E) dE \quad (30)$$

Wie in Kap. IV 2.1 wurde die Zahl N der Zwei-Niveau-Systeme durch das Integral über ihre Zustandsdichte $n(E)$ ersetzt.

Unter der Annahme, dass die Relaxationszeit τ_1 nur durch die Wechselwirkung mit thermischen Phononen her-

vorgerufen wird, kann sie mit Hilfe der Goldenen Regel berechnet werden. Wenn für das Phononspektrum nur Debyesche Phononen berücksichtigt werden, dann ergibt sich folgender Ausdruck/55/:

$$\tau_1^{-1} = \left(\frac{M_\ell^2}{v_\ell^5} + 2 \frac{M_t^2}{v_t^5} \right) \frac{E^3}{2 \pi \rho h^4} \coth \frac{E}{2kT} \quad (31)$$

Hierbei sind M_e und M_t die Kopplungsparameter für die resonante Wechselwirkung eines Zwei-Niveau-Systems mit Phononen. Sie entsprechen dem induzierten Dipolmoment μ' im dielektrischen Fall. Die Indices ℓ und t kennzeichnen die beiden Polarisationsarten.

Für verschiedene Gläser sind die Kopplungskonstanten M durch Ultraschallexperimente bestimmt worden. Dabei hat sich gezeigt, dass sie in guter Näherung in dem in Frage kommenden Energiebereich als konstant angenommen werden können. Zusammen mit den übrigen Konstanten in Gl. 31 lassen sie sich in einem Faktor zusammenfassen, so dass man für die Relaxationszeit einen einfachen Ausdruck der Form

$$\tau_1^{-1} = aE^3 \coth \frac{E}{2kT} \quad (32)$$

erhält. Für Quarzglas ergibt sich aus den Ultraschall-daten beispielsweise ein Wert $a = 10^{54} \text{ erg}^{-3} \text{ s}^{-1} / 83/$. Mit der so festgelegten Relaxationszeit τ_1 und einer konstanten Zustandsdichte $n(E)$ führt die numerische Integration von Gl. 30 bei einer Frequenz von 100 kHz zu einem Maximum der Absorption bei ca. 0,4 K. Ein derartiger Absorptionsverlauf ergibt einen steilen Anstieg der dielektrischen Absorption unterhalb von 4 K, den Jaeger /65/ (Bild 17) in diesem Frequenzbereich gemessen hat. Allerdings konnte er mit einer

tiefsten Temperatur von ca. 1,2K das Maximum der Absorption nicht erreichen.

Für $\omega\tau_1 \gg 1$, eine Bedingung, die bei den in dieser Arbeit vorgestellten Messungen häufig noch erfüllt ist, lässt sich Gl. 30 vereinfachen und man erhält zusammen mit Gl. 32 und der Annahme einer konstanten Zustandsdichte n_e

$$\ell_{rel}^{-1} = \frac{4\pi a n_e \mu^2}{kTc_0 \sqrt{\epsilon}} \int_0^{\infty} \frac{E^3 e^{-E/KT}}{e^{2E/KT} - 1} dE \quad (33)$$

Mit der Substitution $x = E/kT$ kann das Integral in (33) gelöst werden und gibt den Wert $6,086 k^4 T^4$. Damit erhält man schliesslich für die Relaxationsabsorption folgende temperaturabhängige Beziehung:

$$\ell_{rel}^{-1} = 25,5 a \frac{n_e \mu^2 k^3 T^3}{c_0 \sqrt{\epsilon}} \quad (34)$$

wobei wiederum ein Faktor 1/3 die verschiedenen Orientierungsmöglichkeiten von $\vec{\mu}$ berücksichtigt.

Unter den genannten Voraussetzungen ist also die Absorption durch die Relaxation der Zwei-Niveau-Systeme frequenz- und intensitätsunabhängig und nimmt mit der dritten Potenz der Temperatur zu. Es ist allerdings

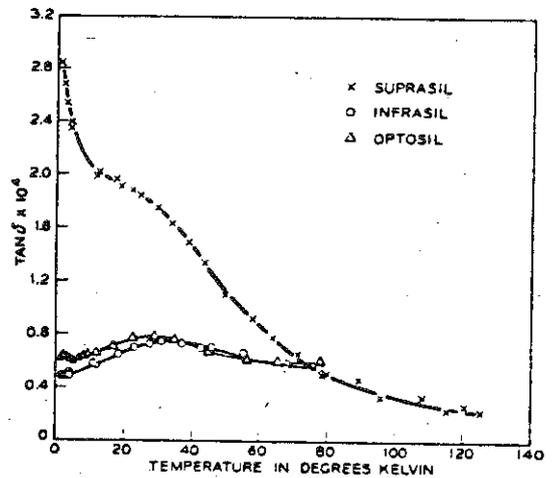


Bild 17

Die dielektrische Absorption von Quarzglas bei 100 KHz. Man beachte die Abhängigkeit vom OH⁻-Gehalt./65/

fraglich, ob die vereinfachten Annahmen, die zur Gl. 34 führen, bei höheren Temperaturen noch gültig sind. Messungen der Ultraschallabsorption bestätigen zwar bei tiefen Temperaturen das T^3 -Gesetz, weichen aber über 5K deutlich davon ab /83/.

Der steile Anstieg der dielektrischen Absorption durch die Relaxation der Zwei-Niveau-Systeme konnte ebenfalls beobachtet werden (s. Kap. VI). Allerdings wird wegen der höheren Messfrequenz der Beitrag der resonanten Absorption unterhalb von 6K so gross, dass das T^3 -Verhalten verdeckt wird.

3. Einfluss der Zwei-Niveau-Systeme auf die dielektrische Dispersion

Die dielektrische Dispersion ist durch die Realteile der Suszeptibilitäten χ_x und χ_z (Gl. 10 und Gl. 11) bestimmt. Sie setzt sich also wiederum aus zwei Beiträgen zusammen, wobei der eine von der resonanten Wechselwirkung der Zwei-Niveau-Systeme mit dem elektrischen Feld und der andere von ihrer Relaxation mit Hilfe thermischer Phononen herrührt.

Wegen ihrer verschiedenen Struktur werden die Gleichungen auch in diesem Abschnitt getrennt behandelt. Es zeigt sich, dass - ebenso wie die Absorption - die dielektrische Dispersion grosse Ähnlichkeit mit ihrem akustischen Äquivalent hat, wenn man den Zusammenhang $\frac{\Delta \epsilon}{\epsilon} = - 2 \frac{\Delta c}{c}$ zwischen Dielektrizitätskonstante und Ausbreitungsgeschwindigkeit berücksichtigt.

3.1 Resonanter Beitrag der Zwei-Niveau-Systeme zur dielektrischen Dispersion

In Kapitel II wurde bereits mit Hilfe des coupled-mode-Bildes verdeutlicht, wie die resonante Wechselwirkung zu einer Temperaturabhängigkeit der Schallgeschwindigkeit führen kann. Dasselbe gilt für den dielektrischen Fall, so dass auch für die Lichtgeschwindigkeit im Glas, bzw. dessen Dielektrizitätskonstante, eine Temperaturabhängigkeit zu erwarten ist.

Aus der Suszeptibilität des resonanten Prozesses (Gl.10) erhält man durch Einsetzen in Gl. 6 bzw. Gl. 7 folgenden Ausdruck für den Beitrag der Zwei-Niveau-Systeme zur Dielektrizitätskonstante:

$$\epsilon_{res} = - \frac{8\pi\mu'^2}{\hbar} \int_0^{\infty} n(\hbar\omega_r) (S_z^0 + S_{z,o}) \left(\frac{\omega - \omega_r}{(\omega - \omega_r)^2 + \tau^2} - \frac{\omega + \omega_r}{(\omega + \omega_r)^2 + \tau^2} \right) d\hbar\omega_r \quad (35)$$

Hierbei wurde wiederum die Zahl N der Zwei-Niveau-Systeme durch das Integral über ihre Zustandsdichte $n(E)$ ersetzt und μ' als energieunabhängig angenommen. Dieses Integral divergiert, wenn $n(E)$ als konstant angenommen wird, oder sogar ein positiver quadratischer Term vorhanden ist, wie aus der Ultraschallabsorption und der spezifischen Wärme hervorgeht. Oberhalb $E \approx 10K$ ist allerdings das Verhalten von $n(E)$ völlig unbekannt und ebenso ungewiss ist, ob das Dipolmoment in diesem Bereich noch als konstant angenommen werden kann. Zusätzlich verhindert der Ausläufer des Relaxationspeaks bei 50K die eindeutige Zuordnung der Messwerte. Da aber für Frequenzen bis zu einigen GHz und für $E = \hbar\omega_r \geq 10K$ der Integrand in (35) von der Temperatur unabhängig

wird bei dem zu betrachtenden Temperaturbereich, kann man statt (35) direkt integrieren, die Differenz $\delta\epsilon_{\text{res}} = \epsilon_{\text{res}}(T) - \epsilon_{\text{res}}(T=0)$ berechnen, für die der Integrand und der Einfluss von $n(E)$ bei hohen Energien verschwinden.

Für $\delta\epsilon_{\text{res}}$ erhält man dann mit $\epsilon_{\text{res}}(T=0) = \epsilon(0)$ folgenden integralen Ausdruck:

$$\delta\epsilon_{\text{res}} = \frac{8\pi\mu'^2}{\hbar} \int_0^{\infty} n(\hbar\omega_r) S_z^{\circ} \left(1 - \frac{J/J_c}{1+J/J_c + (\omega-\omega_r)^2\tau_2^2}\right) \left(\frac{\omega-\omega_r}{(\omega-\omega_r)^2 + \tau_2^{-2}} - \frac{\omega+\omega_r}{(\omega+\omega_r)^2 + \tau_2^{-2}}\right) d(\hbar\omega_r) - \epsilon(0) \quad (36)$$

Man sieht, dass dieser Integrand keinen resonanten Charakter hat, dass also alle Zwei-Niveau-Systeme, gewichtet mit S_z° , zur Dispersion beitragen. Die aus Gl. 36 hervorgehende Intensitätsabhängigkeit ist nur für $\omega \approx \tau_2^{-1} \approx \frac{kT}{\hbar}$ von Bedeutung, wobei aber die Bedingung $\omega\tau_2 \gg 1$ für die Lösung der Bloch'schen Gleichungen nicht mehr erfüllt ist. Bei der weiteren Behandlung des Problems wird der intensitätsabhängige Term in Gl. 36 deshalb weggelassen. Wegen dieser Bedingung kann auch die Relaxationszeit τ_2 in Gl. 36 vernachlässigt werden, so dass das Integral schliesslich folgende Form hat:

$$\delta\epsilon_{\text{res}} = \frac{4\pi\mu'^2}{\hbar} \int_0^{\infty} n(\hbar\omega_r) \tanh \frac{\hbar\omega_r}{2kT} \left(\frac{1}{\omega-\omega_r} - \frac{1}{\omega+\omega_r}\right) d(\hbar\omega_r) - \epsilon(0) \quad (37)$$

Wenn wiederum angenommen wird, dass $n(E) = n_e$ konstant ist, dann ist das Integral (37) geschlossen lösbar und das Ergebnis lautet unter Berücksichtigung der Orientierungsmöglichkeit von $\vec{\mu}'$ (Faktor 1/3)

$$\delta\epsilon_{\text{res}} = \frac{4\pi n_e \mu^2}{3} \left[\text{Re}\psi \left(\frac{1}{2} + \frac{\hbar\omega}{2\pi i kT} \right) - \ln \frac{\hbar\omega}{kT} \right] - \epsilon(0) \quad (38)$$

wobei $\text{Re}\psi$ der Realteil der Digammafunktion /86/ ist. Ihr Beitrag ist nur für $\hbar\omega \gtrsim kT$ von Bedeutung und kann bei höheren Temperaturen vernachlässigt werden. Der resonante Beitrag der Zwei-Niveau-Systeme zur Dielektrizitätskonstante nimmt dann logarithmisch mit der Temperatur und mit der Frequenz zu.

Gl. 38 gibt den experimentell gemessenen Verlauf der Dielektrizitätskonstante bei tiefen Temperaturen ausgezeichnet wieder (s. Kap. VI Bild 23), bei höheren Temperaturen dominiert dann der Einfluss des Relaxationsprozesses, der im nächsten Abschnitt besprochen wird.

3.2 Einfluss der Relaxation der Zwei-Niveau-Systeme auf die dielektrische Dispersion

Es ist bekannt, dass mit einem Relaxationseffekt neben der Absorption auch eine Dispersion verbunden ist /87/. Allgemein gilt, dass die Ausbreitungsgeschwindigkeit mit dem Produkt $\omega\tau$ zunimmt. Im Fall der Zwei-Niveau-Systeme, bei denen die Relaxationszeit τ mit wachsender Temperatur kleiner wird (Gl. 31), ist demnach bei konstanter Frequenz ein Ansteigen der Dielektrizitätskonstante zu erwarten.

Eine quantitative Aussage über diesen Effekt erhält man, wenn man die longitudinale Suszeptibilität χ_z (Gl. 11) in Gl. 6 bzw. Gl. 7 einsetzt. Mit der Zustandsdichte $n(E = \hbar\omega_r)$ der Zwei-Niveau-Systeme ergibt sich dann folgendes Integral:

$$\Delta\epsilon_{\text{rel}} = - \frac{4n_e \mu^2}{kT} \int_0^{\infty} \frac{n(E) e^{E/kT}}{(e^{E/kT} + 1)^2} \cdot \frac{dE}{(1 + \omega^2 \tau_1^2)} \quad (39)$$

Mit der Relaxationszeit τ_1 aus Gl. 31 erhält man einen Ausdruck, der numerisch integriert werden muss. Beim Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen zeigt sich auch hier, dass es genügt, eine konstante Zustandsdichte n_e anzunehmen - im Gegensatz zum akustischen Fall, bei dem ein quadratischer Term hinzugefügt werden muss. Diese Diskrepanz wird in Kap. VII diskutiert.

Da die Einflüsse der resonanten Wechselwirkung und der Relaxation auf die Dielektrizitätskonstante einander entgegengerichtet sind, muss die Summe aus beiden Beiträgen ein Minimum aufweisen. Für Frequenzen um 10 GHz ist bei der Temperatur dieses Minimums (ca. 5K) die Bedingung $\omega\tau_1 \gg 1$ gerade noch erfüllt. Gl. 39 kann dann zusammen mit Gl. 31 und der Substitution $x = \frac{\hbar\omega}{kT}$ vereinfacht geschrieben werden:

$$\Delta\epsilon_{\text{rel}} = - \frac{2n_e \mu^2}{\pi \rho^2 \hbar^8} \left(\frac{M_l^2}{v_l^5} + 2 \frac{M_t^2}{v_t^5} \right) \frac{k^6 T^6}{\omega^2} \int_0^{\infty} \frac{x^6}{(e^x - e^{-x})^2} dx \quad (40)$$

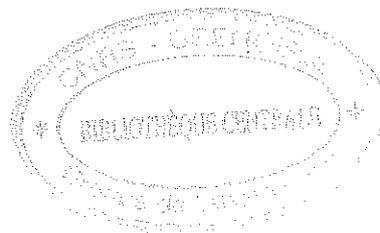
Der resonante Beitrag ergibt sich aus Gl. 38 für den Fall $\hbar\omega \ll kT$ und man erhält aus der Nullstelle von

$\frac{d(\Delta\epsilon)}{dT} = d(\Delta\epsilon_{\text{res}} + \Delta\epsilon_{\text{rel}})/dT$ die Temperatur T_m des Minimums der Dielektrizitätskonstante:

$$T_m^6 = \left(\frac{\mu'}{\mu} \right)^2 \omega^2 \left(\frac{M_l^2}{v_l^5} + 2 \frac{M_t^2}{v_t^5} \right)^{-2} \frac{2\pi^2 \rho^2 \hbar^8}{3 k^6} \cdot 5,72 \quad (41)$$

wobei die Zahl 5,72 durch numerische Auswertung des Integrals in Gl. 40 gefunden wurde.

Diese Formel zeigt, dass - bei Gültigkeit der Annahme $\omega\tau_1 \gg 1$ - die Temperatur des Minimums für ein bestimmtes Material sich mit $\omega^{1/3}$ ändern sollte.



V. APPARATIVER AUFBAU

Die in dieser Arbeit vorgestellten Experimente wurden an drei verschiedenen Kryostaten durchgeführt. Da aber der prinzipielle Aufbau bei allen der gleiche war, soll in diesem Kapitel nur der am häufigsten verwendete genauer beschrieben werden. Im zweiten Abschnitt wird dann das Verfahren beschrieben, mit dem es möglich war, die geringen Änderungen der Dielektrizitätskonstanten im Mikrowellenbereich zu messen.

