Durch Lumineszenz nachgewiesene magnetische Resonanz: Aufbau eines Spektrometers und Messungen an den Laserkristallen Al_2O_3:Cr und Al_2O_3:Ti

Dissertation
zur Erlangung des Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften

Genehmigt vom Fachbereich Physik
der Universität Osnabrück

von
Egīls Ruža
aus Rīga

Osnabrück, 1998

Hauptberichterstatter:	Prof. Dr. O. F. Schirmer
Berichterstatter:	Prof. Dr. H. Dötsch

Tag der mündlichen Prüfung: 29. Mai 1998

Inhaltsverzeichnis

Kapitel 1

Einleitung

Die optische Spektroskopie erfordert oft leistungsfähige monochromatische Lichtquellen, deren Wellenlänge abstimmbar ist. Bei den konventionellen Bogen- oder Glühlampen ist die nominelle Leistung zwar groß, verteilt sich aber auf ein breites Wellenlängenspektrum. Ein Einengen des Spektralbereiches ist mit deutlichen Intensitätsverlusten verbunden. Benötigt man neben einer geringen Spektralbreite große Kohärenzlängen und geringe Strahldivergenz, so fällt die Wahl auf einen Laser[1]. Abstimmbaren Lasern kommt daher eine große Bedeutung zu. Da sich die vorliegende Arbeit mit Al_2O_3:Ti, einem bedeutenden Material für abstimmbare Festkörperlaser befaßt, wird die Entwicklung abstimmbarer Festkörperlaser diskutiert.

Die Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung mit Materie wurde von Einstein in den Jahren 1916 und 1917 eingehend analysiert. Seine Betrachtungen führten zu den berühmten Einstein-Koeffizienten der Absorption sowie der stimulierten und spontanen Emission. Aus diesen Betrachtungen folgt, daß unter gewissen Bedingungen die Verstärkung der Strahlung möglich ist [1]. Damit war ein Weg zu neuen Lichtquellen in der Optik aufgezeigt, die sich der stimulierten Emission bedienen. Die ersten praxisbezogenen Untersuchungen wurden allerdings auf dem verwandten Gebiet der Mikrowellentechnik durchgeführt. In den fünfziger Jahren konstruierten amerikanische und sowjetische Wissenschaftler den Maser[2] als eine höchstgenaue und rauscharme Mikrowellenquelle. Schon wenige Jahre später folgten Publikationen über die stimulierte Emission im optischen Spektralbereich. Mit Cr^{3+} in Al_2O_3 (Rubin) als Lasermaterial gelang es 1960 Maiman sowie Schawlow und Devlin 1961, das Pendant zum Maser im Bereich des sichtbaren Lichtes zu bauen. Sie benutzten dazu die R_1- und R_2- bzw. die N-Linie der Emission von Al_2O_3:Cr^{3+} im roten Spektralbereich [2]. In der vorliegenden Arbeit wurde dieses System zur Eichung des Magnetfeldes der ODMR-Apparatur benutzt (Kapitel 3.7).

Heutige Rubinlaser arbeiten im Pulsbetrieb bei einer festen Wellenlänge von

[1] Laser: Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation
[2] Maser: Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation

694 nm und erzielen bis zu 10 GW Strahlungsleistung bei einer Pulsdauer von 20 ps [3]. Erst die Farbstofflaser (Dye-Laser) ermöglichten die Abstimmung je nach Farbstoff im Bereich von 350 bis 1530 nm [4] mit einer Leistung von bis zu 10 W im Dauerstrichbetrieb [3].

In den letzten Jahren ist mit den abstimmbaren Festkörperlasern eine Alternative gefunden worden, welche die Nachteile der Farbstofflaser vermeidet. Als Beispiele für die aktiven Materialien seien an dieser Stelle Al_2O_3:Ti [5, 6], YAG:Cr^{4+} [7] und LiSAF:Cr^{3+} [8, 9][3] genannt, da diese Systeme hier untersucht oder mit den untersuchten verwandt sind. In der folgenden Tabelle sind die Herstellerangaben zu diesen Lasern zusammengefaßt.

Lasermaterial	Emissionswellenlänge (nm)	Quelle
Al_2O_3:Ti^{3+}	$700 \div 1000$	[5, 6]
	$210 \div 500$	Frequenzvervielfachung [6]
LiSAF:Cr^{3+}	$780 \div 1000$	[9]
	$415 \div 440$	Frequenzverdoppelung [8]
YAG:Cr^{4+}	$1350 \div 1500$	[7]

Damit ist zur Zeit nur der Al_2O_3:Ti^{3+}-Laser mittels Frequenzvervielfachung mit den Dye-Lasern bezüglich des abgedeckten Wellenlängenbereichs vergleichbar.

Die für einen Festkörperlaser benötigte Lumineszenz entsteht in der Regel durch Dotierung eines Wirtskristalls mit Defektzentren. Mit Titan dotierter Korund besitzt neben der in der Tabelle erwähnten Emissionsbande im nahen IR eine breite, intensive Lumineszenzbande im Sichtbaren mit einem Maximum bei ca. 430 nm, die hinsichtlich Lage und Breite für einen abstimmbaren Laser gut geeignet wäre [10]. Bisher waren alle Versuche, einen auf dieser Lumineszenzbande basierenden Laser zu bauen, wegen Absorptionsverluste nicht erfolgreich.

Es wurden in der Literatur verschiedene Modelle als Ursache der blauen Lumineszenzbande diskutiert, deren endgültige Verifikation die vorliegende Arbeit geben wird. Es wird einerseits angenommen, daß die Lumineszenz von einem Ti^{4+}-Zentrum stammt [11, 12, 13], das auch für die störende Absorption bei Betrieb des Ti^{3+}-Lasers verantwortlich sein soll[4]. Andererseits wird behauptet, die Lumineszenz rühre von einem Zentrum her, dessen Bildung nur ein Nebeneffekt des Ti-Einbaus sei, z.B. ein F^+-Zentrum [10]. Die Klärung der Natur der Zentren, die für die Lumineszenz von Al_2O_3:Ti im sichtbaren Spektralbereich verantwortlich sind, ist also Voraussetzung, um Kristalle zu optimieren. Wäre das F^+-Zentren-Modell richtig, dann könnte es durch Dotierung der Kristalle mit anderen Ionen als Titan gelingen, F^+-Zentren zu bilden, ohne die störende Ti^{3+}-Absorption zu erzeugen.

[3] LiSAF:Cr^{3+}steht für $LiSrAlF_6$:Cr^{3+}

[4] Diese Absorption wird in den genannten Arbeiten als sogenannte „Excited State Absorption“ (ESA) von Ti^{4+}-Ionen identifiziert.

Ist dagegen Ti^{4+} für die Lumineszenz verantwortlich, so müßte die Absorption aus dem angeregten Zustand (ESA) als unvermeidlich hingenommen werden. Es sei denn, es gelingt durch Modifikation des Zentrums (etwa durch einen anderen Einbauplatz), die Eigenabsorption des lumineszierenden Defekts zu vermeiden. Neben der Identifikation des Lumineszenzzentrums ist die Struktur des Defektes zu klären. Darunter fällt sowohl die geometrische, mikroskopische Struktur, d. h. der Einbauplatz, als auch die elektronische Struktur.

Es sind eine ganze Reihe experimenteller Methoden geeignet, Aufschluß über Defektstrukturen zu gewinnen und aussagekräftige Defektmodelle zu entwickeln. Im Falle des Al_2O_3:Ti wurden Photoleitfähigkeits- [14], Lumineszenz- [12, 13], Lebensdauer- [12] und Absorptionsmessungen [10] durchgeführt. Auch die ESA und Photoleitfähigkeit für Anregung aus angeregten Zuständen wurden untersucht. Diese optischen Methoden lassen aber nur indirekte Schlüsse über die mikroskopische Struktur der Lumineszenzzentren zu. Es gibt aber Methoden, die unmittelbar Informationen über die Defektstruktur liefern.

Eine der wichtigsten Methoden stellt zweifellos die Elektronen-Spin-Resonanz dar [15]. Über die Zeeman-, Hyperfein- und Superhyperfeinwechselwirkung erlaubt sie, nicht nur die elektronischen Zustände sondern in einzelnen Fällen auch die nächsten Nachbarn des Zentrums zu erforschen, wodurch wiederum Rückschlüsse auf die Defektstruktur möglich sind.

Um aber die Lumineszenz einem Defektmodell zuordnen zu können, muß die Korrelation zwischen optischen und mikroskopischen Eigenschaften gelingen. Häufig werden die optischen Eigenschaften unterschiedlich stark dotierter Proben untersucht und die Korrelation bestimmt. Eine zweifelsfreie Zuordnung gelingt allerdings nur mit Methoden, die mikroskopische und makroskopische Größen gleichzeitig erfassen und bei denen die Änderung eines oder mehrerer Parameter sich in der Beobachtungsgröße widerspiegelt.

Eine Gruppe solcher Methoden ist unter dem Namen *Optisch Detektierte Magnetische Resonanz* (ODMR) bekannt. Ihr Wesen besteht darin, das defektspezifische Licht zu messen, um damit die Elektronenspinresonanz des Defektzentrums nachzuweisen. Notwendige Voraussetzung ist dabei, daß der Defekt paramagnetisch ist. Er muß zusätzlich entweder für eine Absorptionsbande oder eine Lumineszenzbande verantwortlich sein, da es anderenfalls kein optisches Trägersignal zum Nachweis der Resonanz gibt. Bei Absorptionsbanden wird der magnetische Zirkulardichroismus gemessen, aber bei Lumineszenzbanden entweder die zirkulare Polarisation oder die Intensität des Lichtes.

Die über Lumineszenz nachgewiesene magnetische Resonanz weist gegenüber der konventionellen ESR eine um mehrere Größenordnungen höhere Empfindlichkeit auf. Dies ist ähnlich wie beim Vergleich konventioneller Lumineszenzspektroskopie mit der Absorptionsspektroskopie. In beiden Fällen kommt die höhere Empfindlichkeit daher, daß die emittierten Photonen mit den gängigen Detektoren praktisch ohne Untergrundsignal nachgewiesen werden können. Zusätzlich erlaubt es die Lumineszenz-ODMR als einzige Methode, die magnetische Resonanz in kurzlebigen angeregten Zuständen zu beobachten. Die konventionelle ESR versagt wegen der geringen Besetzung des angeregten Zustands. Die Lumineszenz-ODMR bietet sich daher bei Lasersystemen als Methode der Wahl an.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es also, die mikroskopische Natur der Lumineszenzzentren in Al_2O_3:Ti mittels ODMR über die Emission zu klären. Die ODMR bietet den Vorteil einer eindeutigen Zuordnung. Darum wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Meßapparatur aufgebaut, die den Nachweis der ODMR in Lumineszenz erlaubt. Das Ergebnis dieser zeitintensiven Arbeiten wird in Kapitel 3 beschrieben, nachdem in Kapitel 2 die physikalischen Grundlagen der Themenstellung dargestellt worden sind, soweit sie unmittelbare Auswirkungen auf die Anforderungen an den apparativen Aufbau haben. Zum Schluß des 3. Kapitels wird auf die Eichung der aufgebauten Meßapparatur mit einer Al_2O_3:Cr^{3+}-Probe eingegangen. Daran anschließend wird in den Kapiteln 4 und 5 das System Al_2O_3:Ti^{4+} vorgestellt und die erzielten Ergebnisse beschrieben. Die ausführliche Diskussion der experimentellen Resultate ist Kapitel 6 vorbehalten, bevor in Kapitel 7 die Ergebnisse im Überblick vorgestellt werden. Den Abschluß bildet Kapitel 8 mit einer Zusammenfassung der erzielten Ergebnisse. Ferner werden im Ausblick Wege zur Erweiterung des Forschungsgebiets geplanter ODMR-Messungen skizziert.

Kapitel 2

Physikalische Grundlagen der Meßmethode

In diesem Kapitel wird auf die physikalischen Grundlagen der mittels Lumineszenz nachgewiesenen magnetischen Resonanz eingegangen. Dabei wird auch der Selbstabsorptionsmechanismus in Al_2O_3:Cr^{3+} beschrieben, da er historisch als erster zum Nachweis der ODMR benutzt wurde. Im Anschluß daran wird detailliert der Nachweis der ODMR von angeregten Triplett-Zuständen erklärt, da beim Al_2O_3:Ti^{4+} solche Zustände vorliegen.

2.1 Lumineszenz und Selbstabsorption in Al_2O_3:Cr^{3+}

Die Untersuchungen der optischen Eigenschaften des Rubins wurden schon vor mehr als hundert Jahren begonnen [16]. Man interessierte sich aber erst ab der Mitte des zwanzigsten Jahrhunderts für die atomare Defektstruktur, als die berechtigte Aussicht dafür bestand, daß Rubin praktische Anwendung in Masern [17] oder Lasern [16] finden könnte.

