Jahn-Teller-Polaronen in Bariumtitanat und ihr Verhalten unter uniaxialem Druck

Dissertation
zur Erlangung des Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften

vorgelegt von
Susanne Lenjer
geb. Köhne
aus
Osnabrück

dem Fachbereich Physik
der Universität Osnabrück

Osnabrück, im Februar 1999

Inhaltsverzeichnis

Kapitel 1

Einleitung

Die Supraleitung ist eines der ökonomisch und ökologisch interessantesten Gebiete der Naturwissenschaften. Im Anschluß an die Entdeckung der Hochtemperatursupraleitung (HTSL) im Jahre 1986 durch G. Bednorz und K. A. Müller in dem metallischen Oxid $La_{2-x}Ba_xCuO_4$ [1] erhielt die Forschung in diesem Bereich neuen Auftrieb. Im Sog ihrer Entdeckung wurden weitere supraleitende Oxide mit Sprungtemperaturen (T_c) von bis zu 153 K gefunden [2]. In der Mikrowellentechnik und Elektronik wird heute schon mit HTSL-Bauteilen gearbeitet [3] und die für die Zukunft denkbaren Anwendungsgebiete sind vielfältig, z. B. bei Magnetschwebebahnen, im Mobilfunknetz oder bei der Stromübertragung.

Auf ihrem Weg zur HTSL ließen sich Bednorz und Müller vom Modell der Jahn-Teller-Polaronen, das kurz vorher von K. H. Höck et al. entwickelt wurde, leiten [4, 5]. Die Entdeckung der Supraleitung in metallischen Oxiden bei überraschend hohen Temperaturen (z. B. in $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ bei 13 K [6]) ließ vermuten, daß es Substanzen dieser Stoffklasse geben sollte, die bei geeigneter Einstellung der Elektron-Phonon-Kopplungskonstante eine weitere Erhöhung der Sprungtemperatur zeigen. Hierbei konzentrierten sich Bednorz und Müller auf Oxide, die eine hohe Leitfähigkeit besitzen und in denen ein Jahn-Teller-Effekt (JTE) zur Bildung von Polaronen, den sogenannten Jahn-Teller-Polaronen, führt. In diesen Substanzen erwarteten sie eine Elektron-Phonon-Kopplung von ausreichender Stärke.

Es gibt heute viele Anhaltspunkte dafür, daß (Bi-)-Polaronen einen der Schlüssel zum Verständnis der HTSL darstellen (eine Zusammenfassung findet man in [7]). Eine im mittleren infraroten Spektralbereich entdeckte optische Absorption (MIRB) [8, 9], deren

Oszillatorstärke mit der Sprungtemperatur korreliert ist [10, 11], wird Polaronen zugeschrieben. Vermutet wird, daß sie bei sinkenden Temperaturen zu Paaren (ähnlich den Cooper-Paaren aus der BCS Theorie) koppeln, Bipolaronen bilden und so den supraleitenden Zustand aufbauen. Ein kritischer Parameter scheint die Polaronengröße zu sein. Den Hochtemperatursupraleitern verwandte Substanzen, die ebenfalls eine MIRB aufweisen, jedoch einen kleineren Polaronenradius besitzen, werden nicht supraleitend [12]. Anhaltspunkte für die Anwesenheit von aus Polaronen gebildeten Paaren im supraleitenden Zustand fanden G. Zhao et al. durch die Messung und genaue Auswertung der ^{16}O - ^{18}O-Isotopenabhängigkeit des Meissner-Effektes in $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ [13].

Der Kristallaufbau der Hochtemperatursupraleiter zeigt, abgesehen von einer ausgeprägten Schichtstruktur, Züge, die denen der Perowskite ähnlich sind. Auch in einigen Perowskiten wurde ein Übergang zur Supraleitung beobachtet, jedoch bei sehr tiefen Temperaturen. In nominell reinem $SrTiO_3$ beträgt die Sprungtemperatur z. B. etwa 0.3 K [14]. Bariumtitanat ($BaTiO_3$) scheint in diesem Zusammenhang besonders interessant zu sein, da in dieser Substanz Evidenz für die Anwesenheit von Polaronen gefunden wurde.

Die Existenz von Polaronen in n-leitendem $BaTiO_3$ wird schon seit längerem diskutiert [15, 16]. Eine bei Raumtemperatur beobachtete optische Absorptionsbande mit einem Maximum bei ca. 0.5 eV wurde von einigen Autoren dem lichtinduzierten Polaronen-Hopping zugeschrieben [17]. Die gefundene Ladungsträgerbeweglichkeit ist jedoch zu hoch, um mit diesem Modell in Einklang zu stehen. Die in etwa gleiche Größe von Drift- und Hallbeweglichkeit deutet auf die Anwesenheit von Bandelektronen hin. Die Absorptionsbande müßte in diesem Fall durch die Anregung von Elektronen aus Donatorniveaus erklärt werden, die etwa 0.3 eV unterhalb der Leitungsbandkante liegen [18]. Diese Defekte wurden jedoch nicht gefunden. Als Lösung für dieses Problems schlug H. Ihrig eine Verstärkung der Polaronenbeweglichkeit durch korreliertes Hopping vor [15].

Neuere Untersuchungen stützen die These, daß sich in n-leitendem $BaTiO_3$ Polaronen ausbilden. Die Leitfähigkeit zeigt in allen Temperaturbereichen polaronischen Charakter [19, 20, 21], d. h. sie ist thermisch aktiviert. Außerdem wurden Anzeichen für einen Übergang vom Hopping zur Polaronenbandleitung bei tiefen Temperaturen entdeckt [22]. Es wurden auch Elektronenspinresonanz-Messungen durchgeführt, um eine direkte mikroskopische Evidenz für die Anwesenheit von Polaronen zu finden [19, 21]. Diese sollten Ti^{3+}-Zentren sein, die durch Einfang eines Elektrons an dem normalerweise vierfach geladenen Titan-Ion entstehen. Ihre Beobachtung gelang den zitierten Gruppen jedoch nicht. Eine Erklärung hierfür ist die mögliche Bildung von Bipolaronen, die in der Elektronenspinresonanz (ESR) nicht zu beobachten sind.

Als photorefraktives Material wird Bariumtitanat heute hauptsächlich in Bezug auf seine Eignung für einen Einsatz in der optischen Nachrichtentechnik untersucht und optimiert [23, 24]. Von besonderer Bedeutung sind hierbei Störstellen, d. h. Zonen im Kristall, die von der perfekten Kristallstruktur z. B. durch den Einbau von Fremdatomen abweichen. Sie bilden in der Regel Energieniveaus in der Lücke zwischen Leitungs- und Valenzband. Polaronen sind in diesem Sinne keine Störstellen. Die Lokalisierung von Ladungsträgern erfolgt hier durch die Elektron-Phonon-Wechselwirkung [25] und nicht durch den Einfang an einem Defekt.

Zu Beginn der Untersuchungen von Störstellen in photorefraktiven Materialien ging es zuerst darum, die in nominell reinen Kristallen vorhandenen Defekte zu identifizieren [26, 27]. Später wurde dann gezielt dotiert, um den Einfluß eines bestimmten Defektes auf den photorefraktiven Effekt zu bestimmen [23, 24]. Diese Untersuchungen zeigten die komplexe Defektchemie von $BaTiO_3$ und bieten eine Erklärung für das Scheitern der oben genannten Gruppen bei der Suche nach einem ESR-Signal von Ti^{3+}-Polaronen. Nur in sehr sauberem, d. h. mit wenigen Störstellen verunreinigtem Material, sollten überhaupt freie Polaronen zu beobachten sein.

In Bezug auf das Grundgitter können manche Fremdatome Akzeptoren oder Donatoren sein. So werden z. B. Niob-Ionen wegen ihrer den Titan-Ionen ähnlichen Größe auf deren Platz eingebaut. Aufgrund seiner Elektronenkonfiguration nimmt das Niob-Ion die Ladung 5+ an und ist damit gegenüber dem eigentlichen Platzhalter Ti^{4+} positiv geladen. Es ist also ein Donator. Natrium oder Kalium, die Barium substituieren, sind dagegen Akzeptoren (Na^+ auf Ba^{2+}-Platz). Sie können Elektronen einfangen, die dann für die Bildung von Polaronen nicht mehr zur Verfügung stehen. Akzeptoren werden häufig auch durch Sauerstoffleerstellen kompensiert. Dies bewirkt, daß derartige Kristalle sehr stark gestört sind. Bilden sich Polaronen, so sind diese nicht frei, sondern an Störungen gebunden. Um die Eigenschaften von freien Polaronen studieren zu können, ist es daher notwendig, Akzeptoren aus den Ausgangsmaterialien zu entfernen. Dies wurde in der Kristallzüchtung des Fachbereichs Physik der Universität Osnabrück durch spezielle Reinigungsverfahren erreicht (siehe Kapitel 2). In solchen sehr reinen Kristallen wurde dann auch von E. Possenriede et al. das freie Ti^{3+}-Polaron mittels ESR entdeckt [28].

Dieses im folgenden als Jahn-Teller-Polaron identifizierte Quasiteichen, bei dem zusätzlich zur Translationssymmetrie die lokale Punktsymmetrie gebrochen ist, wird in dieser Arbeit näher untersucht. Durch uniaxialen Druck wurde die Dimensionalität des Systems verringert und das Verhalten von Ti^{3+} unter diesen Bedingungen verfolgt. Zum ersten Mal werden hier ESR-Untersuchungen mit Ergebnissen der optischen Absorption verknüpft, um Jahn-Teller-Polaronen genauer zu studieren. Die ESR liefert dabei hauptsächlich Informationen über die Jahn-Teller-Eigenschaften des Systems, während die optische Absorption die polaronischen Eigenschaften näher beleuchtet. Damit liegt ein „kanonisches“ Beispiel eines Jahn-Teller-Polarons vor (zitiert nach [29], siehe auch:[30]).

Die Untersuchung von Jahn-Teller-Polaronen unter uniaxialem Druck, setzt ein Verständnis des Jahn-Teller-Effektes und dessen Verhaltens unter Druck voraus. Auf die Einleitung und die beiden Kaptitel über die Probenbeschreibung und die experimentellen Methoden, folgt daher ein theoretischer Abschnitt über Elektron-Phonon-Kopplung. Hier geht es neben dem sogenannten $T_2 \otimes e$ und dem $E \otimes e$ Jahn-Teller-Effekt auch um Polaronen. Experimentell wurde der Jahn-Teller-Effekt unter uniaxialem Druck an verschiedenen Defektzentren verfolgt (Kapitel 5). Die hierbei gewonnenen Erkenntnisse lieferten eine Grundlage für die Messungen an den Jahn-Teller-Polaronen in $BaTiO_3$.

Jahn-Teller-Polaronen in Bariumtitanat wurden in unterschiedlich dotierten Kristallen mittels ESR und optischer Absorption untersucht. Uniaxialer Druck konnte jedoch nur bei den ESR-Messungen angelegt werden. Die Ergebnisse sind in Kapitel 6 dargestellt.

Im Anhang ist ein Defektzentrum beschrieben, dessen Symmetrie sowohl durch seine Position im Kristall als auch durch den Jahn-Teller-Effekt bestimmt wird. Auch dieses Zentrum reagiert auf uniaxialen Druck.

Kapitel 2

Bariumtitanat

Beim Abkühlen von titanreichen Schmelzlösungen aus BaO und TiO_2 (63.9 - 67.4 Mol-% TiO_2) kristallisiert kubisches $BaTiO_3$ bei Temperaturen von 1460 °C bis 1322 °C [31]. Abbildung 2.1 zeigt eine Einheitszelle dieses Kristalls, die aus einem Sauerstoffoktaeder mit einem Titan-Ion im Zentrum, der sich innerhalb eines Bariumwürfels befindet, aufgebaut ist. Dies ist die ideale Perowskitstruktur.

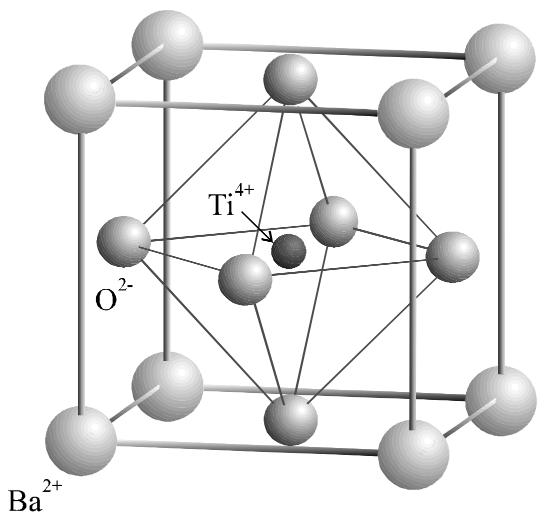


Abbildung 2.1: Die kubische Einheitszelle von $BaTiO_3$

Bei sinkenden Temperaturen behält der Kristall bis zu einer Temperatur von 130 °C die kubische Symmetrie bei. Dann erfolgt ein Übergang in die tetragonale Phase. Unterhalb von 9 °C ist die Kristallstruktur orthorhombisch, und bei tieferen Temperaturen als -90 °C liegt die rhomboedrische Phase vor [32]. Die nicht-kubischen Phasen sind durch eine Verschiebung der Ti^{4+}-Ionen gegenüber den übrigen Ionen in [100]-, [110]- bzw. [111]-Richtung gekennzeichnet. Hierdurch entsteht in jeder Elementarzelle ein elektrisches Dipolmoment. Es wird eine Spontanpolarisation beobachtet, deren Richtung durch elektrische Felder verändert werden kann [33]. Unterhalb von 130 °C ist $BaTiO_3$ daher ein Ferroelektrikum.

Kristallsystem	Gitterkonstanten / Å a	b	c	Raumgruppe
kubisch	3.996			Pm3m
tetragonal	3.992		4.036	P4mm
orthorhombisch	3.990	5.669	5.682	Amm2
rhomboedrisch	4.001, $\alpha = 89.85^o$			P3m

Tabelle 2.1: Maße und Symmetrien der Elementarzellen für die einzelnen Phasen von $BaTiO_3$ [32].

Bandstrukturrechnungen haben ergeben, daß das Leitungsband in $BaTiO_3$ hauptsächlich aus Titan-3d-Orbitalen aufgebaut ist. Das Valenzband besitzt dagegen im wesentlichen Sauerstoff-2p-Charakter [34]. Diese elektronische Struktur des idealen Kristalls wird durch Defekte gestört. Diese können extrinsische (z. B. Fremdatome) oder intrinsische Störstellen (z. B. Leerstellen) sein. Erstere werden unbeabsichtigt entweder durch die Kristallzuchtapparatur (insbesondere den Tiegel) oder durch Verunreinigungen der Ausgangsmaterialien eingebracht. Es wird jedoch auch gezielt mit Fremdatomen dotiert, um besondere Materialeigenschaften zu erhalten. In nominell undotierten Kristallen wurden eine Vielzahl von Störstellen identifiziert, wie Fe, Cr, Pt, Al, Rh, K, Na, die je nach Zustand des Kristalls in unterschiedlichen Ladungsstufen auftreten können [26, 35]. Beispiele für Akzeptordefekte, d. h. gegenüber dem Gitter negativ geladene Störstellen, im Grundzustand des Kristalls sind Fe^{3+}_{Ti}, Na^{+}_{Ba}, K^{+}_{Ba}. Es wurde beobachtet, daß der Einbau von Akzeptoren in das Gitter von der Bildung positiv geladenener Sauerstoffleerstellen (V_o) begleitet sein kann. Hierdurch wird Ladungsneutralität gewährleistet. Auch andere Donatordefekte, wie z. B. das in dieser Arbeit behandelte Nb^{5+} kommen für die Kompensation von Akzeptoren in Frage.

Ein Teil der untersuchten Kristalle wurde nahezu akzeptorfrei von Dr. C. Kuper in der Abteilung Kristallzüchtung der Universität Osnabrück hergestellt [36]. Als Bariumkomponente wurde ausgewaschenes $BaCO_3$ verwendet, das die am häufigsten in Bariumtitanat vorkommenden Akzeptoren Natrium und Kalium nur noch in sehr geringen Konzentrationen enthält (Na: < 3 ppm, K: < 1 ppm). Die Titankomponente TiO_2 wurde nach dem Sulfatprozeß [36] hergestellt. Das Endprodukt ist auch hier nur noch mit wenigen ppm an Alkalimetallen verunreinigt. Weiterhin enthält das so hergestellte Titanoxid 150 ppm Nb als Hintergrundverunreinigung. Die aus diesen Ausgangsstoffen synthetisierten Kristalle sind also schwach mit Niob dotiert. In $BaTiO_3$ ist Niob ein Donator, da es Ti^{4+} als Nb^{5+} substituiert. ESR-Untersuchungen haben gezeigt, daß nur ein kleiner Teil der Ti^{3+}-Elektronen an Nb^{5+} gebunden ist [28]. Nb^{5+} wirkt offenbar nur schwach anziehend auf das Ti^{3+}-3d-Elektron. Die Mehrheit der Leitungselektronen bewegt sich im Kristall, bis sie aufgrund der Elektron-Phonon-Wechselwirkung als Polaronen (oder Bipolaronen) lokalisiert werden.

Für die Züchtung der Kristalle wurde die Kristall-Vibrationsmethode (KVM) angewendet, bei der der Keim in eine übersättigte BaO - TiO_2-Schmelzlösung eingetaucht wird und die Kristallisation unter langsamer Abkühlung und gleichzeitiger Vibration des Keims erfolgt. Durch das vollständige Eintauchen des Keims in die Schmelzlösung werden sechs Wachstumsflächen vorgegeben. Dies ist ein Vorteil gegenüber dem üblicherweise angewandten TSSG Verfahren [37], da auch bei schlechter Keimqualität die Chancen recht groß sind, Proben der geforderten Größe und Qualität herstellen zu können.

Kristall	Herkunft / Zuchtmethode	Dotierung
gr43 gr44 gr45	*Universität Osnabrück* / KVM / gereinigte Ausgangskomp.	150 ppm Nb
gg86	*Univ. Osnabrück* / TSSG	1000 ppm Niob
68-2	*Univ. Dijon* / TSSG	nom. undotiert
gg9	*Univ. Osnabrück* / TSSG	10000 ppm Na 1000 ppm Rh
bamo	*Hughes Res. Lab.; Kalif.* / TSSG	5800 ppm Mo

Tabelle 2.2: Verwendete Kristalle

Eigens mit einer höheren Niobkonzentration hergestellte Kristalle wurden nach der TSSG-Methode unter Zugabe von Nb_2O_5 gezogen (1000 ppm Niob in der Schmelze). Es wurden hierbei Ausgangsmaterialien sehr hoher Reinheit verwendet, die, wie Kristallvergleiche gezeigt haben, die gleiche Qualität besitzen wie die der oben beschriebenen Reinigungsprozedur unterworfenen preiswerteren Substanzen [38].

Für die Untersuchungen zum Einfluß von uniaxialem Druck auf Jahn-Teller-Defektzentren wurde außerdem ein nominell undotierter Kristall, der von Prof. Dr. G. Godefroy (Universität Dijon) zur Verfügung gestellt wurde, sowie ein mit Molybdän dotierter Kristall aus Kalifornien (Dr. R. N. Schwartz, Hughes Research Laboratories, Malibu) verwendet. Des weiteren wurden Messungen an einigen Kristallen aus der Abteilung Kristallzüchtung der Universität Osnabrück durchgeführt, die speziell dotiert waren (s. o.).

Kapitel 3

Experimentelle Methoden

3.1 Elektronenspinresonanz (ESR)

Die Elektronenspinresonanz ist eine spektroskopische Technik, die u. a. zur Untersuchung von isolierten paramagnetischen Ionen und komplexen Defekten in isolierenden Festkörpern eingesetzt wird. Die Wechselwirkung der den Paramagnetismus hervorrufenden Elektronen- oder Lochspins mit ihrer Umgebung erzeugt für die mikroskopische Struktur des Zentrums charakteristische Spektren. Auf diese Weise können in günstigen Fällen sehr detaillierte Aussagen über die chemische Natur und die Anordnung der Atome in der unmittelbaren Nachbarschaft der ESR-Sonde getroffen werden. Darüberhinaus kann die ESR Informationen über die Struktur des elektronischen oder des vibronischen Grundzustandes und über Energieabstände zu höheren Zuständen liefern. Dies macht die ESR zu einer bedeutenden Methode zum Studium von intrinsischen und extrinsischen paramagnetischen Kristalldefekten.

3.1.1 Grundlagen

Ausgenutzt wird bei der ESR die Tatsache, daß ein magnetisches Feld die Spin-Entartung von Drehimpuls-Zuständen aufheben kann (Zeeman-Effekt). Übergänge zwischen den aufgespaltenen Energieniveaus werden mit einem zum statischen Magnetfeld $\vec{\mathrm{B}}$ transversal orientierten magnetischen Mikrowellenfeld der Frequenz ν induziert. Die Übergangsbedingung lautet:

$$h\nu = \Delta E = E_f - E_i = \mu_B g B \tag{3.1}$$

ΔE ist der Energieunterschied zwischen Anfangs- und Endzustand, charakterisiert durch die zugehörigen Energien $\mathrm{E_i}$ bzw. $\mathrm{E_f}$. Das Bohrsche Magneton wird mit μ_B bezeichnet. Der g-Wert ist in niedrigsymmetrischen Kristallfeldern abhängig von der Orientierung des Magnetfeldes bezüglich der Kristallachsen (siehe z. B. Gl. 3.6) .

Die energetische Aufspaltung läßt sich durch den Hamiltonoperator des anomalen Zeeman-Effektes beschreiben, wenn die Wechselwirkung mit dem umgebenden Kristall durch den entsprechenden Kristallfeldoperator $\mathcal{H}_\mathrm{cf}$ zusätzlich berücksichtigt wird.

$$\mathcal{H} = \mu_B \vec{B}(\vec{L} + g_e \vec{S}) + \lambda \vec{L}\vec{S} + \mathcal{H}_{cf} \tag{3.2}$$

Der g-Faktor des freien Elektrons ist hier mit g_e bezeichnet. λ ist der Spin-Bahn-Kopplungsparameter.

Für Übergangsmetall-Ionen in niedrigsymmetrischen Kristallfeldern ist die Kristallfeldaufspaltung des Hundschen Grundzustandes, bei Russel-Saunders-Kopplung gekennzeichnet durch die Drehimpulsquantenzahlen L und S, oft groß im Vergleich zur Spin-Bahn-Kopplung und zum Bahn-Zeeman-Effekt. Kristallfelder dieser Art führen darüber hinaus meist auch zu einem Bahn-Singulett-Grundzustand. Der in dieser Arbeit behandelte Jahn-Teller-Effekt (JTE) hat die Tendenz, die lokale Symmetrie eines Defektes spontan so stark zu erniedrigen, daß auch dann ein Bahn-Singulett-Grundzustand entsteht, wenn das statische Kristallfeld noch zu einer Bahnentartung führen würde. In Fällen eines nicht entarteten Bahnzustandes ist es sinnvoll, die Zeeman-Aufspaltung mit einem Spin-Hamilton-Operator zu beschreiben, der lediglich auf die Spinfreiheitsgrade des Grundzustandes ($|\mathrm{G}\rangle$) wirkt. Die Beimischung der höheren Zustände ($|\mathrm{n}\rangle$) durch Spin-Bahn-Kopplung und Bahn-Zeeman-Effekt wird durch Störungsrechnung berücksichtigt. Die geschilderte Situation trifft auf alle in dieser Arbeit auftretenden Zeeman-Untersuchungen zu. Für ein $\mathrm{S} = \frac{1}{2}$ System lautet der Spin-Hamiltonoperator [39]:

$$\mathcal{H} = \mu_B \vec{B} \overset{\leftrightarrow}{g} \vec{S} \tag{3.3}$$

mit dem g-Tensor:

$$\overleftrightarrow{g} = g_e \mathcal{I} + 2\lambda \overleftrightarrow{\Lambda} \tag{3.4}$$

und

$$\Lambda_{ij} = \sum_n \frac{\langle G|L_i|n\rangle\langle n|L_j|G\rangle}{W_n^0 - W_G^0} \tag{3.5}$$

W_n^0 und W_G^0 stehen für die Energien des jeweils ungestörten angeregten bzw. Grundzustandes. $\mathcal{I}$ ist der Einheitstensor.

Der g-Wert ist abhängig von der Orientierung des äußeren Magnetfeldes $\vec{B}$ in Bezug auf das das ESR-aktive Zentrum umgebende Kristallfeld. Für tetragonale Symmetrie wird er bei Stellung von $\vec{B}$ parallel sowie senkrecht zur vierzähligen Achse extremal. Im Hauptachsensystem sind dann zwei g-Tensorelemente gleich: $g_x = g_y \equiv g_\perp$, $g_z \equiv g_{||}$. Bei allgemeiner Orientierung von $\vec{B}$ gilt

$$g(\Theta) = \sqrt{g_{||}^2 \cdot sin^2\Theta + g_\perp^2 \cdot cos^2\Theta} \tag{3.6}$$

Θ ist der Winkel zwischen dem Magnetfeld und der C_4-Achse (z) des tetragonalen Zentrums. Bei Drehung des Magnetfeldes in der zu z senkrecht liegenden Ebene ist der jeweils geltende g-Wert unabhängig von der Richtung von $\vec{B}$.

Wechselwirkt der Spin $\vec{S}$ mit einem paramagnetischen Kern (Kernspin $\vec{I}$) seiner Umgebung, so ist der entsprechende Operator der Hyperfeinwechselwirkung hinzuzufügen:

$$\mathcal{H}_{SI} = \vec{S} \overleftrightarrow{A} \vec{I} \tag{3.7}$$

Der Hyperfeinwechselwirkungstensor wird mit $\overleftrightarrow{A}$ bezeichnet.

3.1.2 ^{2}D-Zustände im starken Kristallfeld

Ein oktaedrisches Kristallfeld spaltet einen fünffach bahnentarteten ^{2}D-Zustand (dieser entspricht einem Elektron oder Loch in einem d-Bahnorbital) in ein Triplett (T_2) und ein Dublett (E) auf. Unter einer zusätzlichen tetragonalen Störung verschwindet die Entartung des E-Zustandes, während das Triplett in ein Singulett und ein Dublett übergeht. Welcher der genannten Zustände der energetisch günstigste ist, hängt von der Art der tetragonalen Störung (Elongation oder Kompression des Oktaeders), der Ladung der Liganden und der Elektronenkonfiguration (d^1 oder d^9) des Zentralions ab. Die folgenden Betrachtungen legen eine negative Ligandenladung zugrunde (Sauerstoffoktaeder in Bariumtitanat). Ist sie positiv, so sind die auftretenden Ausdrücke für $3d^1$- und $3d^9$- Systeme jeweils zu vertauschen. In Tabelle 3.1 sind die möglichen Konfigurationen mit Angabe der jeweiligen Grundzustände und der sich nach Gl. 3.4 ergebenden g-Werte aufgelistet.

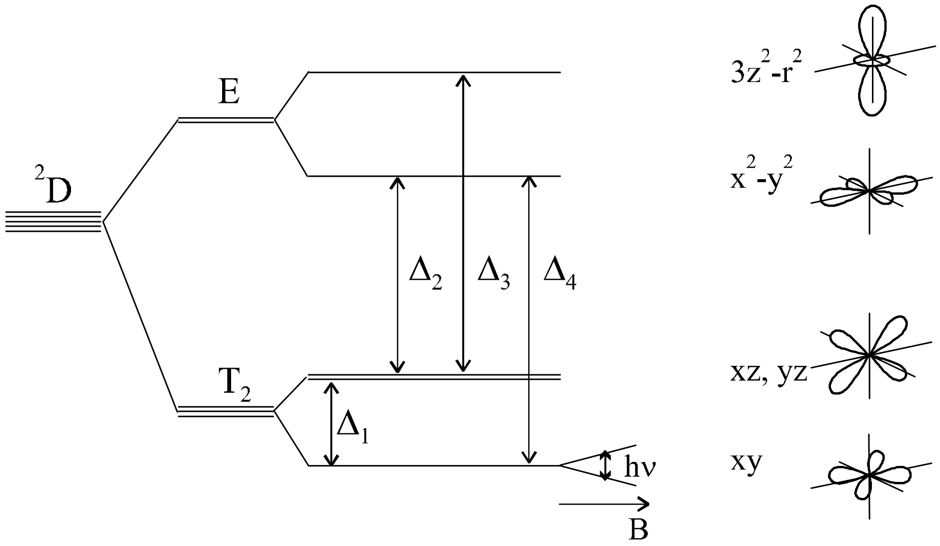


Abbildung 3.1: Aufspaltung eines ^{2}D-Zustands im oktaedrischen Kristallfeld mit tetragonaler Störung. Die gezeigte Anordnung der Energieniveaus ergibt sich für ein d^1-System in einem entlang der z-Achse komprimierten Oktaeder. Gezeigt ist auch die Aufhebung der Spin-Entartung des Grundzustandes in der ESR durch das Magnetfeld $\vec{B}$.

Bei ^{2}D-Zuständen erhält man den gerade dargestellten Fall immer dann, wenn die Spin-Bahn-Kopplung klein im Vergleich zur Kristallfeldaufspaltung am Ort des Zentralions ist. Dies ist in Bariumtitanat meistens gegeben, da die in der Struktur vorhandenen Oktaeder aus zweifach negativ geladenen Sauerstoff-Ionen aufgebaut sind und der Abstand zum

Zentralion mit ca. 2 Å relativ klein ist. Die oktaedrische Kristallfeldaufspaltung liegt für Ti^{3+} bei etwa 18000 cm^{-1} [40] während der Spin-Bahn-Kopplungsparameter für die verschiedenen Zentralionen zwischen 154 cm^{-1} (Ti^{3+}) und 829 cm^{-1} (Cu^{2+}) variiert [41].

El.-Konf.	tet. Störung	Grundzustand	g-Werte	Bemerkungen
d^1	Elongation	xz,yz	—	komplexe Theorie von g (Entartung führt zu JTE)
d^1	Kompression	xy	$g_{\|\|} = 2 - \frac{8k\lambda}{\Delta_4}$ $g_\perp = 2 - \frac{2k\lambda}{\Delta_1}$	$g_{\|\|} > g_\perp$, $\lambda > 0$
d^9	Elongation	$x^2 - y^2$	$g_{\|\|} = 2 - \frac{8k\lambda}{\Delta_4}$ $g_\perp = 2 - \frac{2k\lambda}{\Delta_2}$	$g_{\|\|} > g_\perp$, $\lambda < 0$
d^9	Kompression	$3z^2 - r^2$	$g_{\|\|} = 2$ $g_\perp = 2 - \frac{6k\lambda}{\Delta_3}$	$g_{\|\|} < g_\perp$, $\lambda < 0$

Tabelle 3.1: Grundzustände eines ^2D-Systems im starken oktaedrischen Kristallfeld mit tetragonaler Störung (Kompression und Elongation jeweils entlang z) [41]. Die angegebenen Ausdrücke für die g-Werte ergeben sich aus Gl. 3.4 durch Spezialisierung auf den jeweils vorliegenden Grundzustand. Der Faktor k (orbital reduction) trägt der Tatsache Rechnung, daß der Spin-Bahn-Kopplungs-Parameter im Kristall im Vergleich zum freien Ion reduziert ist.

3.1.3 Mehrelektronenzustände

Bei Systemen mit mehr als einem ungepaarten Elektron hängt die Verteilung der Elektronen auf die durch das Kristallfeld aufgespaltenen Bahnzustände von der Stärke der Elektron-Elektron-Wechselwirkung ab. Diese kann durchaus Werte erreichen, die mit der Größe des Kristallfeldes vergleichbar oder größer sind. Ist letzteres der Fall, werden die Elektronen gemäß den Hundschen Regeln auf die Bahnniveaus bei maximaler Parallelstellung der Spins verteilt. Andernfalls erfolgt ein Auffüllen der Zustände von niedrigeren zu höheren Energien, wobei die Maximierung der Spinquantenzahl nicht zu fordern ist (Abb. 3.2).

Als Beispiel wird nun die Elektronenkonfiguration $3d^7$ im oktaedrischen Kristallfeld negativ geladener Liganden mit tetragonaler Störung betrachtet. Beim in z-Richtung komprimierten Oktaeder besitzt das xy-Orbital für Elektronen die niedrigste Energie. Die energetische Reihenfolge der Bahnzustände ist die aus Abb. 3.1. Ist das Kristallfeld im Vergleich zur Elektron-Elektron-Wechselwirkung groß, so daß die Energieniveaus der Reihe nach gefüllt werden, erhält man ein ungepaartes Elektron in einem $x^2 - y^2$-Orbital. Es gilt $\lambda < 0$, da die d-Schale mehr als halbvoll ist, und es ergibt sich $g_{||} > g_{\perp}$. Beim elongierten Oktaeder sind die Energieniveaus vertauscht, das ungepaarte Elektron befindet sich in einem $3z^2 - r^2$-Orbital, und man erhält $g_{||} < g_{\perp}$. Für $3d^7$-Ionen ist die Theorie des g-Tensors komplexer als für ^2D-Systeme (siehe z. B. [42, 43] und Kapitel 5.3). Daher sind die Ausdrücke aus Tabelle 3.1 hier nicht anzuwenden.

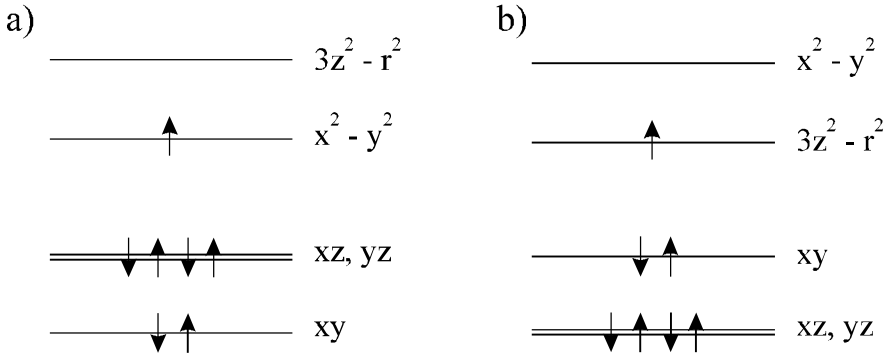


Abbildung 3.2: $3d^7$ im a) komprimierten b) elongierten Oktaeder aus negativ geladenen Liganden beim starken Kristallfeld („low-spin“).