1. Cryogenischer Teil

In Abschnitt IV wurde gezeigt, dass die resonante Wechselwirkung mit den Zwei-Niveau-Systemen mit abnehmender Temperatur immer wichtiger wird. Es wurde deshalb ein Kryostat gebaut, der es erlaubt, Temperaturen zwischen 0,4 und 15K zu erreichen. Da für den Bereich unter 1,2K das Abpumpen des He⁴-Bades nicht mehr ausreicht, war der Kryostat für das Abpumpen eines He³-Bades eingerichtet. Um Verluste des teuren He³ zu vermeiden, wurde ein "He³-Stand" gebaut, der die Pumpe für das He³-Bad, die Vorrattanks und die notwendigen Ventile enthielt, und in dem das He³-Gas im geschlossenen Kreislauf bewegt wurde.

Eine Skizze des He³-Kryostaten zeigt Bild 18. Bei den Experimenten befand er sich im He⁴-Bad eines konventionellen Glasdewars mit Stickstoffvorkühlung. Zur thermischen Isolation ist der He³-Teil in einem Vakuum-

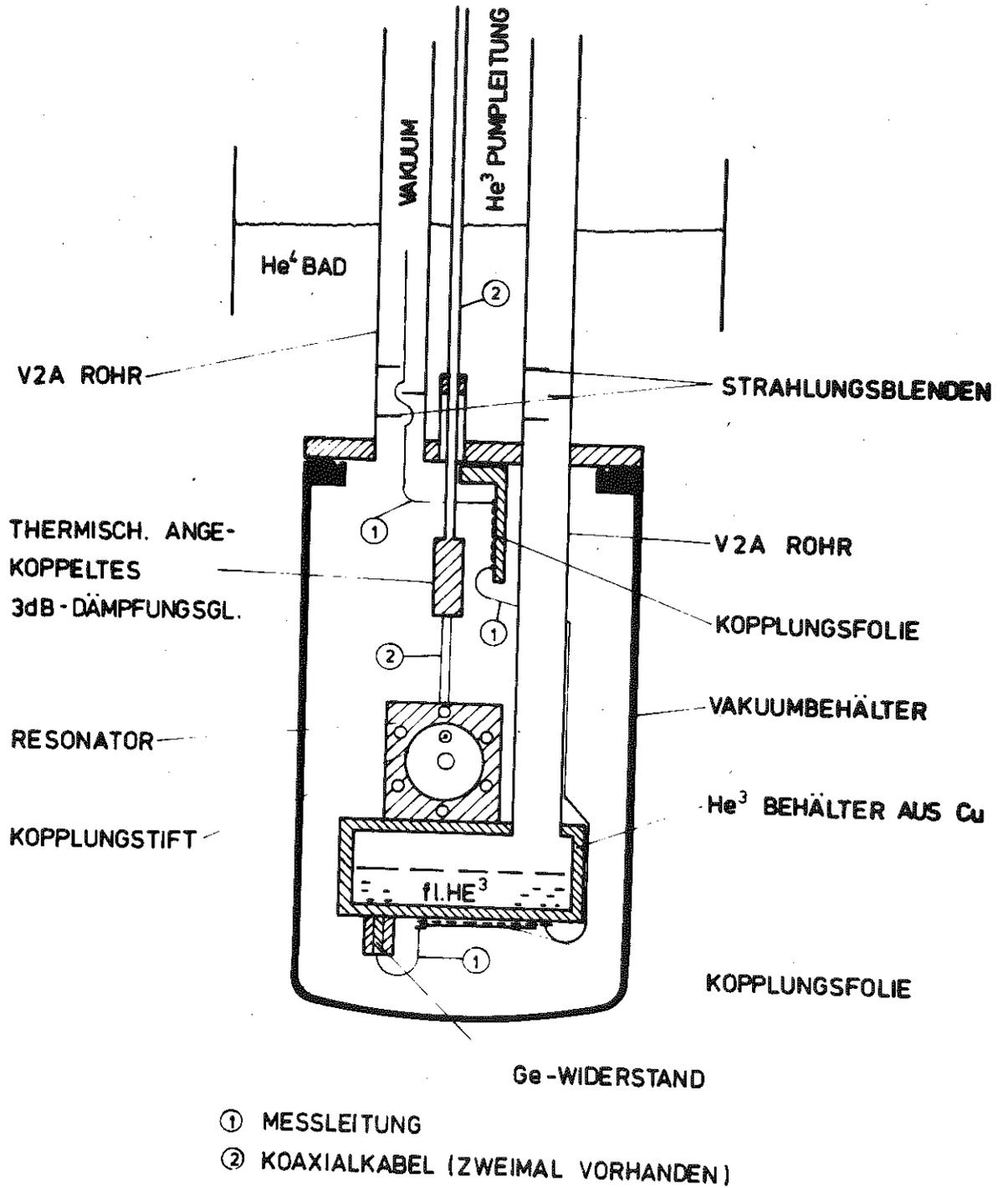


Bild 18

Der He^4/He^3 -Kryostat mit dem 10 GHz-Resonator

behälter untergebracht, der zum Einbau der Probe entfernt werden kann und mit Indiumringen abgedichtet ist. Im Bild ist links die Vakuumpumpleitung zu erkennen, sie besteht wegen der geringen Wärmeleitfähigkeit aus einem Edelstahlrohr, das in den Deckel des Vakuumbehälters eingelötet ist. Zur Abschirmung der thermischen Strahlung vom "warmen" Ende des Pumprohrs sind vom He⁴-Bad gekühlte Blenden eingebaut.

Durch die Pumpleitung werden auch die Leitungen für die Widerstandsthermometer und den Heizwiderstand geführt, um Dichtungsprobleme bei der Durchführung in das Heliumbad zu vermeiden. Ihre thermische Ankopplung geschieht dadurch, dass sie an eine "Kopplungsfolie" gelötet sind, die ihrerseits auf eine Kupferplatte geklebt ist. Die "Kopplungsfolie" ist eine dünne Captonfolie, auf die Leiterbahnen aus Kupfer aufgebracht sind (Hersteller: CRTBT, Grenoble).

Das andere im Bild gezeigte Rohr besteht ebenfalls aus Edelstahl und führt bis zur He³-Kammer am unteren Ende des Vakuumbehälters. Es dient gleichzeitig zu ihrer mechanischen Befestigung und ihrer thermischen Isolation vom He⁴-Bad. Durch diese Leitung kann zunächst He³ einkondensiert werden, d.h. das gasförmige He³ wird beim Abkühlen auf die 1,2K des He⁴-Bades verflüssigt und sammelt sich in der He³-Kammer. Anschließend kann durch Abpumpen die Temperatur der He³-Kammer bis unter 0,4K gesenkt werden.

An der Unterseite der He³-Kammer ist ein geeichter Ge-Widerstand befestigt, mit dem die Temperatur der Kammer gemessen werden kann und der auch als Fühler für

die später zu besprechende Temperaturregelung dient. Ebenfalls an der Unterseite ist ein Dehnungsmesstreifen angeklebt, der mit seinem Widerstand von ca. 600 Ω als Heizelement der Regelung dient. Die thermische Ankopplung der elektrischen Leitungen, die vom He⁴-Teil kommen, geschieht durch eine weitere Kopplungsfolie.

Die Oberseite der He³-Kammer ist für das Experiment freigehalten. Die Mikrowellenresonatoren wurden dort mit Woodschem Metall direkt aufgelötet, um guten thermischen Kontakt zu erzielen.

Da der Innenleiter von Koaxialkabeln durch das Dielektrikum nicht nur elektrisch sondern auch thermisch sehr gut isoliert ist, stellt seine Ankopplung an die Temperatur des Resonators besondere Probleme, wenn man Fehlanpassungen bei hohen Frequenzen vermeiden will. Um mechanische Lecks zu vermeiden, wurden für die zwei Koaxialleitungen, die für das Experiment nötig waren, sogenannte halbstarre Kabel verwendet, deren Aussenleiter aus einem nahtlosen Edelstahlrohr besteht. Diese Kabel wurden zur Durchführung in die Vakuumkammer eingelötet, ihr anderes Ende geht durch eine Gummidichtung im Deckel des Kryostaten ins Freie. Diese Anordnung lässt bei Heliumtemperatur keine Luft in die Vakuumkammer eindringen, da beim Schrumpfen des Dielektrikums eindringende Luft sofort gefriert und ein eventuell auftretendes Leck wieder verstopft.

Obwohl der Innenleiter der Koaxialkabel zur Verringerung der Wärmeleitung aus einem Kupfer-Beryllium-Röhrchen besteht, müssen für seine thermische Ankopplung besondere Vorkehrungen getroffen werden. Da bei den hier beschriebenen Experimenten Verluste :

in den Leitungen durch höhere Senderleistung und durch das empfindliche Empfängersystem kompensiert werden konnten, wurden die Kabel in der Vakuumkammer an 3-dB Dämpfungsglieder angeschlossen (Hersteller: Midwest Microwave, Modell 205), die thermisch gut an den auf He⁴-Temperatur befindlichen Deckelflansch angekoppelt wurden. Es zeigte sich, dass die elektrischen Werte dieser Dämpfungsglieder sich auch bei Heliumtemperatur kaum ändern, und dass ihr Querwiderstand auch für eine gute thermische Kopplung des Innenleiters sorgt.

Um über die Koaxialkabel möglichst geringe Wärmemengen vom He⁴-Teil in den He³-Teil gelangen zu lassen, wurden die Anschlüsse an den Resonator ebenfalls aus 3 cm langen Stücken aus dem halbstarren Kabel ausgeführt. Die Innenleiter brauchten thermisch nicht angekoppelt zu werden, da die elektrische Kopplung an den Resonator über kurze Stifte erfolgte, die auf der Temperatur des He⁴-Bades bleiben konnten. Ihre Wärmeabstrahlung kann bei ihrer kleinen Oberfläche und dem geringen Temperaturunterschied vernachlässigt werden.

Die bereits erwähnte elektronische Temperaturregelung besteht aus einer kommerziellen Widerstandsmessbrücke für Tieftemperaturzwecke in Wheatstoneschaltung. Das Fehlersignal wird verwendet, um einen Regelbaustein anzusteuern, wobei zur Erhöhung der Stabilität und der Genauigkeit auch das Integral und das Differential des Fehlersignals berücksichtigt werden. Mit dieser Einrichtung kann die Temperatur mit dem hier verwendeten Germaniumwiderstand durch Ändern des Referenzwiderstands der Brücke im Bereich zwischen 0,4 und 15K leicht eingestellt und auf mindestens 10⁻²K konstant gehalten werden.

Zur Messung der Temperatur der Probe diente ein besonderer Widerstand aus ionenimplantiertem Silizium (Herstellung und Eichung: CRTBT Grenoble), der wegen seiner geringen thermischen Masse besonders geeignet dazu ist. Für die Messung dieses Widerstands wurde eine gesonderte Messbrücke verwendet. (SHE Modell 120)

Die Experimente wurden so durchgeführt, dass zunächst das He^4 -Bad auf die tiefstmögliche Temperatur abgepumpt und gleichzeitig He^3 aus dem Vorratstank des He^3 -Stands in die He^3 -Kammer einkondensiert wurde. Danach wurde auch am He^3 -Bad gepumpt, bis nach ca. zwei Stunden die tiefste Temperatur von ca. 0,39K erreicht war. Danach begann das eigentliche Experiment: die He^3 -Pumprate wurde gedrosselt und die Temperatur mit der Regelung eingestellt. Bei ca. 1,2K wurde das verbliebene flüssige He^3 ausgeheizt und in den Vorratstank zurückgepumpt. Danach konnten die höheren Temperaturen bis über 15K durch weiteres Heizen erreicht werden.

2. Messung der Dielektrizitätskonstanten im Mikrowellenbereich

Um die erforderliche Auflösung zu erreichen, wurde ein Verfahren gewählt, bei dem die Dielektrizitätskonstante über die Änderung der Resonanzfrequenz eines Hohlraumresonators bestimmt wurde, in dem sich die Probe befand. Der Resonator war für den Bereich um 10 GHz ein einfacher Hohlzylinder aus Kupfer, der wegen der besseren Korrosionsbeständigkeit innen vergoldet war. (Bild 19). Bei einem Durchmesser von 20 mm, einer Länge von 15 mm und bei axialem Einbau der Probe schwingt ein solcher Resonator im genannten Frequenzbereich im TM_{010} -Mode, der wegen seiner einfachen Feldverteilung

für solche Experimente besonders günstig ist: Das elektrische Feld ist in z-Richtung konstant, zylindersymmetrisch und hat auf der Zylinderachse sein Maximum. Die Ein- und Auskopplung erfolgte getrennt über zwei Koaxialkabel, deren Innenleiter als Koppelstifte in den Resonator ragten. Eine grobe Abstimmung auf kritische Kopplung wurde bei Zimmertemperatur vorgenommen.

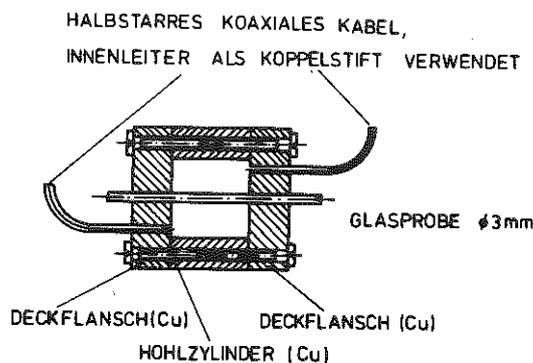


Bild 19

10 GHz-Resonator

Für die Experimente bei 1 GHz* wurde, um die Grösse zu reduzieren, eine sogenannte "reentrant cavity" verwendet, d.h. ein Resonator mit einem koaxialen Mittelleiter, zwischen dessen Ende und der Stirnfläche die Probe eingebaut werden konnte. (Bild 20). Auch in diesem Fall ergibt sich eine günstige Verteilung des elektrischen Feldes, das am freien Ende des Mittelleiters seinen grössten Wert erreicht. In diesem Fall wurde das Signal mit einer Schleife induktiv ein- und ausgekoppelt, die reflektierte Leistung wurde ausserhalb des Kryostaten über einen Hybridkoppler entnommen.

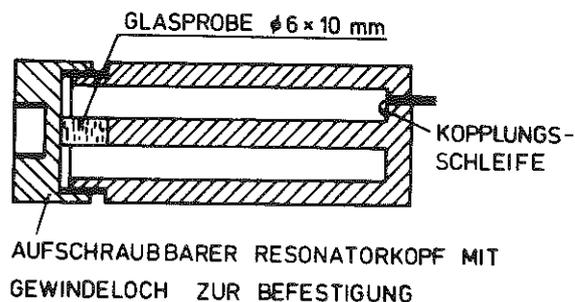


Bild 20

1 GHz-Resonator

* Für diese Experimente stellte Dr. Piché (CRTBT) seinen Kryostaten zur Verfügung

Die Proben hatten für den 10 GHz-Resonator in der Regel einen Durchmesser von 3 mm und eine Länge von ca. 5 cm, so dass sie an beiden Enden aus dem Resonator herausragten. An den Enden konnten deshalb der Temperaturmesswiderstand und eine Kupferfolie zur thermischen Ankopplung befestigt werden. Im 1-GHz-Resonator wurden zylindrische Proben mit einem Durchmesser von 6 mm (dem Durchmesser des Mittelleiters) und einer Länge von 1 cm verwendet. Sie wurden auf der einen Seite durch ein eingelegtes Stück Indium und auf der anderen durch eine dünne Schicht GE 7031-Lack angekoppelt.

Wegen der einfachen Feldverteilung im TM 010-Mode lässt sich der Zusammenhang zwischen der Resonanzfrequenz und der Dielektrizitätskonstante des eingeschobenen Stabes im Fall des 10 GHz-Resonators theoretisch berechnen /88/:

$$\frac{\delta\omega_R}{\omega_R} = \frac{\epsilon - 1}{2} \frac{q^2}{0,2694} \quad (1)$$

Hierbei ist $\delta\omega_R$ die Änderung der Resonanzfrequenz beim Einbau der Probe, ω_R die Resonanzfrequenz des leeren Resonators und q das Radienverhältnis zwischen Probe und Resonator. Durch Differenzieren nach ϵ erhält man

$$\frac{d(\delta\omega_R)}{\omega_R} = \frac{1}{2} \frac{q^2}{0,2694} d\epsilon \quad (2)$$

und bei den angegebenen Abmessungen

$$d\epsilon = 23,941 \frac{d(\delta\omega_R)}{\omega_R} \quad (3)$$

Die Richtigkeit dieser Berechnung wurde überprüft, in dem die Änderung der Resonanzfrequenz in Abhängigkeit von

der Dicke einer Probe gemessen wurde. Die Änderungen des Durchmessers in der Größenordnung von 0,1 mm wurden durch Abätzen eines Glasstabs in Flussäure erreicht und die gemessene Frequenzänderung entsprach den Erwartungen aus Gl. 1 und 2 innerhalb von 5 %.

Beim 1 GHz-Resonator ist die Berechnung von $\delta\omega_r$ wegen der komplizierten Geometrie sehr schwierig und ungenau. Stattdessen wurde die Variation der Resonanzfrequenz mit $\Delta\epsilon$ experimentell durch die zuvor beschriebene Methode bestimmt. Hier kann man davon ausgehen, dass eine kleine Änderung der Masse der Probe einer effektiven Änderung der Dielektrizitätskonstante gleich kommt, d.h. $\frac{\Delta m}{m} = \frac{\Delta\epsilon}{\epsilon_R} \cong 9,25 \cdot 10^2 \text{ (MHz}^{-1}\text{)}$.