In Al_2O_3 besetzt das Cr^{3+}-Ion die Position des Al^{3+}. Die Koordination dieses Platzes kann als oktaedrisch mit trigonaler Verzerrung aufgefaßt werden[1]; es herrscht somit die lokale Punktsymmetrie C_3. Das führt zu einer Aufspaltung des ^{2}G-Terms eines freien Cr^{3+}-Ions in die angeregten $2\bar{\mathrm{A}}(^2\mathrm{E})$- und $\bar{\mathrm{E}}(^2\mathrm{E})$-Zustände und des ^{4}F-Terms in die tieferliegenden $2\bar{\mathrm{A}}(^4\mathrm{A}_2)$- und $\bar{\mathrm{E}}(^4\mathrm{A}_2)$-Zustände. Die Zustände werden durch die Darstellungen der C_3 Gruppe bezeichnet, wobei die irreduzible Darstellung der Oktaedergruppe, von der sich die der C_3-Gruppe durch Subduktion ableitet, in Klammern steht. Der Querstrich über den Darstellungssymbolen weist auf die Benutzung der Doppelgruppe hin. Jeder der erwähn-

[1]Genauer werden die Symmetrieaspekte und die Kristallstruktur von Al_2O_3 in Kapitel 4.1 betrachtet.

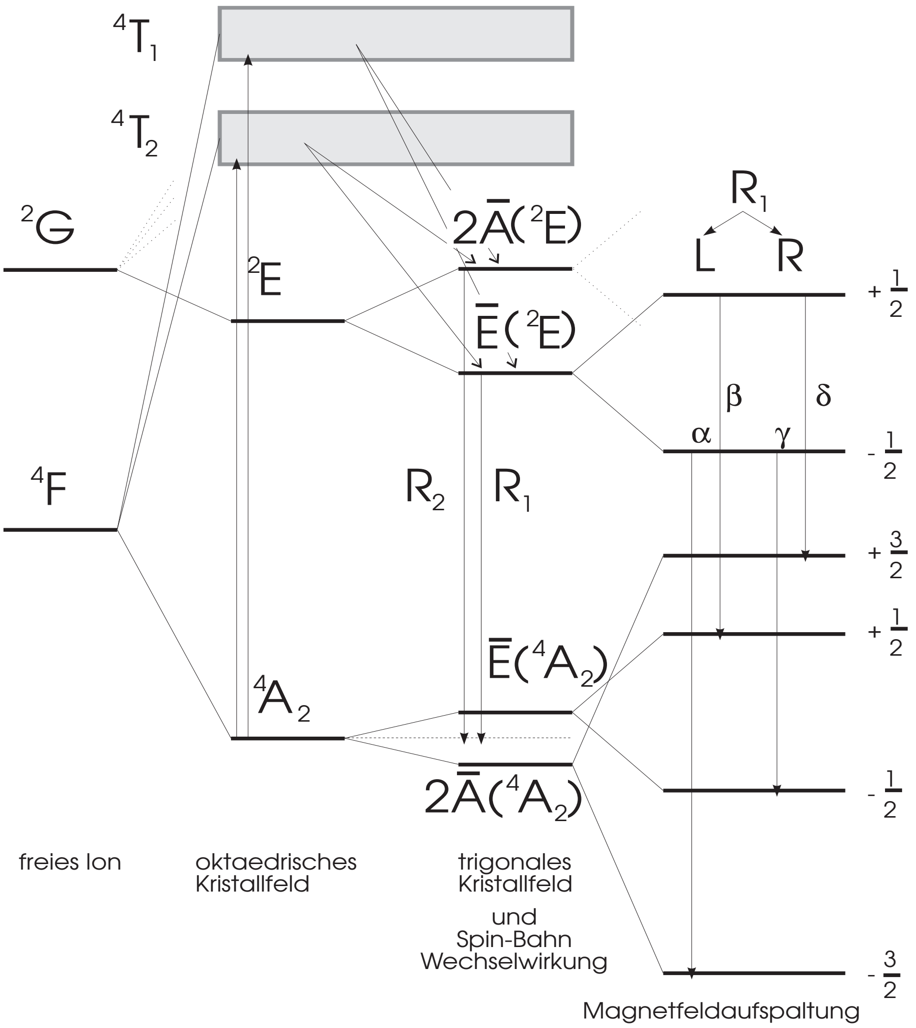

Abbildung 2.1: Die Aufspaltung des $3d^3$-Energieniveaus eines freien Cr^{3+}-Ions im trigonal verzerrten oktaedrischen Kristallfeld von Al_2O_3. Das Magnetfeld hebt die Entartung der Kramers-Dubletts auf. Aus dem $^4A_2$-Grundzustand werden die Ionen in den $^4T_1$- oder $^4T_2$-Zustand angeregt, aus dem sie strahlungslos in den $2\bar{A}(^2E)$- und $\bar{E}(^2E)$-Zustand relaxieren. Die Übergänge in den $2\bar{A}(^4A_2)$- und $\bar{E}(^4A_2)$-Grundzustand werden als R_2- bzw. R_1-Linie bezeichnet und finden mit einer großen Lichtausbeute statt. Die R_1-Linie wird im Magnetfeld in zirkularpolarisierte Komponenten α, β, γ und δ aufgespalten. Die Größe der Aufspaltungen ist nicht maßstabsgerecht gezeichnet, die Zeeman-Aufspaltung ist stark vergrößert dargestellt. Nach [16, 18]

ten Zustände ist zweifach m_S-entartet. Dabei transformieren die Eigenfunktionen der $2\bar{A}$-Niveaus wie $(m_S{=}\pm\frac{3}{2})$-Zustände und die der $\bar{E}$-Niveaus wie $(m_S{=}\pm\frac{1}{2})$-Zustände. Die Aufspaltung zwischen den $2\bar{A}(^4A_2)$- und $\bar{E}(^4A_2)$-Zuständen beträgt lediglich 5.7 GHz (0.2 cm^{-1}) [19], so daß sie häufig als ein gemeinsames vierfach entartetes Niveau betrachtet werden, das mit dem oktaedrischen Term $^4A_2$ bezeichnet wird.

Aus diesem „Grundzustand $^4A_2$" kann das System optisch in die $^4T_2$- und $^4T_1$-Niveaus angeregt werden. Durch strahlungslose Übergänge aus ihnen werden die Zustände $2\bar{A}(^2E)$ und $\bar{E}(^2E)$ besetzt, von denen das System wieder in den Grundzustand $^4A_2$ zurückkehren kann. Dieser Übergang findet mit einer guten Quanteneffizienz statt. Die aus den $\bar{E}(^2E)$- oder $2\bar{A}(^2E)$-Niveaus emittierte Strahlung wird als R_1- bzw. R_2-Linie bezeichnet. Bei tiefen Temperaturen, die eine Voraussetzung für die ODMR-Messungen sind, ist hauptsächlich der etwas tiefer liegende $\bar{E}(^2E)$ Zustand besetzt [20]. Daher werden wir nur noch die R_1-Lumineszenz betrachten. Nun stellen wir uns vor, daß das oben beschriebene Zentrum sich im Magnetfeld befindet. Dieses hebt die m_S-Entartung des Grundzustands auf, und führt somit zu vier nur wenige GHz auseinanderliegenden Zuständen ($m_S{=}-\frac{3}{2}$, $-\frac{1}{2}$, $+\frac{1}{2}$, $+\frac{3}{2}$), die angesichts großer optischer Übergangsenergien weiterhin gemeinsam als Grundzustand $^4A_2$ bezeichnet werden sollen. Der angeregte Zustand $\bar{E}(^2E)$ wird ebenfalls aufgespalten in seine ($m_S{=}+\frac{1}{2}$)- und ($m_S{=}-\frac{1}{2}$)-Komponente. Da das Lumineszenzlicht hier in der Richtung des Magnetfeldes beobachtet wird, werden entsprechend den Auswahlregeln lediglich vier σ-polarisierte (genauer: zirkularpolarisierte) Emissionsübergänge gesehen (Abb. 2.1: α, β, γ und δ).

Mit einem hochauflösenden Monochromator (besser als 0.1 nm) können die Zeeman-Komponenten der R_1-Linie aufgelöst werden. Dabei wurde festgestellt [18], daß in einem gering mit Cr dotierten Al_2O_3-Kristall die Intensität der Komponenten sehr gut mit den aus der Boltzmann-Verteilung berechneten Erwartungswerten übereinstimmt. In einer mit 0.05% Cr_2O_3 dotierten Probe weicht jedoch die Intensität mancher Komponenten (bei tiefen Temperaturen im Magnetfeld) auffällig von der erwarteten ab [18]. Dies wurde durch eine selektive Selbstabsorption[2] erklärt. Ab einer gewissen Konzentration der Zentren steigt die Wahrscheinlichkeit, daß ein anderes Zentrum das Licht vor Verlassen des Kristalls wieder absorbiert, nicht mehr vernachlässigbar. Da die Emissionslinien im Fall von Al_2O_3:Cr^{3+} wegen der äußerst geringen Wechselwirkung der Spins mit dem Kristallgitter (was eine charakteristische Eigenschaft der E-Zustände ist) schmal sind, wird das Licht beim absorbierenden Zentrum selektiv nur den Absorptionsübergang hervorrufen, der dem Emissionsübergang entspricht. Der Grundzustand $^4A_2$ ist aber nach einer Boltzmann-Verteilung besetzt, wodurch bei diesen Temperaturen nahezu ausschließlich die unteren Niveaus besetzt sind. Deshalb werden die Absorptionsübergänge aus den unteren $m_S{=}-\frac{1}{2}$ und $-\frac{3}{2}$ Niveaus von $^4A_2$ mit einer größeren Wahrscheinlichkeit stattfinden als die aus den $+\frac{1}{2}$- und $+\frac{3}{2}$-Niveaus. Infolgedessen werden die Komponenten α und γ der R_1-Linie stärker als β und δ durch Selbstabsorption unterdrückt. Die β und δ Komponenten wer-

[2] Diese Selbstabsorption wird hier selektiv genannt, weil die einzelnen Zeeman-Komponenten α, β, γ und δ unterschiedlich stark davon betroffen sind.

den zwar kaum re-absorbiert, sind aber wegen der geringen Boltzmann-Besetzung des angeregten $\bar{E}(^2E)$ (m_S=$+\frac{1}{2}$)-Zustandes ohnehin schwach ausgeprägt. Mit diesem Mechanismus gelingt es, die ODMR im $\bar{E}(^2E)$-Zustand nachzuweisen, wie nun erläutert wird.

2.2 Nachweismechanismus der ODMR beim Rubin

1959 gelang es Geschwind, Collins und Schawlow, ODMR im angeregten Zustand des Cr^{3+}-Ions im Al_2O_3 nachzuweisen [20], wobei von der im selben Jahr von Varsanyi, Wood und Schawlow beschriebenen Selbstabsorption [18] Gebrauch gemacht wurde, die oben diskutiert wurde.

Genauso wie bei der konventionellen ESR wird bei der ODMR das Magnetfeld variiert und ein Mikrowellenfeld mit konstanter Frequenz eingestrahlt, das die Spin-Übergänge verursachen soll. Die Intensität eines Emissionsübergangs ist nur von der Übergangswahrscheinlichkeit und der Besetzung des emittierenden Zustands abhängig. Da die Übergänge α, β, γ, δ vergleichbare Übergangswahrscheinlichkeiten besitzen, setzt sich mit steigendem Magnetfeld der Übergang γ durch. Die Intensität des α-Übergangs wird durch Selbstabsorption verringert, während sich bei β und δ die schnell abnehmende Besetzung bemerkbar macht.

Bei einer gewissen Aufspaltung des angeregten Zustands, deren Energie mit der des Mikrowellenquants übereinstimmt, tritt die Spin-Resonanz ein, die bei Sättigung das thermische Gleichgewicht durch Gleichbesetzung der $\bar{E}(^2E)$ Niveaus m_S=$+\frac{1}{2}$ und m_S=$-\frac{1}{2}$ ersetzt. Somit entfällt die Ursache für die geringen Intensitäten der Übergänge β und δ. Gleichzeitig wird das angeregte m_S=$-\frac{1}{2}$ Niveau auch entvölkert, damit verringert sich die Intensität der Übergänge α und γ, die beide am stärksten re-absorbiert wurden. Es ist damit offensichtlich, daß im Falle der resonanten Mikrowellenabsorption die Gesamtintensität der Lumineszenz wächst. Nach Geschwind nimmt sie um 2.5% des absoluten Wertes der Gesamtintensität zu [20].

Die gerade beschriebene ODMR kann aber auch auf andere Weise nachgewiesen werden. Wie aus der Abbildung 2.1 leicht zu sehen ist, reicht es dazu aus, die Intensität einer der Lumineszenzkomponenten zu beobachten, um die Elektronen-Spin-Resonanz im angeregten $\bar{E}(^2E)$-Zustand nachzuweisen. Dies bedeutet, daß ODMR auch in solchen Proben nachweisbar ist, die wegen der geringen Dotierung keine selektive Selbstabsorption besitzen. Zum Nachweis einzelner Komponenten der Lumineszenzlinie R_1 wird jedoch ein hochauflösender Monochromator benötigt [18]. Im Falle einer Mikrowellenabsorption im angeregten Zustand, beobachtet man dann eine Abnahme der Intensitäten der α- und γ-Lumineszenzkomponenten und eine Zunahme der β- und δ-Komponenten.