Ist das Kristallfeld schwächer als die Elektron-Elektron-Wechselwirkung, erhält man für eine $3d^7$-Konfiguration unter Berücksichtigung der Hundschen Regeln ein $S = \frac{3}{2}$-System (siehe Abb. 3.3). Bei starker Elektron-Elektron-Wechselwirkung ergibt sich ein höherer Gesamtspin als bei schwacher, weshalb erstere als „high-spin“- und letztere als „low-spin“-Konfiguration bezeichnet wird. Beide sind anhand ihrer unterschiedlichen ESR-Signaturen zu unterscheiden.

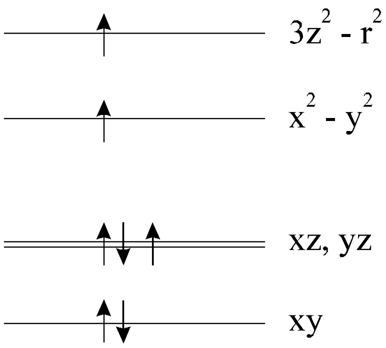


Abbildung 3.3: $3d^7$, „high-spin“-Konfiguration

3.1.4 Aufbau des ESR-Spektrometers

Die ESR-Messungen wurden mit einem Bruker ER 200 S-SRC-Spektrometer durchgeführt. Da magnetische Dipolübergänge im Vergleich zu elektrischen sehr geringe Übergangswahrscheinlichkeiten besitzen, wird das Wechselfeld am Ort der Probe resonant überhöht. Der hierfür verwendete Hohlraumresonator arbeitet nur bei einer bestimmten Frequenz optimal. Man benutzt deshalb ein elektromagnetisches Wechselfeld fester Frequenz und variiert die Feldstärke des statischen Magnetfeldes, um die Resonanzbedingung 3.1 zu erfüllen.

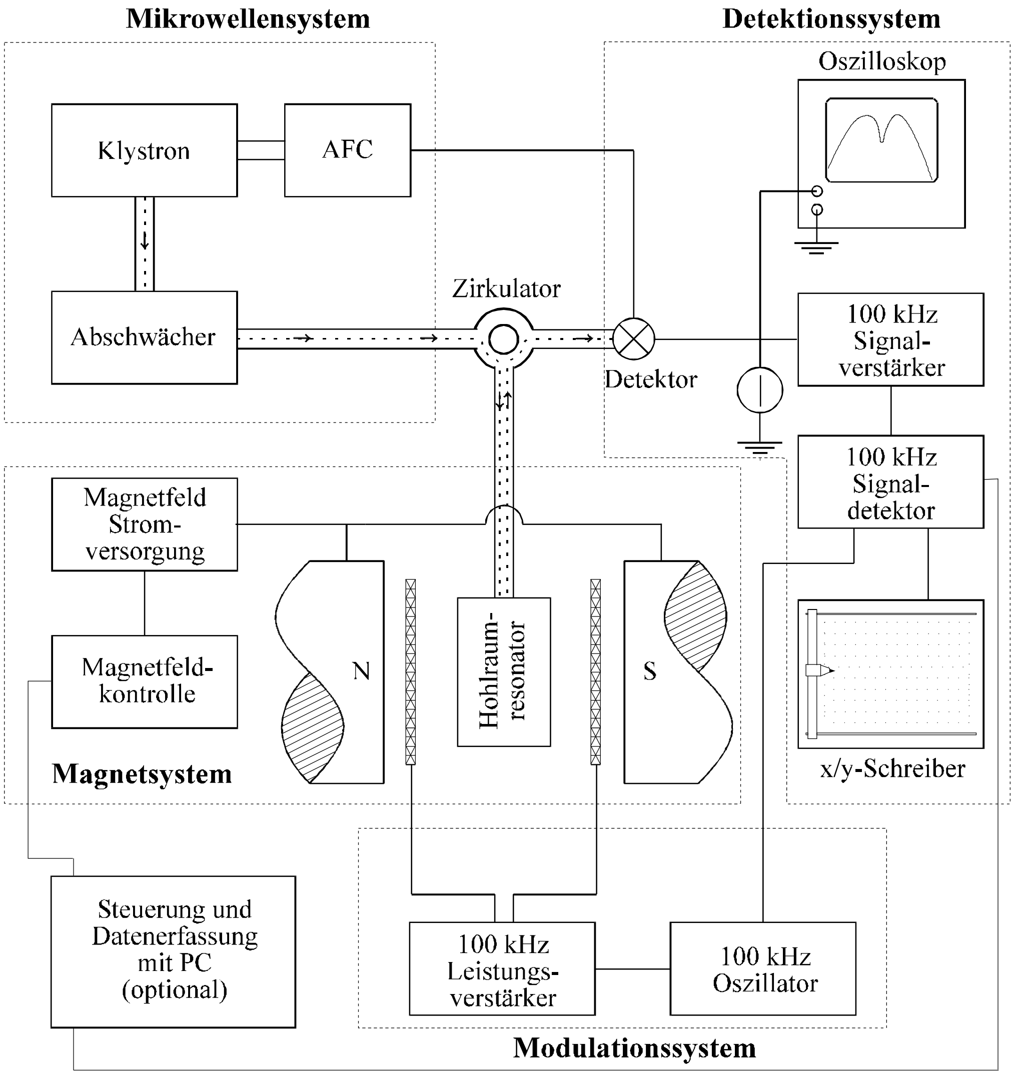


Abbildung 3.4: Schematischer Aufbau des verwendeten Spektrometers.

Die verwendete Mikrowellenstrahlung wird in einem Klystron erzeugt und über einen

Hohlleiter auf den Zirkulator geleitet. Von dort kann die Strahlung in den Resonator und an einen Detektor gelangen (siehe Abb. 3.4). Die Kopplung zwischen Resonator und Hohlleiter ist so abgestimmt, daß im Gleichgewicht keine Mikrowellenleistung den Detektor erreicht. Dies geschieht durch Anpassung des Wellenwiderstandes des Hohlleiters an den des Resonators. Absorbiert die Probe jedoch Mikrowellenstrahlung, ändert sie ihre Suszeptibilität und damit variiert auch der Wellenwiderstand des Resonators. Im Spin-Resonanzfall wird so Mikrowellenleistung reflektiert, und der Detektor erhält ein Signal. Die automatische Frequenzkontrolle (AFC) sorgt dafür, daß bei Schwankungen der Resonanzfrequenz des Resonators die Frequenz des Klystrons dieser angeglichen wird.

Da nur der magnetische Anteil des Wechselfeldes Übergänge induzieren kann, der im rechten Winkel zum statischen Magnetfeld steht, sind die Spulen, die dieses erzeugen, so angeordnet, daß beide Felder senkrecht zueinander stehen. Dem statischen Feld wird außerdem ein 100 kHz-Feld überlagert, um das Signal-Rausch-Verhältnis zu verbessern (Effektmodulation). Beim gleichmäßigen Durchfahren durch die Absorptionslinie wird so auch das Signal, das auf den Detektor fällt, mit dieser Frequenz amplitudenmoduliert. Man mißt im Endeffekt nicht die Absorptionslinie selbst, sondern deren Ableitungsstruktur, was die beobachteten Resonanzstrukturen verschärft und ihre Identifizierung erheblich erleichtert.

Um die für die Messungen notwendigen tiefen Temperaturen zu erreichen, wurde ein Helium-Durchfluß-Kryostat in Verbindung mit einem ITC-Temperaturregler der Firma Oxford eingesetzt.

3.1.5 Intensität des ESR-Signals

Die Intensität des ESR-Signals sinkt mit der Besetzungsdifferenz zwischen den beteiligten Energieniveaus. Nach Boltzmann gilt für die Besetzungszahlen (n_1, n_2) zweier Zustände mit der Energiedifferenz $E_2 - E_1 = \Delta E$

$$n_2 = n_1 \cdot exp(-\frac{\Delta E}{kT}) \tag{3.8}$$

D. h. die Besetzungsdifferenz ($\Delta n = n_2 - n_1$) und somit auch die Intensität der ESR (I_{ESR}) sinkt mit steigender Temperatur.

Bei der verwendeten Mikrowellenfrequenz von etwa 9 GHz ist das Produkt kT selbst bei T = 4.2 K noch 10 mal größer als die Energiedifferenz ΔE. Die Entwicklung von Gl. 3.8 ist daher gerechtfertigt und führt zu folgendem Ergebnis:

$$I_{ESR} \propto \Delta n = n_1 \cdot \frac{\Delta E}{kT} \tag{3.9}$$

Dies läßt sich alternativ folgendermaßen begründen: Wie oben beschrieben, wird die ESR bei dem vorliegenden Aufbau über den absorptiven Anteil der dynamischen Suszeptibilität ($\chi''(\omega)$) der Probe detektiert. Diese ist proportional zur statischen Suszeptibilität χ_0 [44], für die bei reinem Paramagnetismus nach Curie gilt:

$$\chi_0 = \frac{C}{T} \tag{3.10}$$

Die gemessene ESR-Intensität ist proportional zur absorbierten Mikrowellenleistung und diese wiederum zum absorptiven Anteil der dynamischen Suszeptibilität. Daher erhält man:

$$I_{ESR} \propto \chi_0 = \frac{C}{T} \tag{3.11}$$

Das Produkt $I_{ESR} \cdot T$ ist also temperaturunabhängig, soweit nur der Paramagnetismus des Sondenspins eine Rolle spielt. Es ist jedoch auch möglich, daß bei Temperaturänderung der paramagnetische Zustand der ESR-Spins be- oder entvölkert wird. $I_{ESR} \cdot T$ variiert dann mit der Temperatur, da die statische Suzeptibilität nicht mehr Curie-artig ist. Als

Ursache für die Besetzungsänderung kommen in $BaTiO_3$ die Bildung von Bipolaronen (S = 0, nicht ESR-aktiv) oder die thermische Aktivierung in dynamische Zustände (z. B. beim Jahn-Teller-Effekt, siehe Kapitel 4) in Frage.

3.2 Die Druckapparatur

Um uniaxialen Druck auf einen Kristall auszuüben, der sich im ESR-Resonator befindet, ist es notwendig, dort einen stabilen Druckstempel einzuführen. Dies bereitet Probleme, denn der zur Verfügung stehende Platz ist aufgrund des verwendeten Durchflußkryostaten, dessen Dewar sich innerhalb des Resonators befindet und einen Innendurchmesser von nur etwa 15 mm besitzt, beschränkt. Außerdem verschlechtert jedes zusätzlich eingebrachte Material die Güte des Hohlraums. Als tragfähiger Kompromiß ergab sich die in Abb. 3.5 gezeigte Anordnung. Druckluft, die über ein Ventil reguliert werden kann, drückt über eine Membran einen Stab auf die Probe. Diese wird durch ein Rohr gehalten. Dieser Aufbau ist eine Modifikation der von Th. W. Kool und W. E. Koopmans verwendeten Druckapparatur [45, 46].

Als Material für die in die Cavity hineinragenden Teile (ein Teil des Stabes sowie das Rohr) wurde Quarzglas verwendet. Es zeigte sich, daß dieser Aufbau stabil genug ist, um den verwendeten Drücken (etwa 0.3 GPa Dauerbelastung, 0.6 GPa kurzzeitig) standzuhalten und daß außerdem die Güte des Resonators nicht zu stark beeinträchtigt wird. Für das Quarzrohr wurde eine Wandstärke von 2 mm gewählt.

Die bei den Druckexperimenten eingesetzten Kristalle wurden auf zwei gegenüberliegenden Seiten poliert, um den Druck möglichst gleichmäßig auf der Oberfläche zu verteilen. Weiterhin wurden das Quarzrohr und der Stab an den Kontaktflächen mit dem Kristall mit Nylon abgepolstert. Auch mit dieser Vorsichtsmaßnahme führte uniaxialer Druck von mehr als 0.3 GPa bei wiederholter Anwendung zu Materialermüdung und Zerstörung der Kristalle. Da nur eine begrenzte Anzahl brauchbarer Proben zur Verfügung stand, wurde in der Regel unterhalb dieser Schwelle gearbeitet.

Zu beachten ist, daß der vorliegende Aufbau nur zuläßt, den uniaxialen Druck senkrecht zum statischen Magnetfeld anzulegen. Dieses ist haupsächlich durch die Abmessungen des Kryostaten in Magnetfeldrichtung bedingt. Es können daher Änderungen der ESR-relevanten Materialeigenschaften für $\vec{B}$ parallel zur Druckrichtung nicht sondiert werden.

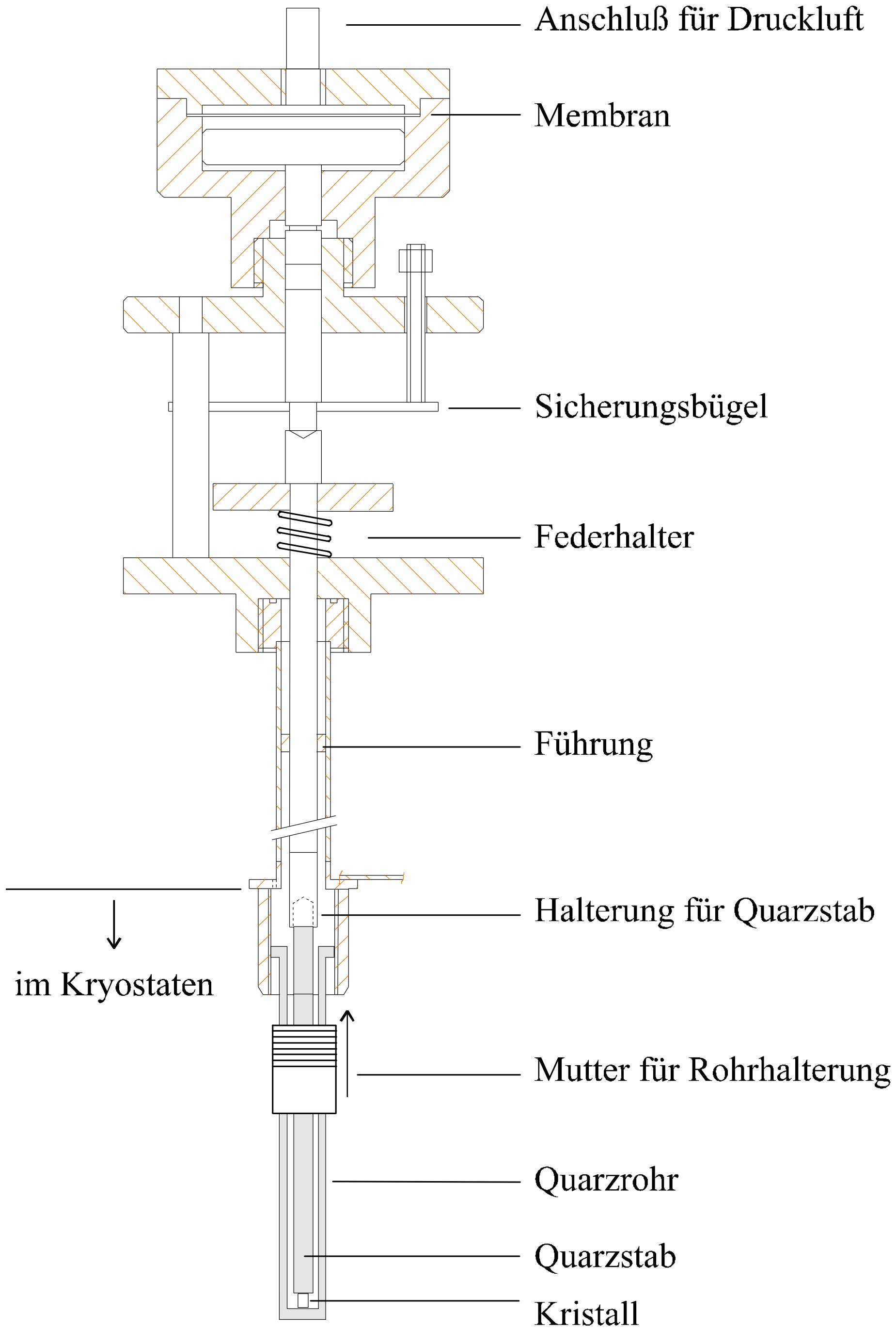


Abbildung 3.5: Schematischer Aufbau der Druckapparatur (nicht maßstabsgetreu).

Kapitel 4

Elektron-Phonon-Kopplung

Die Beschreibung der Eigenschaften eines Festkörpers wird durch die Aufteilung des Gesamtsystems in Elektronen und Ionenrümpfe wesentlich erleichtert. In einer Vielzahl von Fällen ergibt die getrennte Betrachtung der Bewegung der Elektronen und der der Ionenrümpfe (beschrieben durch Phononen) theoretische Ergebnisse, die mit dem Experiment in Einklang stehen. In der Praxis wird dieser Ansatz z. B. bei der Betrachtung optischer elektronischer Übergange durch Annahme eines starren Gitters verwendet. Die aus diesem Modell folgenden Ergebnisse sind richtig, wenn der Abstand der elektronischen Energieniveaus sehr viel größer ist als die Energie der Gitterschwingungen. Die sogenannten vibronischen Eigenfunktionen (Eigenfunktionen des Gesamtsystems aus elektronischem und vibratorischem Anteil) ergeben sich dann als Produkt der elektronischen und zugehörigen vibratorischen Wellenfunktionen (Born-Oppenheimer-Näherung, [47]). Die Kopplung zwischen den Subsystemen kann jedoch zu Effekten führen, die so nicht zu erklären sind. Zwei von ihnen werden im folgenden näher erläutert.

4.1 Der Jahn-Teller-Effekt

Der Jahn-Teller-Effekt ist eines dieser Phänomene. Die Kopplung der Elektronen an bestimmte Phononenmoden bewirkt eine Absenkung der Energie des elektronischen Systems. Nach einem Theorem von H. A. Jahn und E. Teller geschieht dies bei elektronischer Bahnentartung des Systems, vorliegend bei hoher Symmetrie [48, 49]. Dann ist der energetische Abstand zwischen den elektronischen Niveaus Null, d. h. klein gegenüber der Energie der Gitterschwingungen, und die Voraussetzung für die Born-Oppenheimer-Näherung ist nicht erfüllt. Durch Symmetriebrechung wird die Entartung aufgehoben. Der neue elektronische Grundzustand besitzt eine niedrigere Energie als der vorherige entartete Zustand. Beobachtet wird dieses Phänomen nicht nur lokal an isolierten Defekten sondern auch global, wenn der Kristall viele gleichartige Ionen mit bahnentarteten Grundzuständen enthält. Dieser kooperative Jahn-Teller-Effekt [50] wird z. B. herangezogen, um strukturelle Phasenübergänge in einigen Isolatoren sowie metallischen Verbindungen zu erklären [51]. Im folgenden wird der Jahn-Teller-Effekt an isolierten Zentren im Clustermodell betrachtet, d. h. nur die nächsten Nachbarn werden berücksichtigt.

Der Wechselwirkungsoperator zwischen Elektron (Koordinate $\vec{\mathrm{r}}$) und Phononen (Konfigurationskoordinaten $\mathrm{Q_i}$) lautet:

$$V(\vec{r}, Q) = V_0(\vec{r}) + \sum_i \left(\frac{\partial V}{\partial Q_i}\right)_0 Q_i + ... \tag{4.1}$$

Hier wurde das Kristallfeld in der Umgebung des betreffenden Ions nach den $\mathrm{Q_i}$ entwickelt. Der erste Term stellt das statische Kristallfeld hoher Symmetrie und der zweite den die Symmetrie brechenden Jahn-Teller-Operator dar. Betrachtet man nur lineare Kopplung, können alle weiteren Ordnungen vernachlässigt werden. Nach dem Hellmann-Feynman-Theorem ist eine Konfiguration instabil, wenn die auf einen elektronischen Zustand $|\mathrm{i}\rangle$ wirkende verallgemeinerte Kraft

$$F_k = -\left\langle i \left| \frac{\partial V}{\partial Q_k} \right| i \right\rangle \tag{4.2}$$

ungleich Null ist. Die entsprechende Konfiguration wird sich solange ändern, bis $\mathrm{F_k} = 0$ erreicht ist. In dieser Formulierung besagt das Jahn-Teller-Theorem, daß für entartete elektronische Zustände mindestens ein $\mathrm{Q_k}$ mit $\mathrm{Q_k} \neq \mathrm{Q_1}$ ($\mathrm{Q_1}$: totalsymmetrische Schwingung, Atmungsmode) existiert, das zu einer Kraft $\mathrm{F_k} \neq 0$ führt.

Transformiert, ohne Beschränkung der Allgemeinheit, der elektronische Zustand $|\mathrm{i}\rangle$ wie die irreduzible Darstellung Γ, folgt $\mathrm{F_k} \neq 0$, wenn

$$\Gamma \otimes \Gamma\left(\frac{\partial V}{\partial Q_k}\right) \otimes \Gamma = \Gamma \otimes \Gamma(Q_k) \otimes \Gamma \tag{4.3}$$

die identische Darstellung Γ_1 enthält oder, anders formuliert, wenn $\Gamma(Q_k)$ in dem Produkt $\Gamma \otimes \Gamma$ enthalten ist. Mit dieser Bedingung können für einen gegebenen elektronischen Zustand die Symmetrien der Phononenmoden ermittelt werden, die für eine Kopplung in Frage kommen. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich hauptsächlich mit d-Elektronen in oktaedrischer Symmetrie. Hierfür findet man zwei mögliche entartete Zustände, die sich wie Γ_3 (E-Zustand, zweifach entartet) bzw. Γ_5 (T_2-Zustand, dreifach entartet) tranformieren (siehe Abb. 3.1). Die einfachste Art des Jahn-Teller-Effektes erhält man in diesen Fällen bei der Kopplung an Phononen mit e-Symmetrie (siehe Abb. 4.1).

Die Bezeichnung des Jahn-Teller-Effektes richtet sich nach den Symmetrien der elektronischen Wellenfunktionen sowie der beteiligten Phononenmoden. Im folgenden wird die Kopplung von Elektronen in einem T_2- bzw. E-Zustand an Phononen mit e-Symmetrie im Clustermodell beschrieben ($T_2 \otimes e$ bzw. $E \otimes e$ Jahn-Teller-Effekt).

4.1.1 $T_2 \otimes e$

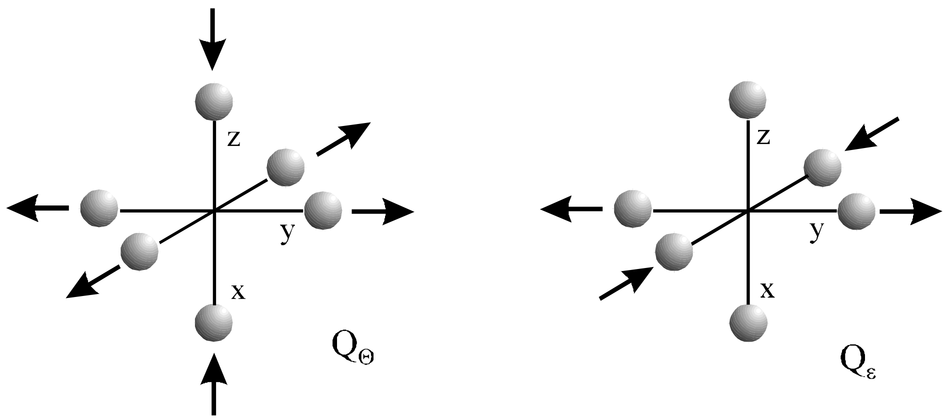


Abbildung 4.1: Die beiden miteinander entarteten e-Schwingungsmoden eines Oktaeders: Q_Θ und Q_ϵ.

Als Beispiel wird ein d-Elektron in einem oktaedrischen Kristallfeld betrachtet, dessen Grundzustand dreifach entartet ist und T_2-Charakter besitzt. Dies liegt in $BaTiO_3$ für ein Elektron auf Ti^{4+}-Platz in der kubischen Phase vor. Durch Wechselwirkung mit den vibratorischen Moden Q_Θ und Q_ϵ der Darstellung e ergibt sich eine Brechung der Kristallsymmetrie von kubisch nach tetragonal. Der neue elektronische Grundzustand ist ein Bahn-Singulett. Der Hamiltonoperator des Gesamtsystems lautet, wenn man nur den linearen Anteil der Elektron-Phonon-Kopplung berücksichtigt [52]:

$$H = E_0\mathcal{I} + \frac{1}{2\mu}[P_\Theta^2 + P_\epsilon^2 + \mu^2\omega^2(Q_\Theta^2 + Q_\epsilon^2)]\mathcal{I} + V[Q_\Theta\mathcal{E}_\Theta + Q_\epsilon\mathcal{E}_\epsilon] \tag{4.4}$$

P_Θ und P_ϵ sind die zu Q_Θ und Q_ϵ konjugierten Impulse; μ ist die effektive Masse und $\mathcal{I}$ die Einheitsmatrix. Die Stärke der Jahn-Teller-Kopplung wird durch den Koeffizienten V beschrieben. Die Matrixoperatoren $\mathcal{E}_\Theta$ und $\mathcal{E}_\epsilon$ wirken auf die elektronische T_2 - Basis und haben folgende Form:

$$\mathcal{E}_\Theta = \begin{pmatrix} +\frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & +\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad \mathcal{E}_\epsilon = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2}\sqrt{3} & 0 & 0 \\ 0 & +\frac{1}{2}\sqrt{3} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \tag{4.5}$$

Im $Q_\Theta - Q_\epsilon$-Raum erhält man hiermit drei Energieminima (Abb. 4.2), wobei jedem Minimum eine der drei vorher entarteten d-Wellenfunktionen entspricht. Die Äquipotentialflächen bilden drei disjunkte Paraboloide, für die gilt:

$$E_1 = E_1^0 + K\left[\left(Q_\Theta + \frac{V}{4K}\right)^2 + \left(Q_\epsilon - \frac{V\sqrt{3}}{4K}\right)^2\right] - \frac{V^2}{4K} \tag{4.6}$$

mit: $K = \mu\omega^2$. Die Energien E_2 und E_3 der anderen beiden Paraboloide ergeben sich analog.

Dies verdeutlicht, daß der Jahn-Teller-Effekt nicht die Entartung des vibronischen Zustandes aufhebt, sondern nur die elektronische Bahnentartung. Für eine vorgegebene Linearkombination von Q_Θ und Q_ϵ ist der Grundzustand eindeutig festgelegt. Jede der drei möglichen Verzerrungen des Oktaeders (in diesem Fall handelt es sich um Kompressionen längs der drei vierzähligen Richtungen) führt zu einer energetisch gleichwertigen Situation. Dies ist zu erwarten, da die Jahn-Teller-Kopplung eine innere Wechselwirkung des Systems ist und daher im Mittel keine Richtung vor einer anderen auszeichnen kann. Der Energiegewinn durch die Symmetrieerniedrigung, die Jahn-Teller-Energie, errechnet sich folgendermaßen [53]:

$$E_{JT} = \frac{V^2}{2\mu\omega^2} \tag{4.7}$$

Die effektive Masse μ der Schwingungsmode mit der Frequenz ω ist im Clustermodell näherungsweise die Masse eines nächsten Nachbarn (M), da das Zentralion nicht mitschwingt.

Allgemein ist das Elektron nicht auf eines der Minima beschränkt. Der Überlapp der elektronischen Wellenfunktionen in den drei Potentialtöpfen ist zwar Null (die elektronischen T_2-Basisfunktionen sind orthogonal zueinander) und damit ist in erster Ordnung auch kein Übergang zwischen den einzelnen Konfigurationen möglich. Nichtdiagonale Operatoren wie z. B. die Spin-Bahn-Kopplung führen aber zu einer Mischung der Zustände, so daß das Elektron zwischen den Minima fluktuieren kann.

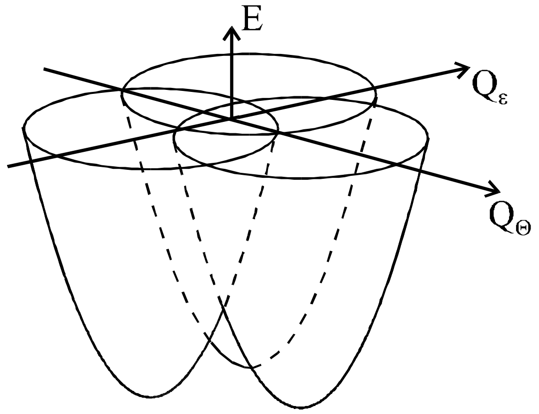


Abbildung 4.2: Äquipotentialflächen im Q_Θ - Q_ϵ-Raum beim $T_2 \otimes e$ *Jahn-Teller-Effekt.*

Die Stärke der Elektron-Phonon-Wechselwirkung bestimmt die Tiefe der Potentialtöpfe und deren Abstand im $Q_\Theta - Q_\epsilon$-Raum. Mit wachsender Kopplung steigt die Verweildauer des Elektrons in einem Minimum, da die Mischung der Zustände durch nichtdiagonale Operatoren abnimmt. Im Grenzfall verschwindenden Überlapps bleibt das Teilchen in einer Konfiguration gefangen; man spricht vom statischen Jahn-Teller-Effekt. Andernfalls wählt man die Bezeichnung dynamisch.

Ein dynamischer Jahn-Teller-Effekt kann im Experiment jedoch auch statisch erscheinen. Entscheidend ist hier das Verhältnis von Fluktuationsfrequenz des Elektrons und charakteristischer Frequenz der Meßmethode. Im quasi statischen Fall ist die Dynamik des Effektes an einer Reduktion einzelner Systemparameter zu erkennen. So nehmen die Matrixelemente nichtdiagonaler Operatoren (z. B. Bahndrehimpuls oder Spin-Bahn-Kopplung) so kleine Werte an, daß dies durch Kovalenz allein nicht mehr zu erklären ist [54, 55]. Beim $T_2 \otimes e$ Jahn-Teller-Effekt sind die vibronischen Eigenfunktionen Produkte jeweils einer elektronischen Eigenfunktion mit harmonischen Oszillatorzuständen:

$$\Psi_{in_\Theta n_\epsilon}(r, Q) = \psi_i(r) F_{n_\Theta}\left(Q_\Theta + \frac{Ve_{i\Theta}}{\mu\omega^2}\right) F_{n_\epsilon}\left(Q_\epsilon + \frac{Ve_{i\epsilon}}{\mu\omega^2}\right) \tag{4.8}$$

($e_{i\Theta}$ und $e_{i\epsilon}$ sind die entsprechenden diagonalen Komponenten von $\mathcal{E}_\Theta$ und $\mathcal{E}_\epsilon$). Diese Produktform ist bedingt durch die besondere Struktur des Hamiltonoperators, bei dem alle auftretenden Matrizen kommutieren und somit gleichzeitig diagonalisiert werden können. Matrixelemente von Operatoren ($\hat{O}$), die im System der drei elektronischen T_2- Funktionen nicht diagonal sind, werden im vibronischen Grundzustand ($n_\Theta = n_\epsilon = 0$) um einen Faktor κ reduziert, der sich aus dem Überlappungsintegral der vibratorischen Oszillatorfunktionen ergibt [52]:

$$\langle \Psi_{i00} | \hat{O} | \Psi_{j00} \rangle = \langle \psi_i | \hat{O} | \psi_j \rangle \cdot \kappa \tag{4.9}$$

$$\kappa = exp(-3E_{JT}/2\hbar\omega) \tag{4.10}$$

Die Aufhebung der Entartung der vibronischen Zustände gelingt beim $T_2 \otimes e$ Jahn-Teller-Effekt u. a. durch uniaxialen Druck (P). Hier liegt eine äußere Wechselwirkung vor, und daher kann eine der Raumrichtungen im Mittel gegen eine andere ausgezeichnet sein (zur Wirkung von äußerem uniaxialen Druck auf nichtkubische Systeme in kubischen Kristallen siehe [56]). Der äußere Druck wird in interne Verschiebungen u_i in Richtung x_i ($i = 1, 2, 3$) umgesetzt, wodurch der Zustand, dessen elektronischer Anteil die größte Aufenthaltswahrscheinlichkeit in der zur Druckrichtung senkrecht liegenden Ebene besitzt, gegenüber den anderen um den Energiebetrag ΔE abgesenkt wird (Abb. 4.3).

Ist der von außen angelegte einachsige Druck nicht zu groß, sind die erzeugten internen Verzerrungen sowie ΔE proportional zum Druck. Einen mathematischen Ausdruck erhält man hierfür, indem man den äußeren Druck unter Verwendung des Hookeschen Gesetzes in innere Spannungen umrechnet und diese als Störung auf das System wirken läßt. Für uniaxialen Druck in [100]-Richtung lautet die Störung [52]:

$$H_S = V_2[e_\Theta \mathcal{E}_\Theta + e_\epsilon \mathcal{E}_\epsilon] \tag{4.11}$$

mit:

$$\begin{aligned} e_\Theta &= e_{33} - \tfrac{1}{2}(e_{11} + e_{22}) \\ e_\epsilon &= \tfrac{\sqrt{3}}{2}(e_{11} - e_{22}) \\ e_{ij} &= \tfrac{1}{2}\left(\frac{\delta u_i}{\delta x_j} + \frac{\delta u_j}{\delta x_i}\right) \end{aligned} \tag{4.12}$$

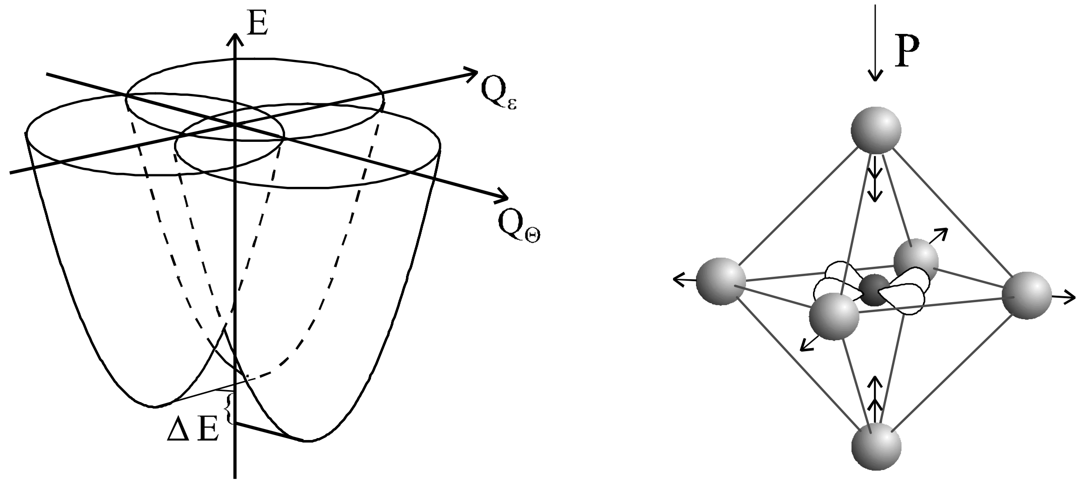


Abbildung 4.3: Energieabsenkung unter Druck (links) und zugehöriges elektronisches Grundzustandsorbital (rechts) bei negativ geladenen Liganden.

e_{ij} sind die Elemente des Spannungstensors (siehe [57]), V_2 ist der Spannungskopplungskoeffizient. Die Energieabsenkung ΔE ergibt sich zu [45]:

$$\Delta E = \frac{3}{2} V_2 (c_{11} - c_{12})^{-1} P_{[100]} \tag{4.13}$$

mit den Steifigkeitskonstanten c_{11} und c_{12}.

