ODMR-Untersuchungen an Terbium-Gallium-Granat ($Tb_3Ga_5O_{12}$) und Kaliumtantalat ($KTaO_3$)

Dissertation
zur Erlangung des Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften

von

Bernd Faust

genehmigt vom Fachbereich Physik der

Universität Osnabrück

Osnabrück 1997

Inhaltsverzeichnis

Kapitel 1

Einleitung

Im Zeitalter der modernen Informationstechnologien ist die Nutzung von elektronischer Datenverarbeitung und im besonderen der Datenaustausch über Computernetzwerke (z.B. Internet) zur Alltäglichkeit geworden. In der Wirtschaft zählt dieser Technologie- und der damit verbundene Dienstleistungsbereich zu den wichtigsten Wachstumsgebieten. Dennoch zeichnet sich ab, daß die zugrundeliegenden Technologien, basierend auf elektronischen Schaltungen, bald an ihre physikalischen Grenzen stoßen werden, da der Markt eine immer schnellere Verarbeitung und Übertragung, sowie eine wachsende Speicherdichte der Daten fordert. Die Verarbeitung und Übermittlung der Informationen auf optischem Wege bietet einen vielversprechenden Ausweg aus diesen Problemen. Gegenüber der konventionellen elektronischen Methode können Daten mit Licht etwa 1000 mal schneller transportiert und gespeichert werden. Ferner ist die Möglichkeit gegeben, dreidimensionale Informationsspeicher zu entwickeln. So sind holographische Festkörperspeicher als Prototypen bereits realisiert worden. Neue Konzepte der Technik benötigen allerdings auch die Bereitstellung entsprechender Materialien. Der Forschung auf dem Gebiet der Integrierten Optik und Optoelektronik und natürlich der notwendigen Basismaterialien kommt dadurch eine sehr große Bedeutung zu. Diese Arbeit ist im Bereich der Untersuchung und Charakterisierung geeigneter Ausgangsmaterialien angesiedelt.

Die Erforschung oxidischer Materialien für elektro- und magnetooptische Anwendungen ist der Kernpunkt des Sonderforschungsbereiches 225 der Deutschen Forschungsgemeinschaft an der Universität Osnabrück. Die verschiedenen sich ergänzenden Untersuchungsbereiche bestehen aus der Herstellung und Charakterisierung der Materialien. Weitere Schwerpunkte bilden die Suche nach praktischen Anwendungen in Hinblick auf die optische Nachrichten- und Informationstechnik. Dabei kommt der Untersuchung von submikroskopischen Defekten erhöhte Bedeutung zu, ebenso dem Entwickeln von Modellen zur theoretischen

Beschreibung von Defekten und den damit verbundenen anwendungsrelevanten physikalischen Effekten. Ein wichtiges Forschungsgebiet im Bereich der Anwendungen stellt die bereits erwähnte holographische Datenspeicherung dar, deren Grundlage der photorefraktive Effekt in den oxidischen Kristallen ist.

Neue Ergebnisse aus dem Forschungsbereich Material-Charakterisierung und Identifizierung von Defekten bilden den Kern der vorliegenden Arbeit. Als Untersuchungsmethode wurde die optisch detektierte magnetische Resonanz, kurz ODMR, gewählt. Im Gegensatz zur klassischen Elektronen-Spin-Resonanz (ESR) hat man hier den Vorteil, auch über die optischen Eigenschaften der beobachteten Defektzentren Informationen zu gewinnen. Ein Nachteil der ODMR-Methode liegt allerdings in den speziellen Anforderungen an die Symmetrie des Kristallgitters und damit auch der physikalischen Eigenschaften der Proben. Wie bei allen polarisationsspektroskopischen Techniken ist es wichtig, daß der Wirtskristall des untersuchten Defekts sich bezüglich der Lichtpolarisation möglichst neutral bzw. zumindest in Beobachtungsrichtung isotrop verhält. Bei kubischen Kristallen wie Kaliumtantalat ($KTaO_3$) ist dies in idealer Weise gegeben. Ferner bietet sich dieses Material auch wegen seiner engen strukturellen Verwandtschaft zum anwendungsrelevanten ferroelektrischen, aber nicht mit ODMR-Methoden untersuchbarem Kaliumniobat ($KNbO_3$) und Bariumtitanat ($BaTiO_3$) an. ODMR--Messungen müssen bei sehr tiefen Temperaturen (T$\sim$2 K) erfolgen, um ein ausreichendes Meßsignal zu erhalten (siehe Kap. 2.1). Für $BaTiO_3$-Proben bedeutet dies, daß sie beim Abkühlen von Raumtemperatur zunächst bei T$\sim$278 K einen Übergang von der tetragonalen in die orthorhombische Phase und anschließend bei T$\sim$183 K einen weiteren Übergang von der orthorhombischen in die rhomboedrische Phase erfahren. Diese Phasenübergänge geschehen nicht geordnet und führen zu einer Domänenbildung im Kristall, der dann opaque erscheint und so für polarisationsspektroskopische Untersuchungen unbrauchbar ist.

Im Rahmen dieser Arbeit gelang es, verschiedene Eisendefekte in $KTaO_3$ zu identifizieren, und es wurde zum ersten mal eindeutige Information über die spektralen Eigenschaften der optischen Absorption der Störstellen gewonnen. Im ferroelektrischen $BaTiO_3$ spielt Eisen in den aktuellen Modellen zur Beschreibung der mikroskopischen Ursachen der Photorefraktivität eine zentrale Rolle. Die hier vorgestellten Ergebnisse könnten in dieser Diskussion wichtige neue Beiträge liefern.

Das ebenfalls untersuchte Material Terbium-Gallium-Granat ($Tb_3Ga_5O_{12}$) zeigt anders als $KTaO_3$ einen – wenn auch kleinen – photorefraktiven Effekt. Das durch die Kristallsymmetrie begründete Ausscheiden des elektrooptischen Effekts als Ursache der beobachtbaren lichtinduzierten Brechungsindexänderung macht dieses Material besonders interessant. Mit den ODMR-Methoden konnte eine photochrome Ce^{3+}-Bande als Ursache für die Photorefraktivität identifiziert werden.

Aufgrund seines paramagnetischen Tb-Teilgitters entzieht sich TGG der Untersuchung von Störstellen durch die konventionelle Elektronen-Spin-Resonanz. Gründe hierfür liegen in der zu starken Mikrowellenabsorption einer solchen Probe, welche zu Abstimmproblemen des ESR-Spektrometers führt. Vor dem starken Signalhintergrund der Resonanzen des Tb-Gitters ist es praktisch unmöglich, das Spektrometer so abzustimmen, daß auch Resonanzen von Defekten in geringer Konzentration aufgelöst werden können. Die in dieser Arbeit verwendete Methode der optisch detektierten magnetischen Resonanz bietet einen Ausweg aus der geschilderten Problematik. Da bei dieser Methode der Nachweis der Resonanz nicht direkt über die Mikrowellenabsorption erfolgt, sondern durch eine optische Detektion, gewinnt man bezüglich der Signaltrennung einen weiteren Freiheitsgrad. Es besteht dadurch die Möglichkeit, bei spektral getrennten optischen Banden der verschiedenen Resonanzursachen, eine eindeutige Trennung der ESR-Signale und Zuordnung zu den optischen Übergängen zu erreichen. Im Falle des TGG sind die optischen Übergänge von Tb^{3+} und Ce^{3+} spektral getrennt, dadurch lassen sich die Resonanzen des Kristallgrundgitters von denen des Ce^{3+}-Defekts über deren individuelle Absorptionen zweifelsfrei unterscheiden.

Die Arbeit ist in sechs Kapitel gegliedert. Das erste Kapitel besteht aus dieser Einleitung und soll die Motivation des Projektes beleuchten.

Die verwendeten Meßverfahren werden im zweiten Kapitel vorgestellt. Dazu erfolgt zunächst eine Einführung in die Theorie der Elektronenspinresonanz. Der magnetische Zirkulardichroismus und seine Verwendung zum optischen Nachweis einer Elektronenspinresonanz wird in den beiden folgenden Abschnitten erläutert. Mit einer Darstellung der ebenfalls in den Untersuchungen genutzten Phänomene linearer Dichroismus und Faraday-Effekt schließt dieses Kapitel.

Eine Vorstellung der apparativen Grundlagen findet sich im dritten Kapitel. Im ersten Abschnitt werden die optischen Komponenten und die Nachweiselektronik des Experiments beschrieben, eng damit verbunden ist die sich anschließende Diskussion über die Entstehung von für die Polarisationsspektroskopie typischen Artefakten. Eine Beschreibung der verwendeten Mikrowellentechnik komplettiert die Beschreibung des Versuchsaufbaus.

Das vierte Kapitel ist den untersuchten Materialien gewidmet. Hier findet man eine kurze Auflistung der wichtigsten Eigenschaften und Präparation der untersuchten Proben.

Im fünften Kapitel werden die experimentellen Ergebnisse vorgestellt. Der erste Abschnitt faßt die Untersuchungen an den Terbium-Gallium-Granaten zusammen. Dabei wird ausführlich auf für die Experimente wichtige Eigenarten dieses Materials eingegangen. Der zweite Abschnitt beschreibt die Messungen an den $KTaO_3$-Proben. Die in diesem Material identifizierten Zentren werden nacheinander vorgestellt und diskutiert.

Das sechste und letzte Kapitel schließlich enthält eine zusammenfassende Diskussion und eine breiter angelegte Interpretation der erzielten Ergebnisse mit einem Ausblick auf sich anbietende zukünftige Projekte. Abschließend werden noch einige Verbesserungsvorschläge für die Technik des Versuchsaufbaus gegeben.

Kapitel 2

Experimentelle Methoden

2.1 Optisch detektierte magnetische Resonanz (ODMR via MCD)

Bevor hier ein Einblick in die Grundlagen der optisch detektierten magnetischen Resonanz (ODMR) erfolgt, ist es sinnvoll, sich zunächst mit den zugrundeliegenden Methoden der konventionellen Elektronenspinresonanz (ESR) und des magnetischen Zirkulardichroismus (MCD) zu beschäftigen.

Elektronenspinresonanz (ESR)

Mit der Technik der ESR ist es möglich, eine Änderung der Spin-Orientierung von ungepaarten Elektronen, wie sie z.B. häufig an Defekten in Kristallen vorhanden sind, nachzuweisen. Grundlage ist hier der Nachweis von Hochfrequenzübergängen zwischen elektronischen Energieniveaus. Der einfachste Fall wäre ein einzelnes Elektron, dessen energetischer Zustand durch ein externes statisches Magnetfeld über den Zeeman-Effekt aufspaltet. Ein durch Mikrowelleneinstrahlung (im GHz-Bereich) erzielter Übergang vom Grundzustand in den angeregten Zustand wird bei der konventionellen ESR über die vom Elektron absorbierte Mikrowellenleistung detektiert. Die aus der Resonanzbedingung erhaltenen Parameter ermöglichen es, Aussagen zur mikroskopischen Struktur einer solchen paramagnetischen Störstelle zu machen.

Im folgenden soll etwas tiefer auf die Methoden zur Deutung der experimentell gefundenen Resonanzübergänge eingegangen werden. Der erste Schritt ist die Suche nach einem Hamiltonoperator $\mathcal{H}$, der das System der Störstelle ausreichend beschreibt. Der benötigte Hamiltonoperator setzt sich aus mehreren Termen, die unterschiedliche Wechselwirkungen bzw. Störungen im System beschreiben, zusammen. Die Reihenfolge der Terme entspricht dem üblichen energetischen Einfluß:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\mathrm{E}} + \mathcal{H}_{\mathrm{CF}} + \mathcal{H}_{\mathrm{SO}} + \mathcal{H}_{\mathrm{SS}} + \mathcal{H}_{\mathrm{ZE}} + \mathcal{H}_{\mathrm{HF}} + \mathcal{H}_{\mathrm{Q}} + \mathcal{H}_{\mathrm{ZN}} + \mathcal{H}_{\mathrm{II}} \tag{2.1}$$

(*E: kinetische und potentielle der Elektronen des freien Ions, CF: Kristallfeldpotential, SO: Spin-Bahn-Wechselwirkung, SS: Spin-Spin-Wechselwirkung, ZE: Spin- und Bahn-Zeeman-Effekt der Elektronen, HF: Hyperfein-Wechselwirkung, Q: Kernquadrupol-Wechselwirkung, ZN: Zeeman-Effekt des Kerns, II: Spin-Spin-Wechselwirkung der Nukleonen*).
Es bleibt noch zu bemerken, daß normalerweise nicht alle Terme zur Beschreibung des Defektsystems verwendet werden, es werden nur die wichtigsten berücksichtigt, was für jedes Problem neu abzuschätzen ist.

Die wichtigsten und für die in dieser Arbeit untersuchten Zentren relevanten Terme sollen kurz vorgestellt werden. Soll eine Spin-Resonanz an Elektronen beschrieben werden, so ist die elektronische Zeeman-Wechselwirkung eine Grundvoraussetzung für den verwendeten Hamilton-Operator. Die bereits aus der Atomphysik bekannte Zeeman-Wechselwirkung $\mathcal{H}_{\mathrm{ZE}}$ besitzt die Form

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\mathrm{ZE}} &= \mu_B \hat{\vec{\mathrm{B}}}(\hat{\vec{\mathrm{L}}} + g_e \hat{\vec{\mathrm{S}}}) && (2.2) \\ &= \mu_B \hat{\vec{\mathrm{B}}} g \hat{\vec{\mathrm{J}}}. && (2.3) \end{aligned}$$

Im Falle der Russel-Saunders-Kopplung (Gesamtspin $\hat{\vec{\mathrm{S}}}$ und Gesamtbahndrehimpuls $\hat{\vec{\mathrm{L}}}$ koppeln zum Gesamtdrehimpuls $\hat{\vec{\mathrm{J}}}$) kann man Gl. 2.2 als Gl. 2.3 schreiben, dann erhält g die Form

$$g = 1 + \frac{\mathrm{J}(\mathrm{J}+1) + \mathrm{S}(\mathrm{S}+1) - \mathrm{L}(\mathrm{L}+1)}{2\mathrm{J}(\mathrm{J}+1)}(g_e - 1) \tag{2.4}$$

und wird als Landé-Faktor bezeichnet. Bei Elektronen im Festkörper zeigt sich allerdings, daß wegen vorliegender niedriger Symmetrien die Erwartungswerte der Komponenten des Bahndrehimpulses L oft verschwinden; man spricht dann von einer „Löschung des Bahndrehimpulses“. Die Zeeman-Energie ist in solchen Fällen hauptsächlich durch $\hat{\vec{\mathrm{S}}}$ bestimmt. Nicht vollständig gelöschte Bahnmomente und Einflüsse des Kristallfeldes führen allerdings zu Abweichungen des g-Wertes von dem des freien Elektrons ($g_e = 2.0023$). Überdies kann aus dem skalaren g ein anisotroper Tensor zweiter Stufe werden, in dem sich die lokale Symmetrie des paramagnetischen Zentrums widerspiegelt. Trotzdem ist g in Festkörpern viel häufiger in der Nähe von g_e zu finden als in Atomen.

Für den Fall der vollkommenen Löschung von $\hat{\vec{\mathrm{L}}}$ führt der Zeeman-Term zu einer Energieaufspaltung $\Delta\mathrm{E}$ der Spinzustände $|\mathrm{m_s} = \pm\frac{1}{2}\rangle$ im Magnetfeld B gegeben durch

$$\Delta E = g_e \mu_B \mathrm{B}. \tag{2.5}$$

Mit elektromagnetischer Strahlung der Energie $h\nu = \Delta E$ ist es möglich, Übergänge zwischen den beiden Spinzuständen zu induzieren. Die Wechselwirkung findet dabei zwischen der magnetischen Komponente der Mikrowellenstrahlung und dem magnetischen Moment des Spins $\hat{\vec{\mu}} = g\mu_B\hat{\vec{S}}$ statt. Bei magnetischen Dipolübergängen gilt die Auswahlregel $\Delta m_s = \pm 1$. Im Experiment sind zuweilen auch Übergänge mit $\Delta m_s = \pm 2$ oder $\Delta m_s = \pm 4$ zu beobachten. Die Ursache hierfür kann z.B. die Beimischung von Zuständen mit anderen m_s sein oder die Übergänge werden durch die elektrische Komponente der Mikrowellenstrahlung induziert. In jedem Fall haben solche „verbotenen“ Übergänge eine deutlich geringere Übergangswahrscheinlichkeit als die „erlaubten“.

Der Kristallfeldterm $\mathcal{H}_{CF}$ beschreibt die Wechselwirkung zwischen dem Defekt und seinen Gitternachbarn. Dieser Term kann eine Energieverschiebung und Aufspaltung der elektronischen Zustände bewirken. Im Bereich der Elektronen-Spin-Resonanz werden die Kristallfeldanteile mit aus Drehimpulskomponenten bestehenden Polynomen beschrieben[1]. Diese Operatoren spiegeln die Punktsymmetrie am Defektplatz wieder. Man spricht daher von äquivalenten Operatoren[2], die z.B. in [1] und [2] tabelliert sind. In der Darstellung durch die äquivalenten Operatoren besitzt der Kristallfeldterm (für mindestens orthorhombische Symmetrie) die Form

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{CF} &= \sum_{\substack{k=2\\ \text{gerade}}}^{2S} \sum_{q=0}^{k} b_k^q O_k^q \qquad (2.6) \\ b_k^q &: \text{Kristallfeldparameter} \\ O_k^q &: \text{Stevens-Operatoren} \end{aligned}$$

und setzt sich damit aus geraden Potenzen von Spin-Operatoren und skalaren Parametern zusammen. Die Punktsymmetrie am Gitterplatz der Störstelle entscheidet darüber, welche Operatoren O_k^q und Parameter b_k^q zur Beschreibung des Kristallfeldes nötig sind. Die Kristallfeldparameter b_k^q werden meist durch Simulationsberechnungen von experimentell ermittelten ESR-Daten gewonnen. In einigen Fällen stellt sich heraus, daß nicht alle bei einer bestimmten Symmetrie erlaubten Parameter bzw. Operatoren nötig sind, um die im Experiment erhaltenen Ergebnisse zu beschreiben. Der Kristallfeldterm kann dann auf die signifikanten Operatoren reduziert werden.

Es gibt leider keine einheitliche Konvention bezüglich der Definition der Kristallfeldoperatoren, so daß verschiedene Kristallfeldparameter in der Literatur

[1]Kristallfeld-Terme, die zusätzlich noch Produkte aus Spin- und Magnetfeldkomponenten enthalten, spielen hier keine Rolle.

[2]In der Literatur auch als Stevens-Operatoren bezeichnet.

gebräuchlich sind. Der Vollständigkeit halber werden die für diese Arbeit wichtigen Relationen angegeben. Es gilt z.B. die Umrechnung $\mathrm{b}_2^0 = \mathrm{D}$ (axialer Parameter) oder $\mathrm{b}_4^0 = a/2$ (kubischer Parameter). Für die in dieser Arbeit diskutierten axialen Zentren $\mathrm{Fe}_{\mathrm{K}}^{3+}$-$\mathrm{O}_{\mathrm{I}}$ und $\mathrm{Fe}_{\mathrm{Ta}}^{3+}$-$\mathrm{V}_{\mathrm{O}}$ (S=5/2) beschreibt

$$\mathcal{H}_{\mathrm{CF}} = \mathrm{b}_2^0\mathrm{O}_2^0 = \mathrm{b}_2^0[\mathrm{S}_z^2 - \frac{1}{3}\mathrm{S}(\mathrm{S}+1)] \tag{2.7}$$

den Einfluß durch das Kristallfeld. Die Beschreibung der axialen Zentren $\mathrm{Fe}_{\mathrm{K}}^{4+}$-$\mathrm{O}_{\mathrm{I}}$ und $\mathrm{Fe}_{\mathrm{Ta}}^{2+}$-$\mathrm{V}_{\mathrm{O}}$ (S=2) benötigt dagegen noch einen kubischen Kristallfeldanteil, um die experimentellen Ergebnisse korrekt wiederzugeben:

$$\mathcal{H}_{\mathrm{CF}} = \mathrm{b}_2^0\mathrm{O}_2^0 + \mathrm{b}_4^0(\mathrm{O}_4^0 + 5\mathrm{O}_4^4). \tag{2.8}$$

Die ggf. zur theoretischen Beschreibung verwendeten Hamiltonoperatoren werden in den Diskussionsabschnitten der jeweiligen Zentren aufgeführt.

Magnetischer Zirkulardichroismus (MCD)

Die konventionelle ESR ermöglicht es, die Grundzustände paramagnetischer Störstellen und deren lokale Umgebung im Kristall zu untersuchen. Durch die Verknüpfung dieser Methode mit einer optischen Untersuchungstechnik erhält man weitere Informationen über die Eigenschaften des Defektes. Die optisch nachgewiesene ESR hat sich zu einem wichtigen experimentellem Werkzeug entwickelt, das zwei verschiedene Defekteigenschaften (optische und Mikrowellenabsorption) zum Nachweis nutzt. Im Rahmen dieser Arbeit ist der magnetische Zirkulardichroismus (MCD) in Transmission die optische Nachweissonde für die Spinresonanz. Ergänzend wurde auch die Faraday-Rotation zur Untersuchung einiger TGG-Proben verwendet. Das Hauptaugenmerk liegt aber auf dem MCD, dessen Definition und Eigenschaften nun kurz erläutert werden soll.

Das Lambert-Beersche Gesetz beschreibt die Intensitätsänderung ΔI von Licht, das die Strecke d in einem absorbierendes Medium zurücklegt .

$$\Delta I(d) = I_0[1 - \exp(-\alpha d)] \tag{2.9}$$

Die Absorptionskonstante α ist im allgemeinen eine dispersive Größe, $\alpha = \alpha(\omega)$, wobei ω die Lichtfrequenz bezeichnet. Sie kann auch eine Funktion der Polarisation des Lichts sein: $\alpha = \alpha(\pi, \sigma^+, \sigma^-)$, die Symbole π und σ stehen dabei für eine Polarisation parallel bzw. senkrecht zur Magnetfeldrichtung und $\sigma^\pm$ für die Spezialfälle rechts- und linkszirkularer Lichtpolarisation. Hängt der Unterschied zwischen links- und rechtszirkularem Absorptionskoeffizienten von einem äußerem Magnetfeld ab, so spricht man von einem magnetischen Zirkulardichroismus. In der üblichen experimentellen Anordnung der MCD-Spektrometer wird das Licht parallel zum Magnetfeld $\vec{\mathrm{B}}$ eingestrahlt. Es liegt also nur σ-Licht vor, und die Definition des MCD lautet:

$$\mathrm{MCD} := \frac{d}{4}(\alpha^-(\omega) - \alpha^+(\omega)). \tag{2.10}$$

Alternativ zu α wird in Diskussionen auch die optische Dichte A verwendet, sie ist definiert als der Logarithmus des Verhältnisses von der Lichtintensität vor und nach Durchlaufen eines absorbierenden Mediums:

$$\mathrm{A} := \log \frac{I_0}{I}. \tag{2.11}$$

Entsprechend läßt sich mit der Absorptionskonstante α schreiben:

$$\alpha := \frac{1}{d} \ln \frac{I_0}{I}. \tag{2.12}$$

Falls die Probendicke d konstant bleibt, gilt somit

$$\mathrm{MCD} \propto \mathrm{A}^- - \mathrm{A}^+. \tag{2.13}$$

Das Entstehen eines MCD wird später an einem konkreten Beispiel, dem Alkaliatommodell, weiter erläutert. Zunächst erfolgt eine Einführung in eine theoretische Beschreibung des MCD. Eine ausführliche Behandlung dieser Thematik ist in [3, 4] zu finden, das hier Gesagte erfolgt in Anlehnung an diese Quellen.

Wir beschränken uns auf die Darstellung der Berechnung des MCD für optische Dipolübergänge mit den Methoden der Quantenmechanik. Die wichtigsten Annahmen lauten: Die Ausbreitungsrichtung des Lichtes und die Feldrichtung des externen Magnetfeldes $\vec{\mathrm{B}}$ sei parallel zur z-Achse, wobei die x-y-Ebene des Mediums isotrope optische Eigenschaften aufweise. Weiterhin sollen der Grundzustand $|A\rangle$ und die angeregten Zustände $|J\rangle$ durch die Born-Oppenheimer-Näherung beschrieben sein. Die vibratorischen Zustände seien mit g und j bezeichnet und die elektronischen Subzustände der jeweils entarteten Zustände $|A\rangle$ und $|J\rangle$ mit α und λ.

Der Dipoloperator $\hat{m}^\pm$ für zirkular polarisiertes Licht lautet:

$$\hat{m}^\pm = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{m}_\mathrm{x} \pm i\hat{m}_\mathrm{y}), \tag{2.14}$$

wobei $\hat{m}_\mathrm{x}$ und $\hat{m}_\mathrm{y}$ die Dipoloperatoren für die x- bzw. y-Richtung (lineare Polarisation) kennzeichnen. Unter Verwendung von Fermis „Goldener Regel“ erhält man für die Differenz der optischen Dichte $\Delta\mathrm{A} = \mathrm{A}^- - \mathrm{A}^+$ von σ^-- und σ^+-polarisierten Übergängen und damit für den MCD:

$$\begin{aligned} \mathrm{MCD} \propto \frac{\Delta\mathrm{A}}{\hbar\omega} &= \gamma \sum_{\alpha\lambda gj} \frac{N_{A\alpha g}}{N} \left(\left| \langle A\alpha g | \hat{m}^- | J\lambda j \rangle \right|^2 - \left| \langle A\alpha g | \hat{m}^+ | J\lambda j \rangle \right|^2 \right) \\ &\times \quad \delta[(\hbar\omega_{J\lambda j} - \hbar\omega_{A\alpha g}) - \hbar\omega]. \end{aligned} \tag{2.15}$$

N bezeichnet die Dichte der absorbierenden Zentren insgesamt, $N_{A\alpha g}$ gibt deren Anteil im Zustand $|A\alpha g\rangle$ wieder. Der Faktor γ ist eine Proportionalitätskonstante und $\hbar\omega$ steht für die Energie des eingestrahlten Lichtes.

Die Linienform wird durch die relative Besetzung $\frac{N_{A\alpha g}}{N}$ der einzelnen vibronischen Niveaus des Ausgangszustandes sowie durch die Größe der Differenz der Matrixelemente in Verbindung mit der δ-Funktion bestimmt. Üblicherweise sind die einzelnen δ-Funktionen durch kleine Störungen verschmiert und überlagern sich zu einer „glatten“ Kurve $f(\hbar\omega)$. Die Matrixelemente können meistens in der Franck-Condon-Näherung berechnet werden, so daß der spektrale Verlauf von $f(\hbar\omega)$ durch die vibratorischen Überlappintegrale $\langle g|j\rangle$ bestimmt wird.

In Gl. 2.15 sind $\frac{N_{A\alpha g}}{N}$, die Funktionen $|A\rangle$ und $|J\rangle$, sowie deren Energien $\hbar\omega_{A/J}$ vom Magnetfeld abhängig. Berücksichtigt man dies durch Störungstheorie und führt die gerade erwähnte Formfunktion $f(\hbar\omega)$ ein, so ergibt sich aus Gl. 2.15 nach einer Vielzahl von Zwischenschritten Gl. 2.16. Auf die Angabe der entsprechenden Rechenschritte und der nötigen Näherungen soll hier jedoch aus Übersichtsgründen verzichtet werden.

$$\mathrm{MCD} \propto \frac{\Delta\mathrm{A}}{\hbar\omega} = \gamma\mu_B \mathrm{B} \left[\mathcal{A}_1 \left(\frac{\delta f(\hbar\omega)}{\delta\hbar\omega} \right) + \left(\mathcal{B}_0 + \frac{\mathcal{C}_0}{\mathrm{k_B T}} \right) f(\hbar\omega) \right] \tag{2.16}$$

Die Formfunktion $f(\hbar\omega)$ beschreibt die Energieabhängigkeit der Absorption und ist, wie bereits erwähnt, im wesentlichen durch das Überlappungsintegral der vibratorischen Funktionen von Grund- und angeregtem Zustand bestimmt. Es soll betont werden, daß die für den MCD gültige Funktion $f(\hbar\omega)$ identisch ist mit dem $f(\hbar\omega)$, welches die Form der „normalen“ Absorption ohne Magnetfeld bestimmt. MCD- und Absorptionsspektren sind also aus Banden gleicher Form zusammengesetzt. Die Dispersion des Terms proportional zu $\mathcal{A}_1$ ist allerdings durch die Ableitung von $f(\hbar\omega)$ bestimmt.

Die einzelnen Größen $\mathcal{A}_1, \mathcal{B}_0$ und $\mathcal{C}_0$ hängen alle vom Grund- und angeregten elektronischen Zustand ab und können wie folgt charakterisiert werden. Ein Auftreten des $\mathcal{A}_1$-Terms setzt voraus, daß mindestens der Grund- oder der angeregte Zustand entartet ist und diese Entartung durch ein Magnetfeld aufgehoben werden kann. Dieser Term hängt also mit den Niveauänderungen durch den Zeeman-Effekt zusammen. Die $\mathcal{A}_1$-Komponente des MCD kann in diamagnetischen und in paramagnetischen System auftreten.

Der ebenfalls in diamagnetischen und in paramagnetischen System auftretende Term $\mathcal{B}_0$ ist dagegen unabhängig von der Entartung der Zustände. Er definiert die Beimischung angeregter Zustände zu den ungestörten Zuständen $|A\alpha\rangle$ und $|J\lambda\rangle$.

Für das Auftreten des dritten Terms $\mathcal{C}_0$ hingegen ist ein paramagnetisches System und ein entarteter Ausgangszustand zwingende Voraussetzung. Eine weitere Bedingung ist die unterschiedlich starke Besetzung der Grundzustandskomponenten $|A\alpha\rangle$, was im thermischen Gleichgewicht durch die Boltzmann-Verteilung gegeben ist. Der für das Experiment wichtige paramagnetische Term besitzt die Form

$$\mathcal{C}_0 = \frac{1}{|A|}\sum_{\alpha\lambda}\langle A\alpha|\hat{\mathrm{L}}_\mathrm{z} + g\hat{\mathrm{S}}_\mathrm{z}|A\alpha\rangle^0 \left(\left|\langle A\alpha|\hat{m}^-|J\lambda\rangle^0\right|^2 - \left|\langle A\alpha|\hat{m}^+|J\lambda\rangle^0\right|^2\right). \quad (2.17)$$

In der Gleichung 2.16 ist $\mathcal{C}_0$ mit 1/T gewichtet, dies führt dazu, daß der Einfluß des paramagnetischen Terms bei tiefen Temperaturen an Bedeutung gewinnt. Abschätzungen für tiefe Temperaturen und Absorptionsbanden, wie sie typischerweise in der vorliegenden Arbeit untersucht werden ergeben, daß die diamagnetischen Terme $\mathcal{A}_1$ und $\mathcal{B}_0$ gegenüber dem paramagnetischen $\mathcal{C}_0$ zu vernachlässigen sind. Nimmt man eine Absorption bei der Energie von $\hbar\omega = 2.5$ eV mit der $1/e$-Breite von $2\Gamma = 0.25$ eV an, so findet man bei einer Temperatur von T=4.2 K, daß der paramagnetische Beitrag zum MCD mehr als 600 mal größer als die anderen zwei Komponenten ist. Wie bereits erwähnt, besitzt der paramagnetische MCD-Anteil die gleiche Formfunktion $f(\hbar\omega)$ wie die „normale“ Absorption. Dies gilt natürlich auch bei Anregungen in andere Zustände. Setzt sich ein MCD-Spektrum aus mehreren Übergängen zusammen (MCD $= \sum c_i f_i$) gilt $\alpha = \sum g_i f_i$ mit den selben Formfunktionen f_i für das Absorptionsspektrum. MCD- und Absorptionsspektren sind also aus den gleichen Banden zusammengesetzt, deren einzelne Beiträge allerdings verschieden gewichtet sein können und beim MCD auch ein negatives Vorzeichen haben können. Dies eröffnet die Möglichkeit, die durch MCD/ESR-Messungen gewonnene Information zur Zentrenidentifikation direkt auf ebenfalls gemessene Absorptionsbanden zu übertragen.

Nachweis der ESR über den MCD

Der Abschnitt zuvor zeigte, daß der MCD in einen paramagnetischen (MCD$_\mathrm{para}$, Term prop. $\mathcal{C}_0$) und einen diamagnetischen Teil (MCD$_\mathrm{dia}$, Terme prop. $\mathcal{A}_1, \mathcal{B}_0$) trennbar ist.

$$\mathrm{MCD} = \mathrm{MCD}_\mathrm{para} + \mathrm{MCD}_\mathrm{dia} \quad (2.18)$$

Für den Nachweis der ESR über den MCD ist nur dessen paramagnetischer Anteil von Bedeutung, was nun weiter verdeutlicht werden soll. Die in Gl. 2.16 wieder-gegebene Abhängigkeit des paramagnetischen Anteils des MCD von B und T gilt nur unter der Bedingung, daß die thermische Energie k_BT größer ist als die Zeemanaufspaltung des Grundzustandes $|A\rangle$. In unserem Experiment ist diese Bedingung durch die verwendeten tiefen Temperaturen ($T \sim 2$ K) und hohen Magnetfelder nicht immer erfüllt. Abhängig von der Struktur des Grundzustandes kann ein komplizierter Verlauf des MCD als Funktion von B auftreten. Für ein Kramersdublett ergibt sich jedoch der folgende einfache Zusammenhang:

$$\begin{aligned} \mathrm{MCD_{para}} \propto \left(\frac{\Delta \mathrm{A}}{\hbar\omega}\right)_{\mathrm{para}} &= \gamma \Delta a f(\hbar\omega) \tanh \frac{g\mu_B \mathrm{B}}{2\mathrm{k_B T}} \\ \Delta a &= \sum_\lambda \left(\left| \langle A\alpha | \hat{m}^- | J\lambda\rangle^0 \right|^2 - \left| \langle A\alpha | \hat{m}^+ | J\lambda\rangle^0 \right|^2 \right). \end{aligned} \tag{2.19}$$

Die Spinpolarisation P eines Zustandes mit S=1/2 ist definiert als $\mathrm{P} = \frac{n_- - n_+}{n_- + n_+}$ und berechnet sich im thermischen Gleichgewicht bei einem Feld B zu $\tanh \frac{g_e \mu_B \mathrm{B}}{2\mathrm{k_B T}}$. Aus Gl. 2.19 erkennt man, daß der $\mathrm{MCD_{para}}$ direkt proportional zur Spinpolarisation des Grundzustandes ist:

$$\begin{aligned} \mathrm{MCD_{para}(P)} \propto \mathrm{P} &= \frac{n_- - n_+}{n_- + n_+} \\ n_\pm &: \text{ Besetzungsdichte der Zustände } m_s = \pm 1/2 \end{aligned} \tag{2.20}$$

Das Prinzip des ESR-Nachweises über den MCD läßt sich gut an Gl. 2.20 erkennen. Wird der Gleichgewichtszustand der Spinpolarisation P durch mikrowelleninduzierte Übergänge verändert, schlägt sich dieser Resonanzeffekt in einer Verminderung des MCD-Signals nieder. Dies gilt unabhängig davon wie der Gleichgewichtszustand erreicht wurde, sei es thermisch oder durch optisches Pumpen. Um ein nennenswertes Signal zu erhalten, muß die mikrowellenbedingte Übergangsrate R in der Größenordnung der Spin-Gitter-Relaxationsrate $1/\tau$ liegen. Für $R\tau \gg 1$ ist prinzipiell eine komplette Auslöschung des MCD durch eine Gleichbesetzung ($n_- = n_+$) der Spin-Zustände bei Resonanz möglich. Diese Änderung des MCD wird in der vorliegenden Arbeit als ESR-Nachweis benutzt und als ODMR (optisch detektierte magnetische Resonanz) bezeichnet.

Zum Verständnis ist es hilfreich, sich das bisher gesagte an einem konkreten Modell zu veranschaulichen. Die Betrachtung des Überganges von einem s- in einen p-Zustand eines freien Alkali-Atoms ist für diesen Zweck gut geeignet, da die lokalen elektronischen Zustände eines Kristalldefektes diesen Atomzuständen häufig sehr ähnlich sind. In Abb. 2.1 ist das entsprechende Termschema dargestellt. Der Grundzustand spaltet im äußeren Magnetfeld durch den Zeeman-Effekt in die Spin-Zustände $m_s = \pm\frac{1}{2}$ auf. Die Spin-Bahn-Wechselwirkung trennt den angeregten p-Zustand in zwei Zustände mit $j = \frac{1}{2}$ und $j = \frac{3}{2}$. Das Magnetfeld wiederum spaltet diese beiden Niveaus weiter in die verschiedenen m_j-Zustände auf. Die zirkular polarisierten Übergänge ($\Delta m_j = \pm 1$) und deren relative Übergangswahrscheinlichkeiten sind der Zeichnung dargestellt.

Nimmt man eine Temperatur von T=0 K an, so ist nur der untere s-Zustand besetzt und alle Übergänge gehen von diesem Niveau mit $m_s = -\frac{1}{2}$ aus. Es gibt eine σ^+-Anregung in den $P_{1/2}$-Zustand mit der relativen Intensität 2. Im $P_{3/2}$-Niveau enden dagegen 2 Übergänge: eine σ^+-Anregung mit der relativen Intensität 1 und eine σ^--Anregung mit der relativen Intensität 3. Diese drei optischen Übergänge sind in Abb. 2.2(a) als Absorptionsbanden dargestellt. Das Teilbild (b) darunter gibt die Banden nach ihrer Polarisation getrennt wieder. Im Teilbild (c) schließlich, ist die dem MCD proportionale Größe $\Delta\alpha$ aufgetragen. Man erkennt, daß der MCD durch die unterschiedlichen Vorzeichen der Banden eine höhere Auflösung als die reine Absorption bieten kann.

Wird die Spin-Polarisation im s-Zustand durch ESR verringert, so schlägt sich dies aufgrund der Proportionalität (Gl. 2.20) im MCD nieder. Die mikrowelleninduzierten Übergänge bevölkern auch den Zeeman-Zustand mit $m_s = +\frac{1}{2}$, so daß auch von diesem Niveau aus optische Absorption möglich wird. Die so zusätzlich stattfindenden Anregungen besitzen die gleichen Übergangswahrscheinlichkeiten wie die aus dem ($m_s = -\frac{1}{2}$)-Niveau, sind aber entgegengesetzt polarisiert. Für den MCD bedeutet dies eine Abnahme der Intensität, bei eintretender Gleichbesetzung der ($m_s = \pm\frac{1}{2}$)-Zustände sogar die Auslöschung. Ruft die ESR eine Abweichung der Besetzungszahlen des Grundzustandes vom thermischen Gleichgewicht hervor, ist dies also über die Änderung des MCD-Signals registrierbar.

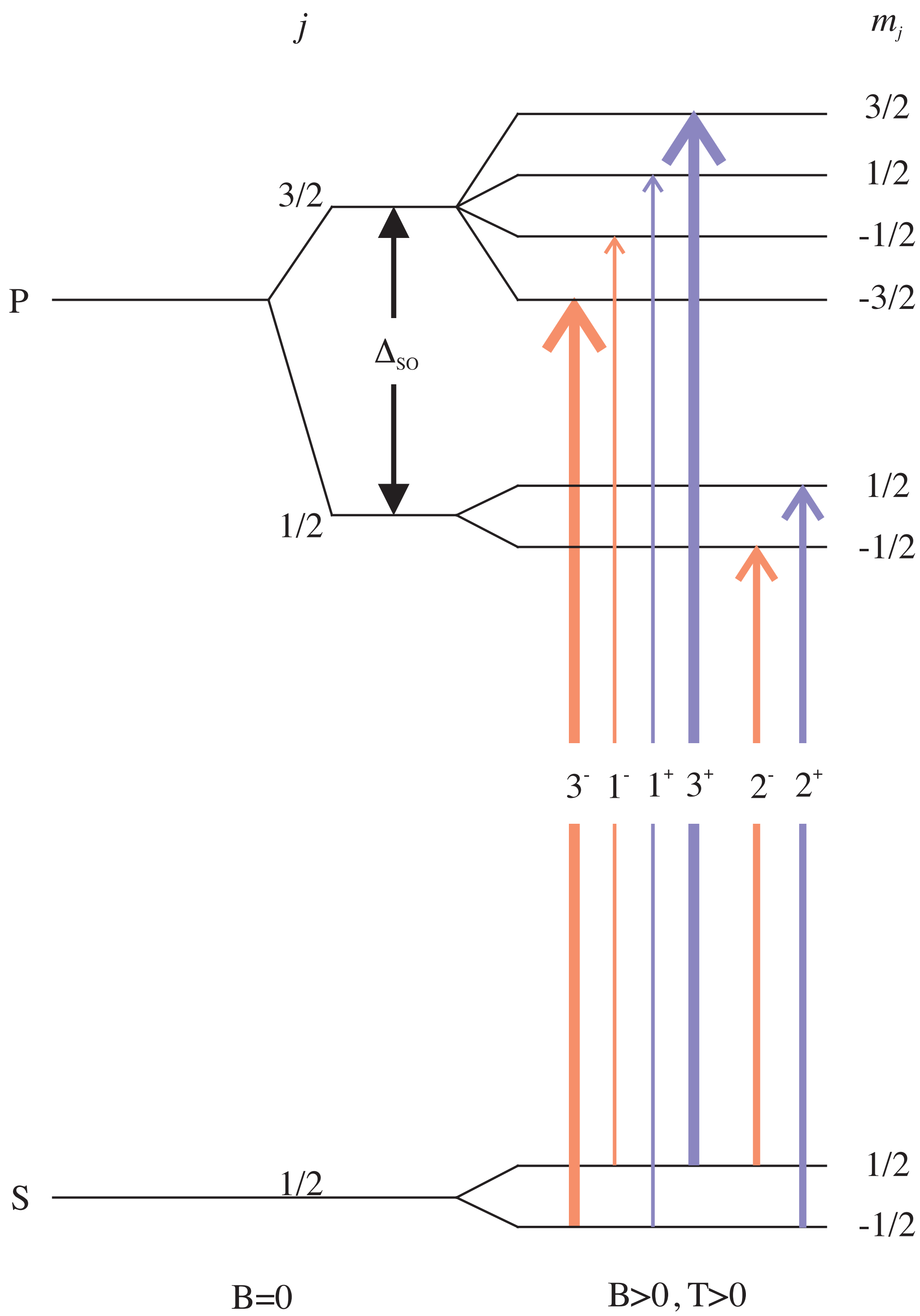

Abbildung 2.1: *Das Alkaliatommodell zeigt die Aufhebung der Energieentartung durch die Spin-Bahn-Kopplung und den Zeeman-Effekt. Die Zahlenwerte geben die relativen Übergangswahrscheinlichkeiten für die rechts- (+, blau) bzw. linkszirkularen (-, rot) Anregungen wieder.*

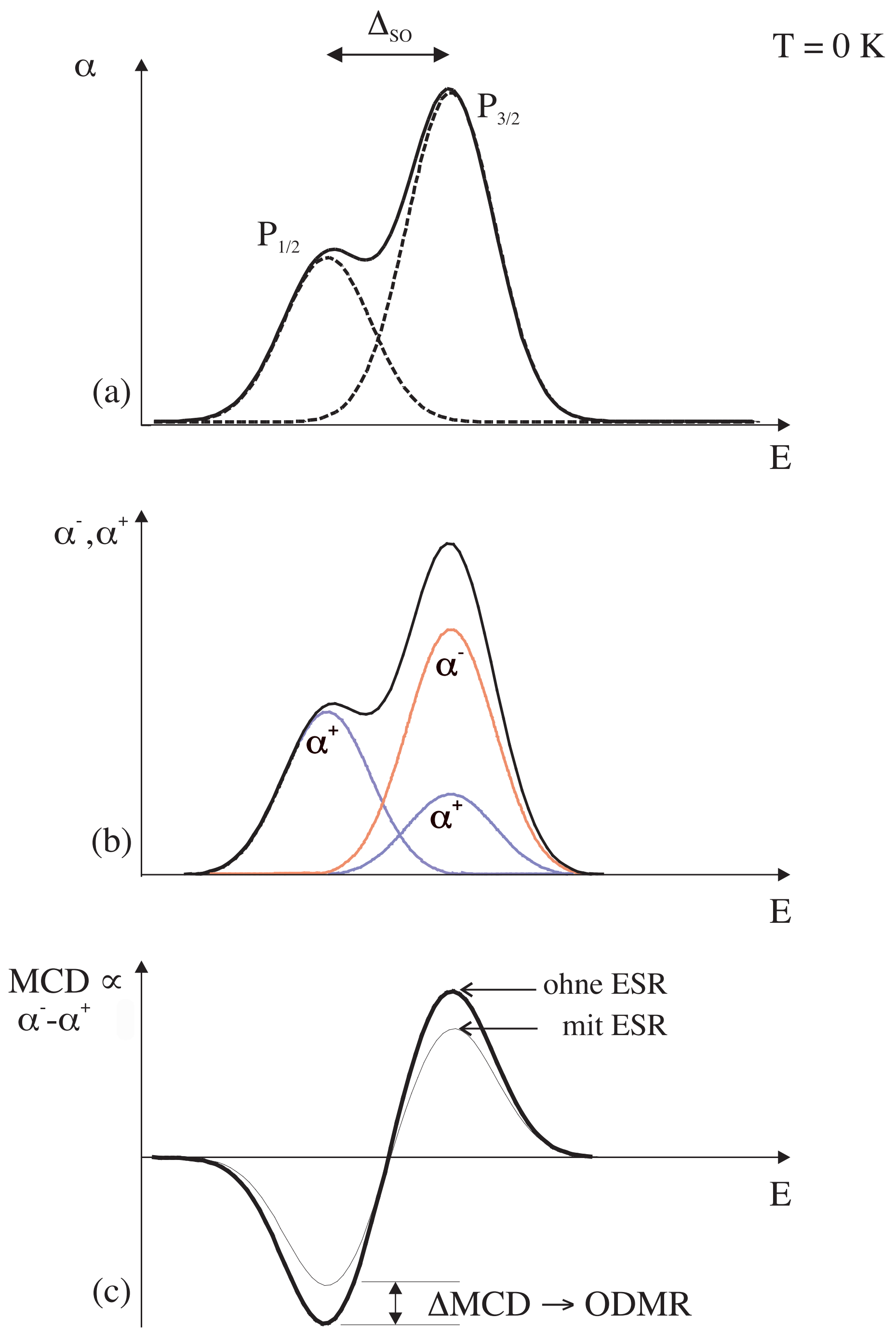

Abbildung 2.2: *Absorptionsbanden für das Alkaliatommodell bei T=0 K (a). Anregungen nach Polarisation getrennt (b). Änderung der MCD-Banden durch ESR im Grundzustand (c).*

Spezielle MCD-Meßverfahren

Eine MCD-Messung ist von mehreren Parametern abhängig, die wichtigsten sind Wellenlänge bzw. Photonenenergie, Magnetfeld, Mikrowellenleistung und Temperatur. Durch die Variation verschiedener Parameter ergibt sich eine Reihe interessanter Nachweismethoden. Die wichtigsten sollen kurz vorgestellt werden. Eine ergänzende Darstellung mit Anwendungsbeispielen dieser Meßverfahren erfolgt in Abb. 2.3.

CD: Ein CD-Spektrum (B-Feld=0 T, Wellenlänge variabel) dient meist dazu, die Probe bzw. den ganzen Aufbau auf Nullfeld-Signale zu untersuchen, die das eigentliche MCD-Spektrum verfälschen können. Es soll betont werden, daß es sich bei dem gemessen CD-Signal nicht zwingend um einen echten CD handelt, vielmehr erscheinen der Nachweistechnik bestimmte unvermeidliche Artefakte als CD (vergl. Kap. 3.2).

MCD: Messung der Wellenlängenabhängigkeit des MCD-Signals bei konstantem Magnetfeld (Mikrowellenquelle aus). Üblicherweise wird die Differenz aus MCD- und CD-Spektrum aufgetragen ($\rightarrow$ ΔMCD) um die Nullfeld-Artefakte zu eliminieren[3].

ODMR: (**O**ptisch **D**etektierte **M**agnetische **R**esonanz) MCD-Messung unter Variation des Magnetfeldes und bei eingeschalteter Mikrowellenquelle, aber festgehaltener Meßwellenlänge, analog zu konventionellen ESR-Spektren.

tagged MCD: (*engl.* to tag: etikettieren) Verfahren, um das MCD-Spektrum genau eines paramagnetischen Zentrums isoliert zu messen. Mikrowellenfrequenz und B-Feld (B_{res}) werden so eingestellt, daß für das zu untersuchende Zentrum Resonanzbedingungen herrschen. Beim Aufnehmen des Spektrums als Funktion der Wellenlänge wird in jedem Meßpunkt zweimal der MCD gemessen, zunächst mit eingeschalteter Mikrowelle und anschließend mit ausgeschalteter Mikrowelle. Dargestellt wird die Differenz $\Delta\mathrm{MCD} = \mathrm{MCD}_{\mathrm{MWan}} - \mathrm{MCD}_{\mathrm{MWaus}}$. Durch das Bilden der Differenz erhält man nur dann ein Signal, wenn die Spin-Resonanz am untersuchten Defekt den zugehörigen (etikettierten) MCD beeinflußt. Die MCD-Banden der anderen nicht resonanten Zentren werden aus dem Spektrum subtrahiert. Man spricht deshalb auch von einem defektspezifischen MCD.

[3] Da Artefakte sich häufig nicht addieren, sondern durch komplizierte Wechselwirkungen mit dem MCD entstehen, wird dieses Thema in Kap. 3.2 gesondert diskutiert.

ΔODMR: Die ΔODMR-Messung ist das Pendant zum tagged MCD. Auch hier wird in jedem Meßpunkt die Differenz $\Delta \mathrm{MCD} = \mathrm{MCD}_{\mathrm{MWan}} - \mathrm{MCD}_{\mathrm{MWaus}}$ gebildet. Festgehaltener Parameter ist in diesem Fall die Wellenlänge, meist der Punkt des MCD-Banden-Maximums des untersuchten Defekts. Der nicht resonante Anteil des Proben-MCD wird bei diesem Verfahren unterdrückt.

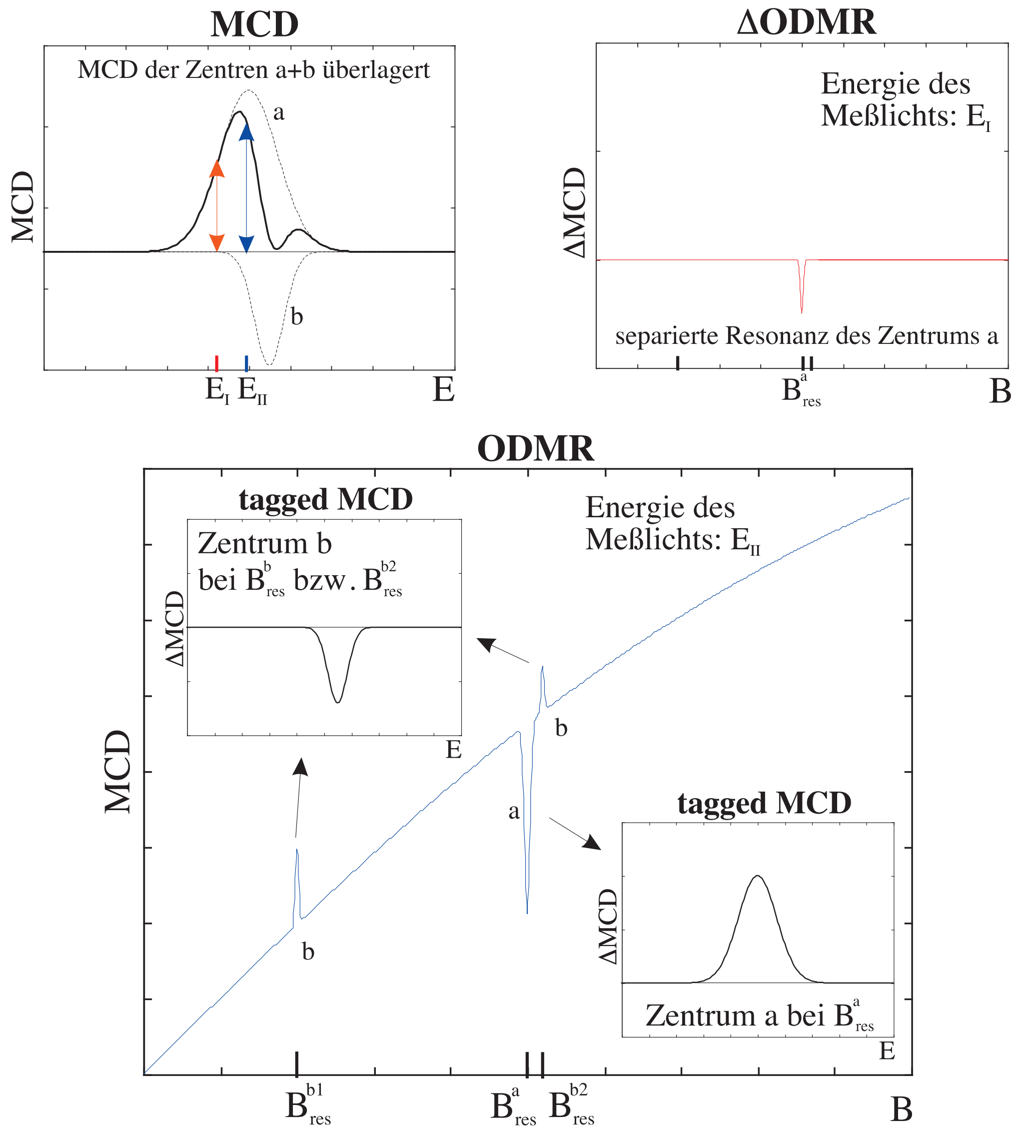

Abbildung 2.3: *Darstellung der wichtigsten MCD-Meßverfahren am Beispiel zweier Modelldefekte. Das MCD-Spektrum der Probe (oben links) liefert den Gesamt-MCD aller beitragenden Zentren. In der ODMR-Messung (unten) mit der optischen Energie* E_{II} *(blau) zeigen sich die Resonanzen der Zentren a und b , da beide Defekte bei* E_{II} *einen MCD aufweisen. Über den tagged MCD gelingt es aufgrund der nicht überlagerten ODMR-Signale, den Gesamt-MCD nach seinen Defekt-Komponenten a und b aufzuschlüsseln. Die nicht vollständige Überlagerung der MCD-Banden a und b ermöglicht durch eine* Δ*ODMR-Messung mit der optischen Energie* E_I *(rot) die Separation des ODMR-Signals das Zentrums a von den anderen Resonanzen. Zusätzlich wird der nicht resonante* tanh(B)*-Untergrund des MCD bei diesem Verfahren mit unterdrückt.*

2.2 Linearer Dichroismus

Der lineare Dichroismus (LD) ist wie der zirkulare bzw. magnetische zirkulare Dichroismus (CD/MCD) eine Größe der Polarisationsspektroskopie. Er beschreibt die Absorptionsdifferenz zweier linear polarisierter Lichtkomponenten, deren Polarisationsvektoren senkrecht zueinander stehen. In optisch isotropen Medien ist daher kein LD vorhanden. Um den Effekt in anisotropen Proben vollständig (Amplitude und Hauptachse) beschreiben zu können, sind jeweils zwei LD-Messungen nötig. Es ist üblich, die beiden Definitionen

$$\mathrm{LD} := \frac{d}{2}(\alpha_{\mathrm{x}} - \alpha_{\mathrm{y}}) \tag{2.21}$$

$$\mathrm{LD}' := \frac{d}{2}(\alpha_{45^\circ} - \alpha_{-45^\circ}) \tag{2.22}$$

zu verwenden. Der Parameter d kennzeichnet die Probendicke und die α_i bezeichen die Absorptionskoeffizienten der jeweiligen Polarisationsrichtungen. Die x-Richtung entspreche im Laborsystem der Senkrechten. Das Meßlicht breite sich entlang der z-Richtung aus. Die Winkelangaben beziehen sich auf die x-y-Ebene mit $\mathrm{x} \hat{=} 0°$. Die Richtungsdefinitionen sind in Abb. 2.4(a) dargestellt. Sie gelten für die gesamte Arbeit.