Es besteht noch eine weitere Möglichkeit, die Spin-Resonanz des angeregten

Zustands nachzuweisen. Dazu ist die Polarisation der Emission zu betrachten. Für die Beobachtung in Richtung des Magnetfeldes und parallel zur trigonalen Achse des Kristalls sind die Übergänge α und β links zirkularpolarisiert. Ihnen entsprechen die relativen Übergangswahrscheinlichkeiten 3 und 2. Die Übergänge γ und δ sind rechts zirkularpolarisiert mit den entsprechenden relativen Übergangswahrscheinlichkeiten 2 und 3.

Wir nehmen jetzt an, daß wir nur die Gesamtintensität (d.h. ohne spektrale Zerlegung der Zeeman-Komponenten) des links zirkularpolarisierten Lichtes beobachten. Ohne Magnetfeld ist sie gleich der des rechts zirkularpolarisierten Lichtes. Wenn aber das Magnetfeld eingeschaltet und erhöht wird, verringert sich die Intensität des Übergangs β, weil er von einem immer geringer besetzten angeregten Niveau $m_S{=}{+}\frac{1}{2}$ kommt. Die Intensität des Übergangs α nimmt andererseits zu, weil die Bevölkerung des angeregten Niveau $m_S{=}{-}\frac{1}{2}$ auch zunimmt. Analog ist es mit dem rechts zirkularpolarisierten Licht, nur nimmt in diesem Fall die Gesamtintensität dieser Komponente ab. Tritt die Elektronen-Spin-Resonanz im angeregten Zustand ein, wird er wieder gleichbesetzt, was sich durch eine Abnahme der Intensität des links zirkularpolarisierten Lichtes und eine Zunahme der Intensität des rechts zirkularpolarisierten Lichtes äußert.

2.3 ODMR von Spin-Triplett-Systemen

Zusätzlich zu den geschilderten Nachweismethoden existiert eine andere Methode der ODMR in Emission. Diese ist anwendbar bei angeregten Zuständen, die durch Wechselwirkung zweier Elektronen oder eines Elektrons und eines Loches entstehen. Diese Wechselwirkung ist oft stark in molekularen Kristallen und biologischen Systemen, jedoch wechselwirken Elektron und Loch häufig schwach in Halbleitern. Hier werden wir diese beiden Fälle ausführlicher betrachten, weil ein solches Modell der ODMR auch für Al_2O_3:Ti^{4+} gilt, wie in Kapitel 5 noch näher gezeigt werden wird.

Wir betrachten folgendes Modell. Wir haben zwei Teilchen (z. B. Elektron und Elektron), jedes mit einem Spin, einem g-Faktor und der Projektion des Spins in Richtung Magnetfeld charakterisiert: $S_1 = \frac{1}{2}$, m_S^1, g_1 und $S_2 = \frac{1}{2}$, m_S^2, g_2. Mit J bezeichnen wir die Energie der Wechselwirkung zwischen den Spins beider Teilchen. Der Hamiltonian für dieses gekoppelte System ist dann: $H = \beta B(g_1 S_1 + g_2 S_2) + J\vec{S}_1\vec{S}_2$. Die ersten beiden Summanden bezeichnen die Zeeman-Wechselwirkung und der letzte Term steht für die Austausch-Kopplung der beiden Spins, die hier isotrop angenommen wird. Die Dimension der Basis beträgt $(2S_1 + 1)(2S_2 + 1) = 4$. Abbildung 2.2 stellt eine normierte Abhängigkeit der Niveau-Aufspaltung als Funktion des Verhältnisses von Kopplungsenergie und der mittleren Zeeman-Energie $g\beta B$ dar, mit $g = \frac{1}{2}(g_1 + g_2)$. Aus der Zeichnung erkennt man zwei Grenzfälle: Die Kopplungsenergie ist vernachlässigbar, d. h. $(|J| \ll g\beta B)$, oder die Kopplungsenergie überwiegt, also $(|J| \gg g\beta B)$.

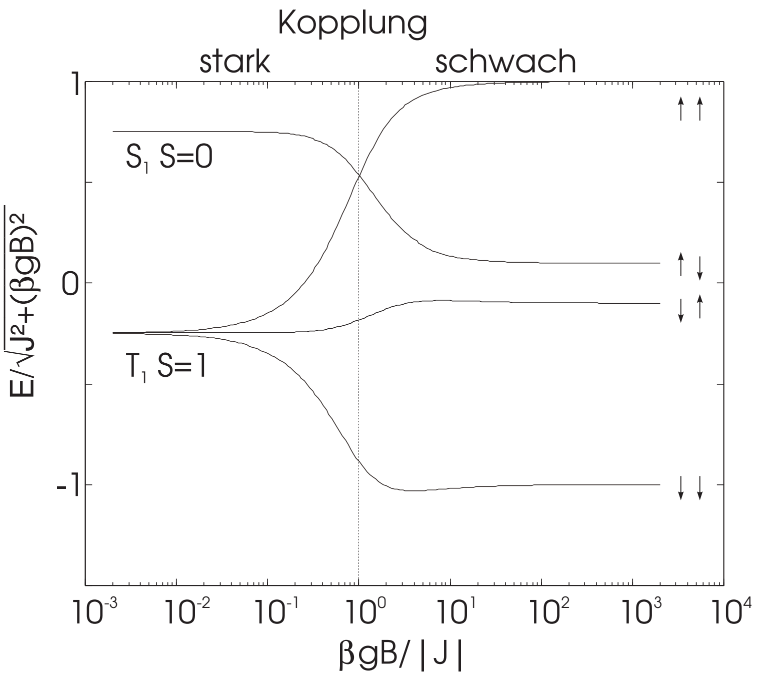

Abbildung 2.2: Die Aufspaltung der Niveaus eines gekoppelten Zwei-Spin-Systems in Abhängigkeit vom Verhältnis zwischen der Zeeman-Energie ($g\beta B$) und der Kopplungsenergie ($J < 0$). Die Aufspaltungsenergie ist normiert: $E/\sqrt{J^2 + (\beta g B)^2}$, nach [21].

Zuerst beschäftigen wir uns mit dem System schwach gekoppelter Spins, das meist in Halbleitern bei der Donator-Akzeptor-Rekombination vorkommt. Im Singulett-Grundzustand sind der Donator und der Akzeptor im normalen Ladungszustand: D^+-A^-. Das Anregungslicht hebt das Elektron aus dem Valenzband in das Leitungsband, wobei das Loch vom Akzeptor und das Elektron vom Donator aufgefangen wird: $A^- + h^+ \Rightarrow A^0$ und $D^+ + e^- \Rightarrow D^0$. D^0-A^0 bilden also den angeregten Zustand des Systems. Und weil die Kopplungenergie schwächer als die Zeeman-Energie ist, wird jeder Spin unabhängig vom anderen im Magnetfeld ausgerichtet. Daher werden die einzelnen Unterniveaus hier mit den Quantenzahlen der einzelnen Spins bezeichnet: $|m_S^A, m_S^D\rangle$. Die Rekombination des Elektrons mit dem Loch bringt das System in den Grundzustand unter Emission eines Photons: $A^0 + D^0 \Rightarrow A^- + D^+ + h\nu$. Beim Grundzustand $A^- + D^+$ sind die Spins auf jeden Fall antiparallel ($m_S^A = -m_S^D$), aber im angeregten Zustand gibt es zwei Unterniveaus mit parallelen Spins ($m_S^A = m_S^D$) und zwei mit antiparallelen Spins ($m_S^A = -m_S^D$). Nun ist es aber so, daß die Rekombination mit unterschiedlicher Intensität für die verschiedenen Unterniveaus stattfinden kann. Weil das Lichtquant die Spins nicht umklappt, wird die Relaxation über die antiparallelen Niveaus bevorzugt. Infolgedessen ist die Besetzung der antiparallelen Niveaus geringer als die der parallelen. Die Auswahlregel für ein Mikrowellenquant besagt,

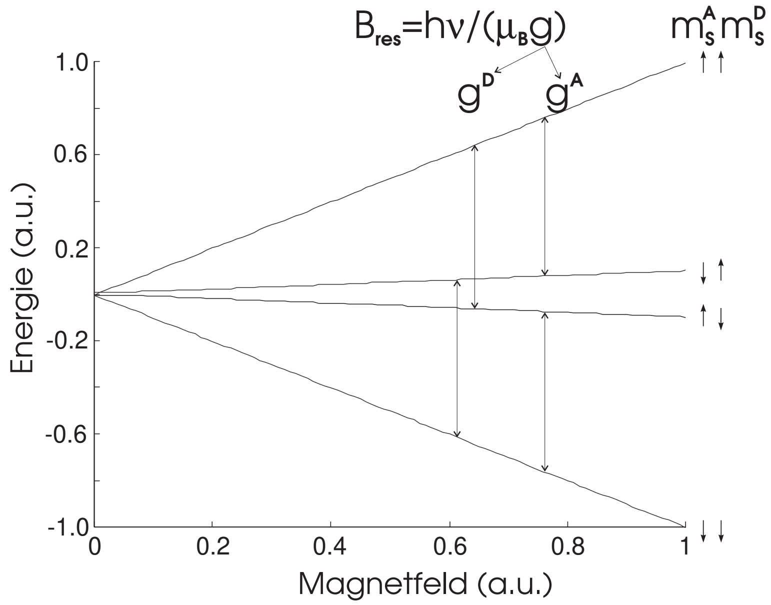

Abbildung 2.3: Zeeman-Diagramm eines schwach gekoppelten Zwei-Spin-Systems. Ein solches System findet man häufig als Donator-Akzeptor-Paar in Halbleitern realisiert. Die Mikrowellenübergänge finden bei den Resonanzfeldern B_{res} des Donators und Akzeptors getrennt statt. Die Resonanzen des Donators sind absichtlich auseinander verschoben, damit sie leichter zu erkennen sind.

daß lediglich Übergänge mit ($\Delta m_S^A = 1$, $\Delta m_S^D = 0$) und ($\Delta m_S^A = 0$, $\Delta m_S^D = 1$) erlaubt sind. Wenn die Resonanzbedingung erfüllt ist (siehe Abb. 2.3), wird der entsprechende Spin mit m_S^A bzw. m_S^D umgeklappt, womit mehr Systeme in die gut emittierenden Zustände gebracht werden und die Lumineszenzintensität also im Resonanzfall zunehmen muß. Genauso wie im Falle zweier ungekoppelter Systeme, besitzt dieses System zwei Resonanzen, die dem Akzeptor bzw. dem Donator entsprechen.

Wenn im Gegensatz dazu die Kopplung zwischen den Spins stärker (Abb. 2.4) als die Zeeman-Wechselwirkung ($|J| \gg g\beta B$) ist, wechselwirken die Spins unter sich und bilden den Gesamtspin $S = 0$ (Singulett $\mathbf{S}_1$) oder $S = 1$ (Triplett $\mathbf{T}_1$). Erst dann wird der Gesamtspin im Magnetfeld ausgerichtet, wobei die Projektionen für $S = 0$, $m_S = 0$ und für $S = 1$, $m_S = 0, \pm 1$ sind. Die m_S-Entartung des Zustandes $\mathbf{T}_1$ wird also im Magnetfeld aufgehoben. Zwischen diesen Zuständen gibt es einen verbotenen Übergang mit $\Delta m_S = 2$ und zwei erlaubte Übergänge mit $\Delta m_S = 1$.

Die Aufspaltung zwischen dem Triplett $\mathbf{T}_1$ und dem Singulett $\mathbf{S}_1$ ist gleich der Energie der Wechselwirkung J. Das Vorzeichen der Wechselwirkung J beeinflußt aber die Lage des Singuletts bezüglich des Tripletts. Bei einem positiven Vorzeichen liegt das Singulett tiefer als das Triplett. In der Praxis ist aber häufig das Gegenteil zu beobachten, denn die Elektronen befinden sich in einem Triplett-

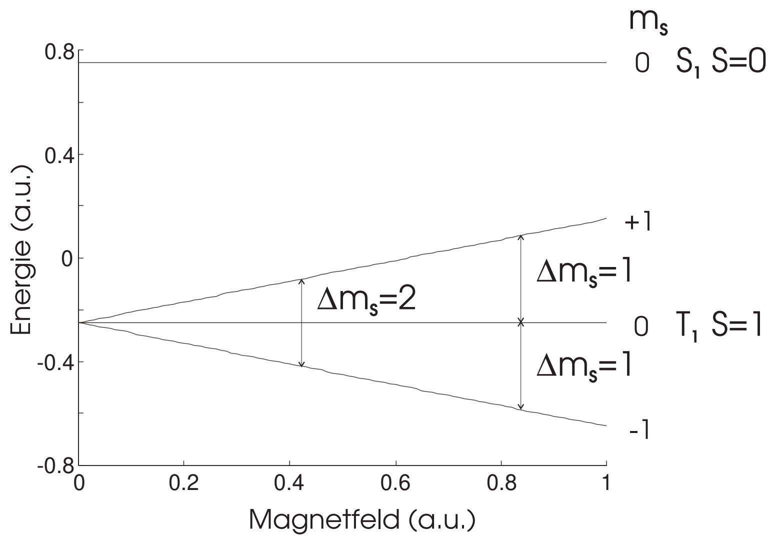

Abbildung 2.4: Magnetfeldaufspaltung eines Triplett-Singulett-Systems, gebildet von zwei stark gekoppelten Spin $\frac{1}{2}$-Teilchen. $J < 0$

Zustand geometrisch weiter auseinander als in einem Singulett-Zustand, weshalb das Coulombsche Abstoßungspotential im Triplett-Zustand geringer ist. So ist J negativ und somit liegt das Triplett $\mathbf{T}_1$ tiefer als das Singulett $\mathbf{S}_1$ [22].