Auffällig ist die Ähnlichkeit von Gl. 4.11 mit dem dritten Teil von Gl. 4.4. Durch die Verzerrungen e_Θ und e_ϵ wird die Gleichgewichtslage der Phononenmoden verschoben [53]:

$$\begin{aligned} Q'_\Theta &= Q_\Theta + D e_\Theta \\ Q'_\epsilon &= Q_\epsilon + D e_\epsilon \end{aligned} \tag{4.14}$$

D ist ein von der Symmetrie der Umgebung und von der Größe des betrachteten Clusters abhängiger Skalar. Es gilt: $D = \frac{2}{\sqrt{3}}$ für ein oktaedrisches Kristallfeld bei ausschließlicher Berücksichtigung der nächsten Nachbarn. R ist der Abstand vom Zentralion zu diesen. Damit wird aus Gl. 4.11:

$$H_S = \frac{V_2}{D} [(Q'_\Theta - Q_\Theta)\mathcal{E}_\Theta + (Q'_\epsilon - Q_\epsilon)\mathcal{E}_\epsilon] \tag{4.15}$$

Der Spannungs- und der Jahn-Teller-Kopplungskoeffizient lassen sich also ineinander umrechnen. Bei alleiniger Berücksichtigung der nächsten Nachbarn in einem oktaedrischen Kristallfeld gilt:

$$V_2 = DV \tag{4.16}$$

Für die Jahn-Teller-Energie erhält man somit in diesem Clustermodell:

$$E_{JT} = \frac{3V_2^2}{8M\omega^2 R^2} \tag{4.17}$$

4.1.2 E $\otimes$ e

Betrachtet man nun beispielsweise ^{2}D-Lochzustände im oktaedrischen Kristallfeld, so liegen die E-Orbitale energetisch am niedrigsten (siehe Tabelle 3.1). Auch in diesem Fall führt eine Kopplung an e-Moden zum Jahn-Teller-Effekt und zur Aufhebung der elektronischen Entartung. Betrachtet man bei diesem sogenannten E $\otimes$ e Jahn-Teller-Effekt nur lineare Kopplung, erhält man im Q_Θ - Q_ϵ-Raum ein Kontinuum von Grundzuständen, für die gilt [58]:

$$(Q_\Theta^2 + Q_\epsilon^2)^{\frac{1}{2}} = \frac{|V|}{\mu\omega^2} \tag{4.18}$$

Da keine Barriere zwischen den äquivalent verzerrten Situationen vorliegt, ist dies der dynamische Jahn-Teller-Effekt. Das Loch kann ungehindert zwischen den verschiedenen Konfigurationen und damit elektronischen Zuständen fluktuieren. Der vibronische Grundzustand ist hier zweifach entartet: im Raum der Auslenkungkoordinaten kann eine Bewegung des Lochs im oder entgegen dem Uhrzeigersinn erfolgen. Erst die Hinzunahme von nichtlinearen Termen, die die Q_Θ bzw. Q_ϵ in quadratischer oder höherer Ordnung enthalten, führt zur Ausbildung von drei Energieminima, die zur Elongation bzw. Kompression des Oktaeders enlang der kubischen Achsen gehören („warping") [59]. Der vibronische Grundzustand ist dann dreifach entartet. Im Gegensatz zum $T_2 \otimes$ e Jahn-Teller-Effekt sind die elektronischen Wellenfunktionen in den drei Potentialtöpfen nicht orthogonal zueinander, sondern besitzen ein endliches Überlappungsintegral. Bei genügend kleiner

Barriere oder genügend hoher Temperatur ist deshalb auch ohne die Anwesenheit nichtdiagonaler Störungen wie z. B. der Spin-Bahn-Kopplung, entweder ein Tunneln oder ein thermischer Übergang zwischen ihnen möglich.

Um zu verstehen, wie es möglich ist, daß im dynamischen Grenzfall eine zweifache Entartung des vibronischen Grundzustandes vorliegt, während der statische Jahn-Teller-Effekt durch eine dreifache Entartung gekennzeichnet ist, müssen die angeregten Zustände in die Betrachtung miteinbezogen werden. Der erste angeregte Zustand, der beim dynamischen Jahn-Teller-Effekt bei linearer Kopplung zweifach zufällig entartet ist (A_1, A_2), wird durch das „warping“ aufgespalten. Der energetische Abstand des A_1 oder A_2-Singuletts zum Grundzustand ist die Tunnelaufspaltung (3Γ, siehe Abb. 4.5). Sie ist im dynamischen Fall besonders groß, da dann die Tunnelbarrieren sehr klein sind und damit ein Tunneln leicht möglich ist. Bei Verringerung der Jahn-Teller-Energie, also beim Übergang zum statischen Limit, nähert sich das angeregte Singulett dem Grundzustand asymptotisch an. Dies führt zu der beim statischen Jahn-Teller-Effekt beobachteten dreifachen Entartung des Grundzustandes.

Die zweifache Entartung des vibronischen E-Grundzustandes wird durch interne Verspannungen, beschrieben durch den Parameter $\delta \propto (e_\Theta^2 + e_\epsilon^2)^{\frac{1}{2}}$, aufgehoben. Bei großer Tunnelaufspaltung können genügend große δ den dynamischen Effekt in einen statischen verwandeln, wenn die Aufspaltung der E-Niveaus vergleichbar mit Γ wird. Das Verhältnis $\frac{\delta}{\Gamma}$ bestimmt, ob ein dynamischer oder ein statischer Jahn-Teller-Effekt im Experiment auftritt (bei inhomogenen Verspannungen wird der Mittelwert $\bar{\delta}$ verwendet).

R. W. Reynolds et al. haben dieses Problem näher untersucht und den $E \otimes e$ Jahn-Teller-Effekt nach vier Stufen klassifiziert [60, 61], (siehe auch [62], zur Veranschaulichung der jeweiligen experimentellen Konsequenzen siehe Abb. 4.5):

Rein dynamisch: ($\frac{\bar{\delta}}{3\Gamma} < 0.1$)

Die A-Niveaus sind weit genug vom E-Grundzustand entfernt. In der ESR werden zwei Resonanzen beobachtet: $g_\pm = g_1 \pm q g_2[1 - 3(l^2m^2 + m^2n^2 + n^2l^2)]^{\frac{1}{2}}$. Die Richtungskosinus sind mit l, m, n bezeichnet. Die g-Werte g_1 bzw. g_2 sind der isotrope und anisotrope Anteil des g-Tensors. Der Reduktionsfaktor q (in Analogie zu Gl. 4.10) liegt zwischen 0 und 0.5. Für B||[100] erhält man hiermit:

$$g_\pm = g_1 \pm q g_2. \tag{4.19}$$

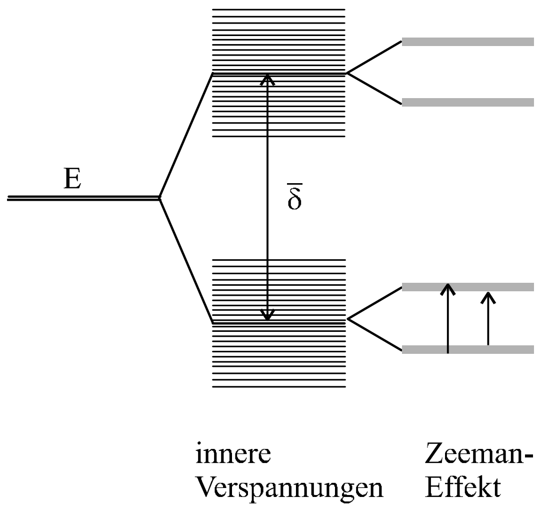


Abbildung 4.4: Aufspaltung des vibronischen Grundzustandes durch innere Verzerrungen. Die Pfeile im rechten Teil der Abbildung deuten die erlaubten ESR-Übergänge mit $\Delta M_s = \pm 1$ und $\Delta M_I = 0$ beim dynamischen Jahn-Teller-Effekt für ein festes Magnetfeld an.

Quasidynamisch ($0.1 < \frac{\bar{\delta}}{3\Gamma} < 0.8$):

Das ESR-Spektrum besteht ebenfalls aus nur zwei Linien. Die Kopplung des angeregten Singuletts an einen der beiden vibronischen Grundzustände durch die inneren Spannungen bewirkt jedoch eine Verbreiterung und Verschiebung einer Linie und zwar so, daß sich der Abstand zwischen den Resonanzen vergrößert.

Quasistatisch ($0.8 < \frac{\bar{\delta}}{3\Gamma} < 5$):

Drei Spektren tetragonaler Symmetrie werden beobachtet, entsprechend den drei möglichen Verzerrungsachsen des Oktaeders beim statischen Jahn-Teller Effekt. Für B||[100] fallen zwei der drei ESR-Linien zusammen. Der Abstand der zwei verbleibenden Signale ist nun wiederum größer als im quasidynamischen Fall. Die Kopplung zwischen angeregtem Singulett und einem der E-Zustände ist noch an der inhomogenen Linienform der verschobenen Linie zu erkennen.

Rein statisch ($\frac{\bar{\delta}}{3\Gamma} > 5$):

Die tetragonalen Spektren weisen eine symmetrische Linienform auf, da die Resonanzen nur durch die im Vergleich zur Tunnelaufspaltung starken Verspannungen bestimmt werden. Im Vergleich zum quasistatischen Fall liegen die Linien bei gleicher Ausrichtung des

Magnetfeldes noch weiter auseinander. Die bei B||[100] gemessenen g-Werte ergeben sich zu:

$$\begin{aligned} g_{s1} &= g_1 \mp 2qg_2 \\ g_{s2} &= g_1 \pm qg_2 \end{aligned} \tag{4.20}$$

wobei das obere (untere) Zeichen erhalten wird, wenn der angeregte Zustand A_1 (A_2) dem Grundzustand am nächsten liegt. Welcher der beiden Werte g_{s1} und g_{s2} den für tetragonale Symmetie charakteristischen Größen $g_{||}$ und $g_{\perp}$ entspricht, hängt von der verwirklichten Verzerrung (Elongation oder Kompression) ab.

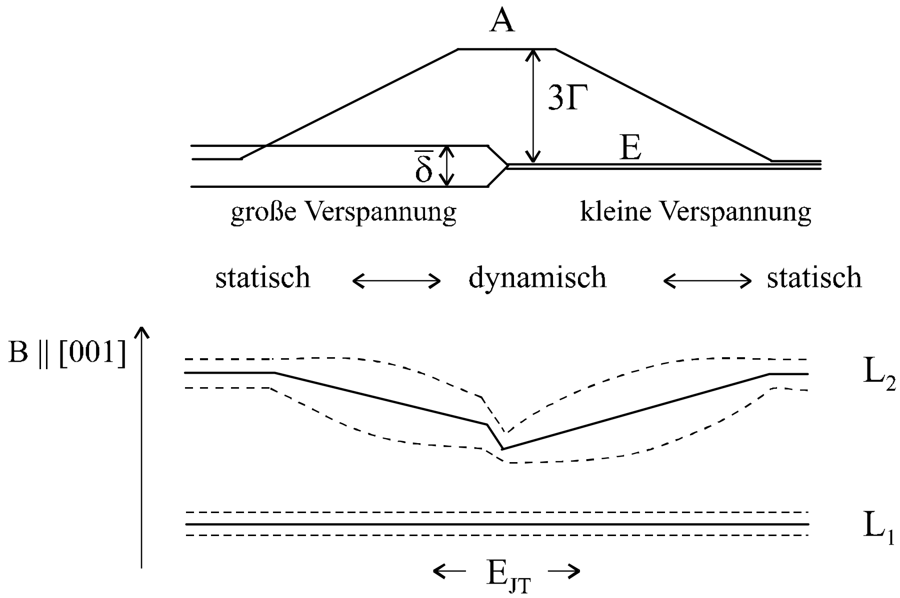


Abbildung 4.5: Oben: Energieniveaus beim $E \otimes e$ Jahn-Teller-Effekt bei Veränderung der Jahn-Teller-Energie (E_{JT}) mit kleinen bzw. großen inneren Verspannungen $\bar{\delta}$. Unten: Zugehörige Linienpositionen der ESR-Signale des jeweiligen Grundzustandes (durchgezogene Linien, L_1, L_2) mit Breite (gestrichelt). Der Jahn-Teller-Effekt ist bei geringem E_{JT} dynamisch; der Linienabstand ist klein, da über die während des Tunnels „besuchten" Positionen gemittelt wird. Mit steigendem E_{JT} wird die Mittelung reduziert, und die Spektren sind durch die Anisotropie der lokalen Zustände bestimmt (größerer Linienabstand, statischer Jahn-Teller-Effekt). Im realen Kristall sind immer zumindest kleine innere Verspannungen vorhanden. Deshalb sind auch bei der betrachteten Orientierung von $\vec{B}$ (parallel zu einer vierzähligen Kristallrichtung) immer zwei Linien zu beobachten (vgl. Abb. 4.4)

.

Beobachtet wurden diese verschiedenen Erscheinungsformen des Jahn-Teller-Effektes u. a. an Ag^{2+} ($4d^9$) in den Substanzen SrO, CaO und MgO [63].

Die Verschiebung der Resonanzen und die Änderung ihrer Linienbreite in Abhängigkeit von dem Quotienten $\frac{\bar{\delta}}{3\Gamma}$ ist charakteristisch für den $E \otimes e$ Jahn-Teller-Effekt. Beim $T_2 \otimes e$ Jahn-Teller-Effekt ist ein Einfluß der Jahn-Teller-Energie nur indirekt über den Reduktionsfaktor κ (Gl. 4.10), der dann z. B. die Stärke der effektiven Spin-Bahn-Kopplung bestimmt, möglich. Dies ist bedingt durch die andere Struktur des Systems. Hier sind die elektronischen Teile der Jahn-Teller-Grundzustände orthogonal zueinander, während sie dies beim $E \otimes e$-Fall nicht sind. Ohne zusätzliche nicht-diagonale Störungen findet beim $T_2 \otimes e$ Jahn-Teller-Effekt keine Mischung der elektronischen Zustände statt. Auch vorstellbar ist, daß bei inneren Verspannungen, die größer sind als die Elektron-Phonon-Kopplung, eine Verschiebung der Linien beobachtet wird. In diesem Fall kann man dann jedoch nicht mehr von einem Jahn-Teller-Effekt sprechen. Eine Änderung der Linienbreite ist nur dann zu erwarten, wenn beispielsweise durch äußeren Druck inhomogene innere Verspannungen gleichgerichtet werden.

4.2 Polaronen

4.2.1 Dielektrische Polaronen

Auch die Bildung von Polaronen ist ein Effekt, der durch die Elektron-Phonon-Kopplung zustande kommt. Befindet sich ein zusätzlicher Ladungsträger an einem Gitterplatz, so sorgt die Coulomb-Wechselwirkung mit den Nachbarn, die sowohl kurz- als auch langreichweitige Anteile besitzt, lokal für eine Anhebung der Energie. Die Umgebung des geladenen Teilchens reagiert hierauf mit einer Relaxation in eine neue Gleichgewichtslage. Dies führt zu einer Absenkung der Energie des Ladungsträgers und bei genügend starker Kopplung zu einem gebundenen Zustand. Da die Anwesenheit des Elektrons oder Lochs selbst die Bildung der Potentialmulde bewirkt, spricht man von Selbsteingrabung. Das aus der verzerrten Umgebung sowie dem Ladungsträger bestehende Quasiteilchen nennt man Polaron.

Bei Selbstlokalisierung eines Polarons wird die Quasientartung der Bandzustände eines Kristalls aufgrund des Bruchs der Translationssymmetrie aufgehoben. Dabei spaltet bei starker Kopplung ein Zustand aus dem Quasikontinuum dieser Bandzustände ab und wird polaronischer Zustand, d. h. der vibronische Grundzustand des aus Bandzuständen und Phononen gekoppelten Systems.

Die Eigenschaften von Polaronen hängen davon ab, ob die zu ihrer Entstehung beitragenden Kräfte eher lang- oder kurzreichweitigen Charakter besitzen. Kurze Reichweite kann durch das sogenannte Deformationspotential realisiert sein. In diesem Fall bewirkt z. B. die Anwesenheit eines Elektrons in einem antibindenden Orbital ein Abrücken der nächsten Nachbarn. Die Wechselwirkung reicht hier nur so weit, wie sich das antibindende Orbital erstreckt. Es bildet sich ein kleines Polaron, das definitionsgemäß etwa einen Gitterplatz einnimmt. Da der zusätzliche Ladungsträger an jedem der vielen äquivalenten Gitterplätze eingefangen sein kann, erwartet man eine Bandbildung dieser Quasiteilchen. Die Breite der Bänder wird von dem Produkt aus elektronischem und vibratorischem Überlappungsintegral bestimmt und ist in der Regel sehr klein. Bandtransport kleiner Polaronen ist somit theoretisch nur bei sehr tiefen Temperaturen und in idealen Kristallen ohne Störungen zu beobachten [65]. Oberhalb dieser Temperatur erfolgt eine Fortbewegung durch das sogenannte Hopping. Dabei handelt es sich um einen thermisch aktivierten Anregungsprozeß, bei dem sich zuerst Anfangs- und Endplatz ent- bzw. verzerren, bis Resonanz zwischen ihnen eintritt (Energieresonanz) und dann der Übergang des Elektrons stattfindet. Die

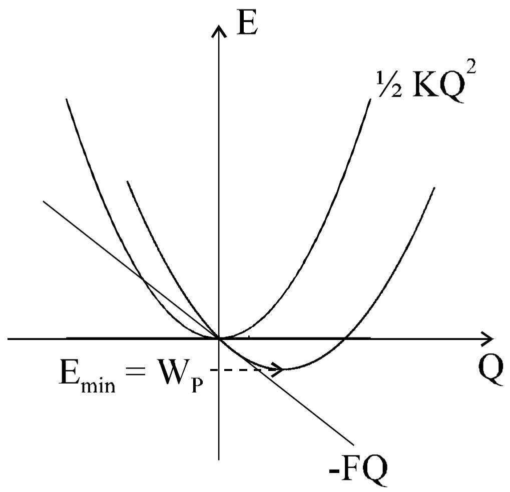


Abbildung 4.6: Die Bildung eines kleinen Polarons. Dem Energiebedarf für die Verzerrung der Umgebung (elastische Energie: $E_{elast} = \frac{1}{2}KQ^2$) steht der Energiegewinn durch die Coulomb-Wechselwirkung gegenüber (in erster Näherung linear in Q: $E_C = -FQ$). Ist letzterer groß genug, entsteht ein gebundener Zustand. (F ist die Kraft, die der Ladungsträger auf seine Umgebung ausübt, Q der Weg den die Nachbarn unter Wirkung dieser Kraft zurücklegen.)

Beweglichkeit von kleinen Polaronen nimmt im Bereich des Hoppings wegen der Beteiligung von Phononen mit sinkender Temperatur ab. Stehen höhere als thermische Energien zur Verfügung (z. B. elektromagnetische Felder optischer Frequenzen) ist auch ein direkter Franck-Condon-Übergang mit anschließender Relaxation möglich. Die hierfür notwendigen Wellenlängen liegen im roten bis infraroten Spektralbereich. Nach Fermis Goldener Regel gilt für die Übergangswahrscheinlichkeit aufgrund des Übergangsdipols er:

$$w_{if} \propto |\langle\Phi_f| - er|\Phi_i\rangle|^2 = |\langle\phi_f| - er|\phi_i\rangle|^2 \cdot |\langle\chi_f|\chi_i\rangle|^2 \tag{4.21}$$

$\Phi_{\mathrm{f,i}}$, $\phi_{\mathrm{f,i}}$ und $\chi_{\mathrm{f,i}}$ sind der vibronische, der elektronische und der vibratorische End- bzw. Anfangszustand. Die sich hieraus ergebende Absorptionsbande ist bei starker Elektron-Phonon-Kopplung Gauss-förmig [64], und für Temperaturen $\mathrm{T} > \frac{\Theta}{2}$ (Θ = Debyetemperatur) gilt:

$$\alpha = n_P \cdot \frac{2(\pi)^{\frac{3}{2}} e^2 J^2 a^2}{\hbar^2 \omega c \sqrt{4 W_P kT}} \cdot exp\{-\frac{(\hbar\omega - 2W_P)^2}{4 W_P kT}\} \tag{4.22}$$

mit der polaronischen Bindungsenergie W_P und der Boltzmannkonstanten k. Die Gitterkonstante wird hier mit a bezeichnet, c steht für die Lichtgeschwindigkeit und n_P ist die Polaronendichte im Material. J ist der elektronische Transfer von Platz zu Platz. Die Theorie der optischen Absorption kleiner Polaronen geht auf H. G. Reik zurück [66].

Bei für die Polaronenbildung zu schwacher Elektron-Phonon-Wechselwirkung, ist eine Lokalisierung von Leitungselektronen auch durch inhomogene innere Potentiale möglich. Dies wird als Anderson-Lokalisierung bezeichnet und tritt ein, wenn das Austauschintegral J, renormalisiert durch den vibronischen Überlapp zwischen benachbarten Plätzen, die Bedingung

$$J = J_0 \cdot \exp(-\gamma(E_{JT}/\hbar\omega)) \leq V_c \tag{4.23}$$

erfüllt [67]. J_0 ist das nicht renormalisierte Austauschintegral, γ ein dimensionsloser Faktor mit $0 < \gamma \leq 1$ und V_c ein Maß für die Potentialfluktuationen.

Die Bildung von großen Polaronen erfolgt bei überwiegend langreichweitiger Elektron-Phonon-Wechselwirkung. Sie können sich kohärent durch das Band bewegen, verhalten sich also wie schwere Elektronen; k bleibt eine gute Quantenzahl. Die Dissoziation eines großen Polarons, d. h. die Anregung des selbsteingegrabenen Ladungsträgers in Bandzustände freier Elektronen, ist mit Licht möglich. Empirisch findet man, daß die hierfür benötigten Energien vergleichbar mit den optischen Anregungsenergien kleiner Polaronen sind. Die Formen der Absorptionsbanden unterscheiden sich jedoch stark voneinander.

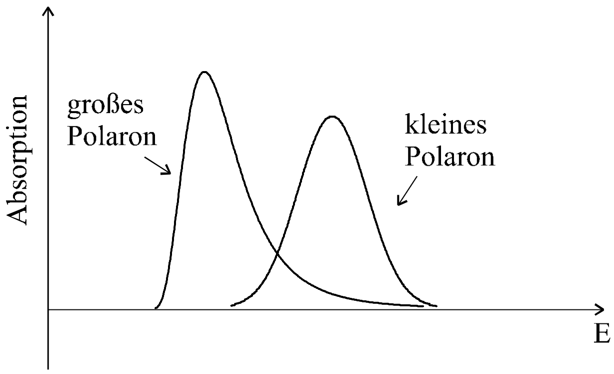


Abbildung 4.7: Die Form optischer Absorptionsbanden für kleine und große Polaronen.

Zur Photoionisation eines großen Polarons ist es notwendig, eine Schwellenenergie, nämlich die elektronische Bindungsenergie des großen Polarons, zu überschreiten. Die Absorptionsbande steigt deshalb bei niedrigen Energien steil an, erreicht ein Maximum und fällt dann flacher ab. Einen Ausdruck für den optischen Absorptionskoeffizienten erhält man wiederum unter Anwendung der Goldenen Regel, indem man den Anfangszustand als Wasserstoff-ähnlich mit einem effektiven Bohrschen Radius R annimmt und den Endzustand als Bloch-Welle im Bandkontinuum mit dem Wellenvektor $\vec{k}$ ansetzt [64]:

$$\alpha = n_P \cdot \frac{128\pi e^2}{3m\omega c\epsilon_0} \cdot \frac{(kR)^3}{[1+(kR)^2]^4} \tag{4.24}$$

Der Betrag des Wellenvektors $\vec{k}$ ist hier mit k bezeichnet. Es gilt: $\mathrm{k} = \sqrt{2\mathrm{m}(\hbar\omega - 3\mathrm{W_P})}/\hbar$, mit der Masse des freien Teilchens m. Große und kleine Polaronen lassen sich somit anhand der Form ihrer Absorptionsbande unterscheiden.

4.2.2 Jahn-Teller-Polaronen

Die Bildung der oben beschriebenen dielektrischen Polaronen beruht auf der Wechselwirkung mit dem umgebenden Medium, dem Dielektrikum. Die Verzerrung war als kugelsymmetrisch um das Elektron herum angenommen, ist also punktsymmetrieerhaltend. Dies entspricht der Kopplung des elektronischen Systems an eine Atmungsmode.

Ist der elektronische Ausgangszustand bahnentartet, kann sich eine niedrigsymmetrische Verzerrung aufgrund eines Jahn-Teller-Effektes ergeben. Hier erfolgt unter Beteiligung niedersymmetrischer Phononen eine Brechung der Punktsymmetrie. Da das Quasiteilchen, bestehend aus Elektron plus verzerrter Umgebung, eingebettet in den ungestörten Hintergrund, wie ein Polaron außerdem die Translationssymmetrie des Kristalls bricht, wird es als Jahn-Teller-Polaron bezeichnet [4].

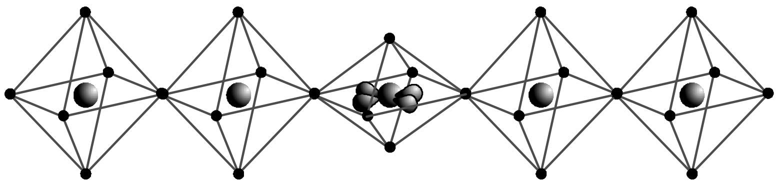


Abbildung 4.8: Eindimensionales Schema eines Jahn-Teller-Polaron in $BaTiO_3$. Der verzerrte Oktaeder, in dem sich das Elektron auf Titan-Platz befindet (dargestellt durch eine d-Wellenfunktion), bricht die Translationssymmetrie der Kette

Auch Defektzentren brechen die Translationsymmetrie eines Gitters. Ladungsträger, die hier eingefangen werden, lokalisieren sich jedoch nicht aufgrund der Elektron-Phonon-Wechselwirkung, sondern wegen der Potentialmulde, die diese Defekte im idealen Kristall bilden. Störstellen können deshalb nicht als Polaronen klassifiziert werden. Zur Bindungsenergie kann jedoch auch hier die Wechselwirkung des Ladungsträgers mit dem Gitter mehr oder weniger stark beitragen. Man kann in diesen Fällen daher auch von gebundenen Polaronen sprechen.

4.2.3 Bipolaronen

Bipolaronen sind zwei durch eine gemeinsame Gitterverzerrung aneinander gebundene Polaronen. Die Kraft, die zwei Ladungsträger auf die Umgebung ausüben, ist doppelt so groß wie beim normalen Polaron. Beim Bipolaron ist die daraus resultierende zusätzliche Absenkungsenergie größer als die Abstoßung zwischen den gleichnamigen Ladungen.

Ein kleines Bipolaron kann aus zwei Ladungsträgern auf einem Gitterplatz bestehen (Anderson-Bipolaron) oder auf zwei benachbarten Plätzen. Letztere ist die in oxidischen Kristallen häufiger vorkommende Realisierung (z. B. O_2^{2-}-Bipolaron in $BaTiO_3$ [68, 69]).

Die optische Absorption von Bipolaronen ähnelt der der Polaronenart, aus der sie zusammengesetzt sind. Die Banden sind jedoch zu höheren Energien verschoben.

4.2.4 Jahn-Teller-Effekt und Polaronen im Vergleich

Die durch den Jahn-Teller-Effekt bedingten Eigenschaften eines Festkörpers zeigen lokal ebenso wie global Ähnlichkeiten mit denen von Polaronen. Beim dynamischen Jahn-Teller-Effekt ist die Elektron-Phonon-Kopplung so schwach, daß sich nur kleine Barrieren zwischen den entarteten vibronischen Grundzuständen bilden. Fluktuationen zwischen den möglichen Konfigurationen finden schnell statt, und es ergibt sich eine dynamisch ungebrochene Symmetrie. Sie unterscheidet sich von der analogen Situation ungebrochener Symmetrie, die ohne Kopplung der Elektronen an das Gitter vorliegt, durch die Existenz von Reduktionsfaktoren (z. B. 4.10), die Werte kleiner als eins haben. Bei großen Polaronen mit schwacher Kopplung ist die Energieabsenkung des aus dem Leitungsband eingefangenen Ladungsträgers so klein, daß das resultierende Energieniveau noch im Band liegt. Die Wellenzahl k bleibt eine gute Quantenzahl. Auch hier bleibt die Translationssymmetrie dynamisch erhalten. Es ändern sich jedoch Systemparameter wie z. B. die effektive

Masse. Die Existenzbedingung für große Polaronen ist jedoch nicht die Größe sondern die Reichweite der Elektron-Phonon-Wechselwirkung: große Polaronen bilden sich bei langreichweitiger Kopplung.

Kleine Polaronen, für die eine kurze Reichweite der Elektron-Phonon-Kopplung charakteristisch ist, brechen die Translationssymmetrie des Gitters. Dies verbindet sie mit den durch einen lokalen statischen Jahn-Teller-Effekt gebildeten Quasiteilchen ebenso wie die starke Lokalisierung. Bei einem statischen Jahn-Teller-Effekt kommt es jedoch zusätzlich zur Brechung der Punktsymmetrie. In der vorliegenden Arbeit werden die Konzepte des Polarons und des Jahn-Teller-Effektes erstmals in einer experimentellen Untersuchung auf diese Weise verbunden.

Kapitel 5

Jahn-Teller-Defektzentren in Bariumtitanat

In diesem Kapitel wird die Druckabhängigkeit der Defektzentren Mo^{5+} ($4d^1$), Ni^+ ($3d^9$) und Rh^{2+} ($3d^7$), die alle einen Jahn-Teller-Effekt zeigen, vorgestellt. Diese Untersuchungen wurden u. a. durchgeführt, um herauszuarbeiten, in welcher Weise die Eigenschaften solcher Jahn-Teller-Zentren sich von denen der im nächsten Kapitel behandelten Ti^{3+}-Polaronen unterscheiden und in welcher Hinsicht sie gemeinsame Züge zeigen. Die Energieniveaus von Defekten befinden sich in der Energielücke zwischen Leitungs- und Valenzband. Im Gegensatz dazu ist ein Elektron auf Ti^{4+} im Leitungsband delokalisiert. Lokalisierung findet hier durch die Elektron-Gitter-Wechselwirkung statt. Es bildet sich ein Polaron. Allen Zentren ist gemeinsam, daß ein Jahn-Teller-Effekt zur Erniedrigung der lokalen Punktsymmetrie führt. Diese Unterschiede und Gemeinsamkeiten spiegeln sich im Druckverhalten der ESR-Signale wider.

5.1 Mo^{5+}

Die ESR von Mo^{5+} tritt in mit Molybdän dotierten $BaTiO_3$-Kristallen nach Reduktion oder Beleuchtung mit kleinen Wellenlängen ($\lambda < 700$nm), bei der Mo^{6+} nach Mo^{5+} umgeladen wird, auf [70]. Mo^{5+} besitzt eine dem Ti^{3+} ähnliche Elektronenkonfiguration (Mo^{5+}: $4d^1$, Ti^{3+}: $3d^1$). In den hier beschriebenen Experimenten wurde Mo^{5+} aus Mo^{6+} durch optische Anregung von Elektronen aus dem Valenzband erzeugt. Das ESR-Signal stammt von Molybdänisotopen mit Kernspin I = 0 (^{96}Mo, relative natürliche Häufigkeit H = 74.5 %) bzw. I = $\frac{5}{2}$ (^{95}Mo, H = 15.9 %, ^{97}Mo, H = 9.6 %) auf Titanplatz. Die verwendete Probe war mit ^{95}Mo angereichert, weshalb in allen gezeigten Spektren die Intensität der I = 0 - Linien schwächer ist, als die der I = $\frac{5}{2}$ - Resonanzen. Der Einfachheit halber beschränken sich die folgenden Betrachtungen auf die Linien des Isotops mit I = 0. Alle Aussagen gelten jedoch genauso für das andere Isotop.