In der Festkörperspektroskopie eignet sich der LD, um anisotrop absorbierende Defekte in kubischen Kristallen zu untersuchen, da der Wirtskristall selbst keinen LD aufweist. Ein makroskopisch beobachtbarer LD entsteht erst, wenn anisotrop absorbierende Zentren geordnet auftreten, deren Ausrichtungen also nicht mehr statistisch verteilt sind. In dieser Arbeit wurde z.B das Orientierungsverhalten des axialen $\mathrm{Fe}_{\mathrm{K}}^{3+}$-$\mathrm{O}_{\mathrm{I}}$-Defekts in KTaO_3 u.a. mit LD-Messungen untersucht. Die Symmetrieachsen dieser tetragonalen Zentren liegen entlang der [100]-Kristallrichtungen. Betrachtet man die Probe z.B. durch die (100)-Ebene, so ist bei Gleichbesetzung der Zentren in [010]- und [001]-Richtung im Mittel kein LD zu messen. Erst eine Orientierung der Zentren mit dem Ziel einer ungleichen Besetzung der beiden Ausrichtungen würde zu einem von Null verschiedenen LD-Signal führen. Durch die Orientierung mikroskopischer axialer Zentren entsteht eine makroskopisch nachweisbare anisotrope Absorption des Kristalls. In Abb. 2.4b ist dieser Sachverhalt noch einmal schematisch dargestellt. Die eingezeichneten Ellipsoide symbolisieren die tetragonale Symmetrie der Defekt-Absorption.

Bekannte Orientierungsmethoden sind das Ausüben von uniaxialem Druck entlang einer Kristall-/Zentren-Richtung oder durch Anlegen eines elektrischen Feldes. Eine weitere elegante Methode stellt das optische Orientieren dar, bei dem durch Beleuchtung mit linear polarisiertem Licht Zentren einer bestimmten Ausrichtung bevorzugt angeregt und damit entvölkert werden können. In dieser

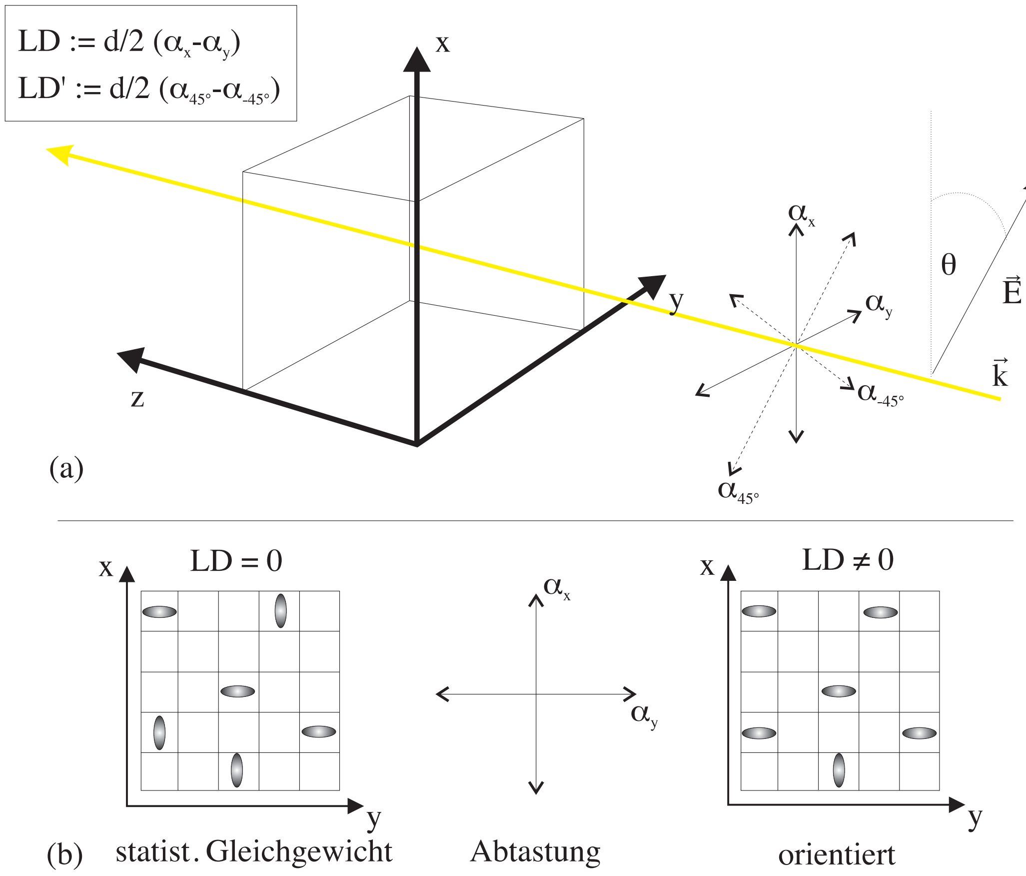

Abbildung 2.4: *Zum linearen Dichroismus (LD): Im Teilbild (a) erfolgen einige Richtungsdefinitionen, die zum Verständnis der Konventionen bei den LD-Messungen notwendig sind. Der Vektor* $\vec{k}$ *kennzeichnet die Ausbreitungsrichtung des Meßlichtes,* θ *bezeichnet den Winkel der Lichtpolarisation in der x-y-Ebene bzgl. der x-Achse. Die* α_i *definieren die Absorptionskonstanten bei der jeweiligen Polarisationsrichtung. Teilbild (b) verdeutlicht an einem Kristallmodell des Entstehen eines LD durch die Orientierung von Zentren mit anisotroper Absorption.*

Arbeit wurden LD-Messungen hauptsächlich zur Untersuchung der Reorientierungseigenschaften von Fe_K^{3+}-O_I verwendet.

2.3 Faraday-Rotation

Besitzt ein Medium die Eigenschaft, die Polarisationsebene von linear polarisiertem Licht um einen Winkel zu drehen, so spricht man von optischer Aktivität. Faraday entdeckte als erster, daß dieser Effekt in einigen Stoffen auch durch ein externes Magnetfeld hervorgerufen werden kann [5]. Breitet sich das Licht parallel zur Feldrichtung $\vec{\mathrm{B}}$ um die Strecke d aus, so gilt für den Drehwinkel θ der Polarisationsrichtung die Beziehung

$$\theta = V \cdot d \cdot \mathrm{B}. \tag{2.23}$$

Die Stoffkonstante V wird als Verdetsche Konstante bezeichnet.

Bei makroskopischer Betrachtung ist eine zirkulare Doppelbrechung die Ursache für die Drehung der Polarisationsrichtung, d.h. die Brechungsindizes für links- und rechtszirkular polarisiertes Licht (n^- und n^+) sind ungleich, und es gilt

$$\theta = \frac{\omega d}{2c}[n^-(\omega) - n^+(\omega)] \tag{2.24}$$

(c: Vakuumlichtgeschwindigkeit, ω: Kreisfrequenz des Lichts). Dieser Effekt wird häufig auch als MCB (magnetic circular birefringence) bezeichnet. Da der Brechungsindex eine Dispersion besitzt, ist auch die Faraday-Rotation θ eine Funktion der Wellenlänge. Die natürliche optische Aktivität eines Mediums ohne Magnetfeld B findet ihren Ursprung in schraubenförmig angeordneten Ionen oder Ionengruppen, wobei eine Drehrichtung überwiegt. Im Falle der Faraday-Rotation (FR) verursacht ein axiales Magnetfeld diese Anisotropie für sich in Feldrichtung ausbreitendes zirkular polarisiertes Licht. Zeigt das Medium optische Absorption, dann ist diese Symmetrieerniedrigung der optischen Eigenschaften auch anhand der unterschiedlichen Absorptionskoeffizienten für links- und rechtszirkular polarisiertes Licht ($\alpha^- - \alpha^+ \neq 0$) beobachtbar. Es tritt also der bereits diskutierte magnetische Zirkulardichroismus auf. Man kann zeigen, daß MCD und FR über eine Kramers-Kronig-Relation verknüpft sind [6].

$$\theta(\omega) = \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega^2}{\omega'} \frac{\mathrm{MCD}(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \tag{2.25}$$

(P bezeichnet den Cauchy-Hauptwert des Integrals und ω' die Frequenz des optischen Übergangs). Dies bedeutet, daß die für den MCD angestellten Betrachtungen bezüglich dessen mikroskopischen Ursprungs auch für die FR gelten. Neben zwei diamagnetischen Beiträgen ist der Faraday-Effekt demnach auch durch einen paramagnetischen Anteil bestimmt. Lassen sich mikrowellenbedingte Resonanzeffekte oder Temperaturveränderungen über den paramagnetischen Term

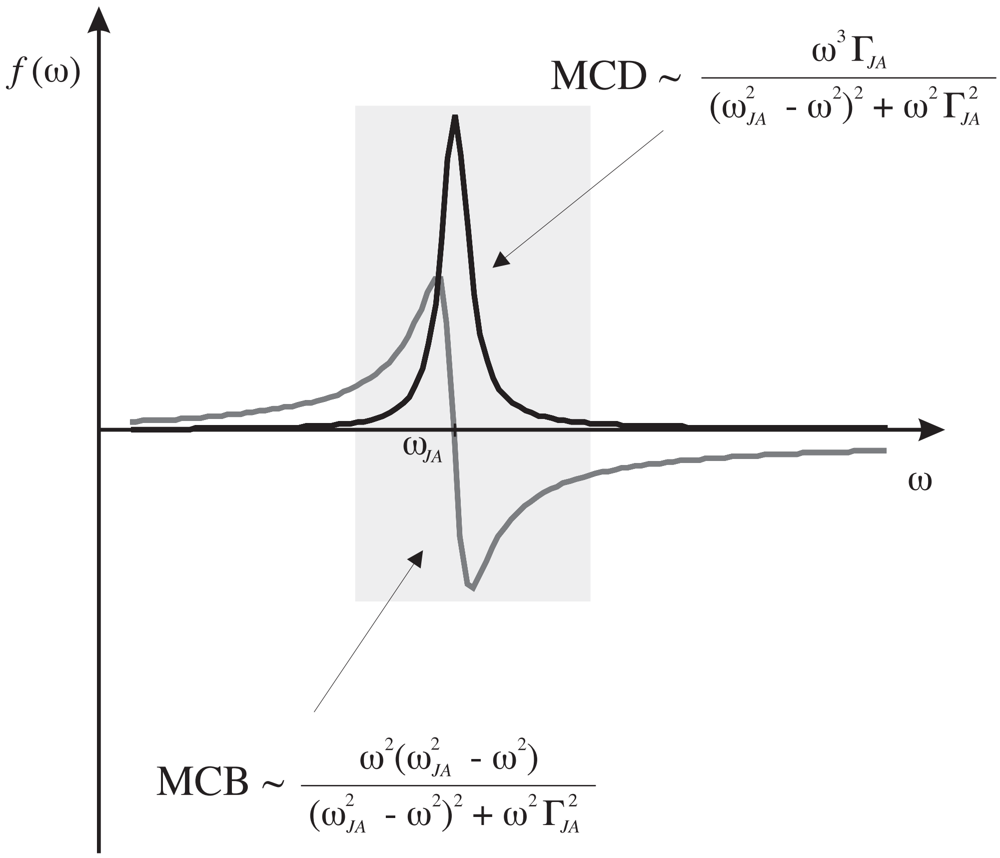

Abbildung 2.5: *Vergleich von MCD- und MCB-Bande für ein Modellzentrum (aus [6] übernommen). Um eine endliche Linienbreite zu erhalten, wurde das Weisskopf-Wigner-Verfahren für die Absorption verwendet [10]. Die sich daraus ergebenden Formfunktionen $f(\omega)$ sind jeweils für die MCD- und MCB-Bande aufgetragen und als Formel angegeben. Die Frequenz ω_{JA} kennzeichnet die Resonanzfrequenz für den Übergang vom Ausgangs- $|A\rangle$ in den angeregten Zustand $|J\rangle$. Die Halbwertsbreite der Spektrallinie ist mit Γ_{JA} bezeichnet. Es ist deutlich zu erkennen, daß das MCD-Signal eine viel schmalere Bandenform als das MCB-Signal besitzt. Aus der höheren Auflösung des MCD ergeben sich Vorteile in der optischen Selektion von ODMR-Signalen.*

im MCD nachweisen, so sollte dies auch für die FR gelten. In der Tat war die FR-ESR-Methode eine wichtige Hilfe beim Entschlüsseln der Absorptionsbanden von paramagnetischen Zentren in Alkalihalogeniden [7]. Weitere wichtige Anwendungsbeispiele sind Untersuchungen an F-Zentren in MgO oder CaO [8, 9].

Als Nachteil der MCB-ODMR- gegenüber der MCD-ODMR-Methode sei hier nur der viel breitere Dispersionsverlauf des Brechungsindex gegenüber der entsprechenden Absorptionsbande angeführt. Die bessere optische Selektion von

ODMR-Signalen, weil höher auflösend, ist somit durch den MCD gegeben. Um das eben gesagte zu verdeutlichen, wurde der Vergleich von MCD- und MCB-Bande eines Modellzentrums aus [6] übernommen und in Abb. 2.5 dargestellt. Aufgetragen ist der Vorfaktor des paramagnetischen $\mathcal{C}_0$-Terms vom MCD bzw. MCB (vergl. Kap. 2.1). Zur Hervorhebung ist die deutlich schmalere MCD-Bande grau unterlegt. Trotz des hier verwendeten einfachen Modells zur Beschreibung der Linienform sind die Aussagen hinsichtlich des Vergleichs von MCB und MCD auf reale Bandenformen übertragbar.

Die durch den Faraday-Effekt nachgewiesene ODMR an TGG diente zur Klärung des Ursprungs eines MCD-ODMR-Signals. Da bekannt ist, daß die Tb-Grundgitterionen für die FR verantwortlich sind, konnte man aufgrund gleicher Resonanzsignale bei beiden optischen Nachweistechniken, das MCD-ODMR-Signal ebenfalls dem Tb zuschreiben.

Kapitel 3

Das ODMR-Spektrometer

3.1 Optischer Aufbau und Nachweiselektronik

Der verwendete experimentelle Aufbau läßt sich in mehrere Komponenten gliedern: Ein konventionelles Transmissionsspektrometer, bestehend aus einer Lichtquelle, einem Monochromator und einem Lichtdetektor. Die Ergänzung um einen photoelastischen Modulator und eine Linearpolarisator erweitert den Aufbau zu einem Polarisationsspektrometer, mit dem Größen wie zirkularer oder linearer Dichroismus gemessen werden können. Zur Komplettierung eines ODMR-Spektrometers sind noch ein Tieftemperaturkryostat mit supraleitenden Spulen zur Erzeugung eines statischen Magnetfeldes und eine Mikrowellenquelle für die Resonanzexperimente notwendig.

Der Aufbau des Spektrometers ist in Abb. 3.1 schematisiert dargestellt. Die genauen Bezeichnungen und einige Spezifikationen der einzelnen Geräte sind im Anhang in der Geräteliste aufgeführt. Als Meßlichtquelle dient eine 150 W Xenon-Hochdrucklampe. Für die Umladungs- und Orientierungsexperimente steht eine 75 W Xenon-Hochdrucklampe und ein über Lichtleiter angekoppelter Ar-Ionen-Laser zur Verfügung. Das Anregungslicht wird über einen kleinen Umlenkspiegel in den Strahlengang des Spektrometers geleitet. Die Funktionsbeschreibung des photoelastischen Modulators erfolgt gesondert im nächsten Abschnitt. Die zu untersuchenden Proben werden in einen Oxford MD10 He-Bad-Kryostat mit supraleitenden 3 T Magnetspulen im optischen Strahlengang positioniert. Ein Einsatz im Bad-Kryostat, der die Probe enthält, kann auch für temperaturabhängige Messungen nach dem Durchflußprinzip verwendet werden. MCD-Messungen erfolgen üblicherweise bei He-Temperaturen. Durch eine Druckerniedrigung in dem mit He gefüllten Probenraum werden Temperaturen um T=2 K erreicht.

Als Lichtdetektor dient ein Photomultiplier (PM) mit einer „extended S20“

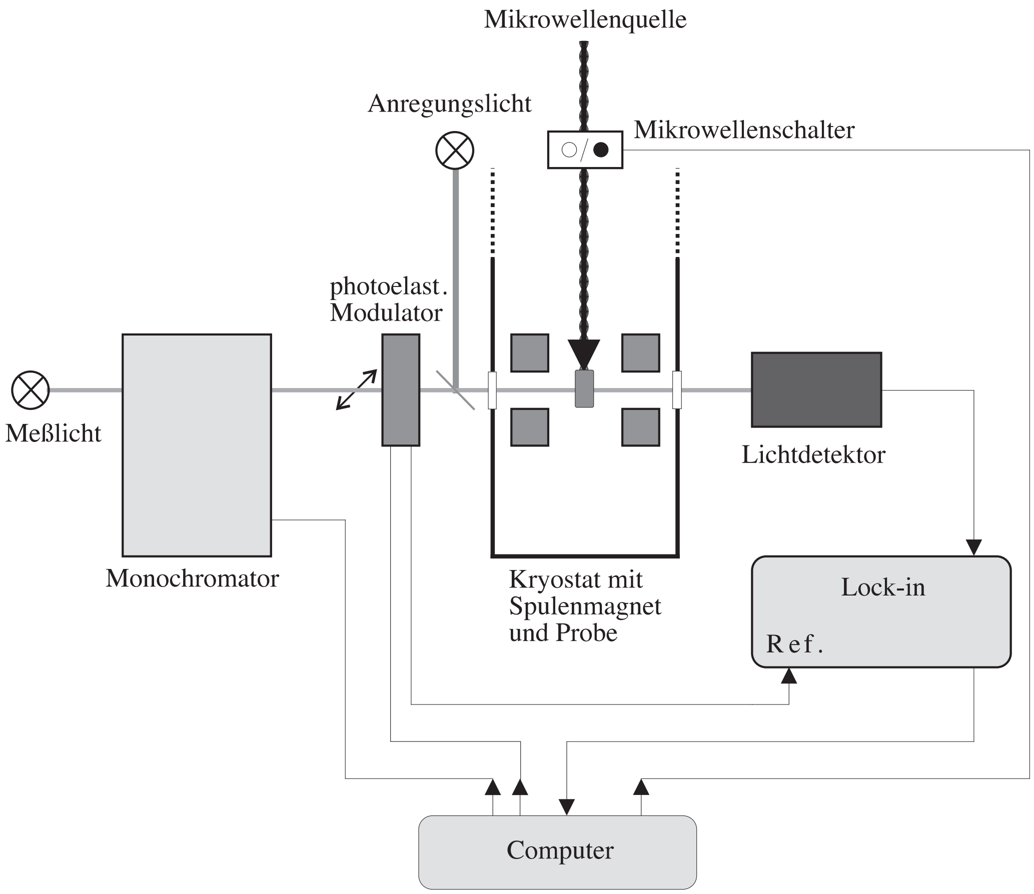

Abbildung 3.1: *Vereinfachte Darstellung des Aufbaus des ODMR-Spektrometers.*

Photokathode, welche eine zufriedenstellende Empfindlichkeit von 250 bis 800 nm besitzt. Das Netzteil des Photomultipliers, ein Eigenbau der Elektronikwerkstatt der Universität Osnabrück, weist die Besonderheit einer aktiven Spannungsregelung auf. Die Regelung ist darauf ausgelegt, das Ausgangssignal des PM durch Anpassung der Versorgungsspannung auf einem konstanten Wert zu halten. Durch diese Dynamikerhöhung gelingt es, weiter in den Bandkantenbereich der untersuchten Kristalle vorzudringen, ohne ein Spektrum in verschiedene PM-Empfindlichkeitsbereiche unterteilen zu müssen. Dieses Verfahren führt nicht zu einer Verfälschung der MCD-, MCB und LD-Spektren, da hier die Meßsignale aufgrund des Meßverfahrens unabhängig von der Gesamtintensität sind (innerhalb der Empfindlichkeitsgrenzen). In Kapitel 3.2 wird dies am Beispiel des MCD ausführlich beschrieben.

Die phasenempfindliche Verstärkung des modulierten Meßsignalanteils erfolgt über einen digitalen Zwei-Phasen-Lock-In-Verstärker; als Vorverstärker für das gesamte Signal findet ein Stromverstärker Verwendung.

Das Auslesen der Meßwerte des Lock-In-Verstärkers erfolgt durch einen über den GPIB-Bus (*General Purpose Interface Bus*) angeschlossenen Computer. Weiterhin steuert der Computer über ein CNC-Modul der Firma Isert Elektronik die Schrittmotoren für den Meßlichtmonochromator und den mechanischen Mikrowellenschalter. Das Magnetnetzteil wird über eine RS-232-Schnittstelle kontrolliert. Die Regelung der Steuerspannung des photoelastischen Modulators (siehe folgender Abschnitt) erfolgt ebenfalls über den Computer durch einen Digital/-Analog-Konverter. Die Ansteuerung der einzelnen Komponenten soll im folgenden noch etwas verdeutlicht werden.

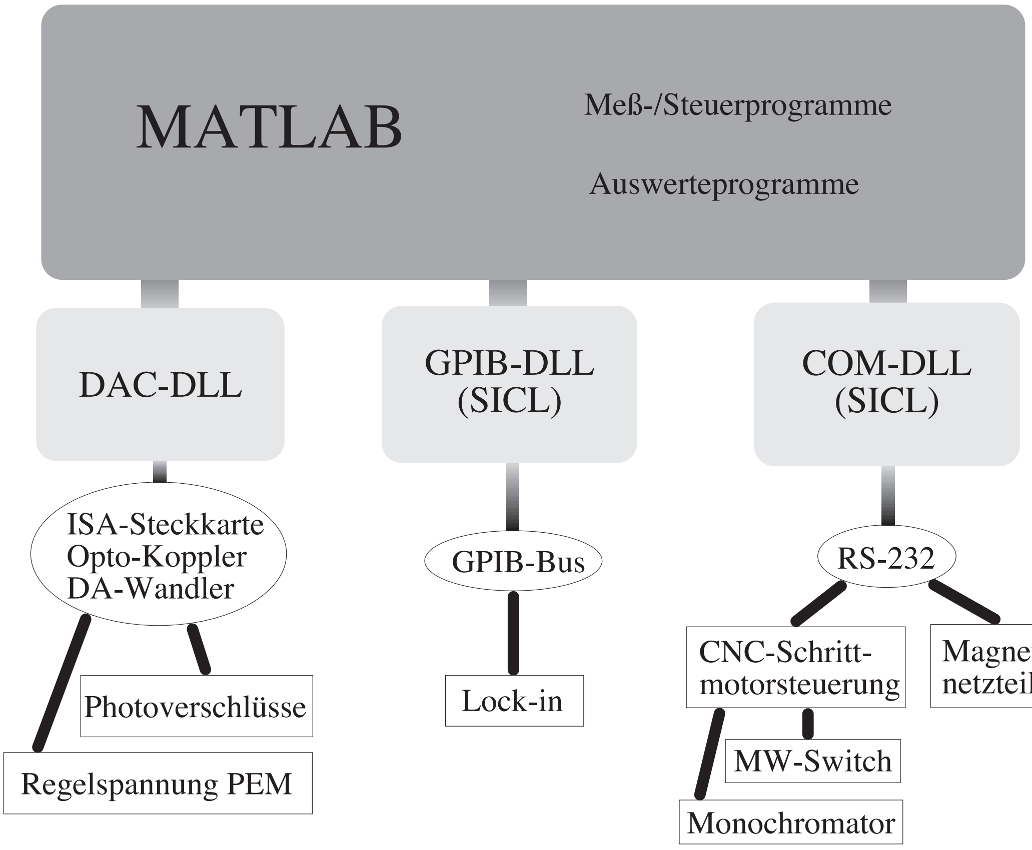

Abbildung 3.2: *Darstellung der Experimentsteuerung als Blockbild. Meß-/Steuer- und Auswerteprogramme bestehen aus MATLAB-Skripten. Die Kommunikation des Meßprogrammes mit den Komponenten des Spektrometers erfolgt über drei verschiedene Schnittstellen, die über Treiber-DLLs (Dynamic Link Libraries) angesprochen werden. Eine ausführlichere Erklärung erfolgt im Text.*

Das Meß- und Steuerprogramm wurde als MATLAB-Skriptpaket[1] realisiert. Da die direkte Hardware-Ansteuerung mit MATLAB nicht möglich ist, erfolgt diese über Dynamic Link Libraries (DLLs), welche in C programmiert wurden. Über diese erst bei Bedarf geladenen Gerätetreiber werden aus MATLAB heraus drei verschiedene Hardware-Schnittstellen bedient (vergl. Abb 3.2). Bei der DAC-Schnittstelle (*Digital Analog Converter*) handelt es sich um eine Konstruktion der Elektronikwerkstatt der Universität Osnabrück, realisiert durch eine ISA-PC-Karte, die über Opto-Koppler mit einem externen Digital-Analog-Wandler und einer Photoverschlußsteuerung verbunden ist. Angesteuert wird hiermit der photoelastische Modulator (PEM) und diverse Photoverschlüsse im Meßaufbau. Die beiden anderen Schnittstellen sind dagegen reine Standardlösungen. Der GPIB-Bus verbindet den Rechner mit dem digitalen Lock-in-Verstärker – zusätzlich könnten ohne großen Aufwand noch weitere GPIB-Geräte, wie z. B. Multimeter, mit in den Bus gehängt werden. Die seriellen COM-Schnittstellen (RS-232) schließlich werden verwendet, um das Magnetnetzteil und ein externes CNC-Modul mit dem Rechner zu verbinden. Das CNC-Modul dient zur Ansteuerung von Schrittmotoren, die den Meßlicht-Monochromator und den Mikrowellenschalter bedienen. Die DLLs für die GPIB- und die COM-Schnittstelle wurden unter Verwendung des SICL-Paketes (*Standard Instrument Control Library*) von Hewlett Packard programmiert. Diese Bibliothek ermöglicht die Vereinheitlichung der Kommunikation über unterschiedliche Schnittstellen mit verschiedenen Peripherie-Geräten. Der Programmierer braucht sich somit nicht mehr mit gerätespezifischen Befehlen abmühen, sondern kann auf global definierte SICL-Kommandos zurückgreifen. Da das DAC-Modul der Elektronikwerkstatt keine SICL-Unterstützung besitzt, mußte bei der Programmierung der entsprechenden DLL auf diese Hilfe verzichtet werden.

Die Vorteile der vorgestellten Software-Lösung liegen in den mächtigen Funktionen, die MATLAB bezüglich Datenverarbeitung, Meßwertdarstellung und graphischer Bedienoberfläche zur Verfügung stellt. Programmteile, die noch in der Erprobung sind oder aus anderen Gründen häufig modifiziert werden müssen, sind durch die Skriptsprache leicht zugänglich. Die Programmierung der Treiber-DLLs in C wird durch das SICL-Paket sehr vereinfacht. Durch die Verfügbarkeit von SICL und MATLAB für verschiedene Rechnerplattformen und Betriebssysteme ist eine einfache Portierung der Software gewährleistet. Dies bedeutet einen Flexibilitätsgewinn bei der Auswahl von zukünftigen Hardwarekomponenten. Die Weiterverarbeitung der Meßdaten erfolgte ebenfalls überwiegend mit dem MATLAB-Paket, welches für numerische Berechnungen prädestiniert ist. Je

[1]MATLAB ist eine Programmierumgebung speziell für numerische Mathematik. Die Programmskripte besitzen ASCII-Form und werden vor jedem Programmstart kompiliert.

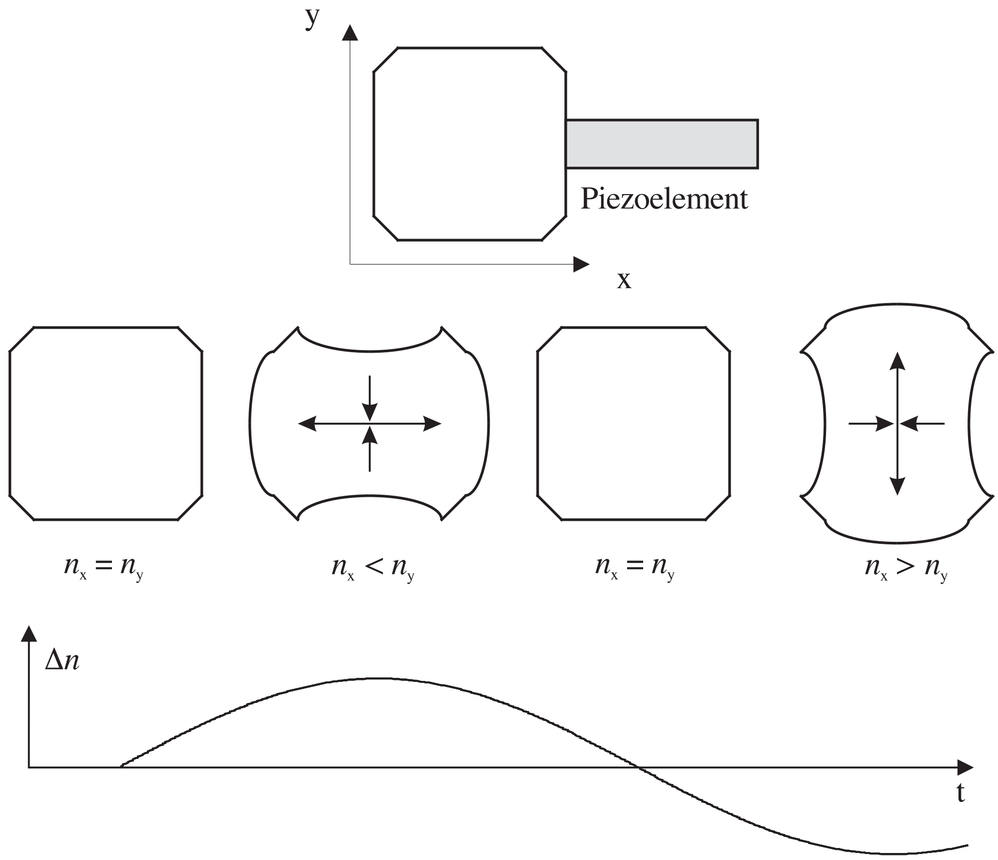

Abbildung 3.3: *Der photoelastische Modulator (PEM). Im oberen Teil der Grafik ist der Querschnitt des optischen Elementes, eine Quarzplatte, mit angeklebtem Piezoelement dargestellt. Der quadratische Querschnitt ist zur Optimierung der Schwingungseigenschaften an den Aufhängepunkten leicht modifiziert. Darunter sind die erzielten Schwingungsmoden des Quarzes mit deren Auswirkung auf die Brechungsindizes $n_{x/y}$ aufgetragen. Im unteren Teil wird die Abhängigkeit der Brechungsindexdifferenz Δn von den Schwingungsmoden verdeutlicht.*

nach Rechnerverfügbarkeit und benötigter Rechenleistung wurden die erstellten Auswerteskripte auf Windows-, Macintosh- oder HP-UNIX-Rechnern verwendet.

Zusammenfassend kann man sagen, daß durch den in der Programmierung beschrittenen Weg eine sehr effiziente und flexible Experimentsteuerung und Datenauswertung realisiert wurde.

Erzeugung von polarisationsmoduliertem Meßlicht

Der photoelastische Modulator (PEM) ist hier das wichtigste Bauteil. Er besteht aus einer Quarzplatte mit quadratischem Querschnitt, welche durch ein Pie-

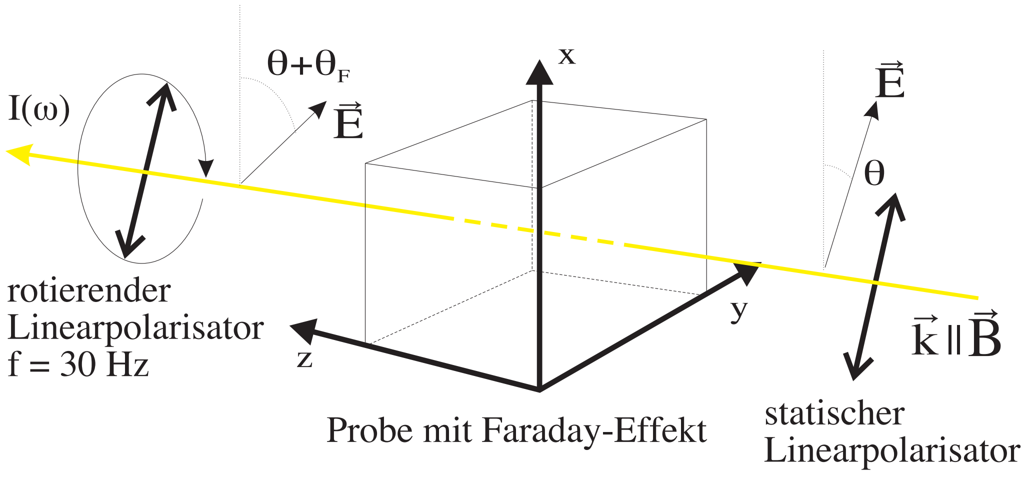

Abbildung 3.4: *Illustration der Methode zur Messung der Faraday-Rotation. Das Meßlicht läuft parallel zum axialen Magnetfeld und wird vor der Probe linear polarisiert. Durch den Faraday-Effekt erfährt die Polarisation eine Drehung um θ_F. Der nachfolgende rotierende Polarisator moduliert das Signal mit f=60 Hz. Bei Verstärkung mit Lock-in-Technik entspricht die gemessene Signalphase dem Faraday-Winkel θ_F.*

zoelement zu einer zweidimensionalen Schwingungsmode angeregt werden kann (Abb. 3.3). Dieses abwechselnde Strecken und Stauchen in x- und y-Richtung führt zu einer Dichtemodulation der Platte, mit Auswirkungen auf deren Brechungsindex. Dieser Effekt ist als Spannungsdoppelbrechung bekannt und führt hier zu einer zeitlichen Modulation der Brechungsindexdifferenz $\Delta n = n_x - n_y$, also zu einer variablen Doppelbrechung der Quarzplatte. Fällt nun das linear polarisierte Meßlicht auf den photoelastischen Modulator, so erfährt die x-Komponente des Lichts für die Laufzeit durch den Modulator eine Phasenverschiebung gegenüber der y-Komponente. Die Verzögerung der Lichtkomponenten zueinander wird über die Modulationsamplitude gesteuert. Die Bedingungen zur Erzeugung von zirkular polarisiertem Licht lauten: Der Polarisationsvektor des linear polarisierten Lichts muß das xy-System des Modulators als Winkelhalbierende treffen und der Hub des Modulators muß eine Verzögerung der beiden Komponenten von $\lambda/4$ ergeben. Pro Schwingung wird einmal rechts- und einmal linkszirkulares Licht erzeugt. Da die Meßgröße CD bzw. MCD proportional der Lichtintensitätsdifferenz zwischen diesen beiden Polarisationszuständen ist, folgt für diesen Modus des PEM eine Modulation des Meßsignals mit dessen Schwingungsfrequenz (42 kHz). Das MCD-Signal kann deshalb mit der Lock-In-Technik verstärkt werden.

Soll das Spektrometer für *LD-Messungen* verwendet werden, sind orthogonal zueinander polarisierte Teilwellen zu erzeugen. Zu diesem Zweck muß die Verzögerung des PEM auf $\lambda/2$ justiert werden. Bei dieser Konfiguration entstehen die gewünschten beiden orthogonalen Polarisationszustände allerdings zweimal pro Schwingung, darum ist bei LD-Messungen das Signal bei der ersten Harmonischen der Modulatorfrequenz zu detektieren (84 kHz).

Die Messungen der *Faraday-Rotation* erfolgen nicht mit dem photoelastischen Modulator. In Abb. 3.4 ist das Prinzip der hierbei verwendeten Meßmethode skizziert. Der PEM wird aus dem Aufbau entfernt, nur der zugehörige Linearpolarisator bleibt im Strahlengang. Die Modulation des Signals übernimmt in dieser Konfiguration ein rotierender Linearpolarisator bzw. Analysator (f=30 Hz), der zwischen der Probe und dem Licht-Detektor positioniert wird. Anhand des Referenzsignals kann auch in diesem Fall die phasenempfindlich verstärkende Lock-in-Technik verwendet werden. Am Detektor ist ein mit 60 Hz moduliertes (da 0°- und 180°-Zustand eines Linearpolarisators nicht unterscheidbar) Signal zu beobachten. Dessen Phasenlage ϕ (bezogen auf das Referenzsignal) ist direkt proportional zur Faraday-Rotation θ_F. Mit anderen Worten gesagt, entspricht die Phasenänderung $\Delta\phi$ genau der Änderung des Faraday-Winkels θ_F. Macht man also ohne Magnetfeld den Phasenabgleich ϕ(Lock-in-Phase)=θ(Ausgangspolarisationswinkel)=0°, dann entspricht der über den Lock-in-Verstärker gemessene Phasenwinkel genau der durch die Probe erzeugten Faraday-Rotation θ_F.

3.2 Die Messung des MCD und das Entstehen von Artefakten

Im vorhergehenden Abschnitt wurde erläutert, wie links-/rechtszirkular polarisiertes Meßlicht erzeugt wird. Nun soll erklärt werden, wie man damit den MCD einer Probe messen kann.

Durch die Absorption der Probe erhält das Meßlicht einen Informationsgehalt. Diese Information besteht aus zwei Teilen. Der erste enthält die Differenz der transmittierten Lichtintensitäten für die unterschiedlichen Polarisationen ($\mathrm{I}^{+}-\mathrm{I}^{-}$) und der zweite die zeitlich gemittelte Summe der Intensitäten ($\mathrm{I}^{+}+\mathrm{I}^{-}$). Beide Anteile werden über einen Photomultiplier (oder anderen optischen Detektor) registriert. Das Ausgangssignal des Photomultipliers (PM) setzt sich aus einem Wechsel- und einem Gleichstromsignal zusammen, dessen Anteile jeweils zur registrierten Intensitätsdifferenz (moduliert) bzw. zur Gesamtintensität (zeitlich gemittelt) proportional ist. Das Stromsignal wird anschließend von einem Vorverstärker in ein Spannungssignal umgesetzt. Unter Verwendung der üblichen Lock-in-Technik wird der modulierte Signalanteil phasenempfindlich verstärkt und vom Rechner registriert. Da das Meßlicht spektral keine konstante Intensität bieten kann (Lampenspektrum, Gitterdispersion) muß eine Normierung stattfinden. Diese erhält man durch die Bildung des Quotienten $\frac{\mathrm{I}^{+}-\mathrm{I}^{-}}{\mathrm{I}^{+}+\mathrm{I}^{-}}$. Die entsprechende Division von Wechsel- und Gleichspannungssignal kann direkt im Lock-in-Verstärker stattfinden, da dieses Gerät auch einen Gleichspannungseingang besitzt. In der MCD-Spektroskopie verwendet man

$$\mathsf{S}=\frac{1}{2}\frac{\mathrm{I}^{+}-\mathrm{I}^{-}}{\mathrm{I}^{+}+\mathrm{I}^{-}} \tag{3.1}$$

als Meßgröße. Mit Hilfe des Lambert-Beerschen Gesetzes erhält man

$$\mathsf{S}=\frac{1}{2}\tanh\left(\frac{d}{2}(\alpha^{-}-\alpha^{+})\right). \tag{3.2}$$

Gilt $\frac{d}{2}(\alpha^{-}-\alpha^{+})\ll 1$, darf der tanh entwickelt werden, und es läßt sich schreiben:

$$\mathsf{S}=\frac{1}{2}\tanh\left(\frac{d}{2}(\alpha^{-}-\alpha^{+})\right)\approx\frac{d}{4}(\alpha^{-}-\alpha^{+})=:\mathrm{MCD}. \tag{3.3}$$

Unter der Bedingung $\frac{d}{2}(\alpha^{-}-\alpha^{+})\ll 1$, die aufgrund der kleinen Defekt-Absorptionen normalerweise immer erfüllt ist, entspricht die Meßgröße S dem MCD. Es soll darauf hingewiesen werden, daß das Meßsignal nur proportional zu S ist. Der MCD kann somit nur bis auf einen Proportionalitätsfaktor bestimmt werden. Es gibt natürlich auch die Möglichkeit, den MCD exakt nach seiner Definition zu messen, doch dazu muß das Spektrometer mit einer optisch aktiven Eichsubstanz kalibriert werden. Dieser Aufwand lohnt sich jedoch nur in Einzelfällen, da bei jedem Probenwechsel eine Nachjustierung des optischen Aufbaues aufgrund einer nicht mehr korrekt zentrierten Probe nötig werden kann. Die Konstruktion des Probenraumes bzw. Probenhalters macht eine exakt reproduzierbare Positionierung der Probe nahezu unmöglich. Um die unvermeidbaren Zentrierungsfehler der Probe auszugleichen, müssen die restlichen optischen Komponenten des Aufbaus angepaßt werden, wodurch sich aber der Proportionalitätsfaktor verändern kann und eine erneute Eichung erforderlich würde. Wir sind deshalb dazu übergegangen, den MCD in Prozent anzugeben, d.h. den Anteil des Wechselspannungssignals am (Gesamt-)Gleichspannungssignal. Dadurch wird eine gewisse Vergleichbarkeit der Messungen geschaffen.

Artefakte in der Polarisationsspektroskopie

Das MCD/ODMR-Spektrometer besitzt eine Vielzahl optischer Bauteile, von denen jedes für sich oder mit anderen zusammen den Polarisationszustand des Meßlichtes ungewollt beeinflussen kann. Es ist deshalb wichtig, diese Fehlerquelle etwas ausführlicher zu betrachten. In der Polarisationsspektroskopie ist das Entstehen von Artefakten ein bekanntes Problem. Das gleichzeitige Auftreten bestimmter Effekte, wie etwa der linearen/zirkularen Doppelbrechung (LB/CB) und des linearen/zirkularen Dichroismus (LD/CD), kann bei Messungen einer dieser Größen zu starken Verfälschungen der Ergebnisse führen. Da es bereits einen ausführlichen Übersichtsartikel ([11]) gibt, der sich mit dieser Problematik beschäftigt, soll hier nur das wesentliche des dort benutzten Beschreibungsmodells vorgestellt werden. Teilziel dieser Arbeit war es, ein solches Modell in ein Computerprogramm umzusetzen, um den komplexen Formalismus in der Praxis leichter zur Fehlerdiskussion verwenden zu können. Das Programm wurde als MATLAB-Skript realisiert und erlaubt die Untersuchung der Wechselwirkung aller polarisationsspektroskopischen Größen untereinander.

Eine mögliche Beschreibung des Polarisationszustandes von Licht ist mit dem Jones-Formalismus gegeben. Der Jones-Vektor **m** für Licht beliebiger Polarisation besitzt nur transversale Anteile:

$$\mathbf{m} = \begin{pmatrix} \mathrm{a}_x \exp(i\delta_x) \\ \mathrm{a}_y \exp(i\delta_y) \end{pmatrix} . \tag{3.4}$$

Der Vektor **m** beschreibt den elektrischen Feldstärkevektor (und damit den Polarisationszustand) eines Lichtstrahles mit der Intensität $\mathrm{I} = \mathrm{a}_x^2 + \mathrm{a}_y^2$. Die Phasen der Teilwellen sind durch die δ_x und δ_y gegeben. Um den physikalischen Feldvektor am betrachteten Ort zu erhalten, muß Gl. 3.4 lediglich mit einem Faktor $\exp(i\omega t)$ multipliziert werden. Nach der Normalisierung von $\mathbf{m}$ ergeben sich die Sonderfälle für lineare und rechts(+)- bzw. links(−)-zirkulare Polarisation in zeitunabhängiger Darstellung als

$$\mathbf{m}_{\text{lin}} = \begin{pmatrix} \cos\alpha \\ \sin\alpha \end{pmatrix} \qquad \text{und} \qquad \mathbf{m}_{\text{circ}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ \pm i \end{pmatrix}. \tag{3.5}$$

Die Wechselwirkung des Lichts mit einem optisch aktiven Medium wird in der Jones-Darstellung durch eine 2x2-Matrix beschrieben. Die Jones-Matrix $\mathbf{J}$ ist durch vier unabhängige komplexe Zahlen, also insgesamt acht Parameter definiert. Diese Parameter (Tab. 3.1) entsprechen den physikalischen Größen, die zur Beschreibung der optischen Eigenschaften eines isotropen Mediums notwendig sind. Die durch das Medium veränderte Lichtwelle $\mathbf{m}_{\text{F}}$ erhält man durch

$$\mathbf{m}_{\text{F}} = \mathbf{J} \cdot \mathbf{m}_{\text{I}}. \tag{3.6}$$

Zur Verdeutlichung seien zwei einfache Jones-Matrizen genannt, die die Auswirkung eines Mediums mit linearem Dichroismus (LD) bzw. mit zirkularer Doppelbrechung (CB) beschreiben:

$$\mathbf{J}_{\text{LD}} = \begin{pmatrix} \exp(-\frac{\text{LD}}{2}) & 0 \\ 0 & \exp(+\frac{\text{LD}}{2}) \end{pmatrix} \qquad \mathbf{J}_{\text{CB}} = \begin{pmatrix} \cos\frac{\text{CB}}{2} & \sin\frac{\text{CB}}{2} \\ -\sin\frac{\text{CB}}{2} & \cos\frac{\text{CB}}{2} \end{pmatrix}. \tag{3.7}$$

Bei näherer Betrachtung zeigt sich, daß nur jeweils zwei der sechs anisotropen Effekte miteinander vertauschen. Die vertauschenden Paare werden zur Vereinfachung zu neuen Größen zusammengefaßt:

$$\text{L} := \text{LB} - \text{iLD} \tag{3.8}$$
$$\text{L}' := \text{LB}' - \text{iLD}' \tag{3.9}$$
$$\text{C} := \text{CB} - \text{iCD} \tag{3.10}$$

Untersucht man die Vertauschungseigenschaften der drei verallgemeinerten Jones-Matrizen $\mathbf{J}_{\text{L}}$, $\mathbf{J}_{\text{L}'}$ und $\mathbf{J}_{\text{C}}$ so erkennt man, daß dabei jeweils 2 Matrizen den noch übrigen dritten Effekt erzeugen. Für ein Experiment bedeutet das z.B., ein vorhandener L-Effekt (LB und/oder LD) im Aufbau plus ein L'-Effekt (LB' und/oder LD') kann einen C-Artefakt (CB und/oder CD) erzeugen.

Um auch Medien quantitativ beschreiben zu können, die eine Kombination aller Effekte enthalten, muß man Näherungen einführen. Die optisch aktive Probe

A	: $\frac{A_x+A_y}{2}$	(isotrope Absorption)
n	: $\frac{n_x+n_y}{2}$	(isotroper Brechungsindex)
LD	: $\frac{A_x-A_y}{2}$	(Linearer Dichroismus)
LD'	: $\frac{A_{45}-A_{-45}}{2}$	(Linearer Dichroismus)*
LB	: $2\pi(n_x - n_y)\frac{l}{\lambda_0}$	(Lineare Doppelbrechung)
LB'	: $2\pi(n_{45} - n_{-45})\frac{l}{\lambda_0}$	(Lineare Doppelbrechung)*
CD	: $\frac{A_- - A_+}{2}$	(Zirkularer Dichroismus)
CB	: $2\pi(n_- - n_+)\frac{l}{\lambda_0}$	(Zirkulare Doppelbrechung)

Tabelle 3.1: *Die acht unabhängigen Parameter zur Beschreibung der optischen Eigenschaften eines Mediums im Jones-Formalismus. Definitionen: A (optische Dichte), n (Brechungsindex). Die Indizes unterscheiden je nach Polarisation zwischen den Komponenten x/y (x/y-Richtung), ±45 (lin. pol. mit $\theta = \pm 45°$, vergl. Tab. 2.4) und -/+ (links-/rechtszirkular). *Die gestrichenen Größen beziehen sich auf ein um 45° gedrehtes Bezugssystem (nötig, um Amplitude und Hauptachse des Effekts zu beschreiben).*

wird in infinitesimal kleine Scheiben unterteilt, mit jeweils nur einem der Effekte. Dünne Scheiben bedeuten kleine Effekte – aus diesem Grund werden die Matrizen durch ihre Entwicklung in erster Ordnung ausreichend beschrieben. Aufgrund der Vertauschbarkeit der infinitesimalen optischen Effekte in erster Ordnung kann eine allgemeine Jones-Matrix definiert werden, die hier nur der Vollständigkeit halber angegeben wird:

$$\mathbf{J} = \exp(-i\chi)\left[\sigma_0 \cos\frac{T}{2} - i\frac{\mathbf{T}}{T}\sigma \sin\frac{T}{2}\right] \tag{3.11}$$

(σ_0: 2x2-Einheitsmatrix, $\sigma = [\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3]$ (Pauli-Spin-Matrizen), $T = (L'^2 + C^2 + L^2)^{1/2}$, $\mathbf{T} = [L', C, L]$, $\chi = \frac{2\pi(n-1)l/\lambda_0 - iA}{2}$).

In der Praxis arbeitet man allerdings eher mit Intensitäten als mit Amplituden. Es bietet sich daher an, eine Transformation der erhaltenen Beschreibung in der Amplitudendarstellung in die Stokes-Darstellung durchzuführen. Stokes-Vektoren besitzen vier Komponenten, die sogenannten Stokes-Parameter. Die nullte Komponente des Stokes-Vektors

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} S_0 \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{pmatrix} \begin{array}{l} \text{Gesamtintensität} \\ 45°\text{−linear polarisiert} \\ \text{zirkular polarisiert} \\ 0°\text{−linear polarisiert} \end{array} \tag{3.12}$$

$$
\begin{aligned}
\mathrm{M}_{00}^{\mathrm{inf}} &= e^{-\mathrm{A}}[X + \tfrac{W}{2}(\mathbf{T}\cdot\mathbf{T}^*)] \\
\mathrm{M}_{01}^{\mathrm{inf}} &= e^{-\mathrm{A}}[U\cdot\mathrm{LD}' - V\cdot\mathrm{LB}' + W\cdot(\mathrm{LB}\cdot\mathrm{CD} - \mathrm{CB}\cdot\mathrm{LD}')] \\
\mathrm{M}_{02}^{\mathrm{inf}} &= e^{-\mathrm{A}}[U\cdot\mathrm{CD} + V\cdot\mathrm{CB} + W\cdot(\mathrm{LB}\cdot\mathrm{LD}' - \mathrm{LB}'\cdot\mathrm{LD})] \\
\mathrm{M}_{03}^{\mathrm{inf}} &= e^{-\mathrm{A}}[-U\cdot\mathrm{LD} - V\cdot\mathrm{LB} + W\cdot(\mathrm{CB}\cdot\mathrm{LD}' - \mathrm{LB}'\cdot\mathrm{CD})]
\end{aligned}
$$

Tabelle 3.2: *Die erste Reihe der allgemeinen Müller-Matrix, die aus einer Approximation infinitesimaler Probenschichten gewonnen wurde. Um die detektierbare Intensität nach der Probe zu berechnen, sind nur diese Elemente nötig. Die Faktoren U, V, W und X sind ebenfalls Funktionen der Parameter LD, LD', LB, LB', CD und CB [11].*

beschreibt die Gesamtintensität des Lichts, die restlichen geben den Anteil der verschiedenen Polarisationen an S_0 an, unterteilt in lineare Polarisation mit $\alpha = 0°$ bzw. $\alpha = 45°$ und in zirkulare Polarisation. Die Transformation aus der Jones- in die Stokes-Darstellung ermöglicht die Relation

$$\mathbf{m}^\dagger \sigma_i \mathbf{m} = \mathrm{S}_i, \tag{3.13}$$

wobei die σ_i wieder den Pauli-Spin-Matrizen bzw. der zugehörigen 1-Matrix entsprechen. Die Müller-Matrix $\mathbf{M}$ ist das Pendant zur allgemeinen Jones-Matrix und beschreibt das optische Verhalten eines Mediums. Zwischen beiden Matrizen besteht die Beziehung

$$\mathbf{J}^\dagger \sigma_i \mathbf{J} = \sum_{j=0}^{3} \mathrm{M}_{ij} \sigma_i. \tag{3.14}$$

Die durch infinitesimale Näherung gewonnene allgemeine Jones-Matrix besitzt nach der Transformation in den Stokes-Raum eine sehr komplizierte und unübersichtliche Form und soll deshalb nicht in kompletter Form angegeben werden. Nur die zur Problemlösung relevanten Matrixelemente sind in Tabelle 3.2 zusammengefaßt. In der allgemeinsten, aber hier nicht praktikablen Form, ist die Müller-Matrix $\mathbf{M}$ durch

$$\mathbf{M} = \exp(-\mathbf{H}) \qquad \text{mit} \qquad \mathbf{H} = \begin{pmatrix} \mathrm{A} & \mathrm{LD}' & -\mathrm{CD} & \mathrm{LD} \\ \mathrm{LD}' & \mathrm{A} & \mathrm{LB} & \mathrm{CB} \\ -\mathrm{CD} & -\mathrm{LB} & \mathrm{A} & \mathrm{LB}' \\ \mathrm{LD} & \mathrm{CB} & -\mathrm{LB}' & \mathrm{A} \end{pmatrix} \tag{3.15}$$

gegeben.

Es soll jetzt das Ziel sein, die Messung des CD bzw. MCD im Stokes/Müller-Formalismus zu beschreiben. Im Experiment wird linear polarisiertes Licht durch einen Modulator mit $\lambda/4$-Verzögerung geführt, um zirkular polarisiertes Licht zu erhalten. Entsprechend wendet man eine $\lambda/4$-Verzögerungsmatrix $\mathbf{M}_{\lambda/4}$ auf einen Stokes-Vektor $\mathbf{S}_\mathrm{I}$ an, der unter 0° linear polarisiertes Licht beschreibt,

$$\begin{array}{ccc} \mathbf{M}_{\lambda/4} & \mathbf{S}_\mathrm{I} & = & \mathbf{S}_\mathrm{F} \\ \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \cos \mathrm{LB}' & -\sin \mathrm{LB}' \\ 0 & 0 & -\sin \mathrm{LB}' & \cos \mathrm{LB}' \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} & = & \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ \sin \mathrm{LB}' \\ \cos \mathrm{LB}' \end{pmatrix} \end{array}, \tag{3.16}$$

und erhält eine Beschreibung des Meßlichtes $\mathbf{S}_\mathrm{F}$. Die Hauptachsen der Verzögerung liegen wie im Experiment 45° verdreht zum Vektor der linearen Polarisation. Die Verzögerung LB' ist wegen der Modulationstechnik eine Funktion der Zeit:

$$\mathrm{LB}' = \frac{\delta_0}{2} \sin(ft). \tag{3.17}$$

Die Modulationsfrequenz f beträgt in dem beschriebenen Aufbau 42 kHz, die Phasendifferenz δ_0 entspricht der Modulationsamplitude und dient zur Einstellung der benötigten Verzögerung des photoelastischen Modulators. Das Meßlicht besitzt in der Stokes-Darstellung die Form

$$\mathbf{S}_\mathrm{probe} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ \sin(\frac{\delta_0}{2} \sin(ft)) \\ \cos(\frac{\delta_0}{2} \sin(ft)) \end{pmatrix}. \tag{3.18}$$

Mit der aus der Näherung über infinitesimale Schichten gewonnenen Müller-Matrix $\mathbf{M}^\mathrm{inf}$ kann nun der Einfluß verschiedener optischer Aktivitäten auf das Meßlicht untersucht werden. Im Experiment wird durch den Lichtdetektor nur die Gesamtintensität direkt gemessen, entsprechend muß nur die nullte Komponente des Stokes-Vektors nach dem Durchstrahlen der Probe berechnet werden. Das Signal des Lichtdetektors ist damit proportional zu

$$\mathrm{M}_{00}^\mathrm{inf} + \mathrm{M}_{02}^\mathrm{inf} \sin(\frac{\delta_0}{2} \sin(ft)) + \mathrm{M}_{03}^\mathrm{inf} \cos(\frac{\delta_0}{2} \sin(ft)). \tag{3.19}$$

Eine Bessel-Entwicklung der ineinander geschachtelten trigonometrischen Funktionen ermöglicht das Aufschlüsseln des Meßsignals in Terme, die in unterschiedlicher Weise von der Modulationsfrequenz f bzw. deren Harmonischen abhängen.