Optisch wird häufig dieses System aus dem $\mathbf{S}_0$ Singulett als Grundzustand in den angeregten Singulett Zustand $\mathbf{S}_1$ angeregt, woraus es dann in den Triplett Zustand $\mathbf{T}_1$ relaxieren kann (intersystem crossing). Im allgemeinen ist aber die Rückkehr aus dem Triplett $\mathbf{T}_1$ in das Singulett $\mathbf{S}_0$ Spin-verboten, und das System kann lediglich über das angeregte $\mathbf{S}_1$-Niveau rekombinieren. Durch verschiedene Wechselwirkungen kann dem angeregten $\mathbf{T}_1$- der angeregte $\mathbf{S}_1$-Zustand beigemischt werden wodurch dieser Emissionsübergang erlaubt wird. Je nach Symmetrie der Wechselwirkung, die die Zustände mischt, wird der optische Übergang aus $m_S = 0$ oder $m_S = \pm 1$ bevorzugt. An dieser Stelle[3] können wir aber annehmen, daß für die Emissionswahrscheinlichkeit gilt $W_0^e < W_{\pm 1}^e$. Wenn auch die Spin-Gitter-Relaxationszeit größer als die Lebensdauer des angeregten Zustands ist: $T_1 > \tau$, sind die ($m_S = \pm 1$)-Niveaus geringer besetzt als das Niveau $m_S = 0$. Sobald die Resonanzbedingungen erfüllt sind, verursachen die Mikrowellenquanten eine Bevölkerung der gut emittierenden Zustände (hier $m_S = \pm 1$) und die Entvölkerung des schlecht emittierenden (hier also $m_S = 0$) und führen somit zum Anstieg der Gesamtintensität des Lumineszenzlichtes[4].

[3] Genauer werden die Emissionsraten im Rahmen des Modells zur Erklärung der Messungen in Kapitel 6 diskutiert.

[4] Im Rahmen dieses vereinfachten Modells würde man den verbotenen Übergang nicht sehen, in der Praxis beobachtet man ihn aber. Genauer wird dies in Kapitel 6 diskutiert.

2.4 Vergleich von ESR und ODMR

ESR und ODMR unterscheiden sich prinzipiell in der Art des Nachweises der Spin-Resonanz. Im Fall von ESR wird die von dem Hohlraumresonator reflektierte Mikrowellenleistung direkt gemessen. Vor der Messung wird der Hohlraumresonator mit der Probe darin kritisch abgestimmt, d. h. die Einkopplung der Mikrowelle wird so angepaßt, daß die reflektierte Leistung Null ist. Die Erfüllung der Resonanzbedingung führt zur Mikrowellenabsorption durch die Probe, was die kritische Abstimmung des Hohlraumresonators beeinträchtigt. Somit wird ein Teil der Leistung reflektiert, was mit Meßdioden festgestellt wird. Das verlangt eine sehr hohe Stabilität des Mikrowellentrakts, da eine kleine Änderung in dem Hohlraumresonator oder in der Mikrowellenquelle die kritische Abstimmung ebenso verändern kann, wie die Spin-Resonanz selbst.

Bei der ODMR dagegen ist diese Stabilität weitaus weniger wichtig. Da nicht die Mikrowellenleistung, sondern das defektgebundene Licht gemessen wird, entfallen weiterhin so empfindliche Teile wie die Mikrowellenbrücke und rauscharme Meßdioden zum Nachweis der Leistung. Dafür werden Photomultiplier, lichtempfindliche Dioden und Photowiderstände benutzt. Die Energie eines Lichtquants liegt im Bereich, wo der Nachweis leichter ist als bei den Mikrowellenquanten [2, 23, 24]. Dies führt zu einem verbesserten Signal-Rausch-Verhältnis. In der Praxis bedeutet dies, daß man mit der ODMR eine Anzahl an Defektzentren nachweisen kann, die um den gleichen Faktor größer ist, wie die mit der ESR nachweisbare Defektkonzentration. Es ist also prinzipiell möglich, auch mit der konventionellen ESR die angeregten Zustände nachzuweisen, die Konzentration letzterer muß jedoch hoch sein. Das kann in Ausnahmefällen durch eine intensive Anregung erreicht werden, wenn das angeregte Niveau eine ausreichend große Lebensdauer hat. In der Literatur wird dies als „Photo-ESR“ bezeichnet.

Ein weiterer Unterschied zwischen ODMR und ESR besteht darin, daß die ESR fast alles sieht, was paramagnetisch ist und innerhalb des Meßbereichs liegt. Es kann daher der Fall eintreten, daß intensive Resonanzen bekannter Zentren schwache Signale von unbekannten Defekten überlagern. Diese Überlagerung kann eine Untersuchung der unbekannten Defekte unmöglich machen. Wenn die Elektronen-Spin-Resonanz optisch über die Lumineszenz nachgewiesen wird, d. h. durch ODMR, erhält man zwei weitere Parameter zur Optimierung der Meßbedingungen, die in diesem Fall vorteilhaft sind. Das sind die Anregungs- und die Meßwellenlänge. Gibt es mehrere bei verschiedenen Wellenlängen anregbare Lumineszenzzentren, ist es möglich, mit der Anregungswellenlänge das interessierende Zentrum zu selektieren. Ebenso kann man mit der Meßwellenlänge beeinflussen, welche mit der Lumineszenz verbundene Spin-Resonanz gemessen wird, wenn die einzelnen Banden sich nicht vollständig überlappen. Auf diese Weise kann die erwähnt schwache Resonanz eines Zentrums von der starken Resonanz an gleicher Stelle eines anderen Zentrums getrennt werden. Entsprechendes kann auch umgekehrt gelten: Auch wenn die Defektzentren optisch kaum trennbar sind, können sie unter gewissen Bedingungen magnetisch getrennt werden. Dann gelingt es, nur das mit einer bestimmten Spin-Resonanz assoziierte Lumineszenzlicht in Abhängigkeit von der Wellenlänge zu messen. Dadurch wird die Lumineszenz des in Resonanz stehenden Zentrums von derjenigen anderer Zentren, die nicht in Resonanz sind, getrennt beobachtet. Man kann also in solch einem Fall die Lumineszenz durch ODMR charakterisieren.

Ein Nachteil der ODMR ist die tiefe Temperatur, bei der die Messungen durchgeführt werden müssen. Da die Voraussetzung für eine ODMR-Messung eine möglichst große Spin-Polarisation in den magnetfeldaufgespaltenen Niveaus ist, muß die Temperatur so tief wie möglich gewählt werden. Als Kühlmittel bietet sich flüssiges Helium an, da es zum einen optisch neutral ist, und zum anderen durch Abpumpen des Helium enthaltenden Raumes in den suprafluiden Zustand übergeht. Dann verdampft die Flüssigkeit nur an der Oberfläche. Das „Kochen“ einer normal-fluiden Flüssigkeit wird verhindert, so daß das Signal-Rausch-Verhältnis durch Vermeidung der Blasenbildung verbessert wird [25]. Bei der konventionellen ESR werden tiefe Temperaturen dagegen in den meisten Fällen nur wegen der dort reduzierten Spin-Gitter-Relaxationszeiten gewählt.

Kapitel 3

Aufbau der Meßapparatur

In diesem Kapitel wird der Aufbau der Meßapparatur erklärt. Es wird gezeigt, wie die in Kapitel 2 beschriebenen Anforderungen aus der Theorie in die Praxis umgesetzt worden sind. In den einzelnen Abschnitten wird auf die wichtigsten Teile des Aufbaus, wie die Optik, die Mikrowellentechnik, die Meßtechnik, die Kryotechnik und die Steuerelektronik eingegangen. Als letzter Punkt wird die Eichung des Magnetfeldes behandelt.

3.1 Optik

Die im Rahmen dieser Arbeit aufgebaute ODMR-Anlage ähnelt einem klassischen Lumineszenz-Spektrometer mit einem Anregungs- und Meßstrahlengang (Abb. 3.1). Dabei befindet sich die Probe in einem magnetooptischen Kryostaten. Die Abstände zwischen Probenort und den äußeren Fenstern des Kryostaten geben den Aufbau der optischen Strahlengänge vor.

Eine Prämisse bei der Konstruktion der Apparatur war, daß die Anlage möglichst flexibel bleiben sollte. Die Empfindlichkeit eines Spektrometers für isotrop emittierte Strahlung hängt entscheidend vom Raumwinkel ab, den das Detektionssystem erfaßt. Eine Vergrößerung des Raumwinkels läßt sich durch eine Linse erreichen, die sich möglichst nahe bei der Probe befindet. Daher war es notwendig, die erste Linse des Detektionsstrahlengangs im Vakuumraum des Kryostaten in die optischen Bohrungen des Magneten einzubauen (Abb. 3.2). Auf der Seite des Anregungsstrahlengangs möchte man möglichst die gesamte von der Lichtquelle ausgestrahlte Leistung auf die Probe fokussieren (Abb. 3.3). Nun ist der Brennfleck einer ausgedehnten divergenten Lichtquelle (wie sie in praxi vorliegt) umso größer, je größer die Brennweite der Fokussierelemente ist. Daher wurde auch hier die Linse in den Kryostaten eingebaut. Gleichzeitig erlaubte diese Konstruktion, mit nur einer Linse im Anregungsstrahlengang zu arbeiten – was von Vorteil ist, um die Reflexionsverluste gering zu halten. Dabei ist zu beachten, daß das Quarzmaterial der Linse einen anderen Ausdehnungskoeffizienten als das

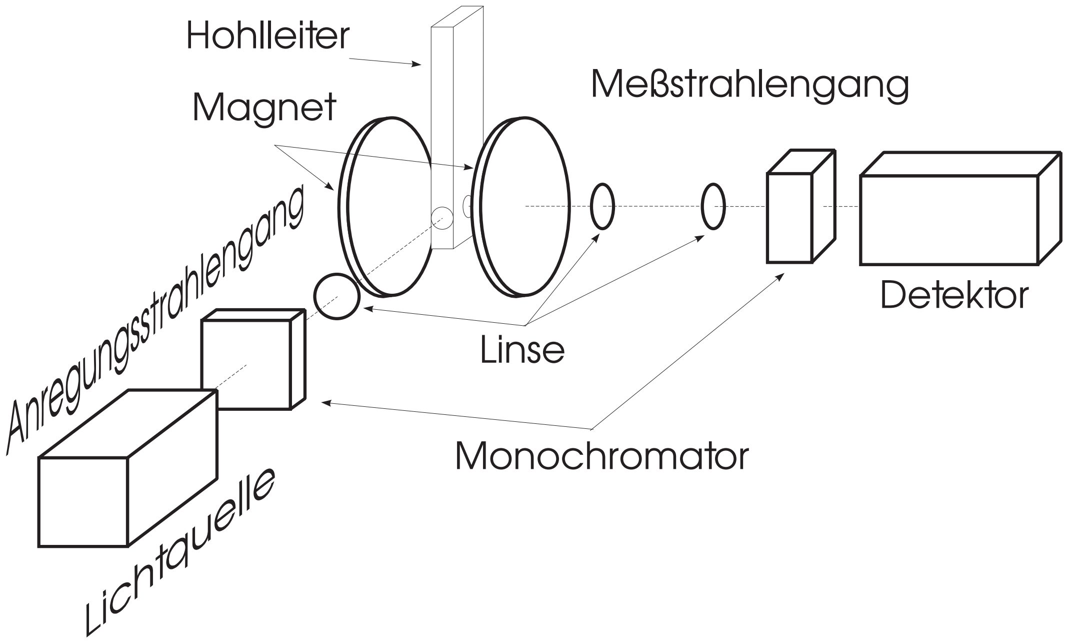

Abbildung 3.1: Der prinzipielle Aufbau einer Meßapparatur zur optisch detektierten magnetischen Resonanz, nachgewiesen in Lumineszenz. Gezeigt sind der Anregungs- und Meßstrahlengang, der supraleitende Magnet und der Mikrowellenhohlleiter mit Fenstern.

Metall des Aufnahmerohres besitzt. Die Halterung der Linse muß also elastisch sein und gleichzeitig die Linse einer definierten Position halten.