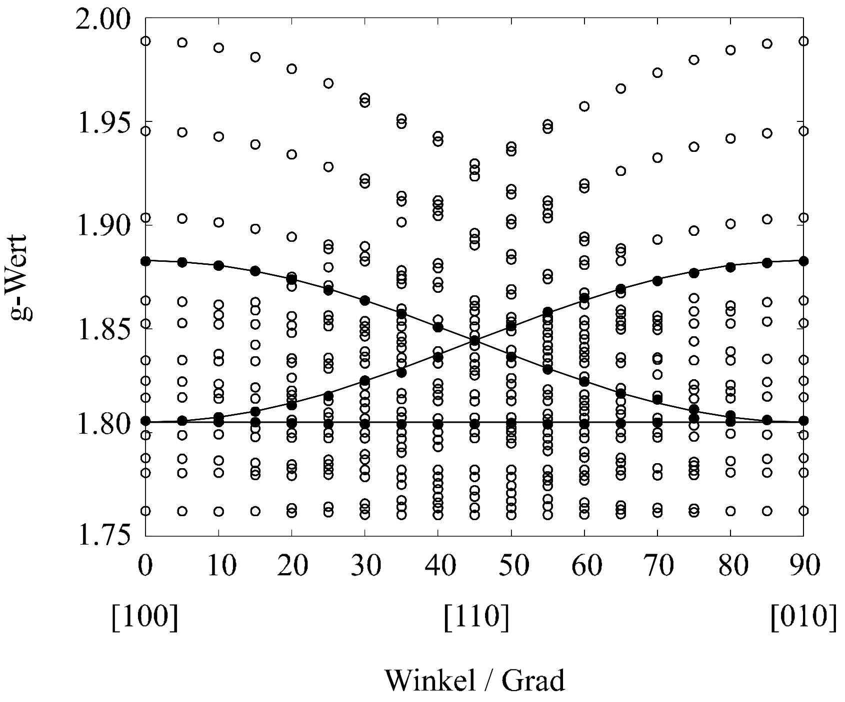


Abbildung 5.1: Winkelabhängigkeit des Mo^{5+}-Spektrums. Gezeigt sind die Linienlagen beider Molybdänisotope. Die durchgezogene Linie ist eine Anpassung für das I = 0-Isotop (ausgefüllte Kreise) mit den g-Werten: $g_{||} = 1.882$ und $g_{\perp} = 1.806$. Beim I = $\frac{5}{2}$-Ion führt die Hyperfeinwechselwirkung zur Aufspaltung jeweils eines ESR-Signals in 6 Linien, die symmetrisch um die des I = 0-Isotops angeordnet sind.

Die Verschiebung der ESR-Linien in Abhängigkeit vom Winkel zwischen Magnetfeld und Kristallachsen (im folgenden kurz „Winkelabhängigkeit des Spektrums“ genannt) weist auf eine tetragonale lokale Punktsymmetrie hin. Es gibt prinzipiell zwei Möglichkeiten, dies zu erklären:

a) $T_2 \otimes e$ Jahn-Teller-Effekt

Der Grundzustand des 4d^1-Valenzelektrons von Mo^{5+} auf Titan-Platz ist im oktaedrischen

Feld der Sauerstoff-Ionen 3-fach entartet (Abb. 3.1). In diesem Fall führt eine spontane Verzerrung zu Symmetrieerniedrigung und Aufhebung der Entartung (siehe Tabelle 3.1). Der Sauerstoffoktaeder wird gestaucht (Abb. 5.2). Die drei möglichen Konfigurationen (Stauchung entlang [100], [010] oder [001]) besitzen C_4 - Symmetrie bezüglich der Kompressionsachse. Die maximale Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons findet man in der Ebene senkrecht zu dieser C_4 - Achse. Die an einem bestimmten Platz verwirklichte Verzerrung entspricht dem Aufenthalt des Elektrons in einem der drei Potentialtöpfe aus Abb. 4.2. Bei allgemeiner Ausrichtung des Magnetfeldes in Bezug auf die Kristallachsen, besteht die ESR aus drei Linien, die jeweils von Elektronen in den drei möglichen Konfigurationen erzeugt werden. Eine dieser Resonanzen ändert bei Drehung des Magnetfeldes um eine der C_4-Achsen ihre Lage nicht. Sie ist einem Elektron in einem Orbital zuzuschreiben, dessen Aufenthaltswahrscheinlichkeit in der Drehebene am größten ist (siehe Abb. 5.2).

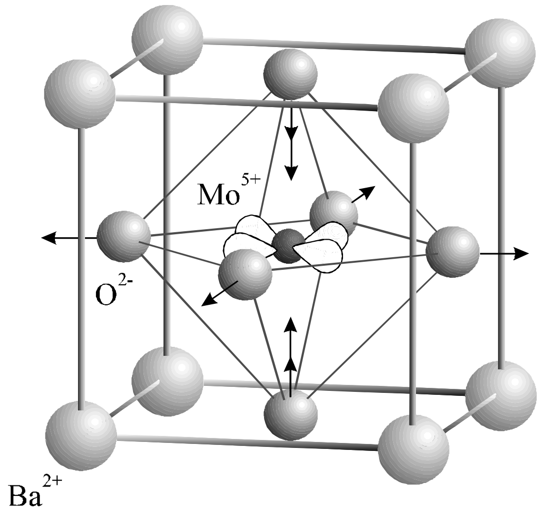


Abbildung 5.2: Ein Grundzustand von Mo^{5+} in $BaTiO_3$ *im Falle eines Jahn-Teller-Effektes. Bei Drehung des Magnetfeldes in der zur Kompressionsachse senkrecht liegenden Ebene ändert sich die Lage der ESR des zugehörigen Elektrons nicht.*

b) Assoziation mit einer Störstelle

Auch mit dem Molybdän-Ion längs einer C_4-Achse assoziierte Störstellen können dessen Punktsymmetrie von oktaedrisch zu tetragonal herabsenken (Abb. 5.3). Die Winkelabhängigkeit des beobachteten ESR-Spektrums kann prinzipiell der des Jahn-Teller-

Zentrums ähneln, wenn der Grundzustand aus einem T_2-Orbital gebildet wird. Dann wäre eine Unterscheidung durch ESR allein nicht möglich.

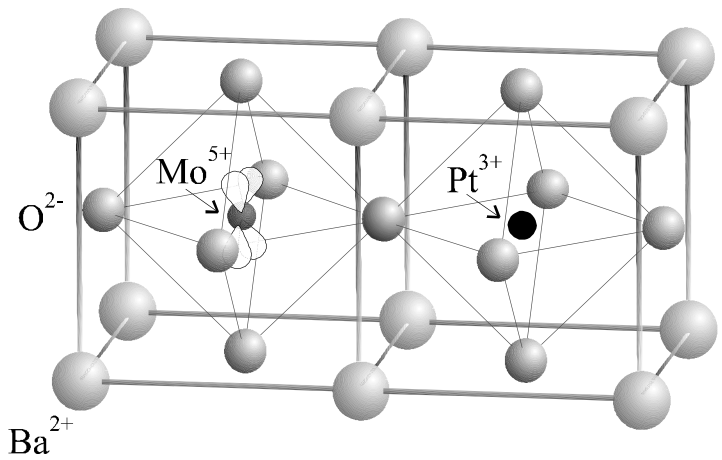


Abbildung 5.3: Grundzustand von Mo^{5+} in $BaTiO_3$ bei der Assoziation mit einem Fremdion (hier Pt^{3+}). Es ergeben sich ähnliche ESR-Spektren wie beim $T_2 \otimes e$ Jahn-Teller-Effekt. Diese Konfiguration ist bei tiefen Temperaturen jedoch nicht reorientierbar.

Um zwischen den genannten Möglichkeiten a) und b), die zu ähnlichen experimentellen Ausprägungen führen, zu unterscheiden, wurde uniaxialer Druck an den Kristall gelegt. Jahn-Teller-Zentren reagieren hierauf mit einer Umorientierung und zwar so, daß bei hohem Druck die C_4-Achsen aller Zentren parallel zur Druckachse liegen. Jeder von Null verschiedene Druck führt zur Absenkung des entsprechenden vibronischen Zustandes gegenüber den beiden anderen. Die Reorientierung kann daher schon bei geringstem Druck beginnen und gelingt auch bei sehr tiefen Temperaturen (siehe Gl. 5.2). Bei einer Umorientierung von Jahn-Teller-Zentren sind lediglich Elektronen umzuverteilen (niedrige Barriere, Tunneln ist möglich). Für mit einer Störstelle assoziierte Zentren ist diese Umorientierung, bei der ionische Bewegung stattfinden muß, nur bei vergleichsweise starkem Druck oder hohen Temperaturen zu erwarten (hohe Barriere).

Im Prinzip kann auch hier eine beliebig kleine Störung zur Umorientierung führen. Der Zeitablauf wird durch die Höhe der Barriere im Vergleich zur Temperatur bestimmt. Erstere ist für Ionen jedoch so hoch, daß die Reorientierung bei den verwendeten Meßtemperaturen so langsam abläuft, daß sie nicht beobachtbar ist. A. Hackmann et al. fanden z. B. in $SrTiO_3$ für die Diffusionszeit τ_1 von zweifach geladenen Sauerstoffleerstellen, die auch in $BaTiO_3$ vorkommen, folgenden Ausdruck [72]:

$$\tau_1 = 5.3 \cdot 10^{-14} \cdot exp\left(\frac{0.62\ eV}{kT}\right) \tag{5.1}$$

Für T = 600 K ergibt sich: τ_1 = 448 h. Die Anwesenheit einer Sauerstoffleerstelle (V_o) senkt die Energie der Mo^{5+} E-Orbitale gegenüber den T_2 Wellenfunktionen herab, da ein positiv geladenes V_o das $4d^1$-Elektron des Mo^{5+}-Defektes anzieht [71]. Als Grundzustand wird hierbei ein $3z^2 - r^2$ - artiges Orbital erwartet, für welches gilt: $g_{||} \sim g_e > g_\perp$. Da das Experiment andere Ergebnisse liefert ($g_{||} = 1.882$), kann man diese Möglichkeit für die beobachtete Tetragonalität des Zentrums ausschließen. Die Diffusionszeit von Fremdionen ist aber in jedem Fall größer als die der Sauerstoffleerstelle, da zwei Ionen bewegt werden müssen. Der oben angegebene Wert von τ_1 ist daher eine untere Grenze für den vorliegenden Fall.

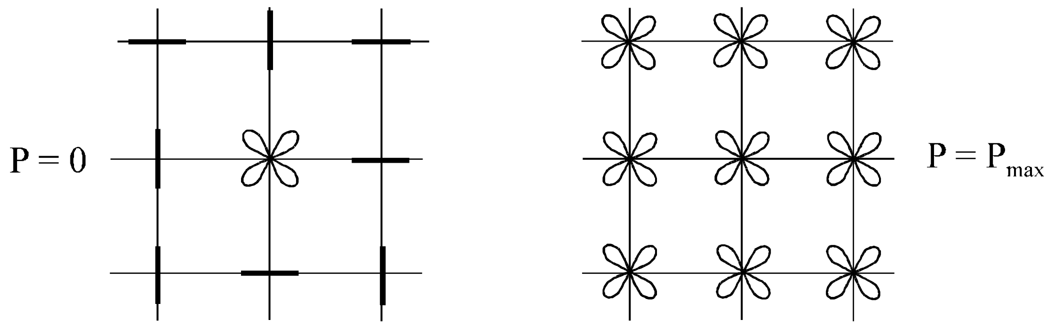


Abbildung 5.4: Reorientierung der T_2-Orbitale unter uniaxialem Druck senkrecht zur Papierebene. Gezeigt sind die Wellenfunktionen von auf Mo^{4+} lokalisierten Elektronen, wie sie bei der Draufsicht erscheinen. Ohne Druck sieht man bei einigen Orbitalen auf die Kante (dicker Strich). In der Realität sind die Mo^{5+}-Ionen statistisch über die Ti^{4+}-Plätze verteilt und in der Regel nicht direkt benachbart.

Beim Mo^{5+} gelingt die Reorientierung schon bei 4.2 K, und sie beginnt bei sehr kleinen Druckwerten. Es handelt sich um einen schnellen Effekt, die Barriere ist niedrig. Die Tetragonalität wird also durch einen Jahn-Teller-Effekt hervorgerufen.

Unter Verwendung von Gleichung 4.13 und dem Boltzmann-Gesetz für die Besetzung der Zustände läßt sich der Spannungskopplungskoeffizient V_2 aus dem Verhältnis der Intensitäten der ausgerichteten (I_{al}) und der nicht ausgerichteten (I_{nal}) Resonanzen berechnen. Die Zustände, die betrachtet werden, sind die vibronischen Zustände, die bei P = 0 entartet sind. Uniaxialer Druck begünstigt den vibronischen Zustand, in dem das Elektron ein Orbital einnimmt, in welchem die Aufenthaltswahrscheinlichkeit in einer Ebene senkrecht

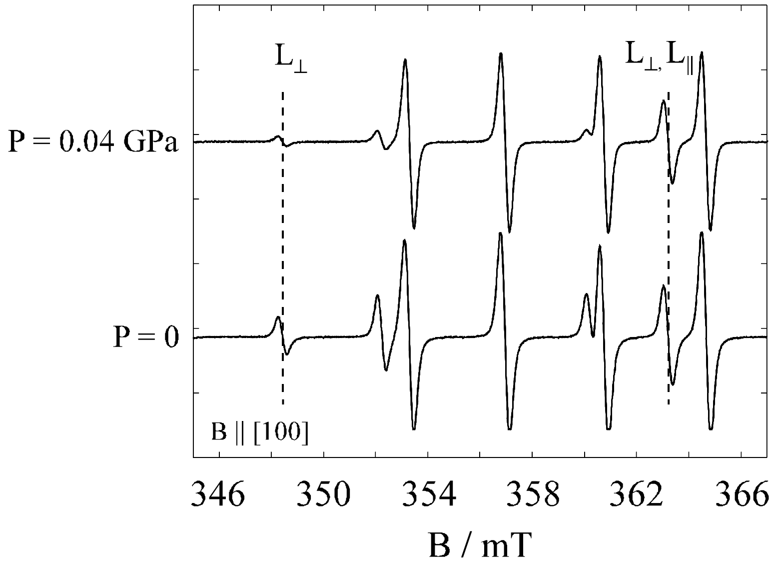


Abbildung 5.5: Ausschnitt des Mo^{5+} Spektrums mit und ohne äußeren Druck. Die markierten Linien gehören zum Isotop mit $I = 0$. Bei $B \parallel [100]$ überlagern sich im Hochfeldbereich die Resonanzen eines Teils der nichtausgerichteten ($C_4 \perp P \rightarrow L_\perp$) sowie der ausgerichteten ($C_4 || P \rightarrow L_{||}$) Zentren.

zum Druck am größten ist (siehe Abb. 5.2, Druck kommt von oben). Die Energieabsenkung ist proportional zu P. Es gilt [45]:

$$ln\left(\frac{2 \cdot I_{al}}{I_{nal}}\right) = \frac{3V_2}{2kT(c_{11} - c_{12})} \cdot P \tag{5.2}$$

Dieses ist eine Geradengleichung für ln $\left(\frac{2 \cdot \mathrm{I_{al}}}{\mathrm{I_{nal}}}\right)$ in Abhängigkeit von P. Die Steigung enthält $\mathrm{V_2}$. Die Auswertung ergibt mit $\mathrm{c_{11} - c_{12}} = 66$ GPa [32]: $\mathrm{V_2} = 0.90 \cdot 10^4$ $\mathrm{cm^{-1}}$. Mit Gl. 4.17 und einer Phononenenergie von 200 $\mathrm{cm^{-1}}$ erhält man daraus: $\mathrm{E_{JT}} = 400$ $\mathrm{cm^{-1}} \hat{=} 0.05$ eV, was größenordnungsmäßig mit dem Wert übereinstimmt, den Faughnan et al. für $\mathrm{Mo^{5+}}$ in $\mathrm{SrTiO_3}$ erhalten (480 $\mathrm{cm^{-1}}$ [73]).

Im Vergleich zur Spin-Bahn-Aufspaltung von etwa 800 $\mathrm{cm^{-1}}$ [73] ist die Jahn-Teller-Energie klein und man könnte daher erwarten, daß die Eigenschaften dieses Systems nicht durch den Jahn-Teller-Effekt sondern durch die Spin-Bahn-Kopplung bestimmt werden. Durch die gegenüber der Jahn-Teller-Energie größere Spin-Bahn-Kopplung sollte das System gegenüber einer Jahn-Teller-Verzerrung stabilisiert werden. Man würde

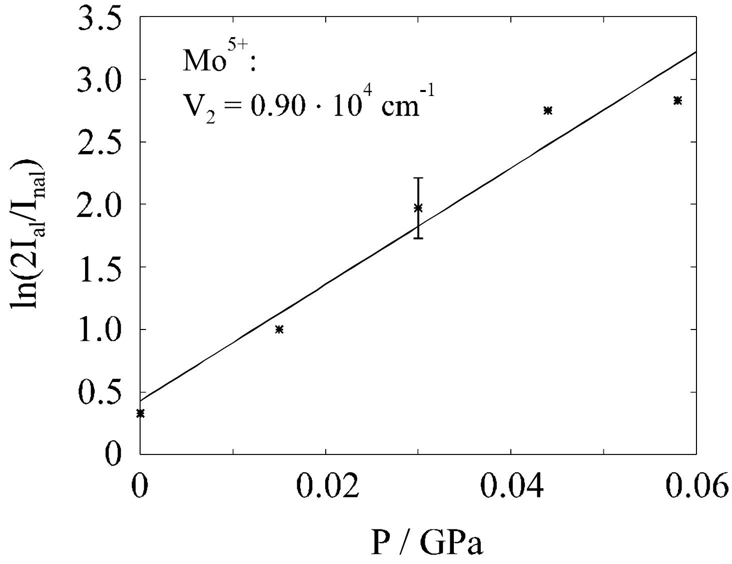


Abbildung 5.6: Druckinduzierte Reorientierung der Mo^{5+} ESR bei $T =$ 4.2 K. Die durchgezogene Linie ist eine Anpassung von Gl. 5.2 an die Messwerte.

folgendes erwarten: Der in oktaedrischer Symmetrie dreifach bahnentartete T_2-Zustand besitzt den Bahndrehimpuls L = 1. Durch die Spin-Bahn-Kopplung spaltet dieser in einen $J_1 = L - S = \frac{1}{2}$ und einen $J_2 = L + S = \frac{3}{2}$ - Zustand, der energetisch höher liegt als der J_1-Zustand, auf. Es würde keine tetragonale Verzerrung auftreten, da der Grundzustand in diesem Fall keine Bahnentartung aufweist. Beobachtet würde die ESR eines Elektrons in oktaedrischer Symmetrie, deren Lage unabhängig vom Winkel zwischem äußerem Magnetfeld und Kristallachsen ist. Die Dynamik des Jahn-Teller-Effektes führt jedoch zu einer Reduktion des LS-Parameters λ (Gl. 4.10):

$$\kappa = exp(\frac{3E_{JT}}{2\hbar\omega}) = 0.05 \rightarrow \lambda = 40 \;\; cm^{-1} \tag{5.3}$$

Diese Spin-Bahn-Kopplung ist sehr schwach im Vergleich zur Jahn-Teller-Energie. Es wird daher ein Jahn-Teller-Effekt beobachtet.

Weiterhin ist zu beachten, daß die auf Gl. 4.17 basierende Bestimmung der Jahn-Teller-Energie nicht verläßlich ist, wenn der Effekt dynamische Anteile besitzt, die in der ESR nicht beobachtet werden.

5.2 Ni^+

In dem nominell reinen Kristall 68-2 wurden nach Beleuchtung mit dem gesamten Spektrum einer Xenon-Bogenlampe ESR-Signale beobachtet, die aufgrund der g-Werte Nickel zugeschrieben werden können (vgl. Ni^+ und Ni^{3+} in MgO [74] und in $SrTiO_3$ [75]). Das Nickel-Ion befindet sich vermutlich auf Titanplatz, da beide Ionen von ähnlicher Größe sind. Die Winkelabhängigkeit des Spektrums deutet darauf hin, daß die gemessene ESR aus zwei Anteilen besteht: Der eine stammt von einem $S = \frac{1}{2}$-Zentrum, das wie das Mo^{5+} eine tetragonale lokale Punktsymmetrie besitzt. Weiterhin ist eine winkelunabhängige Linie zu sehen, die genau dort auftritt, wo eine Resonanz erwartet würde, die durch eine Ausmittelung des Signals mit tetragonaler Symmetrie entsteht. Für den gemittelten g-Wert g_m gilt: $g_m = \frac{2}{3}g_\perp + \frac{1}{3}g_{||}$.

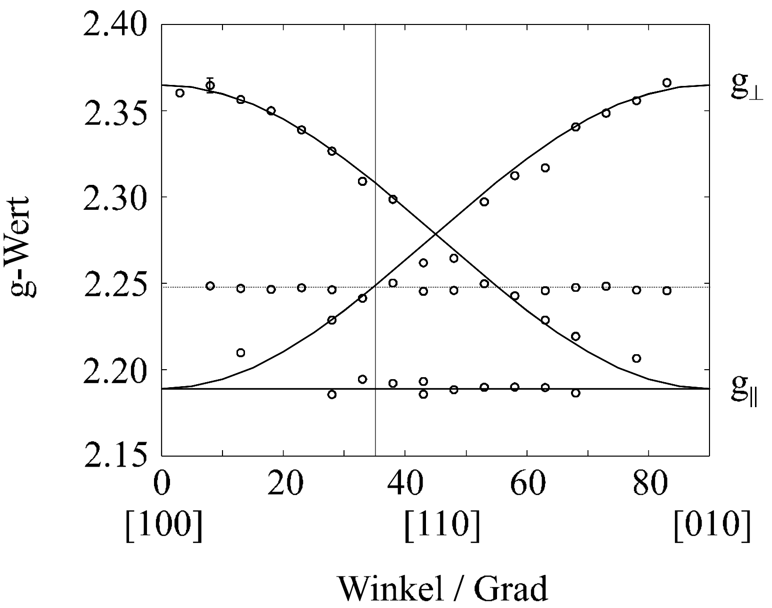


Abbildung 5.7: Winkelabhängigkeit des Nickel-Signals. Zu sehen ist sowohl das tetragonale ($g_{||} = 2.365$, $g_\perp = 2.189$) als auch das isotrope Spektrum (gestrichelte Linie, $g = 2.249$). Die senkrecht eingezeichnete Linie kennzeichnet die Stellung des Magnetfeldes bei den in Abb. 5.9 gezeigten Spektren.

Um zu entscheiden, ob die Tetragonalität durch einen Jahn-Teller-Effekt zustande kommt, wurde die Druckabhängigkeit der ESR untersucht. Im folgenden wird beschrieben, wie es zusätzlich möglich ist, zwischen den Ladungsstufen des Nickels zu unterscheiden.

Ni^{+} (3d⁹)

Diese Elektronenkonfiguration entspricht einem Loch in einem d-Orbital. Aus den g-Werten (siehe Abb. 5.7) schließt man, daß es sich um ein x^2-y^2-Orbital mit E-Symmetrie handeln müßte (Tab. 3.1). Das Loch befindet sich also in einem elongierten Sauerstoffoktaeder (Elongationsachse entlang z). Für die z-Achse existieren drei mögliche Richtungen: [100], [010] und [001]. Bei beliebiger Ausrichtung des Magnetfeldes sieht man daher drei ESR-Signale. Bei einem Jahn-Teller-Defekt (in diesem Fall liegt ein $E \otimes e$ Jahn-Teller-Effekt vor) würde unter uniaxialem Druck entlang einer [100]-Achse die Elongation in einer senkrecht dazu stehenden Richtung bevorzugt (Abb. 5.8). Von den ohne Druck beobachteten drei ESR-Linien, würden bei dem vorliegenden Versuchsaufbau (B liegt immer senkrecht zu P, siehe Kapitel 3.2) zwei übrigbleiben und zwar die, die bei Drehung des Magnetfeldes ihre Lage ändern. Sie gehören zu Konfigurationen mit der Elongationsachse entlang [010] bzw. [001].

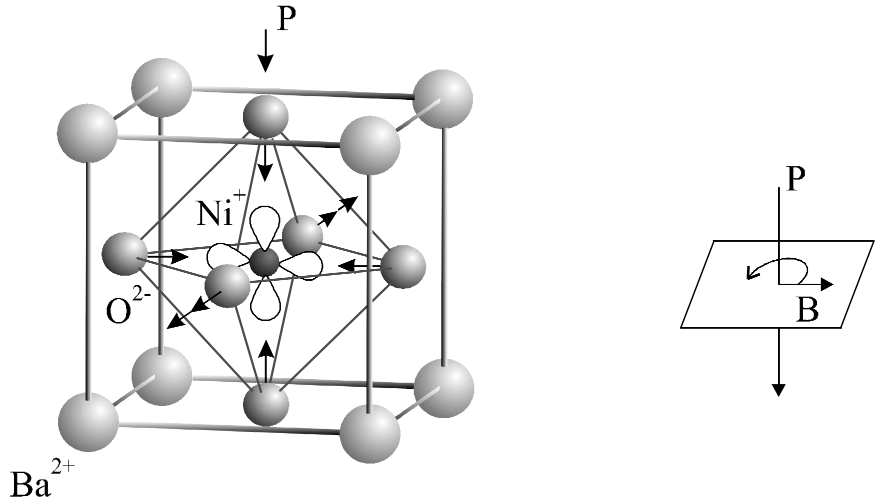


Abbildung 5.8: Ni^{+} in $BaTiO_3$. Eingezeichnet ist eine der unter einachsigem Druck entlang der angegebenen Richtung begünstigten Wellenfunktionen. Der vorliegende Versuchsaufbau erlaubt die Drehung von B nur in einer Ebene senkrecht zu P, wie im rechten Teil der Abbildung angedeutet.

Ni^{3+} (3d⁷)

Die „low-spin"-Konfiguration erhält man bei einer im Vergleich zum Kristallfeld kleinen Elektron-Elektron-Wechselwirkung (siehe Abb. 3.2, „high spin" scheidet aus, da $S = \frac{1}{2}$ beobachtet wird). Um effektiv ein Elektron in einem $x^2 - y^2$-Orbital zu erhalten, das die beobachteten g-Werte bei einem $3d^7$ - System erklären würde (siehe Kapitel 3.1.3), müßte der Sauerstoffoktaeder entlang z komprimiert sein (Abb. 3.2). Unter einachsigem Druck werden die Konfigurationen begünstigt, bei denen die Kompression entlang der Druckrichtung erfolgt ist. Vom tetragonalen Spektrum bleibt dann nur der winkelunabhängige Teil übrig ($B \perp P$, s. o.).

Das Experiment zeigt, daß die Tetragonalität in der Tat auf einen $E \otimes e$ Jahn-Teller-Effekt zurückzuführen ist: Die Reorientierung gelingt schon bei T = 5.5 K (bei tieferen Temperaturen erschwert die Überlagerung mit einem Eisensignal die Messung erheblich) und beginnt bei kleinem P. Leider war es ebenfalls aufgrund des störenden Einflusses des Eisensignals nicht möglich, den Spannungskopplungskoeffizienten zu bestimmen. Der Jahn-Teller-Effekt ist quasistatisch bis statisch, da bei willkürlicher Ausrichtung des Magnetfeldes bezüglich der kubischen Kristallachsen drei ESR Signale auftreten. Im Fall eines dynamischen Effektes würden nur zwei Resonanzen erwartet (siehe Kapitel 4.1.2). Das isotrope Signal bei g = 2.249 (Abb. 5.7) kann Jahn-Teller-Zentren zugeschrieben werden, bei denen wegen lokal kleiner Störungen Tunneln zur Ausmittelung des tetragonalen Spektrums führt.

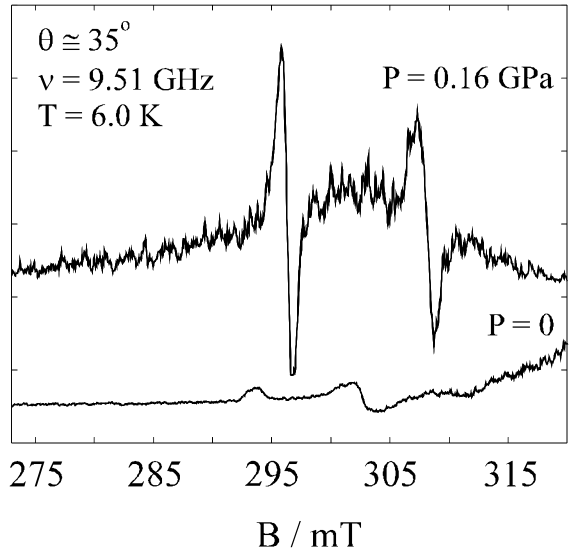


Abbildung 5.9: Veränderung der Nickel-ESR unter uniaxialem Druck (vgl. Abb. 5.7).

Die Winkelabhängigkeit unter Druck beweist, daß die ESR von Ni^+ gemessen wurde: $x^2 - y^2$-artige Orbitale, deren z-Achse senkrecht zur Druckrichtung liegt (die bei Drehung des Magnetfeldes in einer Ebene, die die z-Achse enthält, also anisotrop erscheinen) werden begünstigt (Abb. 5.10). Für ein Ni^{3+} - Zentrum würde unter Druck nur eine winkelunabhängige Linie übrigbleiben (s. o.).

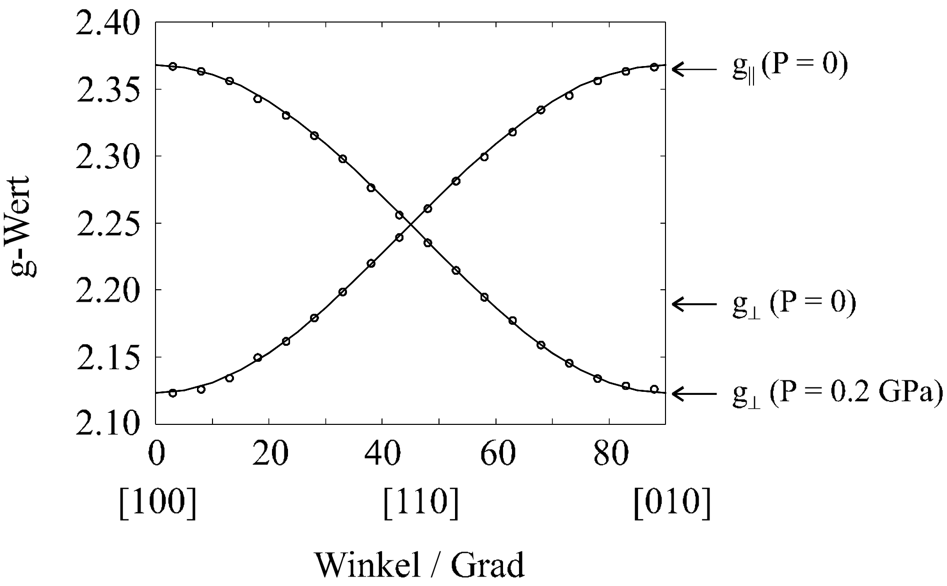


Abbildung 5.10: Winkelabhängigkeit des Nickel-Signals unter Druck (P = 0.2 GPa). Die Anpassung (durchgezogende Linie) ergibt $g_{||} = 2.368$*,* $g_{\perp} = 2.123$.

Es fällt auf, daß $g_{\perp}$ unter Druck kleiner wird. Es erfolgt also eine Vergrößerung der Aufspaltung $\Delta g = g_{||} - g_{\perp}$. Außerdem ist das Signal bei g = 2.249 nicht mehr zu beobachten. Uniaxialer Druck, durch den die Äquivalenz der drei möglichen Verzerrungsrichtungen aufgehoben wird, überwiegt die inneren Störungen; das Tunneln wird behindert und das vom Winkel zwischen Magnetfeld und Kristallachsen unabhängige Signal verschwindet. Bei Zentren, die aufgrund der gestörten Umgebung auch ohne uniaxialen Druck schon tetragonale Symmetrie zeigen, wird die Axialität durch den äußeren Druck noch erhöht, was die Zunahme von Δg bewirkt.

Prinzipiell bedeutet eine Vergrößerung von Δg, daß das für einen $E \otimes e$ Jahn-Teller-Effekt charakteristische Verhältnis $\frac{\delta}{3\Gamma}$ angestiegen ist (siehe Kapitel 4.1.2). Durch äußeren Druck werden die inneren Spannungen überwogen und insgesamt vergrößert. δ wächst an. Das Verhalten von Γ ist schwer vorherzusagen, da sich die Zustände beim dynamischen Jahn-Teller-Effekt in komplizierter Weise aus den vibronischen Zuständen für den statischen Fall zusammensetzen (siehe [60]). Das Wechselspiel dieser beiden Größen bestimmt letztlich das Verhalten unter Druck. Um die Beobachtung zu erklären, müßte die Änderung der Druckaufspaltung größer sein als die von Γ. Unter Druck wird also der im Experiment beobachtete Jahn-Teller-Effekt statischer, was auch durch die zunehmend symmetrischere Linienform zum Ausdruck kommt.

In Übereinstimmung mit diesem Modell ist die ausgemittelte Linie erst wieder bei höheren Temperaturen (ab etwa 200 K) zu sehen. Das System nutzt dann die thermische Anregung, um zwischen den Konfigurationen zu fluktuieren.