Die Bessel-Funktionen der Ordnung i werden im folgenden mit J_i bezeichnet. Für den frequenzunabhängigen Teil der gemessenen Intensität erhält man

$$\mathrm{I_{DC}} \propto \mathrm{M}_{00}^{\mathrm{inf}} + J_0(\delta_0)\mathrm{M}_{03}^{\mathrm{inf}}. \tag{3.20}$$

Die anderen Komponenten sind moduliert und können mit einen Lock-In-Verstärker bestimmt werden. Wichtig sind die Intensitätskomponenten für die Grundfrequenz und die erste Harmonische:

$$\mathrm{I}_f \propto J_1(\delta_0)\mathrm{M}_{02}^{\mathrm{inf}} \tag{3.21}$$

$$\mathrm{I}_{2f} \propto J_2(\delta_0)\mathrm{M}_{03}^{\mathrm{inf}}. \tag{3.22}$$

Nimmt man nun eine ideale Probe an, d.h. nur mit isotroper Absorption und CD bzw. MCD, so vereinfachen sich die wirksamen Müller-Matrixelemente zu

$$\mathrm{M}_{00}^{\mathrm{inf}} = e^{-\mathrm{A}} \cosh \mathrm{CD} \tag{3.23}$$

$$\mathrm{M}_{02}^{\mathrm{inf}} = e^{-\mathrm{A}} \sinh \mathrm{CD} \tag{3.24}$$

$$\mathrm{M}_{03}^{\mathrm{inf}} = 0. \tag{3.25}$$

Wie bereits beschrieben, wird bei dem MCD-Spektrometer der Quotient aus dem AC- und DC-Signal registriert. Für den Fall der idealen Probe erhält man somit

$$\frac{\mathrm{I}_f}{\mathrm{I_{DC}}} \propto \frac{J_1(\delta_0)\mathrm{M}_{02}^{\mathrm{inf}}}{\mathrm{M}_{00}^{\mathrm{inf}} + J_0(\delta_0)\mathrm{M}_{03}^{\mathrm{inf}}} = \frac{J_1(\delta_0)\sinh \mathrm{CD}}{\cosh \mathrm{CD}} = J_1(\delta_0)\tanh \mathrm{CD} \approx J_1(\delta_0)\mathrm{CD}. \tag{3.26}$$

Unter der Bedingung ($\mathrm{CD} = \frac{1}{2}(\mathrm{A}^- - \mathrm{A}^+) \ll 1$) ist der Quotient $\frac{\mathrm{I}_f}{\mathrm{I_{DC}}}$, also das Meßsignal, direkt proportional zum CD bzw. MCD. Die Besselfunktion J_1 hat ihr Maximum bei $\delta_0 = 105°$. Der Aufbau besitzt demnach bei dieser Verzögerung seine größte Empfindlichkeit. In der Praxis jedoch wählt man $\delta_0 = 137.5°$, da bei dieser Phasendifferenz $J_0 = 0$ ist. Das Minimieren von J_0 ist wichtiger als die um etwa 10 % sinkende Empfindlichkeit bezüglich $\mathrm{M}_{02}^{\mathrm{inf}}$, da der Einfluß des Matrixelements $\mathrm{M}_{03}^{\mathrm{inf}}$ auf das Meßsignal dadurch klein gehalten wird. $\mathrm{M}_{03}^{\mathrm{inf}}$ kann ungleich Null sein und Artefakte in der Messung verursachen, wenn zusätzlich zu einem CD oder CB noch Effekte wie LD oder LB bzw. LD' und LB' vorhanden sind. Auch das Matrixelement $\mathrm{M}_{02}^{\mathrm{inf}}$ enthält Beiträge von linearen Effekten, aber hier müssen diese als Kombination auftreten, um sich störend bemerkbar machen zu können. Gleichzeitiges Vorhandensein von LD und LB' oder von LB und LD' würde durch dieses Matrixelement zu Verfälschungen des MCD-Meßsignals führen.

In den Messungen des MCD machte sich ein starker LD am deutlichsten störend bemerkbar. Orientierungsexperimente[2] führen mitunter zu Vorzeichenände-

[2]Gemeint ist hier das Verkippen von axialen (optisch anisotropen) Zentren durch äußere Einwirkung, sei es durch Beleuchtung oder uniaxialen Druck auf den Kristall.

rungen von LD-Banden. Das beobachtete Übertragen dieser Vorzeichenänderungen auf die ebenfalls gemessenen MCD-Spektren machte den verfälschenden Einfluß besonders deutlich. Auch optische Bauteile des Spektrometers, die die Polarisation des Lichts beeinflussen, können apparative Artefakte verursachen. Als Beispiel seien hier leicht verkippte Linsen genannt, die dann durch ihre polarisierende Wirkung aufgrund nicht-linearer Reflexion einen LD produzieren.

Eine zusätzliche Unterscheidungsmöglichkeit zwischen echtem Meßsignal und Artefakt hat man bei MCD-Messungen durch die Magnetfeldabhängigkeit des Effektes. Da die Störungen in der Praxis meist durch einen starken LD verursacht werden, also magnetfeldunabhängig sind, kann man zur Abschätzung des Signaluntergrundes ein CD-Spektrum messen. Es sei nochmals betont, daß dieses Spektrum nicht notwendigerweise einem echten CD entspricht, sondern nur einem durch die beschriebenen Mechanismen „vorgetäuschten". Würde sich das Artefakt-Signal zum MCD addieren, könnte man durch das Bilden der Differenz MCD-CD das ungestörte Spektrum erhalten. Die Theorie zeigt zwar, daß die funktionale Abhängigkeit sehr viel komplizierter ist. Jedoch ergaben Untersuchungen mit dem erwähnten Programm, daß man den Einfluß kleiner Störungen als Addition zum Meßsignal betrachten kann. Klein bedeutet hier, daß der CD-ähnliche Artefaktuntergrund etwa die Größenordnung des MCD hat. Im Experiment wurde dies durch Messungen des MCD-Spektrums bei unterschiedlichen Verkippungswinkeln der Probe überprüft. Die jeweiligen Differenzen MCD-CD zeigten kaum Unterschiede bei teilweise totaler Entstellung des reinen MCD-Spektrums. Aus diesem Grunde sind wir dazu übergegangen, den ΔMCD=MCD-CD als Spektrum anzusehen, das den „echten" MCD repräsentiert.

3.3 Mikrowellenaufbau

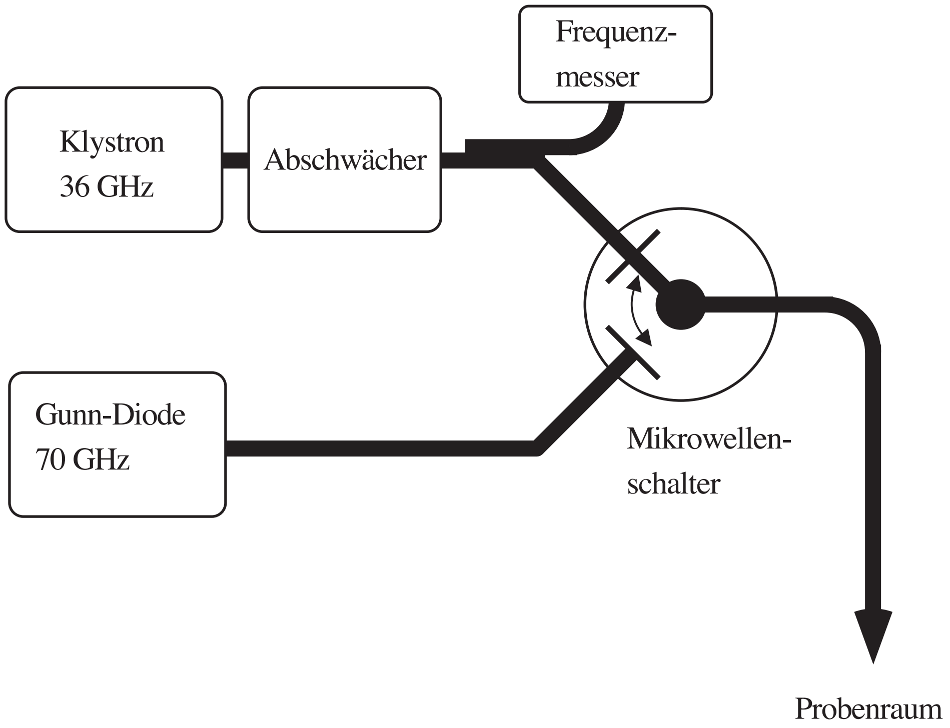

Abbildung 3.5: *Vereinfachtes Schema des Mikrowellenaufbaues. Durch den mechanischen Schalter ist es möglich, den Mikrowellenfrequenzbereich einfach und schnell zu wechseln. Das Bauteil dient ebenfalls als Ein/Aus-Schalter für die Mikrowellenleistung.*

Die Mikrowellentechnik des ODMR-Spektrometers besteht aus Standardelementen. Als Mikrowellenquelle stehen ein 35 GHz-Reflexklystron und eine 70 GHz Gunn-Diode zur Verfügung. Mit einem speziellen Probenraumeinsatz kann auch ein 10 GHz-YIG-Oszillator verwendet werden; mit dieser Quelle wurden jedoch keine für diese Arbeit relevanten Ergebnisse erzielt. Ein MW-Leistungsschwächer ist nur für das Klystron vorgesehen – um die leistungsschwächere Gunn-Diode nicht unnötig zu dämpfen, wurde dort auf ein Dämpfungsglied verzichtet (Abb. 3.5). Der direkt ablesbare Frequenzmesser ist über einen 20 dB-Richtkoppler mit dem Q-Band-Hohlleiter verbunden. Die Frequenz der Mikrowellenstrahlung von der Gunn-Diode wird über deren Betriebsspannung anhand einer Eichkurve ermittelt. Abweichend von Standard-ESR-Spektrometern wird bei diesem Aufbau keine MW-Cavity verwendet. Die Vorteile durch die bessere optische Zugänglichkeit der Probe überwiegen mögliche Nachteile durch eine geringere MW-Leistung am Probenort.

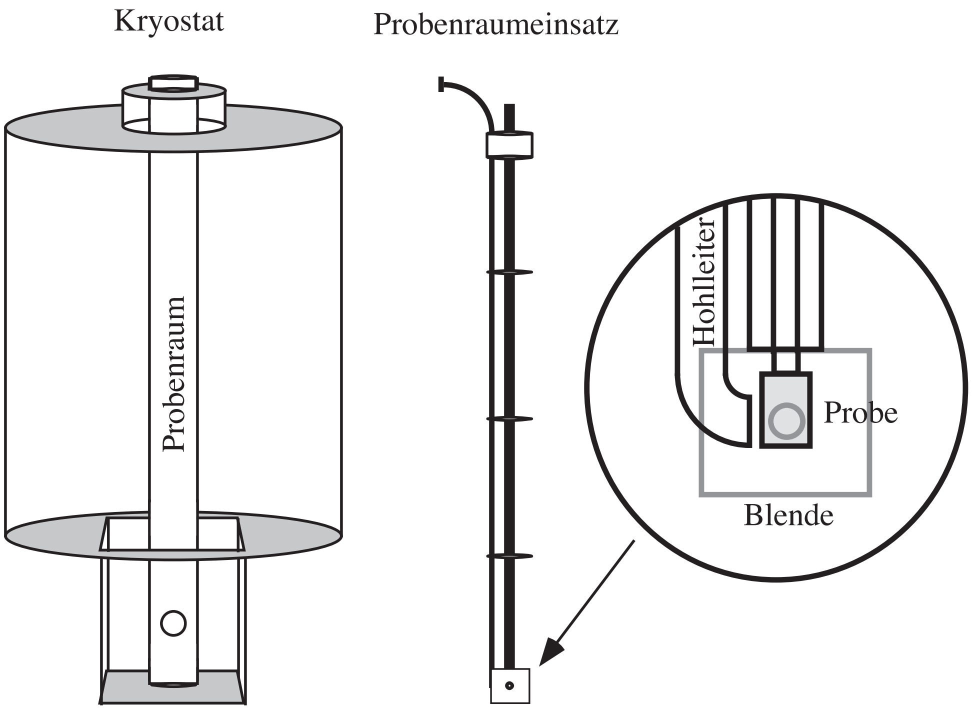

Abbildung 3.6: *Die Skizze zeigt die Lage des Probenraumes im Kryostaten. Die Ausschnittsvergrösserung des Probenraumeinschubs verdeutlicht, wie der Kristall mit Mikrowellen bestrahlt wird und trotzdem drehbar aufgehängt ist.*

Eine besondere Erwähnung verdient der neu in die Anlage integrierte mechanische Mikrowellenschalter, durch den es nun möglich ist, per Rechnersteuerung zwischen den am häufigsten gebrauchten Frequenzbereichen (35 und 70 GHz) zu wechseln. Der zeitraubende manuelle Austausch von zwei Mikrowellenquellen entfällt dadurch vollständig und ermöglicht so ein flexibleres Arbeiten. Erreicht wurde dies durch eine Kopplung des 35 GHz Klystrons und der 70 GHz Gunn-Diode über den erwähnten mechanischen Hohlleiter-Schalter mit zwei Mikrowellen-Eingängen und einem Ausgang in Richtung Probenraum (siehe Abb. 3.5). Die Betätigung des Schalters erfolgt schrittmotorgesteuert. Dieses Bauteil besitzt damit die Funktion eines Frequenzbereichs- und eines Ein/Aus-Schalters für die Mikrowellenleistung (ca. 60 dB Dämpfung). Die Mikrowellenhohlleiter und der Schalter sind für den 35 GHz-Bereich ausgelegt. Im Experiment zeigte sich jedoch, daß die Leistungseinbußen durch den konstruktionsbedingten Hohlleiter-Übergang von 70 GHz auf 35 GHz akzeptabel sind.

Der Probenraumeinsatz (siehe Abb. 3.6) stellt ebenfalls eine Neukonstruktion dar. Er führt wichtige Anschlüsse wie Probenraumheizung, Temperatursensor und

Mikrowellenleiter in den Kryostaten. In Abb. 3.6 ist zu erkennen, daß wie bereits erwähnt auf einen Hohlraumresonator verzichtet wurde; die Probe wird vor dem offenen Ende des Hohlleiters im Leistungsmaximum der Mikrowelle positioniert. Für alle hier untersuchten Zentren reichte die so zu erzielende Mikrowellenleistung vollkommen aus. Neu an diesem Einsatz ist eine separate Durchführung für den eigentlichen Probenhalter. Die Vorteile sind ein vereinfachter Probenwechsel und die Möglichkeit, den Kristall frei zu drehen, was die Aufnahme von Winkelabhängigkeiten der ODMR erheblich vereinfacht.

Kapitel 4

Untersuchte Kristalle

4.1 $Tb_3Ga_5O_{12}$(Terbium-Gallium-Granat)

Terbium-Gallium-Granat ($Tb_3Ga_5O_{12}$) ist ein Vertreter der Raumgruppe Ia$\bar{3}$d. Da der Kristall ein Inversionszentrum besitzt, verschwinden Tensoren ungerader Ordnung, wie z.B. der Pockels-Tensor. Aus diesem Grund entfällt der lineare elektrooptische Effekt als Ursache für den in diesem Kristall beobachteten photorefraktiven Effekt [12]. Einen Einblick in die recht komplizierte Struktur der Einheitszelle bietet Abb. 4.1. Zur Verdeutlichung der lokalen Symmetrien von Tb- und Ga-Einbauplätzen wurden einige der angrenzenden Ionen aus der Abbildung entfernt. Die Gitterkonstante der kubischen Einheitszelle beträgt a = 1.234 nm [13]. Bei Wellenlängen von $\lambda = 633$ nm besitzt TGG einen Brechungsindex von ca. n = 1.965 [12].

Als weitere hervorstechende optische Eigenschaft des Materials ist eine geringe optische Absorption und eine hohe Verdet-Konstante ($V = -8.3 \cdot 10^3 \frac{1}{\mathrm{T \cdot m}}$) im sichtbaren und infraroten Spektralbereich zu nennen. Mit diesen Voraussetzungen ist TGG für den Einsatz in Bauteilen geeignet, deren Funktion auf dem Faraday-Effekt beruht.

TGG ist bis zu tiefsten Temperaturen paramagnetisch und besitzt unterhalb von $T_C = 0.24$ K eine antiferromagnetische Ordnung. Wie bereits in der Einleitung erläutert, werden Spin-Resonanz-Experimente an TGG normalerweise durch das paramagnetische Tb-Untergitter des Kristalls erschwert, wenn nicht sogar unmöglich gemacht, da die meist kleinen Defekt-Resonanzen vor dem großen Signalhintergrund durch das Gitter nicht auflösbar sind. Die ODMR-Technik bietet hier gegenüber der konventionellen ESR die Möglichkeit, durch den optischen Nachweis der Resonanzen eine Trennung der Signale unterschiedlichen Ursprungs zu erreichen.

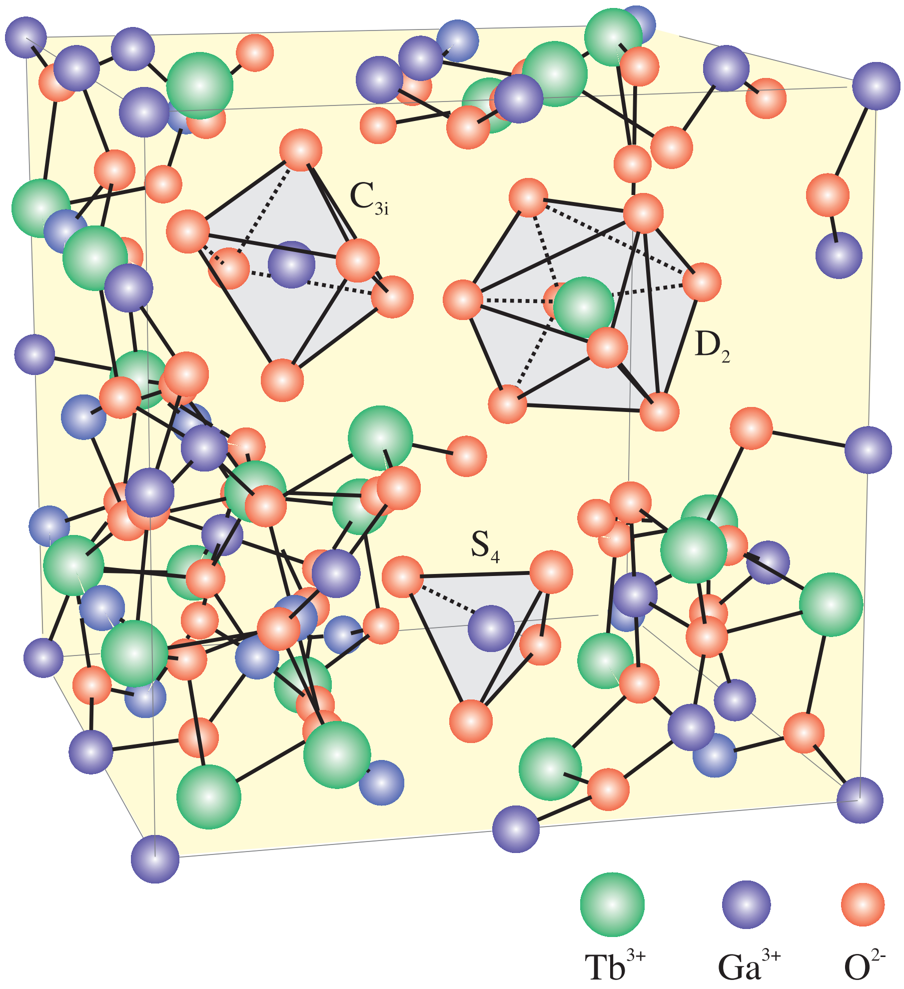

Abbildung 4.1: *Die Einheitszelle von $Tb_3Ga_5O_{12}$. Um die lokalen Symmetrien an Terbium- und Gallium-Plätzen zu verdeutlichen, wurden diese durch Weglassen einiger Nachbarionen hervorgehoben.*

Die untersuchten TGG-Kristalle werden in Tabelle 4.1 charakterisiert. Alle Proben wurden in Idar-Oberstein [14] nach der Czochralski-Technik gezogen und in zylindrischer Form mit der Achse parallel zu [111] präpariert. Die Endflächen wurden für die optischen Untersuchungen poliert. Die Dotierungen der Schmelze erfolgten mit unterschiedlicher Intention. Das das Kristallwachstum begünstigende Ca ist dafür bekannt, daß es als Nebeneffekt die Entstehung von unerwünschten Farbzentren im Kristall fördert [15]. Der Einbau von Ca im Granat erfolgt in der Ladungsstufe 2+. Bei den ersetzten Ionen handelt es sich aber um Ionen mit einer anderen Wertigkeit (Tb^{3+} und Ga^{3+}). Aus Gründen der Ladungsneutralität müssen sich daher im Kristall neue Defekte bilden, die als Ladungskompensato-

Name	Ca (ppm)	Ce (ppm)	Farbe	ODMR von Ce^{3+}	Ø×l (mm)
S1	25	25+	gelblich	ja	5 × 7.8
S2	60+	60	bräunlich	nein	4.6 × 5
S3a/b	-	-	farblos	nein	5 × 2/8
S4	25	65	gelblich	ja	5 × 4

Tabelle 4.1: *Die untersuchten TGG-Proben haben alle eine zylindrische Form. Die Dotierungsangaben beziehen sich auf Gewichts-ppm in der Schmelze. Das + kennzeichnet einen ungewollten leichten Überschuß der jeweiligen Dotierung [16].*

ren fungieren. Die Natur dieser neuen als Farbzentren im Erscheinung tretenden Defekte ist bisher nicht eindeutig geklärt. In [15] wurden Sauerstoffleerstellen und „trapped-hole centers“ (z.B. O^- an kationischer Leerstelle gefangen) als mögliche Defekte diskutiert. Ebenso denkbar und bei Raumtemperatur sicherlich stabiler wäre die Ladungskompensation über Fe^{4+}, da das regulär dreiwertig eingebaute Eisen eine häufig auftretende Verunreinigung in Granaten ist. Mit der Zugabe von sich drei- und vierwertig einbauendem Ce soll wiederum durch den so ermöglichten anderen Ladungskompensationsmechanismus das Entstehen von Ca-induzierter Farbzentren verhindert werden. Bedingung dabei ist natürlich, daß Ce neben der in dieser Arbeit beobachteten Ce^{3+}-Konfiguration auch vierwertig eingebaut wird. Da Ce^{3+} nur in den Proben mit einer höheren Ce als Ca-Dotierung vorkommt, ist es plausibel anzunehmen, daß Ce solange vierwertig eingebaut wird, bis die Ladungskompensation für alle Ca^{2+}-Defekte erfüllt ist. Bei höheren Ce-Konzentrationen wird dieses Selten Erdmetall dann als Ce^{3+} eingebaut. Die in [12] diskutierte $Ce^{3+/4+}$-Umladung in TGG als Ursache einer photochromen Bande bei 420 nm fügt sich hier nahtlos ein.

4.2 $KTaO_3$ (Kaliumtantalat)

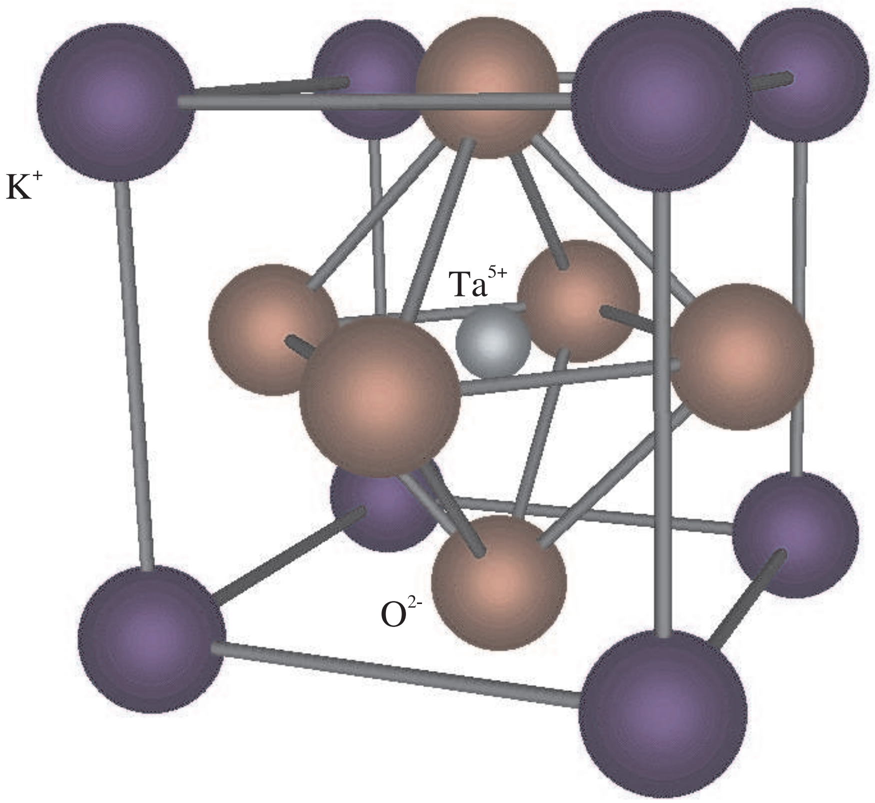

Abbildung 4.2: *Die Einheitszelle von $KTaO_3$. Dieser kubische Kristall mit Perowskitstruktur besitzt die Symmetrie der Raumgruppe $Pm\bar{3}m$.*

$KTaO_3$ gehört zur Gruppe der Perowskite des Typs ABO_3 und besitzt die Symmetrie der Raumgruppe $Pm\bar{3}m$. Die Einheitszelle setzt sich aus vier auf den Ecken eines Würfel sitzenden K^+-Ionen und sechs auf den Würfelflächen zu findenden O^{2-}-Ionen zusammen. Die Sauerstoffionen bilden einen Oktaeder, in dessen Zentrum sich das Ta^{5+} befindet. Die Gitterkonstante beträgt bei Raumtemperatur a = 0.3985 nm [17]. $KTaO_3$ besitzt einen Brechungsindex von n = 2.27 bei $\lambda = 546$ nm [18]. Die Dichte ist mit $\rho = 6.96\frac{g}{cm^3}$ angegeben [19]. $KTaO_3$-Kristalle haben die bemerkenswerte Eigenschaft, bis zu tiefsten Temperaturen in der kubischen Phase zu bestehen. Die mit sinkender Temperatur stark ansteigende DK deutet allerdings auf eine Neigung des Materials zum Phasenübergang hin, weshalb $KTaO_3$ auch als „verhindertes" Ferroelektrikum bezeichnet wird. Das Verharren in der kubischen Phase ermöglicht eine problemlose Handhabung des Materials in Tieftemperaturexperimenten. Das für elektrooptische oder pho-

Kristallname	Dotierung in der Schmelze
R17	5000 ppm Fe
R114	2500 ppm Fe
R118	20000 ppm Fe
R126	2500 ppm Fe
R129	2500 ppm Fe
R57	1.8 mol% Li
GR74	10000 ppm Ti
R123	40000 ppm Cr
R138	5000 ppm Rh

Tabelle 4.2: *Liste der untersuchten $KTaO_3$-Proben. Die Arbeit bezieht sich hauptsächlich auf die Fe-dotierten Kristalle. Die nicht mit Eisen dotierten Proben wurden nur vorläufig, im Hinblick auf zukünftige Projekte, charakterisiert.*

torefraktive Anwendungen interessante $BaTiO_3$ zeigt dagegen beim Abkühlen materialgefährdende Phasenübergänge, die es z.B. von ODMR-Untersuchungen ausschließen (siehe Einleitung). Auch vom Standpunkt des Kristallzüchters ist $KTaO_3$ recht problemlos, da Stöchiometrieprobleme wie z.B. beim $LiNbO_3$ nicht auftreten. Aus diesen Gründen bietet sich $KTaO_3$ als Modellsubstanz zur Untersuchung extrinsischer Defekte an, deren experimenteller Zugang in strukturell verwandten Kristallen nicht oder nur erschwert möglich ist.

Die mit unterschiedlichen Dotierungen versehenen Proben (Tab. 4.2) stammen ausschließlich aus der Arbeitsgruppe Kristallzucht der Universität Osnabrück. $KTaO_3$-Kristalle werden aus Schmelzlösungen gezüchtet, die einen Überschuß an K_2O aufweisen. Als Kristallzucht-Methode verwendet man bei dieser Substanz üblicherweise das TSSG-Verfahren (top seeded solution growth). Dabei werden die Kristalle an einem gekühlten Keim langsam aus der Schmelze gezogen, bis sich genügend kristallisierte Substanz gebildet hat.

Die Präparation der $KTaO_3$-Proben (Schnitte verschiedener Dicken und Orientierungen) erfolgte ebenfalls in der Kristallzucht der Universität. Die übliche Größe der Proben beträgt $(2 \times 3 \times 1)$ mm.

Kristallname	Temperatur (°C)	Atmosphäre / Druck (mbar)	Dauer (h)
R114 vac	850	Luft / $6 \cdot 10^{-5}$	24
R126 H_2O	900	Wasserdampf / ≈ 1000	8
R126 vac	800	Luft / $5 \cdot 10^{-5}$	20
R129 H_2O	900	Wasserdampf / ≈ 1000	8
R126 ox	850	Sauerstoff / ≈ 1000	16
R138 vac	900	Luft / ≈ 1000	7

Tabelle 4.3: *Liste der einer Temperbehandlung unterzogenen $KTaO_3$-Kristalle. Die beiden in Wasserdampf getemperten Proben zeigten nach der Behandlung einen Riß.*

Temperbehandlungen

Einige der verwendeten $KTaO_3$-Kristalle wurden Temperbehandlungen unterzogen. Tempern bedeutet hier, daß die Probe unter hohen Temperaturen einer bestimmten Atmosphäre ausgesetzt wird. Je nach Intention sollen bei einer solchen Behandlung reduzierende oder oxidierende Bedingungen geschaffen werden. Bei einer Reduktion gibt der Kristall Sauerstoff ab. Die frei werdenden O_2-Moleküle lassen Bindungselektronen zurück – mit dem Effekt, daß sich die Lage des Ferminiveaus zu höheren Energien hin verschiebt. Entsprechend wird bei der Oxidation zusätzlich Sauerstoff aufgenommen und das Ferminiveau abgesenkt.

Durch das gezielte Verschieben des Ferminiveaus erhält man die Möglichkeit, bestimmte Defekte in verschiedenen Ladungsstufen zu untersuchen. In Verbindung mit anderen spektroskopischen Untersuchungsmethoden kann es gelingen, Information über die energetische Lage von Defektniveaus in der Bandlücke zu gewinnen.

Die Temperbehandlungen wurden an dem Standardaufbau der Arbeitsgruppe durchgeführt, bestehend aus einem Elektroofen mit einem von zwei gegenüberliegenden Seiten zugänglichen Heizraum. Die als Reaktionsgefäß verwendeten Glasröhren können durch den Heizraum hindurch geschoben werden, so daß die Proben im Durchfluß von für den Prozeß geeigneten Gasen getempert werden können. Mit dem vorhandenen Pumpenstand ist es alternativ möglich, die Behandlung bei Drücken bis zu $P \approx 10^{-5}$mbar durchzuführen.

In Tab. 4.3 erfolgt eine Auflistung der getemperten Proben mit einer Beschreibung der jeweiligen Behandlungsprozedur.

Kapitel 5

Ergebnisse

5.1 Untersuchungen an $Tb_3Ga_5O_{12}$

5.1.1 Tb^{3+}und Ce^{3+}

Die Messungen an den Granaten entstanden aus einer Zusammenarbeit mit Herrn Dr. B. Sugg aus der Arbeitsgruppe Angewandte Physik. Wir unterstützten Herrn Sugg bei seiner Arbeit [12, 20, 21] mit Messungen des LD, der Faraday-Rotation und der ODMR an für ihn interessanten Granat-Proben. Diese Kristalle wurden uns freundlicherweise für weitergehende Experimente zur Verfügung gestellt. Gerade die TGG-Proben erwiesen sich als ergiebiges Forschungsobjekt. Da die Tb^{3+}-Ionen zu einem paramagnetischen Grundgitter führen, entzieht sich dieses Material aufgrund zu großer Mikrowellenabsorption der Untersuchung mit konventioneller ESR. Der Vorteil der ODMR, Resonanzen unterschiedlicher Defekte über deren optische Eigenschaften zu trennen, konnte hier genutzt werden. Neben dem Nachweis der ODMR von Tb^{3+} konnte auch der Defekt Ce^{3+} identifiziert werden.

Als großes experimentelles Problem bei den MCD-Messungen stellte sich der Faraday-Effekt in den TGG-Proben heraus. In Abschnitt 3.2 wurde der Einfluß der die Lichtpolarisation verändernden Effekte bereits diskutiert: eine zugleich mit einem MCD vorhandene zirkulare Doppelbrechung (CB) erzeugt im Spektrometer einen Artefakt-MCD, wenn zusätzlich noch ein linearer Dichroismus (LD) vorhanden ist. Der optische Einfluß des Faraday-Effektes ist identisch mit einer CB, aber verkompliziert den Störeinfluß durch seine Magnetfeldabhängigkeit zusätzlich. So ist es z. B. nicht möglich, eine Winkelabhängigkeit der ODMR zu messen. Die dabei entstehende Kristallverkippung zur optischen Achse des Spektrometers erzeugt einen LD, der zusammen mit dem Faraday-Effekt (d.h. der CB) das MCD-Meßsignal vollkommen zerstört. Die Artefakte machen sich als starke Modulation des Signales bemerkbar. Im folgenden wird bei den gezeigten Spektren einzeln auf diese Modulation hingewiesen.

Ein weiteres experimentelles Problem muß ebenfalls erläutert werden. Tb^{3+} gehört in die Gruppe der Selten Erdenmetalle. Die bekannt schmalen optischen Banden dieser Elemente führen zu Problemen mit der spektralen Auflösung des Spektrometers. Auch bei geringster Spaltbreite des Monochromators können die schmalsten MCD-Banden nicht vollständig aufgelöst werden[1]. In einem solchen Fall bewirken selbst kleinste Änderungen an der optischen Konfiguration bzw. der Justierung eine Veränderung der MCD-Linienform. Eine perfekte Reproduzierbarkeit der Spektren besonders im Bereich der schmalen Tb^{3+}-Linien konnte deshalb unter vertretbarem Zeitaufwand nicht erreicht werden. Wir gaben uns deshalb mit der in jedem Fall erhalten bleibenden Gesamtstruktur der Tb^{3+}-Linien-Gruppen zufrieden. In den MCD-Spektren der Abb. 5.1 sind die spektralen Bereiche mit den schmalen Tb^{3+}-Linien grau unterlegt.

Der bei den MCD-Messungen störende Faraday-Effekt kann mit einem modifizierten Aufbau des MCD-Spektrometers direkt gemessen werden. Eine Beschreibung des Meßverfahrens erfolgte in Kap. 3.1. Es zeigte sich, daß der Faraday-Effekt zum optischen Nachweis der Mikrowellenabsorption der Tb^{3+}-Ionen benutzt werden kann.

MCD-Spektren der TGG-Kristalle

Die MCD-Spektren der vier verschieden dotierten TGG-Proben (Tab. 4.1) sind in Abb. 5.1 zusammen dargestellt. Auf die scharfen Linien unterhalb 385 nm und bei 488 nm wurde bereits eingegangen (grau unterlegte Bereiche). Sie sind in allen Proben zu finden und können leicht dem Tb^{3+} zugeordnet werden, da sie ganz charakteristisch für dieses Selten Erdmetallion sind [22, 23]. Das in Abb. 5.2 dargestellte Absorptionsspektrum für die Probe S1 zeigt die Tb^{3+}-Linien unterhalb 385 nm nicht, da diese Messungen bei Raumtemperatur erfolgten und die TGG-Band-Band-Übergänge sich bei diesen Bedingungen bereits ab 390 nm bemerkbar machen. Die MCD-Messungen erfolgten dagegen bei etwa T=2 K. Bei diesen Temperaturen ist die Bandkante unterhalb von 350 nm zu finden.

Im Gegensatz zu den Tb^{3+}-Linien, die sich in allen Proben zeigten, gibt es auch breite dotierungsabhängige MCD-Banden. Die Ca-dotierten Proben S1 und S2 weisen im blauen Spektralbereich, in dem auch die Gruppe der Tb^{3+}-Linien liegt, eine breite positive MCD-Bande auf. Der mit Ca-Überschuß dotierte Kristall S2 läßt zusätzlich bei 390 nm eine Bande mit negativem Vorzeichen erkennen, die

[1] Mit 0.1 mm Spaltbreite kann bei nicht allzu hoher Absorption der Probe (bei TGG gegeben) noch gemessen werden. Dabei beträgt die spektrale Auflösung ca. 0.34 nm.

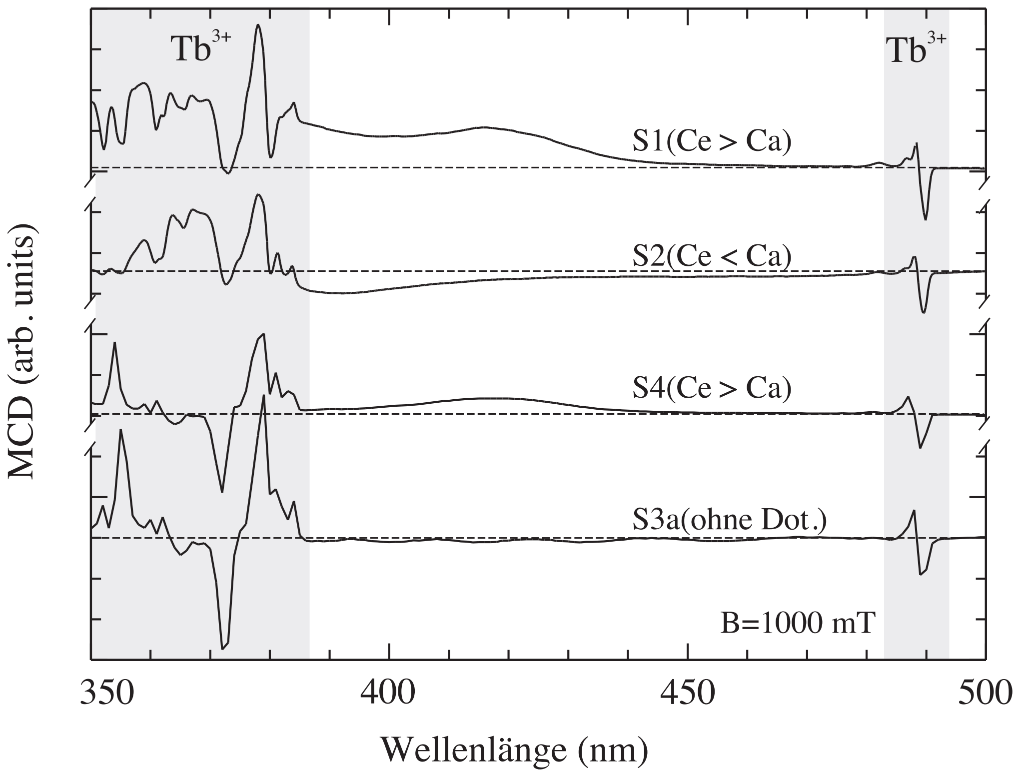

Abbildung 5.1: *MCD-Spektren der untersuchten TGG-Kristalle. Die Banden in den grau unterlegten Bereichen stammen von Tb^{3+}-Übergängen.*

evtl. in der Probe S1 durch eine weitere breite positive Bande ($\lambda \sim 416$ nm) verdeckt ist. Durch die ODMR-Untersuchungen war es nicht möglich, den Ursprung der an die Ca-Dotierung gebundenen Banden zu identifizieren. Es liegt aber nahe, die breite negative Bande mit der bräunlichen Färbung der Probe in Verbindung zu bringen. Auch in [16] wird ein Ca-Überschuß für diese Färbung verantwortlich gemacht, aber eine eindeutige Beschreibung des zugrundeliegenden Defekts kann bisher nicht gegeben werden. Das bereits erwähnte, evtl. zur Ladungskompensation dienende, Fe^{4+} könnte durchaus für diese Bande verantwortlich sein.

Allein die mit Ce-Überschuß dotierten Proben S1 und S4 zeigen eine breite bei etwa 416 nm liegende MCD-Bande. In YAG:Ce ($Y_3AL_5O_{12}$:Ce) ist eine ähnliche Bande bereits bekannt und wird dem 4f-5d-Übergang eines Ce^{3+}-Zentrums zugeschrieben [24]. Da YAG und TGG sich strukturell sehr ähneln, sind keine großen Abweichungen bezüglich der Absorptionsbanden zu erwarten. Das Übertragen der Ergebnisse auf Ce^{3+} in TGG sollte also gestattet sein. Dieses Indiz und die später diskutierten ODMR-Ergebnisse veranlassen uns, die Bande bei 416 nm auch in TGG dem Ce^{3+} zuzuordnen.

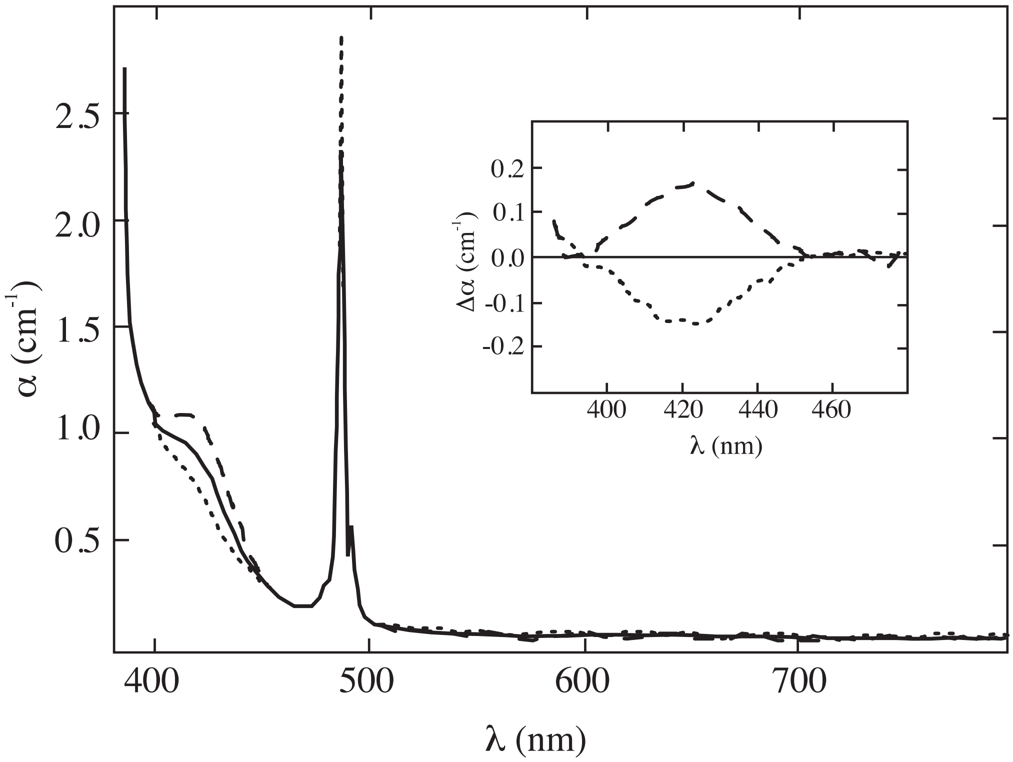

Abbildung 5.2: *Absorptionsspektren der TGG-Probe S1 bei Raumtemperatur (aus [20]). Die durchgezogene Linie ist das Spektrum im Gleichgewicht (nach Heizen auf 200°C). Das gepunktete Spektrum erhält man nach Beleuchtung mit $\lambda = 458$ nm und das gestrichelte nach Beleuchtung mit $\lambda = 633$ nm. Der Einschub zeigt die Abweichung der Spektren nach Beleuchtung vom Gleichgewichtsspektrum.*

Es bleibt noch, auf eine Besonderheit im MCD-Spektrum der Probe S3a hinzuweisen. Zwischen den Tb^{3+}-Banden im Blauen und der Tb^{3+}-Linie bei 488 nm zeigt das MCD-Signal eine Schwingung um die Nullinie herum. Diese Wellen im Spektrum entstehen durch die bereits erwähnte Wechselwirkung zwischen der Faraday-Rotation und dem MCD, unter Mitwirkung von anderen Polarisationseffekten. Die Wellenstruktur der resultierenden Artefakte liegt in der Wellenlängenabhängigkeit der Verdet-Konstante V begründet [25]. Dieser Effekt tritt bei der Probe S3a am deutlichsten in Erscheinung, da hier die Parallelität der polierten Frontflächen des Kristalls nicht mit ausreichender Güte gegeben ist und es so zu einem unvermeidbaren LD aufgrund der Anisotropie der Reflexion kommt. Die Bestätigung für die Ursache der Wellenstruktur fanden wir bei direkter Messung des Faraday-Effekts unter sonst gleichen Versuchsbedingungen. Entsprechende Beobachtungen wurden auch bei den ODMR-Messungen, also magnetfeldabhängigen MCD-Messungen, gemacht.

ODMR-Untersuchungen der TGG-Kristalle

In allen hier vorgestellten ODMR-Spektren ist der ΔMCD als Meßgröße aufgetragen. ΔMCD bedeutet hier die Differenz des MCD-Signales unter den Bedingungen „Mikrowelle aus“ und „Mikrowelle an“. Der nicht mit Mikrowellenleistung beeinflußbare MCD-Anteil wird dadurch vom Meßsignal subtrahiert. Für die Auftragung der Daten bedeutet das, daß eine ΔMCD-Bande mit positivem Vorzeichen einer MCD-Abnahme entspricht. Ein Vorteil dieser Art der Auftragung liegt in dem Verschwinden der tanh(B)-Abhängigkeit des MCD (vergl. Kap. 2.1), die sich besonders bei sehr breiten Resonanzen störend bemerkbar machen kann. Das ODMR-Spektrum wird somit durch das Reduzieren auf die wesentliche Information übersichtlicher.

Ein genereller Vorteil der ODMR gegenüber konventioneller ESR liegt in der Regel in der Selektion einzelner Resonanzen über ihre zugehörigen MCD-Banden. Bei zwei sich überlagernden magnetischen Resonanzen, deren optische Absorptionsbanden aber deutlich getrennt sind, ist so eine eindeutige Zuordnung von optischer Bande und magnetischer Resonanz möglich. Bei den hier untersuchten Proben kommt aber gerade der letzte Punkt nicht voll zum Tragen. Der Grund dafür soll im Folgenden weiter erläutert werden.

In Abb. 5.3 sind ODMR-Spektren des Kristalls S1 dargestellt. Für die Mikrowellenfrequenzen $\nu = 36$ GHz und $\nu = 70$ GHz wurden jeweils zwei Kurven, gemessen bei den Wellenlängen $\lambda = 377$ nm (Tb^{3+}-Bande) und $\lambda = 416$ nm (Ce^{3+}-Bande), ausgewählt. Weitere Messungen bei den den anderen Tb^{3+}-MCD-Banden entsprechenden Wellenlängen erbrachten die gleichen Ergebnisse. Sehr auffällig ist die ungewöhnliche Breite der Resonanzen, von etwa 1 T. Spektrum C und D zeigen sogar über den gesamten Meßbereich ein von Null verschiedenes ODMR-Signal.

Zunächst sollen die wichtigsten Punkte der Spektren hervorgehoben werden, Details werden später besprochen. Offensichtlich ist, daß es Resonanzen gibt, die bei beiden verwendeten Wellenlängen zu beobachten sind. Die erhoffte Trennung der Resonanzlinien über die zugehörigen spektral getrennten MCD-Banden tritt somit nicht vollständig ein. Man kann lediglich sagen, daß die breiten Resonanzen bei B $\sim$ 1.7 T (36 GHz) und bei B $\sim$ 2.8 T (70 GHz) nur auf der Ce^{3+}-Bande zu beobachten sind. Dies ist ein erster Hinweis auf den Ursprung dieser ODMR-Signale. Die im folgenden Abschnitt vorgestellten Rechnungen unterstützen die Zuordnung dieser Resonanzen zu einem Ce^{3+}-Defekt.

Anders als die gerade besprochenen Resonanzen kann man die unterhalb 1 T

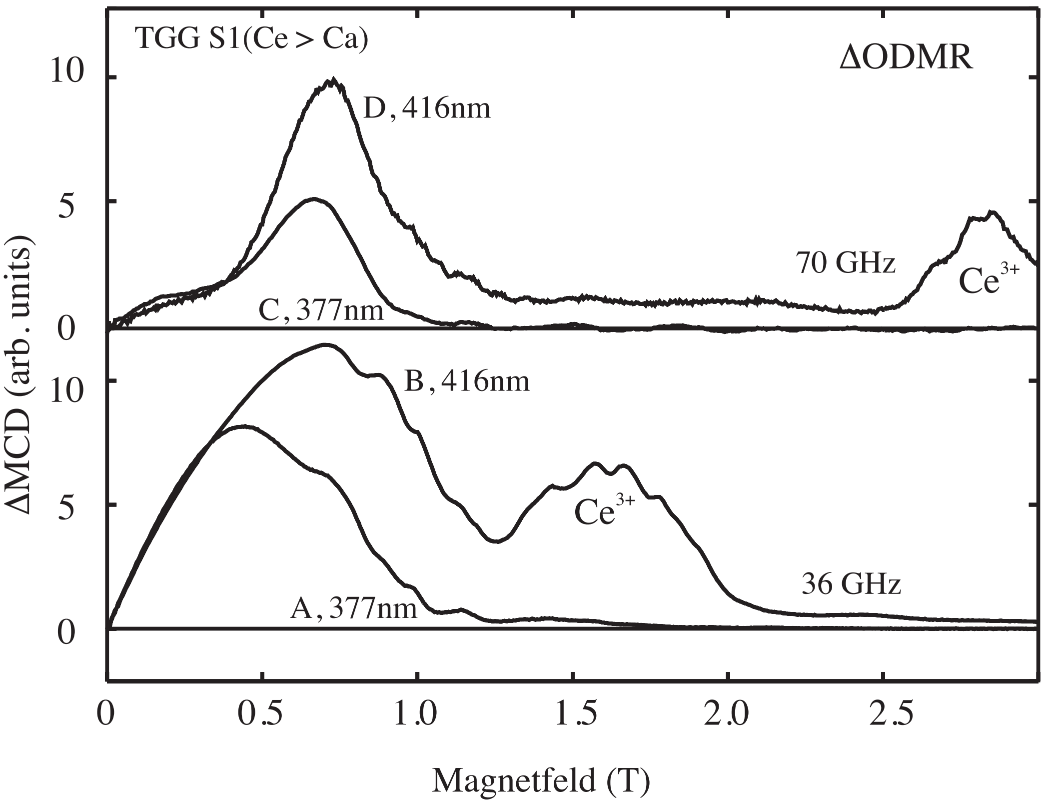

Abbildung 5.3: *ΔODMR-Spektren der S1-Probe für eine Tb^{3+}-Linie (377 nm) und die Ce^{3+}-Bande (416 nm) bei 36 und 70 GHz. Die Änderung der Mikrowellenfrequenz bewirkt eine Lagenverschiebung der gekennzeichneten Ce^{3+}-Resonanz wie sie von einem System mit effektivem Spin $S_{\mathrm{eff}} = 1/2$ zu erwarten ist. Die andere dem Tb^{3+} zuzuordnende ODMR-Bande bei tiefen Feldern verschiebt sich dagegen kaum.*

zu findenden ODMR-Banden auf den Tb^{3+}- und Ce^{3+}-Wellenlängen beobachten. Diese auffällig breiten ODMR-Banden wurden allerdings nicht nur in den Ce/Ca-dotierten Proben sondern auch in der undotierten Probe S3 gefunden. Es liegt daher nahe anzunehmen, daß diese magnetischen Resonanzen von dem Tb^{3+}-Untergitter in TGG stammen. Auch die ODMR-Untersuchungen über die Faraday-Rotation (FR) unterstützen diese Zuordnung, zeigen die FR-ODMR-Spektren doch die gleichen Banden unterhalb 1 T wie die MCD-ODMR-Spektren. Dazu muß ergänzt werden, daß die Faraday-Rotation eine typischer „Bulk"-Effekt ist und durch Defekte in relativ geringer Konzentration (wie Ce) nicht beeinflußt wird. Die vollständige Diskussion der FR-ODMR-Untersuchungen erfolgt in einem eigenen Abschnitt. Die noch vorzustellenden Kristallfeldberechnungen schließlich erklären die 70 GHz-Resonanzen bei kleinen Magnetfeldern mit einer

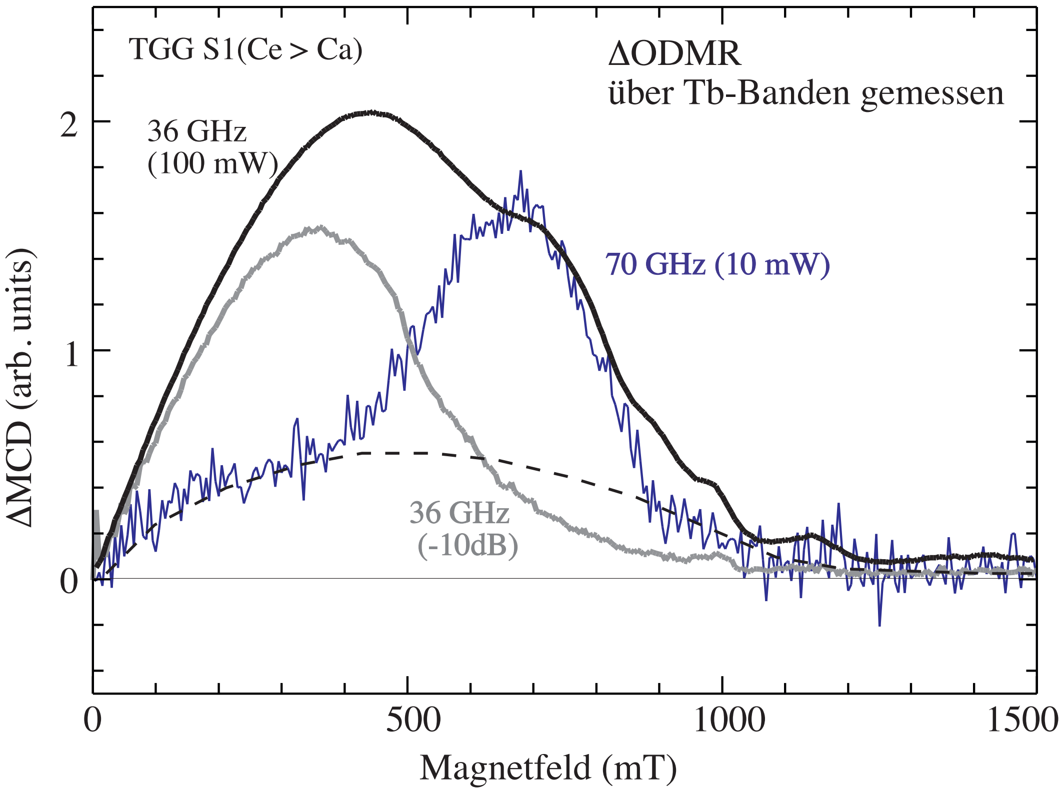

Abbildung 5.4: *Vergleich von ΔODMR-Spektren der S1-Probe bei unterschiedlichen MW-Frequenzen und Leistungen. Vergleicht man die 36 GHz-Spektren, so stellt man bei reduzierter Leistung einen Einbruch der rechten Flanke des ODMR-Signales fest, dessen Lage genau mit der Resonanz bei 70 GHz übereinstimmt. Zwei-Quanten-Übergänge am* Tb^{3+} *sind die Ursache für dieses Verhalten. Die Banden mit Maximum bei 350 mT (36 GHz) und 700 mT (70 GHz) werden Ein-Quanten-Übergängen zugeordnet. Der breite Sockel (gestrichelt) unter dem 70 GHz-Signal wird nicht-resonanten Effekten zugeschrieben. Die Spektren sind zu Vergleichszwecken passend skaliert.*

großen Nullfeld-Aufspaltung der Tb^{3+}-Ionen. In Abb. 5.4 wird gezeigt, daß die Tb-Resonanz bei 36 GHz und hohen Mikrowellenleistungen durch zusätzlich auftretende Zwei-Quanten-Übergänge verbreitert wird. Der Einbruch in der rechten Flanke der ODMR-Bande bei verminderter MW-Leistung stimmt genau mit der Lage der Tb-Resonanz bei 70 GHz überein. Bei weiter verringerter MW-Leistung (Abb. 5.5) bleibt die Bandenform stabil. Auch dies deutet darauf hin, daß es sich bei dem ODMR-Anteil in der rechten Flanke, der bei geringen Leistungen verschwindet, um leistungsempfindliche Zwei-Quanten-Übergänge handelt.