Für den Meßstrahlengang (Abb. 3.2) wurde ein Aufbau mit zwei Linsen gewählt, weil nur so eine Anpassung an die Eingangsapertur des Meßmonochromators gelang. Dadurch wird das Gitter voll ausgeleuchtet und so eine optimale Auflösung des Monochromators erzielt. Gleichzeitig erlaubt diese Konstruktion einen annähernd parallelen Lichtstrahl zwischen den beiden Linsen. Dies ist für den Einsatz von Elementen wie photoelastische Modulatoren, die die Polarisation des Lichtes analysieren, sehr wichtig.

Die Monochromatoren können sowohl auf der Anregungs- als auch auf der Detektionsseite durch Filter ersetzt werden. Bei sehr breitbandigen Anregungs- oder Lumineszenzbanden wird bei Einsatz geeigneter Filter ein wesentlich größerer spektraler Bereich erfaßt, als dies mit einem Monochromator möglich ist. Bei Messungen, bei denen die spektrale Auflösung eines Filters ausreicht, kann dadurch erheblich an Signalintensität gewonnen werden und damit Meßzeit bei zeitintensiven Winkelabhängigkeiten gespart werden.

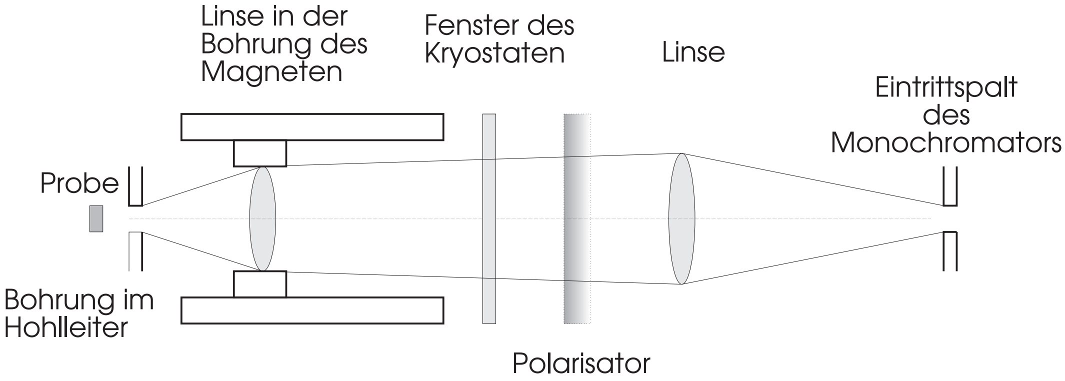

Abbildung 3.2: Der Meßstrahlengang. Gezeigt ist der Weg des Lumineszenzlichtes von der Probe über den verketteten Strahlengang, der aus einer im Kryostaten eingebauten und einer sich außerhalb davon befindlichen Linse besteht, zum Monochromator. Die Verkettung des Strahlengangs bedeutet, daß die optischen Elemente aufeinander abgebildet werden. Der Platz zwischen den beiden Linsen ist wegen der annähernden Parallelität des Lichtes gut für Polarisatoren und Modulatoren geeignet.

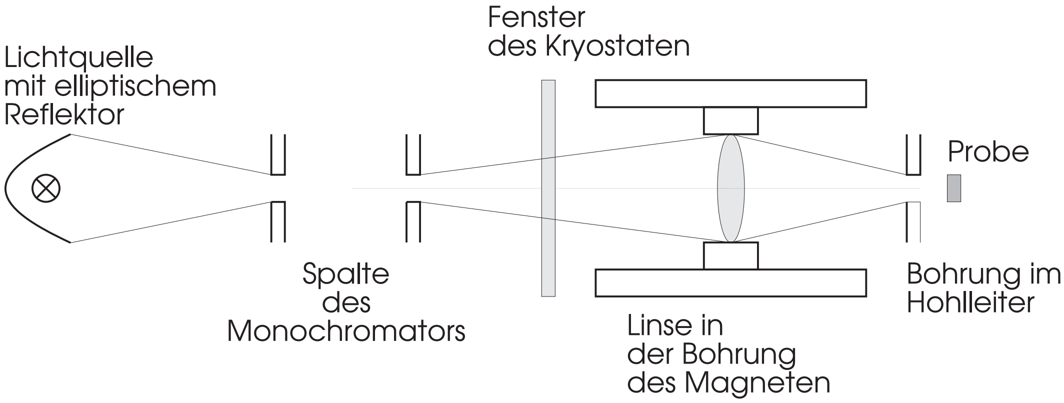

Abbildung 3.3: Der Anregungsstrahlengang. Gezeigt ist die Einkopplung des Lichtes aus einer Lichtquelle: eine Kurzbogenlampe mit einem elliptischen Spiegel wird über einen Monochromator oder einen Filter eingekoppelt. Dabei befindet sich die Linse im Vakuum innerhalb einer Bohrung des Magneten.

3.2 Mikrowellentechnik

Ein unabdingbarer Teil eines ODMR-Spektrometers ist der Mikrowellenaufbau. Im einfachsten Fall besteht er aus einer Mikrowellenquelle, und einem Hohlleiter, der die Mikrowellenstrahlung zur Probe führt, die am Ende dieses Hohlleiters entweder innerhalb oder außerhalb desselben fixiert ist. Dieser wichtige Punkt und der mögliche Ersatz eines Hohlraumresonators wird weiter unten ausführlicher diskutiert. Zunächst seien aber die üblicherweise zusätzlich benötigten Komponenten erwähnt, wie z. B. Frequenzmesser, Abschwächer, Zirkulator, PIN-Switch, Meßdiode und Isolator (Abb. 3.4). Der Isolator wird zum Schutz der Quelle vor reflektierter Mikrowelle benutzt. Auf diese Weise hängt die Frequenz des Generators nicht mehr von der Belastung und der Konfiguration des Mikrowellennetzes ab [26]. Die Meßdiode wird gemeinsam mit dem Frequenzmesser und dem Abschwächer zur Kontrolle der Mikrowellenfrequenz bzw. -leistung eingesetzt. Mit dem PIN-Switch kann die zur Probe transportierte Mikrowellenleistung an- und ausgeschaltet werden. Seine Funktion kann ebenfalls durch die Detektionsdiode kontrolliert werden. Der Zirkulator und die Termination werden eingesetzt, um

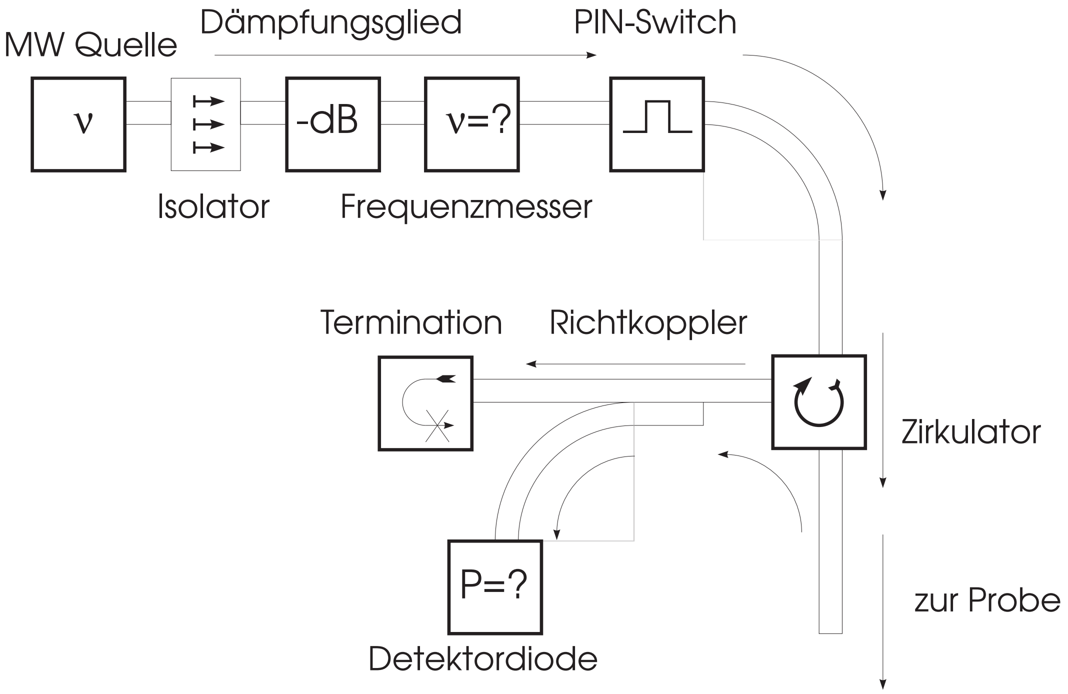

Abbildung 3.4: Das prinzipielle Schema des Mikrowellenaufbaus.

die von dem Probenraum reflektierte Mikrowelle aus dem Hohlleiter zu entkoppeln. Damit wird der Einfluß von Mehrfachreflexionen der Mikrowelle auf die Meßsignale an der Detektionsdiode ausgeschaltet, der sich ohne Verwendung einer Zirkulators als äußerst störend herausgestellt hat.

Bei der Wahl der Mikrowellenquelle ist vor allem folgendes Argument zu berücksichtigen. Für den Nachweis der Spin-Resonanz in angeregten Zuständen können oft wegen der kurzen Lebensdauer nur leistungsfähige Quellen gebraucht werden, die in Verbindung mit einem Resonator sehr hohe B_1-Felder[1] erreichen können. Für den Aufbau standen eine im 500-MHz-Bereich elektrisch abstimmbare 34-GHz-Gunn-Diode mit 100 mW Leistung und eine im 100-MHz-Bereich

[1] Die Bezeichnung B_1-Feld bezieht sich auf die magnetische Komponente des Mikrowellenfeldes, wohingegen mit B-Feld das statische Magnetfeld gemeint ist.

elektrisch abstimmbare 35-GHz-IMPATT[2]-Diode mit 1000 mW Leistung zur Verfügung. Ein Vorteil der Gunn-Dioden gegenüber den IMPATT-Dioden ist, daß erstere allgemein rauscharmer sind [26]. Die Wahl des Frequenzbereiches fiel aus folgenden Gründen auf 35 GHz. Ein für dieses Band geeigneter Hohlleiter besitzt einen Querschnitt von 8 mm $\times$ 4 mm und kann noch bequem im Rohr untergebracht werden, welches zum Probenraum führt und einen Durchmesser von 15 mm aufweist. Niederfrequente Bänder besitzen zu große Hohlleiterabmessungen, außerdem würde dabei spektrale Auflösung verschenkt werden. Andererseits ließe das hohe Feld von 6 T des Magneten auch Messungen bei höheren Frequenzen zu[3]. Dies wäre wegen der höheren Auflösung bei Zentren mit unterschiedlichen g-Faktoren zwar wünschenswert, war aber wegen der hohen Kosten entsprechender Mikrowellenquellen nicht finanzierbar. 35 GHz stellt somit einen guten Kompromiß dar.

Um das Signal-Rausch-Verhältnis zu verbessern [27], wird das Meßsignal moduliert. Im Gegensatz zu der in Absorption (MCD) nachgewiesenen ODMR, wo das Meßlicht direkt moduliert wird, wird die Modulation des Lumineszenzlichtes im Falle der Spin-Resonanz durch die Modulation der Mikrowellenleistung (durch den PIN-Switch), der Mikrowellenfrequenz (durch die MW-Quelle) oder des Wertes des statischen Magnetfeldes (durch Zusatzspulen) erreicht. Wegen der einfacheren Realisierung wurden lediglich Versuche mit Leistungs- und Frequenzmodulation der Mikrowelle durchgeführt.

Die Größe des benötigten B_1-Feldes hängt mit der Lebensdauer des angeregten Zustandes zusammen: Während der Lebensdauer τ muß eine Präzession des Spins um das B_1-Feld um den Winkel π stattfinden, d. h. $1/(\gamma_M B_1)$ muß von der Größenordnung von τ sein (γ_M ist das gyromagnetische Verhältnis). Ein wichtiger Aspekt hinsichtlich der Größe von B_1 ist die Wahl des geeigneten Orts für die Probe. Üblicherweise wird ein Hohlraumresonator verwendet, um die Amplitude des B_1-Feldes am Ort der Probe zu vergrößern und die des E_1-Feldes zu verringern. Der Resonator wird durch seine Güte Q charakterisiert, deren Wert typischerweise bei 10^2 bis 10^4 liegt. Sie beschreibt das Verhältnis von gespeicherter Energie W zur Energie ΔW, die pro Periode verloren geht: $Q = 2\pi\frac{W}{\Delta W}$. Der Energieverlust ΔW ist gleich der Energie, die im stationären Fall pro Periode von der Mikrowellenquelle eingespeist wird. Die im Resonator gespeicherte Energie ist mit der Größe des B_1-Feldes verbunden: $W \sim (B_1)^2$. Daher gilt für einen Resonator: $B_1^{cavity} \sim \sqrt{Q \cdot \Delta W}$. Da ΔW gleich der Größe der pro Periode ausgestrahlten Energie der Mikrowellenquelle ist, gilt ohne Resonator: $B_1^{ohne} \sim \sqrt{\Delta W}$. Somit hat man bei einer typischen Güte Q immer: $B_1^{cavity} \gg B_1^{ohne}$. Andererseits hängt die Resonanzfrequenz ω_0 mit der Güte folgendermaßen zusammen: $Q = \frac{\omega_0}{\Delta\omega}$. Dies bedeutet jedoch, daß die Bandbreite $\Delta\omega$ eines „guten“ Resona-

[2] Impact ionization avalanche transit time mode device

[3] Ein Zentrum mit $g = 2$ zeigt mit 35 GHz eine Resonanz bei 1.2 T. Das Resonanzfeld ist beim gleichen g-Faktor proportional zur Mikrowellenfrequenz. So läge die selbe Resonanz mit 70 GHz bei 2.4 T.

tors gering ist, was wir unten bei der Diskussion über die Modulationstechnik berücksichtigen müssen.