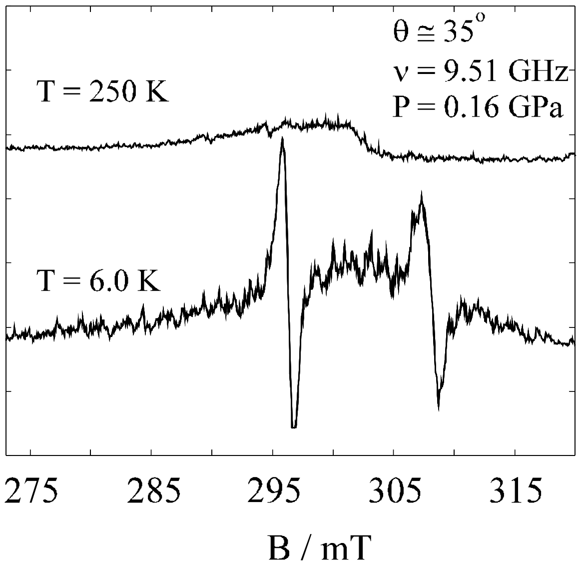


Abbildung 5.11: Übergang vom anisotropen zum isotropen Spektrum bei steigender Temperatur

Mit steigendem Druck erfolgt also ein Übergang vom quasistatischen zu einem statischeren Jahn-Teller-Effekt. Hierfür sprechen die Verschiebung von $g_\perp$, die Linienverschmälerung und das Verschwinden des ausgemittelten Spektrums. Unter der Annahme, daß bei dem maximal angelegten Druck der Jahn-Teller-Effekt rein statisch ist, kann man aus den gemessenen Werten von $g_{||}$ und $g_\perp$ die für den dynamischen Effekt charakteristischen Größen g_1 und qg_2 bestimmen (Gl. 4.20):

$$\begin{aligned} g_{||} &= g_1 + qg_2 \\ g_\perp &= g_1 - 2qg_2 \end{aligned} \tag{5.4}$$

Dies gilt, da eine Verschiebung von $g_\perp$ unter einachsigem Druck sowie $g_{||} > g_\perp$ beobachtet wurde. Die Vorzeichen von qg_2 in obigen Gleichungen weisen darauf hin, daß von den angeregten A-Zuständen A_1 der mit der niedrigsten Energie ist. Es folgt:

$$\begin{aligned} qg_2 &= \tfrac{1}{3}(g_{||} - g_{\perp}) &= 0.082 \\ g_1 &= g_{||} - gg_2 &= 2.282 \end{aligned} \tag{5.5}$$

Die Abweichung von den in [74] angegebenen Werten ($qg_2 = 0.145$, $g_1 = 2.2391$) deutet daraufhin, daß der rein statische Grenzfall bei dem verwendeten maximalen Druck noch nicht errreicht ist. Ein anderer Hinweis auf den nur fast statischen Charakter unter Druck ist auch die unterschiedliche Breite der hier auftretenden zwei Resonanzen (siehe Abb. 5.9).

5.3 Rh^{2+}

Rhodium ist eine in Bariumtitanat oft vorkommende Verunreinigung. Es wird vermutet, daß es durch die bei der Zucht verwendeten Tiegel, die häufig mit diesem Material verunreinigt sind, in die Kristalle gelangt [26]. In den Niob-dotierten Proben war die Resonanz von Rh^{2+} deutlich zu sehen (siehe Abb. 5.12). Die schon früher von Possenriede aufgestellte Behauptung, daß die Tetragonalität dieses Zentrums durch einen $E \otimes e$ Jahn-Teller-Effekt zustande kommt, konnte durch die von uns beobachtete Reorientierbarkeit des Defektes unter uniaxialem Druck bestätigt werden.

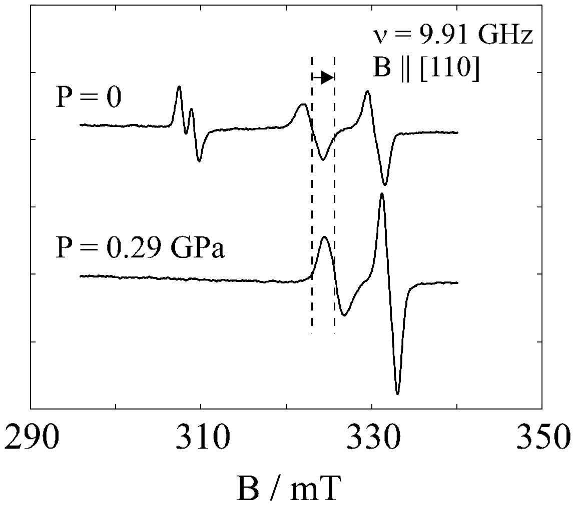


Abbildung 5.12: ESR-Spektrum von Rh^{2+} ohne und mit einachsigem Druck bei $T = 5.0$ K. Man erkennt die Reorientierung an dem Verschwinden der Niederfeldlinien. Außerdem ist eine Verschiebung der reorientierten Zentren zu beobachten.

Die Elektronenkonfiguration von Rh^{2+} ist $3d^7$. Die g-Werte ($g_{||} = 2.030$ und $g_\perp = 2.298$) deuten darauf hin, daß hier der „low spin"-Fall realisiert ist und das ungepaarte Elektron sich in einem $3z^2 - r^2$-artigen Orbital befindet. Dies entspricht einer Elongation des umgebenden Sauerstoffoktaeders. Es sind wiederum drei Orientierungen der Zentrenachsen möglich. Einachsiger Drück begünstigt die Elongation in einer Richtung senkrecht zu ihm, weshalb bei starkem Druck nur noch zwei Zweige in der Winkelabhängigkeit zu erkennen sind. Diese werden von Elektronen in $3x^2 - r^2$ bzw. $3y^2 - r^2$ Orbitalen ($P||z$, $B \perp P$) hervorgerufen.

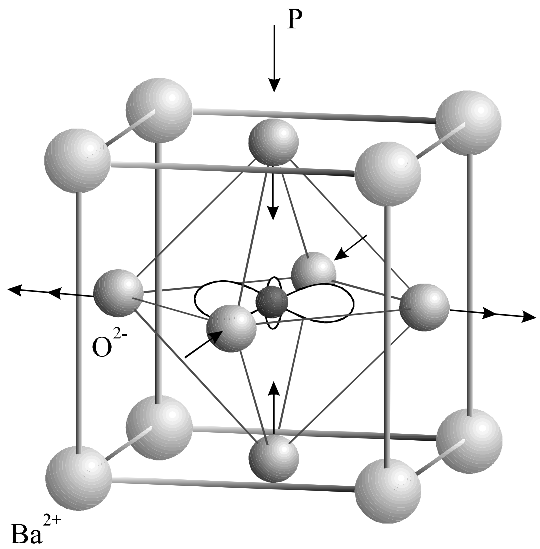


Abbildung 5.13: Rh^{2+} in $BaTiO_3$. Eingezeichnet ist einer der unter einachsigem Druck begünstigten Elektronenzustände.

Da es möglich war, die Intensitäten der ESR der orientierten und nicht orientierten Zentren in Abhängigkeit vom Druck zu messen, konnte V_2 bestimmt werden. Die zu verwendende Gleichung lautet:

$$ln\left(\frac{I_{al}}{2 \cdot I_{nal}}\right) = \frac{3V_2}{2kT(c_{11} - c_{12})} \cdot P \tag{5.6}$$

Unterschiede zu Gl. 5.2 sind dadurch bedingt, daß beim Rh^{2+} unter Druck das vibronische Dublett energetisch günstiger liegt als das Singulett. Beim Mo^{5+} (Abschnitt 5.1) verhält es sich gerade umgekehrt. Die Auswertung ergibt: $V_2 = 0.91$ cm^{-1}. Man erhält somit eine Jahn-Teller-Energie von 404 cm^{-1}, wenn man eine Phononenenergie von 200 cm^{-1} zugrunde legt. Diese Jahn-Teller-Energie ist im Vergleich zu anderen Zentren eher klein. Für Ni^+ in Al_2O_3 beträgt sie z. B. 3000 cm^{-1} [53]. Rh^{2+} in $BaTiO_3$ sollte daher einen dynamischen Jahn-Teller-Effekt zeigen und die ESR in diesem Fall aus nur zwei Linien bestehen, wenn kein äußerer Druck anliegt. Daß dem nicht so ist, muß auf große innere Verspannungen zurückgeführt werden.

Wie beim Ni^+ ist auch bei Rh^{2+} eine Verschiebung von $g_\perp$ unter uniaxialem Druck zu beobachten. Sie erfolgt hier jedoch mit steigendem Druck zu kleineren g-Werten; Δg wird kleiner. Aufgrund der Tatsache, daß drei Resonanzen für eine willkürliche Stellung des

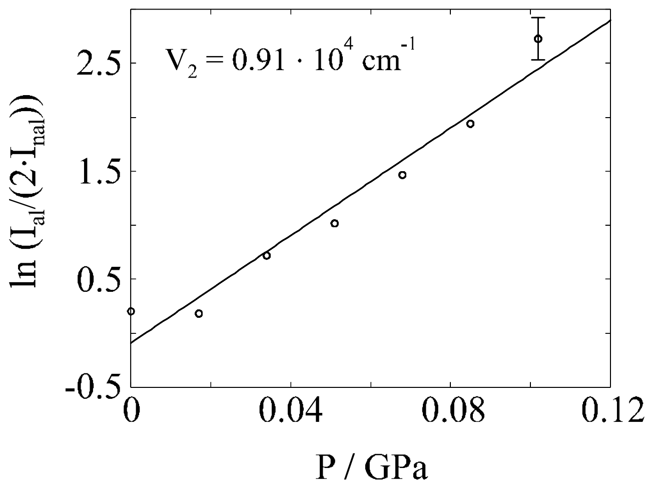


Abbildung 5.14: Reorientierung von Rh^{2+} unter uniaxialem Druck.

Magnetfeldes bei P = 0 beobachtet werden, der Größe des Spannungskopplungkoeffizienten sowie der symmetrischen Linienformen kann man davon ausgehen, daß die inneren Verspannungen so groß sind, daß sich der Jahn-Teller-Effekt nahe am statischen Limit befindet. Dies bedeutet, daß man den elektronischen Anteil der Wellenfunktion von dem vibratorischen abkoppeln kann. Für ein $3d^7$-Ion in tetragonaler Symmetrie erhält man folgende g-Werte [42], [43]:

$$\begin{aligned} g_{||} &= g_e - 4k\lambda\left[\frac{1}{\Delta_2} - \frac{1}{\Delta_4}\right] + 2\left[\frac{k\lambda}{\Delta_1}\right]^2 \\ g_{\perp} &= g_e + k\lambda\left[-\frac{1}{\Delta_2} + \frac{1}{\Delta_4} + \frac{3}{\Delta_3}\frac{3}{\Delta_5}\right] \end{aligned} \tag{5.7}$$

Die Δ_i sind die durch das Kristallfeld verursachten Aufspaltungen zwischen dem elektronischen Grundzustand und dem angeregten Zustand i.

Wie schon im vorigen Abschnitt beim Ni^+ beobachtet, erhöht äußerer Druck die inneren Spannungen. Dieses wirkt sich auf die Größe der Kristallfeldaufspaltungen aus und sorgt für die Verkleinerung von $g_\perp$. Eine quantitative Auswertung ist wegen der Komplexität des Problems nicht möglich.

Da bei Rh^{2+} im Gegensatz zu Ni^+ $g_{||} < g_\perp$ beobachtet wird, gilt hier:

$$\begin{aligned} g_{||} &= g_1 - qg_2 \\ g_{\perp} &= g_1 + 2qg_2 \end{aligned} \tag{5.8}$$

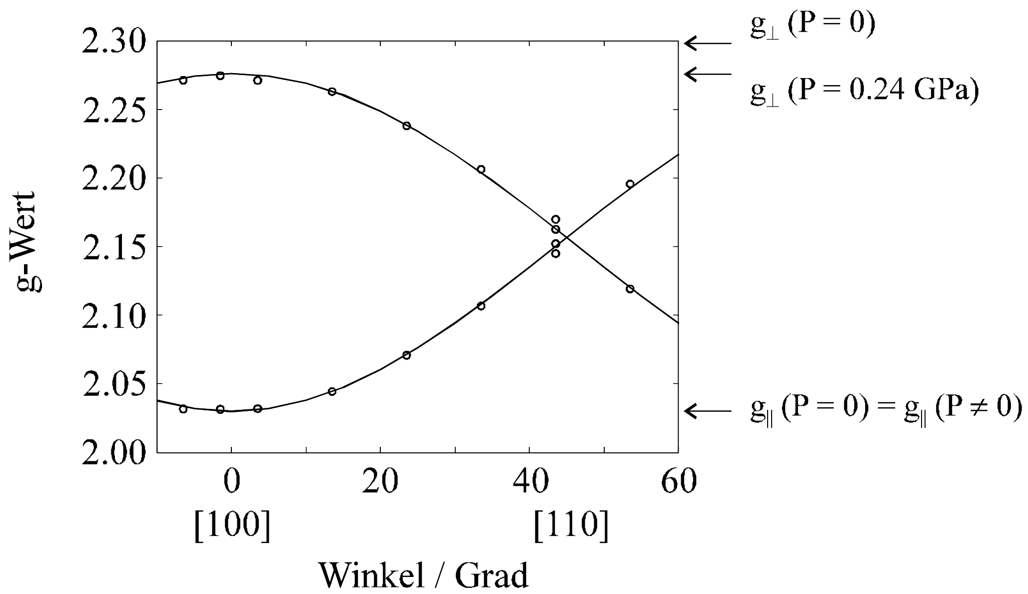


Abbildung 5.15: Winkelabhängigkeit des Rh^{2+}-Spektrums unter uniaxialem Druck (P = 0.24 GPa).

Daraus folgt, daß von den angeregten Zuständen derjenige mit A_2-Symmetrie energetisch tiefer liegt (vergl. Kapitel 4.1.2). Man erhält:

$$\begin{aligned} qg_2 &= \tfrac{1}{3}(g_\perp - g_{||}) &= 0.089 \\ g_1 &= g_{||} + gg_2 &= 2.119 \end{aligned} \tag{5.9}$$

Beim Übergang vom quasi-statischen zum -dynamischen Jahn-Teller-Effekt würde man daher $g_\perp = 2.208 = g_1 + qg_2$ erwarten.

Die zuletzt behandelten $E \otimes e$ Jahn-Teller-Defektzentren Ni^+ und Rh^{2+} verhalten sich unter einachsigem Druck teilweise anders als Mo^{5+}, das einen $T_2 \otimes e$ Jahn-Teller-Effekt aufweist. Gemeinsam ist allen Zentren die Reorientierbarkeit bei tiefen Temperaturen. Eine Verschiebung der g-Werte unter uniaxialem Druck, die bei den $E \otimes e$ Zentren durch die Kopplung der vibronischen Zustände verursacht wird, ist beim Molybdän auch bei hohem Druck (gemessen wurde bis 0.2 GPa) nicht zu beobachten. Wie oben schon diskutiert wurde, ist beim $T_2 \otimes e$ Jahn-Teller-Effekt, bei kleinem äußeren Druck, d. h. wenn die erzeugten inneren Spannungen klein gegen die Jahn-Teller-Energie sind, nur eine Änderung der g-Werte in zweiter Ordnung über den Reduktionsfaktor zu erwarten (siehe Tabelle 3.1). In dem vorliegenden Fall wird ausschließlich $g_\perp$ beeinflußt:

$$g_{\perp} = g_e - 2 \cdot exp(-\frac{3E_{JT}}{2\hbar\omega}) \cdot \frac{\lambda}{\Delta} \tag{5.10}$$

Eine durch den Druck induzierte Vergrößerung der Jahn-Teller-Energie (E_{JT}) würde also eine Erhöhung von $g_{\perp}$ bewirken. Das wird jedoch nicht beobachtet. Die Aufhebung der Entartung des vibronischen Zustandes erfolgt ohne Veränderung von E_{JT}.

Kapitel 6

Jahn-Teller-Polaronen in Bariumtitanat

Die ESR von isoliertem Ti^{3+} in n-leitendem $BaTiO_3$ wurde erstmalig von Possenriede et al. beobachtet [28]. Mit $3d^1$ besitzt Ti^{3+} eine dem Mo^{5+} ähnliche Elektronenkonfiguration. Der $T_2 \otimes e$ Jahn-Teller-Effekt führt daher auch in diesem Fall zu einer Erniedrigung der lokalen Punktsymmetrie. Die Stauchung des Sauerstoffoktaeders ist wiederum an der Winkelabhängigkeit des ESR-Spektrums zu erkennen (Abb. 6.6). Da die tetragonale Achse der statistisch über den Kristall verteilten Ti^{3+}-Ionen drei mögliche Orientierungen einnehmen kann, sind bei willkürlicher Stellung des äußeren Magnetfeldes drei Resonanzen zu sehen. Die Reorientierbarkeit der ESR bei niedrigen Temperaturen unter einachsigem Druck beweist, daß wie beim Mo^{5+} eine Assoziation mit einem Defekt als Ursache für die beobachtete Axialität auszuschließen ist [28, 40].

In $BaTiO_3$ wird das Leitungsband hauptsächlich aus den Titanorbitalen aufgebaut. Die Lokalisierung eines Ladungsträgers an einem Titan-Ion erfolgt entweder bei genügend starker Elektron-Gitter-Wechselwirkung oder aufgrund von Anderson-Lokalisierung, also durch inhomogene innere Felder (siehe Kapitel 4.2.1). Vor einem Hintergrund aus Ti^{4+}-Ionen bricht Ti^{3+} die Translationsymmetrie des Gitters. Dies ist charakteristisch für ein Polaron. Da der Jahn-Teller-Effekt beim Ti^{3+}-Polaron außerdem zur Erniedrigung der Punktsymmetrie führt, liegt ein Jahn-Teller-Polaron vor. Dies ist anders als beim Mo^{5+}, bei dem es sich um einen Defekt im Kristallgitter handelt. Wie im Folgenden beschrieben, unterscheidet sich das Verhalten des kleinen Jahn-Teller-Polarons unter einachsigem Druck in mancher Hinsicht von dem des vorher behandelten Molybdänzentrums. Diese

Unterschiede lassen sich durch die Nähe des Polaronenniveaus zum Leitungsband erklären, was sich dadurch ausdrückt, daß die Wechselwirkung mit den gleichartigen Nachbarn beim Ti^{3+} erheblich größer ist als bei einem Jahn-Teller-Defektion. Wegen der Äquivalenz der Titan-Plätze im Kristall ist zu erwarten, daß die Ti^{3+}-Wellenfunktion stärker als die von Mo^{5+} auf die Titan-Nachbarn delokalisiert ist.

In der Literatur wird die Existenz von Bipolaronen, die nicht mittels ESR zu beobachten sind ($S = 0$), in n-leitendem $BaTiO_3$ diskutiert [76]. Dies scheint im Widerspruch zu unseren ESR-Messungen zu stehen. Es ist jedoch auch eine Koexistenz von kleinen und Bipolaronen vorstellbar. Bei fester Temperatur wird das Verhältnis der Anzahl von Polaronen zu der der Bipolaronen durch die Bindungsenergie der Bipolaronen bestimmt. Bipolaronen können thermisch dissoziiert werden und Polaronen zu Bipolaronen rekombinieren. Nur bei im Vergleich zur Bindungsenergie tiefen Temperaturen werden keine isolierten Polaronen zu beobachten sein. Darüberhinaus ist bei tiefen Temperaturen ein eingefrorenes Nichtgleichgewicht denkbar, insbesondere bei kleinen Ti^{3+}-Konzentrationen und geringer Diffusivität. Die gleichzeitige Existenz verschiedener Polaronenarten ist auch schon früher in anderen Materialien beobachtet worden (siehe z. B. [77], Koexistenz von kleinen und großen Polaronen).

Mit der uns zur Verfügung stehenden Meßmethode der ESR ist es möglich, speziell die mikroskopischen Eigenschaften des kleinen Ti^{3+}-Jahn-Teller-Polarons genauer zu studieren. Das ESR-Signal wurde bei unterschiedlichen Temperaturen unter uniaxialem Druck untersucht. Außerdem wurden optische Absorptionsmessungen durchgeführt. Wie in der Einleitung schon erwähnt, werden die Ti^{3+}-Jahn-Teller-Polaronen nur in akzeptorarmen Proben beobachtet. Die unter dieser Vorgabe gezüchteten Kristalle (siehe Kapitel 2) waren durch Verunreinigung der Ausgangsmaterialien mit Niob schwach n-leitend, da bei der Substitution von Ti^{4+} durch Nb^{5+} ein Elektron frei wird. Dessen Lokalisierung auf Titan-Platz führt zur Bildung von Ti^{3+}. Mit Niob dotierte Kristalle sind bläulich gefärbt. Diese Färbung läßt sich durch Oxidation nicht rückgängig machen, wie dies bei stark reduzierten Proben der Fall ist. Da sich im Verlauf der Untersuchungen zeigte, daß fluktuierende innere Potentiale die Bildung der kleinen Polaronen begünstigen, wurden auch mit Niob dotierte Proben mit höherem Donatorgehalt hergestellt (1000 ppm Niob in der Schmelze). Diese höhere Dotierung sollte stärkere Potentialfluktuationen hervorrufen. Die größere Niob-Konzentration spiegelte sich in der dunkleren Blaufärbung der Kristalle wider (siehe Abschnitt 6.1.3).

6.1 Proben mit geringem Niobgehalt

Die Darstellung der Ergebnisse an den schwach dotierten Proben beginnt mit der Temperaturabhängigkeit des Ti^{3+} Spektrums. Hierbei wird deutlich, daß sich die ESR unterhalb von etwa 10 K stark verändert. Anschließend werden daher Hoch- (über 10 K) und Niedertemperaturbereich (unter 10 K) zuerst getrennt voneinander behandelt. Der Hochtemperaturbereich erlaubt eine genaue Analyse des kleinen Ti^{3+}-Polarons. Hier wird besonders die Abhängigkeit der zugehörigen Resonanzen vom uniaxialen Druck näher untersucht. Das Tieftemperaturspektrum wird von einem Signal dominiert, das von sogenannten intermediären Polaronen hervorgerufen wird. Sie sind größer als kleine Polaronen, besitzen jedoch noch nicht die Bandeigenschaften eines großen Polarons. Unter Druck ist ein Übergang vom kleinen zum intermediären Polaron zu beobachten.

Bei den verwendeten Temperaturen ist die Kristallsymmetrie von $BaTiO_3$ rhomboedrisch. Die Abweichung von der kubischen Symmetrie ist jedoch so gering (siehe Kapitel 2), daß sie für die nachfolgenden Untersuchungen weitgehend vernachlässigt werden kann.

6.1.1 Temperaturabhängigkeit des Ti^{3+}-Spektrums

Bei Stellung des Magnetfeldes parallel zu einer der kubischen Kristallachsen besteht das ESR-Spektrum des Ti^{3+}-Jahn-Teller-Polarons aus zwei Linien (Abb. 6.1, 6.6). Diese sind sehr deutlich im Temperaturbereich zwischen 10 K und 20 K zu erkennen. Um diese beiden Linien herum erscheinen sehr viel schwächere Signale, die von Ti^{3+}-Zentren in Niob-Nachbarschaft stammen [28]. Hier erfolgt eine Superhyperfeinwechselwirkung des Elektrons auf Ti-Platz mit dem Kern eines benachbarten Nb_{Ti}-Ions ($I = \frac{9}{2}$). U. a. die geringe Intensität dieser Resonanzen deutet darauf hin, daß das Elektron nur schwach an das Donator-Ion gebunden ist. Die Bildung der Ti-Polaronen erfolgt nur selten in direkter Nachbarschaft der Niob-Ionen.

Bei tieferen Temperaturen verändert sich das Spektrum auffällig. Es ist ein breiter Untergrund erkennbar (im Folgenden α genannt) und außerdem sinkt die Intensität des Ti^{3+}-Signals im Verhältnis zur Ti^{3+}-Nb-Resonanz. Eine genauere Auswertung ergibt, daß Ti^{3+}-Nb Curie-Verhalten zeigt, während die ESR-Intensität des kleinen Polarons mit zunehmender Temperatur ansteigt. Die Bildung des kleinen Jahn-Teller-Polarons ist also thermisch aktiviert. Zur Berechnung der Aktivierungenergie wurde der Ausdruck

$$I \cdot T = a \cdot e^{-E_a/kT} + c \tag{6.1}$$

an die Meßdaten angepaßt (Abb. 6.3). Diese Beziehung ist folgendermaßen begründet: I·T ist die Intensität der Resonanz, die bei reinem Paramagnetismus des Sondenspins temperaturunabhängig sein sollte. Die thermische Aktivierung von einem paramagnetischen in einen in der ESR nicht zu beobachtenden (also eventuell diamagnetischen) Zustand wird analog Gl. 3.8 durch eine Exponentialfunktion beschrieben. Die Aktivierungsenergie E_a ist der Abstand zwischen den beiden Zuständen. Auf der Basis von Gl. 6.1 erhält man: $E_a = 0.01$ eV.

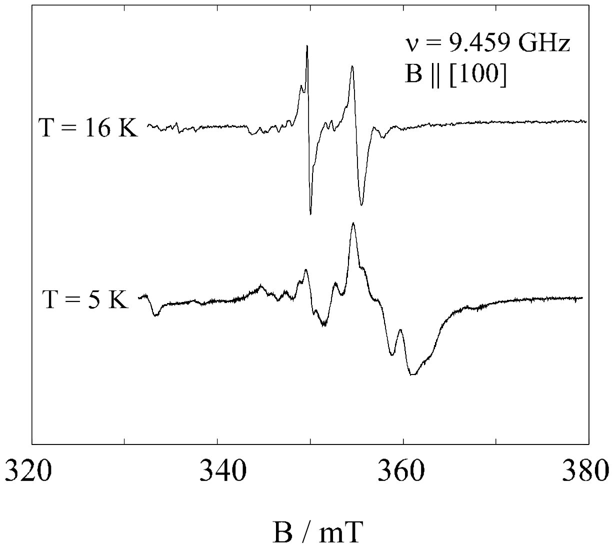


Abbildung 6.1: Spektrum von Ti^{3+} bei verschiedenen Temperaturen. Vergleiche auch Abb. 6.2.

Eine quantitative Ermittlung der Konzentration n von Ti^{3+}-Polaronen aus der ESR bei T = 14 K durch Vergleich mit einem $CuSO_4$-Standard ergibt $n = 4.6 \cdot 10^{15}$ cm^{-3} = 0.06 ppm. Das Untergrundsignal α bei tiefen Temperaturen wird durch paramagnetische Zentren mit $n = 270 \cdot 10^{15}$ cm^{-3} = 3.5 ppm hervorgerufen. Beide Werte sind sehr viel kleiner als die Niob-Konzentration in der Schmelze. Der Anstieg der ESR-Intensität des kleinen Polarons mit zunehmender Temperatur kann daher durch die Vernichtung eines mit der ESR nicht detektierbaren Zentrums erklärt werden. Die wahrscheinlichste Interpretation der Aktivierungsenergie von 0.01 eV ist, daß isoliertes Ti^{3+} aus Bipolaronen hervorgeht, die ab einer bestimmten Temperatur aufgebrochen werden.

Weiterhin wurde festgestellt, daß die Breite von α bei steigender Temperatur noch weiter

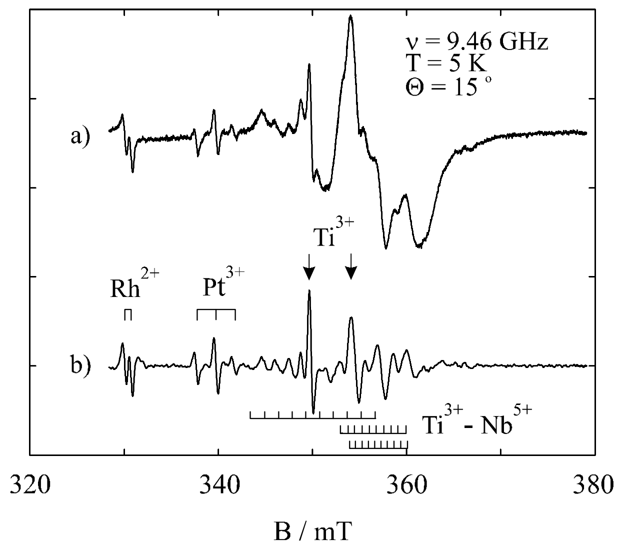


Abbildung 6.2: Tieftemperaturspektrum in der Umgebung des Ti^{3+}-Signals: a) gemessen, b) nach Fouriertransformation. Die Bandbreite der Fouriertransformation wurde so gewählt, daß das breite Untergrundsignal in b) unterdrückt wird.

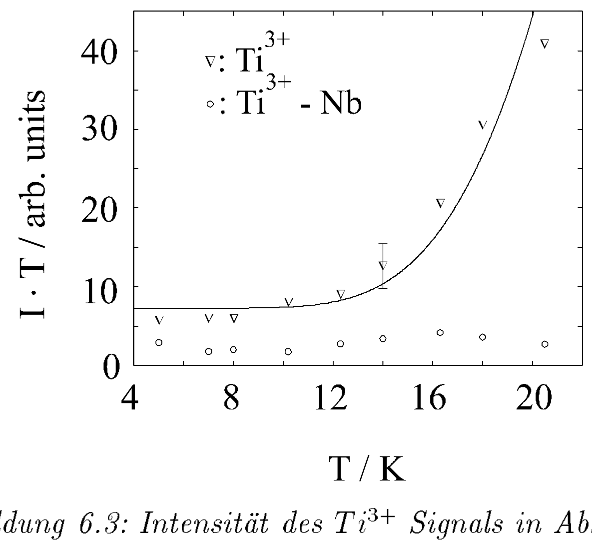


Abbildung 6.3: Intensität des Ti^{3+} Signals in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Veränderung der ESR-Intensität nach dem Boltzmann-Gesetz wurde durch die Multiplikation mit der Temperatur einbezogen.

zunimmt und die Resonanz daher oberhalb von etwa 10 K nicht mehr zu erkennen ist (Abb. 6.4).

	$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$
Ti^{3+} kP	1.936	1.907
$Ti^{3+} - Nb^{5+}$	1.892	1.932

Tabelle 6.1: Ti^{3+} in $BaTiO_3$: das kleine Polaron (kP) und das mit Niob assoziierte Zentrum im Vergleich. Die Ähnlichkeit der g-Werte zeigt, daß das Elektron im Ti^{3+}-Nb^{5+}-Paar im wesentlichen am Titan lokalisiert ist.

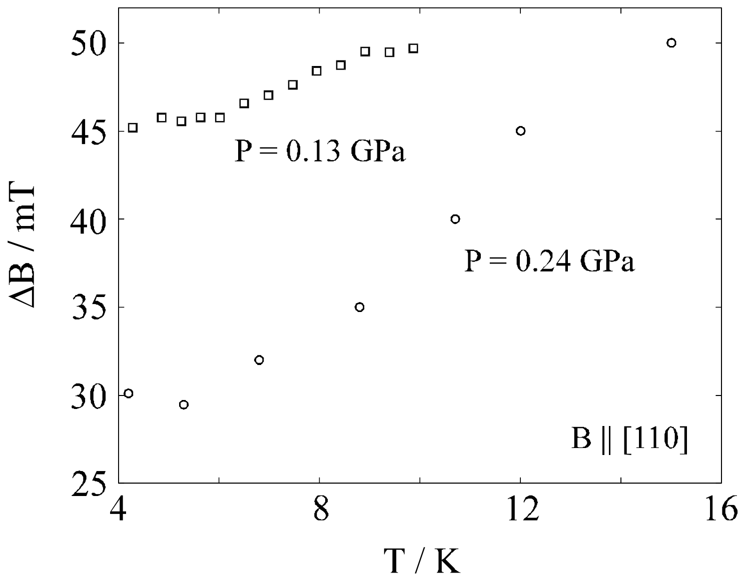


Abbildung 6.4: Linienbreite des Untergrundes α in Abhängigkeit von der Temperatur. Ausgewertet wurde die Linienbreite unter einachsigem Druck, da dieser Untergrund mit zunehmendem Druck schmaler wird und daher leichter zu verfolgen ist (s. u.).

6.1.2 Druckabhängigkeit des kleinen Ti^{3+}-Jahn-Teller-Polarons

Die Veränderung der ESR des Ti^{3+}-Polarons unter einachsigem Druck wurde bei Temperaturen oberhalb von 10 K untersucht, da die Überlagerung mit dem Untergrundsignal α aufgrund seiner großen Breite in diesem Bereich die Beobachtung nicht mehr stört.

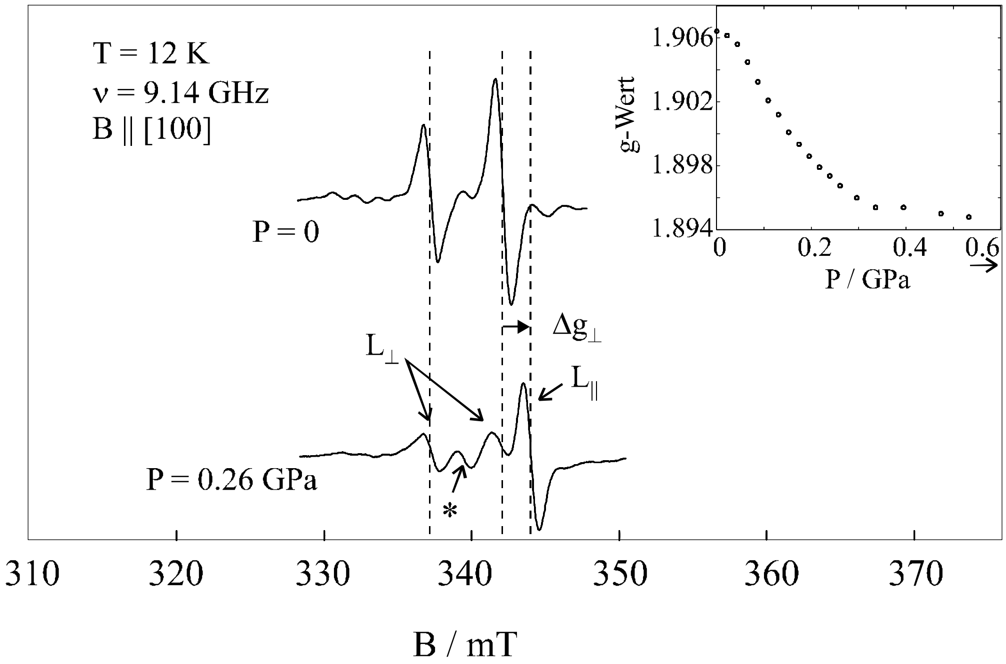


*Abbildung 6.5: Druckabhängigkeit des kleinen Jahn-Teller-Polarons. Der Einsatz zeigt die Verschiebung des g-Wertes von $L_{||}$ mit steigendem Druck. Die mit * gekennzeichnete Linie ist ein niedrigsymmetrisches Zentrum (LSC), das in höher dotierten Proben mit größerer Intensität auftritt und deshalb später behandelt wird (Kapitel 6.2). Es existiert unabhängig vom Jahn-Teller-Polaron. Warum beim kleinen Polaron unter Druck drei Linien auftreten, ist in Abb 6.6 erläutert.*

Aufgrund der vibronischen Entartung der Energieniveaus beim $T_2 \otimes e$ Jahn-Teller-Effekt ohne äußeren Druck besteht das ESR-Spektrum von Ti^{3+} bei allgemeiner Orientierung des statischen ESR-Magnetfeldes in Bezug auf die kubischen Kristallachsen aus drei Linien (genauer aus 6 Linien, von denen je zwei nahezu zusammenfallen; Abb. 6.5, 6.6). Diese werden von Elektronen auf Titanplatz in einer tetragonal verzerrten Sauerstoff-Umgebung erzeugt. Die Verzerrung kann entlang [100], [010] oder [001] erfolgen. Im folgenden werden die drei möglichen Konfigurationen anhand dieser Verzerrungsachsen (C_4-Symmetrieachsen) identifiziert.