Nun soll diskutiert werden, warum die Tb-ODMR auch über die MCD-Bande des Ce^{3+} zu beobachten ist. Tb- und Ce-Ionen sitzen in TGG relativ eng be-

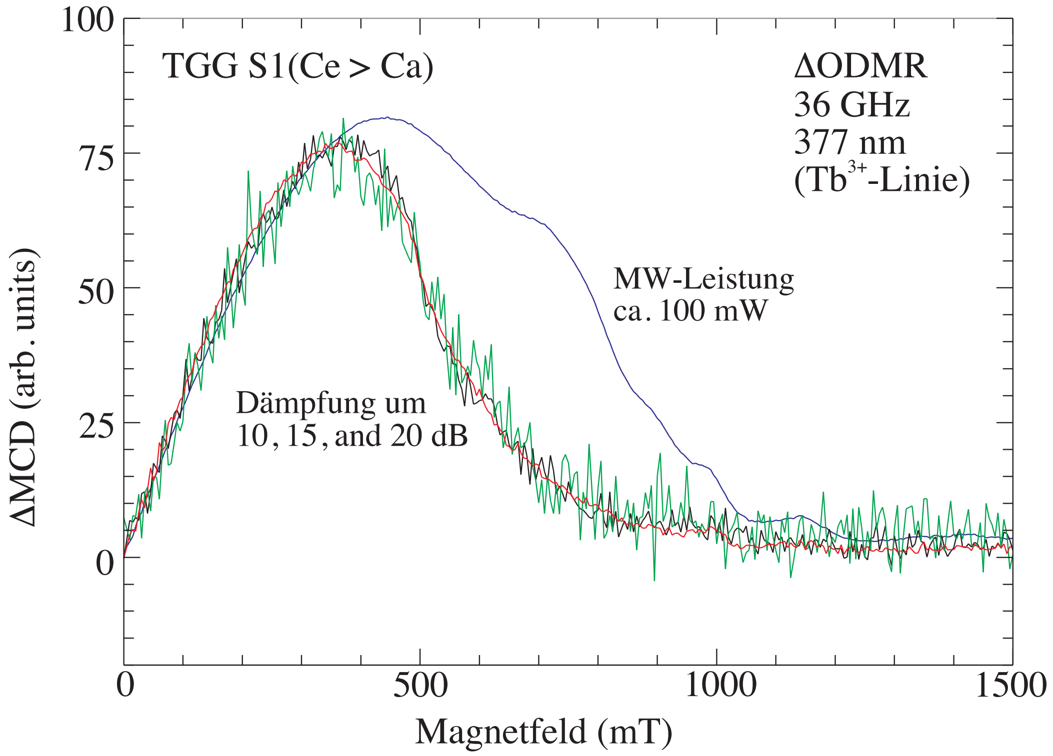

Abbildung 5.5: *ΔODMR-Spektren der S1-Probe für eine Tb^{3+}-Linie (377 nm) bei verschiedenen MW-Leistungen. Bei voller MW-Leistung ist im Vergleich zu den Spektren bei reduzierter Leistung auf der rechten Flanke eine Ausbuchtung durch zusätzlich stattfindende Zwei-Quanten-Übergänge zu sehen. Die nicht verschwindende Resonanz im Bereich 0-800 mT stammt von Ein-Quanten-Übergängen des Tb^{3+}. Die einzelnen Spektren wurden zu Vergleichszwecken auf gleiche Höhe skaliert.*

nachbart. Die Berechnung unter Verwendung der Strukturdaten aus [26] ergibt als geringsten Abstand auf regulären Gitterplätzen etwa 3.8 Å. Mit den noch vorzustellenden Kristallfeldberechnungen kann man das von einem Tb-Ion verursachte magnetische Dipolfeld am Platz des nächst möglichen Ce_{Ta}-Defekts, auf etwa 90 mT abschätzen. Durch dieses Feld besteht also eine deutliche Spin-Spin-Wechselwirkung zwischen den Tb- und Ce-Ionen. Diese Spinkopplung von Tb und Ce ermöglicht es, daß sich jede durch Mikrowellen induzierte Polarisationsänderung der Tb-Spins bzw. Tb-Gesamtdrehmomente auf die Spinbesetzung der Ce-Ionen auswirkt. Man spricht von einer Angleichung der Spin-Temperatur der beiden Systeme. Da Tb zum TGG-Grundgitter gehört, ist jedes Ce-Ion im Einflußbereich eines Tb-Ions, und der Übersprecheffekt besitzt somit eine hohe Effektivität. Aus diesem Grunde kann man über die MCD-Bande des Ce auch die

Tb-Resonanzen nachweisen. Da die Anzahl der Ce-Ionen viel zu gering ist, um einen ähnlichen Effekt auf die Tb-Spin-Temperatur auszuüben, ist leicht einsehbar, warum auf den MCD-Linien des Tb^{3+} keine Ce-ODMR zu beobachten ist.

Eine weitere zu diskutierende Besonderheit der ODMR-Spektren stellt der Intensitätsgewinn der rechten Flanke (B $\sim$ 0.9 T) der Tb-Resonanz dar, wenn diese über den Ce-MCD registriert wird. Eine Überlagerung mit der Ce-Resonanz kann dies nicht erklären, denn bei 70 GHz (Spektrum D) sind die beiden ODMR-Banden vollkommen getrennt. Der Effekt muß daher durch den zuvor besprochenen Prozeß des Wärmeübertrages von den Tb-Gitterionen auf das Ce-Spin-System zustande kommen. Zur Vereinfachung der Diskussion sei eine gleiche Erhöhung der Spin-Temperatur ΔT für beide Systeme unter Resonanz angenommen (äußerst effiziente Kopplung). Der Energieunterschied ΔE zwischen den beiden Niveaus, zwischen denen die Mikrowellenübergänge stattfinden (ein Kramersdublett für Ce^{3+} und zwei Singulett Terme für Tb^{3+}, siehe Abb. 5.8), ist bei B $\approx$ 0.9 T für Tb^{3+} größer als für Ce^{3+}. Später wird gezeigt werden, daß man dort $\frac{\Delta E_{Tb}}{\Delta E_{Ce}} \approx \frac{70\ \mathrm{GHz}}{18\ \mathrm{GHz}}$ abschätzen kann. Das gegebene ΔT wird also den Besetzungsunterschied P zwischen den beiden tiefsten Niveaus von Ce^{3+} und Tb^{3+} unterschiedlich ändern, genauer gesagt, wird $\Delta P_{Ce} \gg \Delta P_{Tb}$ zu erwarten sein. Dies erklärt aber, warum durch Beobachtung des MCD von Ce^{3+} die Tb^{3+}-Resonanz leichter bis zu höheren Magnetfeldern zu detektieren ist. Der letztgenannte Effekt wird noch verstärkt durch die Tatsache, daß ΔE_{Tb} sehr viel schneller mit B zunimmt als ΔE_{Ce}.

Der letzte auffällige Unterschied zwischen den ODMR-Spektren, die über die Tb-MCD- bzw. Ce-MCD-Bande gemessen wurden, ist ein breites Untergrundsignal. Außerhalb der Resonanzen vom Tb und Ce findet man bei den ODMR-Messungen über den Ce-MCD einen flachen Signaluntergrund (Spektren B und D). Die Ursache hierfür stammt unserer Meinung nach von einer nicht resonanten Erhitzung des Kristalls durch die $\vec{E}$-Komponenten der Mikrowelle. Bedingt durch unseren Versuchsaufbau, der auf eine Cavity verzichtet, könnten die elektrischen Komponenten der Mikrowelle einen stärkeren Einfluß als üblich besitzen. Es ist allerdings auch eine nicht-resonante magnetische Wechselwirkung der MW-Felder mit dem Kristall denkbar. Durch gleichzeitige Übergänge mehrerer Tb^{3+}-Ionen mit unterschiedlichem ΔE_{Tb} kann praktisch jedes Energiequant aufgenommen werden, besonders wenn man bedenkt, daß die Verteilung der ΔE_{Tb} sehr groß ist, wie aus der großen Linienbreite der resonanten Übergänge ersichtlich ist. Dies ist auch die Ursache für das bereits angesprochene Versagen der konventionellen ESR an diesem System. Aufgrund der geringeren Aufspaltung des Ce^{3+}-Grundzustand-Dubletts ist auch hier das Ce-System die empfindlichere Sonde. Mit diesem Argument ist auch die folgende Aussage vereinbar: Da ΔE für Tb^{3+} ab ca. 0.3 T noch anwächst, kann der nicht-resonante Untergrund bei Beobachtung durch den Tb-MCD nur bei kleinen B gefunden werden, das heißt für $B < 0.3$ T in den 70 GHz Spektren [2].

Die Wellenstruktur, die in einigen der ODMR-Spektren zu beobachten ist, hat die selbe Ursache wie im Falle der MCD-Spektren. Der Faraday-Effekt in den TGG-Kristallen wechselwirkt mit anderen die Polarisation beeinflußenden Effekten und führt zu diesen Artefakten im MCD-Meßsignal. Die Magnetfeldabhängigkeit der Verdet-Konstante schlägt sich direkt in der Wellenstruktur der Störsignale nieder. Dies wird nach der nun folgenden Besprechung der Ergebnisse zum Faraday-Effekt durch weitere experimentelle Ergebnisse untermauert.

ODMR-Messungen über den Faraday-Effekt

Zusätzliche Information über den Ursprung der breiten ODMR-Signale bei kleinen Magnetfeldern konnte durch die Verwendung des ansonsten eher störenden Faraday-Effektes als optischen ESR-Nachweis gewonnen werden. Dazu wurde die Faraday-Rotation ϕ als Funktion des Magnetfeldes bei 486 nm gemessen. Um die nicht resonanten Anteile der Faraday-Rotation, analog ΔODMR via MCD (siehe Kap. 2.1, Spezielle MCD-Meßverfahren), eliminieren zu können, erfolgte die Messung zunächst bei eingeschalteter und anschließend bei ausgeschalteter Mikrowellenquelle. Die Differenz der erhaltenen Spektren entspricht dann einer über die Faraday-Rotation nachgewiesenen ΔODMR.

Die über den MCD und die Faraday-Rotation erhaltenen ΔODMR-Spektren zeigen eine identische Struktur, eine sehr breite ODMR-Bande, die sich von 0 bis ca. 800 mT erstreckt (vergl. Abb. 5.6). Es liegt also nahe, eine gemeinsame Ursache für die Signale anzunehmen.

In TGG ist das magnetisch aktive Seltene Erdion Tb für den Faraday-Effekt verantwortlich [27, 28]. Es handelt sich demnach um einen „Bulk"-Effekt des Tb-Untergitters. Eine über die Faraday-Rotation nachgewiesene ODMR kann deshalb direkt dem Tb zugeschrieben werden. Neben den MCD-Banden ist dies ein weiteres Argument, die ODMR-Signale bei niedrigen Magnetfeldern den Tb^{3+}-Ionen zuzuordnen.

Es bleibt noch wie bereits angekündigt, auf die *Wellenstruktur von ODMR- und MCD-Spektren* einzugehen. Als Beispiel für eine ODMR-Messung mit solch einer ausgeprägten Struktur sei hier das Spektrum B in Abb. 5.3 genannt, entsprechend für den MCD sei auf das unterste Spektrum in Abb. 5.1 verwiesen. Es muß nicht betont werden, daß es wichtig ist, diesen Effekt wirklich als Ar-

[2] Bei den 36 GHz Spektren wird das entsprechende Signal von den Ein-Quanten-Übergängen überdeckt.

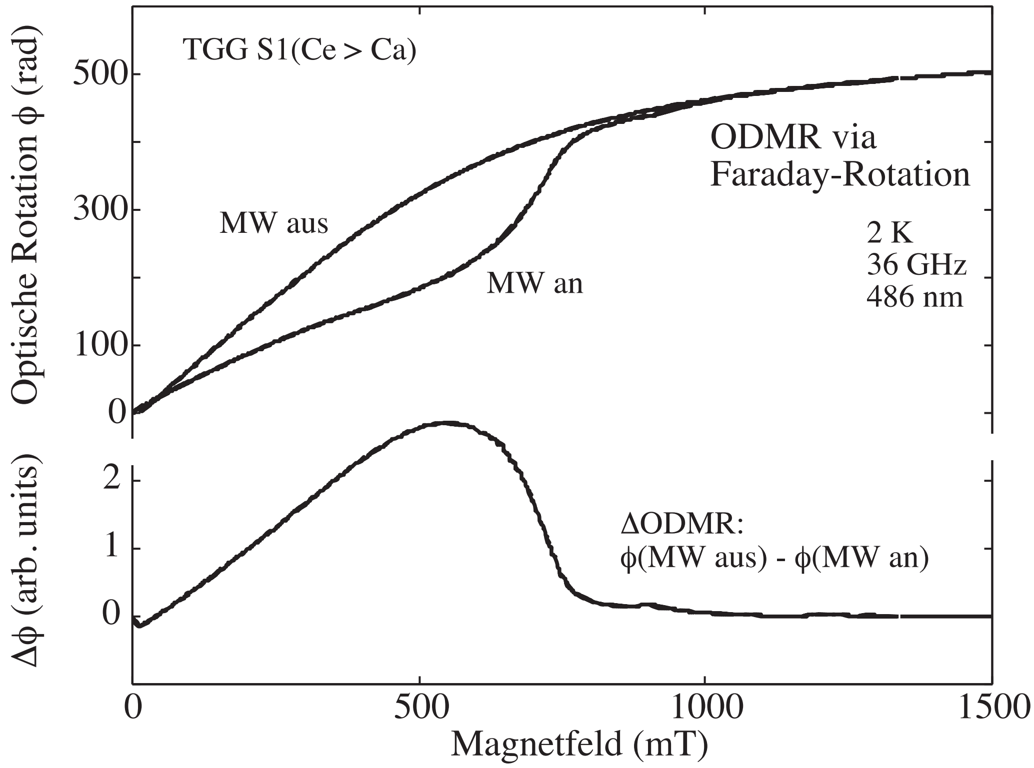

Abbildung 5.6: *ODMR-Nachweis von* Tb^{3+} *über die Faraday-Rotation. Das untere Teilbild zeigt die Differenz der Messungen mit eingeschalteter bzw. ausgeschalteter Mikrowellenquelle. Das Spektrum entspricht somit einer* Δ*ODMR-Messung, in der die nicht resonanten Anteile des Meßsignals eliminiert werden.*

tefakt zu identifizieren. Sollte die Wellenstruktur einen „echten“ physikalischen Ursprung haben, so müßte dies bei der Interpretation der Spektren berücksichtigt werden. Wie bereits mehrfach erwähnt, beruht diese Wellenerscheinung auf einer Einflußnahme des Faraday-Effektes auf das MCD-Meßsignal, die durch einen gleichzeitig präsenten LD hervorgerufen wird. Im Kapitel 3.2 wurde erläutert, wie kompliziert die verschiedenen Größen der Polarisationsspektroskopie bei dem hier verwendeten Meßverfahren mit einander wechselwirken. Wir beschränken uns deshalb, diesen Effekt rein empirisch zu behandeln. In Abb. 5.7 sind drei 70 GHz ODMR-Spektren der Probe S3a bei reduzierter MW-Leistung dargestellt. Der in Spektrum C (Abb. 5.3) auffallende Sockel mit nicht-resonantem Ursprung, ist hier aufgrund der reduzierten MW-Leistung fast völlig verschwunden. Die unterschiedliche Probengeometrie von S3a und S1 führt zu anderen Entmagnetisierungsfeldern[3] an der Probe und bewirkt das Verschieben des Re-

[3] Im noch folgenden Abschnitt über Molekularfeldertheorie wird dies weiter ausgeführt.

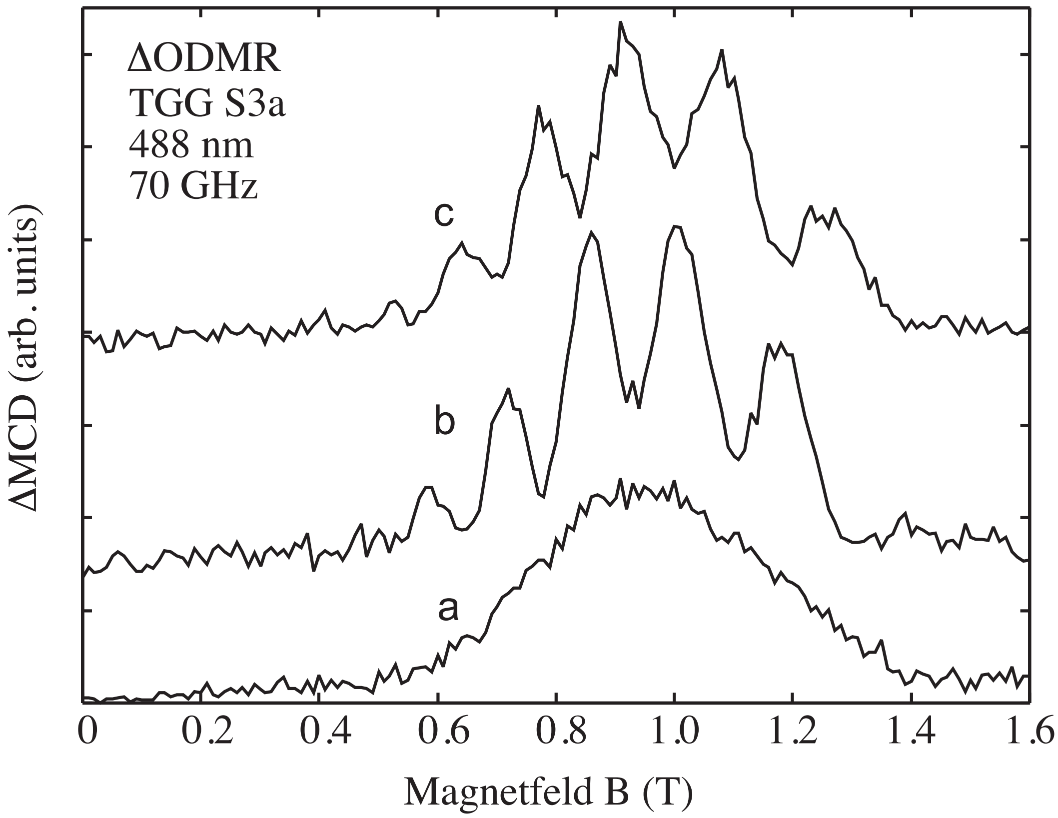

Abbildung 5.7: *Beispiel für den Übersprecheffekt von Faraday-Rotation (FR) und LD auf das MCD-Signal. Gezeigt ist die ΔODMR von Tb^{3+} bei 70 GHz. In Spektrum (a) ist der Effekt nicht zu beobachten, da hier kein LD den Einfluß der FR verstärkt. Bei den Spektren (b) und (c) befand sich eine horizontal bzw. vertikal verkippte Glasplatte im Strahlengang (Interpretation im Text).*

sonanzmaximums zu höheren Magnetfeldern hin. Spektrum a in Abb. 5.7 wurde mit einem optimal justierten Aufbau gemessen, bei den Spektren b und c befand sich dagegen eine horizontal bzw. vertikal verkippte Glasplatte im Strahlengang. Es ist zu beobachten, daß die Modulation in den Spektren b und c sich durch eine 180°-Phasenverschiebung unterscheidet. Die in unterschiedliche Ebenen verkippte Glasplatte produziert einen LD mit konträren Vorzeichen, der zusammen mit der Faraday-Rotation die Modulation im MCD-Signal verursacht. Aus dem FR-Spektrum (MW aus) in Abb. 5.6 erhält man ein optisches Drehvermögen der Probe S1 im Bereich von 1 T von $\frac{d\phi}{dB} \approx 160\frac{\text{rad}}{\text{T}}$. Unter Berücksichtigung der verschiedenen Probenlängen ergäbe sich für die Probe S3a der Wert $\frac{d\phi}{dB} \approx 40\frac{\text{rad}}{\text{T}}$. Zählt man die vollen Perioden der Spektren in Abb. 5.7, so ergibt sich annähernd das gleiche Drehvermögen. Die Proportionalität von der der Phase der Artefakt-Modulation

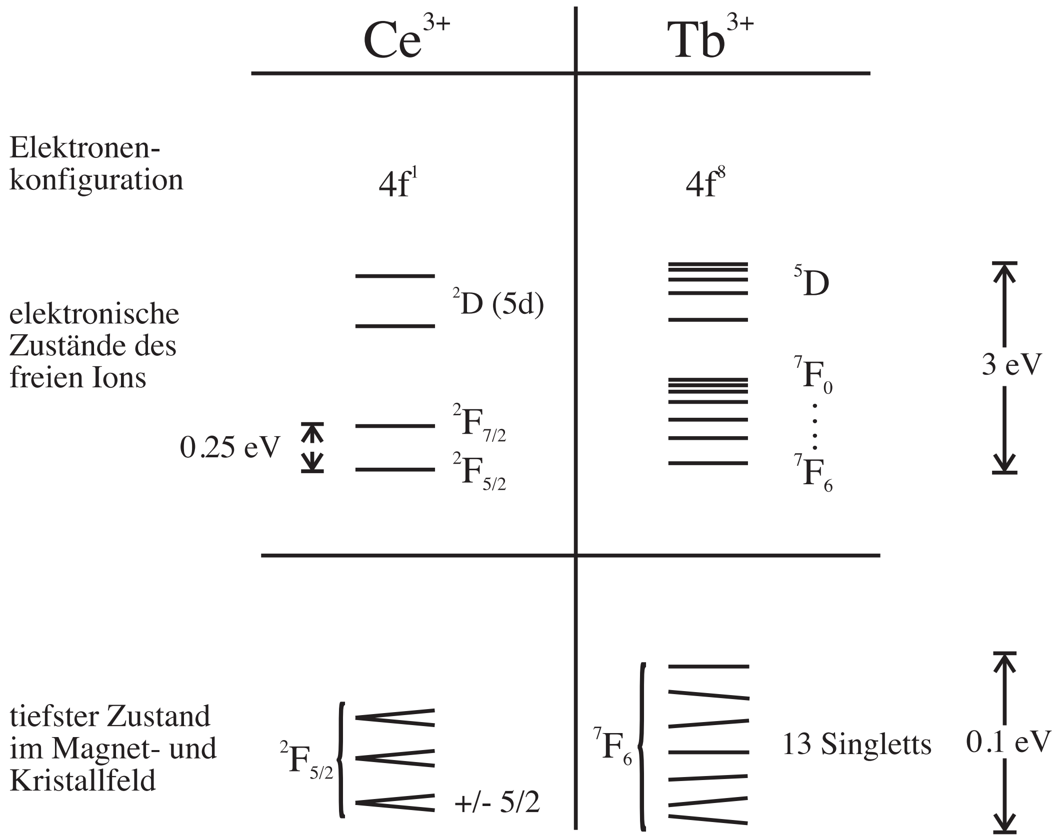

Abbildung 5.8: *Übersicht der elektronischen Niveaus der freien Ce^{3+}- und Tb^{3+}-Ionen. Die Kristallfeldanalyse erfolgte nur mit dem jeweils tiefsten Zustand, also* $^2\mathrm{F}_{\frac{5}{2}}$ *bzw.* $^7\mathrm{F}_6$

zu der Faraday-Rotation ϕ zeigt, daß die in den MCD- und ODMR-Spektren auftretende Wellenstruktur tatsächlich durch ein „Übersprechen" von LD und Faraday-Effekt auf das MCD-Meßsignal verursacht wird. Für diesen Nachweis wurde die kürzere Probe S3a und eine geringe MW-Leistung verwendet, da unter diesen Bedingungen (relativ kleines $\frac{d\phi}{d\mathrm{B}}$) die Struktur auf dem MCD deutlich klarer und regelmäßiger in Erscheinung tritt und somit besser beobachtbar ist. Bei höherem Drehvermögen $\frac{d\phi}{d\mathrm{B}}$ beginnt der „Übersprecheffekt", sich auszumitteln und ist z.B. unterhalb 0.5 T überhaupt nicht mehr beobachtbar. Eine hohe MW-Leistung (wachsendes $\Delta\phi$) führt dagegen zu starken Unregelmäßigkeiten in der Wellenstruktur. Die Ursache hierfür ist leider noch nicht geklärt.

Kristallfeldanalyse für isolierte Tb^{3+}- und Ce^{3+}-Ionen in TGG

Mit Kristallfeldrechnungen sollen die mit Hilfe der experimentellen Ergebnisse erfolgten Identifizierungen der Tb^{3+}- und Ce^{3+}-Zentren weiter gestützt werden.

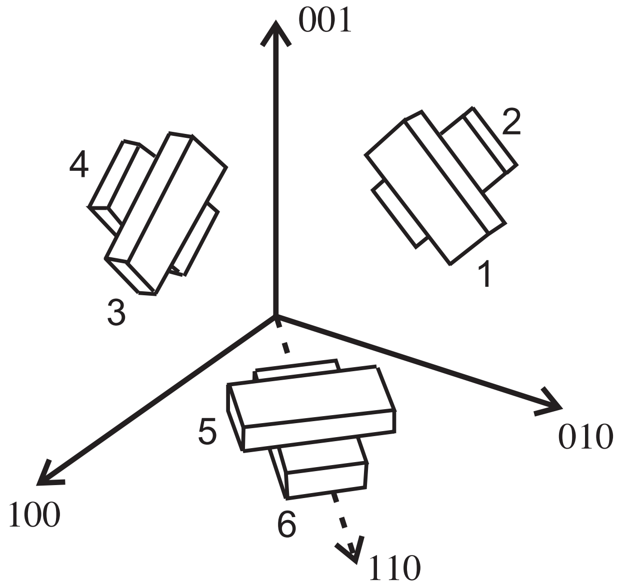

Abbildung 5.9: *Skizze zur Verdeutlichung der Symmetrie am Tb-Platz. Die diskutierten Zentren Tb^{3+} und Ce^{3+} befinden sich beide auf einem regulären Terbiumplatz mit einer lokalen D_2-Symmetrie. Bei der im Experiment gewählten Orientierung $\vec{B}$ ||[111] gibt es zwei magnetisch nicht äquivalente Positionen. Die Quader spiegeln die lokale Symmetrie der Zentren wieder.*

Es zeigte sich, daß aufgrund zuviel eingehender Parameter bzw. zu geringer experimenteller Information keine exakte Simulation der beiden Zentren möglich ist. Die erhaltene Abschätzung spricht jedoch eindeutig für die bisher gemachte Interpretation des Ursprungs der ODMR-Signale in TGG.

Zur Beschreibung der Tb^{3+}- und Ce^{3+}-Ionen im TGG-Kristallfeld dient der Hamiltonoperator

$$\mathcal{H} = \mu_B \hat{\vec{B}} g \hat{\vec{J}} + \sum_{\substack{k=2 \\ \text{gerade}}}^{2J} \sum_{q=0}^{k} b_k^q O_k^q \tag{5.1}$$

(μ_B: Bohrsches Magneton, $\hat{\vec{B}}$: Magnetfeld-Operator, g: Landé-Faktor, $\hat{\vec{J}}$: Gesamtdrehimpulsoperator). Wie im Bereich der ESR üblich, erfolgt die Beschreibung der Kristallfeldeinflüsse mit den (Stevens-)Drehimpulsoperatoren O_k^q und entsprechenden Kristallfeldparametern b_k^q. Im Unterschied zu den anderen in dieser Arbeit diskutierten Zentren berücksichtigt man bei Selten Erdmetallen die Zeeman-Wechselwirkung mit dem Gesamtdrehimpuls $\hat{\vec{J}}$ anstatt mit dem Gesamtspin $\hat{\vec{S}}$, entsprechend werden auch die Stevens-Operatoren in der $\hat{\vec{J}}$-Darstellung verwendet.

Die Elektronenkonfiguration lautet für Ce^{3+} $4f^1$ und für Tb^{3+} $4f^8$, als freies Ion besitzen die beiden Lanthanide die Grundzustände $^2F_{5/2}$ bzw. $^7F_6$. In Abb. 5.8 ist ein schematischer Überblick der elektronischen Zustände der freien Ce^{3+}- und Tb^{3+}-Ionen gegeben. Der Gitterplatz der beiden Zentren ist identisch und besitzt D_2-Symmetrie. Unter der Bedingung, daß die [111]-Kristallachse parallel zur Richtung des statischen Magnetfeldes orientiert ist, ergeben sich zwei magnetisch nicht äquivalente Zentrenausrichtungen. Die lokale Symmetrie wird durch die Skizze in Abb. 5.9 verdeutlicht.

In den Rechnungen wurde als Basis für Ce^{3+} $|J = 5/2, M_J\rangle$ und entsprechend für Tb^{3+} $|J = 6, M_J\rangle$ verwendet, höhere Zustände wurden im weiteren vernachlässigt. Die angenommene Basis und die vorliegende Symmetrie D_2 macht fünf nicht verschwindende Kristallfeldparameter für Ce^{3+} (b_2^0, b_2^2, b_4^0, b_4^2, b_4^4) und vier weitere im Falle des Tb^{3+} ($b_2^0, \ldots, b_6^6$) erforderlich. Die Information aus den experimentellen Untersuchungen reicht nicht aus, um diese große Anzahl von Parametern bestimmen zu können. Als Ausweg aus diesem Problem wurden u.a. tabellierte Parametersätze für verwandte Zentren, die aus rein optischen Untersuchungen gewonnen wurden, verwendet [22], da auch für diamagnetische Granate keine Tb^{3+}-ESR-Daten bekannt sind. Die Rechnungen für das Terbium-Zentrum erfolgten z.B. mit den b_k^q für Tb^{3+} in YAG:Tb (Yttrium-Aluminium-Granat)[23].

Für Ce^{3+} hingegen sind ESR-Ergebnisse bei X-Band MW-Frequenzen in den diamagnetischen Granaten $Y_3Ga_5O_{12}$ [29] und $Y_3Al_5O_{12}$ [30] bekannt. Da die Selten Erdmetallplätze in allen Granaten ähnlich sind, ist zu erwarten, daß die in [29] und [30] bestimmten g-Werte annähernd auch für Ce^{3+} in TGG gelten. Trotzdem muß untersucht werden, ob die bei X-Band bestimmten g-Werte auf unsere Ergebnisse bei 36 GHz und 70 GHz übertragbar sind. Bedingung dafür ist, daß zwischen dem tiefsten $F_{5/2}$-Dublett des Ce^{3+} und den angeregten $F_{5/2}$-Zuständen keine Kopplung besteht. Als Test hierfür machten wir Kristallfeldberechnungen auf der Basis von Parametern, die bei aufwendigeren Rechnungen[4], unter Anpassung an Ergebnisse aus optischen Untersuchungen von Ce^{3+} in YGG gewonnen wurden. Die in [31] bestimmten Kristallfeldparameter $A_{kq}\langle r\rangle^k$ wurden von uns in die bereits vorgestellten b_k^q umgerechnet, um die im ESR-Bereich üblichen Stevens-Operatoren O_k^q für die im folgenden vorgestellten Berechnungen verwenden zu können.

Mit den so erhaltenen b_k^q ist es möglich, Energien und Wellenfunktionen der aus den atomaren Zuständen J=6 und J=5/2 hervorgehenden Kristallfeldzustände zu berechnen. Dies ist wiederum eine Voraussetzung für die Bestimmung der magnetischen Momente und Resonanzfelder der Ce^{3+}- und Tb^{3+}-Ionen. Um die Güte der so erhaltenen Beschreibungen der Ce^{3+}- und Tb^{3+}-Zentren einschätzen zu können, wurden verschiedene Kontrollrechnungen gemacht.

Zunächst sollen die *Ce-Ergebnisse* diskutiert werden. Durch eine numerische Diagonalisierung des Hamilton-Operators (Gl. 5.1) mit den $F_{5/2}$-Zuständen erhielten wir für das Ce^{3+}-Zentrum die effektiven g-Werte $g_{x,y,z}^{eff} = 3.0, 1.5, 0.9$ und eine Nullfeldaufspaltung zwischen den beiden tiefsten Dubletts von ΔE=150 cm^{-1}. Der letztere Wert ist zu vergleichen mit dem aus aufwendigeren Untersuchungen

[4] In [31] wurden sowohl der $F_{5/2}$- als auch der $F_{7/2}$-Zustand und damit auch Matrixelemente des Kristallfeldes zwischen diesen Zuständen berücksichtigt.

	g_x^{eff}	g_y^{eff}	g_z^{eff}
Ce^{3+} in YGG [29]	2.738	1.872	0.91
Ce^{3+} in YAG [30]	2.00	1.63	0.85
Ce^{3+} in YGG berechnet	3.0	1.5	0.9

Tabelle 5.1: *Vergleich der mit Parametern aus [31] berechneten effektiven g-Werte mit den aus ESR-Experimenten (X-Band) gewonnenen.*

MW-Freq. (GHz)	B_{res}(T) in YGG	B_{res}(T) in YAG	B_{res}(T) in TGG
36	1.90, 1.46	1.46, 1.17	1.7
70	3.70, 2.82	2.84, 2.28	2.8

Tabelle 5.2: *Berechnete Resonanzfelder B_{res} für Ce^{3+} in YGG und YAG mit Parametern aus [29, 30]($\vec{B} \parallel [111]$). Zum Vergleich sind auch die im ODMR-Experiment bestimmten Werte für TGG aufgeführt. Aufgrund der großen Resonanzbreite sind die Übergänge der beiden magnetisch nicht äquivalenten Zentren im Experiment nicht getrennt (36 GHz) oder außerhalb des Meßbereiches (70 GHz).*

gewonnenen ΔE=159 cm^{-1} und dem experimentell bestimmten ΔE=139 cm^{-1} (beide aus [31]). Die Gegenüberstellung der obigen g-Werte mit den aus ESR-Untersuchungen [29, 30] erhaltenen Werten erfolgt in Tabelle 5.1. Auch hier ist eine recht gute Übereinstimmung mit den Literaturwerten gegeben. Die von uns gewählte einfache Beschreibung des Ce^{3+}-Systems scheint also die Eigenschaften des Grundzustand-Dubletts ausreichend wiederzugeben. Die Berechnungen zeigen, daß die effektiven g-Werte für Übergänge bei den MW-Frequenzen 9, 36 und 70 GHz um weniger als 10^{-3} variieren. Es ist deshalb gerechtfertigt, die g-Werte aus [29, 30] zu verwenden, um die Resonanzfelder B_{res} für Ce^{3+} entsprechend den experimentellen Bedingungen ($\vec{B} \parallel [111]$, 36 bzw. 70 GHz) zu berechnen. In Tabelle 5.2 sind die Ergebnisse für die beiden magnetisch nicht äquivalenten Gitterplätze angegeben. Unter der Annahme ähnlicher Verhältnisse für Ce^{3+} in TGG bestätigen die Rechnungen die bisher gemachte Zuordnung der Resonanzen bei hohen Magnetfeldern (1.7 T bei 36 GHZ und 2.8 T bei 70 GHz) zu den Ce^{3+}-Zentren. Im Experiment sind die Übergänge der beiden magnetisch nicht äquivalenten Zentren bei 36 GHz wegen der großen Resonanzbreite nicht getrennt, im Falle der 70 GHz Messung könnte die zweite Resonanz auch außerhalb des Meßbereiches liegen.

Nun sollen die *Tb-Ergebnisse* vorgestellt werden. Das Berechnungsverfahren lief hier ganz analog zum Ce^{3+}: Die Matrix des Hamiltonoperators mit den F_6-

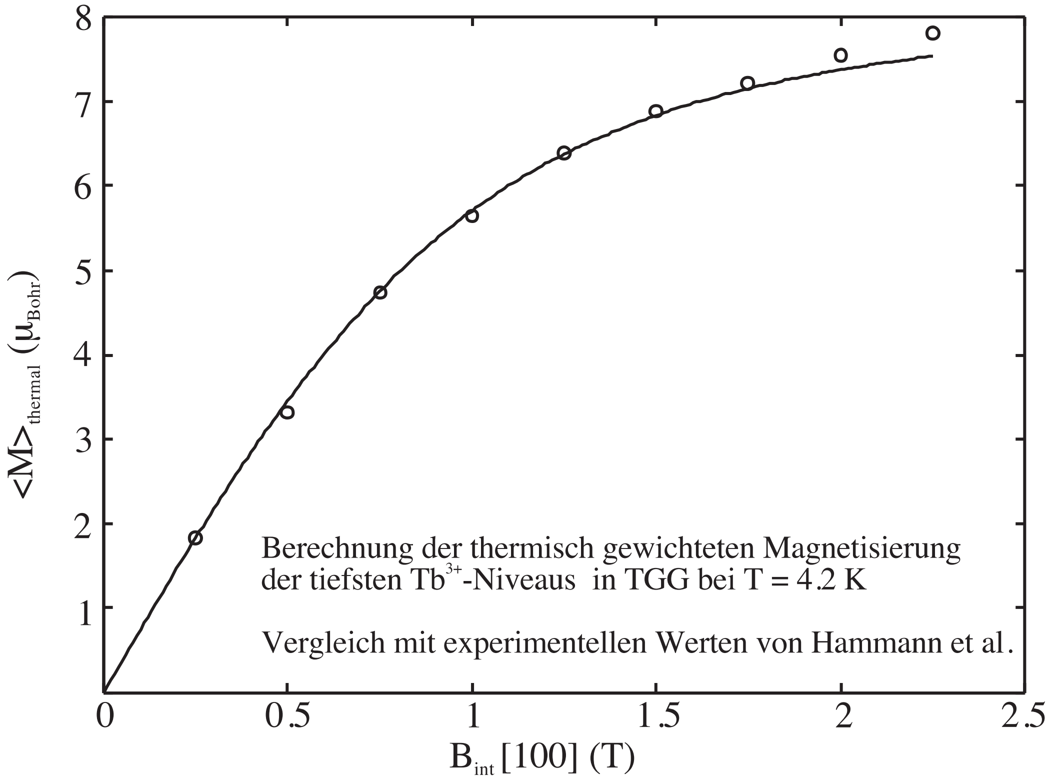

Abbildung 5.10: *Berechnung der thermisch gemittelten Magnetisierung über die tiefsten Tb^{3+}-Niveaus in TGG bei 4.2 K. Die* b_k^q *aus [23] mußten nur leicht variiert werden, um die gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten [32] zu erreichen.*

Zuständen des Tb^{3+} wurde numerisch diagonalisiert, ausgehend von bekannten Kristallfeldparametern (z.B. Tb^{3+}in YAG [23]). Auch hier mußten die in der Optik gebräuchlichen Parameter in eine mit den Stevensoperatoren verwendbare Form konvertiert werden. Es zeigte sich zunächst, daß die mit den b_k^q aus [22] berechneten Energien der niedrigsten Tb^{3+}-Niveaus vergleichbar sind mit Ergebnissen aus komplexeren Analysen in einem YAG-Wirtskristall [23]. Ein weiterer Test für unser einfaches Beschreibungsmodell sollte die Berechnung der thermisch gemittelten Magnetisierung der beiden unteren Tb^{3+}-Energieniveaus bei T=4.2 K sein. Mit leicht modifizierten b_k^q für Tb in YAG [23] konnten die in [32] veröffentlichten Werte gut beschrieben werden. In [32] wurde auch die Nullfeldaufspaltung für die beiden Grundzustandsinguletts von Tb^{3+} in TGG bestimmt zu ΔE=60 GHz. Die Variation der b_k^q erfolgte unter der Vorgabe, stets diesen Wert für ΔE einzuhalten. Der Vergleich von unseren Berechnungen und den experimentellen Magnetisierungswerten aus der Literatur ist in Abb. 5.10 grafisch dargestellt. In Abb. 5.11 werden weitere auf der Basis der angepaßten Parameter

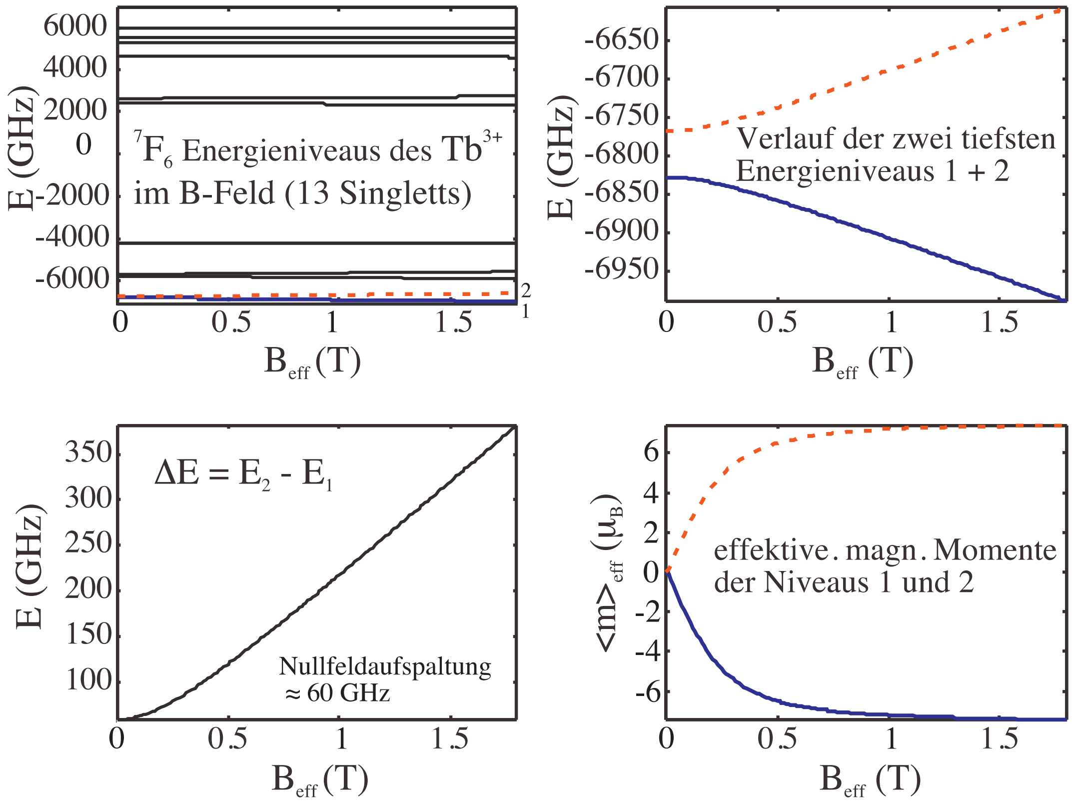

Abbildung 5.11: *Mit den „abgeschätzten“* b_k^q *berechnetes Verhalten des* $^7F_6$-Tb^{3+}-*Zustandes im Magnetfeld.*

berechnete Größen vorgestellt.

Ein weiteres interessantes Resultat dieser Berechnungen betrifft die Ausrichtung der magnetischen Momente $\vec{m}$ der beiden niedrigsten Singulett-Zustände. Diese durch ein angelegtes Magnetfeld erzeugten Momente zeigen nahezu vollständig in die lokale x-Richtung[5] eines jeden Tb-Ions. Von den sechs magnetischen Untergittern besitzen jeweils zwei magnetische Momente mit gleicher Ausrichtung. Es gibt also nur Momente entlang der [100]-, [010]- und [001]-Achsen (siehe Abb. 5.12). Das bedeutet eine große Erleichterung bei den noch folgenden Molekularfeldrechnungen. Aber auch für die Berechnungen der Resonanzfelder B_{res} hat diese Ordnung der Momente eine Bedeutung, da für die effektiven g-Werte folgt: $g_y^{eff} \approx g_z^{eff} \approx 0$. Nähert man $g_y^{eff} = g_z^{eff} = 0$, so folgt unter der experimentellen Bedingung $\vec{B} \parallel [111]$, daß nur eine Resonanz existiert. Die Symmetrie der Tb-Zentren (s. Abb. 5.9) läßt aber zwei magnetisch inäquivalente Zen-

[5] Die lokale x-Richtung ist parallel zu der jeweils kürzesten Kante der Quader, die die Symmetrie an den Tb-Plätzen in Abb. 5.9 verdeutlichen.

Zentrum		36 GHz: B_{res}	(Experiment)	70 GHz: B_{res}	(Experiment)
Ce^{3+}	1	1.90 T	1.7 T	3.70 T	2.8 T
	2	1.46 T	1.7 T	2.82 T	2.8 T
Tb^{3+}	1	-	0.4 T	0.35 T	0.7 T
	2	-	0.4 T	0.35 T	0.7 T

Tabelle 5.3: *Ergebnisse der Resonanzfeldberechnungen für Ce^{3+} und Tb^{3+} in TGG. In der betrachteten Orientierung $\vec{B} \parallel [111]$ gibt es auf dem Tb-Platz (D_2-Symmetrie) zwei nicht äquivalente Zentren. Die Werte für Ce^{3+}wurden ausgehend von Parametern von Ce^{3+} in YGG [29] berechnet. Für die Tb^{3+}-Rechnungen wurden modifizierte Parameter aus [23] (Tb^{3+} in YAG) verwendet.*

tren für diese Magnetfeldrichtung erwarten. Unsere Rechnungen erlauben es, den durch diese Vernachlässigung gemachten Fehler abzuschätzen: Ohne die Näherung $g_y^{\mathrm{eff}} = g_z^{\mathrm{eff}} = 0$ berechnet sich der Abstand der beiden Resonanzen bei 70 GHz zu ca. 70 mT, was bei den beobachteten breiten ODMR-Signalen vernachlässigbar klein ist. Dieses Ergebnis ist also im Einklang mit dem Experiment. Als berechnete Resonanzlage ergibt sich bei 70 GHz näherungsweise $B_{res} \approx 0.35$ T. Im Vergleich mit dem experimentell ermittelten Wert von $B_{res} \approx 0.7$ T erscheint dies deutlich zu klein. Es ist daher anzunehmen, daß die Nullfeldaufspaltung für Tb^{3+} in TGG etwas unter dem Wert für Tb^{3+} in YAG liegt (ΔE=60 GHz). Man sollte zu diesem Punkt anmerken, daß B_{res} sehr stark von vom Kristallfeld abhängt, da die Übergänge alle im Bereich der Nullfeldaufspaltung stattfinden, wo die Zeemanaufspaltung nur schwach vom Magnetfeld abhängt (vergl. Abb. 5.11).

Bei Nicht-Kramers-Ionen, wie z. B. dem Tb^{3+}, ist häufig zu beobachten, daß Kristallinhomogenitäten oder Kopplungen an Phononen zu einer beträchtlichen Verbreiterung der Resonanzen führen können. Das Ce^{3+}-Ion dagegen ist ein Kramers-Ion – da sich die Ce^{3+}-Ionen aber im gleichen magnetischen Dipolfeld wie die Tb^{3+}-Ionen befinden, können hier ebenfalls die statischen und dynamischen Gitter- bzw. Kristallfeldstörungen zu einer ODMR-Linienverbreiterung führen.

Anhand der Tabelle 5.3 erkennt man, daß eine grobe Übereinstimmung der berechneten Werte mit den gemessenen besteht. Insbesondere die Zuordnung der Resonanzen bei hohen Feldern zu Ce^{3+} und der bei tiefen Feldern zu Tb^{3+} wird bestätigt. Eine genauere Übereinstimmung von experimentellen und berechneten Werten ist ohnehin nicht zu erwarten, da die Erfahrung zeigt, daß die ESR-Eigenschaften der Selten Erdionen mit den aus optischen Messungen gewonnenen Kristallfeldparametern nicht sehr genau beschrieben werden [22]. Dies trifft umso mehr zu, wenn wie hier die Wechselwirkung mit höheren Zuständen der freien Ionen (z.B. J=7/2 bei Ce^{3+}) vernachlässigt wird. Das von uns verwendete Verfahren stellt daher eine eher rudimentäre Methode zur Berechnung der Resonanzfelder dar. Deshalb ist die Übereinstimmung mit dem Experiment als überraschend gut zu bezeichnen. Allerdings fällt auf, daß die berechneten Werte allesamt zu klein herauskommen. Es liegt daher nahe, einen systematischen Fehler anzunehmen, der in der bisher gemachten Vernachlässigung der *internen Felder* bestehen könnte.

Molekularfeldtheorie

Die bisherigen Betrachtungen wurden für freie Ionen im Kristallfeld angestellt. Eine magnetische Wechselwirkung der Ionen untereinander ist demnach bisher vernachlässigt worden. Laut Hammann et al. [32] besitzt die Wechselwirkung zwischen den Tb^{3+}-Ionen in TGG einen rein dipolaren Charakter. Wir nehmen an, daß dies auch zwischen Tb und Ce gilt. Unter dieser Voraussetzung läßt sich das lokale Magnetfeld $\vec{\mathrm{B}}_{\mathrm{local}}$ schreiben als Summe aus externem Feld $\vec{\mathrm{B}}_{\mathrm{ext}}$ und dem Beitrag aller Ionen mit magnetischem Moment $\sum_{\mathrm{Gitter}} \vec{\mathrm{B}}_{\mathrm{Dip.}}$.

$$\begin{aligned}
\vec{\mathrm{B}}_{\mathrm{local}} &= \vec{\mathrm{B}}_{\mathrm{ext}} + \sum_{\mathrm{Gitter}} \vec{\mathrm{B}}_{\mathrm{Dip.}} && (5.2)\\
&= \vec{\mathrm{B}}_{\mathrm{ext}} + \sum_{\mathrm{Kugel}} \vec{\mathrm{B}}_{\mathrm{Dip.}} + \underbrace{\sum_{\mathrm{Rest}} \vec{\mathrm{B}}_{\mathrm{Dip.}}}_{=\mu_0 \frac{4\pi}{3}\vec{M} + \vec{\mathrm{B}}_{\mathrm{Entmag.}}} && (5.3)\\
&= \vec{\mathrm{B}}_{\mathrm{ext}} + \vec{\mathrm{B}}_{\mathrm{Lorentz}} + \vec{\mathrm{B}}_{\mathrm{Entmag.}} && (5.4)
\end{aligned}$$

Zur Vereinfachung des Verfahrens trennt man nach Lorentz den Dipolbeitrag des Gitters in einen Anteil bestehend aus der Summation magnetischer Dipole innerhalb einer Kugel $\sum_{\mathrm{Kugel}} \vec{\mathrm{B}}_{\mathrm{Dip.}}$ (am Ort des betrachteten Gitterplatzes) und einen makroskopisch beschreibbaren Rest-Beitrag $\sum_{\mathrm{Rest}} \vec{\mathrm{B}}_{\mathrm{Dip.}}$[6]. Für das diskontinuierliche Kristallgitter ist eine makroskopische Beschreibung der Felder nur eine gute Näherung für die Momente, die weit vom betrachteten Gitterplatz entfernt sind. Man darf also nicht die gesamte Probe als kontinuierlich betrachten, deshalb zieht man vom Entmagnetisierungsfeld der Probe $\vec{\mathrm{B}}_{\mathrm{Entmag.}}$ den von der Kugel herrührenden Anteil $-\mu_0 \frac{4\pi}{3}\vec{M}$ ($\vec{M}$: Magnetisierung) wieder ab und ersetzt ihn durch den von den Momenten in der Lorentzschen Kugel erzeugten Anteil $\sum_{\mathrm{Kugel}} \vec{\mathrm{B}}_{\mathrm{Dip.}}$. Diese Lorentz-Näherung gilt allerdings nur solange, der Kugelradius größer als der Abstand der Dipole untereinander ist.

[6] Siehe z.B. Kittel für den analogen Fall elektrischer Dipole.

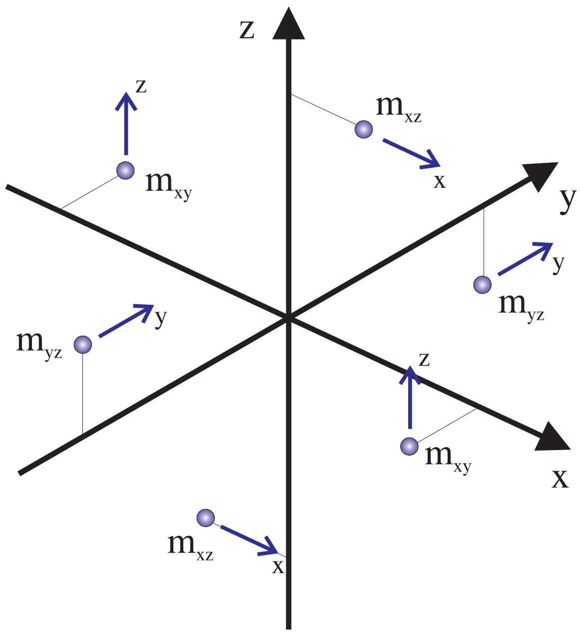

Abbildung 5.12: *Richtungen der magnetischen Momente der Tb^{3+}-Ionen bei einem externen Feld $\vec{\mathrm{B}} \parallel [111]$. Die X-Richtung entspricht einer [100]-Kristallrichtung.*

Bei kubischer Anordnung der Dipole kann man zeigen daß $\sum_{\mathrm{Kugel}} \vec{\mathrm{B}}_{\mathrm{Dip.}} = 0$ ist. TGG ist zwar ein kubischer Kristall, aber vom Platz eines Tb- oder Ce-Ions aus betrachtet sind die übrigen magnetischen Tb-Ionen nicht kubisch angeordnet. $\sum_{\mathrm{Kugel}} \vec{\mathrm{B}}_{\mathrm{Dip.}}$ ist also zu berechnen. Dies wird durch eine Eigenschaft der magnetischen Momente $\vec{\mathrm{m}}$ der Tb^{3+}-Ionen erleichtert: Die Ausrichtung der $\vec{\mathrm{m}}$ in den magnetischen Untergittern ist immer parallel zu der lokalen x-Richtung (zeigt in [100]-, [010]- oder [001]-Richtung), dargestellt in Abb. 5.12. Diese Eigenschaft wurde von Hammann et al. [32, 33] postuliert und durch unsere Kristallfeldberechnungen bestätigt. Durch Symmetrieüberlegungen erkennt man, daß sich die Untergitter mit jeweils $\vec{\mathrm{m}} \parallel \vec{\mathrm{X}} = [100]$, $\vec{\mathrm{m}} \parallel \vec{\mathrm{Y}} = [010]$ und $\vec{\mathrm{m}} \parallel \vec{\mathrm{Z}} = [001]$ wechselseitig nicht „sehen“. So hat zum Beispiel ein Untergitter mit $\vec{\mathrm{m}} \parallel \vec{\mathrm{X}}$ keine Feldkomponenten in Y- und Z-Richtung. Man braucht also nur das Untergitter zu berücksichtigen, zu dem das gerade betrachtete Zentralion gehört. Die Gittersummen wurden für diesen Fall von Bidaux und Vivet [34] berechnet. Es ergibt sich als Molekularfeldkonstante 21 $\mathrm{mT}/\mu_{\mathrm{B}}$, d.h. für das Lorentz-Feld in [100]-Richtung erhält man $\mathrm{B}_{\mathrm{Lorentz}}^{[100]}=0.021\langle\mathrm{M}\rangle$, wobei $\langle\mathrm{M}\rangle$ das thermisch gemittelte magnetische Moment eines einzelnen Ions als Vielfaches von μ_{B} darstellt (vergl. Abb. 5.10).