Zu den Eichungen sollte allerdings bemerkt werden, dass die absolute Genauigkeit bestenfalls $\pm 10 \%$ ist, da in beiden Fällen im Mikrowellenbereich die Dielektrizitätskonstante der verwendeten Proben, die in die Eichung mit eingeht, nicht genauer bekannt ist. Da aber für die Diskussion der Ergebnisse im wesentlichen die relative Änderung bedeutsam ist, ist die genaue Kenntnis des absoluten Werts von ϵ weniger wichtig.

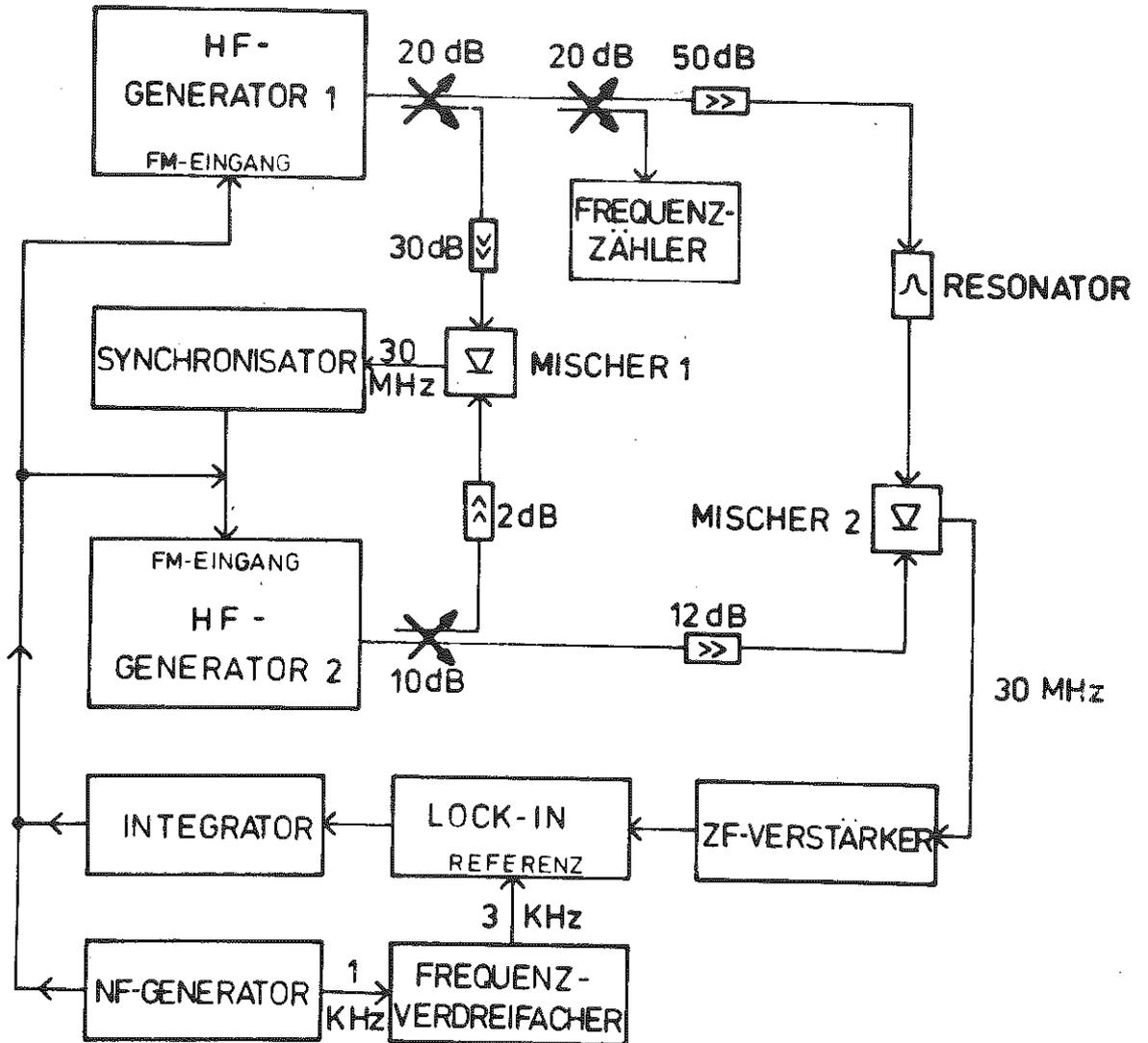
Um auf eine Auflösung in ϵ von 10^{-7} zu kommen, musste die Resonanzfrequenz des Resonators bei den 10 GHz-Experimenten mit einer Genauigkeit von ca. 5 kHz gemessen werden. Beim 1 GHz-Resonator wäre für dieselbe Auflösung eine Genauigkeit von 1,5 Hz notwendig, sie konnte mit dem nachstehend beschriebenen Verfahren nicht erreicht werden, so dass bei dieser Frequenz die Bestimmung von $\Delta\epsilon$ auf Werte $\geq 10^{-4}$ beschränkt blieb.

Die Apparatur, die es gestattete, die Resonanzfrequenz des Resonators so genau zu messen, bestand im Prinzip aus einem Oszillator, der über ein automatisches Frequenzregelsystem ständig auf der Resonanzfrequenz des Resonators gehalten wurde. Da die in den Resonator eingestrahlte Leistung aus thermischen Gründen kleiner als $0,5 \mu\text{W}$ sein musste, war für dieses Verfahren allerdings noch ein besonderes Verstärkersystem notwendig. Ein Blockschaltbild des Aufbaus zeigt Bild 21.

Das Mikrowellensignal von Generator 1 wird über ein Dämpfungsglied dem Resonator zugeführt, während ein Teil davon über Richtkoppler in den Frequenzzähler und den Mischer 1 geht. Das aus dem Resonator ausgekoppelte Resonanzsignal wird dem Mischer 2 zugeführt und dort mit dem Signal des als lokaler Oszillator arbeitenden Generators 2 zu einer Zwischenfrequenz von 30 MHz gemischt. Die Synchronisationseinrichtung, bestehend aus dem Synchronisator und dem Mischer 1, sorgt dafür, dass die Frequenz des Generators 2 ständig um 30 MHz über oder unter der des Generators 1 liegt.

Das Zwischenfrequenzsignal aus dem Mischer 2 wird verstärkt, gleichgerichtet und dem Eingang des Lock-In-Verstärkers zugeführt.

Generator 1 (und aus Stabilitätsgründen auch Generator 2) wird vom NF-Generator mit einer Frequenz $\Omega \approx 1 \text{ kHz}$ frequenzmoduliert, und zwar mit einem Hub, der etwa der Bandbreite des Hohlraumresonators entspricht. Das Signal am Eingang des Lock-In-Verstärkers ist deshalb zeitabhängig und kann als ein Spektrum aus Vielfachen der Frequenz Ω dargestellt werden.



 
RICHTUNGS- DÄMPFUNGS-
KOPPLER GLIED

Bild 21

Blockschaltbild des Aufbaus zur genauen Messung der Resonatorfrequenz

Um dieses Spektrum genauer untersuchen zu können, verwenden wir die Gleichung für eine Resonanzkurve in ihrer einfachsten Form

$$A(\omega) = \frac{1}{(\omega - \omega_R)^2 + a^2} \quad (4)$$

wobei a ein Mass für die Verluste im Resonator ist, und entwickeln sie in eine Taylorreihe um $\omega = \omega_o$:

$$A(\omega) \approx \frac{1}{(\omega_o - \omega_R)^2 + a^2} - 2(\omega - \omega_o)(\omega_o - \omega_R)A^2(\omega_o) - (\omega - \omega_o)^2(a^2 - 3(\omega_o - \omega_R)^2)A^3(\omega_o) + 8(\omega - \omega_o)^3A^4(\omega_o) + \dots \quad (5)$$

Wenn die Frequenz des Generators um die Frequenz ω_o moduliert wird, d.h.

$$\omega = \omega_o + \Delta\omega \sin \Omega t \quad (6)$$

wobei $\Delta\omega$ der Frequenzhub der Modulation ist, dann verschwinden die ungeraden Glieder von $A(\omega)$ für $\omega_o = \omega_R$. Für $\omega_o \neq \omega_R$ gibt ihr Vorzeichen an, ob die Generatorfrequenz ω_o über oder unter der Resonanzfrequenz ω_R des Resonators liegt.

Die ungeraden Harmonischen von Ω liefern deshalb wegen $(\sin \Omega t)^n \propto \sin(n\Omega t)$ am Eingang des Lock-In ein Signal, dessen Amplitude und Phase (die Phase wechselt beim Wechsel des Vorzeichens um 180°) proportional zur Abweichung der Generatorfrequenz von der Resonanzfrequenz ist.

Da ein Lock-In-Verstärker praktisch einen empfindlichen Phasendetektor darstellt, liefert er, wenn er mit einer ungeraden Harmonischen von Ω synchronisiert wird, ein

Signal, das für $\omega_0 = \omega_R$ verschwindet und dessen Vorzeichen davon abhängt, ob ω_0 grösser oder kleiner als ω_R ist. Dieses Signal kann aber noch nicht zur automatischen Korrektur der Generatorfrequenz verwendet werden, da auf diese Weise eine Abweichung der Generatorfrequenz von der Resonanzfrequenz nie ganz zu Null kompensiert werden könnte, wenn man die Verstärkung des Systems nicht sehr hoch macht (was aus regelungstechnischen Gründen ausgeschlossen ist). Deshalb wurde ein analoger Integrator zwischen den Ausgang des Lock-In-Verstärkers und den FM-Eingang des Generators geschaltet, der dafür sorgt, dass das System erst im Gleichgewicht ist, wenn das Ausgangssignal am Lock-In Null und damit die Generatorfrequenz ω_0 gleich der Resonanzfrequenz ω_R ist.

Um eine grössere Genauigkeit und Stabilität der Anordnung zu erreichen, wurde der Lock-In nicht mit Ω , sondern mit 3Ω synchronisiert. Dadurch wird entsprechend der Taylorreihe (Gl. 5) erst die dritte Ableitung der Resonanzkurve berücksichtigt, so dass lineare und quadratische Störterme, die z.B. durch Übersprechen zwischen der Ein- und Auskoppelleitung entstehen können, die Messung der Resonanzfrequenz nicht verfälschen.

VI. MESSERGEBNISSE

In Kapitel IV wurde gezeigt, dass eine Wechselwirkung der Zwei-Niveau-Systeme mit dem elektrischen Feld sich sowohl auf die Dielektrizitätskonstante als auch auf die dielektrische Absorption von Gläsern auswirkt. Insbesondere wird bei höheren Mikrowellenleistungen eine Sättigung der Absorption erwartet.

In den folgenden Abschnitten werden vor allem Ergebnisse aus Messungen der Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante dargestellt. Dieses Experiment erweist sich wegen seiner hohen Auflösung und grossen Genauigkeit als besonders geeignet, die Kopplungsparameter $n_e \mu^2$ und $n_e \mu^2$ zu bestimmen.

Die Messung der dielektrischen Absorption bei den tiefsten Temperaturen gelang erst während der Niederschrift dieses Kapitels, nachdem ein geeigneter supraleitender Resonator zur Verfügung stand. Im Bereich tiefer Temperaturen erschwert der Sättigungseffekt die Durchführung des Experiments und dessen Auswertung, so dass neue experimentelle Messmethoden notwendig werden. In Abschnitt 2 werden deshalb nur vorläufige Ergebnisse gezeigt, die mit einer Probe aus Quarzglas gewonnen wurden.

Im Bereich $J \ll J_c$ erhält man aus der resonanten Absorption allerdings keine wesentlich neue Information, die über die aus der Bestimmung der Dielektrizitätskonstante hinausgeht, da beide Effekte von denselben Kopplungsparametern abhängen.

Von grösserem Interesse ist die Untersuchung der Ab-

sorption im Bereich $J \geq J_c$. Hier können Informationen über das Verhalten der Relaxationszeiten τ_1 und τ_2 und über den Absolutwert des Dipolmoments μ' gewonnen werden und hiermit Aussagen über die Zustandsdichte $n(E)$ gemacht werden.

1. Der Temperaturverlauf der Dielektrizitätskonstante von Gläsern unterhalb $T = 10$ K.

Mit der in Kap. V beschriebenen Methode wurde, insbesondere bei 10 GHz, die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante für eine Reihe von anorganischen und organischen Gläsern gemessen. Bild 22 und 23 zeigen typische Ergebnisse für 1 und 10 GHz in Quarzglas, Borosilikatglas und in Polyäthylenteraphtalat, einem amorphen Polymer. In allen Fällen findet man eine starke Variation der Dielektrizitätskonstanten, die wie auch in allen anderen untersuchten Gläsern, einen charakteristischen Verlauf besitzt. In Bild 22 zeigt die horizontale Linie das Ergebnis in kristallinem Quarz. Die Temperatur-Unabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten zeigt, dass der gemessene Effekt nicht etwa durch die thermische Expansion des Resonators oder andere fremde Einflüsse zustande kam, sondern dass er tatsächlich durch die Eigenschaften der amorphen Probe hervorgerufen wurde. Beim 10-GHz-Resonator wurde auf die Referenzmessung mit Quarz verzichtet, doch wurde durch eine Referenzmessung mit dem leeren Resonator sichergestellt, dass seine thermische Expansion vernachlässigt werden kann.

Um eine Erwärmung der Proben zu vermeiden, wurde die Leistung des Messenders unter $5 \cdot 10^{-7}$ W gehalten.

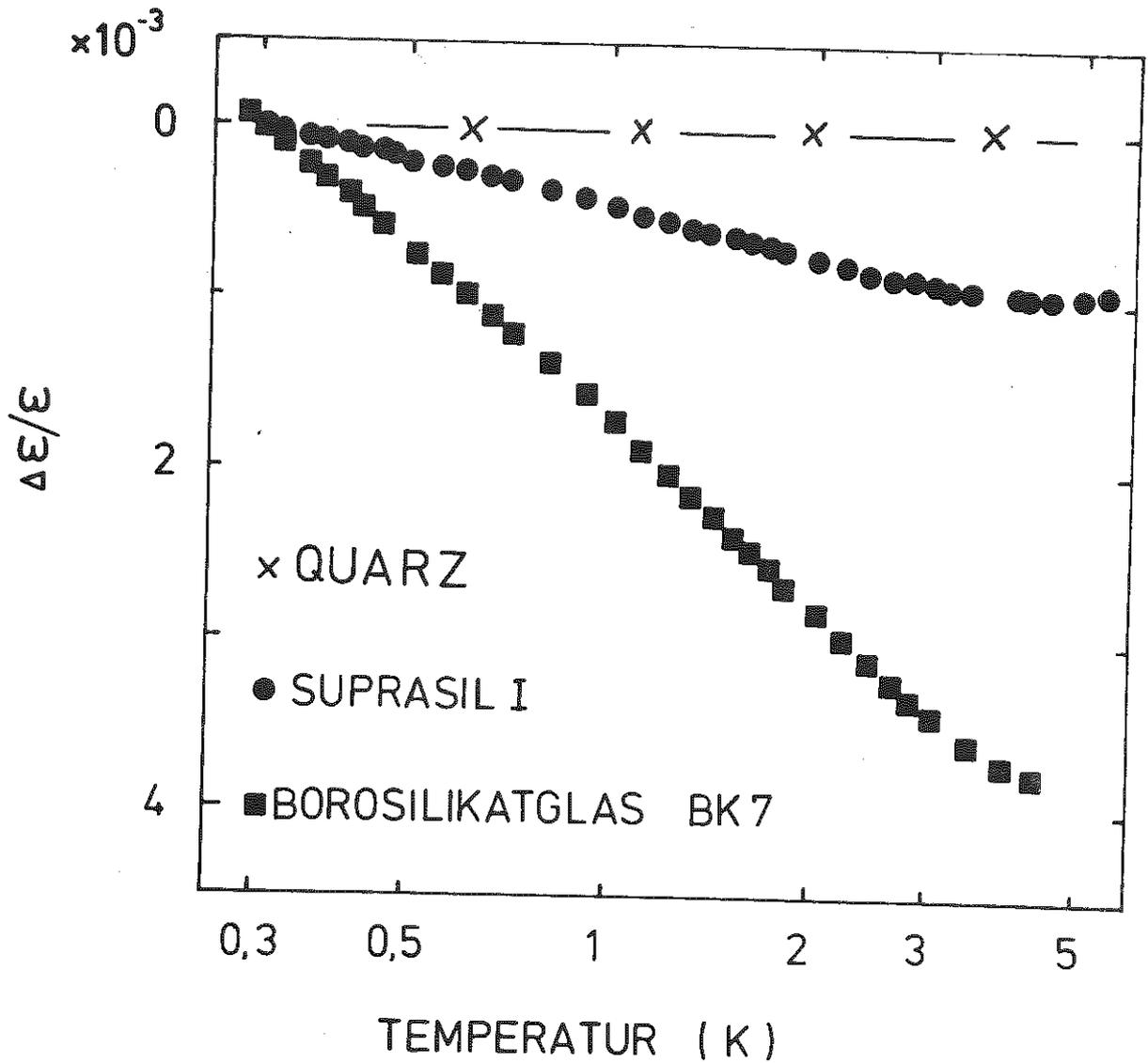


Bild 22

Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten von Quarzglas Suprasil I und Borosilikatglas BK7 bei 1 GHz. Eine Messung an kristallinem Quarz ist zum Vergleich eingezeichnet.