Mit steigendem Druck erfolgt beim Jahn-Teller-Polaron eine Verschiebung des Zweiges der ESR, der von Zentren erzeugt wird, deren C_4 - Achse parallel zu P (daher: $L_{||}$ in Abb. 6.5), also auch bei Drehung des Kristalls immer senkrecht zum Magnetfeld liegt, zu kleineren g-Werten. Die zugehörige Wellenfunktion entspricht der aus Abb. 5.2, wenn der Druck als von oben kommend angenommen wird.

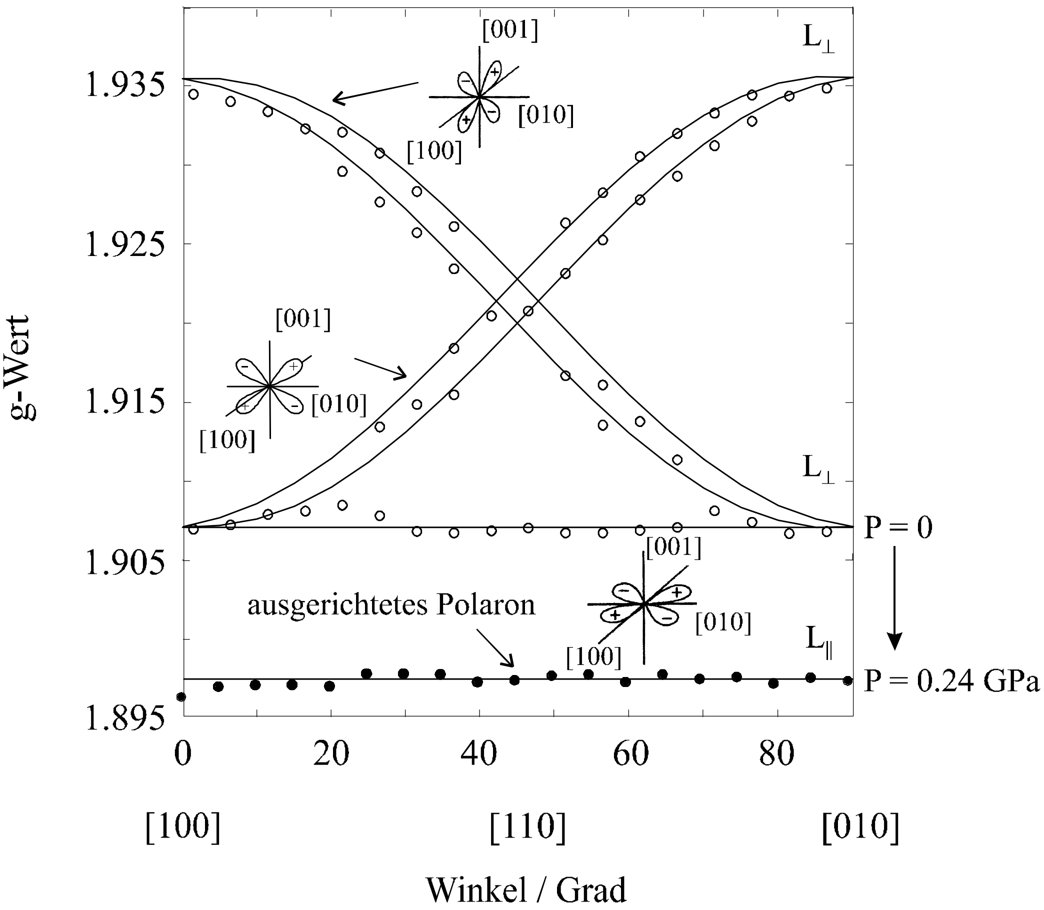


Abbildung 6.6: Veränderung der Winkelabhängigkeit des Ti^{3+}-Spektrums unter einachsigem Druck P||[001]. Die jeweilige Aufspaltung der zwei unter Druck unverschobenen Zweige für allgemeine Ausrichtung des Magnetfeldes wird durch die rhomboedrische Kristallsymmetrie von $BaTiO_3$ bei den verwendeten Temperaturen hervorgerufen. Dies wird in den nachfolgenden Betrachtungen vernachlässigt (siehe Bemerkung zu Anfang des Kapitels 6.1)

Die im Vorspann dieses Kapitels erwähnte Reorientierung ist an einer Verschiebung der Intensität von den $L_\perp$ - Linien (C_4-Achse steht senkrecht auf P) zur $L_{||}$ - Linie zu erkennen (Abb. 6.5). Bei P = 0 ist das Intensitätsverhältnis der beiden gemessenen Signale, wie erwartet, etwa 1:2. Wegen der Verlagerung von $L_{||}$ sieht man bei P = 0.26 GPa alle drei Linien, die jedoch nicht mehr die gleiche Intensität besitzen. Die Stauchung des Oktaeders in Richtung des einachsigen Druckes führt zu einem energetisch günstigerem Grundzustand (entsprechend der Resonanz $L_{||}$) als senkrecht dazu. Die vibronische Entartung des Grundzustandes wird unter uniaxialem Druck aufgehoben.

Als eine weitere Reaktion auf den Druck ist eine Abnahme der Gesamtintensität des Ti^{3+}-Signals zu beobachten. Dies kann verschiedene Ursachen haben. Zum einen ist eine Verschiebung der Probe bei Druckerhöhung innerhalb der ESR-Cavity nicht auszuschließen, was sich jedoch auf die Intensität aller ESR-Linien, die die Probe aufweist, auswirken würde. Die ESR eines Vergleichszentrums wurde gleichzeitig mit dem Ti^{3+}-Signal unter Druck verfolgt, um diese Möglichkeit auszuschließen. Gewählt wurde eine Linie des Defektes Cr^{3+}, der keinen Jahn-Teller-Effekt aufweist. Man findet, daß die Intensitätsabnahme mit steigendem P nur die Titan-ESR betrifft, die Chrom-Resonanz ändert sich in dieser Hinsicht nicht.

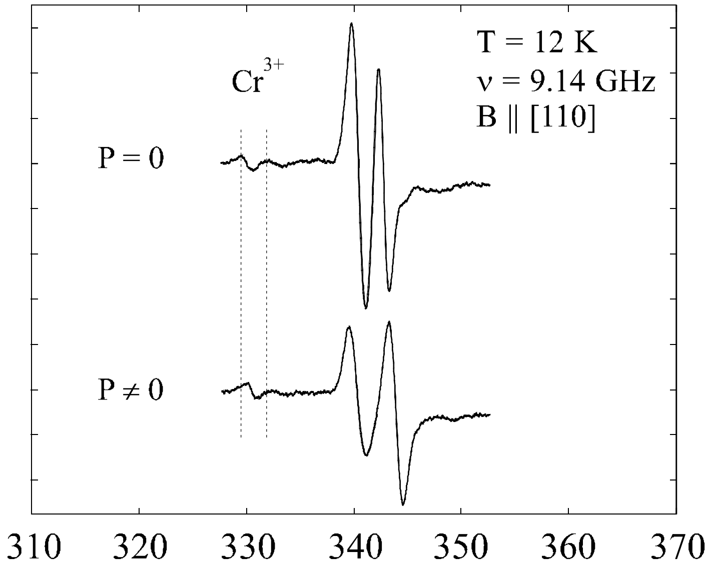


Abbildung 6.7: Intensitätsverringerung des Ti^{3+}-Signals unter einachsigem Druck. Als Referenz wurde gleichzeitig ein Anteil des Chromspektrums aufgenommen.

Im Folgenden wird eine genauere Auswertung der drei durch Druck induzierten Veränderungen (a) Reorientierung, b) Verschiebung von $L_{||}$, c) Gesamtintensitätsabnahme) des ESR-Spektrums von Ti^{3+} im Hochtemperaturbereich vorgenommen.

a) Reorientierung

Wie beim Mo^{5+} (Abschnitt 5.1) ist es auch hier möglich, aus dem druckabhängigen Intensitätsverhältnis von ausgerichteten zu nicht ausgerichteten Zentren den Spannungskopplungskoeffizienten V_2 zu berechnen (Abb. 6.9). Es ergibt sich: $V_2 = 0.27 \cdot 10^4\ cm^{-1}$. Für die Jahn-Teller-Energie erhält man mit Gleichung 4.17: $E_{JT} = 120\ cm^{-1} \hat{=} 0.015\ eV$. Dies ist ein sehr kleiner Wert, der daraufhin deutet, daß der Jahn-Teller-Effekt hier große dynamische Anteile besitzt und daher Gl. 4.17 so nicht mehr anwendbar ist. Auch der Vergleich mit dem Spannungskopplungskoeffizienten von Mo^{5+} ($V_2 = 0.90 \cdot 10^4\ cm^{-1}$) zeigt den dynamischeren Charakter des Ti^{3+}-Polarons.

Eine grobe Abschätzung der tatsächlichen Jahn-Teller-Energie kann man aus einer reinen Kristallfeldbetrachtung nach Tabelle 3.1 erhalten:

$$\Delta E = \frac{2}{3}\frac{2k\lambda}{g_e - g_\perp} \tag{6.2}$$

Die Energeidifferenz ΔE entspricht im Konfigurationskoordinatendiagramm dem Energieaufwand für den Übergang vom Minimum eines Paraboloides zu einem anderen, bei festgehaltenen Verzerrungen Q_Θ und Q_ϵ (siehe Pfeil in Abb. 6.8). Mit Gl. 4.6 erhält man:

$$\Delta E = 3E_{JT} \tag{6.3}$$

Wählt man für k einen typischen Wert von 0.8, der Kovalenzeffekte berücksichtigt, ergibt sich mit $\lambda = 154\ cm^{-1}$: $E_{JT} = 589\ cm^{-1} \hat{=} 0.074\ eV$.

b) Verschiebung von $L_{||}$

Im Gegensatz zu Mo^{5+} findet bei der beobachteten Titan-ESR unter zunehmendem Druck eine Verschiebung einer Linie, und zwar die der ausgerichteten Zentren, statt. Dies läßt sich, wie in Kapitel 5.3 schon diskutiert, nur erklären, wenn man eine Veränderung der Jahn-Teller-Energie annimmt:

Da das Magnetfeld immer senkrecht zur Druckrichtung liegt, kann für die zu betrachtende Konfiguration nur $g_\perp$ bestimmt werden. Die Abweichung von $g_\perp$ vom g-Wert des freien Elektrons g_e wird durch die Spin-Bahn-Kopplung λ, die angeregte Zustände dem Grundzustand beimischt, verursacht: $g_\perp = g_e - (2k\lambda)/\Delta_1$ (Tabelle 3.1). Δ_1 ist der energetische Abstand zu den angeregten Zuständen. Der Reduktionsfaktor k enthält zwei Komponenten: $k = k_{cov}\kappa$, wobei der erste Kovalenzeffekte berücksichtigt und der zweite die

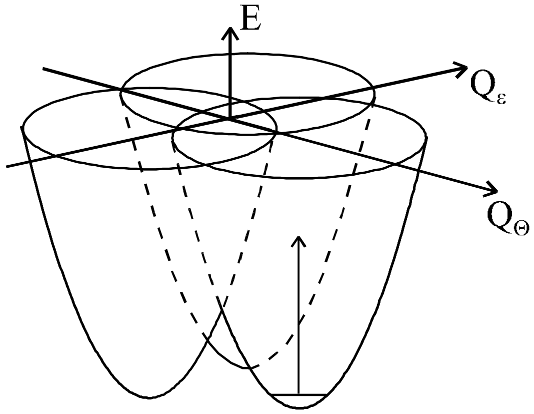


Abbildung 6.8: Konfigurationskoordinatendiagramm mit Kristallfeldübergang (Pfeil)

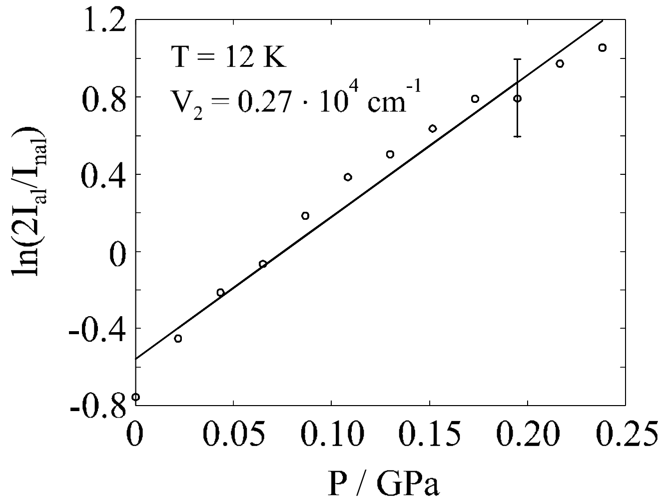


Abbildung 6.9: Reorientierung der Ti^{3+} *Zentren in Abhängigkeit vom angelegten Druck. Die Auswertung erfolgte anhand von Gl. 5.2.*

Reduktion des Bahndrehimpulses durch den Jahn-Teller-Effekt beschreibt: $\kappa = e^{-3E_{JT}/2\hbar\omega}$ (siehe Kapitel 4.1). Die beobachtete Verringerung von $g_\perp$ unter einachsigem Druck läßt hiermit also auf eine Verkleinerung der Jahn-Teller-Energie schließen. Dies ist qualitativ folgendermaßen zu erklären: E_{JT} kann als eine Summe von Beiträgen geschrieben werden, die aus der Jahn-Teller-Kopplung an Phononen mit unterschiedlichem Wellenvektor $\vec{q}$ resultieren: $E_{JT} = \Sigma E_{JT}^{\vec{q}}$ [78]. Überschreitet die Ausdehnung der Wellenfunktion eines Polarons die Wellenlänge des koppelnden Phonons, wird die Wechselwirkung mit diesem Phonon herausgemittelt (siehe Abb. 6.10) und der entsprechende Parameter $E_{JT}^{\vec{q}}$ nimmt mit wachsender Polaronenausdehnung ab. Mit einem Argument dieser Art erklärten G. D. Watkins und F. S. Ham erfolgreich die niedrige Jahn-Teller-Kopplung des Grundzustandes von Lithium in Silizium [79]. Für die einzelnen Kopplungsparameter $\mathrm{E}_{\mathrm{JT}}^{\vec{\mathrm{q}}}$ fanden sie folgenden Ausdruck:

$$E_{JT}^{\vec{q}} \propto \int e^{i\vec{q}\vec{r}} \cdot |\psi(\vec{r})|^2 d\vec{r} = \frac{1}{\left(1 + \frac{1}{2}a^2q^2\right)^2} \tag{6.4}$$

Die einzelnen $\mathrm{E}_{\mathrm{JT}}^{\vec{\mathrm{q}}}$ sind also proportional zum Formfaktor des elektronischen Zustandes $\psi(\vec{\mathrm{r}})$, der an das Verzerrungsfeld des Phonons mit dem Wellenvektor $\vec{\mathrm{q}}$ koppelt. $\psi(\vec{\mathrm{r}})$ besitze den Radius a und das phononische Verzerrungsfeld variiere räumlich mit $\mathrm{e}^{i\vec{\mathrm{q}}\vec{\mathrm{r}}}$. Man sieht hier quantitativ, daß die einzelnen $\mathrm{E}_{\mathrm{JT}}^{\vec{\mathrm{q}}}$ mit steigendem Radius a abnehmen.

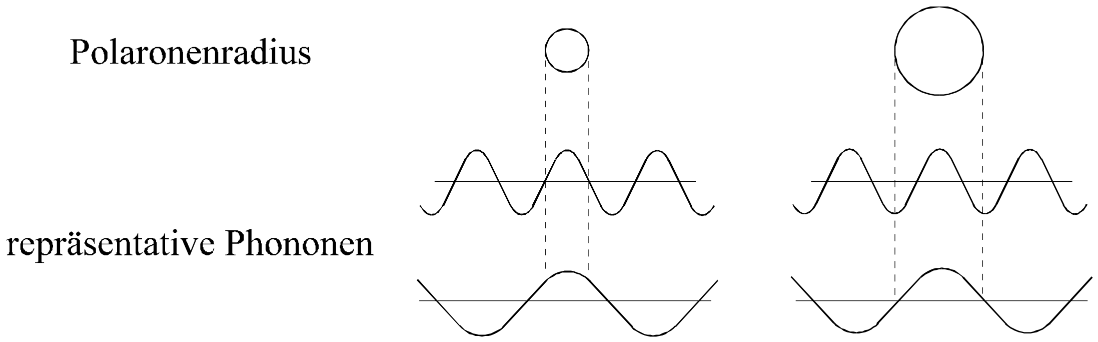


Abbildung 6.10: Verringerung der Jahn-Teller-Energie bei steigendem Polaronenradius. Mit steigendem Polaronenradius wird die Wechselwirkung mit kurzwelligen Phononen (großes $\vec{q}$) herausgemittelt.

Die Verringerung der Jahn-Teller-Energie kann also einer Delokalisierung, d. h. einer Vergrößerung des Polaronenradius, zugeschrieben werden. Dies betrifft nur die ausgerichteten Zentren. Sie expandieren in der Ebene senkrecht zum Druck. Die nicht umorientierten Polaronen behalten ihre Eigenschaften bei.

Verschieden große Jahn-Teller-Energien für Zentren ähnlicher Elektronenkonfiguration in demselben Kristall können also auf unterschiedliche Lokalisierung zurückgeführt werden. Aus der Tatsache, daß Ti^{3+} eine kleinere Jahn-Teller-Energie aufweist als Mo^{5+}, kann geschlossen werden, daß ersteres stärker delokalisiert ist. Dies ist durch die Äquivalenz der Titan-Plätze im Kristall bedingt. Im Gegensatz zu Mo^{5+} sind Ti^{3+}-Polaronen von gleichartigen Nachbarn umgeben.

Aus den oben aufgeführten Rechnungen geht hervor, daß die Jahn-Teller-Kopplung für Titan vergleichsweise klein ist. Bei solch schwacher Kopplung ist es sehr unwahrscheinlich, daß die Lokalisierung eines Elektrons im Leitungsband und somit die Bildung eines Polarons alleine durch Elektron-Phonon-Wechselwirkung erfolgt. Als zusätzlicher Lokalisierungsmechanismus können jedoch auch fluktuierende interne Potentiale wirken. Überschreitet der Quotient aus dem Mittelwert der Fluktuationen und dem Austauschintegral J einen bestimmten Wert, kommt es nach Anderson zur Lokalisierung (siehe Kapitel 4.2.1). In dem betrachteten System könnten die Fluktuationen inhomogene innere Verspannungsfelder sein. Diese werden durch äußeren uniaxialen Druck ausgerichtet, was sich in der Reorientierung der Zentrenachsen äußert. Die Abnahme der Fluktuationen bedingt somit die Vergrößerung des Polaronenradius. Welcher Art die inneren Verspannungsfelder sind und wodurch sie hervorgerufen werden, wird später behandelt (siehe Kapitel 6.1.4).

c) Gesamtintensitätsabnahme

Die Intensitätsabnahme des Gesamtsignals unter Druck muß als eine Vernichtung des kleinen Polarons zugunsten eines anderen Zentrums interpretiert werden, das in der ESR entweder aufgrund einer zu großen Linienbreite oder fehlenden Paramagnetismus nicht zu sehen ist. Ein Kandidat wäre in diesem Zusammenhang der Verursacher des breiten Untergrundsignals α, dessen Breite mit der Temperatur ansteigt. Möglich ist aber auch die Bildung von Bipolaronen unter uniaxialem Druck.

Als Ursache für den Übergang des kleinen Polarons in einen anderen Zustand wird die zunehmende Homogenisierung des Materials unter einachsigem Druck, wie unter b) beschrieben, angesehen: Durch den einachsigen Druck werden inhomogene innere Verspannungsfelder gleichgerichtet. Die Feldfluktuationen nehmen ab und der Kristall wird homogener. Um eine quantitative Betrachtung durchführen zu können, wird der neue Zustand, in den die kleinen Polaronen übergehen, zunächst außer acht gelassen. Es werden nur die vibronischen Energieniveaus des kleinen Polarons selbst betrachtet (siehe Gl 6.6). Unter einachsigem Druck wird die Entartung der vibronischen Energieniveaus des kleinen Jahn-Teller-Polarons aufgehoben. Für das sich ergebende 2-Niveau-System, bei dem das obere zweifach entartet ist (siehe Abb. 4.3), gilt:

$$\frac{n_2}{n_1} = 2e^{-\Delta E/kT} \tag{6.5}$$

mit ΔE aus Gl. 4.13, n_1 und n_2 sind die Besetzungszahlen des unteren bzw. der oberen Niveaus. Außerdem bleibt bei der Reorientierung die Summe der Besetzungszahlen konstant:

$$n_1 + n_2 = const \equiv N \tag{6.6}$$

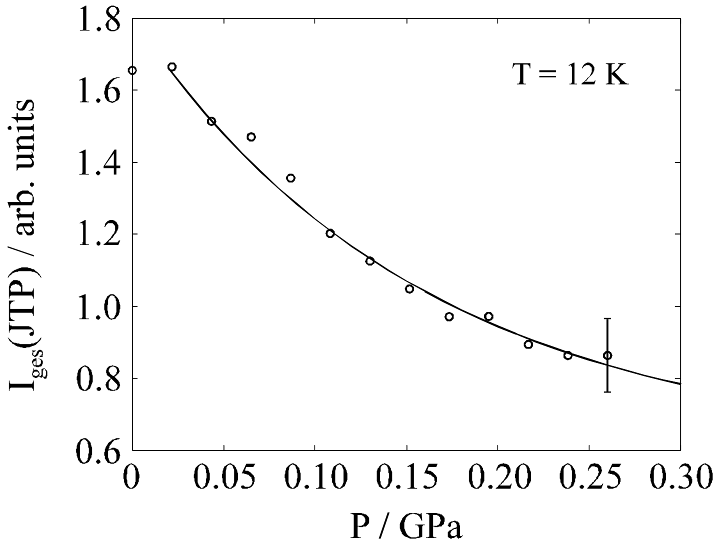


Abbildung 6.11: Intensität des kleinen Ti^{3+}-Jahn-Teller-Polarons in Abhängigkeit vom Druck. Die durchgezogene Linie ist eine Anpassung nach Gl. 6.8

Die gemessene ESR-Intensität ist umgekehrt proportional zum Grad der Homogenisierung des Materials, für die die Anzahl der ausgerichteten Zentren n_1 als Maß verwendet werden kann. Je größer n_1, d. h. je größer die Anzahl der reorientierten Zentren ist, desto homogener ist der Kristall, da die Verspannungen gleichgerichtet werden. Unter diesen Bedingungen delokalisieren die kleinen Polaronen und gehen in einen anderen Zustand über. Ihre ESR-Intensität nimmt ab:

$$I_{ges}(P) = \frac{a}{n_1} \tag{6.7}$$

Mit a ist hier eine Konstante bezeichnet. Die Kombination der Gleichungen 6.5, 6.6 und 6.7 ergibt:

$$I_{ges}(P) = \frac{a}{N}\left\{2 \cdot exp(-\frac{3}{2}V_2(c_{11} - c_{12})^{-1}P/kT) + 1\right\} \tag{6.8}$$

Aus der Anpassung dieses Ausdrucks an die gemessenen Werte (Abb. 6.11) erhält man: $A \equiv \frac{3}{2}V_2(c_{11} - c_{12})^{-1}/kT = 6.25\,GPa^{-1}$. Mit V_2 aus obiger Rechnung, T =12 K sowie Literaturangaben zu c_{11} und c_{12} ($c_{11} - c_{12} = 66$ GPa [32]) errechnet man: $A = 7.40\ GPa^{-1}$, was eine gute Übereinstimmung liefert.

Die bisher dargestellten Experimente belegen, daß in den untersuchten Proben kleine Polaronen mit einer anderen (Quasi)-Teilchenart koexistieren. Unter einachsigem Druck werden die elektronischen Wellenfunktionen der kleinen Polaronen in die Ebene senkrecht zur Druckrichtung ausgerichtet. Die relative Abnahme der Spannungsfluktuationen führt zur Delokalisierung in dieser Ebene und zum Übergang in einen neuen Zustand.

	$g_{\|\|}$	$g_{\perp}$
Ti^{3+} kP (lok.)	1.936	1.907
Ti^{3+} kP (del.) $P \neq 0$	nicht meßb.	1.898 bei 0.24 GPa

Tabelle 6.2: Das kleine Ti^{3+} in lokalisiertem und delokalisiertem Zustand. Die g-Werte längs der Druckrichtung konnten aufgrund des Aufbaus nicht bestimmt werden (siehe Kapitel 3.2).

6.1.3 Polaronische optische Absorption

Die Existenz einer Absorptionsbande bei ca. 0.5 eV in n-leitendem $BaTiO_3$ bei Raumtemperatur ist schon seit längerem bekannt [15], [16] . Es konnte jedoch bisher noch nicht geklärt werden, welcher Prozeß diese Bande erzeugt. Diskutiert wurde z. B. die Möglichkeit der Anregung von Elektronen aus einem V_o-Defekt [18] oder die Aktivierung von Polaronen-Hopping [81].

Auch in den von uns verwendeten, mit Niob dotierten Kristallen, konnte eine optische Absorption in dem angegebenen Wellenlängenbereich entdeckt werden. Sie sorgt für die blaue Färbung der Kristalle und ist von Raumtemperatur bis 4.2 K nachgewiesen worden. Durchgeführt wurden diese Mesungen mit einem Fourier-Infrarotspektrometer.

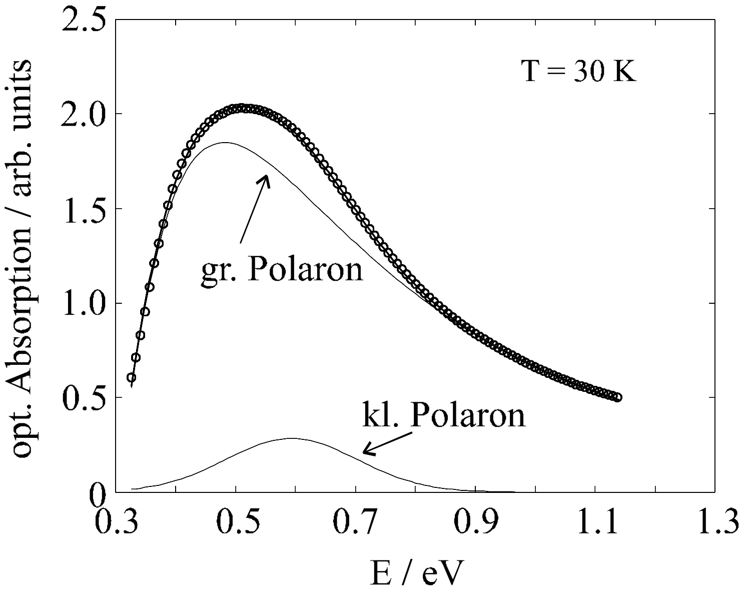


Abbildung 6.12: Optische Absorption im Kristall GR44. Gezeigt sind sowohl die Messwerte (Kreise), als auch die Anpassung unter Verwendung der Ausdrücke für kleine und große Polaronen aus Kapitel 4.2.1. (durchgezogene Linie). Die Einzelkomponenten sind ebenfalls eingezeichnet

Das in der ESR gefundene kleine Polaron sollte ebenfalls eine optische Absorptionsbande aufweisen. Die in dem in Frage kommenden Temperaturbereich beobachtete Absorption ist unsymmetrisch. Bei kleinen Energien erfolgt ein steiler Anstieg der Absorption, während der Hochenergieteil der Bande erheblich flacher verläuft.

Die genauere Analyse zeigt, daß sich die beobachtete Bande aus zwei Anteilen zusammensetzt. Der kleinere kann einem kleinen Polaron zugeschrieben werden, während der größere von einem großen Polaron hervorgerufen wird (siehe Kapitel 4.2.1). Für den Radius des großen Polarons erhält man 3 Å.

Embedded-Cluster-Rechnungen ergeben, daß ein Elektron auf Titanplatz im idealen Kristall ohne innere Verspannungen immer auch beträchtlich auf die benachbarten Titanionen delokalisiert ist [71]. Das bedeutet: in der Regel ist das freie Ti^{3+}-Polaron ein weit ausgedehntes Polaron. Man kann annehmen, daß hiervon die beobachtete optische Absorption eines großen Polarons stammt. Nur bei Lokalisierung durch inhomogene innere Felder kann das kleine Polaron, welches die Gauss-förmige Absorption besitzt, existieren. Wie im nächsten Abschnitt gezeigt wird, ist das weit ausgedehnte Polaron ebenfalls in der ESR zu sehen. Dort wird gezeigt, daß das α-ESR-Signal der beobachteten Absorptionsbande eines großen Polarons zugeordnet werden kann.

6.1.4 Druckabhängigkeit des Untergrundsignals α

Tiefe Temperaturen (möglichst nahe an 4.2 K) ermöglichen eine Untersuchung des Druckverhaltens von α, da diese Resonanz hier deutlicher zu beobachten ist (siehe Abschnitt 6.1.1). Hierfür wurde das Magnetfeld zuerst parallel zur [110]-Richtung des Kristalls eingestellt, da α in diesem Fall am deutlichsten zu erkennen war.

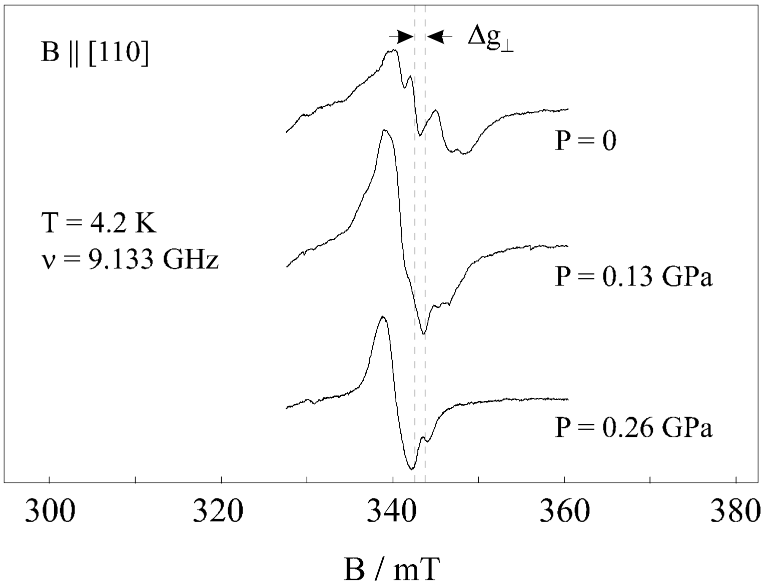


Abbildung 6.13: Druckabhängigkeit des Signals bei tiefen Temperaturen. Die gestrichelten Linien geben die Position von $L_{||}$ des kleinen Jahn-Teller-Polarons für $P = 0$ bzw. $P = 0.26$ GPa an.

Es erfolgt eine Verschmälerung der Resonanz mit wachsendem P, eine Verschiebung zu größeren g-Werten, d. h. kleineren Magnetfeldern, (Abb. 6.13) sowie eine Umverteilung von der hier nur schwach erkennbaren $L_{||}$ - Linie des kleinen Ti^{3+}-Jahn-Teller-Polarons auf das breite Signal α (Abb. 6.14). Letzteres bestätigt die in Abschnitt 6.1.2 c) angeführte Vermutung, daß die kleinen Jahn-Teller-Polaronen unter Druck in den neuen Zustand übergehen, der das breite Signal verursacht.

Unter Druck wurde außerdem die Abhängigkeit der α-Resonanz vom Winkel zwischen Kristallachsen und Magnetfeld bestimmt. Es zeigt sich, daß die Linie bei Herausdrehen des Magnetfeldes aus der [110]-Richtung in zwei Resonanzen aufspaltet (siehe Abb. 6.15, 6.17).

Die Winkelabhängigkeit des Spektrums läßt sich durch die eines axialen Zentrums beschreiben, bei dem der isotrope Zweig fehlt. Die g-Werte weisen auf Titan als wesentlichen

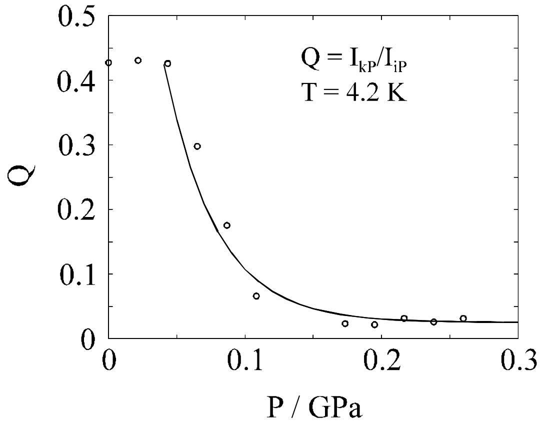


Abbildung 6.14: Das Intensitätsverhältnis $Q = I_{kP}/I_{iP}$ *(iP = intermediäres Polaron) in Abhängigkeit vom Druck. Die durchgezogene Linie ist der nach Gl. 6.8 mit den dort erhaltenen Parametern für T = 4.2 K erwartete Verlauf.*

Aufenthaltsort des beobachteten Elektrons hin. Angenommen wird, daß, anders als beim kleinen Jahn-Teller-Polaron, uniaxialer Druck eine Ausrichtung der Kompressionsachsen der Oktaeder senkrecht zur Druckrichtung bewirkt. Warum dies geschieht, wird weiter unten begründet. Diese Interpretation des unter Druck beobachteten Spektrums impliziert das Vorhandensein einer isotropen Linie im Spektrum ohne Druck. Diese wird tatsächlich beobachtet (siehe nächsten Abschnitt).