Als gebräuchliche Näherung für das Entmagnetisierungsfeld wurde

$$\vec{\mathrm{B}}_{\mathrm{Entmag.}} = -N\mu_0\vec{M} \tag{5.5}$$

benutzt, wobei N als Entmagnetisierungsfaktor bezeichnet wird, in den die Probengeometrie eingeht. Die makroskopische Magnetisierung ist durch

$$\vec{M} = \langle\mathrm{M}\rangle\rho\,(1,1,1)/\sqrt{3} \tag{5.6}$$

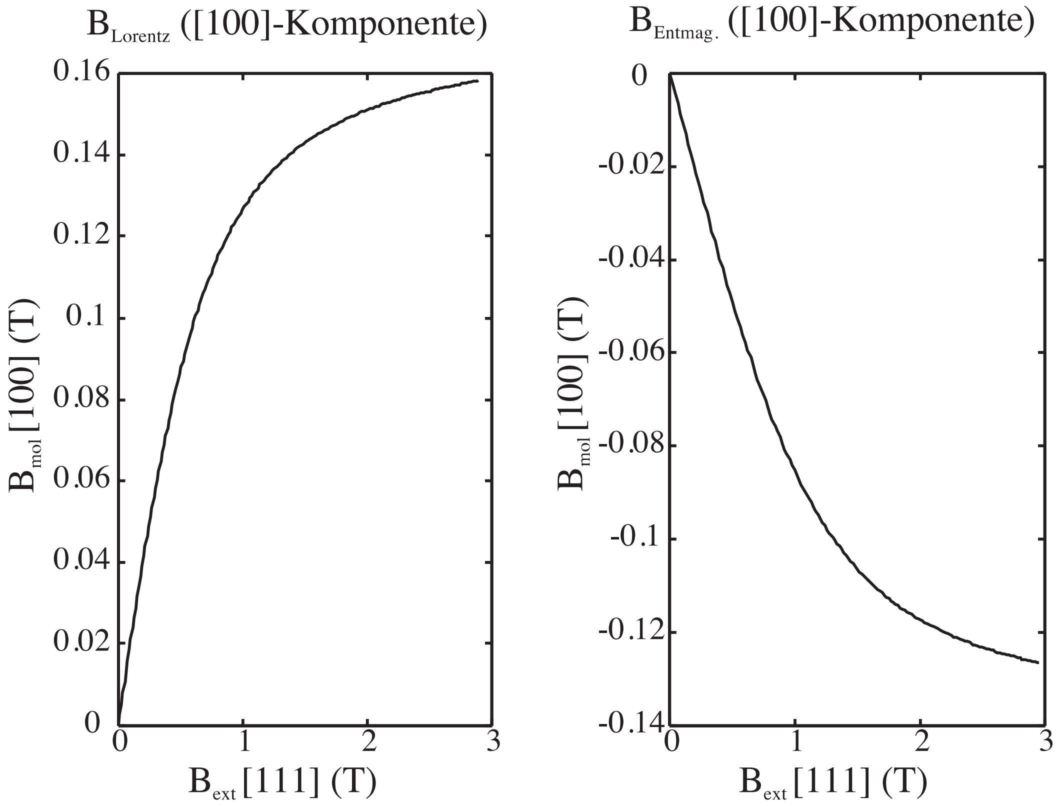

Abbildung 5.13: *Berechnung der [100]-Komponente des Lorentz- und des Entmagnetisierungsfeldes der Probe S1. Da beide Felder nahezu gleichen Betrages sind, kann der Einfluß von Molekularfeldern auf die bisherige Kristallfeldanalyse vernachlässigt werden.*

gegeben (ρ: Ionendichte). Der Entmagnetisierungsfaktor N mußte passend für ein Ellipsoid gewählt werden, da N für die Zylinderform der Proben nicht definiert ist [35].

Die Molekularfeldgleichung 5.3 wurde numerisch mit einem Rechner gelöst. Die Werte für $\langle \mathrm{M} \rangle$ wurden wie zuvor beschrieben über Kristallfeldrechnungen bestimmt. In Abb. 5.13 sind die berechneten X- bzw. [100]-Komponenten von $\vec{\mathrm{B}}_{\mathrm{Lorentz}}$ und $\vec{\mathrm{B}}_{\mathrm{Entmag.}}$ als Funktion des externen Feldes $\vec{\mathrm{B}}$ (in [111]-Richtung) aufgetragen (für Probe S1). Wie bereits gesagt, ist auch nur die [100]-Komponente für die zwei Untergitter mit $\vec{\mathrm{m}} \parallel \vec{\mathrm{X}}$ relevant. Für die anderen magnetischen Untergitter gilt natürlich entsprechendes mit den Richtungen [010] und [001]. Offensichtlich heben sich $\vec{\mathrm{B}}_{\mathrm{Lorentz}}$ und $\vec{\mathrm{B}}_{\mathrm{Entmag.}}$ nahezu auf und die Molekularfelder können somit nicht als Begründung für die zu klein abgeschätzten Resonanzfelder $\mathrm{B}_{\mathrm{res}}$ dienen. Da die Molekularfelder aber von der Probengeometrie abhängen, ist das gegenseitige Aufheben hier eher zufällig. Um dies zu zeigen, wurde die

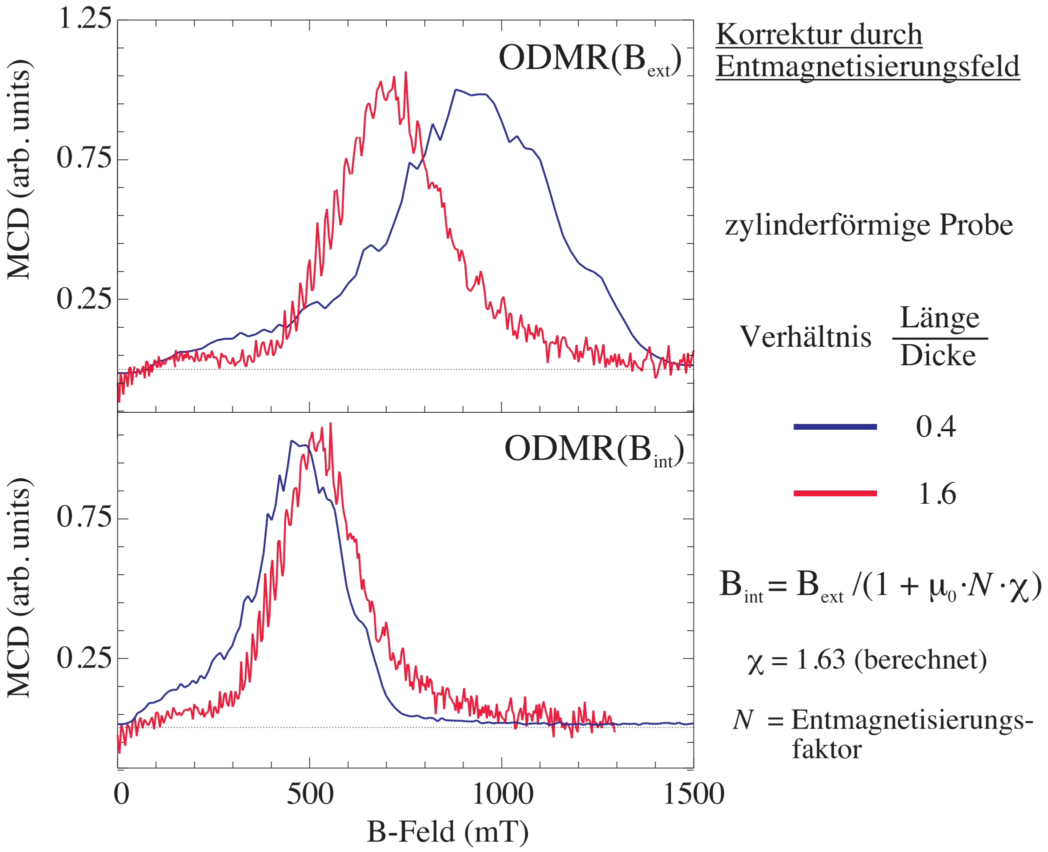

Abbildung 5.14: *Nachweis des Einflusses der Probengeometrie auf die inneren Felder und damit die Lage der ODMR-Banden des* Tb^{3+}.

ODMR an zwei Proben (S3a/b) gleicher Zusammensetzung aber unterschiedlicher Geometrie gemessen. Die Spektren mit und ohne eingerechnete Korrektur durch innere Felder sind in Abb. 5.14 zu finden. Es ist offensichtlich, daß innere Felder in TGG sehr wohl Einfluß auf die Lage der magnetischen Resonanzen B_{res} von Tb^{3+} und Ce^{3+} nehmen können.

5.2 Untersuchungen an $KTaO_3$

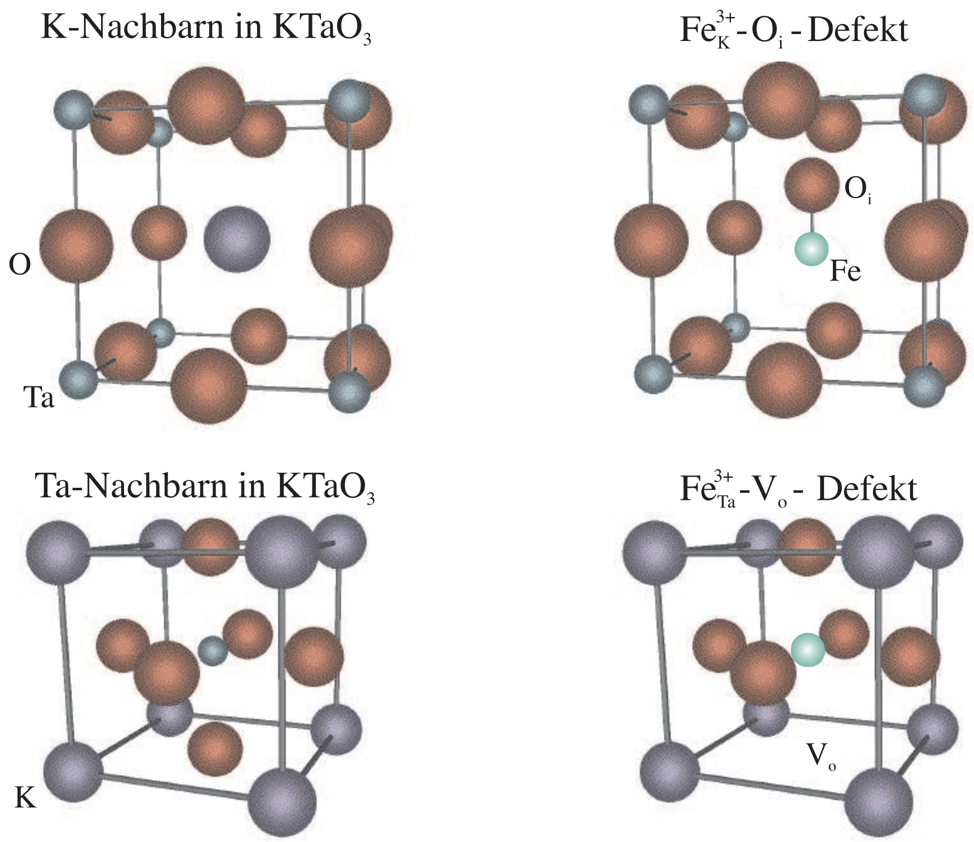

Abbildung 5.15: *Übersicht der wichtigsten axialen Fe-Defekte. Das obere Teilbild links zeigt den K-Platz mit den umgebenden Ionen ohne Defekt. Rechts daneben ist das zentrale K-Ion durch einen Fe-O-Komplex ersetzt. Diese Konfiguration trifft für die Defekte Fe_K^{3+}-O_I und Fe_K^{4+}-O_I zu. Im unteren Teil des Bildes wird Analoges für den Ta-Platz dargestellt. Der dortige Defekt besteht aus einem Fe-Ion auf Ta-Platz mit assoziierter O-Lücke, entsprechende Zentren lauten Fe_{Ta}^{2+}-V_O, Fe_{Ta}^{3+}-V_O oder Fe_{Ta}^{4+}-V_O. Die einzelnen Bilder sind nur schematisiert, eine Gitterverzerrung durch die Defekte ist nicht berücksichtigt.*

Das Hauptaugenmerk der Untersuchungen lag auf Fe-dotierten $KTaO_3$-Proben; anders dotiertes Material wurde nur am Rande untersucht – die daraus erhaltenen Informationen werden im Anschluß an die Ergebnisse über Defekte in den Fe-dotierten Proben vorgestellt. Zunächst soll aber über die teilweise zum ersten Mal untersuchten Zentren in $KTaO_3$:Fe berichtet werden. Bei diesen Defekten handelt es sich mit einer Ausnahme ausschließlich um Defekte mit Fe-Beteiligung. Da einige der Zentren auch in unterschiedlichen Ladungsstufen in Erscheinung

Zentrum:	Fe_K^{3+}-O_I
Experiment:	$g_\perp^{eff} = 6.0, g_{\|\|}^{eff} = 2.0, g_{[110]}^{eff} = 4.46$ (36.16 GHz, 1.5 K)
SHO-Parameter:	$g_{xx} = g_{yy} = g_{zz} = 2.0, D = 4.46$ cm^{-1}
MCD-Banden:	2 eV bis Bandkante, Peaks bei 2.41 eV, 2.9 eV (neg.) und 3.4 eV
berechnete Banden:	2.4(0) eV, [2.61(5)eV, 2.90(5)eV] und 3.4 eV
Absorptions-Banden:	2 eV bis Bandkante, Peaks bei 2.4 eV und 2.8 eV
berechnete Banden:	2.34(5) eV, 2.77eV und 3.5 eV

Tabelle 5.4: *Zusammenfassung der Eigenschaften des Fe_K^{3+}-O_I-Zentrums. Die aus Anpassungsrechnungen (s. Text) erhaltenen MCD-Übergänge in eckigen Klammern können in der Absorption nicht aufgelöst werden und entsprechen dort der Bande bei 2.77 eV. SHO: Spin-Hamilton-Operator*

treten, wurden mehrere Proben Oxidations- und Reduktionsbehandlungen unterzogen, um mehr Information über den Ladungszustand bzw. die Lage des Defekt-Zustandes innerhalb der $KTaO_3$-Bandlücke zu erhalten. Der erste Abschnitt gilt dem bereits bekannten Fe_K^{3+}-O_I. Für dieses axiale Zentrum konnte zum ersten Mal gezeigt werden, daß es sich durch Anregung mit linear polarisiertem Licht orientieren läßt. Der direkte Nachweis dieser Ausrichtung erfolgte über die ODMR des Defektes.

5.2.1 Axiales Fe_K^{3+}-O_I

In den untersuchten eisendotierten $KTaO_3$-Proben im „as grown“ Zustand wurde das aus ESR-Untersuchungen [36] bekannte Fe_K^{3+}-O_I als dominierender Defekt festgestellt. Die Störstelle besteht aus einem Fe^{3+}-Ion auf K^+-Platz und ist assoziiert mit einem O^{2-}-Ion auf einem Zwischengitterplatz (siehe Abb. 5.15). Diese axiale Konfiguration mit [100]-Ausrichtung führt zu drei magnetisch nicht äquivalenten Zentren im Kristall. Es wird später noch gezeigt, daß ein Umorientieren der Zentren mit polarisiertem Licht in die anderen [100]-Richtungen möglich ist.

Eine winkelabhängige Auftragung der ODMR-Resonanzen für eine Drehung um die [001]-Achse ist in Abb. 5.16 dargestellt. Mit der Elektronenkonfiguration von Fe^{3+} ($3d^5$, S=5/2) und einer axialen Störung lassen sich diese Daten mit dem Spin-Hamilton-Operator (SHO)

$$\mathcal{H} = g\beta\vec{\mathrm{B}}\hat{\vec{\mathrm{S}}} + D(\hat{\mathrm{S}}_z^2 - \frac{1}{3}\hat{\mathrm{S}}(\hat{\mathrm{S}}+1)) \tag{5.7}$$

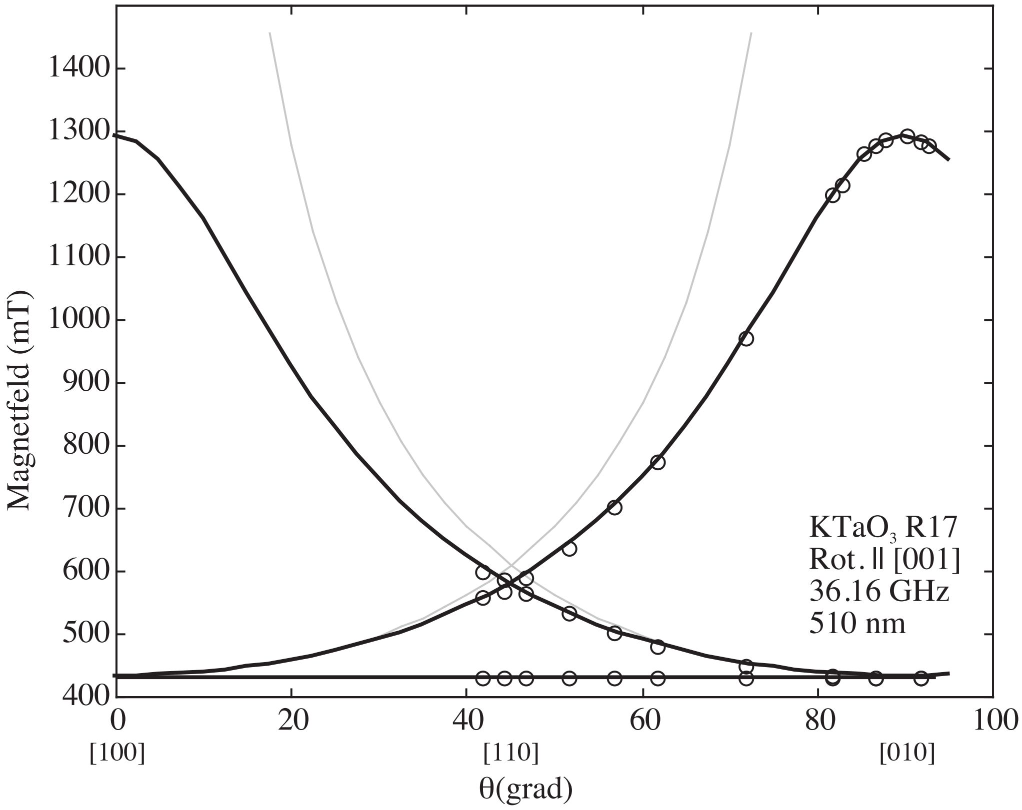

Abbildung 5.16: *Die winkelabhängig aufgetragenen Resonanzen des Fe_K^{3+}-O_I-Zentrums. Die experimentellen Ergebnisse sind durch Kreise dargestellt. Die hellgrau gezeichneten Zweige stammen aus Übergängen zwischen Niveaus, die bei T=2 K nicht besetzt sind. Die Parameter der Berechnung sind in Tab. 5.4 zu finden.*

gut simulieren [37]. Die hell gezeichneten Zweige stammen von Übergängen in Niveaus, die bei höherer Energie liegen. Bei Temperaturen um 2 K sind diese Niveaus praktisch nicht besetzt und können daher im Experiment nicht nachgewiesen werden. Die experimentell bestimmten effektiven g-Werte und die durch SHO-Rechnungen erhaltenen Parameter sind Tabelle 5.4 zu entnehmen.

Abb. 5.17 zeigt den tagged MCD von Fe_K^{3+}-O_I. Auffällig ist hier, daß die optischen Übergänge von Fe^{3+} bis in den roten Spektralbereich hineinreichen. Aus der Literatur sind bisher nur Banden im UV bekannt, als Beispiele seien hier Fe^{3+} in MgO (4.35 eV) und in Al_2O_3 (4.8 eV) genannt. Ferner ist es möglich, den tagged MCD des Zentrums und die optische Absorption des Kristalls, welche sich über den Bereich des MCD erstreckt, mit den gleichen optischen Übergängen zu beschreiben (Abb. 5.18). Dies ist eine notwendige Voraussetzung, will man auch die optische Absorption dem Fe_K^{3+}-O_I zuordnen. Wie in Kap. 2.1 gezeigt wurde,

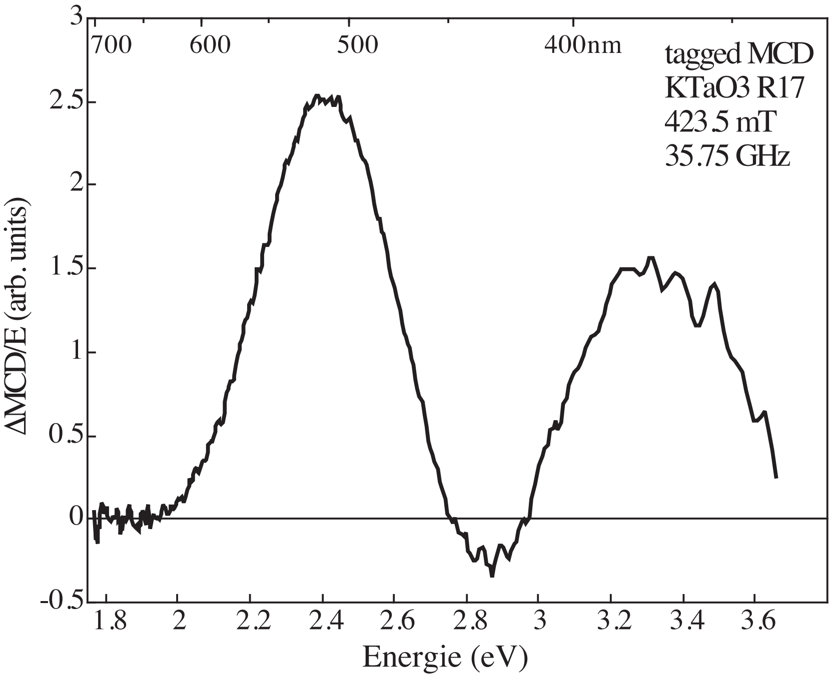

Abbildung 5.17: *Der tagged MCD des* Fe_K^{3+}-O_I *im* $KTaO_3$*-Kristall R17.*

besitzen MCD und Absorption eines Systems die gleichen Banden. Es wurde dabei angenommen , daß die Absorptionsbande bei 2.8 eV sich im MCD-Spektrum in zwei Banden mit unterschiedlichem Vorzeichen auflöst. Im Absorptionsspektrum ist diese Trennung der Bande in zwei Übergänge sinnlos, da hier zu wenig Struktur für die Anpassung mit zwei Gaußkurven gegeben ist. Die im MCD durch Überlagerung zweier Banden mit unterschiedlichem Vorzeichen entstehende Ableitungsstruktur wird häufig in MCD-Veröffentlichungen diskutiert, man spricht dort auch von „Pseudo-A“-Banden [4]. Es bleibt anzumerken, daß Akishige und Ohi [38] in mit Eisen dotiertem $KTaO_3$ ebenfalls Absorptionsbanden bei 2.4 eV und 2.8 eV gefunden haben, deren Ursprung aber Fe^{+4} bzw. Fe^{+5} zugeschrieben wurde. Diese Zuordnung erfolgte auf der Basis einer bereits bekannten Interpretation ähnlicher Banden in $SrTiO_3$ [39], die dort auf eben jene Fe^{+4}- und Fe^{+5}-Zentren zurückgeführt wurden.

In $KTaO_3$ wurde das Fe_K^{3+}-O_I zum ersten mal von Bykov *et al.* [36] mit den Methoden der konventionellen ESR untersucht. Damals sprach man allerdings nur von einem Fe^{3+}-Ion mit unbekannter axialer Störung auf K^+-Platz. Der axiale Kristallfeldparameter $D = 4.46\ \mathrm{cm}^{-1}$ wurde experimentell bestimmt und unterscheidet sich deutlich von dem des bekannten (ebenfalls axialen) Fe_{Ta}^{3+}-V_O-Zentrums ($D = 1.33\ \mathrm{cm}^{-1}$). Bei ESR-Messungen im X-Band sind beide Zentren

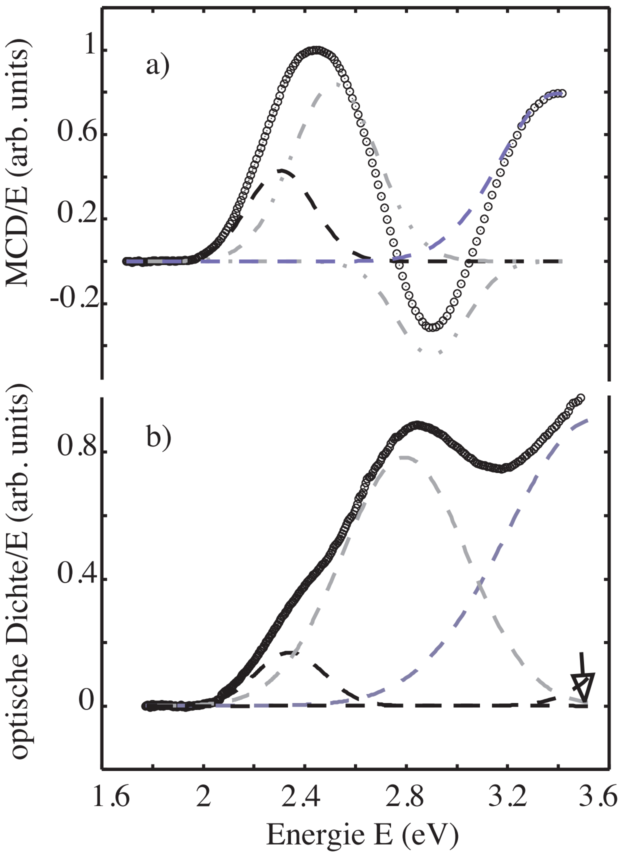

Abbildung 5.18: *Vergleich des tagged MCD (a) des Fe_K^{3+}-O_I mit der optischen Absorption (b) im $KTaO_3$-Kristall R17. Die gestrichelten Linien repräsentieren Anpassungen mit Gaußfunktionen. Banden gleicher Übergänge sind mit gleichen Farben dargestellt. Die beiden grauen MCD-Banden sind in der Absorption nicht aufgelöst und entsprechen dort der Bande bei 2.8 eV. Der Pfeil markiert eine Linie, die aufgrund eines Offsets durch Band-Band-Absorption in diesem Bereich addiert werden mußte.*

praktisch dennoch nicht zu unterscheiden. Erst bei 36 GHz und umso mehr bei 70 GHz ist eine deutliche Trennung der Signale möglich. Die Tatsache, daß der Kristallfeldparameter D für das axiale Fe^{3+}-Zentrum auf K-Platz größer sein sollte als der für Fe_{Ta}^{3+}-V_O, führte zu kontroversen Interpretationsversuchen über die Natur der beiden axialen Fe^{3+}-Zentren. In der Tat muß aufgrund der unterschiedlichen Abstände des Defektzentrums von den Liganden für die beiden substitutionellen Plätze $D_K < D_{Ta}$ gefolgert werden. Zur Erklärung des umgekehrten Größenverhältnis wurde eine Verschiebung von vier dem Fe_K^{3+} benachbarten O^{2-}-Ionen in Richtung zur c-Achse[7] der Störstelle postuliert und mit dieser Geometrie über das Superpositionsmodell der Parameter D berechnet.

Das konkurrierende und durch die (noch vorzustellenden) Ergebnisse der vorliegenden Arbeit bestätigte Modell besteht aus dem bereits beschriebenen molekülartigen Fe_K^{3+}-O_I-Komplex. In [40] wird zudem gezeigt, daß ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der ESR-Intensität von Fe_K^{3+}-O_I und einer vorhergehen-

[7] Das Verschieben der O^{2-}-Ionen bewirkt eine lokale Symmetrieerniedrigung. Die dabei durch die höchste Rotationssymmetrie ausgezeichnete Achse (vierzählig) wird als c-Achse bezeichnet. Diese Achse entspricht beim Fe_K^{3+}-O_I der Verbindungsachse zwischen dem Fe^{3+} und dem interstitiellen O^{2-} (vergl. Abb. 5.15).

den Redox-Behandlung des Kristalls besteht: bei einer Reduktion (dem Kristall wird Sauerstoff entzogen) nimmt die Fe_K^{3+}-O_I-Konzentration ab, während bei einer Oxidation die Konzentration wieder ansteigt. Donnerberg *et al.* [41] untersuchten mit Schalenmodellrechnungen die lokale Geometrie von Fe^{3+}-Ionen in $KTaO_3$ und sprechen sich ebenfalls für das Modell mit dem zusätzlichen Sauerstoff aus. Ein weiteres Argument gegen die Annahmen der Arbeiten [42, 43] stellt die von uns entdeckte MCD-Bande des hier diskutierten Zentrums im roten Spektralbereich bei etwa $\lambda = 510$ nm (2.4 eV) dar. Isoliertes Fe^{3+} absorbiert wie bereits erwähnt im UV. Daher wäre es unverständlich, warum allein durch eine leichte Gitterverzerrung eine so starke Verschiebung der optischen Banden ins Rote hervorgerufen werden sollte. Durch die Assoziation eines zusätzlichen Sauerstoffions dagegen ist die deutliche Modifikation der optischen Eigenschaften des Fe_K^{3+}-Ions verständlicher: Bei Fe_K^{3+}-O_I handelt es sich um einen Molekül- oder Radikal-ähnlichen Komplex, wobei die Übergänge mit niedriger Energie zwischen nur schwach gestörten O^{2-}-Zuständen stattfinden können und die halb abgeschlossene Schale des Fe^{3+} weitgehend unbeteiligt bleibt.

Eine Bestätigung dieser Interpretation der niederenergetischen Absorptionsbanden des Fe_K^{3+}-O_I, etwa durch Molekül-Hartree-Fock-Rechnungen („Cluster-Rechnungen“), steht noch aus.

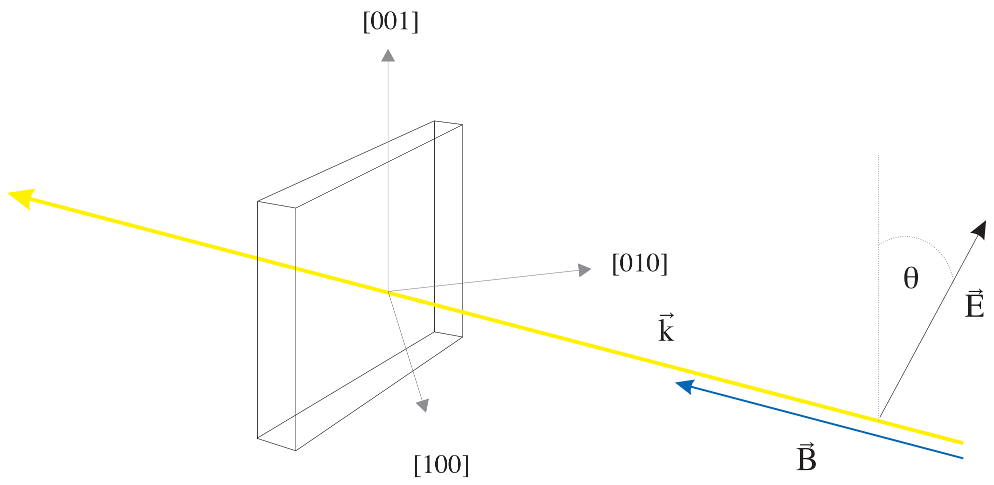

Abbildung 5.19: *Skizze zur Verdeutlichung des geometrischen Aufbaus des Orientierungsexperiments. Ausbreitungsrichtung des Meß- und Orientierungslichts ($\vec{k}$) und die Achse des Magnetfeldes laufen parallel zur [110]-Richtung des Kristalls.*

Optisches Orientieren von Fe_K^{3+}-O_I

Es konnte gezeigt werden, daß sich der molekülartige Komplex Fe_K^{3+}-O_I durch Anregung mit linear polarisiertem Licht orientieren läßt. Über optisches Orientieren wird im Vergleich zu Zentren-Ausrichtung über uniaxialem Druck oder durch Anlegen eines elektrischen Feldes selten berichtet. Voraussetzung für die vorgestellte Orientierungsmethode ist natürlich eine anisotrope optische Absorption des Defektes. Unter linear polarisierter Beleuchtung werden bevorzugt die Zentren angeregt, die aufgrund ihrer Orientierung relativ zur Polarisationsrichtung die größte Anregungswahrscheinlichkeit besitzen. Kann nach erfolgter Anregung die Relaxation in den Grundzustand auch in andere Orientierungen erfolgen, werden die Zentrenausrichtungen mit der größten Anregungswahrscheinlichkeit entvölkert. Es sind aber noch andere Mechanismen für das optische Orientieren denkbar (siehe Ende dieses Abschnittes). Der Nachweis der Orientierung erfolgte über die ODMR des Fe_K^{3+}-O_I und ließ sich ebenfalls anhand des gemessenen LD beobachten. Die Absorption des Zentrums zeigt sich σ-polarisiert. Dies soll nun im Einzelnen besprochen werden.

Für den experimentellen Nachweis der Orientierbarkeit wurde der optische Teil der bereits beschriebenen ODMR-Anlage erweitert: Das Licht eines Ar^+-Ionen-Lasers wurde über einen Lichtleiter aus einem Nachbarlabor zum optischen Aufbau der ODMR geführt. Günstiger Nebeneffekt der Verwendung eines Lichtleiters ist, daß die Polarisation des Laserlichtes im benutzten Multimoden-

Lichtleiter vollständig verloren geht. So ist es möglich, durch einen am Ausgang des Lichtleiters positionierten Polarisator, die Polarisationsrichtung des Laserlichtes frei zu wählen. Falls erforderlich, steht durch Entfernen des Polarisators auch völlig unpolarisiertes Licht zur Verfügung. Über einen kleinen Umlenkspiegel im Strahlengang des MCD-Spektrometers ist es möglich, das Laserlicht parallel zum Meßlicht auf den Kristall zu lenken. Es wurde die 456 nm-Linie des Lasers verwendet. Mit den anderen Laserlinien kann ebenfalls eine Orientierung beobachtet werden – lediglich bei der langwelligsten Linie (514 nm) versagt das Orientierungsverfahren. Offensichtlich besitzt der Komplex auch optische Anregungen, die bei der Relaxation nicht zu einer Reorientierung führen. Dies ist sicherlich sehr interessant, konnte jedoch aufgrund der limitierten Zeit nicht genauer untersucht werden.

Der verwendete Kristall ($KTaO_3$, R17) lag als [110]-Präparation[8] vor. Er wurde so im Spektrometer plaziert, daß seine (110)-Ebene senkrecht zum k-Vektor des Meßlichtes und damit ebenfalls senkrecht zum Magnetfeld und k-Vektor des Orientierungslichts positioniert war. In Abb. 5.19 ist das eben gesagte zur Verdeutlichung graphisch dargestellt.

Mit dieser Konfiguration ergibt sich für die drei möglichen Orientierungen des Fe_K^{3+}-O_I folgende Situation: Die Achsen der Zentren in [001]-Richtung stehen in einem 90° Winkel und die Achsen der Zentren in [100] bzw. [010] unter 45° zur magnetischen sowie optischen Achse des Aufbaus. Im Experiment wurde durch eine geringe Verkippung des Kristalls um die [001]-Achse um 3.5° die magnetische Äquivalenz der beiden unter 45° orientierten Richtungen aufgehoben. Dies ermöglichte den getrennten Nachweis der drei Ausrichtungen des Zentrums durch die ODMR. Die in den ODMR-Spektren in Abb. 5.20 zwischen 550 und 600 mT zu findenden Resonanzlinien würden sonst zusammenfallen. Anhand Abb. 5.16 kann man sich diesen Sachverhalt durch Betrachtung des Kreuzungspunktes (bei 45°) der oberen ODMR-Zweige verdeutlichen.

Nach dem Einstrahlen mit polarisiertem Licht änderte sich das Größenverhältnis der ODMR-Linien, was direkt auf ein Umorientieren von Fe_K^{3+}-O_I schließen läßt. Das Bestrahlen mit einer Polarisation senkrecht zu [001] ($\theta = 90°$) führte zu einer Abnahme der Zentrenkonzentration in [001]-Richtung und zu einer Zunahme der anderen Zentren (Abb. 5.20 II). Im Gegensatz dazu bewirkte das Beleuchten mit einer Polarisation parallel zu [001] ($\theta = 0°$) eine Besetzungszunahme in [001]-Richtung und eine Verarmung in den dazu senkrechten Richtungen (Abb. 5.20 III). Dieses Ergebnis stimmt mit dem Verhalten von Fe^+-V_O in

[8]Der Kristall wird als Quader mit den typischen Abmessungen $2.5 \times 3 \times 1$ mm geschnitten. Die großen Flächen sind dabei als (110)-Flächen präpariert. Sie sind weiterhin als optische Flächen poliert.

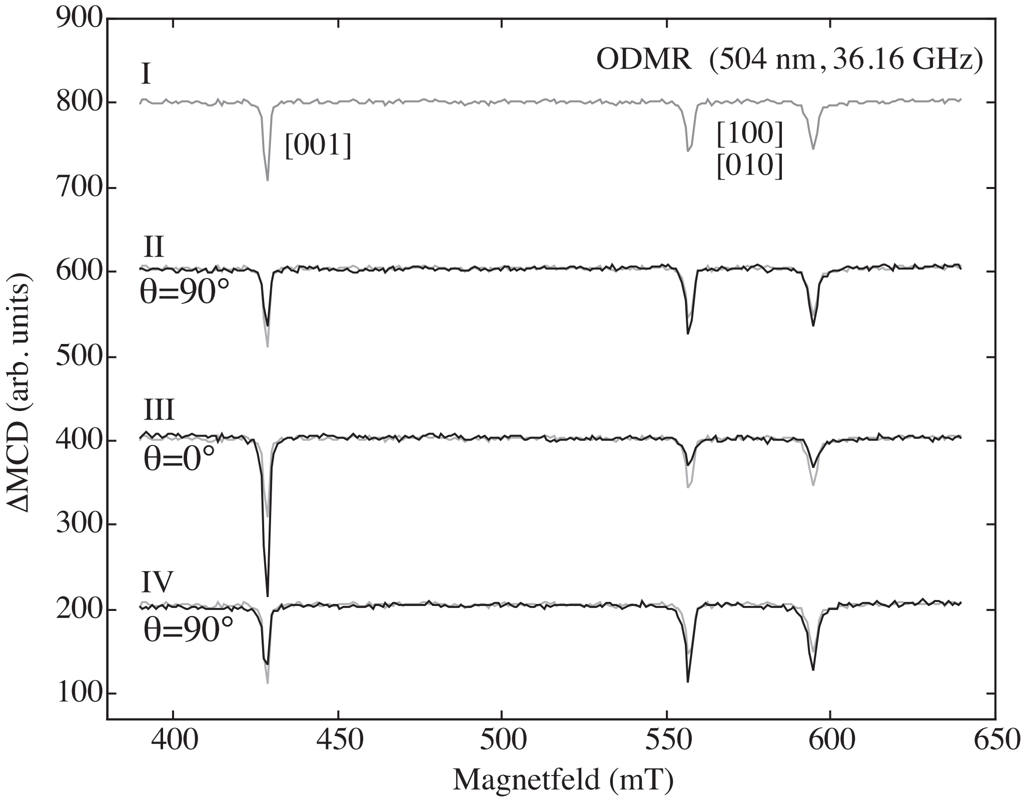

Abbildung 5.20: *Nachweis der optischen Orientierung von Fe_K^{3+}-O_I. Das ODMR-Spektrum I (grau) wurde vor der Beleuchtung gemessen und zur Verdeutlichung der Änderung den anderen Spektren unterlegt. Spektrum II: nach Beleuchtung mit Polarisation senkrecht [001], Spektrum III: nach Beleuchtung mit Polarisation parallel [001], Spektrum IV: Wiederholung von II. (Richtungskonvention in Abb. 5.19)*

$SrTiO_3$ überein [44], auch dort nahm die Zentrenkonzentration der parallel zur Polarisationsrichtung des Anregungslichts liegenden Defekte zu. Es muß betont werden, daß weitere vergleichbare Effekte in Oxiden bisher nicht bekannt sind. In Alkalihalogeniden hingegen wurden solche Mechanismen bereits bei F_A-Zentren beobachtet [45].

Der nur in den Proben mit vorhandenen Fe_K^{3+}-O_I-Defekten beobachtbare LD (Abb. 5.21) zeigte im Orientierungsexperiment ein Verhalten, welches sich gut in das Bild der hier besprochenen Störstelle einfügt. Das gezeigte LD-Spektrum besteht aus einer Differenz zwischen dem LD nach einer Orientierungsbeleuchtung ($\theta = 0°$ bzw. $\theta = 90°$) und dem LD nach einer Beleuchtung mit unpolarisiertem Licht. Diese Auftragungsart bietet den Vorteil, daß Störeinflüsse wie etwa ein apparativer LD oder photochrome Banden im Spektrum des Orientierungs-LD

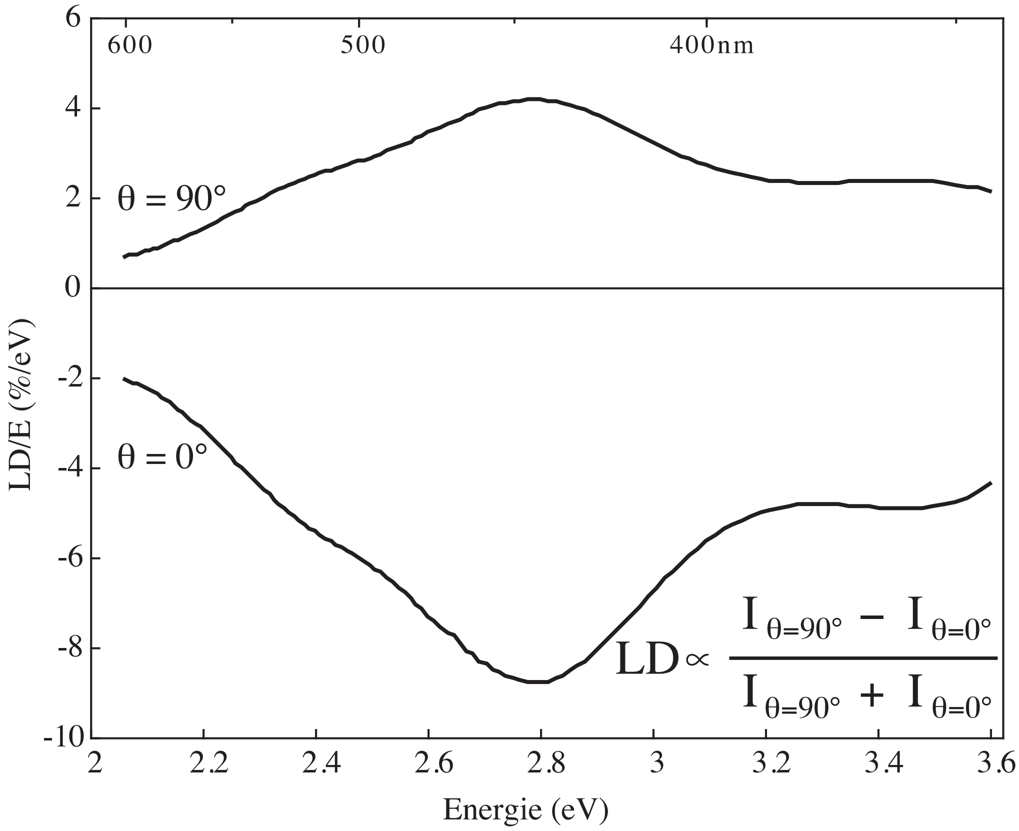

Abbildung 5.21: *Durch optisches Orientieren der Fe_K^{3+}-O_I-Zentren erzeugter LD. Die Definition der Winkel θ erfolgt in Abb. 5.19.*

unterdrückt werden. Führt man die unpolarisierte Beleuchtung vor der jeweiligen Orientierung durch, ist zusätzlich der gleiche Ausgangszustand für die weiteren Beleuchtungen mit verschiedenen Polarisationswinkeln gegeben. Für die Polarisationsrichtungen $\theta = 0°$ und $\theta = 90°$ ergeben sich maximale LD-Banden. Ein nahezu verschwindender LD' deutet ebenfalls auf ein [100]-Zentrum hin. Zieht man zusätzlich die beinahe identische Struktur von Absorptions-[9] und LD-Spektrum in Betracht, dann besteht kein Zweifel mehr daran, daß der LD auch von den Fe_K^{3+}-O_I-Zentren verursacht wird.

Als Orientierungsmechanismus erscheint ein durch Licht angeregtes lokales Wandern des O_I-Ions um den Fe_K^{3+}-Defekt herum am plausibelsten. Der angeregte Fe_K^{3+}-O_I-Komplex relaxiert statistisch in alle vom Gitter erlaubten Richtungen - mit dem Effekt, daß die Zentren mit der für die Absorption weniger effektiven

[9] In Kap. 5.2.1 wurden tagged MCD des Fe_K^{3+}-O_I und die im Kristall R17 vorhandenen Absorptionsbanden auf die gleichen optischen Übergänge zurückgeführt.

Ausrichtung in der Anzahl zunehmen. Im Experiment zeigte sich, daß die senkrecht zur Polarisationsrichtung liegenden Fe_K^{3+}-O_I-Defekte bevorzugt entvölkert werden. Der angeregte Zustand wird demnach überwiegend durch einen σ-Übergang erreicht. Dieses Modell ist mit allen experimentellen Beobachtungen in Einklang zu bringen, wie etwa der konstant bleibenden Absolutzahl der Defekte beim Orientieren mit dem Laser.

Ein weiterer denkbarer Mechanismus, der sich wie ein Orientieren bemerkbar machen kann ist ein Ladungstransportmodell, bei dem Fe-O_I-Zentren unterschiedlicher Ladungsstufe und Ausrichtung durch optische Anregung umgeladen werden [46]. D.h., die axialen Zentren behalten ihre Ausrichtung bei, aber durch optische Anregung frei gewordene Ladungsträger wie Löcher oder Elektronen können bei Zentren anderer Ausrichtung wieder eingefangen werden, was makroskopisch wie ein „Umklappen“ der Zentren wirken kann. Eine Bedingung bei diesem Mechanismus ist, daß die axialen Zentren in zwei Ladungsstufen vorliegen und daß zwischen diesen beiden Stufen optisch umgeladen werden kann (Intervalenztransfer- oder Charge-Transfer-Übergänge mit Wandern des dabei entstehenden freien Ladungsträgers). Selbstverständlich müssen beide Ladungsstufen auch ein unterschiedliches Absorptionsverhalten zeigen, was aber praktisch immer gegeben ist. Denkbar wären hier z.B. die beiden Umladungsreaktionen:

a) Fe_K^{2+}-O_I + Fe_K^{3+}-O_I + $h\nu \rightarrow Fe_K^{3+}$-$O_I$ + Fe_K^{2+}-O_I und

b) Fe_K^{4+}-O_I + Fe_K^{3+}-O_I + $h\nu \rightarrow Fe_K^{3+}$-$O_I$ + Fe_K^{4+}-O_I.

Die bei der Kristallzucht herrschenden oxidierenden Bedingungen und das bei Anwesenheit von Fe_K^{3+}-O_I metastabil erzeugbare[10] Fe_K^{4+}-O_I sprechen allerdings deutlich gegen das Vorhandensein von Fe in der Ladungsstufe 2+ und damit gegen Reaktion a). Die alternativ denkbare Reaktion b) erscheint ebenfalls unwahrscheinlich, da das über die ODMR nachweisbare Fe_K^{4+}-O_I bei den Orientierungsexperimenten nicht in Erscheinung tritt. Wie im Abschnitt über Fe_K^{4+}-O_I noch gezeigt werden wird, ist eine spezielle Behandlung bestehend aus Beleuchten und Aufheizen der Probe nötig, um eine Umladung von Fe_K^{3+}-O_I nach Fe_K^{4+}-O_I zu erreichen. Wir sehen daher im folgenden den rein molekülartigen Orientierungsprozeß als gesichert an.

[10] Die Erzeugung erfolgt durch einen in Kap. 5.2.2 erklärten Beleuchtungs- und Erwärmungsprozeß.

Aktivierungsenergie E_a der Reorientierung von Fe_K^{3+}-O_I

Die Aktivierungsenergie E_a für die Reorientierung der Fe_K^{3+}-O_I-Zentren konnte experimentell bestimmt werden. Unter der Annahme einer thermisch induzierten Reorientierung und einer vernachlässigbaren Wechselwirkung der einzelnen Fe_K^{3+}-O_I-Komplexe untereinander kann man eine Reaktionsgleichung 1.Ordnung ansetzen:

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{n(t) - n(\infty)}{\tau} \tag{5.8}$$

(Mit n als Besetzungszahl für eine bestimme Orientierung von Fe_K^{3+}-O_I und τ als Reorientierungszeitkonstante). Als Lösung kann man schreiben:

$$n(t) - n(\infty) = [n(0) - n(\infty)] \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right). \tag{5.9}$$

Wir nehmen an, daß der gemessene LD proportional zu der Besetzung n einer Richtung der diskutierten Zentren ist und erhalten

$$\mathrm{LD}(t) = \mathrm{LD}(0) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) + \mathrm{LD}_{\mathrm{app}}. \tag{5.10}$$

$\mathrm{LD}_{\mathrm{app}}$ ist ein Hilfsparameter, um den nicht vermeidbaren LD-Offset in der Rechnung zu eliminieren. Die Ursache solch parasitärer Einflüsse auf die Meßgröße wurde in Kap. 3.2 gesondert behandelt.

Für den Mechanismus, der der thermisch induzierten Reorientierung zugrundeliegt, kann die Messung der Zeitkonstante τ für verschiedene Temperaturen T sehr aufschlußreich sein. Es wurde deshalb die Zeitkonstante τ als Funktion der Temperatur gemessen. Mit dem bereits beschriebenen Versuchsaufbau wurden die Zentren durch das polarisierte Licht eines Ar^+-Ionen-Lasers orientiert (476 nm, ca. 50 mW). Der zeitabhängige Zerfall, des so erzeugten LD wurde bei verschiedenen Temperaturen T (102.5 K bis 117.5 K) gemessen. Die erhaltenen LD-Zerfallskurven wurden mit Gl. 5.10 angepaßt, um die Reorientierungszeitkonstanten $\tau(\mathrm{T})$ zu gewinnen. Es ergab sich, daß $\tau(\mathrm{T})$ einer Arrheniusgleichung folgt:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{\mathrm{E_a}}{\mathrm{k_B T}}\right). \tag{5.11}$$

Der anschließende Arrhenius-Fit erfolgte wie üblich in der logarithmierten Form. Die Ergebnisse dieser Rechnungen sind in Abb. 5.22 zusammengefaßt. Die angegebenen Fehler (± 20 meV für E_a und $\pm 1.2 \cdot 10^{-14}$ s für τ_0) erhält man unter der Annahme eines möglichen Temperatur-Offsets von ± 1 K für alle Datenpunkte. Die Hauptfehlerquelle liegt in der Kalibrierung des im Experiment verwendeten Chromel-Au/Fe-Thermoelementes.

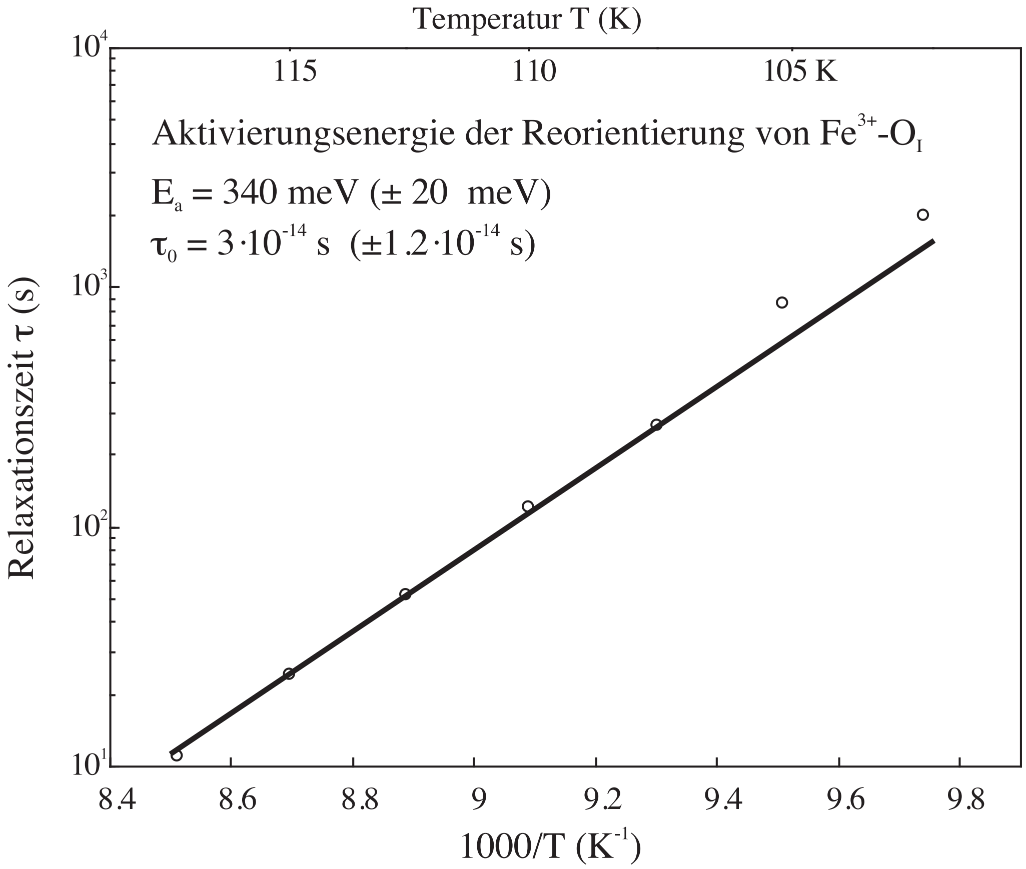

Abbildung 5.22: *Bestimmung der Aktivierungsenergie zur Reorientierung des Fe_K^{3+}-O_I-Zentrums über den thermisch aktivierten Zerfall des LD. Die theoretische Beschreibung der Meßwerte erfolgte mit Gleichung 5.11*

Die im folgenden dargestellte theoretische *Interpretation* der experimentellen Ergebnisse erfolgte durch Prof. Vikhnin[11], der eine langjährige Erfahrung auf dem Gebiet der Theorie der Reorientierungsprozesse besitzt. In dieser Diskussion wird das Arrhenius-Gesetz in der Form

$$1/\tau = P \exp\left(-\frac{\mathrm{E_a}}{\mathrm{k_B T}}\right) \tag{5.12}$$

mit $P = 1/\tau_0$ verwendet. Die Bedingung für die Gültigkeit einer solchen T-Abhängigkeit kann damit zusammengefaßt werden, daß die Relaxation in einen benachbarten Orientierungszustand durch Tunneln aus einem angeregten vibratorischen (oder einem damit entarteten) Zustand geschieht („*tunnel-controlled process*“ [47, 48]). Denkbare entsprechende Prozesse sind in Abb. 5.23 darge-

[11]V.C. Vikhnin, A.F. Ioffe Physikalisch-Technisches Institut, St. Petersburg, Rußland

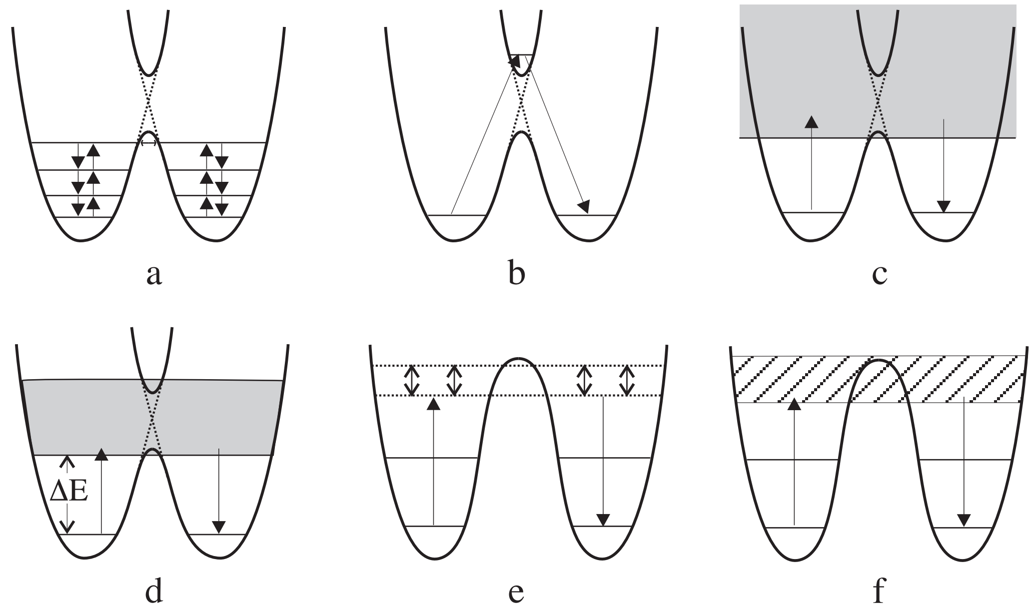

Abbildung 5.23: *Darstellung verschiedener Modelle für den Reorientierungsprozeß beim Fe_K^{3+}-O_I (a-d). Teilbild e und f zeigen einen vergrößerten Teilbereich des Modells d (Diskussion im Text). Die Energieskala in den Teilbildern ist unterschiedlich.*

stellt. Es ist aus den vorgestellten Möglichkeiten das Modell herauszufinden, das die relativ geringe Aktivierungsenergie $E_a \approx 340$ meV und den eher hohen Vorfaktor (im Mittel $P \approx 3 \cdot 10^{13}$ Hz) schlüssig erklärt. Das reorientierungsfähige System ist in Abb. 5.23 durch ein Zwei-Mulden-Potential beschrieben. Der Grundzustand wird durch zwei und der angeregte Zustand durch eine Potentialmulde dargestellt. Die Minima repräsentieren zwei benachbarte Plätze, mit zwei der möglichen sechs Orientierungen (entlang der kubischen Achsen) des Dipolmomentes der Fe_K^{3+}-O_I-Komplexe. Da es sich bei der Abszisse um eine generalisierte Koordinate handelt, wird hier nicht der „echte“ Abstand von zwei Nachbarpositionen wiedergegeben. Die physikalische Herkunft des angeregten Zustandes ist durch den „anti-crossing“-Effekt gegeben, der entsteht, wenn zwei gleiche Potentialmulden zusammengebracht werden [49]. An der Stelle, wo sich die beiden parabelförmigen Potentiale der zusammengebrachten Oszillatoren kreuzen, entsteht durch kleinere Störungen eine Energielücke und die Potentiale verlaufen, wie dargestellt.