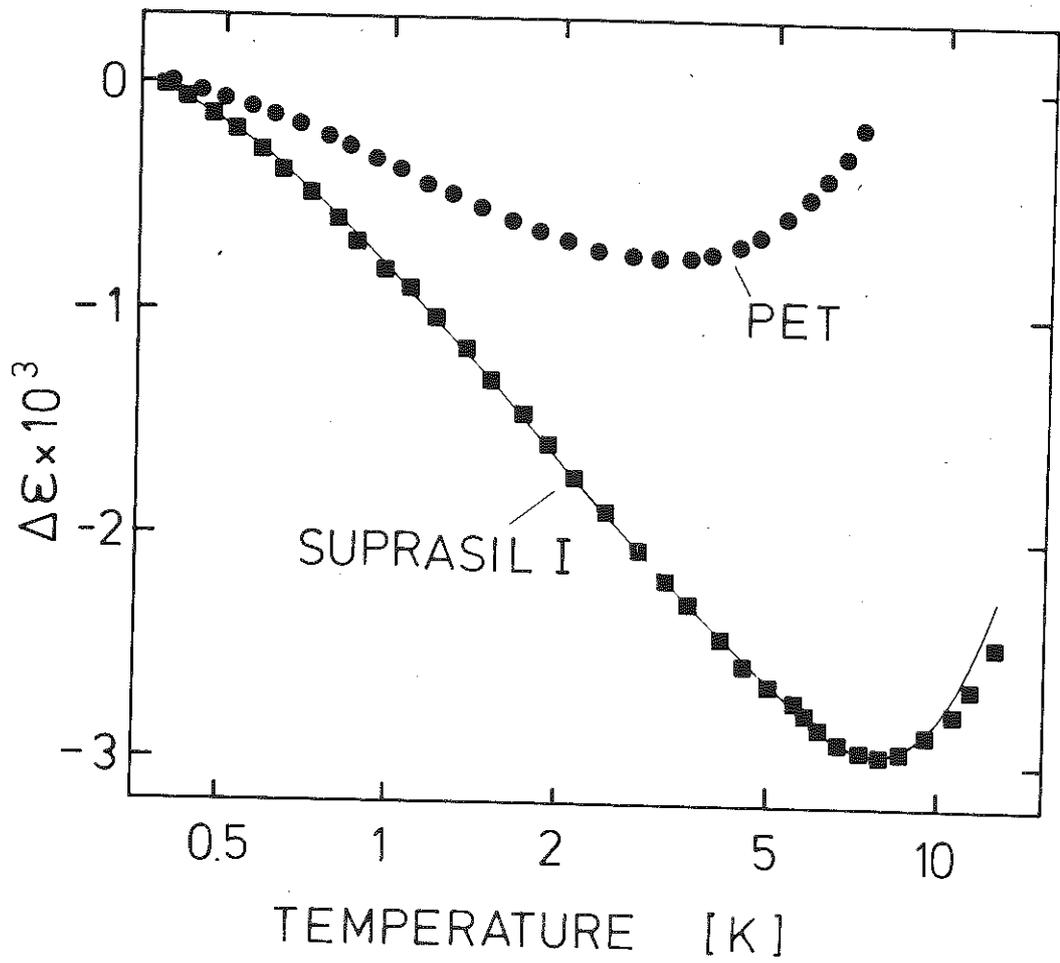


Bild 23

Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten von Quarzglas Suprasil I und amorphem Polyäthylenteraphtolat. Bei Suprasil I ist der berechnete Wert als dünne Linie eingezeichnet.

Mit einem Thermometer, das ausserhalb des Resonators an der Probe befestigt war, wurde bei 10 GHz-Experiment überprüft, ob diese Leistung tatsächlich klein genug ist, um keine Erwärmung zu verursachen. Ein zweiter Test bestand darin, die Leistung des Senders etwas zu variieren. Wenn sich dabei die Resonanzfrequenz - und damit die Dielektrizitätskonstante - nicht änderte, konnte man davon ausgehen, dass in diesem Leistungsbereich die Erwärmung der Probe durch Absorption zu vernachlässigen war.

Beim Vergleich der Messkurven (Bild 22 und 23) mit der Theorie in Kap. IV. 3 zeigt sich, dass der Bereich der resonanten Wechselwirkung, in dem in einfachster Näherung $\Delta\epsilon \propto -\log T$ ist, leicht von dem Bereich unterschieden werden kann, in dem die Relaxation der Zwei-Niveau-Systeme zu einem Anstieg der Dielektrizitätskonstanten mit der Temperatur führt. Der Übergang vom Resonanz- zum Relaxationsverhalten hängt einerseits von der Frequenz ab (Gl. IV.41), wie der Vergleich zwischen den beiden Bildern zeigt, zum anderen ist er stark vom Material abhängig.

Die gestrichelte Linie (Bild 23) zeigt, wie gut die Theorie mit geeigneten Parametern an die Messwerte angepasst werden kann. Hier sei allerdings bemerkt, dass der Relaxationsteil bei den 1-GHz-Messungen nicht ausgewertet werden konnte, da bei ca. 6K ein Frequenzsprung auftrat, der vermutlich darauf zurückzuführen ist, dass eine Lötstelle im Resonator supraleitend wurde.

Ein Parameter, der zur Anpassung der Theorie an die Ultraschallergebnisse Verwendung findet, ist der quadratische Term in der Zustandsdichte $n(E)$. Im Falle der dielektrischen Messungen bringt dieser zusätzliche

Parameter keine bessere Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment. Aus diesem Grunde wurde die Anpassung der Theorie unter der Annahme einer konstanten Zustandsdichte vorgenommen.

Die Anpassung des resonanten Teils vereinfacht sich dadurch wesentlich, da es nur noch einen freien Parameter gibt: die "makroskopische" Kopplungskonstante $n_e \mu'^2$. In Bild 23 ist zu sehen, wie genau die Theorie mit den Messwerten übereinstimmt, insbesondere sei auch auf die Abweichung vom logarithmischen Verlauf hingewiesen, die sich bei Temperaturen unter 1K bemerkbar macht und die mathematisch durch die Digammafunktion in Gl. IV. 38 beschrieben wird.

Die Fehlergrenzen, mit denen der resonante Kopplungsparameter bestimmt wurde, sind deshalb auch weniger durch die Ungenauigkeit der Anpassung bestimmt, als vielmehr dadurch, dass der Absolutwert von ϵ nicht genau genug bekannt war. Dadurch wurde die Genauigkeit der Bestimmung von $\Delta\epsilon$ aus der Frequenzänderung auf ca. 10 % beschränkt. Da ein Fehler in der Temperaturmessung (< ca. 5 %) sich nicht stark auswirkt und die Anpassung sehr genau möglich war, wird auch der Fehler für den Kopplungsparameter nicht grösser als 10 %.

Die Anpassung der Theorie an die experimentellen Werte bei höheren Temperaturen ist wesentlich schwieriger und mit grossen Unsicherheiten behaftet. Hierfür gibt es mehrere Ursachen. Es ist sehr wahrscheinlich, dass das Dipolmoment μ und der Faktor a in Gl. IV. 31, die die Relaxationszeit τ_1 wiedergibt, von der Energieaufspaltung der Zwei-Niveau-Systeme abhängen. Darüber hinaus ist zweifelhaft, ob die Annahme einer konstanten Zu-

standsdichte auch für relativ grosse Energieaufspaltungen uneingeschränkt gültig ist, und nicht zuletzt ist die Frage offen, ob der Absorptionsmechanismus, der das grosse Maximum bei höheren Temperaturen verursacht ('50K-Peak'), nicht auch bereits in unserem Temperaturbereich die Messergebnisse beeinflusst.

Für Quarzglas ist die Relaxationszeit τ_1 aus Messungen der Ultraschallausbreitung ungefähr bekannt: Unter Benutzung dieser Grössen können auch die dielektrischen Messungen gut erklärt werden. Bei allen übrigen Substanzen ist diese Relaxationszeit nicht bekannt und musste daher erst zusammen mit dem Kopplungsparameter durch Anpassung der Theorie an die gemessenen Kurven bestimmt werden. Dabei zeigte sich, dass die Genauigkeit ihrer Bestimmung besonders dadurch beeinträchtigt wird, dass der Einfluss der beiden Parameter in gewissen Grenzen gegenläufig ist und sich daher ihre Änderung kompensiert. Für den Absolutwert von $n_e \mu^2$ muss deshalb eine Unsicherheit von $\sim 50\%$ in Kauf genommen werden. Diese Ungenauigkeit ist allerdings für die Diskussion der Ergebnisse von geringerer Bedeutung: Das wichtigste Ergebnis, nämlich die Abhängigkeit der Kopplungsparameter $n_e \mu'^2$ und $n_e \mu^2$ von der Konzentration und der Art der polaren Verunreinigungen ist davon nicht betroffen.

Wesentlich genauer konnte dagegen die Abhängigkeit der Kopplungsparameter von der Konzentration an OH^- -Ionen oder vom Kristallinitätsgrad untersucht werden: Hier wurde in Übereinstimmung mit akustischen Messungen angenommen, dass sich die akustischen Kopplungsparameter M_t und M_ℓ sowie die Schallgeschwindigkeit bei geringen Verunreinigungen nicht ändern /89/. Der Faktor

a in Gl. IV. 31 wird daher als konstant betrachtet, so dass die relative Änderung der Kopplungskonstanten $n_e \mu^2$ auf 10 % genau bestimmt werden konnte.

In der folgenden Tabelle sind die gefundenen Werte von $n_e \mu^2$, $n_e \mu'^2$ und a für eine Reihe von anorganischen und organischen Gläsern aufgeführt.

Probe	$n_e \mu'^2$	$n_e \mu^2$		$\text{rg}^{-1} \text{s}^{-1}$
Suprasil I (1200 ppm OH ⁻ -Ionen) ^{1,2}	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$4,6 \cdot 10^{-4}$	1	54
Suprasil I (1000 ppm OH ⁻ -Ionen) ²	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$4,1 \cdot 10^{-4}$	1	54
Herasil (190 ppm OH ⁻ -Ionen) ²	$3,0 \cdot 10^{-5}$	$9,4 \cdot 10^{-5}$	1	4
Suprasil W (< 1,5 ppm OH ⁻ -Ionen) ^{1,2}	$9,5 \cdot 10^{-6}$	$2,9 \cdot 10^{-5}$	1	4
BK7 (Borosilikatglas) ¹	$9,0 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$	1,9	3
As ₂ S ₃ ²	$4,65 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	9,5	4
PET (≈ 0 % Kristallinität) ²	$6,6 \cdot 10^{-5}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$	1,3	55
PET (25 % Kristallinität) ²	$6,3 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	1,	55
PET (68 % Kristallinität) ²	$3,3 \cdot 10^{-5}$	$7,5 \cdot 10^{-4}$	1,	55
PMMA (rein) ²	$4,8 \cdot 10^{-6}$	$2,3 \cdot 10^{-4}$	7	54
PMMA (kommerziell) ²	$5,1 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	7	54
Teflon ²	$< 10^{-6}$	-		

1: Messfrequenz ≈ 1 GHz,

2: Messfrequenz ≈ 10 GHz

Tabelle 1

Bei Suprasil und Herasil /90/ handelt es sich um sehr reine Quarzgläser, die sich hauptsächlich durch ihren Gehalt an OH⁻-Ionen unterscheiden. Auffallend ist die starke Abhängigkeit der Kopplungskonstanten vom OH⁻-Gehalt, ihre Bedeutung wird im nächsten Kapitel diskutiert. (Der OH⁻-Gehalt wurde durch die optische Absorption bei 2,7 μ Wellen-

länge bestimmt /91/)

Das Borosilikatglas BK7 /92/ zeigt eine besonders hohe Kopplungskonstante. Allerdings ist seine genaue Zusammensetzung, insbesondere sein Gehalt an polaren Verunreinigungen, bis auf die OH^- -Konzentration von ca. 180 ppm nicht genau bekannt. Da an diesem Glas zahlreiche Ultraschallmessungen ausgeführt wurden, ist es für Vergleiche besonders interessant.

Wegen der hohen Kopplungskonstanten wurde auch das später beschriebene "Cross"-Experiment daran durchgeführt.

Im Gegensatz zu den übrigen Proben wurde das Arsensulfid als Stab mit 5 mm Durchmesser geliefert /93/ und in diesem Zustand gemessen. Der Zusammenhang zwischen Frequenz des Resonators und der Dielektrizitätskonstante wurde dazu neu berechnet, eine experimentelle Nachprüfung wurde allerdings nicht vorgenommen. Nach Auskunft des Herstellers enthält diese Probe 5 - 8 ppm OH^- und ca. 15 - 20 ppm Arsenoxyd (As_2O_3)

Unter den Polymeren ist das Polyäthylenteraphtalat besonders interessant, denn sein Gehalt an kristallinem Material lässt sich durch Tempern bei Temperaturen zwischen 100°C und 260°C leicht zwischen dem ursprünglichen amorphen Zustand und ca. 75 % kristallinem Anteil variieren. Die Kristallite in Form von ca. 500 \AA grossen Lamellen ändern ihre Dicke mit zunehmendem Kristallinitätsgrad und erreichen ca. 100 \AA bei 75 % Kristallinität /94/. Die hier untersuchten Proben /95/ wurden aus ursprünglich amorphem Material hergestellt, der Kristallinitätsgrad wurde über seinen Zusammenhang mit dem spezifischen Gewicht /94/ bestimmt. Die Tabelle zeigt, dass die Kopplungskonstanten bei hohem Kristallinitätsgrad abnehmen. Die Konsequenzen daraus werden in Kap. VII. 1 besprochen.

Beim Plexiglas wurden zwei Proben untersucht: eine, die speziell für Lichtstreuexperimente synthetisiert worden war /96/, enthielt besonders wenig Verunreinigungen an Katalysatoren, Stabilisatoren und ähnlichen Beimengungen. Bei der zweiten Probe, einem kommerziell hergestellten Plexiglas für technische Anwendungen, muss dagegen angenommen werden, dass diese Zusätze in höherer Konzentration vorhanden sind. Auch bei diesem Material findet man also die Abhängigkeit der Kopplungskonstanten vom Verunreinigungsgrad.

Das Teflon schliesslich ist ein Polymer, das immer stark kristallin ist (über 60 %) und das wegen seiner besonders niedrigen Absorption als hochwertiges Dielektrikum verwendet wird. Diese Eigenschaft ist darauf zurückzuführen, dass das Polymer selbst völlig unpolar ist und dass es besonders rein hergestellt werden kann. Aus dieser Sicht ist es nicht erstaunlich, dass auch praktisch keine Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante messbar war.

2. Dielektrische Absorption im Bereich $T < 10$ K

Wie schon in der Einleitung zu diesem Kapitel erwähnt, gelangen zufriedenstellende Messungen der dielektrischen Absorption erst während der Niederschrift dieser Arbeit, nämlich nachdem ein passender supraleitender Resonator zur Verfügung stand. Dieser Resonator, dessen Güte (ohne Probe) bei einer Resonanzfrequenz von 10,5 GHz über $5 \cdot 10^5$ liegen dürfte, erlaubte es, die Absorption einer Glasprobe in einem weiten Bereich zu messen.

Die starke Intensitätsabhängigkeit der Absorption im Be-

reich unter 3K macht allerdings dort die Durchführung von Experimenten recht schwierig: Die üblichen Methoden zur Messung der Güte über die Resonanzbreite oder die Zeitkonstante des exponentiellen Abfalls der Intensität versagen hier, da die Güte in diesem Fall selbst von der Intensität abhängt. Infolgedessen musste für die hier wiedergegebenen ersten Versuchsergebnisse eine andere Auswertungsmethode verwendet werden.

Zwischen der in einem Resonator gespeicherten Energie E bei der Resonanzfrequenz ω_0 und der Güte Q besteht der folgende Zusammenhang

$$E\omega_0 = P \cdot Q \quad (1)$$

Wobei P die dem Resonator zugeführte Leistung ist. Die an einer zweiten Kopplungsstelle im Resonator gemessene Feldstärke ist (bei schwacher Kopplung) demnach ebenfalls ein Mass für seine Güte. Allerdings musste, um einen absoluten Wert für die Güte zu erhalten, noch eine Referenzmessung über den exponentiellen Abfall der Intensität durchgeführt werden. Dies geschah bei ca. 4,5K, wo die Absorption intensitätsunabhängig war.