Die Vermutung, daß die ESR von dem Zentrum stammt, das die optische Absorption eines großen Polarons aufweist, wird im Folgenden untermauert. Als Bezeichnung für diese Quasiteilchen wird „intermediäre" Polaronen gewählt, u. a. da sie in der ESR lokalisierten Charakter zeigen, in der optischen Absorption aber delokalisiert erscheinen.

Darüberhinaus ist die Ausdehnung ihrer Wellenfunktion größer als beim kleinen Jahn-Teller-Polaron, da sie aus den unter Druck delokalisierten kleinen Polaronen hervorgehen. Sie erstreckt sich über mehrere Titan-Ionen. Die Delokalisierung ist jedoch noch nicht so groß, daß auch in der ESR schon Bandeigenschaften beobachtet würden. Die intermediären Polaronen sind vielmehr noch so stark lokalisiert, daß es auch bei ihnen durch einen $T_2 \otimes e$ Jahn-Teller-Effekt zur Erniedrigung der lokalen Punktsymmetrie kommt. Die elektronischen Grundzustände der Elektronen können wieder xy, xz oder yz-artige Zustände sein, die jedoch jeweils in der entsprechenden Ebene über mehr als einen Gitterplatz ausgedehnt sind.

Ein Elektron auf Titan-Platz führt in einem ungestörten $BaTiO_3$-Kristall zur Ausbildung

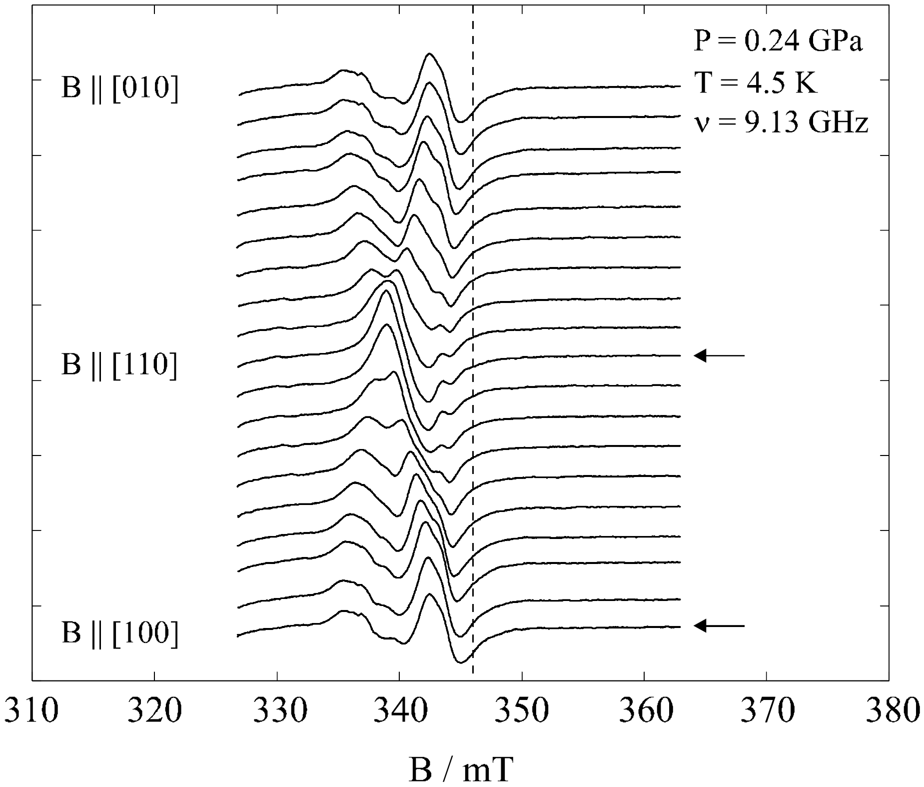


Abbildung 6.15: Winkelabhängigkeit des ESR-Spektrums bei tiefen Temperaturen und unter hohem Druck in 5°-Schritten. Die gestrichelte Linie ist zum Vergleich mit Abb. 6.19, die die Anwesenheit einer winkelunabhängigen Resonanz ohne äußeren Druck zeigt, eingezeichnet (Siehe auch Abb. 6.17).

eines intermediären Polarons. Dafür sprechen die Ergebnisse der theoretischen Simulationen des Ti^{3+}-Polarons [71] sowie die Tatsache, daß die Intensität des α-Signals in unseren nahezu idealen Kristallen weit höher ist als die der kleinen Polaronen. Ohne Störungen kann das Elektron also eine niedrigere Energie annehmen, wenn es über mehrere Titan-Ionen delokalisiert ist. Nun wird unter einachsigem Druck der Abstand der Ionen in der Richtung parallel zu P verringert. Die Tendenz des Ti^{3+} zur Delokalisierung führt dazu, daß sich die Wellenfunktionen des intermediären Polarons entlang der Druckrichtung orientieren und auf diese Weise die Energie abgesenkt wird (Abb 6.18).

In gestörten Kristallbereichen bilden sich kleine Polaronen. Erst wenn die Störungen durch uniaxialen Druck geringer geworden sind und die kleinen Polaronen delokalisieren, kann ein Übergang des kleinen zum intermediären Polaron stattfinden. Im Einklang mit dieser Interpretation steht der experimentelle Befund, daß bei sehr großem Druck ($P > 0.4$ GPa) keine wesentliche Verschiebung des g-Wertes der ausgerichteten kleinen Polaronen mehr

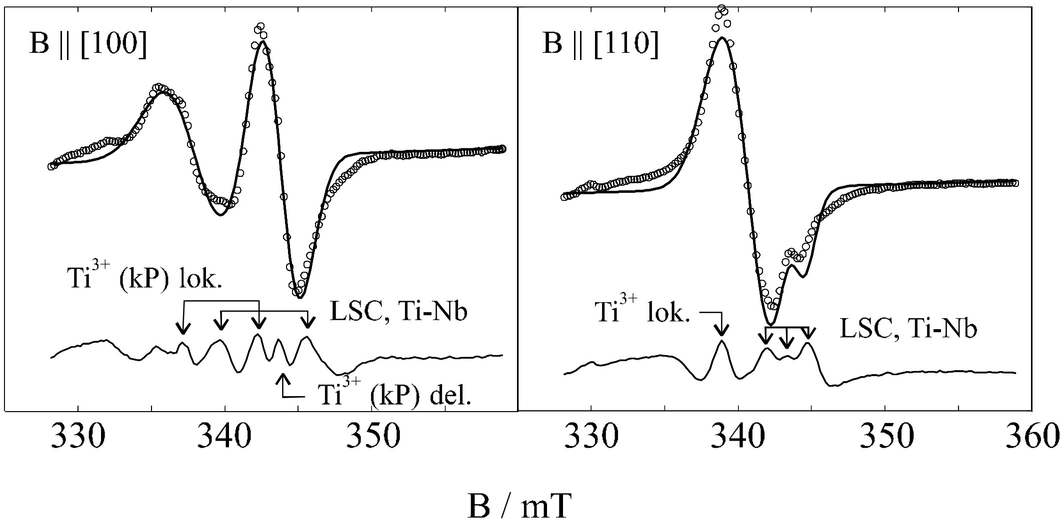


Abbildung 6.16: Aus den gemessenen Spektren (Abb. 6.15) wurden die Linienlagen durch eine Anpassung mit zwei Gauss-Kurven berechnet. Die Abbildung zeigt das Ergebnis für verschiedene Stellungen des Magnetfeldes. Die Differenz zwischen gemessenem Spektrum und Anpassung ist jeweils im unteren Teil der Abbildung dargestellt. Die Linien können eindeutig den angegebenen Zentren zugeordnet werden. Für $B||[110]$ wurde zusätzlich zur Veranschaulichung $L_{||}$ des kleinen Jahn-Teller-Polarons zur Anpassung addiert.

erfolgt (siehe Abb. 6.5). Die Delokalisierung der kleinen Polaronen erreicht hier einen Maximalwert.

Die inneren Verspannungen, die zur Lokalisierung der kleinen Polaronen führen, werden durch die Jahn-Teller-Verzerrungen der intermediären Polaronen hervorgerufen. Die internen Feld-Fluktuationen sind an den Stellen im Kristall besonders groß, an denen nicht gleichgerichtete Verzerrungen aufeinander treffen (z. B. bei zwei benachbarten interme-

	Linie 1			Linie 2		
	I /arb. units	B_{res} / mT	ΔB / mT	I /arb. units	B_{res} / mT	ΔB / mT
B||[100]	833	338.0	25.5	1086	343.8	15.8
B||[110]	1100	340.7	21.0	1100	340.7	21

Tabelle 6.3: Parameter der Anpassung aus Abb. 6.16: Intensität I, Resonanzfeld B_{res} und Linienbreite (FHHW) ΔB.

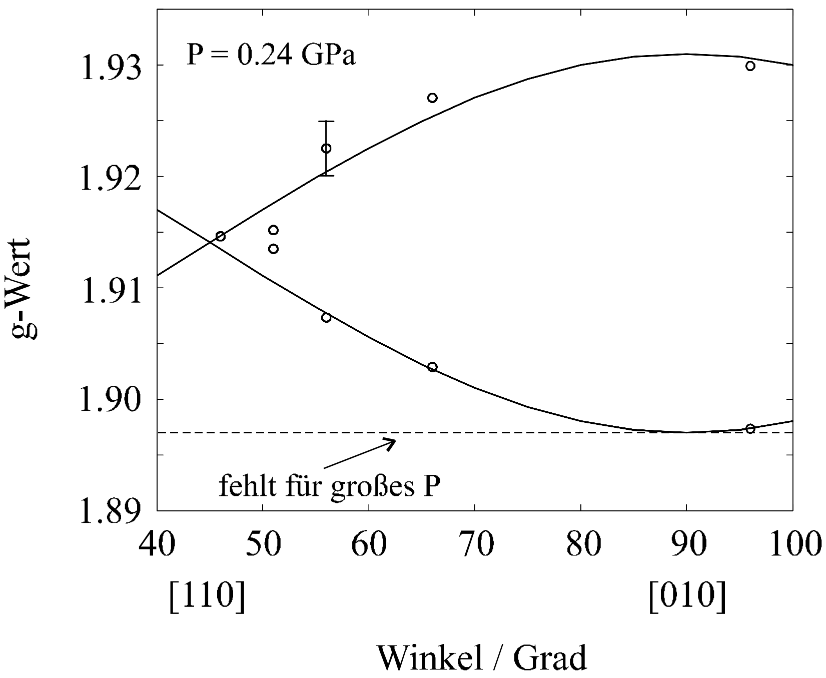


Abbildung 6.17: Die aus der Anpassung erhaltenen Linienlagen für unterschiedliche Stellung des Magnetfeldes. Die durchgezogenen Linien geben den für ein axiales Zentrum mit den g-Werten $g_{||} = 1.931$ *und* $g_{\perp} = 1.898$ *erwarteten Verlauf an.*

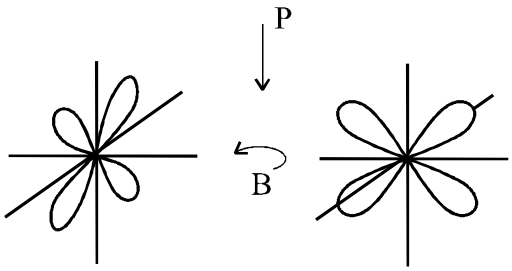


Abbildung 6.18: Ausrichtung der Wellenfunktionen des intermediären Polarons unter uniaxialem Druck

diären Polaronen, von denen eines in [100] und das andere in [010]-Richtung gestaucht ist). Werden diese Verspannungen durch uniaxialen Druck gleichgerichtet, so daß die lokalisierenden Fluktuationen abnehmen, kommt es zur Delokalisierung der kleinen Polaronen.

Die Verschiebung der [110]-Resonanz unter Druck und ihre Verschmälerung kann erklärt werden, nachdem man die Winkelabhängigkeit des Signals ohne Druck untersucht hat.

	$g_{\|\|}$	$g_{\perp}$
Ti^{3+} kP (lok.)	1.936	1.907
Ti^{3+} kP (del.) $P \neq 0$	nicht meßb.	1.898 bei 0.24 GPa
Ti^{3+} iP $P \neq 0$	1.932 $g\|\|P$ nicht meßb.	1.898 bei 0.24 GPa

Tabelle 6.4: Kleines und intermediäres Polaron (iP) im Vergleich. Die g-Werte längs der Druckrichtung konnten aufgrund des Aufbaus nicht bestimmt werden (siehe Kapitel 3.2).

6.1.5 Die intermediären Polaronen ohne äußeren Druck

Abb. 6.19 zeigt, daß während der Drehung des Kristalls ohne angelegten äußeren Druck eine bei hohen Feldern erkennbare Ausbuchtung unverändert bleibt: ein Teil des Spektrums verändert seine Lage nicht. Dieser kann der früher erwähnten isotropen Linie zugeschrieben werden, die unter Druck aufgrund der Reorientierung nicht mehr zu sehen ist (in Abb. 6.17 gestrichelt eingezeichnet).

Da eine Separation des Spektrums des intermediären von dem des koexistierenden kleinen Polarons sehr schwierig ist, wurde zur Ermittlung der g-Werte folgende Vorgehensweise angewendet:

Für B||[100] wurde ein aus zwei Linien bestehendes Spektrum an die gemessenen breiten Resonanzen angepaßt. Das Verhältnis der integrierten Intensitäten der beiden Signale entspricht etwa dem für ein axiales Zentrum erwarteten von 1:2. Die ermittelten g-Werte ($g_{||} = 1.932$ und $g_{\perp} = 1.889$), Intensitäten und Linienbreiten wurden unter der Voraussetzung eines axialen Zentrums zur Berechnung des [110]-Spektrums benutzt. Man erhält eine gute Übereinstimmung mit dem experimentellen Signal. Die Axialität des intermediären Polarons ohne Druck wurde somit nachgewiesen.

Die Verschiebung der [110]-Resonanz mit steigendem Druck wird u. a. durch die mit der Reorientierung einhergehende Abnahme der Intensität der isotropen Linie verursacht. Bei $P = 0$ besteht der beobachtete breite Untergrund α aus zwei Linien, die gegeneinander verschoben sind. Bei großem Druck ist der isotrope Anteil verschwunden, und α entspricht nur einer einzigen Resonanz.

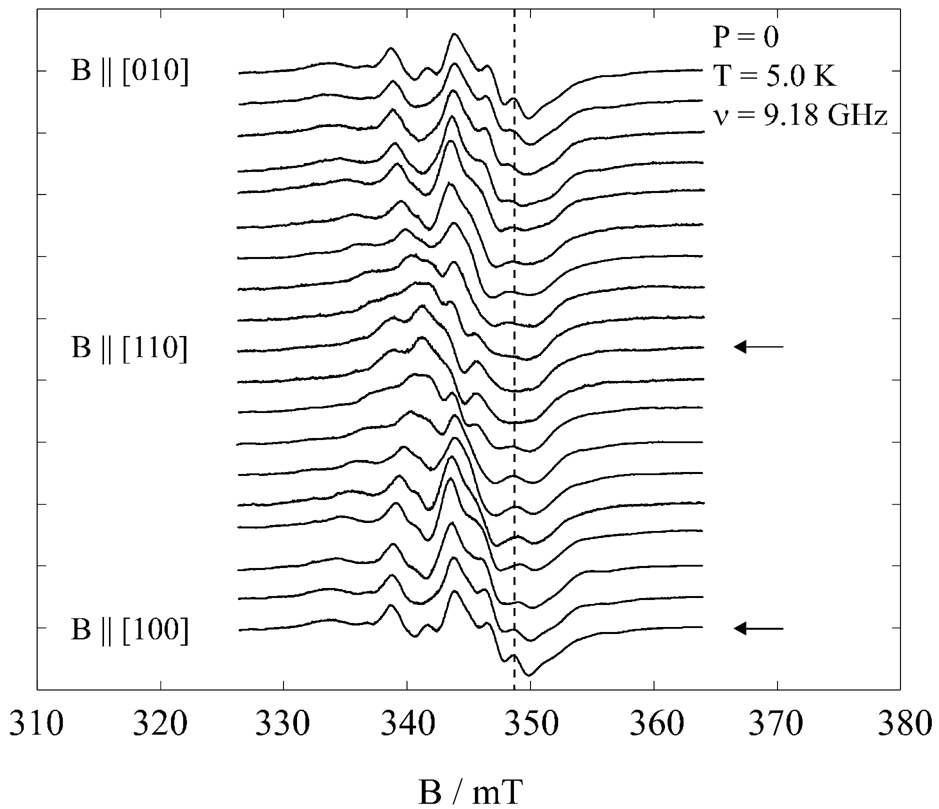


Abbildung 6.19: Winkelabhängigkeit des intermediären Polarons ohne Druck. Die gestrichelte Linie kennzeichnet den isotropen Teil des Spektrums (vergleiche Abb. 6.15).

Wie Abb. 6.21 zeigt, erfolgt unter Druck außerdem eine Veränderung der g-Werte des Zentrums. Man erkennt, daß der $g_\perp$-Wert des intermediären Polarons ohne Druck kleiner ist als der des kleinen Polarons (siehe auch Tabelle 6.6). Dies ist ein weiteres Indiz dafür, daß die Wellenfunktion des ersteren weiter ausgedehnt ist als die des letzteren ($g_\perp$ sinkt bei Delokalisierung aufgrund der Verringerung der Jahn-Teller-Energie, Kapitel 6.1.2). Mit steigendem Druck erfolgt, wie im vorherigen Abschnitt beschrieben, eine Ausrichtung der intermediären Polaronen längs der Druckrichtung und zwar so, daß die maximale Aufenthaltswahrscheinlichkeit für das Elektron ebenfalls in dieser Richung liegt (Abb. 6.18). Eine mögliche Orthorhombizität des Zentrums in dieser Konfiguration ist mit dem verwendeten Aufbau nicht festzustellen, da $B \| P$ nicht realisierbar ist. Man erkennt jedoch in der Ebene senkrecht zum Druck eine Lokalisierung an der Zunahme eines g-Wertes mit steigendem P (Abb. 6.21).

Die Linienbreite der intermediären Polaronen ist größer als die der kleinen Polaronen. Für

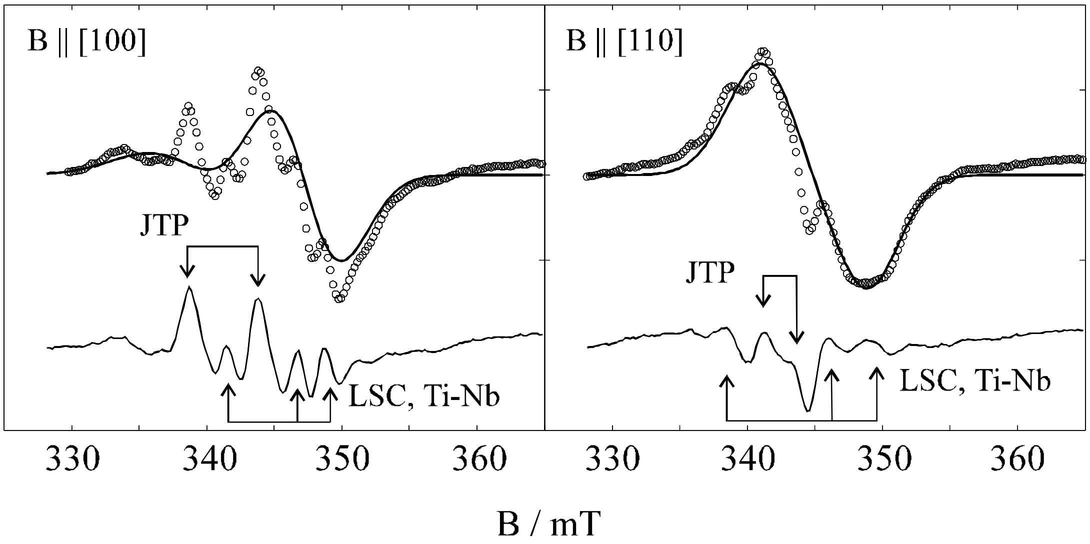


Abbildung 6.20: Anpassung von Gauss-Kurven an die Meßdaten. Die Darstellung ist anlalog Abb. 6.16. Auch hier können die Signale des Differenzspektrums eindeutig zugeordnet werden.

kleine Polaronen ist die Verweilzeit an einem Platz lang genug, damit sich das Gitter an die Anwesenheit des Elektrons adaptieren kann. Es bildet sich ein wohldefiniertes Potential, welches durch die Selbstlokalisierung gegeben ist. Da dieses für alle Polaronen gleich ist, beobachtet man in der ESR scharfe Linien. Je größer die Polaronen werden, umso geringer ist die Verweilzeit an einem Platz. Die Wellenfunktion eines einzelnen Elektrons, $\Psi = \sum_{\mathrm{i}} \mathrm{a_i}\phi_{\mathrm{i}}$, enthält Beiträge ϕ_{i} der einzelnen Gitterplätze, über die es delokalisiert ist. Die Gewichte dieser Beiträge $\mathrm{a_i}$ resultieren aus den lokal fluktuierenden Potentialen der vom jeweiligen Elektron besuchten Gitterplätze i. Die zugehörigen Energien hängen demgemäß von den Beimischungen ab. Je nach der lokalen Mischung sind daher auch die g-Werte verschieden (Tab. 3.1). Die Superposition dieser g-Werte für viele Elektronen führt zu breiten Linien.

	Linie 1			Linie 2		
	I /arb. units	B_{res} / mT	ΔB / mT	I /arb. units	B_{res} / mT	ΔB / mT
B‖[100]	80	339.5	45.0	220	347.3	32.0
B‖[110]	280	343.4	34	180	347.3	30

Tabelle 6.5: Parameter der Anpassung aus Abb. 6.20: Intensität I, Resonanzfeld B_{res} und Linienbreite (FHHW) ΔB.

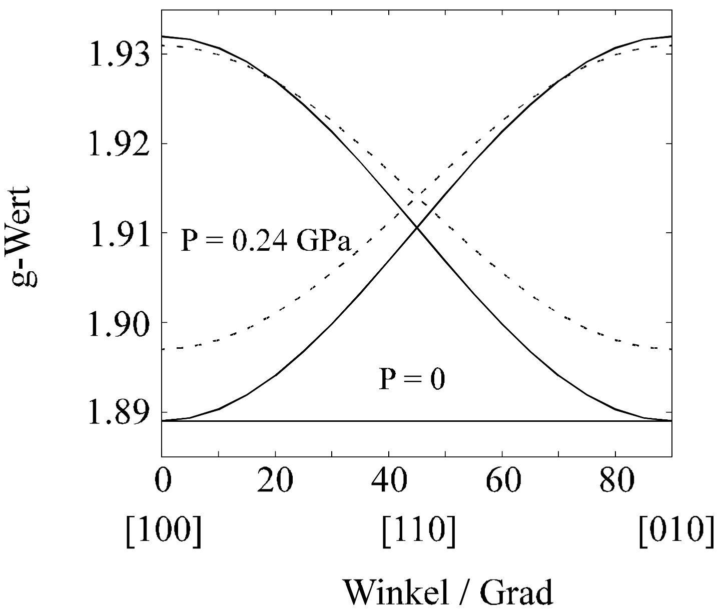


Abbildung 6.21: Vergleich der Winkelabhängigkeit mit und ohne Druck.

Die druckinduzierte Linienverschmälerung ist durch die zunehmende Homogenisierung des Materials unter uniaxialem Druck bedingt. Es werden lokal bestimmte ϕ_i begünstigt, die dann den Hauptbeitrag zu Ψ liefern. Da die begünstigten Orbitale, gemäß der über den Kristall homogenen Richtung von P, an allen Plätzen die gleichen sind, verschwinden die Variationen der g-Werte und die Linien werden schärfer.

Die mit steigender Temperatur zunehmende Linienbreite der intermediären Polaronen (Abb. 6.4) ist darauf zurückzuführen, daß Elektronen sich thermisch aktiviert zwischen den leicht unterschiedlichen Gitterplätzen bewegen. Da die Selbsteingrabung für die intermediären Polaronen schwach ist, sind die Energien der thermischen Anregung geringer als bei kleinen Polaronen. Diese thermisch aktivierten Platzwechsel der Elektronen führen zu einer Verkürzung der Spin-Gitter-Relaxationszeit und damit zu größerer Linienbreite.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß in dem schwach dotierten Material verschiedene Polaronenarten nebeneinander existieren (siehe Tabelle 6.6). Kleine Polaronen bilden sich in gestörten Kristallbereichen. Uniaxialer Druck richtet die Störungen aus, der Kristall wird homogenisiert und das kleine Polaron vergrößert seine Ausdehnung. In ursprünglich homogeneren Regionen findet man intermediäre Polaronen, die der Normalfall in ungestörtem $BaTiO_3$ sind. Auch sie lassen sich unter einachsigem Druck ausrichten. Man beobachtet einen Übergang des kleinen Polarons zum intermediären Polaron mit steigendem Druck. Außerdem finden sich Anzeichen für die Existenz von Bipolaronen: die

	$g_{\|\|}$	$g_{\perp}$
Ti^{3+} kP (lok.)	1.936	1.907
Ti^{3+} kP (del.) $P \neq 0$	nicht meßb.	1.898 bei 0.24 GPa
Ti^{3+} iP $P = 0$	1.932	1.889
Ti^{3+} iP $P \neq 0$	1.932 $g \|\| P$ nicht meßb.	1.898 bei 0.24 GPa
$Ti^{3+} - Nb^{5+}$	1.892	1.932

Tabelle 6.6: Erscheinungsformen von Ti^{3+} in $BaTiO_3$. Die g-Werte längs der Druckrichtung konnten aufgrund des Aufbaus nicht bestimmt werden (siehe Kapitel 3.2).

Temperaturabhängigkeit der ESR vom kleinen Jahn-Teller-Polaron ist thermisch aktiviert und läßt sich durch das Aufbrechen von Bipolaronen mit steigendem T erklären. Außerdem ist die Gesamtintensität der gemessenen Titan-ESR sehr viel kleiner als es die Dotierung erwarten ließe. Die überwiegende Anzahl der Ti^{3+}-Ionen ist also als in der ESR nicht detektierbare Bipolaronen gebunden.

6.2 Höher mit Niob dotierte Proben

Die mit 1000 ppm Niob in der Schmelze dotierten Kristalle weisen ebenfalls die ESR des kleinen Jahn-Teller-Polarons auf. Die Intensität dieses Signals ($I = 4.0 \cdot 10^{15}$ cm^{-3} bei 14 K) ist trotz der stärkeren Dotierung ähnlich der in den GR4x-Kristallen (Tab. 2.2). Unter Druck erfolgt eine Verschiebung vom $L_{\|\|}$ in der gleichen Weise wie in den schwach dotierten Proben.

Das intermediäre Polaron ist jedoch nicht zu beobachten. Statt dessen wird das Tieftemperaturspektrum von einem Signal dominiert, das eine sehr niedrige Symmetrie besitzt. Dieses von uns so genannte „low symmetry center“ (LSC) tritt in dem schwach dotierten Material nur mit sehr geringer Intensität auf (siehe z. B. Abb. 6.16). Seine Struktur konnte bisher nicht identifiziert werden, obwohl seine Winkelabhängigkeit bekannt ist (Abb. 6.24).

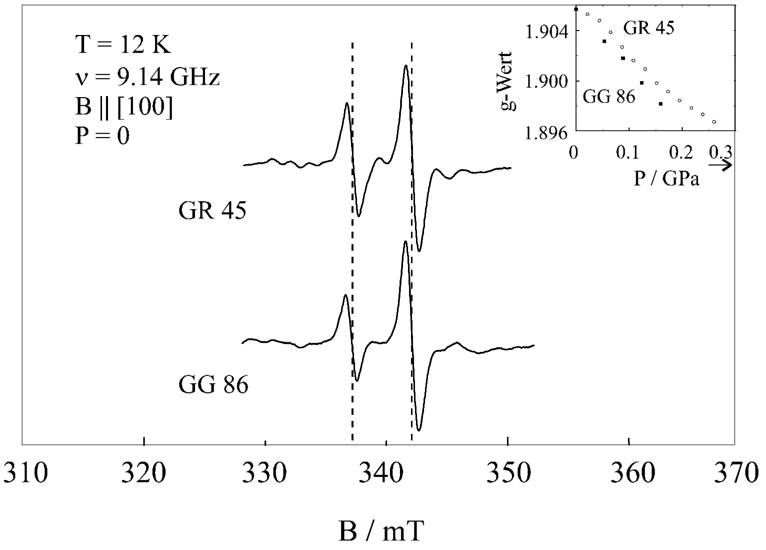


Abbildung 6.22: Vergleich der Spektren der schwach- und der hochdotierten Proben bei 12 K.

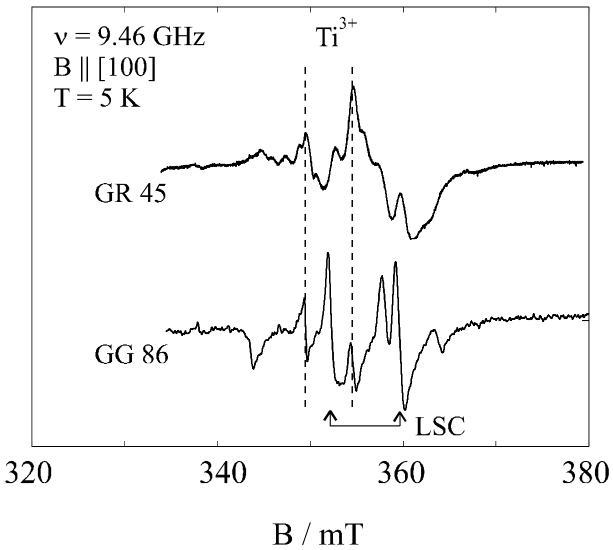


Abbildung 6.23: Spektrenvergleich bei 5 K. Das breite Untergrundsignal, ist in den hochdotierten Proben nicht zu beobachten.

Zu erklären ist nun, warum die Dichte der kleinen Polaronen in diesem höher dotierten Material so klein ist und die intermediären Polaronen nicht zu sehen sind. Daß die Dotierung gelungen ist, beweist die, im Vergleich zu den schwach dotierten Proben, stärkere beobachtete Blaufärbung der Kristalle bei Raumtemperatur. Diese kann nicht unmittelbar mit der bei tiefen Temperaturen gefundenen polaronischen Absorption in Zusammenhang

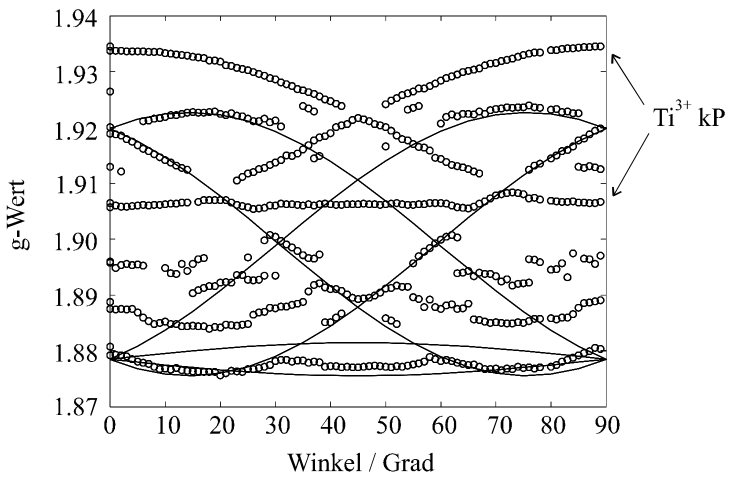


Abbildung 6.24: Winkelabhängigkeit des niedersymmetrischen Zentrums. Es handelt sich um ein [110]-Zentrum, das um die y-Achse um 20^o verkippt ist. Die durchgezogenen Linien ergeben sich aus einer Anpasung mit $g_{||} = 1.925$ und $g_{\perp} = 1.875$. In den schwach dotierten Proben konnte diese Winkelabhängigkeit aufgrund der geringen Signalintensität nicht bestimmt werden. Die Signale des kleinen Ti^{3+}-Polarons sind gleichzeitig zu beobachten.

gebracht werden, da die Kristalle bei Raumtemperatur die tetragonale Phase aufweisen (hier beobachtet man keine ESR). Sie ist aber in jedem Fall ein Indiz für einen größeren Niobgehalt. Auch die Intensität des LSC ist nicht so groß, daß es den Verbleib der durch den Niobeinbau erzeugten Elektronen erklären könnte. Auch sonst sind in dem Kristall keine ESR aktiven Zentren zu finden, die die erforderliche Intensität besitzen. Es wird daher vermutet, daß durch die höhere Ladungsträgerkonzentration die Bildung von Bipolaronen verstärkt ermöglicht wurde. Dies deutet darauf hin, daß die Beobachtung isolierter Polaronen in niedrig dotiertem $BaTiO_3$ u. a. auf einen Nichtgleichgewichtszustand zurückzuführen ist: bei niedriger Dichte von Ti^{3+} und geringer Diffusivität ist es denkbar, daß sich nicht alle hier eingefangenen Elektronen gegenseitig abpaaren. In höher dotiertem Material werden besonders die intermediären Polaronen zu Bipolaronen kombinieren, da ihre Ausdehnung und ihre Diffusivität größer sind, als die der kleinen Jahn-Teller-Polaronen. Dies ist auch der Grund für die Existenz freier kleiner Polaronen bei tiefen Temperaturen.

Kapitel 7

Zusammenfassung

In dieser Arbeit werden Untersuchungen an zwei Klassen von Strukturen vorgenommen, die aus der Ankopplung von Elektronen in entarteten oder quasientarteten Zuständen an phononische Freiheitsgrade in $BaTiO_3$ resultieren: Jahn-Teller-Effekt und Polaronen.

Das erste Phänomen tritt bei Defektionen in hoher Punktsymmetrie auf. Die entsprechende Entartung der elektronischen Zustände kann durch eine spontane Symmetrieerniedrigung aufgehoben werden. Da diese Jahn-Teller-Verzerrung aus einer inneren Wechselwirkung resultiert, verbleiben nach der Symmetrieerniedrigung mehrere äquivalent verzerrte vibronische Zustände. Wenn das System während einer Zeitspanne, die kürzer ist als die charakteristische Meßzeit, von einem dieser Zustände in einen benachbarten tunnelt, spricht man von einem dynamischen, andernfalls von einem statischen Jahn-Teller-Effekt. In ersterem Fall erscheint die Symmetrie dynamisch ungebrochen, im zweiten ist nur die gebrochene Symmetrie zu detektieren.