Wie bereits erwähnt, sind in Abb. 5.23a-d vier verschiedene Hopping-Prozesse dargestellt, die alle zur im Experiment beobachteten Arrhenius-Abhängigkeit für die Reorientierungsrate τ des Fe_K^{3+}-O_I und ebenfalls zu großen prä-exponentiellen Faktoren P führen können, wenn deutlich geringere Temperaturen als entsprechend E_a herrschen.

Die Situation in Abb. 5.23a entspricht einem Tunnelprozeß über stark angeregte Schwingungszustände, die von ihrer Energie her nur dicht unter der Barrierenhöhe liegen. Ist für diesen Hopping-Prozeß das Tunnelmatrixelement Γ_e kleiner als die Relaxationsraten $W_\downarrow$ in den einzelnen Potentialmulden (d.h. $\Gamma_e < W_\downarrow$, bei $\hbar = 1$), so ist P durch $\frac{(2\Gamma_e)^2}{W_\downarrow}$ gegeben [48]. $W_\downarrow$ entspricht dabei der Wahrscheinlichkeitensumme für alle Relaxationsprozesse mit Abgabe eines Phonons. Dabei wird die Phononen-Absorption bei den tiefen Temperaturen ($k_B T \ll \omega$, ω: Schwingungsenergie) vernachlässigt. Da Γ_e kleiner als $W_\downarrow$ ist, muß auch P kleiner als $W_\downarrow$ sein. Bestimmt man $W_\downarrow$ für den direkten Relaxationsprozeß über LO-Phononen entsprechend der Art und Weise wie dies für TA- und LA-Moden in [2] gezeigt wird, ergibt sich als obere Grenze für $W_\downarrow \approx 3 \cdot 10^{12}$ Hz. Dieser Wert stimmt im übrigen auch mit den in IR-Untersuchungen von ähnlichen dipolaren Zentren beobachteten Linienbreiten überein. Als Ergebnis muß man festhalten, daß das im Experiment bestimmte $P \approx 3 \cdot 10^{13}$ Hz deutlich größer ist, als das bei einem Reorientierungsprozeß gemäß Abb. 5.23a zu erwarten wäre. Es verbleiben somit nur noch drei der anfangs ins Auge gefaßten möglichen Hopping-Wege.

Das Reorientierungs-Modell entsprechend Abb. 5.23b geht von einem Springen über die Potentialbarriere mit Hilfe des Schwingungs-Grundzustandes innerhalb des angeregten Zustandes (einzelne Potentialmulde) aus. Da hier aber die Übergänge als nicht-adiabatischer Prozeß stattfinden, muß P noch kleiner sein, als im zuvor diskutieren Beispiel[12]. Aus diesem Grunde kann auch dieses Modell nicht zur Beschreibung des experimentell beobachteten Reorientierungsprozesses verwendet werden.

Um es vorwegzunehmen, auch das in Abb. 5.23c vorgestellte Hopping-Modell führt zu einem im Vergleich zum Experiment zu kleinen P. Bei diesem Prozeß wird angenommen, daß das Leitungsband die Spitze der Potentialbarriere zwischen den zwei Dipolausrichtungen entsprechenden Potentialmulden berührt. Das Umklappen eines Fe_K^{3+}-O_I-Komplexes geschieht in diesem Modell durch Hopping über Leitungsbandzustände. Im unteren Bereich des Leitungsbandes ist die Zustandsdichte bekanntlich sehr gering, weshalb schon aus diesen Grunde keine großen Übergangswahrscheinlichkeiten zu erwarten sind. Außerdem können freie Ladungsträger in defektreichen Oxiden wie $KTaO_3$ leicht getrappt werden. Alles in allem sind Übergänge zwischen lokalisierten Zuständen, wie in den anderen Modellen, generell effektiver als solche vermittels bandartig ausgedehnter Zustände entsprechend Abb. 5.23c.

Sowohl der eben vorgestellte thermische Reorientierungsprozeß als auch das

[12]Nicht adiabatische Übergänge sind generell langsamer als adiabatische (Landau-Lifschitz), zu denen der vorher diskutierte Prozeß gehört.

im vorigen Abschnitt diskutierte Modell, welches das optische Orientieren dank nicht-lokalem Ladungstransport erklärt, setzen Übergänge in ausgedehnte Leitungsbandzustände voraus. Das Argument, wonach der Weg über Leitungsbandzustände zu weniger effizientem Orientieren führt als direkte, lokale Übergänge, gilt somit auch für jenes optische Orientierungsmodell. Es sollte daher auch aus diesem Grund verworfen werden, ganz abgesehen von den im vorigen Abschnitt geäußerten Gegenargumenten.

Das bisher Gesagte führt zu der Annahme, daß der beobachtete Reorientierungsprozeß über Zustände verläuft, deren Energien zwischen der Spitze der Barriere und den tiefsten Zuständen in der angeregten einzelnen Potentialmulde liegen (Abb. 5.23d). In diesem Bereich existieren eine Reihe benachbarter über beide Potentialmulden delokalisierte Zustände, die stark mit dem Kristallgitter gekoppelt sind. Diese Kopplung führt gerade zum Verschwinden des Kreuzungspunktes der beiden Oszillatorpotentiale und zum Auftreten der Potentiallücke. Die vibratorischen Zustände in diesem Bereich können als Mischung der Zustände der ungestörten Einzeloszillatoren (d.h., bei der Existenz eines Kreuzungspunktes der Oszillatorpotentiale) aufgefaßt werden. Damit ist klar, daß das „Durchlaufen“ solcher nicht-adiabatischen Zustände[13] und die anschließende Relaxation (beschrieben durch $W_\downarrow$) einen effizienten Hopping- oder Reorientierungsprozeß darstellt. Im folgenden sei $\Delta\mathrm{E}$ definiert als der Abstand zwischen dem Grundzustand und dem niedrigsten dieser stark delokalisierten Zustände (Abb. 5.23d) – unter der experimentellen Bedingung $\mathrm{k_B T} \ll \Delta\mathrm{E}$ sind nur diese beiden Zustände für die Beschreibung des Hopping-Prozesses wichtig.

Nun sollen die in der „Bandlücke“ liegenden delokalisierten Zustände näher betrachtet werden. Unter der Annahme $\Gamma_e > W_\downarrow$ (im Gegensatz zu Modell a) kann man sich die tiefsten dieser Zustände als kohärente Tunnel-Zustände vorstellen (vergl. Abb. 5.23e). Solche Zustände finden sich an der Spitze der Barriere und sind durch hohe Raten ($W_\downarrow^t$ und $W_\uparrow^t$) für Relaxationsvorgänge innerhalb dieser Tunnelzustände charakterisiert. Die hohen Werte für $W_\downarrow^t$ und $W_\uparrow^t$ ergeben sich wegen der starken Elektron-Gitter-Wechselwirkung in dieser Region. Für die durch LO-Phononen induzierte Relaxation, bei maximaler Energie der LO-Phononen ($\omega_{\max} \approx 0.1$ eV [50]) und einer realistischen Elektronen-Gitter-Kopplungskonstante[14] von 5 eV/Å erhält man als Abschätzung für $W_\downarrow^t + W_\uparrow^t \approx 10^{14}$ Hz [15]. Die Annahme eines Tunnelmatrixelementes der Größe $\Gamma_e' =$

[13]Im Gegensatz zum Fall b) findet hier kein Übergang zwischen Zuständen statt, die zu verschiedenen Potentialkurven gehören.

[14]Dieser Wert liegt zwischen den in [51] und [52] diskutierten Grenzfällen für die Elektronen-Gitter-Kopplungskonstante.

[15]entsprechend der Abschätzung für $W_\downarrow$ unter Verwendung von [2]

$3 \cdot 10^{12}$ Hz [16] im Gebiet der delokalisierten Zustände führt zu der Ungleichung $\Gamma'_e < (W^t_\downarrow + W^t_\uparrow)$. Diese Relation entspricht den in Abb. 5.23f dargestellten Verhältnissen: Die Tunnel-Zustände bestehen aus vibronischen Bändern mit einer größeren Breite als die Tunnel-Aufspaltung. Nach dem Lösen der Quanten-Bewegungsgleichung für diesen Fall in Anlehnung an [48], ergibt sich für den Vorfaktor des Exponenten $P = \frac{(2\Gamma'_e)^2}{W^t_\downarrow + W^t_\uparrow}$. Nach dem Einsetzen der abgeschätzten Werte erhält man $P \approx 3.6 \cdot 10^{13}$, was in guter Übereinstimmung mit dem im Experiment ermittelten Wert von $P \approx 3 \cdot 10^{13}$ steht. Desweiteren entspricht die experimentell bestimmte Aktivierungsenergie E_a dem Abstand vom Grundzustand zum niedrigsten Zustand in dem delokalisierten Bereich an der Spitze der Barriere (ΔE in Abb. 5.23d).

Es muß betont werden, daß die Existenz der Zustände in der Potentiallücke, die innerhalb der Potentialmulden delokalisiert sind, eine wichtige Voraussetzung für die Erklärung der experimentellen Ergebnisse sind. Ein großes Tunnelmatrixelement sowie die starke Wechselwirkung mit dem Gitter und die daraus folgenden hohen Zerfallsraten dieser Zustände führen zu dem beobachteten Relaxationsverhalten. Falls diese Zustände direkt durch IR-Beleuchtung angeregt würden, so müßten dadurch starke dielektrische Verluste induziert werden. Über diesen Effekt bietet sich auch ein direkter experimenteller Test für das vorgeschlagene Reorientierungsmodell an.

Das favorisierte Modell für den Reorientierungseffekt und die gemessene relativ geringe Aktivierungsenergie ($E_a \approx 340$ meV) zur Überwindung der Barriere sprechen auch für den Fall der optisch induzierten Orientierung der Fe^{3+}_K-O_I-Zentren für einen lokalen Orientierungsmechanismus. Die beim optischen Orientieren induzierten Übergänge benötigen Energien jenseits von 2 eV, und liegen somit deutlich höher als die Barriere. Bei der Relaxation aus diesen hohen angeregten Zuständen werden auch Zustände direkt über der Barriere besetzt, mit dem Effekt, daß von dort aus die effizienten Tunnel-Übergänge in andere Ausrichtungen möglich werden. Man kann daraus schließen, daß bei der optisch induzierten Orientierung eine lokale Ausrichtung des molekülartigen Komplexes wichtiger ist als ein Mechanismus, der über den Transport freier Ladungsträger funktioniert.

Abschließend soll noch bemerkt werden, daß die Wiedergabe der Betrachtungen von Prof. Vikhnin mit größter Sorgfalt erfolgte. Eine Garantie für die Korrektheit der Ausführungen kann jedoch aufgrund der Kompliziertheit der Materie nicht gegeben werden.

[16] Dieser Wert gehört zu der stärksten Überlappung ($S = 0.2$), bei der es noch Sinn macht einen Tunnel-Vorgang anzunehmen.

5.2.2 Axiales Fe_K^{4+}-O_I

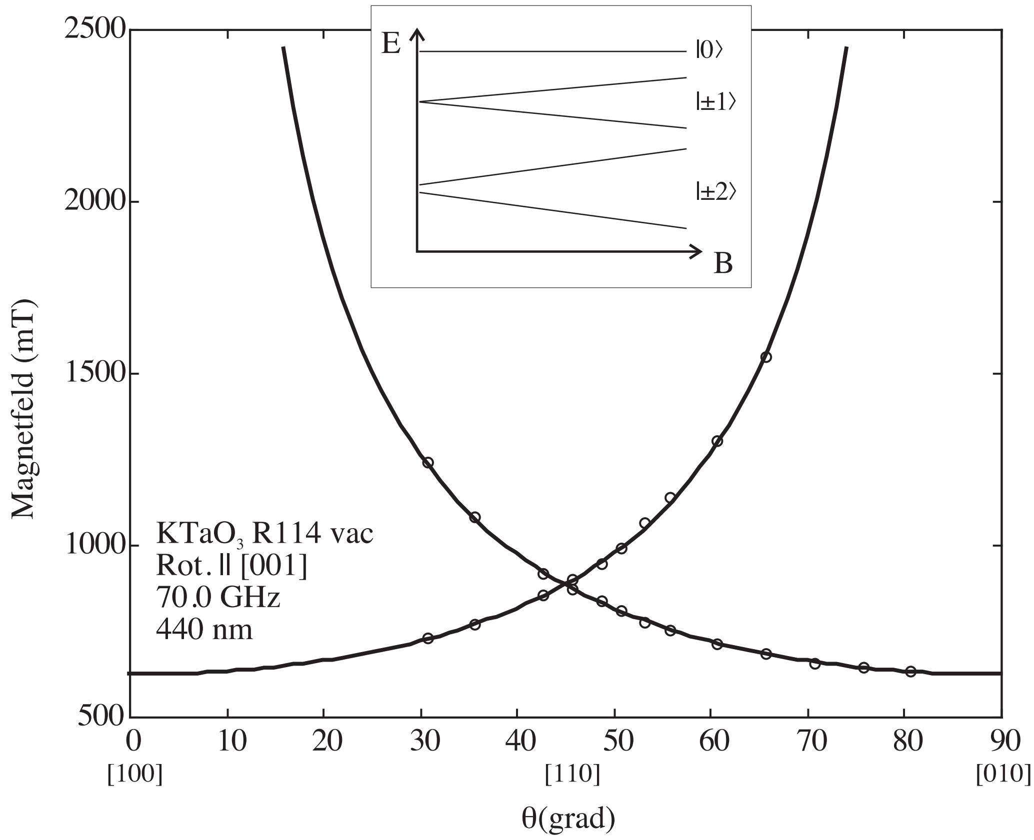

Abbildung 5.24: *Winkelabhängigkeit der ODMR des Fe_K^{4+}-O_I-Zentrums bei 70 GHz. Die durchgezogene Linie ist eine Anpassung an die experimentellen Werte mit dem Hamiltonian aus Gl. 5.13 und den Parametern aus Tab. 5.5. Im Einschub oben ist die Aufspaltung der Spinzustände in Abhängigkeit des Magnetfeldes aufgetragen ($\vec{B} \parallel [100]$). Die beobachteten Übergänge finden alle zwischen den $|\pm 2\rangle$-Niveaus statt.*

Das im Abschnitt zuvor beschriebene Fe_K^{3+}-O_I-Zentrum konnte auch in der Ladungsstufe Fe_K^{4+}-O_I mit Hilfe der ODMR nachgewiesen werden. Im Gegensatz zum Fe_K^{3+}-O_I ist diese Störstelle in den unbehandelten Kristallen nur metastabil vorhanden und kann durch eine später beschriebene Prozedur erzeugt werden. MCD und ODMR unterscheiden sich deutlich vom Fe_K^{3+}-O_I-Zentrum. In der Ladungsstufe 4+ zeigt dieser Defekt ebenfalls eine [100]-Axialität.

Fe^{4+} besitzt die Konfiguration $3d^4$ und den Spin S=2. Mit dem Spin-Hamilton-Operator (SHO)

$$\mathcal{H} = g\beta\vec{B}\hat{\vec{S}} + (D/3)O_2^0 + (a/120)(O_4^0 + 5O_4^4), \tag{5.13}$$

Zentrum:	Fe_K^{4+}-O_I
Experiment:	$g_\perp^{eff} = 0, g_{\|\|}^{eff} = 8.0,$
	$g_{[110]}^{eff} = 5.65$ (34.27 GHz, 1.5 K)
SHO-Parameter:	$g_{isotrop} = 2.00, D \approx -2.3$ cm^{-1}, $a \approx 0.2$ cm^{-1}
MCD-Banden:	1.6 eV bis Bandkante, Peaks bei 1.77 eV, 2.85 eV

Tabelle 5.5: *Zusammenfassung der für das Fe_K^{4+}-O_I-Zentrum erhaltenen Parameter. $g_{[110]}^{eff}$ bezeichnet den effektiven g-Wert am Kreuzungspunkt der beiden ODMR-Zweige (B||[110]).*

der für tetragonale Symmetrie anwendbar ist, läßt sich die experimentell gefundene Winkelabhängigkeit der ODMR (Abb. 5.24) gut beschreiben. Der Operator verursacht eine Aufspaltung der Spinzustände M_S in $|0\rangle$, $|\pm 1\rangle$ und $|\pm 2\rangle$ (vergl. Einschub in Abb. 5.24). Durch die kubischen Kristallfeldanteile (Parameter a) erfahren die beiden magnetischen Zustände zusätzlich eine Nullfeldaufspaltung. Die beobachteten Resonanzen lassen sich nur durch Übergänge im Spinzustand $M_S = \pm 2$ beschreiben. Bei Meßtemperaturen um T=1.5 K sollte nur der tiefste Zustand besetzt sein. Würde der unmagnetische $|0\rangle$-Zustand unten liegen, so dürften keine Resonanzen (oder nur sehr schwache falls $|\pm 1\rangle$ gering besetzt) zu finden sein. Daraus ergibt sich, daß der $|\pm 2\rangle$-Zustand energetisch am tiefsten liegen muß – der axiale Kristallfeldparameter D ist somit als negativ anzusetzen. In [53] wurde das Zustandekommen der „verbotenen" Übergänge mit $\Delta M_S = 2$ durch den Einfluß der elektrischen Komponente Mikrowellenfeldes begründet, welche normalerweise in einer ESR-Cavity am Ort der Probe unterdrückt wird. In dem hier verwendeten ODMR-Aufbau wird kein Hohlraumresonator eingesetzt, umso mehr können diese Mikrowellenkomponenten die verbotenen Übergänge begünstigen. Ohne Einbußen in der Qualität der Anpassung an die Meßwerte konnte der g-Tensor als isotrop angenommen und der tetragonale Kristallfeldbeitrag proportional zu O_4^0 (F-Term) vernachlässigt werden.

Um genügend Information für eine Simulation zu bekommen, inbesondere für die Bestimmung von a, erfolgte die Anpassung simultan an zwei Winkelabhängigkeiten bei $\nu = 34$ GHz und $\nu = 70$ GHz. Es zeigte sich allerdings, daß trotz dieser Methode die Fit-Bedingungen nicht sehr hart waren, was sich vor allem in der Güte der Kristallfeldparameter a und D niederschlägt. Als Ergebnis der Anpassung ergab sich $g = 2.00$, $D \approx -2.3$ cm^{-1} und $a \approx 0.2$ cm^{-1}.

Bemerkenswert ist, daß die Winkelabhängigkeit der ODMR und die effektiven g-Werte nahezu identisch mit denen für das Zentrum $Fe^{4+} - V_O$ in $SrTiO_3$ sind

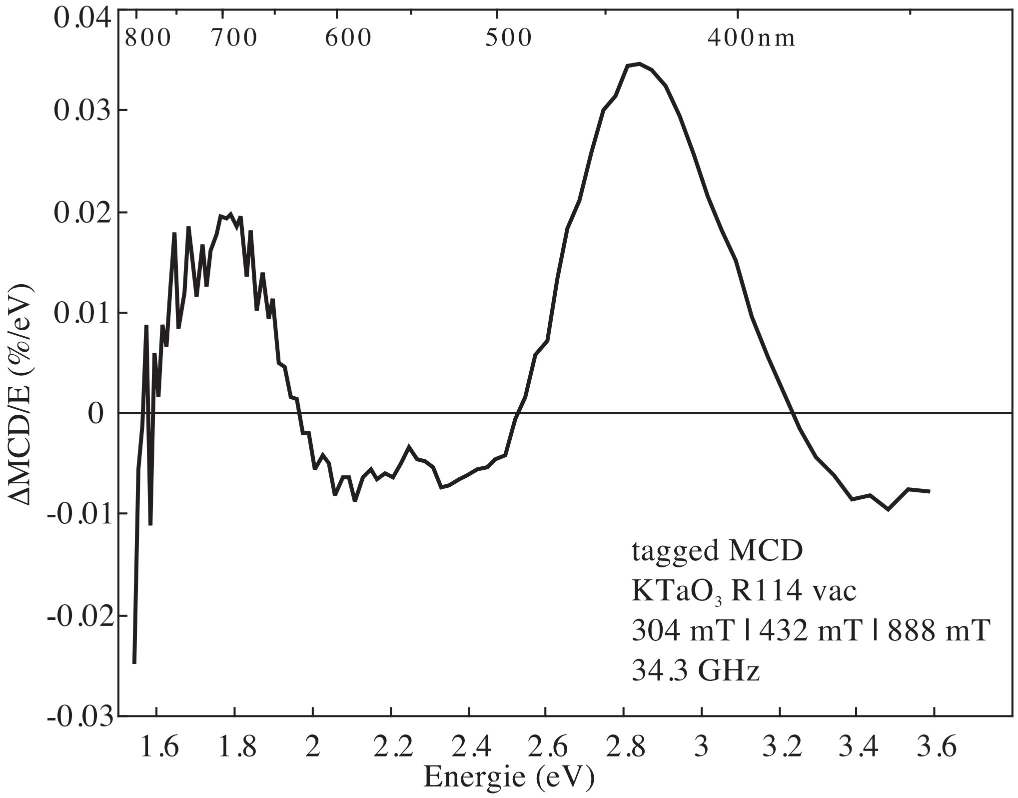

Abbildung 5.25: *Der tagged MCD des* Fe_K^{4+}-O_I *im* $KTaO_3$*-Kristall R114 vac. Aufgrund des schwachen Signales wurde eine Mittelung aus drei Messungen aufgetragen.*

[53]. Warum in diesem Fall Fe_{Ta}^{4+}-V_O als vorliegender Defekt nicht in Frage kommt soll später diskutiert werden.

Der tagged MCD des Defekts (Abb.5.25) erstreckt sich über den weiten spektralen Bereich von 3.6 eV bis 1.6 eV und reicht somit anders als beim Fe_K^{3+}-O_I bis in den IR-Bereich hinein. Die Bandenmaxima liegen bei 2.85 eV (434 nm) und 1.77 eV (700 nm). Aus der Literatur sind bisher nur Banden der optischen Absorption für kubisches Fe^{4+} in $SrTiO_3$ bekannt, welche von Ladungstransferübergängen bei 2.82 eV und 2.09 eV stammen [54]. Für den ebenfalls axialen Defekt $Fe^{4+} - V_O$ in $SrTiO_3$ wurden mittels spektral aufgelöster Untersuchung der Erzeugungs- und Löschrate des ESR-Signales dieses Zentrums deutlich geringere Abweichungen von den Banden des kubischen Fe^{4+} gefunden [53]. Der deutlich weiter in den IR-Bereich reichende MCD des Fe_K^{4+}-O_I legt die Vermutung nahe, daß ein zusätzliches interstitielles Sauerstoffion die optischen Übergänge von Fe^{4+} stärker beeinflußt als eine Sauerstofflücke.

Trotz vergleichbarer ODMR-Intensitäten der beiden O_I-Zentren ließ sich der tagged MCD von Fe_K^{4+}-O_I ungleich schwerer messen. Da bei einer Verlängerung der Wartezeit zwischen den beiden Meßphasen MCD(MW an) und MCD(MW aus) das Ergebnis besser wurde, kann man auf eine sehr lange Relaxationszeit des Zentrums schließen. Trotz der extrem langen Wartezeit von 4 s und einer Integrationszeit von 2 s mußten mehrere Spektren aufaddiert werden, um ein aussagekräftiges Spektrum zu erhalten. Dies verwundert etwas, da lange Relaxationszeiten für das $|\pm 2\rangle$-System eigentlich nicht zu erwarten sind; besitzt doch das kubische Kristallfeld Matrixelemente zwischen den beiden Spin-Zuständen, die eine schnelle Relaxation begünstigen sollten.

Es wurde bereits erwähnt, daß in den unbehandelten („as grown") Kristallen kein Fe_K^{4+}-O_I nachweisbar ist. Erst nach einer speziellen Beleuchtungs- und Temperatur-Behandlung tritt das Zentrum in Erscheinung. Im folgenden soll die Erzeugungsprozedur des Zentrums näher erläutert werden. Es wurde festgestellt, daß einfaches Beleuchten im Bereich der Bandkante nicht ausreicht, um Fe_K^{3+}-O_I nach Fe_K^{4+}-O_I umzuladen. Erst ein anschließendes Aufheizen der Probe auf ca. 120 K und nachfolgendes Abkühlen auf die Meßtemperatur von 1.5 K resultiert in einer Erzeugung des metastabilen Fe_K^{4+}-O_I. Durch die Erhöhung der Temperatur auf über 120 K oder mit einer Beleuchtung im Bereich der optischen Banden des Zentrums läßt sich der Defekt wieder löschen. Letzteres ist auch ein Grund für das Mißlingen des Nachweises einer möglichen Umorientierung des Zentrums in der Ladungsstufe 4+: Die optischen Orientierungsversuche führten immer zu einem Verschwinden des ODMR-Signales. Versuche, eine Orientierung von Fe_K^{4+}-O_I mit anderen Verfahren (z.B. uniaxialer Druck) zu erreichen, wurden nicht durchgeführt.

Ein direkter Nachweis der Umwandlung von Fe_K^{3+}-O_I nach Fe_K^{4+}-O_I durch Beobachtung der ODMR der beiden Zentren gelang nicht. Hier wurde z.B. versucht, durch optisches „Löschen" des Fe_K^{4+}-O_I eine über die ODMR-Signale der beiden Zentren beobachtbare Konzentrationsänderung festzustellen. Aber aufgrund eines zu großen Signal-Rauschens, war leider kein eindeutiger Trend zu erkennen. Eine extrem unterschiedliche Konzentration der beiden Defekte führt möglicherweise dazu, daß eine Änderung der Konzentration von den Zentren in der Ladungsstufe 3+ unter der Nachweisgrenze liegt. Selbst in den oxidierten Kristallen, in denen Fe_K^{4+}-O_I auch ohne Beleuchtung zusammen mit Fe_K^{3+}-O_I präsent ist[17], konnte eine Umladung zwischen Fe_K^{3+}-O_I und Fe_K^{4+}-O_I weder in die eine, noch in die andere Richtung eindeutig gezeigt werden.

Der Nachweis von axialem Fe^+ über die konventionelle ESR in den gleichen Proben läßt Fe_K^{5+}-O_I als alternativen Ausgangszustand bei der Umladung zu Fe_K^{4+}-

[17] Wo sich das Konzentrationsverhältnis der beiden Zentren also zugunsten des Fe_K^{4+}-O_I verschoben hat.

O_I als sehr unwahrscheinlich erscheinen. Zum Umladungsmechanismus soll nun ein Modell vorgeschlagen werden, in dem die Photoionisation nicht direkt stattfindet. Den Ausgangszustand bildet des Fe_K^{3+}-O_I. Durch Beleuchtung werden Elektronen aus dem Valenzband angeregt und bleiben ebenso wie die korrespondierenden Löcher aufgrund der tiefen Temperatur (T=1.5 K) in der Nähe von Störstellen bisher unbekannter Identität gefangen. Durch Aufheizen der Probe werden zunächst nur die Löcher beweglich und können so von den Fe_K^{3+}-O_I-Defekten eingefangen werden. Wird die Temperatur weiter erhöht, werden auch die gefangenen Elektronen mobil und rekombinieren mit den zuvor erzeugten Fe_K^{4+}-O_I-Zentren.

Es wurde bereits auf die überraschend gute Übereinstimmung der ODMR- bzw. ESR-Winkelabhängigkeit des hier diskutierten Defekts und des $Fe^{4+} - V_O$ in $SrTiO_3$ hingewiesen [53]. Man muß sich demnach fragen, ob nicht auch hier dieses Zentrum die Erklärung für den untersuchten Defekt sein könnte. Im Gegensatz zum Fe auf K-Platz mit einem Sauerstoffion auf Zwischengitterplatz rührt die axiale Störung beim Fe auf Ta-Platz von einer benachbarten Sauerstoffleerstelle her. In allen hier untersuchten Kristallen sind solche Gitterfehler nicht zu erwarten, da die Proben wie bereits angemerkt unter oxidierenden Bedingungen gezogen werden. Der in anderer Ladungsstufe auftretende Defekt (Fe_{Ta}^{3+}-V_O) wurde erwartungsgemäß nur in sehr stark reduzierten Kristallen gefunden und auch nur in diesen Kristallen konnte durch optisches Umladen ein Zentrum erzeugt werden, dessen Natur wir dem Fe_{Ta}^{2+}-V_O zuschreiben.

Eine weitere wenig plausible Möglichkeit für eine alternative Beschreibung des diskutierten Defektes ergäbe sich, wenn in den unbehandelten Proben Fe_{Ta}^{5+}-V_O vorhanden wäre. Durch Beleuchtung könnte dies zu Fe_{Ta}^{4+}-V_O umgeladen werden und durch starkes Reduzieren dann wiederum Fe_{Ta}^{3+}-V_O entstehen. In diesem Falle ist es aber nicht zu verstehen, warum das axiale Fe^{5+} nicht durch ODMR nachweisbar sein sollte. Weder mit ODMR, noch mit konventioneller ESR[18] konnte ein solcher Defekt gefunden werden. Zumindest in $SrTiO_3$ wurde bereits über ein axiales Fe^{5+} auf Ti-Platz berichtet [56], es sollte also prinzipiell auch in $KTaO_3$ nachweisbar sein.

[18] Das mit ESR beobachtbare axiale Fe^+ (S=3/2) [55] kann allerdings auch als Fe_{Ta}^{5+}-V_O (S=3/2) interpretiert werden.

5.2.3 Axiales Fe^{3+}_{Ta}-V_O

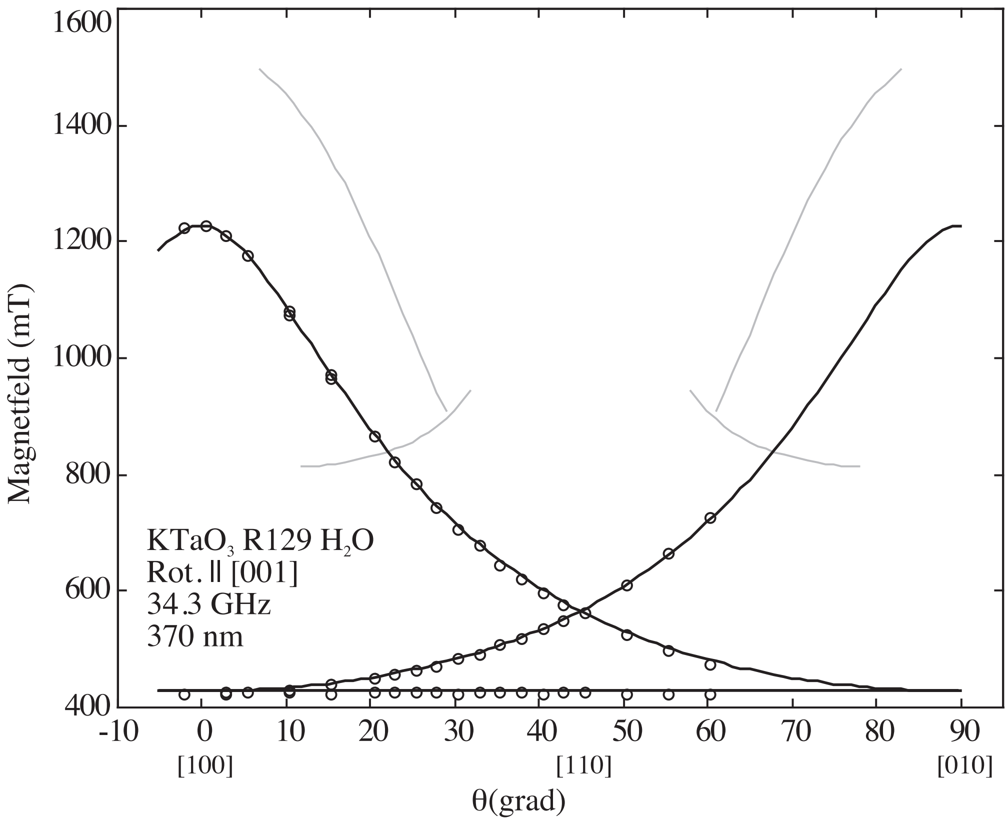

Abbildung 5.26: *Winkelabhängigkeit der ODMR des Fe^{3+}_{Ta}-V_O-Defektes. Die Linien zeigen die Werte aus der Berechnung mit dem Hamilton-Operator in Gl. 5.14. Die Parameter sind Tab. 5.6 zu entnehmen. Aufgrund der geringen Übergangswahrscheinlichkeiten sind die berechneten „verbotenen“ Übergänge (helle Linien) nicht meßbar.*

Der Defekt Fe^{3+}_{Ta}-V_O findet sich ausschließlich in den Kristallen, welche einer Reduktionsbehandlung in Wasserdampfatmosphäre unterzogen wurden. Es handelt sich um eine Störstelle mit lokaler axialer Symmetrie entlang der [100]-Richtungen des Kristalls. Ein Fe^{3+}-Ion mit der Elektronenkonfiguration $3d^5$ und dem Spin S=5/2 ersetzt ein Ta^{5+}-Ion. Die Ladungskompensation erfolgt durch ein fehlendes O^{2-}-Ion des das Fe^{3+} umgebenden Sauerstoff-Oktaeders. Die ESR dieses Zentrums ist bereits bekannt [57, 58] und nur bei höheren Mikrowellenfrequenzen vom Fe^{3+}_K-O_I unterscheidbar. Bei Q-Band-Frequenzen findet man $g_\perp^{eff} = 5.8$ für Fe^{3+}_{Ta}-V_O und $g_\perp^{eff} = 6.0$ für Fe^{3+}_K-O_I. Der effektive g-Wert der Zentren parallel zum Magnetfeld liegt dagegen für beide Zentren bei $g_{||}^{eff} = 2.0$. Der gleiche

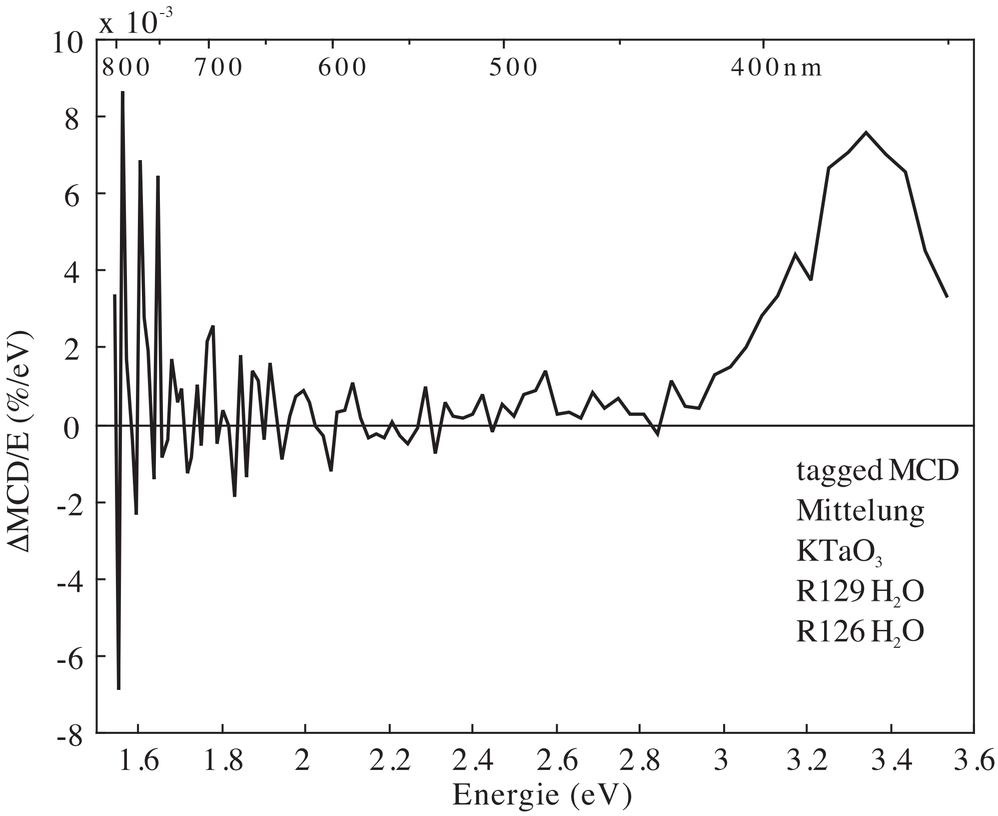

Abbildung 5.27: *Der tagged MCD des Fe^{3+}_{Ta}-V_O unterscheidet sich stark von dem des Fe^{3+}_K-O_I, da die Banden im roten Spektralbereich fehlen. Eine Mittelung mehrerer Spektren war nötig, um ein ausreichendes Signal/Rauschverhältnis zu bekommen.*

Spin-Hamilton-Operator (SHO) wie im Falle des Fe^{3+}_K-O_I,

$$\mathcal{H} = g\beta\vec{B}\hat{\vec{S}} + D(\hat{S}_z^2 - \frac{1}{3}\hat{S}(\hat{S}+1)), \tag{5.14}$$

beschreibt die experimentell gefundene Winkelabhängigkeit der ODMR des Fe^{3+}_{Ta}-V_O-Defekts ausgezeichnet. Experiment und Simulation sind in Abb. 5.26 dargestellt. Der g-Tensor konnte isotrop mit $g = 2$ angenommen werden. Der axiale Kristallfeldparameter D ist mit $D = 1.33$ cm^{-1} deutlich kleiner als beim Fe^{3+}_K-O_I mit $D = 4.46$ cm^{-1}.

Noch viel deutlicher treten Unterschiede der beiden Störstellen beim Betrachten ihrer optischen Eigenschaften hervor. In Abb. 5.27 ist der tagged MCD aufgetragen. Während beim Fe^{3+}_K-O_I MCD- und Absorptionsbanden von der Bandkante bis in den roten Spektralbereich gefunden wurden, zeigte sich beim Fe^{3+}_{Ta}-V_O nur eine MCD-Bande (bei 3.35 eV) nahe der Bandkante. Man findet also Absorptionsbanden lediglich im nahen UV, ähnlich wie bei Fe^{3+} in MgO. Eine Sauerstoff-

Defekt:	Fe^{3+}_{Ta}-V_O
Nachweis in:	R126 H_2O und R129 H_2O
	(beide 8 h bei 900°C in H_2O-Atmosphäre)
ODMR:	$g_{\perp}^{eff} = 5.8, g_{\|\|}^{eff} = 2.0$,
	$g_{[110]}^{eff} = 4.34$ (34.3 GHz, 1.5 K)
SHO-Parameter:	$g_{isotrop} = 2.00, D \approx 1.33$ cm^{-1}
MCD-Banden:	Peak bei 3.35 eV (370 nm)

Tabelle 5.6: *Übersicht der Parameter des Fe^{3+}_{Ta}-V_O-Defektes.*

vakanz hat offensichtlich einen geringeren Einfluß auf die optischen Eigenschaften eines Fe^{3+}-Ions als ein zusätzliches Sauerstoffion auf einem Zwischengitterplatz. Eine optische Orientierbarkeit des axialen Defektes konnte nicht nachgewiesen werden. Das Beleuchten mit Licht der Energie 3.35 eV (370 nm) führt allerdings zu einer Umladung des Zentrums. Mit dem Abschwächen bzw. Verschwinden der MCD-Bande des Fe^{3+}_{Ta}-V_O entstehen neue Banden mit einer dem Spektrum des Fe^{4+}_{K}-O_I ähnlichen Struktur. Diese neuen Banden und die zugehörigen ODMR-Signale ordnen wir dem Fe^{2+}_{Ta}-V_O-Komplex zu. Es muß demnach durch die Beleuchtung ein Elektron-Loch-Paar erzeugt werden, wobei das bewegliche Elektron dann vom Fe^{3+}_{Ta}-V_O eingefangen wird und zur Bildung von Fe^{2+}_{Ta}-V_O führt. Eine eingehendere Diskussion dieses neuen Zentrums erfolgt im nächsten Abschnitt.

5.2.4 Axiales Fe^{2+}_{Ta}-V_O

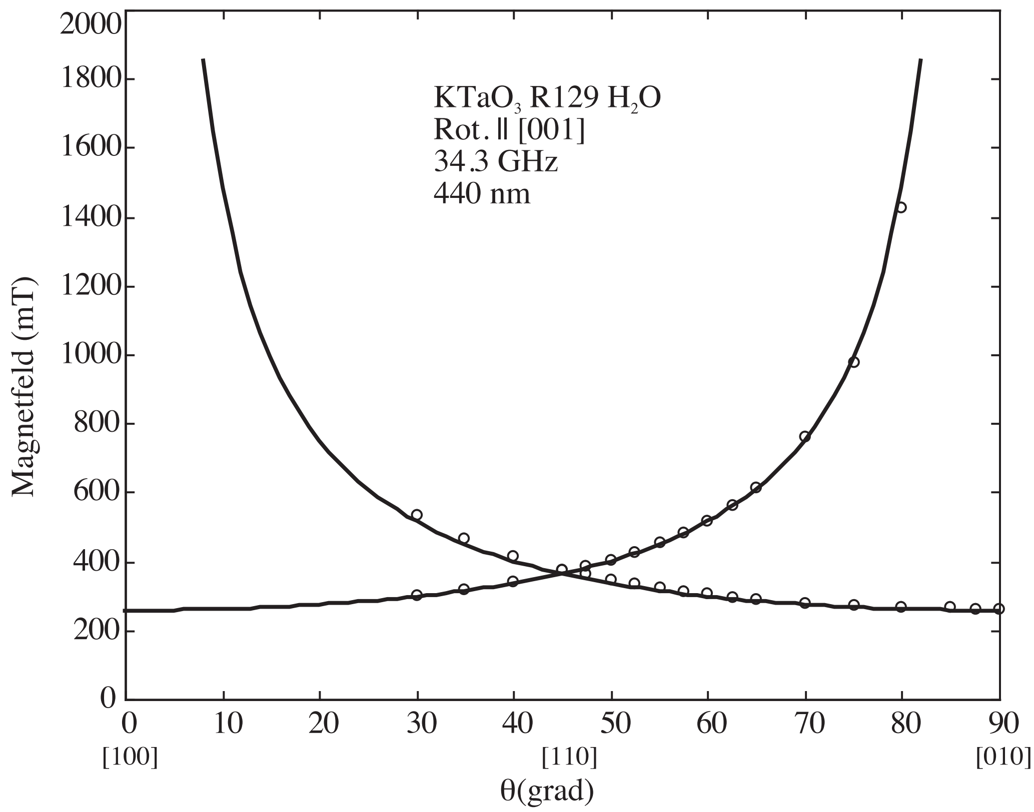

Abbildung 5.28: *Die Winkelabhängigkeit der ODMR des Fe^{2+}_{Ta}-V_O ist typisch für ein axiales Zentrum mit S=2 und zeigt einen analogen Verlauf zum Fe^{4+}_{K}-O_I-Defekt. Die Punkte kennzeichnen die experimentell bestimmten Resonanzen und die Linien geben den theoretisch berechneten Verlauf wieder (Parameter in Tab. 5.7).*

Dieses neue axiale Zentrum mit [100]-Ausrichtung zeigt sich nur in den Kristallen, in denen Fe^{3+}_{Ta}-V_O nachweisbar ist. Durch eine Beleuchtung des Kristalls mit blauem Licht, bei der Meßtemperatur von T=2 K, kann der bisher unbekannte Defekt metastabil erzeugt werden. Die Winkelabhängigkeit der ODMR (Abb. 5.28) und der tagged MCD (Abb. 5.29) des Fe^{2+}_{Ta}-V_O-Zentrums deuten auf eine Verwandtschaft mit dem bereits diskutierten Fe^{4+}_{K}-O_I-Defekt hin. Fe^{2+}_{Ta}-V_O besitzt die Elektronenkonfiguration $3d^6$, den Spin S=2 und die Bahnquantenzahl L=2, daher ist die Simulation der ODMR-Winkelabhängigkeit mit dem gleichen Hamilton-Operator wie im Falle des Fe^{4+}_{K}-O_I-Zentrums (auch L=2 und S=2) möglich.

$$\mathcal{H} = g\beta\vec{\mathrm{B}}\hat{\vec{\mathrm{S}}} + (D/3)\mathrm{O}_2^0 + (a/120)(\mathrm{O}_4^0 + 5\mathrm{O}_4^4), \tag{5.15}$$

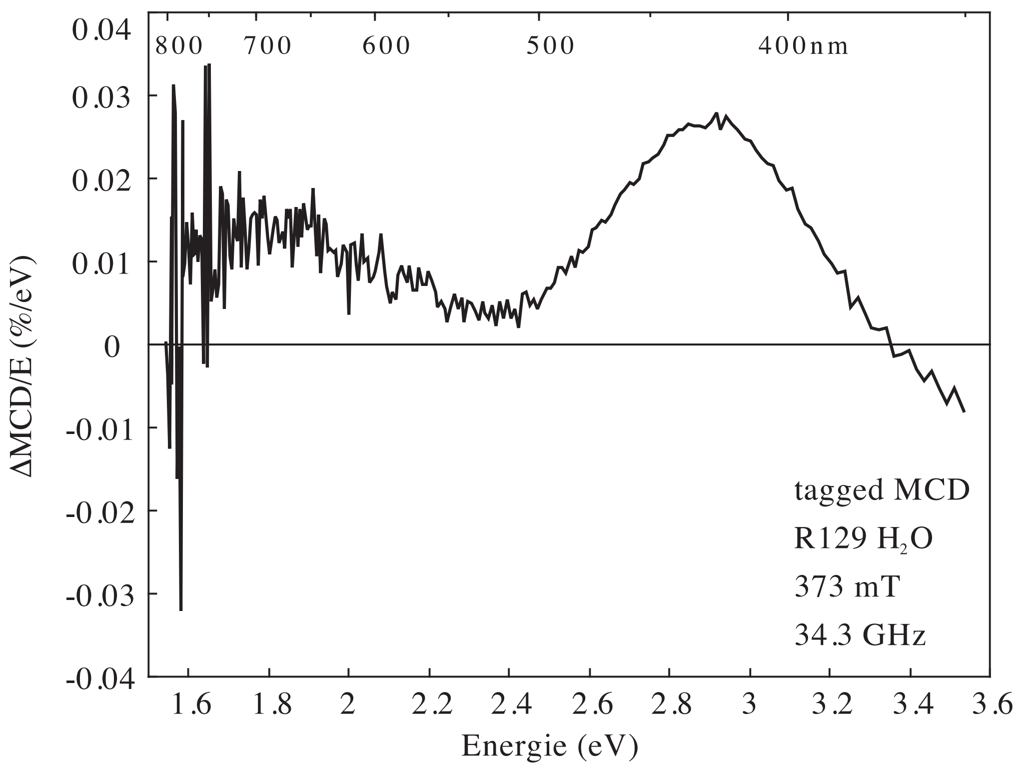

Abbildung 5.29: *Der tagged MCD des Fe^{2+}_{Ta}-V_O zeigt eine dem Spektrum des Fe^{4+}_{K}-O_I ähnliche Struktur: Eine breite Absorption von der Bandkante bis ins IR, mit Maxima des MCD bei 700 nm und 440 nm.*

Analog der Situation beim Fe^{4+}_{K}-O_I führt der Hamilton-Operator zur einer Aufspaltung der Spinzustände M_S in $|0\rangle$, $|\pm 1\rangle$ und $|\pm 2\rangle$. Die Beschreibung der ODMR gelingt auch bei diesem Defekt nur mit Übergängen im $|\pm 2\rangle$-Niveau. Da bei den tiefen Meßtemperaturen (T $\approx$ 2 K) nur der energetisch niedrigste Zustand besetzt sein sollte, muß dies der ESR-aktive $|\pm 2\rangle$-Zustand sein. Für den axialen Kristallfeldparameter D folgt daraus ein negatives Vorzeichen.

Leider besitzen die Approximationsrechnungen für dieses Zentrum keine große Aussagekraft, da die Parameter in weiten Bereichen variierbar sind, ohne das Fit-Ergebnis zu verschlechtern. Lediglich der isotrop angesetzte g-Wert konvergiert in den Rechnungen eindeutig auf $g = 2.38$. Über den kubischen Kristallfeldparameter a hingegen kann nur behauptet werden, daß er für die Anpassung nahezu bedeutungslos ist. Bei den Rechnungen „schwingt“ a zwischen Werten von 10^{-4} cm^{-1} und 0 cm^{-1}. Für den axialen Parameter D führen die Simulationsrechnungen immerhin zu einem unteren Grenzwert. Die maximale Anpaßgüte wird erreicht, solange $|D| \geq 15$ cm^{-1} (D neg.) gilt. Im Gegensatz zum Fe^{4+}_{K}-O_I-

Zentrum:	Fe^{2+}_{Ta}-V_O
Experiment:	$g^{eff}_{\perp} = 0, g^{eff}_{\|\|} = 9.5,$
	$g^{eff}_{[110]} = 6.75$ (34.3 GHz, 1.5 K)
SHO-Parameter:	$g_{isotrop} = 2.38, D \leq -15\ cm^{-1}, a \approx 0\ cm^{-1}$
MCD-Banden:	1.6 eV bis Bandkante, Peaks bei 1.77 eV, 2.9 eV

Tabelle 5.7: *Parameter des Fe^{2+}_{Ta}-V_O-Zentrums. Die Größe $g^{eff}_{[110]}$ bezeichnet den effektiven g-Wert am Kreuzungspunkt der beiden ODMR-Zweige (B||[110]).*

Zentrum gelang es hier nicht, ergänzend zu der ODMR-Winkelabhängigkeit bei $\nu = 34$ GHz, eine weitere bei $\nu = 70$ GHz zu messen, da die mit der leistungsschwächeren 70 GHz Quelle erzielbaren ODMR-Intensitäten zu klein sind. Mit diesen zusätzlichen Daten hätte man wie beim Fe^{4+}_K-O_I strengere Bedingungen für die Anpassungsrechnungen und somit verläßlichere Ergebnisse erhalten.

Es wurde bereits erwähnt, daß das durch Beleuchtung mit blauem Licht metastabil erzeugbare Fe^{2+}_{Ta}-V_O nur in den Kristallen beobachtbar ist, in denen auch Fe^{3+}_{Ta}-V_O nachweisbar ist. Das Erzeugen von Fe^{2+}_{Ta}-V_O geht einher mit einer Konzentrationsabnahme der Fe^{3+}_{Ta}-V_O-Defekte – beobachtbar durch die Intensitätsänderung der für beide Zentren charakteristischen MCD- und ODMR-Signale. Auf eine qualitative Auswertung dieses Umladungsprozesses mußte aus Zeitgründen leider verzichtet werden. Dennoch liefert diese Beobachtung eine wichtige Information für die Klärung der Natur dieses neuen Defektes. Mit Fe^{3+}_{Ta}-V_O als Ausgangszustand der Umladung bieten sich Fe^{2+}_{Ta}-V_O und Fe^{4+}_{Ta}-V_O als Endzustand und somit als mögliche Ursache der neuen Signale an, da beide Ladungsstufen des Defektes den experimentell nachgewiesenen Spin S=2 besitzen.

Im Falle der Umladung von Fe^{3+}_K-O_I zu Fe^{4+}_K-O_I zeigte sich, daß dieser Prozeß nur stattfinden kann, wenn die Löcher durch eine Temperaturerhöhung der Probe auf etwa 120 K ausreichend mobil werden. Das Löschen des Fe^{4+}_K-O_I-Defekts mit Beleuchtung, also durch das Einfangen eines Elektrons funktioniert dagegen auch bei tiefsten Temperaturen. Bei einer Übertragung dieser Beobachtung auf die optische Umladung von Fe^{3+}_{Ta}-V_O bei tiefen Temperaturen, kann man nur folgern, daß in diesem Fall der Fe^{3+}_{Ta}-V_O-Defekt ein angeregtes mobiles Elektron einfängt. Dadurch entsteht entsprechend der geänderten Ladungsstufe Fe^{2+}_{Ta}-V_O. Das direkt eintretende Umladen von Fe^{3+}_{Ta}-V_O zu Fe^{4+}_{Ta}-V_O würde jedoch Löcher erfordern, die bei tiefsten Temperaturen noch beweglich sind. Die aus dem Umladungsprozeß Fe^{3+}_K-$O_I \leftrightarrow Fe^{4+}_K$-$O_I$ gewonnenen Erkenntnisse zeigen jedoch, daß Löcher bei T=2 K effizient von anderen Defekten eingefangen werden. Sollte das genauso

	$g_\perp^{eff}$	$g_\parallel^{eff}$	D (cm^{-1})	a (cm^{-1})
Fe^{3+}-V_O in $SrTiO_3$ (X-Band, [59])	6.0	2.0	1.43	-
Fe^{3+}-V_O in $KTaO_3$ (34.3 GHz, [60])	5.8	2.0	1.33	-
Fe^{4+}-V_O in $SrTiO_3$ (19.5 GHz, [53])	0	8.3	< 0	0.15
Fe^{2+}-V_O in $KTaO_3$ (34.3 GHz, [60])	0	9.5	< -15	≈ 0

Tabelle 5.8: *Vergleich der ESR-Parameter von Fe-V_O-Zentren in $KTaO_3$- und $SrTiO_3$-Kristallen. Während die Daten für Fe^{3+}-V_O gut übereinstimmen, zeigen sich für die Defekte mit den Ladungsstufen 2+ und 4+ deutliche Unterschiede. Dies ist ein Argument dafür, daß das hier diskutierte Zentrum tatsächlich in der Ladungsstufe 2+ und nicht 4+ vorliegt.*

für reduziertes $KTaO_3$ gelten, ist dies ein gewichtiges Argument für Fe_{Ta}^{2+}-V_O.