Zwischen der so ermittelten Güte und der Absorption besteht für den Fall, dass die Güte des leeren Resonators wesentlich höher ist als mit der Probe, folgender Zusammenhang /97/:

$$\alpha = \frac{\omega_0}{2Qc_0\sqrt{\epsilon} \left(\frac{1}{\omega} \frac{d\omega}{d\epsilon} \right)} \quad (2)$$

Der Faktor $\frac{1}{\omega} \frac{d\omega}{d\epsilon}$ lässt sich berechnen (s. Kap. V. 3) und hat im vorliegenden Fall den Wert 0,042. Dieser Faktor, multipliziert mit der Dielektrizitätskonstante der Pro-

be, gibt auch an, welcher Bruchteil der im elektrischen Feld des Resonators gespeicherten Energie E auf die Probe entfällt. Da die üblichen Leistungsangaben auch die magnetische Komponente des elektromagnetischen Feldes einschliessen, muss dieser Wert zur Umrechnung auf die Intensität einer äquivalenten ebenen Welle verdoppelt werden. Um die Leistungsdichte zu bestimmen, wurde eine definierte Leistung bei kritischer Kopplung in den Resonator eingespeist und die Güte festgestellt. Gleichzeitig wurde die Stärke des an der zweiten Kopplungsstelle ausgekoppelten Signals gemessen. Die Leistungsdichte in der Probe ist dann mit Gl.1

$$p = \frac{2P \cdot Q \cdot \epsilon \frac{1}{\omega} \frac{d\omega}{d\epsilon}}{q} \quad (3)$$

wobei q der Querschnitt der Probe ist. Nach dieser Referenzmessung konnte die Leistungsdichte in der Probe über die Höhe des Signals an der zweiten Kopplungsstelle ermittelt werden.

Die Temperaturabhängigkeit der dielektrischen Absorption von Quarzglas Suprasil I zeigt Bild 24 für verschiedene Intensitäten. Bei der Frequenz von 10,6 GHz dominiert unterhalb von 3K der resonante Beitrag und führt zu einer auffallenden Intensitätsabhängigkeit.

Für sehr geringe Intensität ($J \ll J_c$), (s. Gl. IV 27) steigt die Absorption mit $\tanh \frac{\hbar\omega}{2kT}$ an, wie aus der Theorie zu erwarten ist. Die Absorption, die über Gl. IV 27 mit dem aus den Messungen der Dielektrizitätskonstante bekannten Wert von $n_e \mu'^2$ (s. Tab. 1) berechnet werden kann, stimmt innerhalb von 5 % mit den gemessenen Werten überein.

Die Intensitätsabhängigkeit der Absorption setzt bei

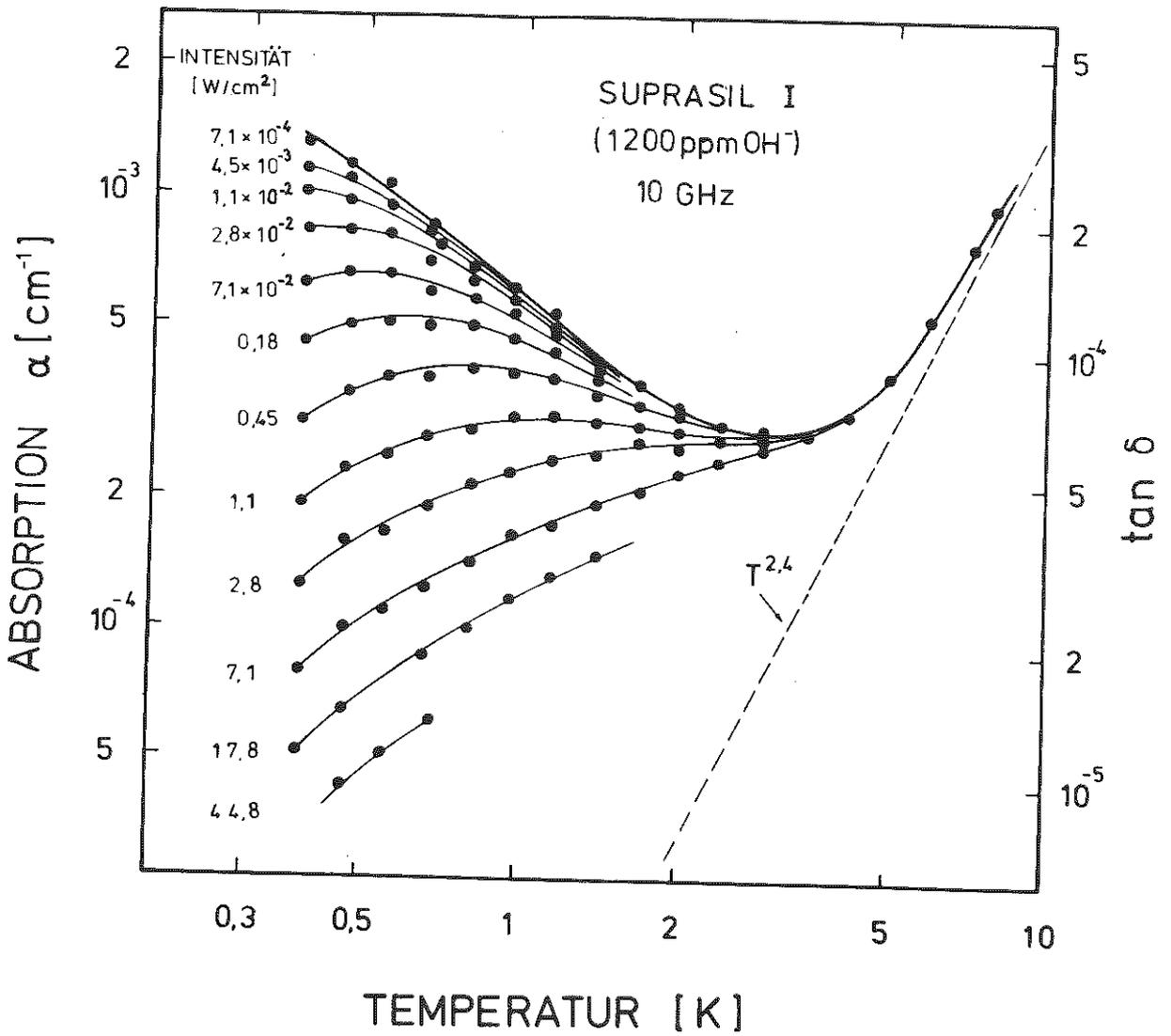


Bild 24

Temperatur- und Intensitätsabhängigkeit der dielektrischen Absorption in Quarzglas Suprasil I (1200 ppm OH) bei 10 GHz. Die gestrichelte Linie gibt den Relaxationsbeitrag wieder.

der tiefsten Temperatur bei ca. 10^{-3} W/cm² ein. Sie hat zur Folge, dass der Temperaturverlauf der Absorption bei verschiedenen Intensitäten einen ganz verschiedenen Charakter haben kann: Bei niedrigen Intensitäten nimmt sie monoton mit steigender Temperatur ab bis zum Eintreten der Relaxationsabsorption, bei mittleren Intensitäten (20 - 1000 mW/cm²) tritt ein Maximum auf, und bei hohen Intensitäten nimmt die Absorption monoton mit der Temperatur zu.

In Bild 25 ist die Absorption als Funktion der Intensität für verschiedenen Temperaturen aufgetragen.

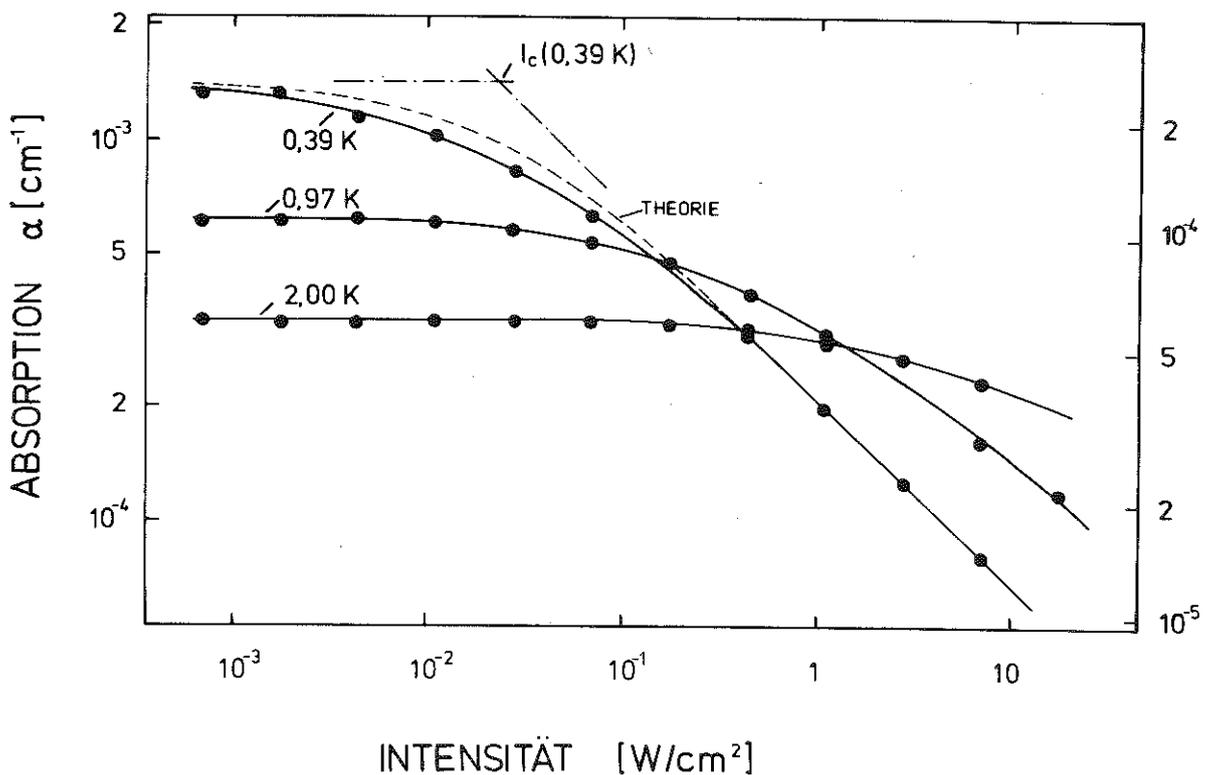


Bild 25

Intensitätsabhängigkeit der dielektrischen Absorption bei verschiedenen Intensitäten. Weitere Erläuterungen im Text

Sie ist für niedrige Intensitäten konstant, nimmt dann mit wachsender Intensität ab und geht schliesslich in

in das $1/\sqrt{J}$ -Verhalten über, das nach Gl. IV 29 zu erwarten ist. Die kritische Intensität J_c ergibt sich aus dem Schnittpunkt der Geraden $\alpha \propto 1/\sqrt{J}$ mit dem Wert der Absorption für $J = 0$. Hieraus folgt für Suprasil I eine kritische Intensität von $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ W/cm}^2$ bei $T = 0,39\text{K}$. Mit den auf diese Weise gefunden kritischen Intensitäten lässt sich die in Bild 25 gezeigte theoretische Kurve berechnen, sie beruht auf Gl. IV.28, d.h.

$$\alpha = \frac{\alpha(J = 0)}{\sqrt{1 + J/J_c}} \quad (4)$$

Im Bereich $J \approx J_c$ sind die gemessenen Werte von α allgemein etwas niedriger als nach der Theorie zu erwarten ist.

Nach dem oben erwähnten Verfahren kann die kritische Intensität bis 1K bestimmt werden. Wegen der beschränkten Senderleistung konnte der Bereich $\alpha \propto 1/\sqrt{J}$ bei höheren Temperaturen nicht erreicht werden. Bild 26 zeigt, dass - zumindest im Bereich zwischen 0,5K und 1K - die kritische Intensität sehr stark von der Temperatur abhängt, aus den Messwerten ergibt sich $J_c \propto T^{3,75}$. Damit wird verständlich, dass auch bei relativ hohen Intensitäten und bei Temperaturen um 4K die resonante Absorption nicht soweit gesättigt werden konnte, dass der Relaxationseffekt allein das Verhalten der Absorption bestimmt. Die Extrapolation ergibt, dass bei 4K die kritische Intensität ca. 300 W/cm^2 beträgt. Um die resonante Absorption soweit zu sättigen, dass sie gegen die Relaxationsabsorption vernachlässigt werden kann, wären ca. 10^4 W/cm^2 nötig.

Der Beitrag der resonanten Absorption kann selbst bei 8K

der höchsten mit dem surpaleitenden Resonator erreichbaren Temperatur, nicht vernachlässigt werden. Um den Anteil der Relaxationsabsorption allein zu erhalten, muss deshalb die resonante Absorption aus den Daten unterhalb von 1,5K mit Gl. IV.27 zu den entsprechenden Temperaturen extrapoliert und vom gemessenen Wert abgezogen werden. Das Ergebnis ist in Bild 24 eingezeichnet, die Relaxationsabsorption hängt demnach wie $\alpha_{rel} \propto T^{2,4}$ von der Temperatur ab. Selbst wenn man für diesen Exponenten eine Unsicherheit von $\pm 0,3$ annimmt, entspricht dies nicht dem T^3 -Gesetz, das aus Gl. IV.34 hervorgeht. Mögliche Ursachen dafür werden im nächsten Kapitel diskutiert.

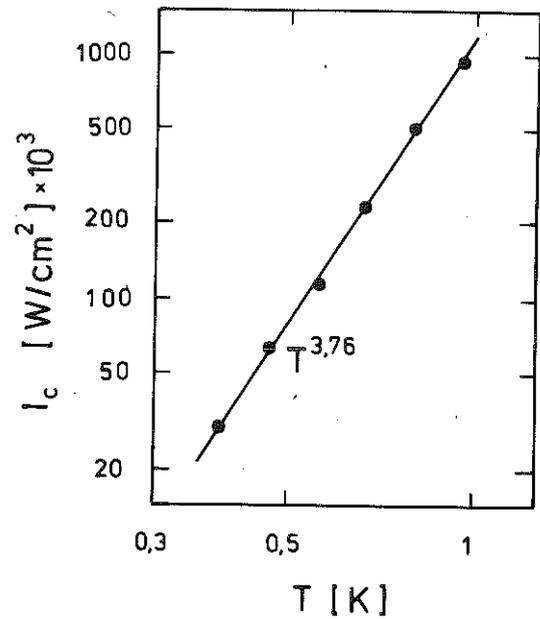


Bild 26

Die Temperaturabhängigkeit der kritischen Intensität in Suprasil I bei 10 GHz.

VII. DISKUSSION DER ERGEBNISSE

Aus den anomalen dielektrischen Eigenschaften der Gläser bei tiefen Temperaturen, die in dieser Arbeit gefunden wurden, lassen sich unmittelbar einige wichtige Schlüsse ziehen: Die niederenergetischen Anregungen, die für die ungewöhnlichen thermischen und akustischen Tieftemperatureigenschaften der Gläser verantwortlich sind, können auch mit elektrischen Feldern wechselwirken. Anders als im akustischen Fall hängt ihre Kopplung an das elektrische Feld aber stark von der Anwesenheit polarer Bestandteile im amorphen Netzwerk ab. Bei amorphen Polymeren wiesen bisher nur die anomalen thermischen Eigenschaften auf die Existenz dieser Anregungen hin, denn akustische Experimente konnten wegen der hohen Dämpfung nicht durchgeführt werden. Hier haben die dielektrischen Messungen zum ersten Mal gezeigt, dass es sich auch bei organischen amorphen Substanzen um den gleichen Typ von Anregungen handeln muss.

1. Die Abhängigkeit der Kopplungsparameter von polaren Gruppen

Aus der Tabelle in Kap. VI geht hervor, dass die Kopplungskonstanten $n_e \mu'^2$ und $n_e \mu^2$ im Fall des Quarzglases stark vom Gehalt an OH^- -Ionen abhängen und dass ein ähnlicher Einfluss von polaren Zusätzen auch bei amorphen Polymeren zu beobachten ist.

Um dies zu verdeutlichen sind in Bild 27 die Kopplungskonstanten $n_e \mu'^2$ und $n_e \mu^2$ von Quarzglas als Funktion

der OH^- -Konzentration aufgetragen. Offensichtlich sind beide Kopplungskonstanten linear vom OH^- -Gehalt abhängig, aber es erhebt sich die Frage, welcher der beiden Faktoren sich ändert - n_e oder μ'^2 bzw. μ^2 oder sogar beide. Darüber hinaus muss auch in Betracht gezogen werden, dass durch die Zusätze neue Anregungen erzeugt werden könnten, die mit denen, die für die akustischen und thermischen Anomalien verantwortlich sind, nichts zu tun haben.