Um die Amplitude des B_1-Feldes am Ort der Probe zu vergrößern, wurde versucht, einen optimierten Hohlraumresonator zu konstruieren. Bei der Auslegung des Hohlraumresonators mußte insbesondere die geringe Größe des Probenraums beachtet werden. Auf die sonst übliche variable Einkopplung der Mikrowelle in den Hohlraumresonator mußte aus Platzmangel verzichtet werden. Somit ist nicht mehr möglich, die Reflexion der Strahlung durch Anpassung der Einkopplung zu vermeiden, wodurch nur ein Teil der Mikrowellenleistung in den Resonator gelangen kann. Ein ODMR-Hohlraumresonator benötigt außerdem Fenster[4] für das Anregungs- und Meßlicht, durch welche weitere Verluste der Mikrowelle zu erwarten sind. Der geringe Abstand zwischen der Wand des Probenraums und dem Hohlraumresonator erlaubte nicht, eine *in situ* Abstimmung der Resonanzfrequenz des Hohlraumresonators einzubauen. Diese wird aber benötigt, um die durch Abkühlen und die Verwendung von flüssigem Helium verursachten Veränderungen der Resonanzfrequenz zu kompensieren. Insgesamt konnten mit dem gebauten Hohlraumresonator keine besseren ODMR-Signale gemessen werden als mit der schließlich verwendeten Lösung ohne Hohlraumresonator. Da auch eine Drehbarkeit der Probe gefordert war, erzwangen die räumlichen Einschränkungen eine Abkehr von der traditionellen Bauweise.

Wir sind auf eine prinzipiell andere Konstruktion ausgewichen, bei der es später auch gelang, die Drehung der Probe für die Aufnahme der Winkelabhängigkeiten zu realisieren. Bei dieser Bauweise wird lediglich das Ende des Hohlleiters elektrisch kurzgeschlossen. Damit wird die Mikrowelle an diesem Kurzschluß reflektiert. Das entstehende Gebilde ist bekannt unter der Bezeichnung Stehwellenleiter (Abb. 3.5). Wegen des Kurzschlusses baut sich eine stehende Welle so auf, daß am Ende des Hohlleiters der Wert des elektrischen Feldes Null, das Magnetfeld gleichzeitig aber maximal ist. Wie oben schon ausführlich diskutiert wurde, ist für Spin-Übergänge ein maximales B_1-Feld sehr günstig. Daher werden die Bohrungen für die Anregung und das Lumineszenzlicht bei dem nächsten Maximum des B_1-Feldes im Abstand $\frac{\lambda}{2}$ vom Wellenleiterende gemacht. Ein Stehwellenleiter kann in einem breiten Frequenzbereich ohne wesentliche Änderung des B_1-Feldes betrieben werden (bei konstanter eingespeister Leistung). Somit ist die vorteilhafte Modulation der Mikrowellenfrequenz möglich (siehe nächstes Kapitel). Ein nachträglicher Frequenzwechsel innerhalb der Bandbreite des Hohlleiters und damit verbundener Wechsel der Mikrowellenquelle wird ebenfalls erleichtert. Einzig der Abstand zwischen dem Boden und den Bohrungen muß der Mikrowellenfrequenz angepaßt werden. Dies stellt jedoch kein großes technisches Problem dar, da der Boden verschoben und in jeder Stellung fixiert werden kann. Diese Konstruktion ermöglichte den Einbau einer Einrichtung zum Drehen der Probe,

[4] Bei der verwendeten Optik sind Fenster mit einem Querschnitt von mindestens 2 mm erforderlich, um ausreichende Signalintensitäten bei den untersuchten Proben zu erzielen.

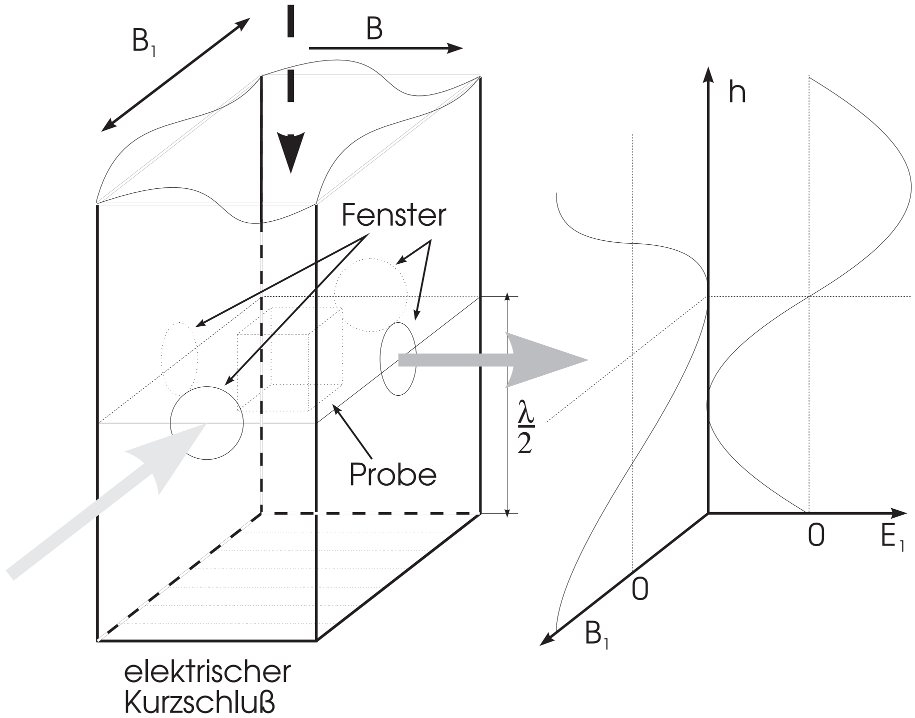

Abbildung 3.5: Der Aufbau des Stehwellenleiters: ein am Ende elektrisch kurzgeschlossener Hohlleiter mit Bohrungen für Anregungs- und Meßlicht im Abstand $\frac{\lambda}{2}$ vom Kurzschluß. Die Probe befindet sich an der Stelle mit maximaler B_1-Komponente der Mikrowellenstrahlung. Die elektrische Komponente E_1 hat an dieser Stelle ein Minimum ihres Absolutwertes. Das statische Magnetfeld B ist senkrecht zu B_1 orientiert. Der hellgraue Pfeil bezeichnet das Anregungslicht, der dunkelgraue Pfeil bezeichnet das Meßlicht. Der gestrichelte Pfeil stellt die eingestrahlte Mikrowelle dar.

um die ESR-Winkelabhängigkeiten messen zu können. Die Dreheinrichtung besteht aus einem drehbaren Stempel, der in einer Bohrung im kurzgeschlossenen Boden des Hohlleiters eingesetzt ist.

3.3 Nachweiselektronik, Modulationstechnik

Zur Ausrüstung einer Lumineszenzanlage gehören typischerweise ein empfindlicher Photomultiplier, ein Stromverstärker[5], ein Lock-In-Verstärker und ein Digitalvoltmeter zum Auslesen der Meßdaten. Im folgenden wird auf die genannten Elemente im Einzelnen eingegangen. Außerdem wird auch der PIN-Switch be-

[5]oder bei geringen Lichtintensitäten ein Photonenzähler. Wir verwendeten jedoch Stromverstärker, da in untersuchten Proben die Lichtintensität so groß war, daß Photon-Zählen keinen Vorteil brachte.

schrieben, der zur Effektmodulation[6] des Signals benutzt wurde.

Um geringe Lumineszenzintensitäten nachweisen zu können, verwendeten wir die gekühlten Photomultiplier *BURLE RCA 31034A* und *THORN-EMI 9203QB*; den ersteren wegen seines geringen Dunkelstroms, der hohen Empfindlichkeit und in einem breiten Spektralbereich konstanten Kathoden-Ansprechverhaltens. Der andere wurde wegen seines geringen Dunkelstroms und seines großen Dynamikbereiches eingesetzt. Der Verstärkungsfaktor eines Photomultipliers hängt exponentiell von der Versorgungsspannung ab. Es hat sich aber gezeigt, daß viele der uns zugänglichen Photomultiplier-Versorgungsnetzgeräte ein breitbandiges Rauschen auf der Hochspannungsseite besitzen, welches durch die Spannungsstabilisierung erzeugt wird. Der dadurch instabile Verstärkungsfaktor verursacht ein enormes Rauschen des Meßsignals. Das schließlich verwendete Netzgerät *Modell 477-203* der Firma „BRANDENBURG" besitzt ein geringes Rauschen von $U_{p-p} = 2$ mV, was, bezogen auf die maximale Ausgangsspannung von 2 kV [28], 10^{-6} beträgt. Erst damit konnte ein befriedigendes Signal-Rausch-Verhältnis erzielt werden.

Das vom Photomultiplier zunächst in Strom umgewandelte und verstärkte Lichtsignal wird weiter vom Vorverstärker in Spannung umgewandelt und verstärkt. Da in einzelnen Fällen der Strom des Photomultipliers im Nanoamperebereich liegt, wurde ein qualitativ hochwertiger batteriebetriebener Stromverstärker *SRS 570* der Firma „STANFORD RESEARCH SYSTEMS" verwendet. Danach wird das Signal aufgeteilt in seinen DC-Anteil, der von einem Digitalvoltmeter gemessen wird, und seinen AC-Anteil, der von einem Lock-In-Verstärker frequenz- und phasenempfindlich verstärkt wird. Der Ausgang des Lock-In-Verstärkers wird in ein weiteres Digitalvoltmeter eingespeist. Diese beiden von den Digitalvoltmetern gemessenen Werte entsprechen zum einen[7] dem Mittelwert und zum anderen der durch die Mikrowelle verursachten Modulationstiefe der Lumineszenz (siehe unten). Der Mittelwert sollte im Idealfall konstant bleiben, so daß seine Messung überflüssig wäre. Im Realfall wird dies jedoch nicht erreicht, da viele Faktoren zu Instabilitäten der Intensität des Anregungslichtes führen, besonders für längere Zeiträume, d. h. Zeiten, die länger als die Modulationsperiode sind. Um diesen Einfluß zu eliminieren, wird der AC-Anteil durch den DC-Anteil geteilt. Dies ist sinnvoll, da der AC-Anteil proportional zum DC-Niveau ist.

Wie bereits mehrfach erwähnt, wurde die Modulation des Signals durch die Frequenz- oder Leistungsmodulation der Mikrowelle erreicht. Versuche mit Leistungsmodulation mittels eines PIN-Switches zeigten vergleichbare Ergebnisse, jedoch sprechen einige Punkte für die Frequenzmodulation. Bevor diese ausführlich diskutiert werden, sei auf die unterschiedliche Signalform eingegangen, die mit beiden Methoden erzielt wird. Bei der „An-Aus"-Amplitudenmodulation (durch

[6] Effektmodulation bedeutet, daß die Modulation des Meßsignals durch die Beeinflussung einer physikalischen Größe direkt erfolgt.

[7] Bei genügender Integrationszeit des DC-Voltmeters.