Ein weiteres Argument gegen Fe_{Ta}^{4+}-V_O liefert der Vergleich mit ESR-Untersuchungen von Fe^{3+}-V_O und Fe^{4+}-V_O in $SrTiO_3$. Zur Übersicht sind die Parameter der verschiedenen Zentren in Tab. 5.8 zusammengefaßt. Die in [59] vorgestellten ESR-Ergebnisse für Fe^{3+}-V_O in $SrTiO_3$ sind nahezu identisch mit unseren Werten für Fe_{Ta}^{3+}-V_O in $KTaO_3$. Vergleicht man aber die Parameter des gerade diskutierten Defektes mit den Ergebnissen für Fe^{4+}-V_O in $SrTiO_3$ [53], so werden große Unterschiede deutlich: Der g-Wert ist mit 2.38 wesentlich größer als 2. Im allgemeinen entsteht eine Abweichung vom Wert des freien Elektrons durch die Spin-Bahn-Kopplung. Liegt ein Bahnsingulett als tiefster Kristallfeldzustand vor, so kann die Spin-Bahn-Wechselwirkung nur durch die Beimischung höherer Kristallfeldzustände „aktiv werden“, und die resultierende g-Verschiebung ist klein. Liegt hingegen ein Bahntriplett oder ein Bahndublett als tiefster Zustand vor, so kann die Abweichung des g-Faktors von 2 groß werden. Letzterer Fall kann für ein d^6-System in oktaedrischer Umgebung mit tetragonaler Verzerrung gegeben sein, für ein d^4-System in gleicher Umgebung hingegen nicht. Dies ist in Abb. 5.30 für den Fall dargestellt, daß die Spin-Bahn-Wechselwirkung sehr viel kleiner als die Kristallfeldwechselwirkung ist. Im Falle der Konfiguration $3d^4$ (L=2, S=2) bildet ein Bahnsingulett den tiefsten Zustand und somit ist $g \approx 2$ zu erwarten, was im Kontrast zu dem bestimmten $g = 2.38$ steht. Für den Fall der $3d^6$-Konfiguration (L=2, S=2) ist auch ein Bahndublett als niedrigster Zu-

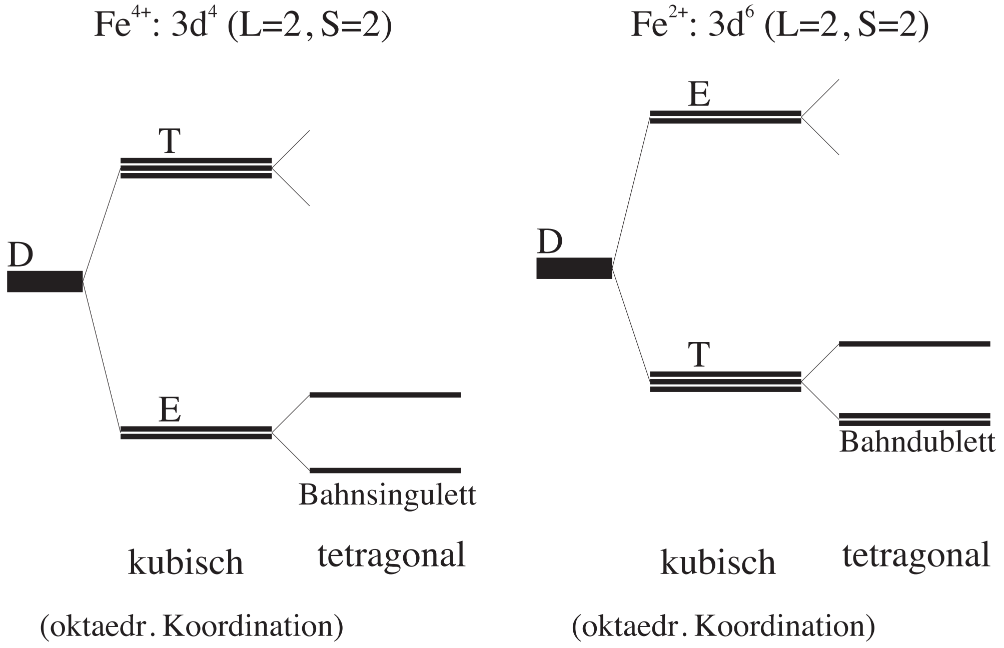

Abbildung 5.30: *Vergleich der Aufspaltung für eine 3d^4- und eine 3d^6-Konfiguration in kubischem (oktaedrisch koordiniert) und zusätzlich tetragonalem Kristallfeld. Nur im Falle des Fe^{2+} (3d^6) könnte ein Bahndublett der tiefste Zustand sein und so zu größeren Abweichungen von g=2 führen.*

stand möglich, und durch die Spin-Bahnkopplung kann g durchaus größer als 2 werden. Unter Berücksichtigung dieser Punkte muß man $\mathrm{Fe}_{\mathrm{Ta}}^{4+}$-$\mathrm{V_O}$ als Natur des diskutierten Defektes ausschließen, es bleibt demnach nur das $\mathrm{Fe}_{\mathrm{Ta}}^{2+}$-$\mathrm{V_O}$-Zentrum als wahrscheinlichste Alternative.

5.2.5 Fe^{3+} in rhombischer Umgebung

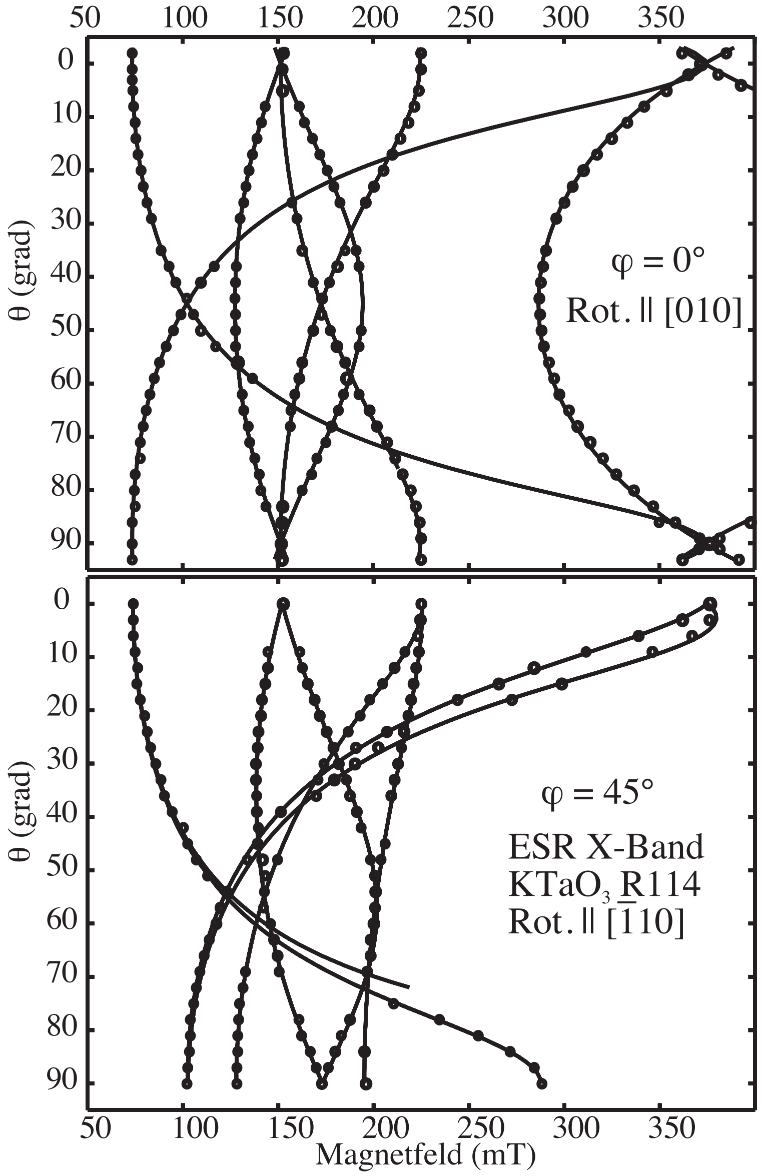

Abbildung 5.31: *Die Winkelabhängigkeit der ESR-Linien des Fe^{3+}_{rh} für die Drehung von* **B** *in der (010)-Ebene (oben) und in der (110)-Ebene (unten). Die Resonanzen waren nicht überall zu verfolgen, da sie teilweise durch Signale anderer Zentren (z.B. Fe^{3+}_{K}-O_I oder Gd^{3+}) überlagert wurden (T=75 K, X-Band).*

Die dritte in dieser Arbeit vorgestellte Variante eines Fe^{3+}-Defektes unterscheidet sich von den bisher diskutierten Fe-Zentren durch eine lokale rhombische Symmetrie. Eine zweizählige Defektachse verläuft entlang der [110]-Kristallrichtungen. Dies führt zu sechs magnetisch nicht äquivalenten Zentren wie im Falle des TGG (siehe Einschub in Abb. 5.34). Der Defekt wird im folgenden als Fe^{3+}_{rh} bezeichnet. Ebenso wie Fe^{3+}_{K}-O_I ist Fe^{3+}_{rh} in allen uns zur Verfügung stehenden eisendotierten $KTaO_3$-Kristallen nachweisbar. Ferner konnte gezeigt werden, daß die bisher in der Literatur eingeführten zwei rhombischen Fe^{3+}-Defekte in $KTaO_3$ [61, 62]

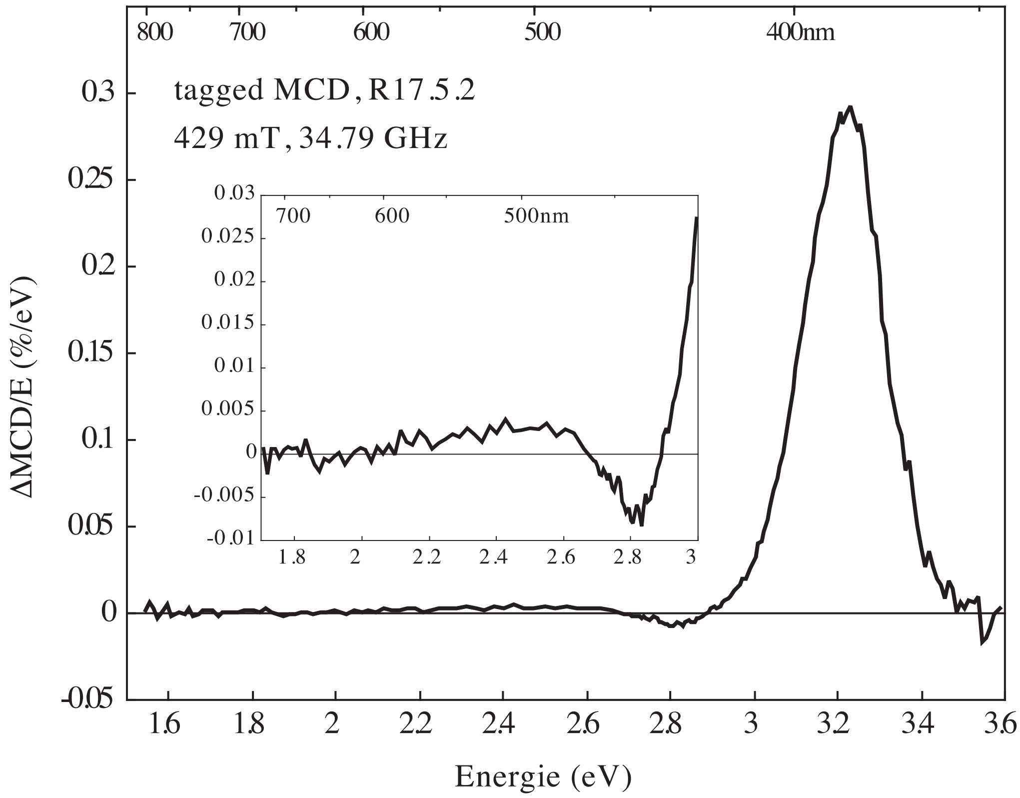

Abbildung 5.32: *Der tagged MCD des Fe^{3+}_{rh} zeigt eine starke Bande bei 3.25 eV. Weitere kleine Banden, die sich bis 2.1 eV hinziehen, werden erst in der Auschnittsvergrößerung deutlich.*

durch ein einziges Fe^{3+}_{rh} mit temperaturabhängigen Kristallfeldparametern beschrieben werden kann.

Die Untersuchung dieser Störstelle erfolgte sowohl mit der konventionellen ESR als auch mit der MCD/ODMR-Methode. Die aus den ESR-Messungen des Fe^{3+}_{rh}-Zentrums gewonnenen Winkelabhängigkeiten (siehe Abb. 5.31) lassen sich mit dem Spin-Hamilton-Operator

$$\mathcal{H} = g\beta\vec{\mathrm{B}}\hat{\vec{\mathrm{S}}} + \frac{1}{3}(\mathrm{b}_2^0\mathrm{O}_2^0 + \mathrm{b}_2^2\mathrm{O}_2^2) + \frac{1}{60}(\mathrm{b}_4^0\mathrm{O}_4^0 + \mathrm{b}_4^2\mathrm{O}_4^2 + \mathrm{b}_4^4\mathrm{O}_4^4) \tag{5.16}$$

und der Elektronenkonfiguration von Fe^{3+} ($3d^5$, S=5/2) beschreiben. Bei einer Vernachlässigung der in diesem Falle nicht signifikanten Kristallfeldparameter vierter Ordnung (b_4^m) vereinfacht sich der Hamilton-Operator mit Hilfe der Relationen $\mathrm{b}_2^0 = \mathrm{D}$ und $\mathrm{b}_2^2 = 3\mathrm{E}$ zu

$$\mathcal{H} = g\beta\vec{\mathrm{B}}\hat{\vec{\mathrm{S}}} + \mathrm{D}\hat{\mathrm{S}}_z^2 + \mathrm{E}(\hat{\mathrm{S}}_x^2 - \hat{\mathrm{S}}_y^2). \tag{5.17}$$

Die experimentell bestimmte Winkelabhängigkeit der ESR des Fe^{3+}_{rh} und die unter Verwendung von Gl. 5.16 berechnete ist in Abb. 5.31 dargestellt. Es zeigt sich,

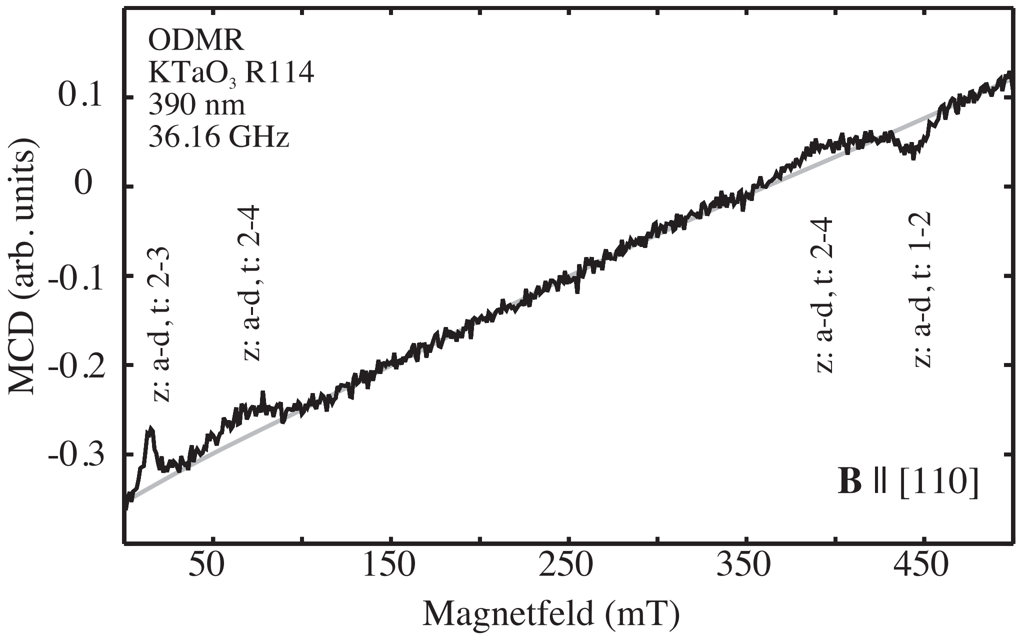

Abbildung 5.33: *Das ODMR-Spektrum des Fe^{3+}_{rh} bei T=2 K. Die einzelnen Resonanzen sind wie folgt gekennzeichnet: z=Die Zentrenmarkierung nach Abb. 5.34. Ein Übergang zischen Niveau 1 und 2 ist z.B. mit t:1-2 bezeichnet. Die Numerierung der Niveaus erfolgt mit steigender Energie. Zur Verdeutlichung der Resonanzlagen wurde die graue Linie unterlegt. Der negative „offset“ des Spektrums hat seine Ursache in einem starken LD, der das MCD-Meßsignal beeinflußt.*

daß mit den theoretisch berechneten Werten das Experiment gut zu beschreiben ist. Die gefundenen Parameter des Spin-Hamilton-Operators sind in Tab. 5.9 aufgeführt.

Der tagged MCD von Fe^{3+}_{rh} zeigt eine deutliche MCD-Bande bei 3.23 eV (383 nm) nahe der Bandkante von $KTaO_3$. Weitere kleine Banden, die sich bis zu 2.1 eV (590 nm) hinziehen, sind dagegen nur in Proben mit extrem starken Fe^{3+}_{rh}-Signalen zu beobachten (Abb. 5.32). Da anfangs nur stark absorbierende (dicke) Kristalle zur Verfügung standen, die in dem bandkanntennahen Bereich der Hauptbande nur wenig Transmission aufwiesen, wurde dieser Defekt erst relativ spät entdeckt. Erst dünnere und schwächer dotierte Proben machten den spektralen Bereich um 370 nm für ODMR-Messungen zugänglich und den Fe^{3+}_{rh}-Defekt untersuchbar. Das Fe^{3+}_{K}-O_I hingegen, mit seinen deutlich sichtbaren MCD-Banden bis 600 nm, ist in allen „as grown“ Proben mit Fe-Dotierung als dominierender Defekt beobachtbar. Erst die Messungen mit der konventionellen ESR verdeutlichten, daß auch ein rhombischer Fe-Defekt in all diesen Kristallen präsent ist.

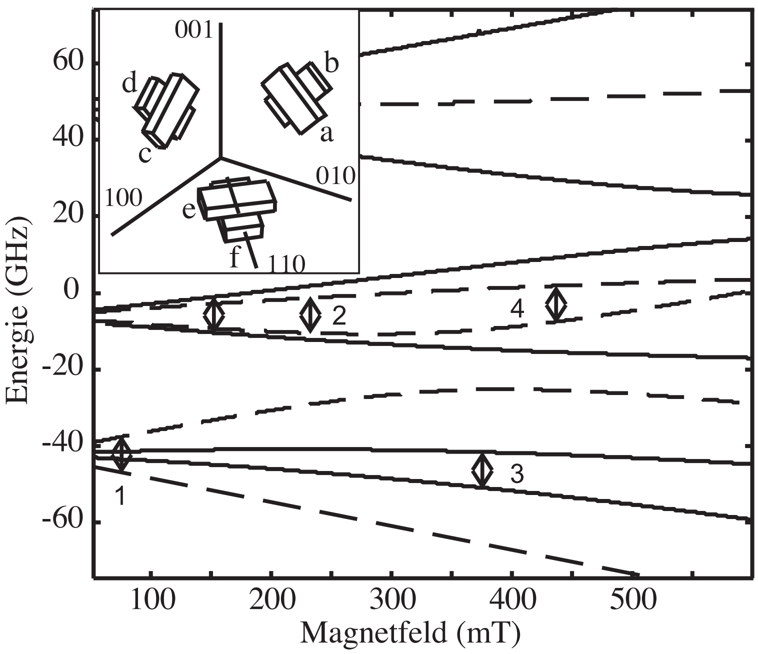

Abbildung 5.34: *Berechneter Verlauf der Energieniveaus des* Fe^{3+}_{rh}*-Zentrums (Parameter aus Tabelle 5.9, T=75 K,* **B**|| [001], $\nu = 9.28$ *GHz). Bei dieser Ausrichtung der Probe gibt es nur zwei magnetisch nicht äquivalente Zentren, deren Energieniveaus durch durchgezogene (a-d) und gestrichelte (e+f) Linien dargestellt sind. Im Einschub oben ist die lokale Symmetrie der Zentren durch Quader verdeutlicht.*

Im folgenden soll die bereits angesprochene Problematik, der zwei bisher bekannten und des hier vorgestellten rhombischen Fe^{3+}-Defektes diskutiert werden. Glinchuk *et al.* berichteten bereits über zwei verschiedene rhombische Fe^{3+}-Zentren. Bei dem zuerst entdeckten Typ soll es sich um ein Fe^{3+}-Ion auf Ta^{5+}-Platz handeln [61]. In dessen Nähe wird ein zweiwertiges Ion auf Zwischengitterplatz in [110]-Richtung zur Ladungskompensation vermutet. Die ESR des rhombischen Fe^{3+}_{Ta} soll über den weiten Temperaturbereich von 4.2 bis 400 K beobachtbar sein. Das zweite in der Literatur bekannte Fe^{3+} mit rhombischer Störung soll sich auf K^+-Platz befinden und im Gegensatz zum Fe^{3+}_{Ta} stark temperaturabhängige Kristallfeldparameter besitzen [62].

Die Linien des Fe^{3+}_{rh} in dem bei 2 K gemessenen ODMR-Spektrum (Abb. 5.33) lassen sich sehr gut mit den Spin-Hamilton-Parametern des rhombischen Fe^{3+}_{K} simulieren, dessen Werte über ESR-Messungen bei T=4.2 K bestimmt wurden [62]. Mit den angeblich temperaturunabhängigen Werten für das Fe^{3+}_{Ta} [61] sind die Resonanzen dagegen nicht reproduzierbar. Bei Raumtemperatur lassen sich allerdings in den gleichen Kristallen ESR-Spektren von rhombischem Fe^{3+} messen, welche denen des Fe^{3+}_{Ta} entsprechen. Ein möglicher Schluß wäre, daß Fe^{3+}_{rh} auf Ta-Platz mit den MCD/ODMR-Methoden nicht zu messen ist. Um der Sache weiter auf den Grund zu gehen, wurde die Temperaturabhängigkeit der zwei wichtigsten Parameter des Spin-Hamiltons untersucht. Das Bestimmen aller acht

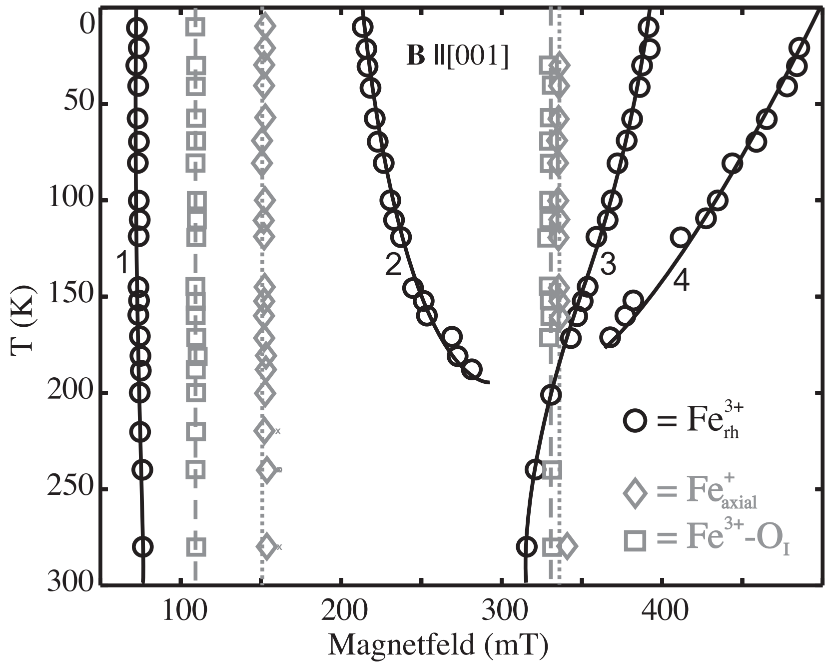

Abbildung 5.35: *Temperaturabhängigkeit der ESR-Linien des Fe$^{3+}_{rh}$ und anderer zugleich beobachtbarer Fe-Defekte ($\mathbf{B}\|[001], \nu = 9.22$ GHz). Die durchgezogenen Linien dienen allein zur Verdeutlichung des Verlaufs der Meßwerte.*

Parameter bedeutet einen zu großen Zeitaufwand, da zu diesem Zweck für jede Temperatur eine Messung der ESR-Winkelabhängigkeit in zwei Kristall-Ebenen nötig ist. Wir beschränkten uns deshalb auf die wirklich signifikanten Parameter b_2^0 und b_2^2. In Abb. 5.35 ist das temperaturabhängige Verhalten der ESR-Signale vom Fe$^{3+}_{rh}$ und anderer ebenfalls präsenter Defekte für die Kristallorientierung B$\|$[001] aufgetragen. Man erkennt deutlich, daß einzig das rhombische Fe^{3+} ausgeprägte temperaturbedingte Verschiebungen der Resonanzlagen aufweist. Das Verschwinden der Zweige 2 und 4 bei ungefähr T=180 K kann man gut anhand Abb. 5.34 erklären. Das Diagramm dort zeigt das Energieniveau-Schema des Fe$^{3+}_{rh}$ berechnet mit den Parametern aus Tab. 5.9 bei T=75 K. Die Kennzeichnung der ESR-Übergänge entspricht den Zweigen aus Abb. 5.35. Die bei T=180 K verschwindenden Übergänge 2 und 4 sind im mittleren Kramersdublett zu finden. Die Niveaus dieses Dubletts laufen zuerst auseinander, mit größer werdendem Magnetfeld aber wieder zusammen. Bei steigender Temperatur wird die Aufspaltung der Niveaus geringer, bis bei etwa T=180 K der Punkt erreicht ist, wo die maximale Aufspaltung der Mikrowellenenergie entspricht und die Resonanzen 2 und 4 zusammengelaufen sind. Erwärmt man die Probe weiter, ist wegen des zu geringen Niveauabstands schließlich kein Übergang mehr möglich und die Linien verschwinden.

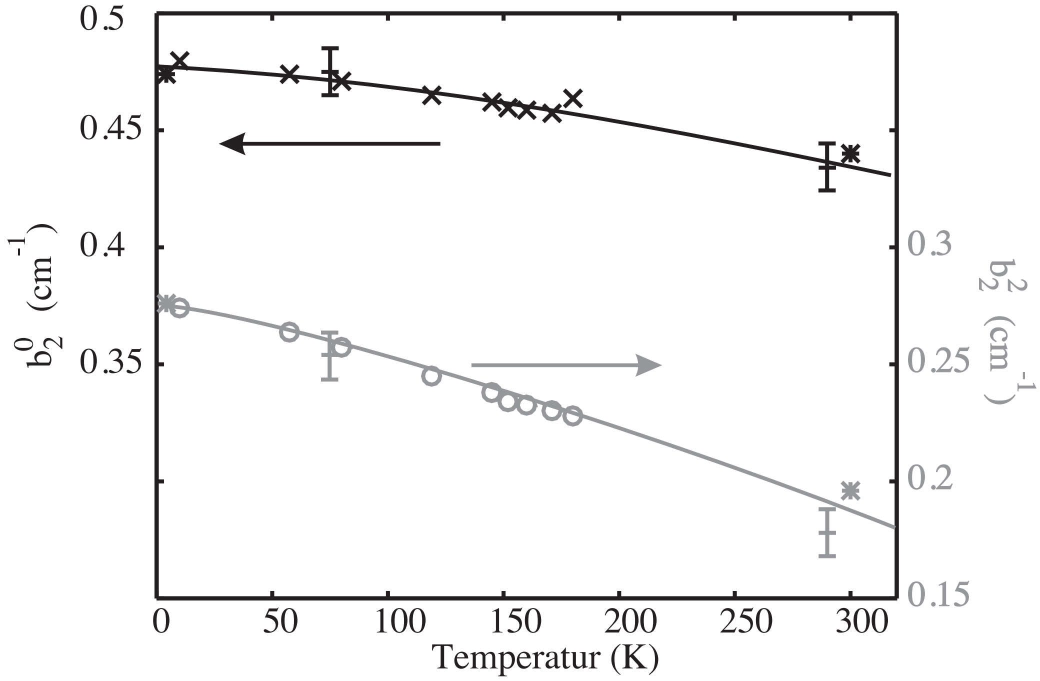

Abbildung 5.36: *Temperaturabhängigkeit der Spin-Hamilton-Parameter* b_2^0 *(o) und* b_2^2 *(x) des* Fe_{rh}^{3+} *für die Orientierung* **B**$\|$ *[001]. Die als* $*$ *gekennzeichneten Werte stammen aus [61, 62]. Die Fehlerbalken markieren die Werte, welche wir zur Gütekontrolle aus einer kompletten Winkelabhängigkeit gewonnen haben.*

Mit dem vereinfachten Hamilton in Gl. 5.17 ließen sich die vier ODMR-Zweige des Fe_{rh}^{3+} gut simulieren. Das Vernachlässigen der Kristallfeldparameter in vierter Ordnung und die Verwendung eines isotropen g-Tensors (g = 2.0) brachte innerhalb unserer Meßtoleranzen keine Beeinträchtigung der Anpaßgüte. Die Verläßlichkeit dieser Methode wird dadurch gestützt, daß die aus Winkelabhängigkeiten gewonnenen Parameter gleiche Werte zeigen. Da oberhalb von T=180 K nur noch zwei Übergänge zu sehen waren, konnte in diesem Bereich keine verläßliche Anpassung zur Bestimmung der Parameter b_2^0 und b_2^2 erfolgen. In Abb. 5.36 sind die Ergebnisse dieser Messungen als Funktion der Temperatur aufgetragen. Literaturwerte sind ebenfalls mit eingezeichnet. Aus der Grafik läßt sich der Schluß ziehen, daß die zwei in der Literatur beschriebenen rhombischen Fe^{3+}-Zentren [61, 62] nur die Endpunkte der Temperaturabhängigkeit (zwischen 4.2 K und 300 K) eines einzigen Zentrums markieren – dessen Natur und Gitterplatz bzw. die Ursache der rhombischen Störung bisher noch unbekannt ist.

Im folgenden soll näher auf die MCD/ODMR-Untersuchungen des Fe_{rh}^{3+}-Zentrums eingegangen werden. Es zeigte sich bei den ODMR-Messungen, daß die beiden Defekte Fe_K^{3+}-O_I und Fe_{rh}^{3+} häufig zusammen auftreten. Genauer gesagt,

Zentrum:	rhombisches Fe^{3+}			
Defekt:	Fe^{3+}_{rh} (T=75 K)	Fe^{3+}_{rh} (T=290 K)	Fe^{3+}_{Ta} (T=4.2 K)	Fe^{3+}_{K} (T= 300 K)
Herkunft	diese Arbeit	diese Arbeit	[61]	[62]
g_x:	1.99(1)	2.00(1)	1.990	1.99
g_y:	2.00(1)	2.00(1)	1.996	2.01
g_z:	2.00(1)	2.00(1)	1.998	2.00
b_2^0 (cm^{-1}):	0.475(10)	0.434(10)	0.474	0.44
b_2^2 (cm^{-1}):	0.254(10)	0.178(10)	0.276	0.196
b_4^0 (cm^{-1}):	$\mid b_4^m \mid < 0.02^*$	$\mid b_4^m \mid < 0.02^*$	$-2 \cdot 10^{-4}$	$1.9 \cdot 10^{-4}$
b_4^2 (cm^{-1}):			$2.1 \cdot 10^{-4}$	$1.7 \cdot 10^{-2}$
b_4^4 (cm^{-1}):			$1.1 \cdot 10^{-2}$	$1.8 \cdot 10^{-2}$

Tabelle 5.9: *Vergleich der Parameter des rhombischen Fe^{3+} dieser Arbeit mit den bisher bekannten. Die mit * gekennzeichneten Werte waren für die Anpassung nicht signifikant und sind für einen Vergleich somit wertlos.*

immer wenn das rhombische Fe^{3+} nachweisbar ist, zeigt sich auch der Fe^{3+}_K-O_I-Komplex im Kristall. Die Umkehrung dieser Aussage ist leider problematisch, da die mit Fe hoch dotierten Kristalle im Bereich der MCD-Bande des Fe^{3+}_{rh} (3.23 eV) zu stark absorbieren, um einen experimentellen Nachweis per ODMR zu ermöglichen. Eine Untersuchung aller Proben mit der konventionellen ESR hätte in diesem Punkt Aufschluß bieten können. Aufgrund der limitierten Zeit und der hohen Auslastung des ESR-Spektrometers war dies aber nicht durchführbar.

Die ESR-Untersuchungen erfolgten im X-Band-Bereich der Mikrowellenfrequenz, die ODMR-Messungen dagegen bei 35 GHz und 70 GHz. Das ODMR-Spektrum des rhombischen Fe (Abb. 5.33) zeigt bei 35 GHz Resonanzübergänge, die bei bemerkenswert tiefen Magnetfeldern liegen. Aber auch in diesem Frequenzbereich lassen sich die Übergänge mit den aus den ESR-Untersuchungen gewonnenen Spin-Hamilton-Parametern für tiefe Temperaturen erklären. Auch bei 70 GHz-Messungen stimmen berechnete und experimentelle Resonanzlagen bis auf wenige mT überein. Eine komplette Winkelabhängigkeit der ODMR stößt im Gegegensatz zur ESR auf ein grundsätzliches Problem. Die mit dem Drehwinkel der Probe zunehmenden Einflüsse durch Lichtbrechung und Reflexion auf die Polarisation des Meßlicht, können im Extremfall zum völligen Erlöschen des Meßsignals führen. Aus diesem Grunde waren bei den teilweise schwachen Resonanzen des Fe_{rh}^{3+} nur kleine Drehwinkel möglich. Die bei den erreichbaren Winkeln ($\pm 15°$ ausgehend von [110], um die [001]-Achse gedreht) erhaltenen Resonanzlagen lassen sich jedenfalls gut mit den aus ESR-Messungen bei T=4.2 K gewonnen Parametern beschreiben. Es wurde nicht versucht, das unterschiedliche Vorzeichen der Resonanzen zu erklären. Man kann allerdings erkennen, daß die Resonanzen mit positivem Vorzeichen (MCD-Zunahme) ausschließlich von Übergängen zwischen verschiedenen Kramersdubletts stammen. Die Resonanz mit „normalem" Vorzeichen (Abnahme des MCD) bei etwa 450 mT stammt dagegen von einem Übergang innerhalb des niedrigsten Kramersdubletts. In einem solchen Fall *muß* der MCD im Resonanzfall abnehmen, da die optischen Übergänge aus den Dublett-Subzuständen unterschiedlich (rechts-/linkszirkular) polarisiert sind. Wegen der Definition des MCD ($\propto \mathrm{I}^- - \mathrm{I}^+$) bedeutet dies immer eine Verringerung dessen Betrages.

Aus der Kennzeichung der Übergänge in Abb. 5.33 ist ersichtlich, daß alle detektierten Resonanzen nur von den magnetisch äquivalenten Positionen 1 bis 4 (bei Kristall-Orientierung $\mathbf{B}\|[110]$) stammen. Für die Zentren mit Ausrichtung 5 und 6 sind zwar auch Resonanzen bei etwa 30 und 50 mT zu erwarten, es war aber nicht möglich, die entsprechenden Signale nachzuweisen. Aus diesem Grunde ist ein optisches Orientieren, falls sich der Defekt überhaupt orientieren läßt, nicht über die ODMR (analog zum Fe_K^{3+}-O_I-Komplex) nachweisbar.

Die UV-nahe Bande des tagged MCD (Abb. 5.32) kann man als Ausläufer eines „ligand-to-metal charge transfer"-Überganges (LMCT-Überganges) verstehen. In MgO existiert solch eine LMCT-Bande durch Fe^{3+} mit Maximum bei 4.35 eV und Ausläufern bis 3.7 eV [63]. Auch in Al_2O_3 ist eine entsprechende Bande bekannt [64]. Das hier gefundene Maximum der MCD-Bande bei 3.23 eV muß nicht notwendigerweise auch das Maximum einer Absorptionsbande markieren. Die beobachtete MCD-Bandenform kann z.B. durch Addition einer negativen, von energetisch höheren Übergängen her ° ührenden MCD-Bande entstehen.

In dem Kristall R17.5.2 mit dem stärksten Fe_{rh}^{3+}-Signal zeigte sich neben der Hauptbande zusätzlich eine sehr schwache Bandenstruktur mit Ausläufern bis ca. 2.1 eV[19]. Dies ist der gleiche spektrale Bereich, den auch das Fe_K^{3+}-O_I abdeckt. Da die Defekte Fe_{rh}^{3+} und Fe_K^{3+}-O_I immer zusammen auftreten, könnte dies auf einem Übersprechen der Spin-Resonanz (d.h. zwischen beiden Spin-Systemen besteht eine Wechselwirkung) beruhen, oder es liegt eine strukturelle Verwandtschaft zwischen den Zentren zugrunde. Hierzu muß noch eine genauere Unter-

[19]Bisher konnte leider nicht geklärt werden, ob die zusätzlichen Banden nur in diesem Kristall auftreten, oder in den anderen Proben nur wegen eines zu schlechten Signal/Rausch-Verhältnisses nicht nachweisbar sind.

suchung erfolgen. Eine mögliche Erklärung für den Ursprung der rhombischen Störung wäre z.B die Anlagerung von zwei auf Zwischengitterplatz sitzenden O^{--}-Ionen an einen Fe_K^{3+}-Defekt. Um genauere Aussagen über die Ursachen der Symmetrieerniedrigungen machen zu können, könnten eingehendere Studien mit ENDOR-Messungen wichtige Informationen liefern.

5.2.6 Weitere beobachtete Zentren

Axiales O^-

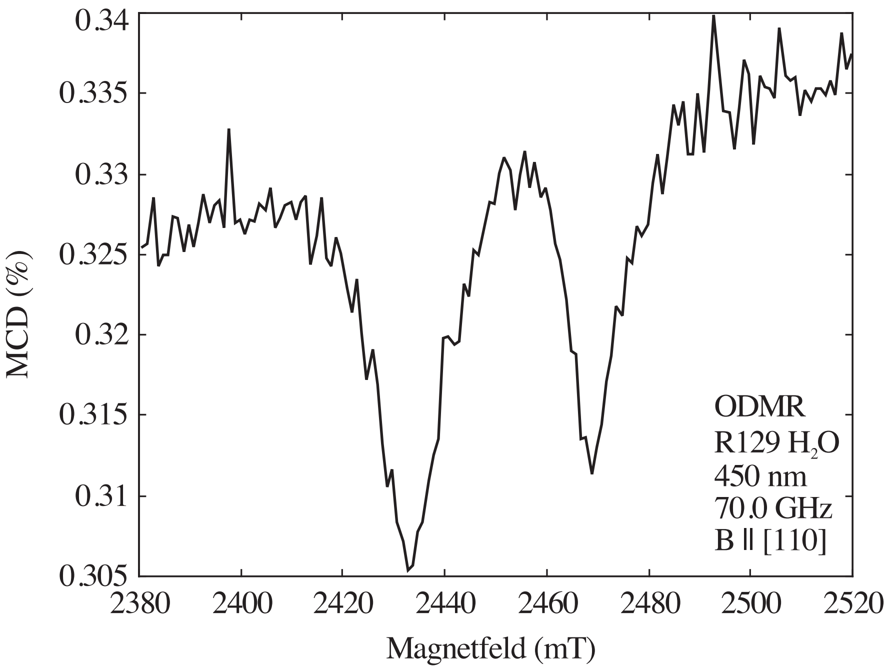

Abbildung 5.37: *Die ODMR-Signale des metastabil erzeugten O^--Zentrums finden sich in nahezu allen untersuchten $KTaO_3$-Kristallen. Die größten Signale sind in dem in Wasserdampf-Atmosphäre getemperten R129 meßbar.*

In nahezu allen untersuchten $KTaO_3$-Kristallen, auch den nicht Fe-dotierten oder Redox-behandelten, zeigt sich ein photoinduziertes ODMR-Signal. Diesem unter blauer Beleuchtung entstehenden Zentrum schreiben wir das submikroskopische Bild eines am Sauerstoff eingefangenen Loches zu. Üblicherweise bildet ein derartiges paramagnetisches O^--Ion $(2s^2 2p^5, S = \frac{1}{2})$ mit einem in der Nachbarschaft zu findenden anderen Gitterdefekt einen axialen Komplex. Hinweise auf die Natur dieses Akzeptors konnten leider nicht gefunden werden.

Oxidische Perowskite sind bekannt für solche auf O^--Defekten beruhenden photochromen paramagnetischen Zentren. Der Artikel [65] sei hierzu als Referenz genannt. Generell kann man O^- als flachen Defekt mit weit ausgedehnter Wellenfunktion des Lochzustandes beschreiben. Die in ESR-Messungen häufig beobachtbare Superhyperfein-Wechselwirkung wird durch die räumlich weite Ausdehnung des Zentrums begünstigt. In den meisten Materialien liegt der g-Faktor im Bereich 1.99 bis 2.11. Wir bestimmten für den O^--Defekt in $KTaO_3$ die effektiven

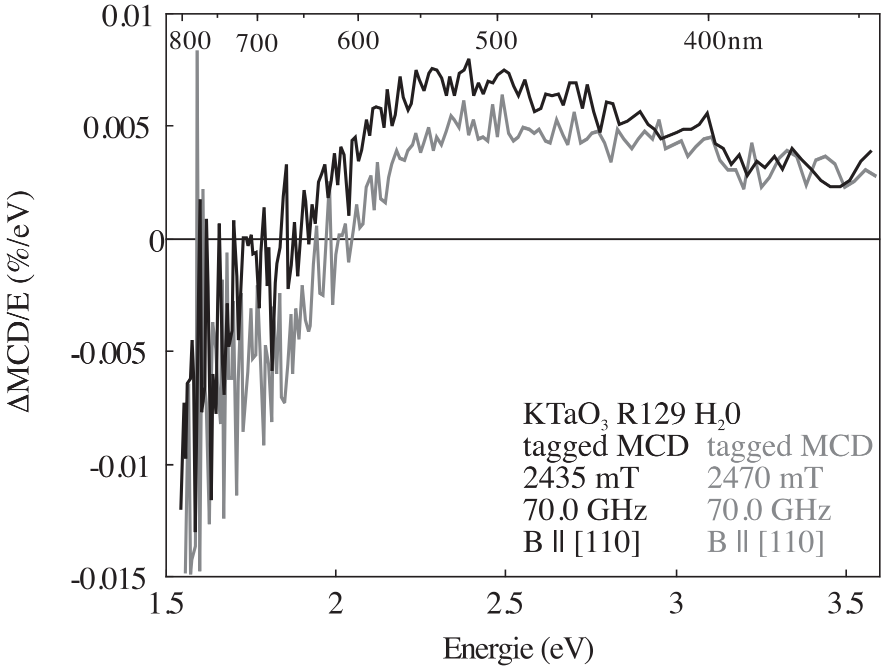

Abbildung 5.38: *TMCD auf den zwei O^--Resonanzen. Um sicher zugehen, daß die beiden ODMR-Signale in Abb. 5.37 von dem gleichen Zentrum stammen wurde der tagged MCD auf beiden Resonanzen gemessen. Auf die Abweichungen der Spektren von einander wird im Text eingegangen.*

g-Werte, $g_\perp^{eff} = 2.03$ und $g_{||}^{eff} = 2.09$ bei einer Mikrowellenfrequenz von 70 GHz und T=2 K. Abb. 5.37 zeigt das ODMR-Spektrum für die Orientierung $\vec{B} \parallel [110]$. Die über die beiden Resonanzen gemessenen tagged MCD-Spektren (Abb. 5.38) zeigen eine fast identische Bandenform. Dies beweist, daß die zwei beobachteten Resonanzen tatsächlich den gleichen Defekt als Signalursprung besitzen. Der zu beobachtende leichte Unterschied der Spektren stammt vermutlich aus der jeweils anderen Orientierung des O^--Zentrums zum Magnetfeld. Die Tatsache, daß das MCD-Spektren eines Zentrum durch die Ausrichtung seiner Zentrenachse zum Magnetfeld beeinflußt werden kann, ist ein bekanntes Phänomen. In [66] wird über den winkelabhängigen MCD des V_{Zn}^--Defektes in ZnSe berichtet und mit einem numerisch behandelten Modell des Zentrums konnte dieses Verhalten des MCD auch nachvollzogen werden. Eine Übertragung der Theorie auf das hier diskutierte O^- wurde jedoch bislang noch nicht versucht.

Der Verlauf der sich über den gesamten Meßbereich erstreckenden O^--MCD-Bande legt die Vermutung nahe, daß das Zentrum auch im IR-Bereich weiterhin stark absorbiert. Dieses spektrale Verhalten ist für O^--Zentren typisch [65]. Die

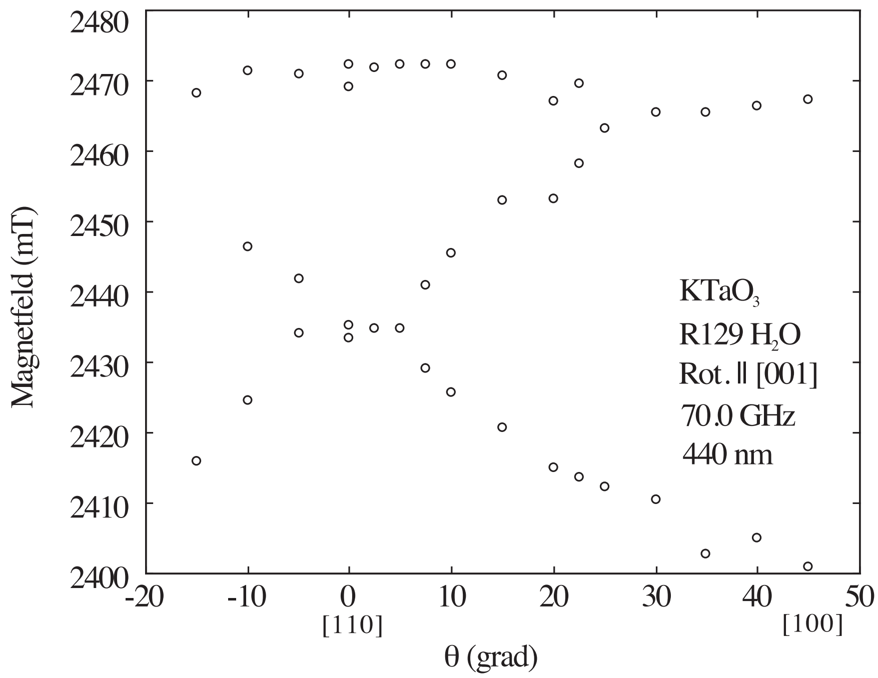

Abbildung 5.39: *Die winkelabhängige ODMR des O^--Zentrums wurde bei der Mikrowellenfrequenz von $\nu = 70$ GHz aufgenommen, da so die einzelnen Zweige deutlicher getrennt sind. Der trotzdem unstete Verlauf der Zweige rührt von der sehr schwachen Signalintensität her.*

winkelabhängige Darstellung der ODMR-Signale ist in Abb. 5.39 zu finden. Der ungleichförmige Verlauf der einzelnen Zweige liegt in der geringen Signalintensität und dadurch schlechten Auswertbarkeit der ODMR-Spektren begründet. Die Gesamtstruktur der Winkelabhängigkeit ist aber mit einem axialem Zentrum mit $S = \frac{1}{2}$ vereinbar.

Laguta *et al.* berichteten ebenfalls über einen O^--Defekt in $KTaO_3$ [55]. Die anhand konventioneller ESR (X-Band, T=5 K) erhaltenen g-Werte lauten $g_\perp^{eff} = 2.012(5)$ bzw. $g_{||}^{eff} = 2.110(2)$. Vergleicht man diese g-Werte mit den von uns bestimmten und berücksichtigt die unterschiedlichen MW-Frequenzen, so könnte es sich durchaus aus um das gleiche Zentrum handeln. Die in [55] diskutierten Hyperfeinstrukturlinien sind in unseren ODMR-Spektren allerdings nicht zu erkennen[20]. Die eher schwachen ODMR-Signale des O^--Zentrums könnten evtl. diese Diskrepanz erklären.

Ein O^--Zentrum mit scheinbar ganz anderem Charakter entdeckte Herr Mai-

[20]Hyperfeinstrukturen sind aus bisher ungeklärten Gründen in der ODMR durchweg sehr viel schlechter zu sehen als in der ESR.

wald in dem auch von uns untersuchten $KTaO_3$-Kristall R114 vac [67]. Die ESR-Untersuchungen bei T=5 K und X-Band Mikrowellenfrequenzen zeigten ein isotropes anstatt axiales Verhalten des Defekts. Allein der g-Wert mit g=2.03 liegt hier in dem für diese Zentren typischen Bereich, eine isotrope Symmetrie wurde hingegen noch nie für solche Defekte festgestellt. In [67] wird vermutet, daß die Loch-Gitter-Kopplung in $KTaO_3$ besonders gering ist und dadurch eine Ausmittellung des ESR-Signales aufgrund von Tunneleffekten des Loches zwischen benachbarten O-Ionen zustande kommt. Die über optische Simultanspektroskopie hergestellte Verbindung zwischen dem ESR-Signal und einer breiten Umladungs/Absorptionsbande bei 1.5 eV ist ein weiteres Argument für einen O^--Komplex, da solche Defekte üblicherweise sehr breite bis ins IR reichende Absorptionsbanden besitzen. Auf den ersten Blick ist erstaunlich, daß von uns in dem selben Kristall ein axiales O^--Zentrum festgestellt wurde. Sollte es sich demnach um zwei verschiedene Defekte (evtl. andere Akzeptorkomponente) handeln? Vergleicht man allerdings die Linienbreite des isotropen O^--Signals (B≈13 mT, X-Band) mit der Aufspaltung der beiden ODMR-Zweige in Abb. 5.39 ($B_{\|}^{res} - B_{\perp}^{res} \approx$ 70 mT) und berücksichtigt hier die siebenmal höhere MW-Frequenz, so erkennt man, daß die Aufspaltung der Zweige bei X-Band innerhalb der Resonanz-Linienbreite liegen müßte. Eine Anisotropie des ODMR-Signals ist somit vermutlich bei X-Band nicht zu beobachten[21]. Es spricht demnach nichts dagegen, in allen Fällen vom gleichen O^--Zentrum zu reden. Es bleibt allerdings auch weiterhin unklar, welches Ion die Rolle des Akzeptors übernimmt.

[21]Um so erstaunlicher ist es, daß in [55] der Nachweis der geringen Axialität des O^--Zentrums bei X-Band gelang.

Untersuchungen an $KTaO_3$ ohne Fe-dotierung

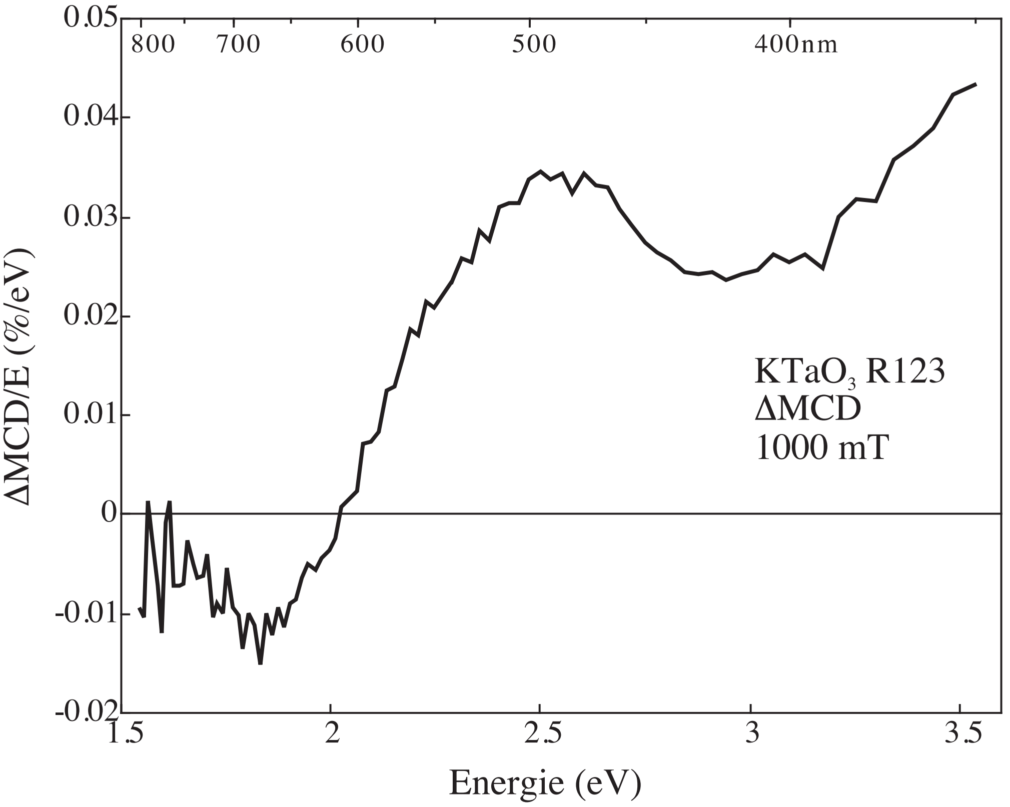

Abbildung 5.40: *Das MCD-Spektrum des $KTaO_3$ R123 (40000 ppm Cr dotiert). Aufgetragen ist der bereinigte MCD, also die Differenz $\Delta MCD = MCD(1000\ mT) - CD$. Über den MCD konnte keine Spin-Resonanz nachgewiesen werden.*

Neben den vielen eisendotierten Proben wurden auch vier nicht Fe-dotierte $KTaO_3$-Kristalle untersucht. Die Messungen an diesen Proben sollten zur vorläufigen Charakterisierung der Proben dienen. Obgleich eine abschließende Untersuchung der Proben noch aussteht, werden die Ergebnisse der Vollständigkeit halber trotzdem vorgestellt.

$KTaO_3$:Cr (R123): ESR-Untersuchungen axialer Cr-Zentren in $KTaO_3$ sind in der Literatur beschrieben [68]. Auch ODMR Untersuchungen von Cr^{3+} in $LiNbO_3$ und Al_2O_3 sind bereits bekannt [69]. ESR-Untersuchungen an diesem $KTaO_3$-Kristall zeigten jedoch keinerlei Cr-Signale, lediglich die bekannten Gd^{3+}-Resonanzen traten auf. So verwundert es auch nicht, daß die charakteristischen optischen Cr-Banden bei axialer Symmetrie nicht nachgewiesen werden konnten. Der mit 40000 ppm Cr dotierte Kristall zeigte lediglich einen schwachen MCD (Abb. 5.40) im untersuchten Spektralbereich von 3.5 eV (350 nm) bis

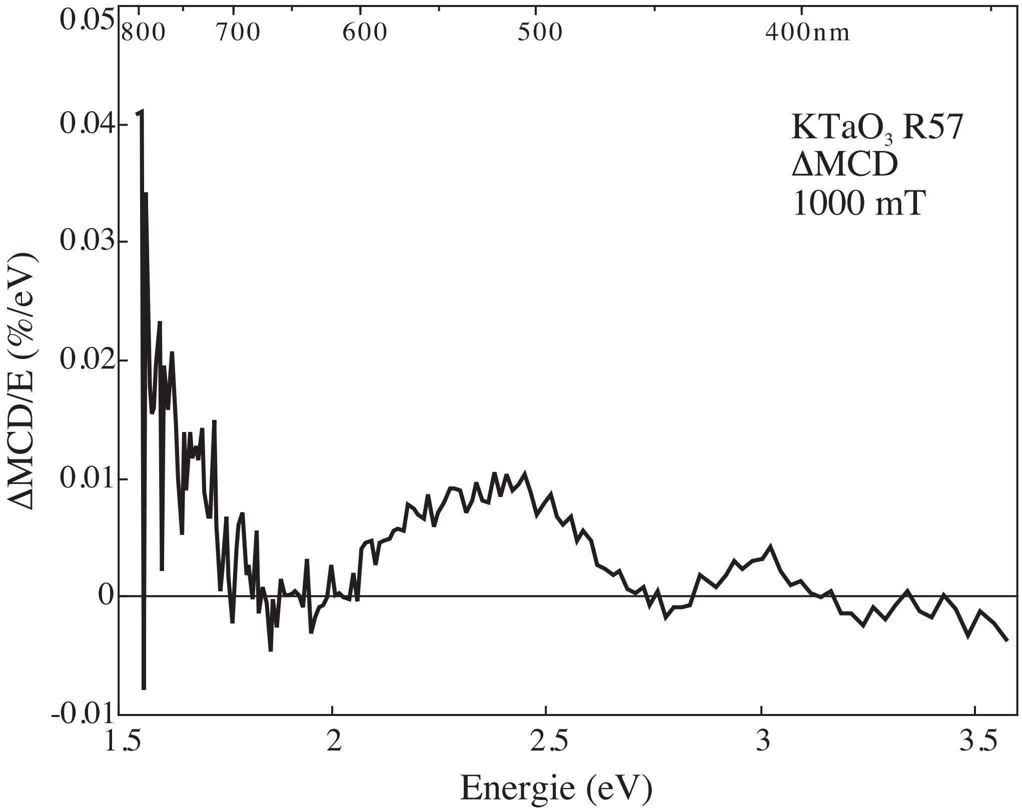

Abbildung 5.41: *Aufgetragen ist der von Nullfeld-Artefakten bereinigte MCD des $KTaO_3$ R57 (dotiert mit 1.8 mol% Li). An dieser Probe konnten keine ODMR-Signale detektiert werden.*

1.5 eV (800 nm). Nahe der Bandkante ist der stärkste MCD zu finden, dann folgt eine breite Bande mit einer Ableitungsstruktur und Extrempunkten bei 2.6 eV (480 nm) und 1.8 eV (670 nm). Bei keiner dieser Banden konnte per ODMR-Methode eine Spin-Resonanz nachgewiesen werden. Man muß also vermuten, daß beim Ziehen des Kristalls kein Cr eingebaut wurde oder, daß Cr in einer nicht nachweisbaren Ladungsstufe vorliegt. Experimente mit optischer Umladung wurden an dieser Probe bisher nicht vorgenommen.