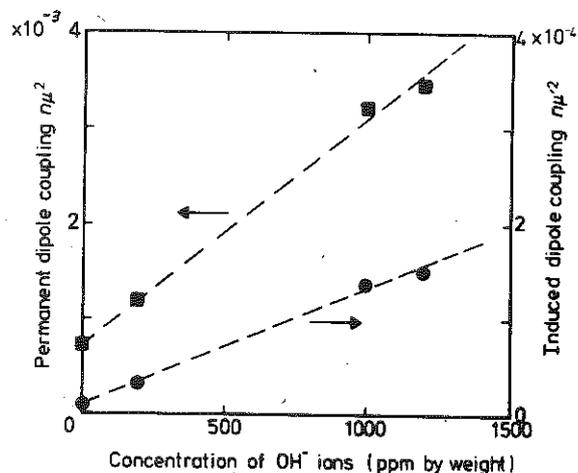


Bild 27

Die Kopplungskonstanten $n_e \mu'^2$ in Quarzglas in Abhängigkeit von der OH^- -Konzentration

Hierauf gibt das "Kreuzexperiment" eine Antwort, das kürzlich durchgeführt wurde /98/: Ein Ultraschallimpuls läuft durch eine Glasprobe (BK7), deren grösserer Teil einem Mikrowellenfeld ausgesetzt ist, dessen Frequenz innerhalb τ_2^{-1} mit der Ultraschallfrequenz übereinstimmt. Es zeigte sich, dass die Ultraschalldämpfung dadurch gesenkt werden konnte, dass die Mikrowellenintensität über einen kritischen Wert von ca. 100 mW/cm^2 (bei 0,5K und ca. 1GHz) gesteigert wurde.

Zugleich ergab sich aber, dass auch bei sehr hoher elektrischer Feldstärke nur ca. 60 % des Sättigungseffekts auftreten, der durch die Erhöhung der akustischen Intensität erreicht werden kann.

Dieses Resultat zeigt, dass ein Teil der "akustisch aktiven" Zwei-Niveau-Systeme auch dielektrisch angeregt

Mit diesem Ergebnis wird eine grobe Abschätzung der maximalen Grösse eines Zwei-Niveau-Systems möglich, die durch die nachfolgende Skizze (Bild 28) verdeutlicht werden soll:

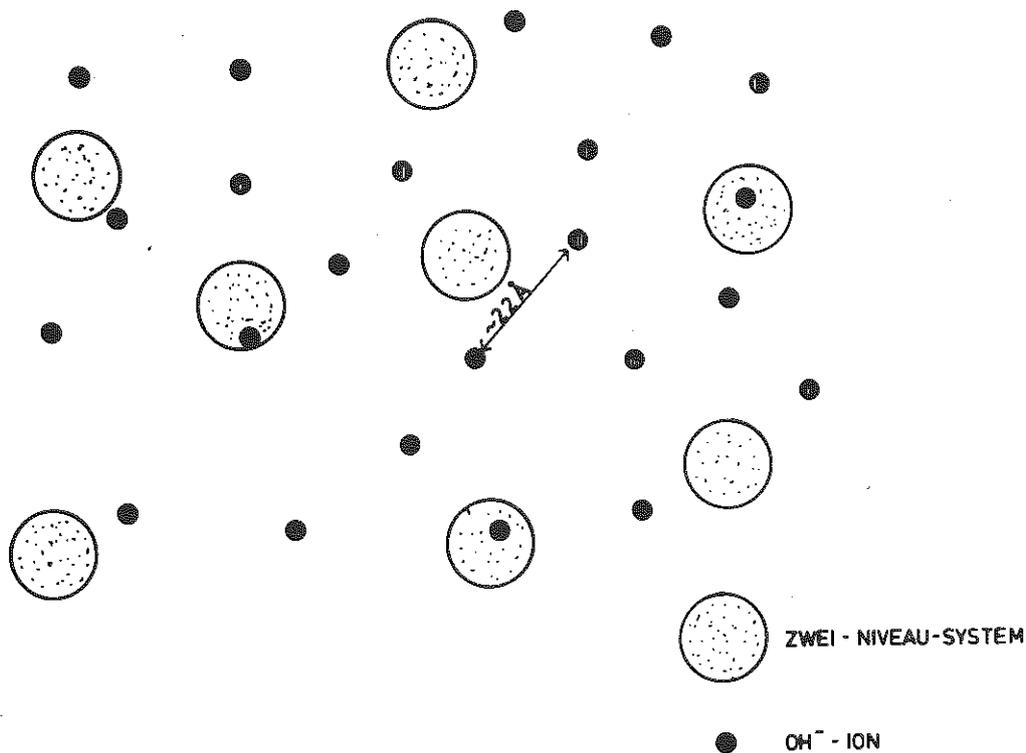


Bild 28

Schematische Skizze der Verteilung von OH^- -Ionen und von Zwei-Niveau-Systemen in Suprasil I.

Die grossen schraffierten Kreise stellen die statistisch im Glas verteilten Zwei-Niveau-Systeme dar, ihr mittlerer Abstand wurde willkürlich angenommen. Dazwischen befinden sich, als kleinere Kreise dargestellt, die OH^- -Ionen, deren mittlerer Abstand in Suprasil I etwa 22 \AA beträgt. Wenn die Zwei-Niveau-Systeme höchstens ein OH^- -Ion enthalten, dann müssen sie kleiner sein als dieser Wert. Diese Argumentation ist zwar stark vereinfacht, sie spricht aber dennoch gegen solche Modelle zur Erklärung der niederenergetischen Anregungen, die die Bewegung

werden kann, der Rest hat aber offensichtlich kein (oder ein sehr kleines) Dipolmoment μ' . Daraus lässt sich schliessen, dass nur solche Zwei-Niveau-Systeme dielektrisch aktiv sind, bei denen mindestens eine polare Gruppe an der mit der Anregung verbundenen Bewegung teilnimmt. Im Fall des BK7 wäre dies für ca. 60 % der Zwei-Niveau-Systeme der Fall, bei 40 % ist also überhaupt keine polare Gruppe an der Anregung beteiligt. Die Wahrscheinlichkeit, dass mehr als eine polare Gruppe auf ein Zwei-Niveau-System kommt, ist deshalb selbst bei BK7, das aufgrund der hohen Konzentration an ionischen Zusätzen sehr hohe Kopplungskonstanten hat, sehr klein.

Wenn man diese Argumentation auf das wesentlich reinere Quarzglas überträgt, bedeutet dies, dass die lineare Abhängigkeit der Kopplungskonstante vom OH^- -Gehalt dadurch zustande kommt, dass mit zunehmender Konzentration immer mehr Zwei-Niveau-Systeme solch ein einzelnes Ion in ihrem Bereich haben. Im Produkt $n_e \mu'^2$ ist es also die Zustandsdichte n_e , die von der Konzentration an polaren Gruppen abhängt, und nicht das Dipolmoment μ' . Da der Kopplungsparameter $n_e \mu'^2$ ebenfalls linear vom OH^- -Gehalt abhängig ist, kann man annehmen, dass für ihn dasselbe gilt und dass auch n_e für beide Fälle gleich ist. Einen experimentellen Nachweis für diese Behauptung gibt es allerdings bisher nicht.

Ein wichtiges Resultat dieser Untersuchungen ist also, dass die Zustandsdichte n_e der dielektrisch aktiven Zwei-Niveau-Systeme nicht mit der Zustandsdichte n_0 identisch ist, die aus akustischen und thermischen Experimenten abgeleitet wird, sondern dass sie (unter Umständen wesentlich) kleiner ist.

verhältnismässig grosser Teilchen annehmen (Baltes /75/).

Offen ist bislang noch die Frage, warum die beiden Geraden in Bild 27, die die Abhängigkeit der Kopplungskonstanten $n_e \mu^2$ und $n_e \mu'^2$ vom OH^- -Gehalt wiedergeben, nicht durch den Ursprung gehen. Diese Diskrepanz lässt sich vielleicht damit erklären, dass die untersuchten Quarzgläser neben den OH^- -Ionen auch noch 100 - 200 ppm Cl^- und F^- enthalten, die eine zusätzliche elektrische Kopplung hervorrufen. Möglicherweise ruft aber auch die Bewegung des SiO_2 -Netzwerkes, die mit den Anregungen verbunden ist, entsprechende Dipolmomente hervor. Weiter fällt auf, dass das Verhältnis $n_{\mu^2}/n_{\mu'^2}$ bei Suprasil W (fast kein OH^-) fast sechs mal grösser ist als bei Suprasil I (1200 ppm OH^-). Dies könnte dadurch erklärt werden, dass für verschiedene polare Gruppen das Verhältnis μ/μ' unterschiedlich ist. Falls bei geringem OH^- -Gehalt (Suprasil W) nicht die OH^- -Ionen sondern andere polare Gruppen die dielektrischen Eigenschaften bestimmen, dann wäre das geänderte Verhältnis von μ/μ' durchaus verständlich. Sollte diese Vermutung durch gezielte Experimente bestätigt werden, dann könnte sich hieraus ein Ansatzpunkt für die mikroskopische Deutung der Zwei-Niveau-Systeme ergeben.

Eine der möglichen mikroskopischen Bewegungen im SiO_2 -Netzwerk kann allerdings jetzt schon als Ursache der niederenergetischen Anregungen ausgeschlossen werden: Jene, die den Relaxationspeak bei 50K hervorruft. Jaeger /65/ hat gezeigt, dass die Höhe dieses Peaks bei der dielektrischen Absorption nicht vom OH^- -Gehalt beeinflusst wird. Dagegen fand er einen von der OH^- -Konzentration abhängigen Wiederanstieg der Absorption zu tiefen Temperaturen hin, der aufgrund der nun vorliegenden Messungen auf die Relaxationsabsorption

der Zwei-Niveau-Systeme zurückgeführt werden kann. Wenn beiden Relaxationseffekten die gleiche mikroskopische Bewegung zugrunde läge, sollten beide auch dieselbe Abhängigkeit vom OH^- -Gehalt aufweisen.

Dass aber andererseits die niederenergetischen Anregungen an die Existenz eines amorphen Netzwerkes gebunden sind, zeigen unter anderem die Experimente mit Polyäthylenteraphtalat: Wenn der kristalline Anteil zunimmt, verringert sich der beobachtete Effekt, wobei die einfachste Annahme ist, dass die Zustandsdichte n_e kleiner wird und nicht die Dipolmomente μ und μ' /89/. Aus der Tabelle in Kap. VI geht zwar hervor, dass der Zusammenhang zwischen dem Kristallinitätsgrad und den Kopplungskonstanten $n_e \mu^2$ und $n_e \mu'^2$ nicht linear ist, aber dafür gibt es eine einfache Erklärung: Beim Tempern der Probe, das zur Bildung von Kristalliten notwendig ist, wandern die polaren Verunreinigungen zunächst bevorzugt in den amorphen Bereich. Dadurch nimmt die Zustandsdichte n_e zunächst noch nicht entsprechend dem Anteil an kristallinem Material ab, zeigt aber bei höherer Kristallinität den erwarteten Effekt.

2. Sind die Parameter der Zwei-Niveau-Systeme wirklich konstant?

Es ist evident, dass z.B. die Zustandsdichte $n(E)$ der Zwei-Niveau-Systeme nicht für beliebige Energien konstant sein kann - auf jeden Fall stellt die Glasstemperatur eine obere Grenze dar. Im Zusammenhang mit dieser Arbeit stellt sich aber in erster Linie die Frage nach der Energieabhängigkeit der verschiedenen Parameter in dem Bereich, der für die Auswertung der Ergeb-

nisse massgeblich ist, d.h. zwischen 0,4K und ca. 30K.

Bereits im vorigen Kapitel wurde angesprochen, dass zwischen den Ergebnissen aus akustischen Messungen und den dielektrischen Daten keine völlige Übereinstimmung besteht. Beim Beitrag der resonanten Wechselwirkung mit den Zwei-Niveau-Systemen zur Dispersion ist der Unterschied besonders leicht zu erkennen: Während die gemessene Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten mit der Annahme, dass $n_e \mu'^2$ konstant ist, sehr gut wiedergegeben werden kann, ist dies im Fall der Schallgeschwindigkeit nicht möglich, wie Golding et al. /99/ besonders deutlich gezeigt haben. Zur Beschreibung der akustischen Daten wurde deshalb - gestützt auf die Auswertung der spezifischen Wärme - angenommen, dass die Zustandsdichte $n(E)$ neben dem konstanten einen zusätzlichen, in der Energie quadratischen Term enthält.

Die Messungen der Schallgeschwindigkeit - auch der Relaxationsbeitrag bei höheren Temperaturen - können mit dieser Annahme wesentlich besser beschrieben werden. Im dielektrischen Fall lässt sich dagegen bei Verwendung desselben quadratischen Terms der resonante Beitrag zur Dielektrizitätskonstante weniger gut an das Experiment anpassen. Die Wiedergabe des Relaxationsbeitrags wird durch den quadratischen Term nicht wesentlich verbessert.

Die zwei einfachsten Möglichkeiten zur Erklärung dieser Abweichung sollen hier diskutiert werden: Entweder wird angenommen, dass $n_e(E)$, die Zahl der dielektrisch aktiven, und $n_a(E)$, die Zahl der akustisch und thermisch angeregten Zwei-Niveau-Systeme, sich nicht nur in ihrem absoluten Wert sondern auch in ihrer Energieabhängig-

keit unterscheiden. In diesem Fall könnten M und μ' weiterhin als konstant angesehen werden. Dieses Verhalten würde auftreten, wenn die Möglichkeit eines Zwei-Niveau-Systems, ein OH^- -Ion aufzunehmen, bei höherer Energie gerade so abnähme, dass die Zunahme der Zustandsdichte $n_a(E)$ kompensiert wird.

Die zweite einfache Erklärung beruht darauf, dass man $n_e(E)$ und $n_a(E)$ als konstant annimmt. Dann müsste M , das Deformationspotential für die resonante Kopplung von Phononen, mit der Energie zunehmen.

Ob eine dieser beiden Möglichkeiten zutrifft oder eine kompliziertere Kombination aus beiden, lässt sich zur Zeit noch nicht entscheiden. Für die erstere lässt sich, zumindest im Rahmen des einfachen Bildes vom vorigen Abschnitt, kein plausibler Grund angeben. Gegen die zweite spricht wiederum, dass damit auch die Relaxationszeit τ_1 (Gl. IV.31) stärker als mit E^3 abnehmen sollte. Dann würde die Relaxationsabsorption stärker als mit T^3 zunehmen - aus dem Experiment ergibt sich aber das Gegenteil (siehe Kap. VI).

Noch schwieriger ist es, Aussagen über die Energieabhängigkeit des Dipolmoments μ zu machen, das die dielektrischen Eigenschaften über die Relaxation der Zwei-Niveau-Systeme beeinflusst, denn hier können bereits die drei Parameter $n_e(E)$, M und μ von der Energie abhängen. Die Tatsache, dass es nicht möglich ist, den Relaxationsbeitrag zur Dielektrizitätskonstante so gut an die Messung anzupassen, wie den resonanten Anteil, zeigt aber ebenso wie die $T^{2,4}$ -Abhängigkeit der Absorption, dass das relativ einfache Modell hier nicht mehr uneingeschränkt anwendbar ist.

Die hier angesprochenen Fragen können endgültig nur beantwortet werden, wenn ein mikroskopisches Modell für die niederenergetischen Anregungen vorliegt. Eine Möglichkeit in dieser Richtung ist das Tunnelmodell, das im übernächsten Absatz besprochen wird.

3. Die dielektrische Absorption und ihre Sättigung

Aus der Messung der dielektrischen Absorption ergeben sich für einige Grössen Abweichungen von dem Verhalten, wie es nach der theoretischen Behandlung in Kap. IV zu erwarten ist. Zunächst soll der Relaxationsbeitrag zur Absorption betrachtet werden. Seine Temperaturabhängigkeit weicht mit $\alpha \propto T^{2,4}$ deutlich vom T^3 -Verhalten ab, das die Theorie für den Grenzfall tiefer Temperaturen erwarten lässt (Gl. IV.34). Auch hier muss die Frage, warum das Modell nicht mehr genau zutrifft, offen bleiben. Es sei aber darauf hingewiesen, dass auch Messungen der Ultraschallabsorption im Bereich $\omega\tau_1 \ll 1$ eine Temperaturabhängigkeit wie T^n , $n < 3$ zeigen /83/.

Der resonante Teil der Absorption verhält sich dagegen bei niedrigen Temperaturen wie nach der Theorie zu erwarten ist. In Bild 24 entspricht für $T < 1,4\text{K}$ die eingezeichnete Kurve für die niedrigste Intensität der Gl. IV.27. Diese gute Übereinstimmung ist nicht überraschend, da die Temperaturabhängigkeit im Fall der resonanten Absorption lediglich die thermische Besetzung der betrachteten Zwei-Niveau-Systeme widerspiegelt. Die Kopplungskonstante $n_e \mu'^2$, die man aus der Absorption berechnen kann, stimmt bis auf 5 % mit dem Wert

überein, der aus der Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante ermittelt wurde.