Bei Polaronen wird die Translationssymmetrie gebrochen. Dabei wird die Energie des Systems erniedrigt, indem ein Zustand unter die quasientarteten Bandzustände abgesenkt wird. Auch hier gibt es bei schwacher Kopplung den dynamischen Fall, das große Polaron, bei dem die Symmetrie dynamisch ungeändert bleibt. Dem steht der statische Fall, das kleine Polaron, gegenüber.

In dieser Arbeit werden die beiden Gebiete Jahn-Teller-Effekt und Polaronen, die sich bisher weitgehend getrennt voneinander entwickelt haben, in einer experimentellen Untersuchung vereinigt. Auch die Jahn-Teller-Kopplung, d. h. die Ankopplung einer nicht totalsymmetrischen Gitterschwingung an einen bahnentarteten Zustand, kann die Translationssymmetrie brechen. Bei den dabei entstehenden Jahn-Teller-Polaronen bleibt jedoch gleichzeitig auch die Punktsymmetrie nicht erhalten.

Als Vorbereitung der experimentellen Untersuchungen an Jahn-Teller-Polaronen dienten ESR-Messungen an verschiedenen reinen Jahn-Teller-Systemen in $BaTiO_3$. Die Energieniveaus von Defektzentren befinden sich in der Lücke zwischen Valenz- und Leitungsband. Im Unterschied dazu sorgt bei einem Polaron erst die Elektron-Phonon-Kopplung für eine Lokalisierung eines Ladungsträgers im Leitungsband und die darauffolgende Energieabsenkung.

Bei den behandelten Defekten wurde jeweils durch die Reorientierbarkeit unter uniaxialem Druck entlang einer [100]-Richtung die Assoziation mit einer weiteren Störstelle als Ursache für die Symmetrieerniedrigung ausgeschlossen. Außerdem wurde festgestellt, daß sich $T_2 \otimes e$- und $E \otimes e$-Zentren unter Druck unterschiedlich verhalten.

Der $T_2 \otimes e$ Jahn-Teller-Defekt Mo^{5+} reagiert auf Druck nur mit einer Reorientierung. Weitere Effekte werden nicht beobachtet. Bei den $E \otimes e$-Störstellen Ni^+ und Rh^{2+} kommt es zusätzlich zu einer Verschiebung von Resonanzen. Dies ist beim $E \otimes e$-Jahn-Teller-Effekt ein typisches Indiz für das Vorliegen von teilweise dynamischem Verhalten. Je dynamischer ein Jahn-Teller-System ist, desto mehr erscheinen die ESR-Spektren wegen des stattfindenden Tunnelns ausgemittelt, d. h. umso unabhängiger erscheinen sie vom Winkel zwischen Magnetfeld und Kristallachsen. Dies entspricht einer druckinduzierten Veränderung des Quotienten $\frac{\delta}{3\Gamma}$. Während die Veränderung der ESR des quasistatischen Systems Ni^+ mit steigendem Druck auf diese Weise erklärt werden kann, kommt beim statischeren Rh^{2+} noch eine Veränderung der Kristallfeldparameter hinzu. Weiter unten werden die gemessenen Parameter der Zentren in einer Tabelle zusammengefaßt.

Aufbauend auf diese Erkenntnisse wurde das kleine Ti^{3+}-$T_2 \otimes e$-Jahn-Teller-Polaron untersucht. Einachsiger Druck bewirkt eine Reorientierung der C_4-Achsen der Zentren entlang der Druckrichtung. Dies geschieht mit einem sehr viel kleineren Spannungskopplungskoeffizienten V_2 als beim Mo^{5+}. Die Jahn-Teller-Kopplung ist schwächer, jedoch führen innere inhomogene Verspannungen im Kristall zur Lokalisierung als kleines Polaron. Aufgrund der Äquivalenz aller Titan-Plätze in $BaTiO_3$ wird das ungepaarte Elektron an Ti^{3+} stärker auf seine Nachbarn delokalisiert als im analogen Fall des Defektes Mo^{5+}. Es konnte gezeigt werden, daß eine delokalisierte Wellenfunktion schwächer an des Gitter ankoppelt, als eine lokalisierte. Daher ist die Jahn-Teller-Kopplung von Ti^{3+} geringer als die von Mo^{5+}. Durch uniaxialen Druck erfolgt eine Homogenisierung des Materials durch die Gleichschaltung der inneren Verspannungen. Die Jahn-Teller-Energie sinkt, was an einer Verschiebung von

$g_\perp$ der ausgerichteten Zentren zu erkennen ist. Ursache hierfür ist die Vergrößerung des Polaronenradius bei zunehmend homogenerem Kristall.

Optische Absorptionsmessungen und ESR bei tiefen Temperaturen (< 10 K) belegen das Auftreten eines kleinen Ti^{3+}-Polarons gleichzeitig mit dem intermediären Polaron. Letzteres ist der Grundzustand eines Elektrons auf Ti^{4+}-Platz im idealen Kristall. Ein intermediäres Polaron ist über mehrere Titan-Ionen delokalisiert. Daher sind unter uniaxialem Druck auch die Konfigurationen begünstigt, deren C_4-Achse senkrecht zum Druck orientiert ist. Die verringerten Titan-Titan Abstände in Druckrichtung ermöglichen dann ein Überlaufen von Aufenthaltswahrscheinlichkeit auf benachbarte Titan-Ionen. Im Gegensatz zum kleinen Polaron, das seine C_4-Richtung längs der Druckachse ausrichtet, beobachtet man beim intermediären eine Ausrichtung der Symmetrieachsen senkrecht zum Druck. Das ermöglicht eine Delokalisierung in Richtung des äußeren Druckes.

Kleine Polaronen existieren also in stärker verspannten Bereichen des Kristalls, während man die intermediären in wenig gestörten Gebieten vorfindet. Die kleinen Polaronen können sich zu intermediären entwickeln, wenn die lokalisierenden inneren Verspannungen genügend homogenisiert sind. Dies erkennt man am abnehmenden ESR-Intensitätsverhältnis von kleinem zu intermediärem Polaron mit steigendem Druck.

Auch Anzeichen für die Existenz von Bipolaronen in dem uns zur Verfügung stehenden n-leitenden $BaTiO_3$ wurden entdeckt. Zum einen ist dies die Temperaturabhängigkeit des ESR-Signals vom kleinen Polaron, die nicht Curie-artig verläuft, sondern thermisch aktiviert ist und auf die thermische Dissoziation von Bipolaronen schließen läßt. Zum anderen deutet die geringe mit ESR bestimmbare Konzentration von Ti^{3+} in höher dotiertem Material darauf hin.

Die vorliegende Arbeit zeigt, daß die Erscheinungsform von Jahn-Teller-Polaronen in Festkörpern wesentlich von der Reinheit des Materials und der Anwesenheit von Störungen allgemein abhängt. Nur an mit spezieller Reinheit in der Universität Osnabrück gezüchteten Kristallen sind freie Polaronen überhaupt zu beobachten. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die Konzentration von Akzeptoren in diesen Proben sehr gering ist. Beim Übergang zur Zwei- bzw. Eindimensionalität der Substanz (hier durch uniaxialen Druck bewirkt) delokalisieren die von uns beobachteten freien Polaronen, um bei höheren Konzentrationen Bipolaronen zu bilden. Leider ist es sehr schwierig, noch höher dotierte Proben der gleichen Qualität zu züchten wie die der von uns untersuchten. Es wurden entsprechende Versuche unternommen, deren Ergebnis jedoch nicht zufriedenstellend war. Die in diesen Proben gemessenen ESR-Spektren zeigten neue Effekte, die vermutlich auf die höhere Störstellenkonzentration zurückzuführen sind.

Zentrum	$g_{\|\|}$	$g_\perp$	$g_\perp(P_{[100]}/GPa)$	$V_2/10^4\ cm^{-1}$	E_{JT}/cm^{-1}	κ
Mo^{5+}	1.882	1.806	1.806 (0.20)	0.90	400	0.05
Ni^{+}	2.365	2.189	2.123 (0.20)	-	-	-
iso.	2.249		-	-	-	-
Rh^{2+}	2.020	2.298	2.278 (0.24)	0.91	404	-
Ti^{3+} kP	1.936	1.907	1.898 (0.24)	0.27	120	0.41
Ti^{3+} iP	1.932	1.889	1.898 (0.24)	-	-	-

Tabelle 7.1: Aus den Messungen bestimmte Parameter der untersuchten Zentren

Anhang A

Ein Nickel „off-center“ Zentrum

In einem mit 10000 ppm Natrium und 1000 ppm Rhodium dotierten Kristall (GG9) wurde, nach Oxidation, in der rhomboedrischen Phase von R. Scharfschwerdt ein Signal entdeckt, das von einem orthorhombischen Zentrum mit $S = \frac{1}{2}$ herrührt [83]. Diese Spektren konnten bisher nicht interpretiert werden. Es wird hier dargestellt, wie das Problem durch Anwendung einachsigen Druckes gelöst wurde.

Ein orthorhombisches Zentrum läßt sich durch einen Quader veranschaulichen, wobei die drei Eigenwerte des g-Tensors durch die Seitenlängen symbolisiert werden. Für die Ausrichtung des Quaders bezüglich der kubischen Kristallachsen existieren sechs verschiedene Möglichkeiten. Die lange Achse des Quaders (größter g-Wert) kann entlang der drei Raumrichtungen ausgerichtet sein (siehe Abb. A.1). Für jede dieser von I - III bezeichneten Konfigurationen sind dann wiederum die eingezeichneten Ausrichtungen möglich. Für $B \| [100]$ wird von Zentren der Art III der größte g-Wert gemessen, von Zentren I und II dagegen der mittlere bzw. der kleinste.

Die g-Werte des Zentrums lassen darauf schließen, daß es sich hier ebenfalls um einen Nickeldefekt handelt. Da die Punktsymmetrie jedoch eine andere ist als bei der in Kapitel 5.2 beschriebenen Ni^{+}-Störstelle, wird angenommen, daß das beobachtete Nickel-Ion nicht Titan sondern Barium substituiert. Auf Bariumplatz wird sich das Nickel-Ion in einer off-center Position befinden, da es sehr viel kleiner ist als Barium. Für die nachfolgenden Betrachtungen wird vorausgesetzt, daß die off-center Richtung entlang einer kubischen Achse liegt. Dieses Modell wird auch nahegelegt durch die Analogie seiner Winkelabhängigkeit zu der des etablierten Zentrums Ti^{3+} auf Sr^{2+}-Platz in $SrTiO_3$ [84].

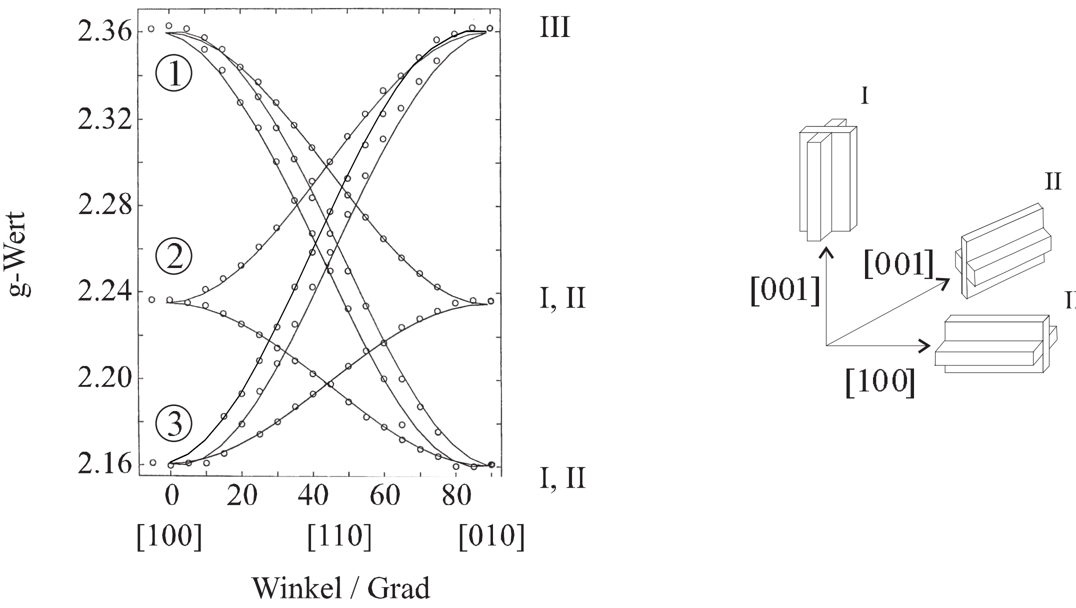
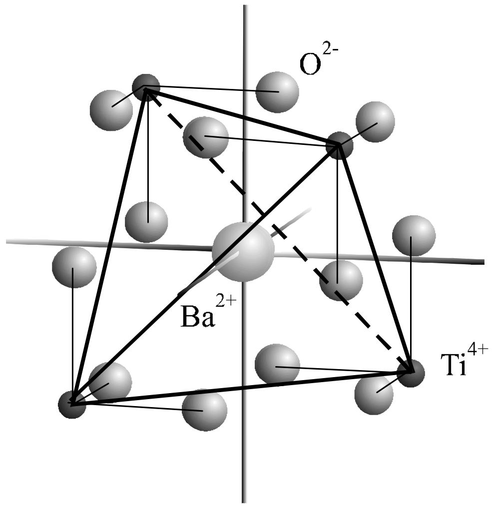


Abbildung A.1: Winkelabhängigkeit des $S = \frac{1}{2}$ - Zentrums. Die orthorhombische Punktsymmetrie ist daran zu erkennen, daß für $B||[100]$ drei ESR - Linien auftreten. Die gesamte Aufspaltung der Zweige für eine beliebige Ausrichtung des Magnetfeldes wird durch die Tatsache verursacht, daß das Zentrum in die bei tiefen Temperaturen rhomboedrische Symmetrie von $BaTiO_3$ eingebettet ist. Zur Bedeutung der römischen Ziffern am Rand der Abbildung siehe Text.

Die Punktsymmetrie auf Bariumplatz ist tetraedisch: die zwölffache Koordination läßt sich zu einem Tetraeder zusammenfassen (siehe Abb. A.2). Da das Nickel-Ion eine off-center Position einnimmt, ist dem tetraedischen Feld eine tetragonale Störung überlagert. Für das Lochzentrum Ni^{+} ist der Grundzustand in diesem Fall zweifach entartet. Ein Jahn-Teller-Effekt bewirkt dann eine Absenkung der Symmetrie nach orthorhombisch. Der elektronische Defekt Ni^{3+} ist auf dieser Position nicht denkbar. Der sich für diese Elektronenkonfiguration ergebende Grundzustand des ungepaarten Elektrons ist energetisch ungünstig, da es dort den negativ geladenen Sauerstoff-Ionen nahe kommt (Abb. A.3).

Uniaxialer Druck parallel zu [001] bewirkt eine Verringerung der Intensität der Zentren III in Vergleich zu der Summe der Intensitäten von I und II (siehe Abb. A.4, A.1) .

Dies ist folgendermaßen zu erklären: in [001]-Richtung angelegter Druck bevorzugt die Zentren, die sich auf [001] off-center befinden. Durch die Kompression in [001]-Richtung können diese Defekte ihren Überlapp mit den benachbarten Sauerstoff-Ionen erhöhen.



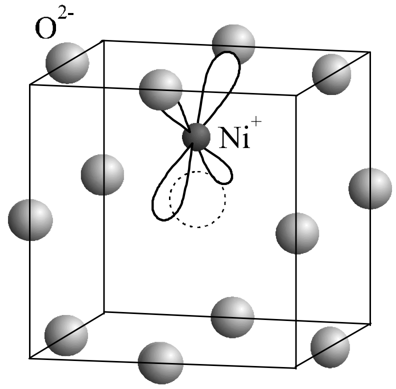


Abbildung A.2: Links: tetraedische Punktsymmetrie auf Barium-Platz. Die Schwerpunkte von jeweils drei Sauerstoffionen liegen auf den Ecken eines Tetraeders. Rechts: Ni^+ auf Barium-Platz in der off-center-Position.

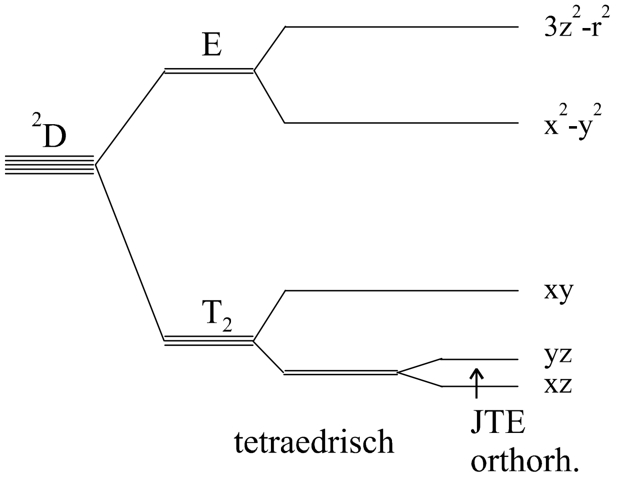


Abbildung A.3: Energieniveauschema für ein Loch in tetraedischer Symmetrie mit orthorhombischer Störung.

Störstellen der Art III liegen also in jedem Fall [100] (oder [010]) off-center, da ihre Linienintensität mit steigendem Druck abnimmt. Dies gilt ebenso für Defekte der Art II, da sie bezüglich der Druckrichtung ähnlich ausgerichtet sind wie III.

Um dieses Modell der Zentren-Ausrichtung durch Druck quantitativ zu belegen, wird ein theoretischer Ausdruck für die Abhängigkeit des Intensitätsverhältnisses $\frac{I(I+II)}{I(III)} \equiv \frac{I_2}{I_1}$ vom äußeren Druck hergeleitet.

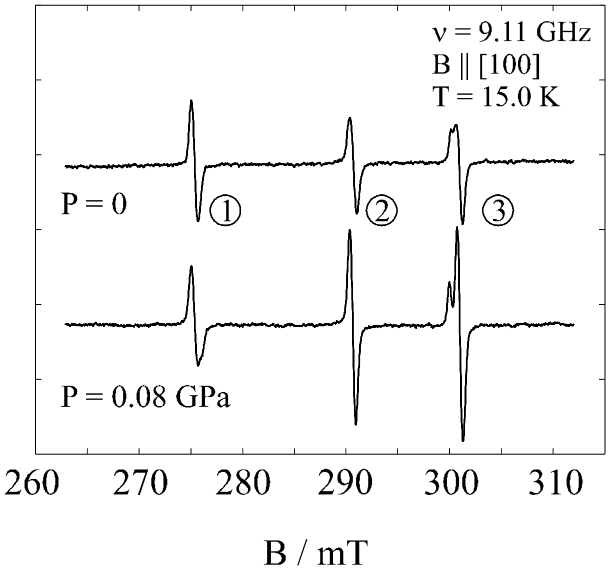


Abbildung A.4: Druckabhängigkeit des $\mathrm{Ni_{Ba}}$*-Zentrums*

Ohne Druck gibt es für die off-center-Position des Nickel-Ions drei Möglichkeiten, nämlich jeweils entlang einer der drei kubischen Achsen. Das System besitzt also einen dreifach entarteten Grundzustand. Uniaxialer Druck bewirkt eine Aufhebung dieser Entartung. Bei äußerem Druck in [001]-Richtung wird ein zweifach entartetes Niveau aus den Zuständen II und III gebildet. Der Grundzustand ist die Konfiguration I. Der Besetzungsunterschied Δn zwischen den aufgespaltenen Zuständen ist vom Druck abhängig. Es wird vorausgesetzt, daß der nicht entartete Zustand mit der Besetzungszahl n_1 energetisch am niedrigsten liegt:

$$\frac{n_2}{n_1} = 2 \cdot exp(-aP/kT) \tag{A.1}$$

Der so definierte Spannungskopplungskoeffizient a besitzt die Einheit m^3. Für die Intensität der ESR-Linie, die nur von Zentren des Typs III hervorgerufen wird (Linie 1 in Abb. A.4), gilt daher:

$$I_1 \propto 2 \cdot n_1 \cdot exp(-aP/kT) \tag{A.2}$$

Die Summe der Intensitäten der anderen beiden Linien, die von Zentrenart I und II stammen (Linien 2 und 3 in Abb. A.4) ergibt sich zu:

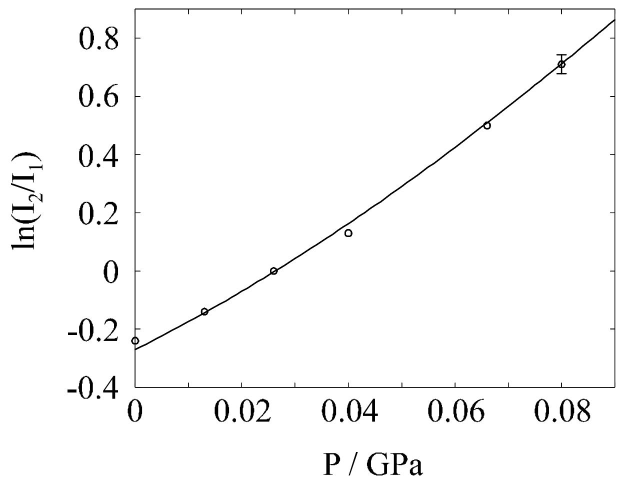


Abbildung A.5: Anpassung von A.5 an die experimentellen Werte

$$I_2 \propto n_1 + n_1 \cdot exp(-aP/kT) \tag{A.3}$$

$$\rightarrow \frac{I_2}{I_1} = \frac{(1 + exp(-aP/kT))}{2 \cdot exp(-aP/kT)} \tag{A.4}$$

$$ln\left(\frac{I_2}{I_1}\right) = ln(1 + exp(aP/kT)) - ln(2) \tag{A.5}$$

Nach Anpassung dieses Ausdrucks an die experimentellen Werte erhält man: a = $3.8 \cdot 10^{-30}$ m^3. Der Literaturwert z. B. von $Fe^{2+} - O^-$ in $SrTiO_3$ (a = $3.48 \cdot 10^{-30}$ m^3) [85] liegt in derselben Größenordnung.

Literaturverzeichnis

[1] J. G. Bednorz, K. A. Müller, Z. Phys. B **64**, 189 (1986).

[2] C. W. Chu, L. Gao, F. Chen, Z. J. Huang, R. L. Meng, Y. Y. Xue, Nature **365**, 323 (1993).

[3] H.-J. Kaltz, H. Eckhardt, Spekt. Wiss. **Nov. 93**, 94 (1993).

[4] K. H. Höck, H. Nickisch, H. Thomas, Helv. Phys. Act. **56**, 237 (1983).

[5] J. G. Bednorz, K. A. Müller, Rev. Mod. Phys. **60**, 585 (1988).

[6] A. W. Sleight, J. L. Gillson, P. E. Bierstedt, Sol. State Commun. **17**, 27 (1975).

[7] A. S. Alexandrov, F. Mott, *Polarons and Bipolarons*, World Scientific, Singapore (1995).

[8] T. Timusk, D. B. Tanner, in *The Physical Properties of High Temperature Superconductors*, herausgeg. von D. M. Ginsberg, World Scientific, Singapore (1989).

[9] X.-X. Bi, P. C. Eklund, Phys. Rev. Lett. **70**, 2625 (1993).

[10] J. Orenstein, G. A. Thomas, D. H. Rapkine, C. G. Bethea, B. F. Levine, B. Batlogg, R. J. Cava, D. W. Johnson, E. A. Rietman, Phys. Rev. B **36**, 8892 (1987).

[11] S. Etemad, D. E. Aspnes, M. K. Kelly, R. Thompson, J.-M. Tarascon, G. W. Hull, Phys. Rev. B **37**, 3396 (1988).

[12] X.-X. Bi, P. C. Eklund, E. McRae, J.-G. Zhang, P. Metcalf, J. Spalek, J. M. Honig, Phys. Rev. B **42**, 4756 (1990).

[13] G. Zhao, M. B. Hunt, H. Keller, K. A. Müller, Nature **385**, 236 (1997).

[14] H. P. R. Frederikse, J. F. Schooley, W. R. Thurber, E. Pfeiffer, W. R. Hosler, Phys. Rev. Lett. **16**, 579 (1966).

[15] H. Ihrig, J. Phys. C **9**, 3469 (1976).

[16] H. Ihrig, D. Hennings, Phys. Rev. B **17**, 4593 (1976).

[17] P. Gerthsen, R. Groth, K. H. Härdtl, Phys. Stat. Solidi **11**, 303 (1965).

[18] C. N. Berglund, W. S. Baer, Phys. Rev **157**, 358 (1967).

[19] S. Jida, T. Miki, J. Appl. Phys. **80**, 5234 (1996).

[20] C. Gillot, J. P. Michenaud, Sol. State Comm. **90**, 23 (1994).

[21] C. Gillot, J. P. Michenaud, Sol. State Comm. **84**, 1033 (1992).

[22] E. Iguchi, N. Kubota, T. Nakamori, N. Yamamoto, K. J. Lee, Phys. Rev. B **43**, 8646 (1991).

[23] K. Buse, Appl. Phys. B **64**, 273 (1997).

[24] K. Buse, Appl. Phys. B **64**, 391 (1997).

[25] D. Emin, in *Linear and Nonlinear Electron Transport in Solids*, herausgeg. von J. T. Devreese und V. E. van Doren, Plenum Publishing Corporation, New York (1976).

[26] E. Possenriede, *Paramagnetische Störstellen in Bariumtitanat und ihre lichtinduzierten Umladungen*, Dissertation, Osnabrück (1992).

[27] O. F. Schirmer, H.-J. Reyher, M. Wöhlecke, *Characterisation of Point Defects in Photorefractive Oxide Crystals by Paramagnetic Resonance Methods in Insulating Materials for Optoelectronics*, herausgeg. von F. Agulló-López, World Scientific, Singapore (1995).

[28] E. Possenriede, H. Kröse, T. Varnhorst, R. Scharfschwerdt, O. F. Schirmer, Ferroel. **151**, 199 (1994).

[29] P. B. Allen, V. Perebeinos, eingereicht bei: Phys. Rev. Lett.

[30] S. Köhne, O. F. Schirmer, H. Hesse, Th. W. Kool, V. Vikhnin, J. Supercond. **12**, 193 (1999).

[31] D. E. Rase, R. Roy, J. Am. Ceram. Soc **38**, 102 (1955).

[32] H. Landolt, *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, New Series*, **29 a**, Springer, Berlin (1992).

[33] W. J. Merz, Phys. Rev. **76**, 1221 (1949).

[34] P. Pertosa, F. M. Michel-Calendini, Phys. Rev. B **17**, 2011 (1978).

[35] T. Varnhorst, O. F. Schirmer, H. Kröse, R. Scharfschwerdt, Th. W. Kool, Phys. Rev. B **53**, 116 (1996).

[36] Ch. Kuper, private Mitteilung sowie in: *Herstellung von $BaTiO_3$-Kristallen*, Diplomarbeit (1993).

[37] V. Belruss, J. Kalnajs, A. Linz, R. C. Folweiler, Mater. Res. Bul. **6**, 899 (1971).

[38] H. Hesse, private Mitteilung

[39] J. E. Wertz, J. R. Bolton, *Electron Spin Resonance*, Chapman and Hall, New York (1986).

[40] R. Scharfschwerdt, A. Mazur, O. F. Schirmer, H. Hesse, S. Mendricks, Phys. Rev. B **54**, 15284 (1996).

[41] A. Abragam, B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Metal Ions*, Clarendon Press, Oxford (1979).

[42] A. Raizmann, J. T. Suss, W. Low, Phys. Rev B **15**, 5184 (1977).

[43] A. Raizmann, A. Schoenberg, J. T. Suss, Phys. Rev B **20**, 1863 (1979).

[44] C. P. Poole Jr., H. A. Farach, *Relaxation in Magnetic Resonance*, Academic Press, New York (1971).

[45] Th. W. Kool, *EPR Studies of Transition Metal Impurity Ions in Strontium Titanate*, Dissertation, Amsterdam (1991).

[46] W. E. Koopmans, *Jahn-Teller Interactions of Chromium (V) in Strontium Titanate*, Dissertation, Amsterdam (1985).

[47] M. Born, J. R. Oppenheimer, Ann. Phys. **84**, 457 (1927).

[48] H. A. Jahn, E. Teller, Phys. Rev. **49**, 874 (1936).

[49] H. A. Jahn, E. Teller, Proc. Roy. Soc. (London) A **161**, 220 (1937).

[50] H. Thomas, in *Electron-Phonon Interaction and Phase Transition*, herausgeg. von T. Riste, Plenum Press, 245 (1971).

[51] J. Labbé, J. Friedel, J. Physique **27**, 303 (1966).

[52] F. S. Ham, Phys. Rev. **138**, 1727 (1965).

[53] F. S. Ham, in *Electron Paramagnetic Resonance*, herausgeg. von: S. Geschwind, Plenum Press, London (1972).

[54] R. M. Macfarlane, J. Y. Wong, M. D. Sturge, Phys. Rev. **166**, 250 (1968).

[55] G. W. Ludwig, H. H. Woodbury, in *Solid State Physics*, herausgegeben von F. Seitz und D. Turnbull, Academic Press, New York (1962).

[56] K. Kaplayanski, Opt. Spect. (USSR) **16**, 329 (1964).

[57] F. Nye, *Physical Properties of Crystals*, Clarendon Press, Oxford (1985).

[58] F. S. Ham, Phys. Rev. **166**, 307 (1968).

[59] U. Öpik, M. H. L. Pryce, Proc. Roy. Soc. (London) A **238**, 425 (1957).

[60] R. W. Reynolds, L. A. Boatner, M. M. Abraham, Y. Chen, Phys. Rev. B **10**, 3802 (1974).

[61] R. W. Reynolds, L. A. Boatner, Phys. Rev. B **12**, 4735 (1975).

[62] G. G. Setser, A. O. Barksdale, T. L. Estle, Phys. Rev. B **12**, 4720 (1975).

[63] L. A. Boatner, R. W. Reynolds, M. M. Abrahams, Y. Chen, Phys. Rev. Lett. **31**, 7 (1973).

[64] D. Emin, Phys. Rev. B **48**, 13691 (1993).

[65] T. Holstein, Ann. Phys. **8**, 343 (1959).

[66] H. G. Reik, D. Heese, J. Phys. Chem. Sol. **28**, 581 (1967).

[67] P. W. Anderson, Phys. Rev. **109**, 1492 (1958).

[68] H. Donnerberg, A. Birkholz, Rad. Eff. Def. Sol. **134**, 165 (1995).

[69] H. Donnerberg, A. Birkholz, J. Phys.: Cond. Mat. **7**, 327 (1995).

[70] R. N. Schwartz, B. A. Wechsler, L. West, Appl. Phys. Lett. **67**, 1352 (1995).

[71] A. Birkholz, *Embedded-Cluster-Simulationen zur Struktur von* Ti^{3+}*-Polaronen und Sauerstoff-Leerstellen in* $BaTiO_3$, Dissertation, Osnabrück (1999).

[72] A. Hackmann, O. Kanert, Rad. Eff. Def. Sol. **119**, 651 (1991).

[73] B. W. Faughnan, Phys. Rev. B **5**, 4925 (1972).

[74] A. Schoenberg, J. T. Suss, Z. Luz, W. Low, Phys. Rev. B **9**, 2047 (1974).

[75] K. A. Müller, W. Berlinger, Phys. Rev. **186**, 361 (1969).

[76] B. Ya Moizhes, S. G. Suprun, Sov. Phys. Sol. State **26**, 544 (1984).

[77] D. M. Eagles, R. P. S. M. Lobo, F. Gervais, Phys. Rev. B **52**, 6440 (1995).

[78] V. Vikhnin, private Mitteilung.

[79] G. D. Watkins, F. S. Ham, Phys. Rev. B **1**, 4071 (1970).

[80] C. N. Berglund, H. J. Braun, Phys. Rev. **164**, 790 (1967).

[81] J. Janda, private Mitteilung, sowie in: *Der* Fe^{2+}*-Intervalenztransferübergang in n-leitendem* $BaTiO_3$*:Nb*, Diplomarbeit, Osnabrück (1995).

[82] A. Feltz, H. Langbein, Ferroel. **15**, 7 (1977).

[83] R. Scharfschwerdt, private Mitteilung.

[84] O. F. Schirmer, K. A. Müller, Phys. Rev. B **7**, 2986 (1973).

[85] Th. W. Kool, M. Glasbeek, J. Phys.: Cond. Mat. **5**, 361 (1993).

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand in der Forschungsgruppe *optische Spektroskopie* des Fachbereichs Physik der Universität Osnabrück.

Meinen besonderen Dank möchte ich Herrn Prof. Dr. O. F. Schirmer aussprechen, der mir die Durchführung dieser Arbeit ermöglichte und durch zahlreiche anregende Diskussionen wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.

Weiterhin danke ich Herrn Dr. Th. W. Kool von der Universität Amsterdam (Niederlande) für die konstruktive Zusammenarbeit. Seine experimentellen Erfahrungen in der ESR-Spektroskopie, speziell unter uniaxialem Druck, waren besonders hilfreich.

Außerdem gilt mein Dank Herrn Dipl. Phys. Th. Wahlbrink für die Durchführung der optischen Absorptionsmessungen am Fourierinterferometer.

Bei der Anpassung der Druckapparatur an das ESR-Spektrometer waren mir die *feinmechanische Werkstatt* der Universität Osnabrück sowie Herr Dipl. Ing. W. Koslowski eine große Stütze. Auch ihnen sei gedankt.

Die Abteilung *Kristallzüchtung* der Universität Osnabrück lieferte unermüdlich Nachschub an Einkristallen. Für die Präparation der Proben möchte ich besonders Frau E. Bondarenko danken.

Schließlich danke ich allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe *optische Spektroskopie* für die kollegiale und hilfreiche Zusammenarbeit.

Erklärung nach §3 der Promotionsordnung

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

Osnabrück, den 10. Februar 1999

Susanne Lenjer