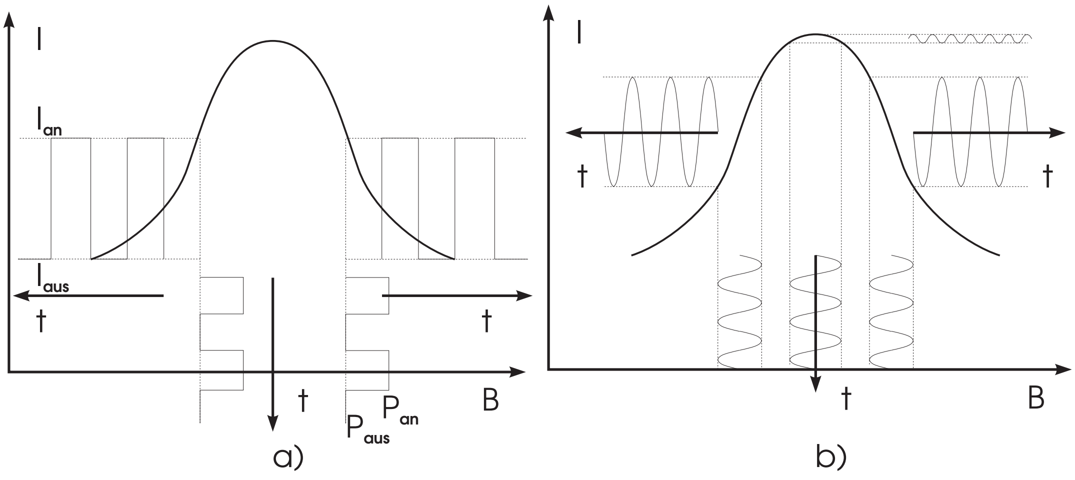

Abbildung 3.6: Die Glockenkurve stellt die Änderung der beobachteten Lichtintensität (I) durch die Spinresonanz dar (ODMR-Signal). B ist das Magnetfeld. a) Amplitudenmodulation: Man erkennt, daß die Phasenbeziehung zwischen Modulationssignal und Meßsignal sich nicht ändert, wenn B über den Resonanzbereich fährt. b) Frequenzmodulation: auf der Magnetfeldachse ist ein Modulationssignal aufgetragen, wie man es bei Modulation des statischen Feldes B gewohnt ist. Eine Frequenzmodulation entspricht wegen der Beziehung $\omega = \gamma_M B$ einer solchen Feldmodulation, weshalb die gleiche Darstellung verwendet werden kann. Man erkennt, daß die Phase zwischen Modulations- und Meßsignal sich um 180° ändert, wenn der Wert des statischen Feldes B von der linken zur rechten Flanke verschoben wird.

den PIN-Switch) ist die Modulationstiefe des Meßlichtes proportional zur Absorptionswahrscheinlichkeit der Mikrowelle (Abb. 3.6 a). Da aber die Phase des Signals konstant bleibt, ist die Form der Meßkurve gleich der Kurve der Absorptionswahrscheinlichkeit. Für den Fall der Frequenzmodulation (Abb. 3.6 b) sieht es anders aus. Die Modulation der Lichtintensität kommt dadurch zustande, daß die Stelle des Resonanzmaximums hin und her geschoben wird. Somit ist die Modulationstiefe proportional zur Steigung der Mikrowellenabsorptionskurve an der Stelle der Messung (und natürlich auch der Modulationsamplitude, die während der Messung konstant ist). Das bedeutet, daß die Modulationstiefe gleich der ersten Ableitung der Mikrowellenabsorptionskurve ist. Da die Modulationsamplitude nicht unendlich klein gemacht wird, wodurch die Absorptionskurve an der Stelle der Messung nur näherungsweise als eine Gerade betrachtet werden kann, enthält das modulierte Licht nicht nur die Modulationsfrequenz f, sondern auch die Obertöne $2f$, $3f$ usw.[8] Damit die erste Ableitung der Absorptionskurve erfaßt wird, muß die Amplitude der Hauptkomponente f gemessen werden. Die

[8] Am besten sieht man dies im Maximum der Mikrowellenabsorptionskurve: die Hauptkomponente f ist Null, die zweite harmonische $2f$ erreicht aber ihr Maximum.

Ableitungsstruktur der Meßkurve bedingt den Phasensprung des Meßsignals um 180° beim Kreuzen der Nullinie.

Der Unterschied zwischen den beiden Modulationstechniken besteht jedoch nicht nur in der Signalform. Es gibt zwei für die Diskussion über die Signalmodulation relevante Arten der Linienverbreiterung einer ESR-Absorptionsbande: die homogene und die inhomogene Verbreiterung. Die homogene Linienverbreiterung wird durch eine endliche Lebensdauer des Anfangsniveaus verursacht und erzeugt eine Lorentzform[9]. Die inhomogene Linienverbreiterung stammt von den Inhomogenitäten des Kristallfeldes am Platz des Defektions oder vom lokalen Superhyperfein-Feld, wenn die Kerne der Umgebung Kernspin tragen. Sie hat gemittelt über den Kristall eine gaußförmige Absorptionsstruktur des Mikrowellenfeldes (Abb. 3.7). Ein Einfluß der Modulationstechnik ergibt

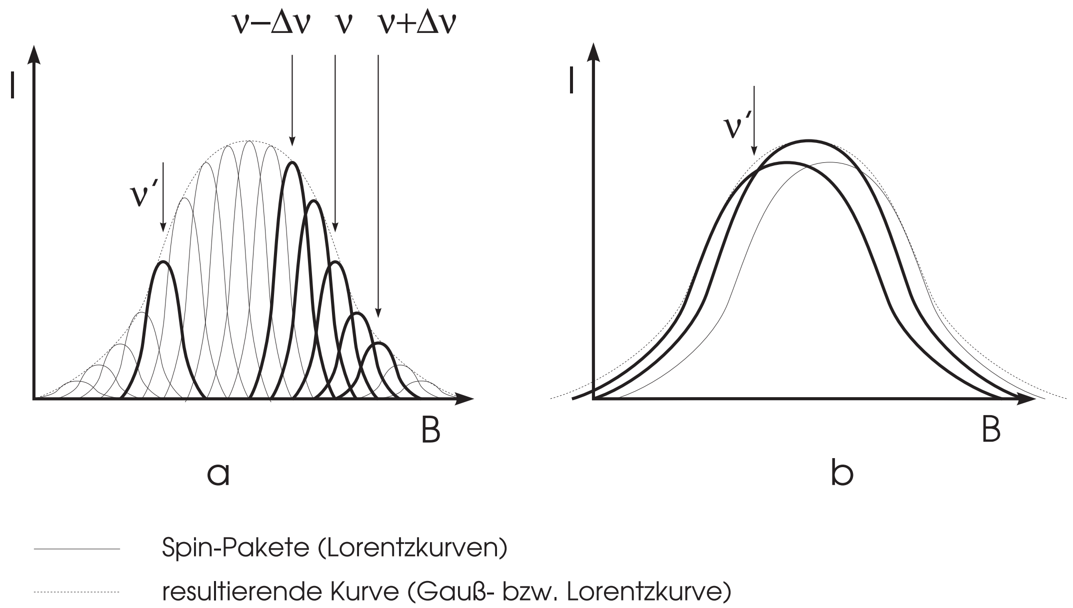

Abbildung 3.7: Die homogene und die inhomogene Linienverbreiterung. ν' – Messung mit einer festen Frequenz. $\nu \pm \Delta\nu$ – Messung mit der Frequenzmodulation. a) Bei der inhomogenen Linienverbreiterung ist die beobachtete Resonanz viel breiter als jedes einzelne Spin-Paket. b) Wenn die homogene Linienverbreiterung dominiert, ist die Breite jedes Spin-Pakets vergleichbar mit der der Resonanz. Nach [29].

sich, je nachdem welche der Verbreiterungen dominierend ist. Wenn die homogene Verbreiterung dominiert, besteht kein weiterer prinzipieller Unterschied zwischen der Frequenz- (bzw. Magnetfeld-) und Amplitudenmodulation, weil sowohl mit einer festen als auch mit einer modulierten Frequenz alle im Kristall existieren-

[9] Die Gruppe der Spins, die die gleiche homogene Absorptionskurve (an gleicher Stelle) haben, wird im weiteren Spin-Paket genannt.

de Spin-Pakete die Mikrowellenquanten absorbieren können. Dominiert aber die inhomogene Linienverbreiterung, so bedeutet dies, daß jedes einzelne Spin-Paket viel schmaler als die gesamte Absorptionsbande ist. Daher werden bei einer festen Frequenz nur die Spin-Pakete absorbieren, die bei gegebenem statischem Magnetfeld die Mikrowellenfrequenz innerhalb der homogen verbreiterten Absorptionslinie haben. Abhängig vom Verhältnis zwischen den beiden Verbreiterungen kann das ein geringer Teil der Spin-Pakete sein. Im Falle der Amplitudenmodulation wird nur dieser Teil der Spin-Pakete am Resonanzgeschehen teilnehmen. Bei Systemen mit großen T_1-Zeiten kann dieses dazu führen, daß die „aktiven“ Pakete während der „Aus“-Phase keine Zeit finden zu relaxieren. Die Modulation des Signals sinkt. Moduliert man dagegen die Frequenz, so steht denselben Spin-Paketen diejenige Zeit zur Relaxation zur Verfügung, während der die Frequenz außerhalb des Einflußbereiches der betreffenden Pakete ist. Anders ausgedrückt, man hat bei Frequenzmodulation mehr Spin-Pakete „im Einsatz“ als bei der Amplitudenmodulation. Dies kann das ODMR-Signal um bis zu einem Faktor 20 erhöhen [29].

Ein weiterer wichtiger Unterschied zwischen den erwähnten Modulationstechniken erscheint in Fällen, wo die Lumineszenzintensität stark temperaturabhängig ist. Die durch nichtresonante Mikrowellenabsorption[10] verursachte Kristallerwärmung führt bei der Amplitudenmodulation zu Änderungen der Lumineszenzintensität im Gleichtakt mit der Modulation, was meßtechnisch als Untergrundsignal interpretiert wird. Im Gegensatz dazu ist die Leistung der Mikrowelle bei einer Frequenzmodulation konstant, was zu einer zeitlich konstanten Temperaturerhöhung führt. Somit werden nichtresonante Untergrundsignale vermieden.

Es kann aber auch Fälle geben, bei denen sich die Amplitudenmodulation der Frequenzmodulation überlegen zeigt. Für letztere ist nämlich eine gewisse Steigung der Absorption im Modulationsbereich nötig. Wenn nun die Modulationsbreite nicht ausreichend ist, was bei breiten Mikrowellenabsorptionslinien der Fall sein kann, wird die angestrebte Modulationstiefe der Lumineszenzintensität nicht erreicht. Dagegen ist bei der Amplitudenmodulation die Breite der Mikrowellenabsorptionsbande irrelevant. Die Modulationstiefe des Signals wird dann lediglich durch die Größe der Absorption und nicht ihre Steigung bestimmt. Die Wahl der Modulationstechnik hängt also vom untersuchten System ab. In dem hier vorgestellten Experiment wurde die Frequenzmodulation gewählt, da mit ihr bessere Signale erzielt wurden.

Im folgenden wird die Funktionsweise eines Lock-In-Verstärkers betrachtet, der die eigentliche Demodulation des Meßsignals durchführt. In den Lock-In-Verstärker werden zwei Signale eingespeist: das Referenzsignal, das auch zur Modulation der Mikrowellenfrequenz benutzt wird, und das über die Mikrowelle modulierte Meßsignal. Sein Ausgangssignal ist proportional zu $A \cdot \cos\varphi$, wobei

[10] Hauptsächlich dielektrische Erwärmung durch das E-Feld der Mikrowelle (nur im Idealfall gleich null am Ort der Probe, siehe Abb. 3.5).

A die Amplitude und φ die Phase des Eingangssignals ist. Letztere ist relativ zum Referenzsignal zu messen. Die Phase des Signals φ besteht aus zwei Komponenten, einer physikalischen Phase φ_{phys} und einer apparativen Phase φ_{app}: $\varphi = \varphi_{phys} + \varphi_{app}$. Die Phase φ_{phys} hängt von Eigenschaften der Defektzentren ab. Somit ist es möglich, daß Signale, die von unterschiedlichen Defektzentren kommen, verschiedene Phasen haben, was in günstigen Fällen die Trennung der Zentren ermöglichen kann. Die apparative Phase φ_{app} wird von den Schaltkreisen der Verstärker und Wandler beeinflußt (sie kann z. B. bei Änderung der Modulationsfrequenz von 10 auf 1000 Hz von 0° auf über 90° steigen [30]). Daher kann sich die Signalphase φ während einer Meßreihe durch Änderung experimenteller Parameter verschieben, was in ungünstigen Fällen dazu führt, daß die Bezugsphase zum Signal einen 90° Winkel hat und damit das Meßsignal verschwindet. Aus diesen Gründen wurde eine Zweiphasen-Lock-In-Technik benutzt. Das Meßsignal wird daher mit zwei um 90° zueinander verschobenen Phasen gemessen, es werden also zwei Ausgangssignale $A_x = A\cos\varphi$ und $A_y = A\sin\varphi$ gleichzeitig gewonnen. Unabhängig von der Phase wird somit die vollständige Information über das Signal gesammelt. Der Absolutwert des physikalischen Signals ist die Summe der Quadrate der beiden Signale, $A^2{=}A_x^2{+}A_y^2$, und der Tangens der Phase des physikalischen Signals ist das Verhältnis zwischen ihnen: $\tan\varphi{=}\frac{A_y}{A_x}$. Diese Zuordnung ist aus mathematischer Sicht nur dann eindeutig, wenn der Phasenwinkel auf $-180 \leq \varphi < 180$ oder $0 \leq \varphi < 360$ beschränkt ist. Mit dieser vollständigen Information über das ankommende Signal kann dem Fall begegnet werden, daß die Phase φ eines Zentrums und damit das Signal sich während einer Meßreihe ändert, was aus technischen oder physikalischen Gründen eintreten kann. Ein weiterer Vorteil von Zweiphasen-Lock-In-Verstärkern ist, daß von zwei Zentren mit verschiedenen Phasen kommende Signale schon in einer Messung erfaßt werden.