Bei höheren Intensitäten ergeben sich hingegen Resultate, die teilweise von den bisherigen Vorstellungen abweichen. Zu den unerwarteten Ergebnissen gehört die Temperaturabhängigkeit der kritischen Intensität J_c , die nahezu mit T^4 zunimmt. Bei einer festen Frequenz sollte J_c wie $J_c \propto \tau_1^{-1} \tau_2^{-1}$ von den beiden Relaxationszeiten abhängen. Die Frequenz- und Temperaturabhängigkeit von τ_1 sind theoretisch gut verstanden, der T^3 -Verlauf des Relaxationsanteils der Ultraschalldämpfung bei sehr tiefen Temperaturen beweist die Richtigkeit der zugrunde liegenden Annahmen. Nach Gl. IV.31 erwartet man also für τ_1^{-1} eine praktisch lineare Temperaturabhängigkeit. Demnach müsste τ_2^{-1} nahezu mit T^3 zunehmen - im Gegensatz zum gemessenen linearen Verlauf $1/\tau$. Die Ursache liegt möglicherweise darin, dass die "inhomogene" Linie verdeckt wird. Da über deren Temperaturabhängigkeit bisher nichts bekannt ist, kann auch ein T^3 -Verlauf nicht ausgeschlossen werden.

Wenn die beiden Relaxationszeiten bekannt sind, kann aus der Sättigungsintensität J_c das Dipolmoment μ' bestimmt werden (Gl. IV.17). Es sei aber schon im Voraus darauf hingewiesen, dass aus dem zuvor Gesagten hervorgeht, dass für τ_2 noch zu wenig gesicherte Daten existieren und dass auch über den absoluten Wert von τ_1 widersprüchliche Aussagen vorliegen: Der Wert, den man aus der direkten Messung erhält $1/\tau$ ist $\tau_1 \approx 1 \mu\text{s}$ bei 760 MHz und 0,4K. Mit Gl. IV.31 ergibt sich daraus für 10 GHz $\tau_1 \approx 6 \cdot 10^{-9}$ s. Dagegen findet man aus Gl. IV.32, die zur Anpassung der akustischen und der dielektrischen Absorption und Dispersion verwendet wurde, einen Wert $\tau_1 \approx 2 \cdot 10^{-6}$ s.

Einen Wert für μ' , der nicht unrealistisch hoch ist, erhält man nur mit dem längeren τ_1 . Hier ergibt sich mit $\tau_2 = 4 \cdot 10^{-9}$ s, dem Wert aus der Messung bei 700 MHz / 1/, ein Dipolmoment $\mu' \approx 1,25$ Debye. Obwohl diese Zahl im Hinblick auf das Dipolmoment eines OH^- -Ions in OH^- -dotiertem KCl in Höhe von etwa 4 Debye durchaus plausibel erscheint, sollte sie doch wegen der Unsicherheit bei den Relaxationszeiten mit Vorsicht interpretiert werden. Für die Zukunft wird es deshalb unumgänglich sein, weitere Messungen der Relaxationszeiten in einem grösseren Energie- und Temperaturbereich vorzunehmen.

4. Die dielektrischen Tieftemperatur-Eigenschaften der Gläser im Lichte des Tunnelmodells

Bei der Auswertung der Ergebnisse aus den dielektrischen Messungen zeigt sich immer wieder, dass das stark vereinfachende Bild der Zwei-Niveau-Systeme nicht ausreicht, um auch Details der gemessenen Effekte zu erklären. Hier sei auch auf die absoluten Werte der Dipolmomente μ und μ' verwiesen. Sie geben zunächst nur summarisch den Einfluss von elektrischen Feldern auf die mikroskopischen Bewegungen der amorphen Substanz wieder, ohne über den wirklichen Mechanismus eine Aussage zu machen.

Ein Schritt in Richtung auf ein mikroskopisches Modell ist das Tunnelmodell (s. Kap. III). Es ist das einzige, das bisher mit allen experimentellen Resultaten in Einklang gebracht werden konnte. Es lohnt sich deshalb, die Ergebnisse der dielektrischen Messungen im Hinblick auf dieses Modell genauer zu untersuchen. Ein ähnlicher Versuch wurde bisher erst einmal unternommen, um aus der Tatsache, dass kein Einfluss von elektrischen Feldern

auf die Wärmeleitung und keine Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante von Plexiglas und GeO_2 gefunden werden konnten, eine obere Schranke für das Dipolmoment der Tunnelsysteme in diesen Substanzen anzugeben/100/. Der Zusammenhang zwischen den Dipolmomenten μ und μ' der Zwei-Niveau-Systeme und den Größen des Tunnelmodells ist durch die Gleichungen III.18 gegeben:

$$\begin{aligned} \vec{\mu} &= 2 \left(\frac{\epsilon}{E} \vec{P}_\epsilon + \frac{\Delta}{E} \vec{P}_\Delta \right) \\ \vec{\mu}' &= \frac{\Delta}{E} \vec{P}_\epsilon - \frac{\epsilon}{E} \vec{P}_\Delta \end{aligned} \quad (1)$$

wobei $\delta\epsilon = 2\vec{P}_\epsilon \cdot \vec{F}$ die Änderung der Asymmetrie ϵ des Tunnel-systems (Bild 29) durch ein elektrisches Feld \vec{F} ist und $\delta\Delta = 2\vec{P}_\Delta \cdot \vec{F}$, die der Tunnelaufspaltung Δ (Gl. III.8).

Um die relative Bedeutung der einzelnen Beiträge in Gl. 1 abschätzen zu können, muss zunächst geklärt werden, wie die polaren Gruppen eine Kopplung zwischen den Tunnelsystemen und dem elektrischen Feld hervorrufen können.

Zunächst soll der Einfluss auf die Asymmetrie ϵ diskutiert werden. Hierfür kommen die Wechselwirkung des Feldes mit einem geladenen

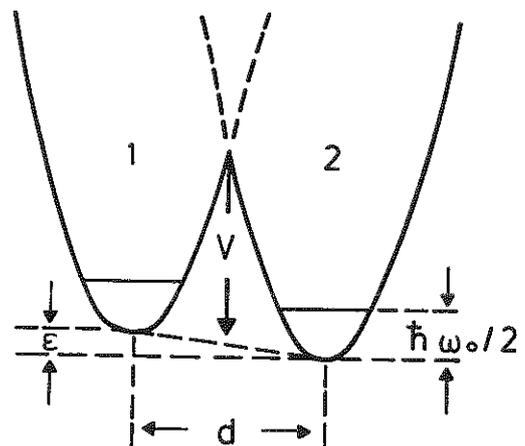


Bild 29
Tunnelmodell

Teilchen oder mit einem Dipol in Frage. Im ersten Fall muss, um die elektrische Neutralität zu erhalten, die Ladung eines Ions nach einer bestimmten Distanz kompensiert sein.

Wenn also ein Tunnelsystem durch die Bewegung eines Ions im elektrischen Feld angeregt werden soll, muss es kleiner sein als der Abstand der abschirmenden Gegenladungen. Da die Abschätzung in Abschnitt 1 dieses Kapitels zeigt, dass die Anregungen kleiner als 20 \AA sein müssen, ist es durchaus möglich, dass dieser Anregungsmechanismus existiert.

Die Störung der Asymmetrie $\delta\varepsilon$ hätte dann die Form

$$\delta\varepsilon = q(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \vec{F} \quad (2)$$

wobei $|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$ der Weg des geladenen Teilchens zwischen den Zuständen $|1\rangle$ und $|2\rangle$ ist und q seine Ladung. Es ist verlockend, $|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$ mit der Distanz d der beiden Potentialminima zu identifizieren, auf jeden Fall ist es aber gerechtfertigt, d als obere Grenze für $|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$ anzugeben.

Den zweiten Kopplungsmechanismus bietet das Dipolmoment \vec{P} , das bei ionischer Bindung eines Fremdatoms entstehen kann oder bei Molekülen wie OH^- schon vorhanden ist. Damit Energie auf das Tunnelsystem übertragen werden kann, muss das Dipolsystem z.B. durch kovalente Bindung oder durch sterische Behinderung starr an das amorphe Netzwerk gekoppelt sein - im Gegensatz etwa zum OH^- -Ion in KCl:OH , beim dem verschiedene Orientierungen des OH^- -Ions äquivalent sind.

In diesem Fall würde die Störung $\delta\varepsilon$ die Form

$$\delta\varepsilon = (\vec{p}_1 - \vec{p}_2) \vec{F} \quad (3)$$

haben, wobei $|\vec{p}_1 - \vec{p}_2|$ die Änderung des Dipolmoments bei

einer Drehung des Tunnelsystems vom Zustand $|1\rangle$ in den Zustand $|2\rangle$ ist. Der Abstand d (Bild 29) ist in diesem Fall kein räumlicher Abstand, sondern gibt den Winkel bei einer Drehbewegung an. Analog zum vorigen Fall ist er eine obere Grenze für $|\vec{p}_1 - \vec{p}_2|$.

Die Änderung der Asymmetrie kommt also bei beiden Kopplungsmechanismen dadurch zustande, dass dem Doppelmuldenpotential ein lineares Potential überlagert wird, so dass für alle Asymmetrien ϵ das Dipolmoment P_ϵ gleich gross sein muss. Der Unterschied zwischen beiden besteht darin, dass es sich bei der Bewegung von einer Mulde zur anderen im einen Fall um eine Translation, im anderen um eine Drehung handelt. Bei genauerer Kenntnis der Ladungsverhältnisse im Glas müsste es also möglich sein, die Art der mikroskopischen Bewegung anzugeben.

Es bleibt noch zu untersuchen, wie ein elektrisches Feld die Tunnelaufspaltung Δ beeinflussen kann. Grundsätzlich wäre dies über einen Einfluss auf die Höhe V des Potentialwalls oder auf die Distanz d der beiden Minima möglich. In beiden Fällen gibt es aber bei homogenem Feld F wegen der Linearität des überlagerten Potentials keinen direkten Einfluss auf die beiden Grössen. Höchstens über die Verzerrung der Struktur, die durch die Kräfte auf die polaren Gruppen hervorgerufen werden könnte, wäre eine solche Möglichkeit denkbar. Der Einfluss des Feldes auf die Tunnelaufspaltung Δ ist also sicher sehr klein.

Gleichung 1 kann demnach vereinfacht folgendermassen geschrieben werden:

$$\begin{aligned}\vec{\mu} &= 2 \frac{\epsilon}{E} \vec{P}_\epsilon \\ \vec{\mu}' &= \frac{\Delta}{E} \vec{P}_\epsilon\end{aligned}\tag{4}$$

wobei \vec{P}_ϵ , je nach der mikroskopischen Ursache, folgende Form haben kann

$$\vec{P}_\epsilon = q(\vec{r}_1 - \vec{r}_2), \quad |\vec{r}_1 - \vec{r}_2| \leq d$$

oder

$$\vec{P}_\epsilon = \vec{p}_1 - \vec{p}_2, \quad \psi = \arccos \frac{\vec{p}_1 \cdot \vec{p}_2}{|\vec{p}_1| |\vec{p}_2|} \leq d \quad (5)$$

wobei im zweiten Fall der Abstand d der beiden Minima keine räumliche Distanz, sondern ein Winkel ist.

Aufgrund von Gl. 4 lässt sich aus dem Verhältnis μ/μ' das Verhältnis ϵ/Δ angeben,

$$\epsilon/\Delta = \mu/2\mu' \quad (6)$$

bzw., da sich nur $\langle |\mu| \rangle$ und $\langle |\mu'| \rangle$ messen lassen,

$$\langle \epsilon/\Delta \rangle = \langle |\mu| \rangle / \langle |\mu'| \rangle \quad (7)$$

Bei Quarzglas erhält man damit bei 1200 ppm OH^- ein Verhältnis $\langle \epsilon/\Delta \rangle \approx 3$, bei $\approx 1,5$ ppm OH^- dagegen $\langle \epsilon/\Delta \rangle \approx 6$. Die Ursache hierzu könnte darin liegen, dass es bei Quarzglas mindestens zwei verschiedene polare Gruppen gibt, die die Kopplung an das elektrische Feld hervorrufen können: zum einen die OH^- -Ionen, zum anderen möglicherweise die bereits erwähnten F^- - und Cl^- -Ionen, die das dielektrische Verhalten bei niedrigem OH^- -Gehalt bestimmen. Das würde dann bedeuten, dass die OH^- -Ionen vorzugsweise an Systemen mit niedrigem ϵ/Δ koppeln, die anderen Ionen dagegen an solche mit verhältnismässig grosser Asymmetrie. Wenn diese Ionen sich dadurch unterscheiden, dass sie über verschiedene Mechanismen (Gl. 5) ein Dipolmoment P_ϵ hervorrufen, wäre ein solcher Unterschied durchaus vorstellbar.

Wenn man einen Mittelwert $\langle \epsilon/\Delta \rangle$ angeben kann, bedeutet das noch nicht, dass dieses Verhältnis für alle Tunnelsysteme individuell gilt; hier ist vielmehr eine breite Streuung zu erwarten. Jäckle /55/ hat gezeigt, dass man dann auch eine Verteilung der Relaxationszeit τ_1 erhält. Damit wäre auch ein Grund für das Abweichen der Kurve $\alpha = \alpha(J)$ (Bild 25) im Bereich $J \approx J_c$ vom theoretischen Verlauf gefunden: Anstelle von einer festen kritischen Intensität J_c hätte man nun eine Verteilung, und erst nach Überschreiten des höchsten Wertes von J_c würde sich das typische Verhalten $\alpha \propto J^{-1/2}$ einstellen. Der Übergangsbereich wäre dagegen gegenüber dem einfachen Fall "gedehnt".

Darüber hinaus kann aber auch nicht erwartet werden, dass das Verhältnis $\langle \epsilon/\Delta \rangle$ von der Energie unabhängig ist. Der Vergleich mit anderen Tunnelsystemen /101/ zeigt, dass Tunnelaufspaltungen Δ von mehr als einigen K nicht sehr wahrscheinlich sind. Dann müsste $\langle \tau_1 \rangle^{-1}$ bei höherer Energie abnehmen /55/ - das wäre eine Erklärung dafür, dass die Relaxationsabsorption nicht wie erwartet mit T^3 , sondern nur mit $T^{2,4}$ zunimmt. Gleichzeitig müsste dann nach Gl. 4 auch $\langle \mu' \rangle$ bei höheren Energien abnehmen, ein entsprechender Einfluss auf die Dielektrizitätskonstante lässt sich allerdings bis zu Temperaturen von 3 - 4K nicht feststellen.

Für die Abweichung der Sättigungskurve vom theoretischen Verlauf gibt es allerdings noch einen zweiten Grund: Im Verhältnis J/J_c (Gl. IV.13 und 15) taucht das Produkt $\mu'^2 F^2$ auf, das aus dem Matrixelement $\vec{\mu}' \vec{F}$ (Gl. IV.1) stammt. Hier wurde offenbar zu sehr vereinfacht: In Wirklichkeit müsste in Gl. IV.13 das Produkt $(\vec{\mu}' \vec{F})^2$ stehen, wegen der Verteilung der Winkel zwischen $\vec{\mu}'$ und \vec{F} erhält man dann wiederum eine Verteilung der kritischen Intensität.

Das Ergebnis für die Sättigungskurve ist ähnlich, wie im Fall einer Verteilung von Relaxationszeiten τ_1 .

Im Ganzen gesehen zeigt es sich, dass das Tunnelmodell zwar weitere Parameter in die Analyse der Ergebnisse einführt, dass aber dafür auch manche der experimentellen Ergebnisse besser erklärt werden können. Der grosse Vorteil ist aber, dass es sich um ein mikroskopisches Modell handelt; man versucht also, die niederenergetischen Anregungen auf atomare Bewegungen im amorphen Netzwerk zurückzuführen. Zu klären bleibt freilich noch, um was für eine Bewegung und von welchen Atomen oder Atomgruppen es sich dabei handelt - und es fehlt noch der Beweis dafür, dass das Tunnelmodell an sich zutrifft. Dafür sprechen Messungen der Zeitabhängigkeit der spezifischen Wärme /102,103/. Einen Hinweis würde der Nachweis liefern, dass die Relaxationszeit τ_1 , wie sie in Ultraschall- und dielektrischen Messungen eingeht, von der Zeit abhängt.

VIII. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

In der vorliegenden Arbeit wird zum ersten Mal gezeigt, dass die niederenergetischen Anregungen, die die thermischen und akustischen Eigenschaften der Gläser bei tiefen Temperaturen bestimmen, auch für ihre dielektrischen Eigenschaften massgebend sind.

Der Beitrag dieser Anregungen führt zu einer ungewöhnlichen Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten im Mikrowellenbereich: Sie nimmt zunächst bei zunehmender Temperatur logarithmisch ab, durchläuft ein Minimum und steigt über ca. 3 - 5K wieder stark an. Die Absorption nimmt bei niedriger Intensität ebenfalls zunächst mit zunehmender Temperatur ab und oberhalb von 3 - 5 K findet man auch hier wieder einen steilen Anstieg. Bei höheren Intensitäten zeigt sich, dass der Mechanismus, der für die Absorption bei tiefen Temperaturen ($T \lesssim 4K$) massgeblich ist, gesättigt werden kann. Dies führt zu einer drastischen Abnahme der Absorption, sie kann bei 0,4K und 10GHz um mehr als einen Faktor 100 variiert werden.