$KTaO_3$:Li (R57): Der zweite Kristall ist mit 1.8 mol% Li dotiert. Li ist interessant, da es in Verdacht steht, in $KTaO_3$ einen Phasenübergang zu induzieren. Aber in den Untersuchungen zeigte sich ein noch schwächerer MCD (Abb. 5.41) als bei der zuvor diskutierten Probe. Die Größenordnung des Signals liegt hier am Rande der Nachweisgrenze. Es ist dann auch nicht verwunderlich, daß weder über die Bande bei 2.5 eV (500 nm) noch die Bande im nahen IR eine Resonanz aufgelöst werden konnte. Auch nach einer Beleuchtung mit Licht (350 nm) zeigte

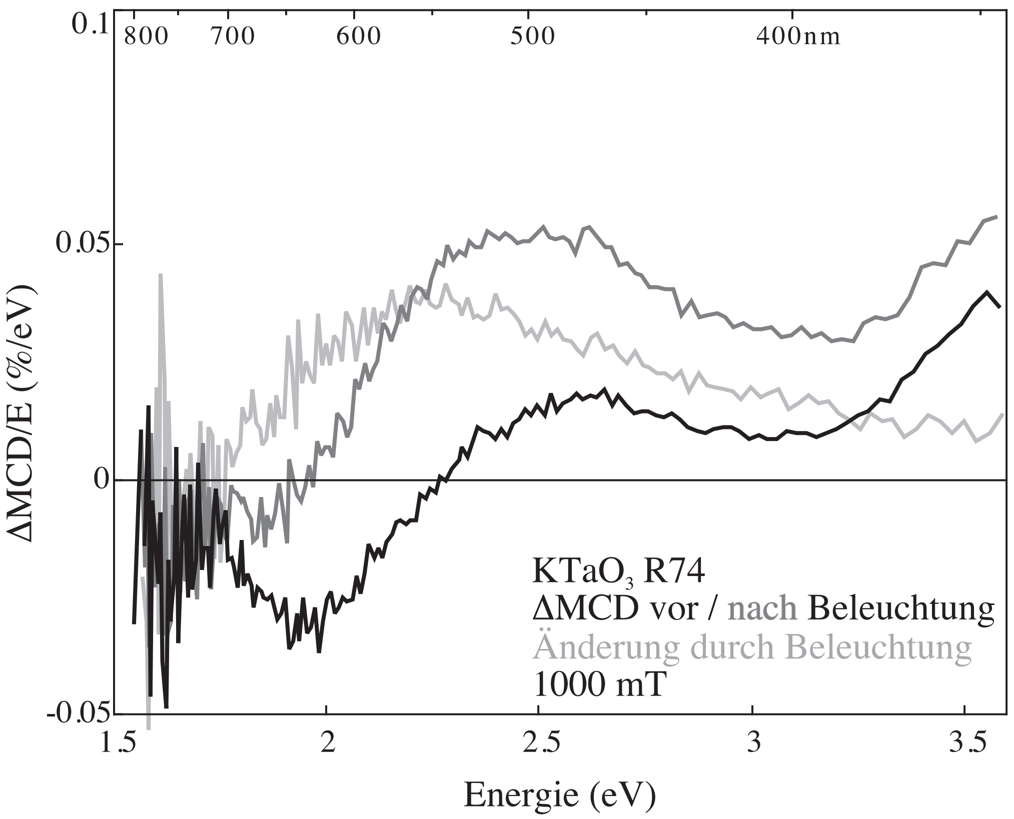

Abbildung 5.42: *Die Grafik zeigt den ΔMCD des Kristalls GR74 (10000 ppm Ti) vor und nach Beleuchtung mit blauem Licht. Das Spektrum nach der Umladung ist dunkelgrau aufgetragen. Die Differenz der beiden MCD-Spektren (hellgrau) verdeutlicht, die durch die Beleuchtung hervorgerufene Veränderung des MCD. Die Form des Differenz-Spektrums entspricht dem tagged MCD des O^--Defekts (vergl. Abb. 5.38).*

sich hier keine Veränderung.

$KTaO_3$:Ti (GR74): In dem mit 10000 ppm Ti dotierten Kristall schließlich läßt sich durch Beleuchtung mit blauem Licht eine Änderung des MCD-Spektrums erreichen. Die durch Umladung entstandene Bande zeigt die ODMR des bereits besprochenen O^--Zentrums. Zur Messung eines tagged MCD war die Resonanz bzw. das MCD-Signal zu schwach. Die Differenz zwischen MCD-Spektrum vor und nach der optischen Umladung (Abb. 5.42), also der ΔMCD des metastabil erzeugten Zentrums, ist nahezu identisch mit dem tagged MCD des O^- in anderen Proben (z.B. Abb. 5.38). Dies ist ein Indiz dafür, daß bei der Umladung praktisch nur ein optisch aktives Zentrum und zwar das O^- erzeugt wird. Der vor Beleuchtung meßbare MCD des Kristalls (Abb. 5.42) zeigt dagegen keinerlei magnetische Resonanzeffekte. Eine Zuordnung der optischen Banden zu

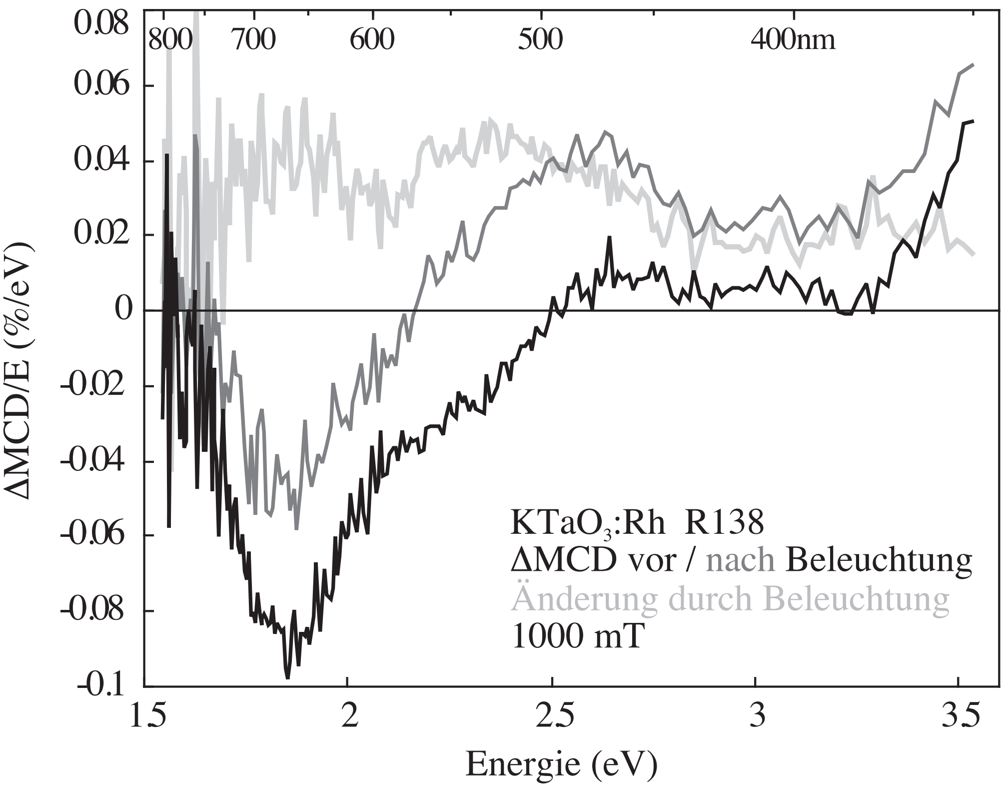

Abbildung 5.43: *ΔMCD-Spektrum des Rh-dotierten Kristalls (ΔMCD = MCD(1000 mT) - CD). Das dunkelgraue Spektrum zeigt den ΔMCD nach einer Beleuchtung des Kristalls mit blauem Licht. Die Veränderung des MCD durch die Beleuchtung ist in hellgrau aufgetragen.*

einem bestimmten Defekt ist deshalb nicht möglich.

$KTaO_3$:Rh, „as grown"(R138): Ein mit Rhodium dotierter $KTaO_3$-Kristall konnte ebenfalls kurz untersucht werden. Auch hier zeigt sich ähnlich dem R123 (Cr-dotiert) und dem GR74 (Ti-dotiert) eine schwache MCD-Bande mit Ableitungsstruktur. Im Gegensatz zu den beiden anderen Proben läßt sich beim R138 eine sehr schwache ODMR mit $g_{110}^{\mathrm{eff}} \approx 2.0$ bei Q-Band Frequenzen nachweisen ($\vec{B} \parallel [110]$). Die Messung erfolgte im negativen Teil der MCD-Bande bei 1.9 eV ($\lambda = 650$ nm). Da die Resonanz nur sehr schwer zu reproduzieren war, wurde im Hinblick auf die limitierte Zeit von einer weiteren Untersuchung abgesehen. Das Beleuchten des Kristalls mit blauem Licht erzeugt im Prinzip eine Anhebung des bisherigen MCD-Spektrums. Die optische Umladung erzeugt also eine breite unstrukturierte MCD-Bande. Auf diesem MCD konnten bei 2.6 eV (475 nm) zwei ODMR-Linien nachgewiesen werden. Bei Q-Band wurden die effektiven g-Werte $g_{110}^{\mathrm{eff}} \approx 2.2$ und $g_{110}^{\mathrm{eff}} \approx 2.0$ ermittelt ($\vec{B} \parallel [110]$). Es könnte sich also um die eine

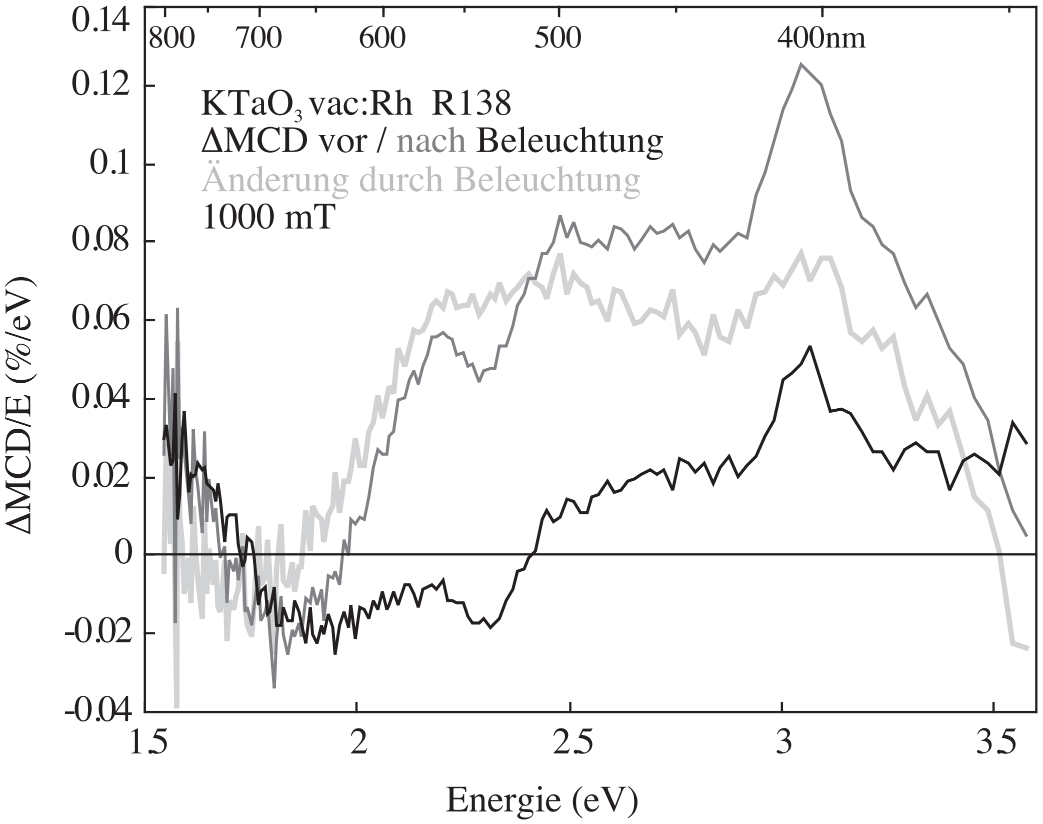

Abbildung 5.44: *ΔMCD-Spektrum des Rh-dotierten Kristalls nach einer Temperbehandlung im Vakuum (ΔMCD = MCD(1000 mT) - CD). Das dunkelgraue Spektrum zeigt den ΔMCD nach einer Beleuchtung mit blauem Licht. Im hellgrauen Differenz-Spektrum ist deutlich zu erkennen, wie im Bereich zwischen 1.9 eV und 3.5 eV eine neue Bande entsteht. Die Banden bei 2.32 eV und bei 3.05 eV zeigten sich direkt nach der Vakuum-Temperung.*

vor Beleuchtung bereits sichtbare ($g^{eff}_{110} \approx 2.0$) und um eine neue Resonanz oder um zwei neu entstandene handeln. Wegen des ebenfalls sehr schlechten Signals mußte auch in diesem Fall eine genauere Untersuchung aufgegeben werden.

$KTaO_3$:Rh, getempert (R138vac): Nach einer Temperbehandlung des Kristalls R138 (T=800°C, im Vakuum, 8 Stunden) zeigen sich erneut Veränderungen im MCD. Das Spektrum enthält zwei neue Banden bei 2.32 eV (534 nm) und bei 3.05 eV (406 nm). Bei diesen beiden optischen Energien lassen sich jeweils die folgenden zwei Spin-Resonanzen nachweisen. Sie liegen bei $g^{eff}_{110} \approx 2.2$ bzw. $g^{eff}_{110} \approx 2.5$ ($\nu = 34.28$ GHz, $\vec{B} \parallel [110]$) und besitzen die gleiche Signalform. Ein tagged MCD und eine Winkelabhängigkeit konnte aufgrund der geringen Signalstärke nicht gemessen werden. Das ODMR-Signal bei $g^{eff}_{110} \approx 2.0$, vor der

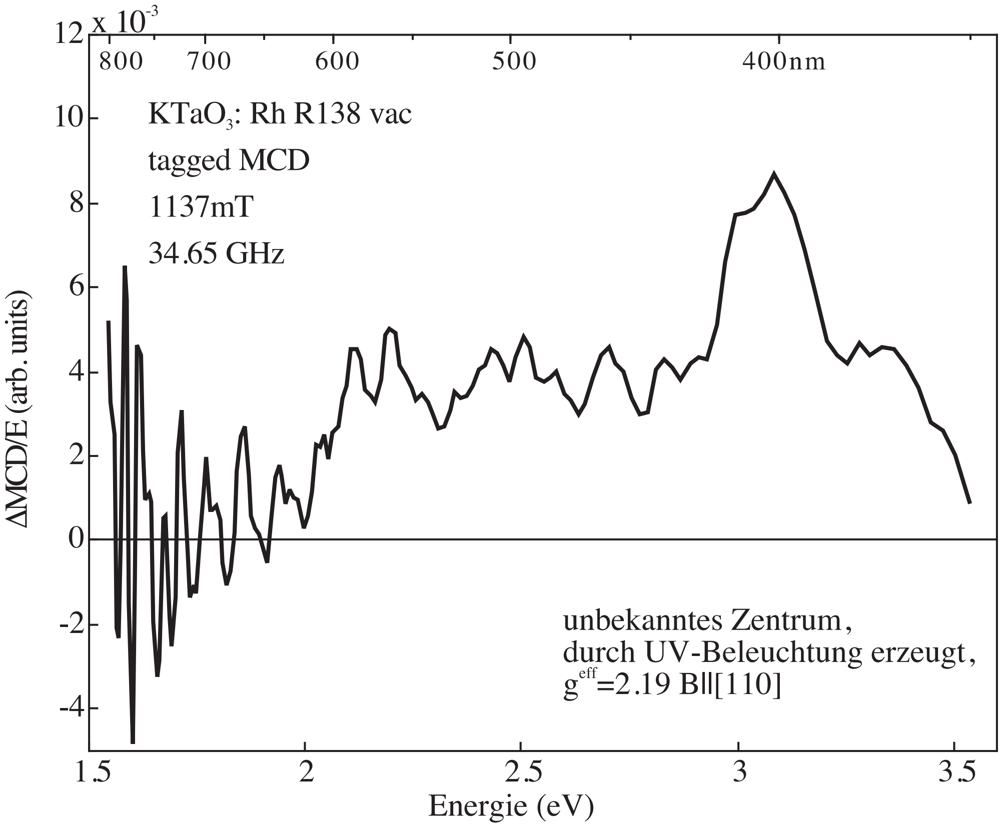

Abbildung 5.45: *Der tagged MCD des unbekannten, durch Beleuchtung, metastabil erzeugten Zentrums mit* $g_{110}^{\text{eff}} = 2.19$.

Reduktion zu beobachten bei 1.9 eV ($\lambda = 650$ nm) war auch weiterhin präsent. Die Beleuchtung des getemperten Kristalls mit UV-Licht zeigt wiederum einen Effekt; zwischen 1.9 eV und 3.5 eV entsteht eine zusätzliche breite MCD-Bande. Die anschließende ODMR-Messung bei 2.7 eV (460 nm) führte zu zwei neuen Resonanzen, eine große bei $g_{110}^{\text{eff}} = 2.19$ und eine kleinere bei $g_{110}^{\text{eff}} = 2.14$ ($\nu = 70$ GHz). Jedoch scheinen die beiden neuen Resonanzen nicht von dem gleichen Zentrum zu stammen, da bei 1.9 eV ($\lambda = 650$ nm) nur die kleinere der beiden ($g^{\text{eff}} = 2.14$) zu beobachten ist. Von dem größeren ODMR-Signal mit $g_{110}^{\text{eff}} = 2.19$ konnte bei 70 GHz eine Winkelabhängigkeit gemessen werden (Abb. 5.46). Es handelt sich um eine Drehung um die [001]-Achse des Kristalls. Leider konnten nicht alle Zweige bis zur Orientierung $\vec{\mathrm{B}} \parallel [100]$ bzw. [010] verfolgt werden. Für diese Bereiche ist deshalb nur eine Abschätzung des effektiven g-Faktors möglich. Der tagged MCD zu diesem ODMR-Signal ist in Abb. 5.45 dargestellt. Er besitzt eine breite Struktur und erstreckt sich von 2 eV bis 3.5 eV, dies entspricht auch dem durch Beleuchtung veränderten Bereich des MCD (Abb. 5.44). Trotz der in diesem Falle

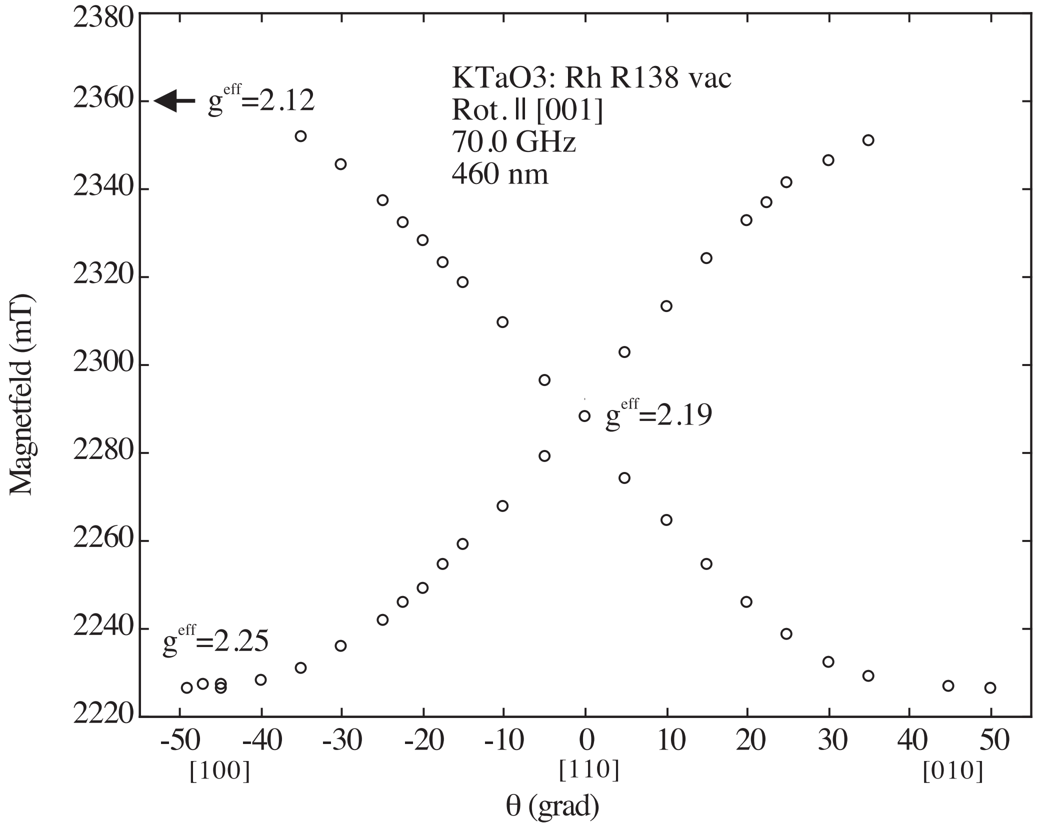

Abbildung 5.46: *ODMR-Winkelabhängigkeit eines bisher unbekannten durch UV-Beleuchtung erzeugten axialen Defektes* ($g_{110}^{\mathrm{eff}} = 2.19$)

gewonnenen Information war es uns bisher nicht möglich, die Natur des Defekts zu entschlüsseln.

Die bisherigen Ergebnisse der Untersuchungen an den nicht mit Fe dotierten $KTaO_3$-Kristallen sind in Tabelle 5.10 zusammengefaßt. Es ist überraschend, daß in drei von vier nicht Fe-dotierten Kristallen (Abbildungen 5.40,5.42 und 5.43) ein ähnlicher MCD mit Ableitungsstruktur zu finden ist. Aufgrund der schwachen Signale kann man nicht sagen, ob es sich dabei um wirklich identische Banden handelt. Ein gerätespezifischer Artefakt als Ursache für diese ähnlichen Banden ist dagegen auszuschließen. Es gibt Kristalle, die einen solchen MCD nicht zeigen. Auch Messungen ohne Probe oder mit einer kleinen Glasplatte produzierten keinen derart strukturierten MCD. Die Frage nach dem Ursprung dieser MCD-Banden ist noch offen und sicherlich interessant genug, um weiterverfolgt zu werden.

Kristall / Behandlung	Untersuchungsergebnisse
$KTaO_3$: Cr R123	schwacher MCD mit Ableitungsstruktur (Abb. 5.40), keine ODMR meßbar
$KTaO_3$: Li R57	sehr schwacher MCD (Abb. 5.41) keine ODMR meßbar
Beleuchtung „BG40“	keine Effekte
$KTaO_3$: Ti GR74	schwacher MCD mit Ableitungsstruktur (Abb. 5.42), keine ODMR meßbar
Beleuchtung „BG40“	Änderung des MCD durch Beleuchtung entspricht tagged MCD des O^- (Abb. 5.42), ODMR des O^- nachgewiesen
$KTaO_3$: Rh R138	schwacher MCD mit Ableitungsstruktur, Nachweis kleiner unbek. ODMR mit $g^{\text{eff}} \approx 2.0$ (Q-Band, E=1.9 eV)
Beleuchtung „UG11“	Entstehung eines breiten MCD-Untergrundes,
	zusätzliche ODMR mit $g^{\text{eff}} \approx 2.2$ (Q-Band, E=2.6 eV)
$KTaO_3$: Rh R138 vac Vakuum-Temperung	zwei neue MCD-Banden (Abb. 5.44) mit ODMR-Paar ($g^{\text{eff}} \approx 2.2$ und $g^{\text{eff}} \approx 2.5$ bei $\nu = 34.28$ GHz, E=2.32 eV bzw. 3.05 eV)
Beleuchtung „UG11“	zusätzliche breite MCD-Bande (Abb. 5.44), zwei neue Resonanzen unterschiedlicher Defekte: schwaches Signal mit $g^{\text{eff}} = 2.14$ ($\nu = 70$ GHz, E=2.7 eV und 1.9 eV) und stärkeres Signal mit $g^{\text{eff}} = 2.19$ ($\nu = 70$ GHz, E=2.7 eV), tagged MCD (Abb. 5.45), ODMR-Winkelabhängigkeit (Abb. 5.46)

Tabelle 5.10: *Ergebnisse an nicht Fe-dotierten Kristallen. Alle g-Werte sind effektive Werte und beziehen sich auf die Orientierung $\vec{B} \parallel [110]$. „UG11“ und „BG40“ sind Bezeichnungen der Filter die Verwendung fanden (BG40: max. Transmission bei 420 nm, UG11: max. Transmission bei 340 nm).*

Kapitel 6

Zusammenfassung und Ausblick

An zwei verschiedenen Kristall-Typen, an $Tb_3Ga_5O_{12}$ (TGG) und an $KTaO_3$, konnten die prinzipiellen Vorteile der ODMR-Technik gegenüber der konventionellen ESR durch die erzielten interessanten Untersuchungsergebnisse belegt werden.

Die ODMR-Technik ermöglichte Spinresonanz-Untersuchungen an TGG. Dieses Material ist durch sein paramagnetisches Grundgitter für konventionelle ESR nicht zugänglich. Es standen Proben ohne Dotierung und Proben mit Ce/Ca-Mischdotierung (auch verschiedene Ce/Ca-Verhältnisse) zur Verfügung. Das für den „bulk“-Paramagnetismus verantwortliche Tb^{3+} konnte in allen Kristallen nachgewiesen werden. Die Identifizierung erfolgte durch Untersuchungen der Proben über MCD, ODMR via MCD, ODMR via den Faraday-Effekt und zusätzlichen theoretischen Betrachtungen mit Hilfe von Kristallfeld-Rechnungen.

Die MCD-Spektren aller Proben (auch die der undotierten) zeigen die für das Selten Erdmetallion Tb^{3+} charakteristischen scharfen Linien. Die über diese MCD-Linien nachgewiesenen breiten ODMR-Banden sind identisch mit den ODMR-Signalen, deren Nachweis über den Faraday-Effekt erfolgte. Da der Faraday-Effekt eine reine „bulk“-Erscheinung ist, gilt dies als eindeutiger Hinweis auf Tb^{3+} als Natur des untersuchten Zentrums. Zur Unterstützung der im Experiment gewonnenen Informationen und der daraus erfolgten Identifikation der Tb^{3+}-Signale wurden Kristallfeld-Rechnungen für Tb^{3+} in TGG durchgeführt - als ein Ergebnis konnte die im Experiment bestimmte Lage der magnetischen Resonanzfelder gut nachvollzogen werden. In weitergehenden Rechnungen unter Berücksichtigung von Molekular-Feldern wurde untersucht, wie stark die magnetische Wechselwirkung der Tb^{3+}-Ionen untereinander die bisher erhaltenen Ergebnisse beeinflussen können. Hier wurde gezeigt, daß sich bei den uns vorliegenden Probengeometrien die inneren Felder und das resultierende Entmagnetisierungsfeld gegenseitig kompensieren. Bei einer speziell präparierten (von der üblichen

Geometrie stark abweichenden) Probe konnte die gemessene Verschiebung der Tb^{3+}-ODMR-Bande richtig berechnet werden.

Bei dem zweiten in TGG identifizierten Zentrum handelt es sich um Ce^{3+}, dessen ODMR interessanterweise vor dem starken paramagnetischen Hintergrund durch das Tb-Untergitter beobachtbar ist. Dieser Defekt ist nur in den Ca/Ce-dotierten Proben mit Ce-Überschuß nachweisbar – was vermuten läßt, daß Ce zur Ladungskompensation der Ca^{2+}-Defekte auf Tb^{3+}- und Ga^{3+}-Plätzen nur vierwertig eingebaut wird. Ist die Ce-Dotierung dagegen höher als zur Ladungskompensation nötig, so wird es vorwiegend dreiwertig eingebaut. Es wurde durch Vergleich von MCD-, LD- und Spektren der optischen Absorption gezeigt, daß Ce^{3+} das photochrome Zentrum ist, welches für einen speziellen photorefraktiven Effekt in TGG verantwortlich ist [20]. Anders als Tb^{3+} besitzt Ce^{3+} nur eine relativ breite MCD-Bande bei etwa 416 nm. Das über diese Bande gemessene ODMR-Spektrum zeigt erstaunlicherweise neben den Ce^{3+}- auch die Tb^{3+}-Resonanzen. Zurückgeführt wurde dies auf die starke Spin-Spin-Wechselwirkung zwischen Ce^{3+} und Tb^{3+}: Jedes Ce^{3+}-Ion ist von mehreren Tb^{3+}-Ionen umgeben, die durch ihre magnetischen Dipolfelder den Spinzustand des Ce beeinflussen können. Verändert man also durch Mikrowelleneinstrahlung die Spin-Temperatur der Tb^{3+}-Ionen, so wirkt sich das auch auf die Spin-Temperatur des Ce^{3+} aus (Angleichung der Spin-Temperatur), dadurch ist die magnetische Resonanz beider Zentren über die MCD-Bande des Ce^{3+} beobachtbar. Andererseits können die im Vergleich zum Tb verschwindend wenigen Ce-Spins die Spin-Temperatur des Tb-Gitters nicht beeinflussen. Analog zum Tb^{3+} wurden ebenfalls für Ce^{3+} in TGG Kristallfeld-Rechnungen durchgeführt, die auch für dieses Zentrum die im Experiment gefundenen Lagen der Ce^{3+}-ODMR-Signale bestätigen. Eindeutige Hinweise auf Zentren, die durch die Ca-Zugabe entstehen könnten, wurden nicht gefunden. Allein eine in dem Kristall mit Ca-Überschuß beobachtete schwache MCD-Bande bei etwa 390 nm deutet in diese Richtung. ODMR-Messungen auf der Bande zeigten jedoch keinerlei Resonanzen.

Der zweite Teil dieser Arbeit gilt der Untersuchung von Fe-dotiertem $KTaO_3$ mit den Methoden der ODMR. Im Vergleich zum TGG konnte hier eine überraschend große Anzahl verschiedener Zentren identifiziert und über deren Spinresonanz und optische Eigenschaften charakterisiert werden. Besonders interessant ist, daß praktisch alle beobachteten Defekte auf Fe-Ionen basieren. Für das aus ESR-Untersuchungen bereits bekannte axiale Fe_K^{3+}-O_I-Zentrum wurde anhand dessen tagged MCD-Messungen gezeigt, daß die optischen Übergänge dieses unsere Kristalle dominierenden Defektes erstaunlich weit in den roten Spektralbereich hineinreichen – bisher war man der Meinung, daß Fe^{3+} mit evtl. beobachteten Kristallfärbungen nichts zu tun haben kann, da in anderen oxidischen Kristallsystemen von Fe^{3+} nur Übergänge im UV bekannt sind (MgO bei 4.35 eV und Al_2O_3 bei 4.8 eV). Die Absorption im Roten wurde als optischer Übergang innerhalb der Sauerstoff-Niveaus des molekülartigen Fe_K^{3+}-O_I-Defektes vorgeschlagen. Der Nachweis der optischen Orientierbarkeit dieses Defekt-Komplexes stellt eines der interessantesten Ergebnisse dieser Arbeit dar, da so etwas nur selten zu beobachten ist. Die Betrachtung des Orientierungsprozesses des Fe_K^{3+}-O_I-Komplexes als echtes Drehen im Kristallgitter wird durch theoretische Betrachtungen untermauert.

Das in den „as grown“ Kristallen metastabil vorhandene (ebenfalls axiale) Fe_K^{4+}-O_I konnte zum ersten Mal beobachtet werden. Die aufwendige Erzeugungsprozedur über Beleuchtung, Erwärmung auf ca. 120 K und anschließendes Abkühlen der Probe auf die übliche Meßtemperatur von etwa 2 K führte zu der Vermutung, daß die Beleuchtung bei tiefen Temperaturen zunächst eine Paarerzeugung verursacht. Getrennte Löcher und Elektronen werden jedoch erst einmal an noch unbekannten flachen Potentialen gefangen. Mit steigender Temperatur werden die Löcher eher mobil als die Elektronen – mit der Folge, daß die Fe_K^{3+}-O_I-Zentren nun als Lochfalle fungieren und so ggf. zu Fe_K^{4+}-O_I umgeladen werden können. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur rekombinieren die Löcher und Elektronen wieder und die Fe_K^{4+}-O_I-Zentren verschwinden. Durch Oxidationsbehandlungen (Absenken des Fermi-Niveaus) der Fe-dotierten $KTaO_3$-Kristalle läßt sich erreichen, daß Fe_K^{4+}-O_I bei tiefen Temperaturen als stabiler Zustand vorhanden ist (vergl. Abb. 6.1).

In reduzierten (Sauerstoffentzug, Anhebung des Fermi-Niveaus) Proben konnte ein weiteres in zwei Ladungsstufen auftretendes Zentrenpaar identifiziert werden. Das axiale Fe_{Ta}^{3+}-V_O war durch ESR-Untersuchungen bereits bekannt und ist bei X-Band MW-Frequenzen allein über die ESR vom Fe_K^{3+}-O_I nicht zu unterscheiden. Der MCD des Fe_{Ta}^{3+}-V_O mit einer Bande bei 370 nm unterscheidet sich jedoch sehr deutlich von den bis ins Rote reichenden MCD-Banden des Fe_K^{3+}-O_I. Je nach Reduktionsgrad der Probe ist der Defekt in der Ladungsstufe Fe_{Ta}^{2+}-V_O zugleich präsent oder kann durch eine Umladungsbeleuchtung erzeugt werden. Dieses neu entdeckte Zentrum besitzt eine dem Fe_K^{4+}-O_I ähnliche ODMR-Winkelabhängigkeit. Überraschend und bisher unverstanden sind die breiten bis ins IR reichenden MCD-Banden des Zentrums.

Zusätzlich zu den vielen axialen Fe-Zentren zeigte sich auch ein Fe^{3+}-Zentrum in lokaler rhombischer Symmetrie. Die Betrachtung der für diesen Defekt signifikanten Spin-Hamilton-Parameter von Helium bis Raumtemperatur ermöglichte es, die zwei in der Literatur bekannten Fe_{rh}^{3+}-Zentren auf ein einziges Zentrum zurückzuführen. Die Ursache der Symmetrieerniedrigung hingegen konnte nicht aufgedeckt werden. Die Vermutung, daß es sich um Fe^{3+} auf K-Platz mit zwei benachbarten interstitiellen Sauerstoffionen steht zwar mit der im Experiment beobachteten Defektausrichtung (entlang der [110]-Kristallachsen) und dem Verschwinden des Zentrums unter Reduktion in Einklang, aber wirklich zwingende Hinweise auf die genaue Natur des Defektes fehlen.

Das nur metastabil und mit axialer Symmetrie auftretende O^--Zentrum wurde auch in nicht Fe-dotierten $KTaO_3$-Kristallen entdeckt. Die für solche Zentren üblichen extrem Breiten optischen Absorptionsbanden spiegeln sich auch im gemessenen tagged MCD wieder.

Neben der Untersuchung der erwähnten Defekte wurde eine erhöhte Aufmerksamkeit den in der Polarisationsspektroskopie (prinzipbedingt) häufig auftretenden Artefakten gewidmet. Besonders bei den Experimenten an TGG machten sich die Wechselwirkungen verschiedener Polarisationseffekte untereinander, wie MCD, LD und Faraday-Rotation im MCD-Meßsignal störend bemerkbar. Die Wirkungsweise dieser Übersprecheffekte auf das Meßsignal wurde mit Hilfe eines selbst erstellten MATLAB-Programmes, das auf den Stokes/Müller-Formalismus[1] zurückgreift, untersucht. Die im Experiment aufgetretenen Polarisations-Artefakte können damit qualitativ gut nachvollzogen werden.

Abschließend sollen noch ein paar Worte zur realisierten ODMR-Anlage folgen. Eine besondere Stärke des sich in ständiger Weiterentwicklung befindlichen Spektrometers liegt in der Flexibilität bei der Auswahl der Meßgröße. Es wurde außer dem magnetischen Zirkulardichroismus (MCD) auch der lineare Dichroismus (LD), die Faraday-Rotation (FR) und die einfache Transmission verschiedener Proben gemessen. Ein weiterer Pluspunkt des Aufbaus liegt im einfachen Wechsel der Mikrowellenquellen (36 und 70 GHz) per Rechnersteuerung. Der Wechsel zu MATLAB als Programmierumgebung für das Steuer- und diverse Auswerteprogramme machte die erreichte Vielseitigkeit des Aufbaus durch deutlich verkürzte Programmentwicklungszeiten erst möglich. Da MATLAB auch systemübergreifend (z.B. HP-UNIX, LINUX, Windows95/NT, Macintosh) erhältlich ist, sind die Investitionen an Geld und Zeit in die Software auch bei sich ändernder Computerhardware in Zukunft gesichert.

Als kommende Weiterentwicklungen für das Spektrometer bieten sich ein Ausbau der IR-Empfindlichkeit (z. B. durch gekühlten Ge-Detektor), eine bessere Integration der X-Band Mikrowellenquelle und der Einsatz eines vom Rechner gesteuerten Filterrades an. Beim X-Band Betrieb ist vor allem die Probenhalterung verbesserungsbedürftig – da hier noch keine Trennung zwischen Probenraumeinsatz und Probenstab erfolgt ist, gestaltet sich der Probenwechsel sehr umständlich. Das Filterrad macht Sinn, da bisher der Filter für das Meßlicht

[1] Formalismus zur phänomenologischen Beschreibung der Eigenschaften von polarisiertem Licht und dessen Wechselwirkung mit optisch anisotroper Materie.

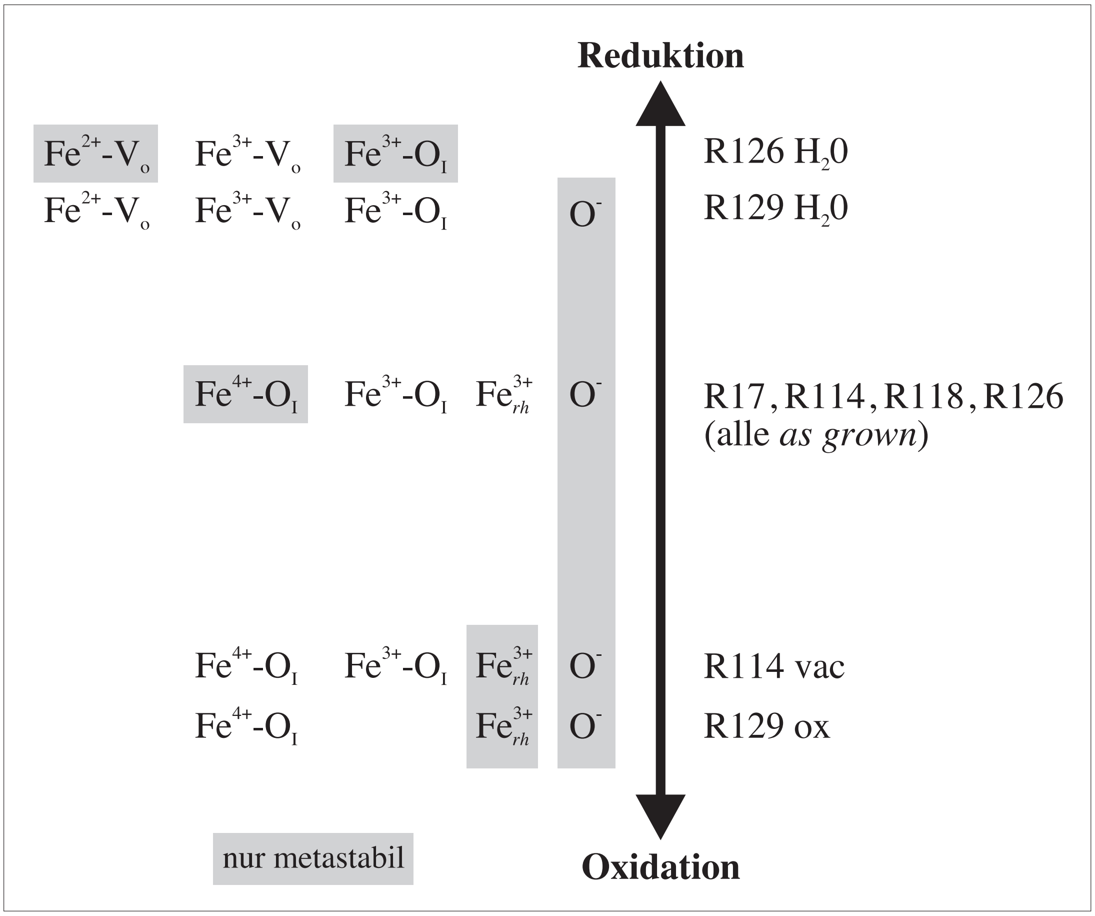

Abbildung 6.1: *Übersicht über das Vorkommen der untersuchten Defekte in Fe-dotiertem $KTaO_3$ in Abhängigkeit von der Temperbehandlung der Kristalle. Die Temperbehandlung des R114 vac bei etwa 10^{-5} mbar Luftdruck bewirkte eine leichte Oxidation der Probe, dies ist in Übereinstimmung mit [70], wo die Leitfähigkeit von $KTaO_3$ in Abhängigkeit des O_2-Partialdruckes und der Temperatur untersucht wurde.*

zweiter Ordnung noch zeitaufwendig von Hand in den Strahlengang positioniert werden muß.

$KTaO_3$-Kristalle bieten sich auch für die Zukunft als Forschungsobjekt an. Die bereits vorcharakterisierten Proben mit Cr-, Ti- und Rh-Dotierung lassen einige interessante Ergebnisse erwarten. Durch einen gezielteren und besser kontrollierten Einsatz der Temperbehandlungen ist eine Maximierung des Informationsgewinnes aus den einzelnen Proben zu erzielen. Die bisher gewonnenen Erfahrungen bezüglich des Einflusses der Temperbehandlung auf die die beobachteten Defekte sind Abb. 6.1 zusammengefaßt. Aber auch eine Ausdehnung der Untersuchungen auf oxidische Materialien mit nicht perfekter kubischer Symmetrie (z.B. optisch

	Fe^{+}_{axial}	Fe^{3+}_{K}-O_I	Fe^{4+}_{K}-O_I	Fe^{3+}_{Ta}-V_O	Fe^{2+}_{Ta}-V_O	Fe^{3+}_{rh}	O^{-}
R17 ag	+	+	m	-	-	+	?
R114 ag	+	+	m	-	-	+	m
R114 vac	+	+	+	-	-	m	m
R118 ag	+	+	m	-	-	+	?
R126 ag	?	+	m	-	-	+	?
R126 H_2O	?	m	?	+	m	?	?
R126 vac	?	-	?	-	-	?	?
R129 ag	?	m	?	-	-	+	m
R129 H_2O	?	+	?	+	+	-	m
R129 ox	?	-	+	-	-	m	m
R57 ag	?	-	-	-	-	-	-
GR74 ag	?	-	-	-	-	-	m
R123 ag	?	-	-	-	-	-	?
R138 ag	?	-	-	-	-	-	-
R138 vac	?	-	-	-	-	-	-

+ : Zentrum nachgewiesen

- : Zentrum nicht vorhanden oder unterhalb der Nachweisgrenze

m : Zentrum metastabil erzeugt und nachgewiesen

? : nicht untersucht

Tabelle 6.1: *Übersicht der identifizierten Defekte und deren Vorkommen in den untersuchten $KTaO_3$-Kristallen.*

einachsige Kristalle) kann neue lohnende Forschungsfelder erschließen.

Literaturverzeichnis

[1] A. Abragam, B. Bleany, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*, Oxford University Press, Oxford (1970)

[2] A. Altshuler, B. M. Kozyrev, *Electron paramagnetic resonance in compounds of transition elements*, Wiley, New York (1974)

[3] S. B. Piepho, P. N. Schatz, *Group Theory in Spectroscopy*, John Wiley & Sons (1983)

[4] P. J. Stephens, *Advances in Chemical Physics*, Bd. 35, Wiley, New York (1976), p. 197

[5] M. Faraday, Phil. Mag. **28**, 294 (1846)

[6] A. D. Buckingham, P. J. Stevens, Ann. Rev. Phys. Chem. **17**, 399 (1966)

[7] J. Mort, F. Lüty, F. C. Brown, Phys Rev. **137**, A566 (1965)

[8] J. C. Kemp, W. M. Ziniker, J. A. Glaze, Phys. Lett. **22**, 37 (1966)

[9] J. C. Kemp, W. M. Ziniker, J. A. Glaze, J. C. Cheng, Phys. Rev. **171**, 1024 (1968)

[10] W. Heitler, *The Quantum Theory of Radiation*, Oxford Univ. Press, Oxford (1954)

[11] J. Schellman, H. P. Jensen, Chem. Rev. **87**, 1359 (1987)

[12] B. Sugg, *Untersuchungen zu photorefraktiven Effekten bei tiefen Temperaturen*, Dissertation, Uni Osnabrück (1996)

[13] *Landolt-Börnstein*, Springer new series III/**12a**, 23 (1978)

[14] Technical Report, Forschungsinstitut für mineralische und metallische Werkstoffe, Idar-Oberstein, Germany ()

[15] G. J. Pogatshnik, L. S. Cain, Y. Chen, B. D. Evans, Phys. Rev. B **43**, 1787 (1991)

[16] M. Göbbels, Dissertation, RWT Aachen (1992)

[17] P. Vousden, Acta Crystallogr. **4**, 68 (1951)

[18] J. E. Geusic, S. K. Kurtz, L. G. V. Uitert, S. H. Wemple, Appl. Phys. Lett. **4**, 141 (1964)

[19] A. Reisman, E. Banks, J. Am. Chem. Soc. **80**, 1877 (1958)

[20] B. Sugg, H. Nürge, B. Faust, E. Ruža, R. Niehüser, H.-J. Reyher, R. A. Rupp, Optical Materials **4**, 343 (1995)

[21] B. Sugg, S. L. Gnatchenko, B. Faust, R. A. Rupp, Appl. Phys. Lett. **67(4)**, 766 (1995)

[22] S. Hüfner, *Optical Spectra of Transparent Rare Earth Compounds*, Academic Press, New York (1978)

[23] R. Bayerer, J. Heber, D. Mateika, Z. Physik B **64**, 201 (1986)

[24] D. S. Hamilton, S. K. Gayen, G. J. Pogatshnik, R. D. Ghen, W. J. Miniscalco, Phys. Rev. B **39**, 8807 (1989)

[25] *Landolt-Börnstein*, Springer new series III/**12a**, 324 (1978)

[26] *Landolt-Börnstein*, Springer new series III/**12a**, 198 (1980)

[27] U. V. Valiev, G. S. Krinchik, S. B. Kruglyaschov, R. Z. Levitin, K. M. Mukimov, V. N. Orlov, B. Y. Sokolov, Sov. Phys. Solid State **24**, 1596 (1982)

[28] U. V. Valiev, T. V. Virovets, R. Z. Levitin, K. M. Mukimov, B. Y. S. M. M. Turganov, Opt. Spektrosc. **57**, 461 (1984)

[29] R. L. White, T. G. Phillips, R. A. Lefever, J. Appl. Phys. **38**, 408 (1967)

[30] H. R. Lewis, J. Appl. Phys. **37**, 739 (1966)

[31] G. F. Herrmann, J. J. Pearson, K. A. Wickersheim, R. A. Buchanan, J. Appl. Phys. **37**, 1312 (1966)

[32] J. Hammann, P. Manneville, J. Physique **34**, 615 (1973)

[33] A. Gavignet-Tillard, J. Hammann, L. D. Seze, J. Physique **34**, 27 (1973)

[34] R. Bidaux, B. Vivet, J. Physique **29**, 57 (1968)

[35] A. H. Morrish, *The Physical Principle of Magnetism*, Krieger, Huntington, New York (1980)

[36] I. P. Bykov, M. D. Glinchuk, A. A. Karmazin, V. V. Laguta, Sov. Phys. Solid State **25**, 2063 (1983)

[37] *Computerprogramm zur Auswertung und Simulation von ESR-Daten: R-Spectr, Version 1.03, V. Grachev, Kiev, Ukraine* (1994)

[38] Y. Akishige, K. Ohi, Jap. J. Appl. Phys. **19**, 1633 (1980)

[39] K. W. Blazey, O. F. Schirmer, W. Berlinger, K. A. Müller, Solid State Commun. **16**, 589 (1975)

[40] V. V. Laguta, M. D. Glinchuk, A. A. Karmazin, I. P. Bykov, P. P. Syrnikov, Sov. Phys. Solid State **27**, 1328 (1985)

[41] H. Donnerberg, M. Exner, C. R. A. Catlow, Phys. Rev. B **47**, 14 (1993)

[42] Z. Yi-Yang, Phys. Rev. B **42**, 917 (1990)

[43] Z. When-Cheng, Phys. Rev. B **45**, 3156 (1992)

[44] R. L. Berney, D. L. Cowan, Phys. Rev. B **23**, 37 (1981)

[45] F. Lüty, *Physics of Color Centers*, Academic, New York (1968)

[46] J. F. Dillon, E. M. Gyorgy, J. P. Remeika, J. Appl. Phys. **41**, 1211 (1970)

[47] J. A. Sussmann, J. Phys. Chem. Solids **28**, 1643 (1967)

[48] V. S. Vikhnin, Sov. Phys. Solid State **20**, 771 (1978)

[49] L. D. Landau, E. M. Lifshitz, *Quantenmechanik*, Akad.-Verlag, Berlin (1971)

[50] C. H. Perry, R. Currat, H. Buhay, R. M. Migoni, W. G. Stirling, T. D. Axe, Phys. Rev. B **39**, 8666 (1997)

[51] V. S. Vikhnin, I. M. Zaritskii, A. A. Konchits, B. K. Krulikowskii, Sov. Phys. Solid State **17**, 2348 (1975)

[52] V. S. Vikhnin, L. S. Sochava, Y. N. Tolparov, Sov. Phys. Solid State **20**, 1392 (1978)

[53] O. F. Schirmer, W. Berlinger, K. A. Müller, Solid State Commun. **16**, 1289 (1975)

[54] K. W. Blazey, H. Weibel, J. Phys. Chem. Solids (45), 917 (1984)

[55] V. V. Laguta, M. D. Glinchuk, I. P. Bykov, J. Rosa, L. Jastrabík, R. S. Klein, G. E. Kugel, Phys. Rev. B **52**, 7102 (1995)

[56] T. W. Kool, M. Glasbeek, Solid State Commun. **22**, 193 (1977)

[57] D. M. Hannon, Phys. Rev. **164**, 366 (1967)

[58] G. Wessel, H. Goldick, J. Appl. Phys. **39**, 4855 (1968)

[59] E. S. Kirkpatrick, K. A. Müller, R. S. Rubins, Phys. Rev. **137**, A86 (1964)

[60] *Ergebnisse dieser Arbeit* (1997)

[61] A. P. Pechenyi, M. D. Glinchuk, T. V. Antimirova, W. Kleemann, Phys. Status Solidi B **174**, 325 (1992)

[62] A. P. Pechenyi, M. D. Glinchuk, C. B. Azzoni, F. Scardina, A. Paleari, Phys. Rev. B **51**, 12165 (1995)

[63] F. A. Modine, E. Sonder, R. Weeks, J. Appl. Phys. **48**, 3514 (1977)

[64] H. H. Tippins, Phys. Rev. B **1**, 126 (1970)

[65] E. Possenriede, P. Jacobs, O. F. Schirmer, J. Phys. Condens. Matter **4**, 4719 (1992)

[66] D. Y. Jeon, H. P. Gislason, G. D. Watkins, Phys. Rev. B **48**, 7872 (1993)

[67] M. Maiwald, *ESR- und optische Untersuchungen an Störstellen in Kaliumtantalat*, Diplomarbeit, Uni Osnabrück (1996)

[68] V. V. Laguta, M. D. Glinchuk, I. P. Bykov, M. I. Zaritskii, J. Rosa, L. Jastrabík, V. Trepakov, P. P. Syrnikov, Solid State Com. **98**, 1003 (1996)

[69] O. Thiemann, *Untersuchungen des magnetischen Zirkulardichroismus an* Cr^{3+} *und* Ti^{3+} *in* $LiNbO_3$ *und* Al_2O_3, Dissertation, Uni Osnabrück (1992)

[70] G. O. Deputy, R. W. Vest, J. Am. Ceram. Soc. **61**, 321 (1978)

Anhang A

Geräteliste

- Oxford Instruments MD10 Bad-Kryostat mit supraleitendem 3 Tesla Spulenmagneten
- Oxford Instruments PS126 Steuerung/Netzteil für den Magneten
- Oxford Instruments ITC4 Temperaturregler
- Epsilon Lambda Gunn-Oszillator 70 GHz, 20 dBm
- OKI Millimeter 35V11 Reflexclystron 35 GHz, 200 mW
- Avantek AV7873-9 YIG-Oszillator 10 GHz, 20 dBm
- FMI MW-Drehdämpfungsglied Series 112
- Hewlett Packard MW-Frequenzmesser R532A
- Hewlett Packard MW-Leistungsmesser 431C
- MW-Switch Microwave Associates 1041-M3
- PREMA 5000 Digitalmultimeter
- Stanford Research SR830 DSP 2-Kanal Lock-In Verstärker (über HPIB-Bus gesteuert)
- Hinds International, Inc. FSAII Photoelastischer Modulator mit Steuerung PEM-80
- ISEL CNC-Kontroller C10 (Schrittmotorsteuerung)
- PC 486 zur Experimentsteuerung und Datenerfassung

- Hamamatsu L2175 Xe-Hochdruck-Lampe 150 W, Oriel Corp. 66055 Bogen-Lampen-Gehäuse und PTI LPS 200X Netzgerät
- Osram Xe-Hochdruck-Lampe 75 W, Müller LHX 100 Bogen-Lampen-Gehäuse und Müller XH 100 Netzgerät
- Spectra Physics 2030 Argon-Ionen-Laser
- LTI 01/002 Monochromantor, Gitter 1: 1200 L/mm, bei 500 nm geblazed Gitter 2: 600 L/nm, bei 1250 nm geblazed
- Compur electronic Photoverschlüsse
- Thorn EMI 9797QB Photomultiplier mit „extended S20“ Photokathode, Spannungsversorgung und aktive Empfindlichkeitsreglung: Eigenbau der Elektronikwerkstatt der Universität Osnabrück
- Hamamatsu S1337-1010BQ Photodiode
- Ithaco 564 Stromverstärker als Meßsignal-Vorverstärker

Danksagung

Die vorliegende Dissertation entstand in der Arbeitsgruppe „Optische Spektroskopie“ des Fachbereiches Physik der Universität Osnabrück im Rahmen des Sonderforschungsbereiches 225 der DFG „oxidische Kristalle für elektro- und magnetooptische Anwendungen“ innerhalb des Projektes C4 „Korrelation von ESR- und optischen Spektren“.
Herrn Prof. Dr. O. F. Schirmer danke ich für die Ermöglichung dieser Arbeit und seine stete Bereitschaft zu informativen Diskussionen.
Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. H.-J. Reyher, der durch sein großes Engagement in die Unterstützung meiner Untersuchungen wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.
Auch den anderen Mitarbeitern des Projektes C4 bin ich für die aufgebrachte Hilfsbereitschaft zu Dank verpflichtet, stellvertretend seinen hier Herr Dr. M. Wöhlecke und Herr E. Ruža genannt.
Herr Dr. B. Sugg stellte freundlicherweise die $Tb_3Ga_5O_{12}$-Proben zur Verfügung, deren Untersuchung zu einem wichtigen Bestandteil dieser Arbeit wurde. Für die Bereitstellung der $KTaO_3$-Kristalle und die nicht minder wichtige Präparation der Proben möchte ich mich bei der Arbeitsgruppe „Kristallzucht“ bedanken.
Schließlich soll auch die technische Unterstützung durch die Elektronikwerkstatt und die Feinmechanische Werkstatt der Universität Osnabrück dankend erwähnt werden.

Erklärung

Hiermit erkläre ich eidesstattlich, daß ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne unerlaubte Hilfe verfaßt und die verwendeten Hilfsmittel vollständig angegeben habe.

Osnabrück, den 16. Juni 1997

Bernd Faust