Diese Resultate lassen sich, wie bisher schon die akustischen Anomalien, mit der Annahme erklären, dass die niederenergetischen Anregungen Zwei-Niveau-Systeme sind, für deren Kopplung an elektrische Felder sich Dipolmomente definieren lassen. Die Messungen erlauben, das Produkt des Quadrats dieser Dipolmomente mit der Zustandsdichte der Anregungen anzugeben. Dabei zeigt sich, dass im Gegensatz zum akustischen Fall, die Kopplung

an das elektrische Feld von der Gegenwart von polaren Gruppen abhängt. Es ist also nicht jedes akustisch aktive Zwei-Niveau-System auch dielektrisch anregbar.

Aus der Sättigung der Absorption ergibt sich ein unerwartetes Resultat: Die Linienbreite der Anregungen scheint mit nahezu T^3 zuzunehmen, ein Ergebnis, das nicht in die bisherigen Vorstellungen passt. Hier wird es notwendig, die Theorie zu modifizieren, oder ganz neue Überlegungen einzuführen. Als erstes müssen dazu die wenigen vorhandenen Daten durch weitere Experimente erweitert werden.

Es sei aber auch auf die praktische Bedeutung der Absorptionsmessung hingewiesen: Bei der Auswahl von Dielektrika für Tieftemperaturzwecke sollte berücksichtigt werden, dass die Mikrowellenabsorption nicht nur stark von der Konzentration an polaren Verunreinigungen abhängen kann, sondern dass sie sich auch mit der Intensität (bzw. Feldstärke) um mehrere Grössenordnungen ändern kann.

Aus dem zuvor Gesagten geht hervor, dass ein grosses Hindernis für eine bessere Analyse der Messergebnisse die Unklarheit über die Relaxationszeiten der Anregungen ist. Vielleicht kann hier ein neues Experiment umfassendere Informationen liefern: Es ist kürzlich gelungen, mit kurzen Ultraschallimpulsen ein Phononenecho der Zwei-Niveau-Systeme zu beobachten /104/. Dieser Effekt ist völlig analog zum Spinecho bei der magnetischen Resonanz, es lassen sich daraus Informationen über die Lebensdauer und die Resonanzbreite der Zwei-Niveau-Systeme beziehen, bisher allerdings nur bei sehr tiefen Temperaturen ($T \lesssim 100$ mK). Ein ähnliches Experiment sollte auch im dielektrischen Fall durch-

föhrbar sein, m6glichlicherweise liesse sich auf dieser Basis auch ein "Phononenlaser" herstellen.

Für die nähere Zukunft bleibt aber als dringlichste Aufgabe, die Natur der niederenergetischen Anregungen zu finden. Hierzu wäre es besonders wichtig, ihre Lebensdauer im angeregten Zustand und deren Verteilung über einen grösseren Bereich der Energieaufspaltung zu messen, um endlich einen schlüssigen Beweis über die Gültigkeit des Tunnelmodells zu bekommen. Und schliesslich sollte es möglich sein, durch gezielt in die Glasstruktur eingebrachte Ionen die dielektrische Anregung an definierten Stellen vorzunehmen, um Auskünfte darüber zu erhalten, welche Atome oder Atomgruppen und welche Bewegung zu den niederenergetischen Zuständen föhren.

LITERATURVERZEICHNIS

- /1/ S.HUNKLINGER, W.ARNOLD, in "Physical Acoustics"
(R.N. Thurston and W.P. Mason eds), Vol. 12,
S. 155 ff. (1976)
- /2/ B.E. WARREN, H.KRUTTER, MORNINGSTAR, J.Amer.
Ceram. Soc. 19, 202 (1936)
- /3/ G.HARTLEIF, Z.Anorg.Chem. 238, 353 (1938)
- /4/ J.ZARZYCKI, Verres Refractaires 11, 3 (1957)
- /5/ R.L.MOZZI, B.E.WARREN, J.Appl.Cryst. 2, 164
(1969)
- /6/ J.H.KONNERT, J.KARLE, Nature, Phys.Sect. 236,
92 (1972)
- /7/ J.R.G.DA SILVA, D.G.PINATTI, C.E.ANDERSON,
M.L. Rudee, Phil.Mag. 31, 713 (1975)
- /8/ R.L. Mozzi, B.E.WARREN, J.Appl.Cryst. 3, 251
(1970)
- /9/ R.J.BELL, P.DEAN, Phil. Mag 25, 1381 (1972)
- /10/ K.S.EVSTROPYEV, E.A.PORAI-KOSHITS, J.Non-Cryst.
Solids 11, 170 (1972)
- /11/ R.CHAUDHARI, J.F.GRACZYK, M.P.CHARBNAU, Phys.Rev.
Lett. 29, 425 (1972)

- /12/ S.R.HERD, P.CHAUDHARI, Phys.stat.sol. (a) 26,
627 (1974)
- /13/ D.E.SAYERS, E.A.STERN, F.W.LYTLE, Phys.Rev.Lett.
35, 584 (1975)
- /14/ R.E.ROBERTSON, J.Phys.Chem. 69, 1575 (1965)
- /15/ W.PECHHOLD, Kolloid-Z. 228, 1 (1968)
- /16/ P.J.FLORY, J.Chem.Phys. 17, 303 (1949)
- /17/ G.MARET, M.v.SCHICKFUS, zur Veröffentlichung vorge-
sehen
- /18/ P.FLUBACHER, A.J.LEADBETTER, J.A.MORRISON,
B.P.STOICHEFF, J.Phys.Chem.Sol. 12, 53 (1959)
- /19/ G.K.WHITE, J.A.BIRCH, Phys.Chem.Glasses 6, 85
(1965)
- /20/ N.BILIR, W.A.PHILLIPS, Phil.Mag. 32, 113 (1975)
- /21/ R.C.ZELLER, R.O.POHL, Phys.Rev. B4, 2029 (1971)
- /22/ J.JÄCKLE, Proceedings 4th Int.Conf. "The Physics of
Non-Cryst.Solids", 1976
- /23/ M.E.FINE, H.vanDUYNE, N.T. KENNEY, J.Appl.Phys.
25, 402 (1954)
- /24/ O.L.ANDERSON, H.E.BÖMMEL, J.Am.Ceram.Soc. 38, 125
(1955)
- /25/ C.K.JONES, P.G.KLEMENS, J.A.RAYNE, Phys.Lett. 8,
31 (1964)

- /26/ J.T.KRAUSE, J.Am.Ceram.Soc. 47, 103 (1964)
- /27/ J.T.KRAUSE, C.R.KURKJIAN, J.Am.Ceram.Soc. 51, 226 (1968)
- /28/ R.E.STRAKNA, H.T.SAVAGE, J.Appl.Phys. 35, 1445 (1964)
- /29/ A.S.PINE, Phys.Rev. 185, 1187 (1969)
- /30/ W.W.SCOTT, R.K.McCRONE, Phys.Rev. B 1, 3515 (1970)
- /31/ O.L. ANDERSON, H.E.BÖMMEL, J.Am.Ceram.Soc. 38, 125 (1955)
- /32/ R.E. STRAKNA, Phys.Rev. 123, 2020 (1961)
- /33/ M.R. VUKCEVICH, J.Noncryst.Sol. 11, 25 (1972)
- /34/ M.HASS, Sol.State Comm. 7, 1069 (1969)
- /35/ z.B. R.SHUKEV, R.W.GAMON, Light Scattering in Solids, Paris 1971, p. 334
- /36/ G.WINTERLING, Phys.Rev. B 12, 2432 (1975)
- /37/ N.THEODORAKOPOULOS, J.JÄCKLE, Phys.Rev. B 14, 2637, (1976)
- /38/ R.O.POHL, G.L.SALINGER, Workshop on the nature of the glassy state, Annals of the New York Academy of Science, 1976
- /39/ S.HUNKLINGER, W.ARNOLD, S.STEIN, R.NAVA, K.DRANSFELD Phys.Lett. 42A, 253 (1972)

- /40/ B.GOLDING, J.E.GRAEBNER, B.I.HALPERIN, R.J.SCHUTZ
Phys.Rev.Lett. 30, 223 (1973)
- /41/ S.HUNKLINGER, W.ARNOLD, S.STEIN, Phys.Lett. 45 A,
311 (1973)
- /42/ A.BACHELLERIE, in "Proc. of Satellite Symposium
of the Eighth Int.Congr.on Acoust.and Microwave
Acoust.", University of Lancaster, pp.93
- /43/ B.GOLDING, J.E.GRAEBNER, R.J.SCHUTZ, Phys.Rev.
B 14, 1660 (1976)
- /44/ W.ARNOLD, S.HUNKLINGER, S.STEIN, J.Non-Cryst.Solids
14, 192 (1974)
- /45/ K.K.MON, Y.J.CHABAL, A.J.SIEVERS, Phys.Rev.Lett. 35,
1352 (1975)
- /46/ W.A.PHILLIPS, J.Low Temp.Phys. 7, 351 (1972)
- /47/ P.W.ANDERSON, B.I.HALPERIN, C.VARMA, Phil. Mag.
25, 1 (1972)
- /48/ R.B.STEPHENS, Phys.Rev. B 13, 852 (1976)
- /49/ J.C.LASJAUNIAS, R.MAYNARD, D.THOULOUZE, Sol.
State Comm. 17, 1045 (1975)
- /50/ S.HUNKLINGER, L.PICHE, J.C.LASJAUNIAS, K.DRANSFELD,
J.Phys. C8, L 423 (1975)
- /51/ J.C. LASJAUNIAS, D.THOULOUZE, Sol. State Comm. 14,
957 (1974)

- /52/ L.PICHE, Doktorarbeit, Grenoble 1976
- /53/ R.O.POHL, W.F.LOVE, R.B.STEPHENS, Proc.Int.Conf. on Amorphous and Liquid Semiconductors, p.1121 (1973)
- /54/ M.P.ZAITLIN, L.M.SCHERR, A.C.ANDERSON, Phys.Rev. B 12, 4487 (1975)
- /55/ J.JÄCKLE, Z.Physik 275, 212 (1972)
- /56/ E.H.JACOBSEN, K.W.H.STEVENS, Phys.Rev. 129, 2036 (1963)
- /57/ L.PICHE, R.MAYNARD, S.HUNKLINGER, J.JÄCKLE, Phys.Rev. Letters 32, 1426 (1974)
- /58/ W.HEINICKE, G.WINTERLING, K.DRANSFELD, J.Acoust.Soc. Am. 49, 954 (1971)
- /59/ J.PEOULS, R.VACHER, Sol.State Comm. 16, 279 (1975)
- /60/ J.PELOUS, R.VACHER, zur Veröffentlichung vorgesehen
- /61/ P.A.FLEURY, K.B.LYONS, Phys.Rev.Letters 36, 1188 (1976)
- /62/ E.M.AMRHEIN, Glastechn.Ber. 42, 52 (1969)
- /63/ J. VOLGER, J.M.STEVELS, Philips Res. Repts. 11, 452 (1956)
- /64/ S.H.MAHLE, R.D.McCOMMON, Phys.Chem.Glasses 10, 222 (1969)
- /65/ R.E.JAEGER, J.Am.Ceram.Soc. 51, 57 (1968)

- /66/ M.G.R.ZOBEL, Thesis, University of Bristol
- /67/ z.B. J.A.SAUER, Polymer Science Symposium N° 32, 69 (1971)
- /68/ F.H.MÜLLER, O.HEYBEY, G.KNISPEL, Kolloid-Z.u.Z. Polymere 251, 932 (1973)
- /69/ W.A.PHILLIPS, Proc.R.Soc.Lond. A 319, 565 (1970)
- /70/ R.A.J.CARSON, Proc.R.Soc.Lond. A 332, 255 (1973)
- /71/ O.HEYBEY, F.H.MÜLLER, Kolloid-Z.u.Z.Polymere 251 383 (1973)
- /72/ H.B.ROSENSTOCK, J.Phys.Chem.Sol. 23, 659 (1962)
- /73/ H.B.ROSENSTOCK, J.Non-Cryst.Sol. 7, 123 (1972)
- /74/ J.KRÜGER, Phys.Chem.Glasses 13, 9 (1972)
- /75/ M.P.BALTES, Sol.State Comm. 13, 225 (1973)
- /76/ z.B. P.CHAUDHARI, J.F.GRACZYK, H.P.CHARBNAU, Phys.Rev.Lett. 29, 425 (1972)
- /77/ P.FULDE, F.WAGNER, Phys.Rev. Lett. 27, 1280 (1971)
- /78/ S.TAKENO, M.GODA, Progr. Theor.Phys. 47, 790 (1972)
- /79/ S.TAKENO, M.GODA, Progr.Theor.Phys. 48, 1468 (1972)
- /80/ G.J.MORGAN, D.SMITH, J.Phys.C 7, 649 (1974)
- /81/ D.WALTON, Sol. State Comm. 14, 335 (1974)

- /82/ J.A.SUSSMANN, Phys.kond.Mat. 2, 146 (1964)
- /83/ J.JÄCKLE, L.PICHE, W.ARNOLD, S.HUNKLINGER, J.Non-Cryst.Sol. 20, 365 (1976)
- /84/ A.BACHELLERIE, P.DOUSSINEAU, A.LEVELUT, T.A. THU-THUY, J.Physique 38, (1977) (zur Veröffentlichung vorgesehen)
- /85/ M.v.SCHICKFUS, S.HUNKLINGER, zur Veröffentlichung vorgesehen
- /86/ z.B. T.A.STEGUN, M.A.ABRAMOVITZ, "Handbook of Mathematical Functions", (Dover 1964)
- /87/ z.B.: C.KITTEL, Einführung in die Festkörperphysik S. 463 (München 1969)
- /88/ G.GOUBEAU, Elektromagnetische Wellenleiter und Hohlräume, Stuttgart 1955
- /89/ C.LAERMANS, L.PICHE, W.ARNOLD, S.HUNKLINGER, Proc. 4th Int.Conf. "The Physics of Non-Crystalline Solids", 1976
- /90/ Lieferant: Heraeus-Schott Quarzschmelze GmbH, 645 Hanau
- /91/ G.HETHERINGTON, K.H.JACK, Phys.Chem.Glasses 3, 129 (1962)
- /92/ Lieferant: Jenaer Glaswerke Schott und Gen., 66 Mainz
- /93/ Lieferant: Jenaer Glaswerke Schott und Gen., 66 Mainz
- /94/ A.ASSFALG, J.Phys.Chem.Solids 36, 1389 (1975)

- /95/ Die Proben (amorphes PET) wurden freundlicherweise Von Herrn Dr. Liska, Universität Ulm, zur Verfügung gestellt
- /96/ Die Probe wurde von Herrn Dr. Wendorff, Universität Mainz, synthetisiert und für die Messungen zur Verfügung gestellt.
- /97/ J.VERWEEL, Philips Res. Repts. 20, 404 (1965)
- /98/ M.v.SCHICKFUS, C.LAERMANS, W.ARNOLD, S.HUNKLINGER, Proc. 4th Int.Conf. "The Physics of Non-Crystalline Solids" 1976
- /99/ B.GOLDING, J.E.GRAEBNER, Phys.Rev.Lett. 37, 1248 (1976)
- /100/ R.B.STEPHENS, Phys.Rev. B 14, 754 (1976)
- /101/ V.NARAYANAMURTI, R.O.POHL, Rev.Mod.Phys. 42, 201 (1970)
- /102/ W.P.GOUBEAU, R.A.TAIT, Phys.Rev.Lett. 34, 1220 (1975)
- /103/ J.HEINRICHS, N.KUMAR, Phys.Rev.Lett. 36, 1406 (1976)
- /104/ B.GOLDING, J.E.GRAEBNER, Phys.Rev.Lett. 37, 852 (1976)

Die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse wurden teilweise veröffentlicht in

Phys.Rev.Letters 35, 876 (1975)

J.Phys. C 9, L-439 (1976)

Proc. 14th Int.Conf.on Low Temperature Physics, Band 3, S.5

Proc. 4th Int.Conf. "The Physics of Non-Crystalline Solids", 1976

Mein Dank richtet sich an erster Stelle an Herrn Professor K. Dransfeld, der es mir ermöglichte, dieses interessante Thema zu bearbeiten. Sein andauerndes Interesse, verbunden mit kritischen Diskussionen, bewahrte mich vor manchem Fehler und trug wesentlich zum Gelingen der Arbeit bei.

Zu grossem Dank verpflichtet bin ich aber auch Herrn Dr. S. Hunklinger. Unter seiner Anleitung gelang mir der "Einstieg" in die Tieftemperatur-Anomalien der Gläser und die damit befassten praktischen und theoretischen Arbeiten. Besonders hervorheben möchte ich seine beispielhafte Betreuung und die Mühe, die er sich beim Lesen des Manuskripts dieser Arbeit machte.

Eine grosse Hilfe waren die zahlreichen Ratschläge und Diskussionsbeiträge meiner Kollegen. Hier möchte ich besonders Herrn Dr. L. Piché nennen, der auch bei einigen Messungen tatkräftige Hilfe leistete. Herr Dr. W. Arnold und Frau Dr. C. Laermans waren immer bereit, mir mit Rat und Tat zur Seite zu stehen.

Weiter möchte ich mich bei Herrn P. Wimmer für die gute Arbeit, die er bei der Anfertigung der Messapparaturen leistete, und bei Fräulein D. Schmid und Herrn M. Bichler für die Hilfe bei der Fertigstellung des Manuskripts bedanken.