3.4 Steuerung der Meßapparatur

Die aufgebaute Meßanlage der über Lumineszenz nachgewiesenen magnetischen Resonanz wird von einem Rechner gesteuert, auf dem ein selbst geschriebenes Programm unter MATLAB[11] läuft (Abb. 3.8). MATLAB gestattet eine leichte und schnelle Entwicklung und Änderung sowohl der Meßroutinen als auch der Benutzerschnittstelle. Zur Steuerung dieser Anlage besitzt der Rechner drei verschie-

[11]MATLAB (Der Name steht für *matrix laboratory.*) ist eine technisch orientierte numerische Skriptsprache und besonders gut geeignet für Rechnungen mit Matrizen und für die graphischen Darstellungen von Daten. MATLAB besitzt auch eine Schnittstelle zum Einbinden in anderen Programmiersprachen geschriebener Module, wodurch der Zugriff auf die Hardware ermöglicht wird.

dene Schnittstellen: GPIB[12], RS-232C[13] und eine TTL-I/O-Karte[14]. Über diese werden Digitalvoltmeter zur Erfassung der Meßdaten, eine Spannungsrampe zur Steuerung des Magnetfeldes, die Monochromatoren und der PIN-Switch zur Amplitudenmodulation der Mikrowelle angesprochen. Wir werden die Schnittstellen im einzelnen betrachten.

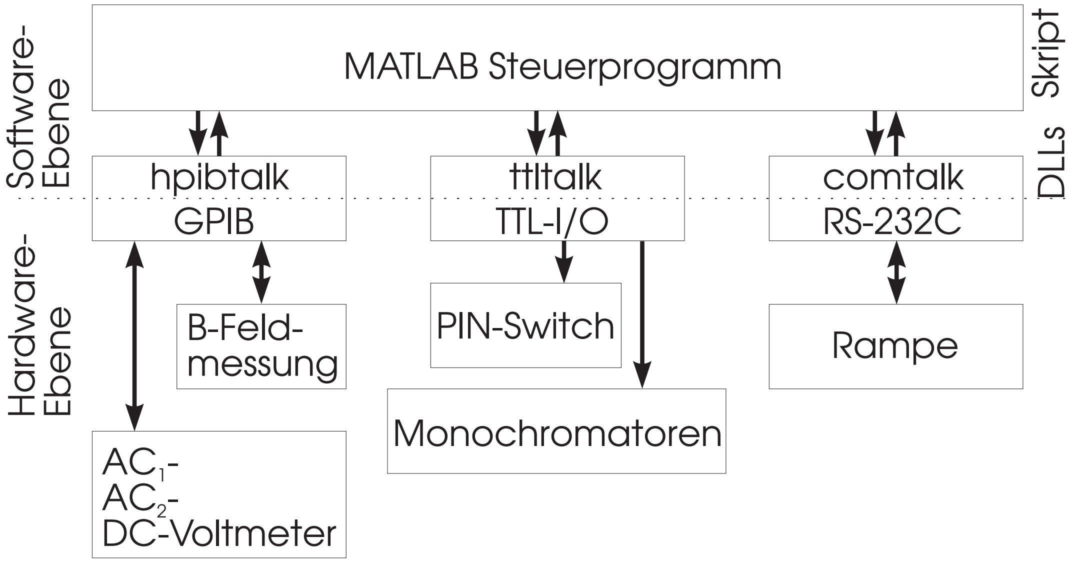

Abbildung 3.8: Prinzipielles Schema der Steuerung dieser ODMR-Meßanlage. Das MATLAB-Skript spricht über in C geschriebene Routinen die Schnittstellen an, die die Kommunikation mit der Peripherie gewährleisten.

Die wichtigste Schnittstelle ist der GPIB. Über ihn werden die Multimeter zum Erfassen der Meßwerte in die richtige Betriebsart geschaltet und nach jedem Meßpunkt ausgelesen. Der Bus gewährleistet außerdem, daß die beiden AC-Phasen des Lock-In-Verstärkers gleichzeitig mit dem DC-Anteil des Meßsignals erfaßt werden. Sowohl vor der Messung als auch direkt danach wird das Magnetfeld bestimmt. Im Anschluß daran werden die Meßdaten nacheinander über den Bus zum Rechner übertragen. Über die serielle Schnittstelle RS-232C wird eine Spannungsrampe gesteuert, die einen 18 Bit Digital-Analog-Wandler und einen Mikroprozessor enthält. Sie kann ihre Ausgangsspannung mit vorgegebener Geschwindigkeit in vorher festgelegten Grenzen ändern. Diese Ausgangsspannung wird in den Eingang des Magnetnetzgerätes eingespeist, wodurch der Sollwert des Stromes festgelegt wird. Die maximale Ausgangsspannung der Rampe von 5V entspricht dem maximalen Strom, der durch den Magneten fließen darf. Eine zu schnelle Änderung dieses Stromes kann zum Zusammenbruch der Supraleitung

[12] General Purpose Interface Bus; auch als Hewlett-Packard Interface Bus bekannt

[13] RS-232C ist die standardisierte serielle Schnittstelle.

[14] TTL – Transistor-Transistor-Logik. Ein Standard, der in der Datenkommunikation für logische „0“ eine Spannung 0 bis 0.8 V und für „1“ 2 bis 5 V vorsieht.

führen, worauf noch genauer in Kapitel 3.6 eingegangen wird. Da außerdem der supraleitende Magnet eine sehr große Induktivität hat, müßte eine enorme Spannung vom Magnetnetzgerät aufgebracht werden, um den durch den Magneten fließenden Strom sprungweise zu ändern. Die Rampe wird also zum langsamen Einstellen des Magnetfeldes benutzt. Es hat sich als sinnvoll erwiesen, während einer Messung das Magnetfeld kontinuierlich durchzufahren, und dann in gleichen Abständen die Meßwerte zu erfassen. Genauer wird dies in Kapitel 3.6 erläutert. Die Größe des Magnetfeldes wird über den durch den Magneten fließenden Strom bestimmt. Mit einem Keithley Multimeter wird die an einem in Serie mit dem Magneten geschalteten höchstgenauen thermisch stabilisierten Widerstand abfallende Spannung gemessen. Es werden zwei Umrechnungsfaktoren benutzt: Der Strom wird aus der Spannung über den bekannten Widerstand von 0.01 Ω berechnet, das Magnetfeld aber über das vom Hersteller angegebene Verhältnis B/I, dessen genauere Kalibrierung in Kapitel 3.7 beschrieben wird.

Der dritte Teil der Steuerelektronik ist eine TTL-I/O-Karte mit einem programmierbaren Timer. Mit ihr werden die Monochromatoren und der PIN-Switch für die Mikrowelle gesteuert. Für die Treiber der Monochromatorschrittmotoren müssen TTL-Impulse für Richtung und jeden zu machenden Schritt erzeugt werden. Diese Aufgabe wurde softwaremäßig gelöst: von einer hardwarenahen Routine werden die Impulsfolgen erzeugt und gezählt. Wegen der großen Trägheit eines Monochromators muß er mit einer niedrigen Geschwindigkeit angefahren werden, damit einzelne Schritte nicht verloren werden. Mit dem Hardware-Timer werden TTL-Signale einer konstanten Frequenz für die Steuerung des PIN-Switches erzeugt. Eine Treiberkarte wandelt die TTL-Signale in eine bipolare Spannung um (wird von der PIN-Diode benötigt) und erzeugt außerdem ein Referenzsignal für den Lock-In-Verstärker. Damit wird dann die Modulationsfrequenz der Mikrowellenleistung im Frequenzbereich unter 1000 Hz mit einer Schrittweite weniger als 1 Hz festgelegt. Die Stabilität der eingestellten Frequenz ist 10^{-5}. Mit dem PIN-Switch kann eine Amplitudenmodulation der Mikrowelle durchgeführt werden. Bei der Frequenzmodulation muß aber die Mikrowellenquelle mit einem Sinussignal angesteuert werden. Als Quelle der Modulationsspannung wird der interne Oszillator des Lock-In-Verstärkers benutzt, da in diesem Fall kein rechteckförmiges Referenzsignal erzeugt werden muß. Um die Ausgangsspannung des internen Oszillators ($-1\text{V} \leq U_{out} \leq 1\text{V}$) an die Mikrowellenquellen ($0\text{V} \leq U_{in} \leq 10\text{V}$) anzupassen, muß sie mit einem Offset versetzt und entsprechend verstärkt werden.

3.5 Kryotechnik

Der zentrale Teil der Meßanlage ist der Kryostat, dessen unterer probenrelevante Teil in Abbildung 3.9 dargestellt ist. In dem aus Quarzglas hergestellten Probenraum können Temperaturen im Bereich zwischen ca. 1.5 K und 300 K erreicht

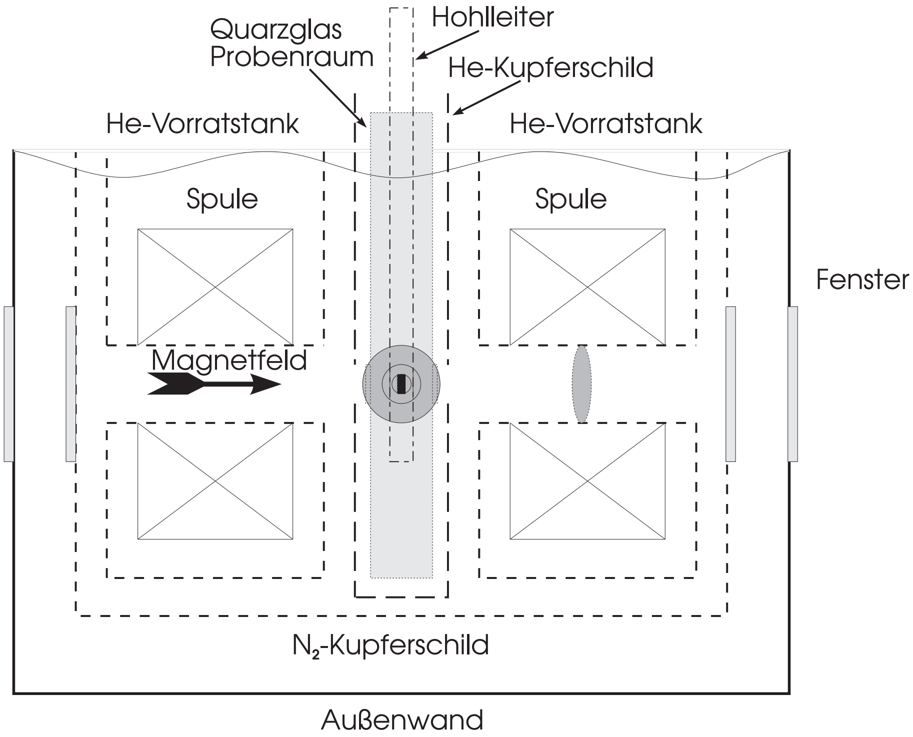

Abbildung 3.9: Der untere Teil des Kryostaten mit dem Magneten und dem Probenraum. Alle Glasteile sind grau dargestellt: dunkelgrau wurden die Linsen hervorgehoben, hellgrau – die Fenster. Schwarz eingezeichnet ist die Probe im Stehwellenleiter. Beide Linsen befinden sich in den Bohrungen des Magneten: die erste senkrecht zum Magnetfeld, die zweite koaxial mit dem Magnetfeld.

werden. Weil wir als Kühlmittel flüssiges Helium benutzen, können wir in drei Temperaturbereichen messen: bei Raumtemperatur, bei Temperatur des flüssigen Heliums und bei Temperatur des suprafluiden Heliums. Da wegen der benötigten Spin-Polarisation der im Magnetfeld aufgespaltenen Zustände die Temperatur der Probe während einer ODMR-Messung jedoch möglichst niedrig gehalten werden muß, können bei Raumtemperatur lediglich Lumineszenzmessungen durchgeführt werden. Die Stabilisierung der Temperatur während der ODMR-Messungen wird durch die Immersion der Probe im flüssigen Helium gewährleistet. Daher ist der Bereich auf unter 4.2 K festgelegt. Da das Sieden des Heliums sich störend auf das Signal auswirkt, kann das Helium durch Erniedrigung des Drucks im Probenraum unter den λ-Punkt, der bei 2.2 K liegt, in den suprafluiden Zustand gebracht werden. Je nach Wärmezufuhr in den Probenraum können durch Abpumpen Temperaturen bis hinab zu 1.2 K erzielt werden. Im allgemeinen ist aber das Einhalten einer bestimmten Temperatur nicht weiter wichtig, da in dem durch die geschilderten Bedingungen festgelegten Bereich von 1.2 K bis 2.2 K nur unwesentliche Änderungen der Meßgrößen zu beobachten sind.

Die Wärmekapazität des flüssigen Heliums ist zu gering, um dem Wärmefluß aus einer Umgebung mit Zimmertemperatur standzuhalten. Daher ist der Probenraum von einem Kupferschild umgeben, der die Wärmestrahlung durch Temperaturerniedrigung auf 4.2 K reduzieren soll. Die Wärmeleitung zwischen dem Probenraum und dem Kupferschild, sowie zwischen dem Kupferschild und dem großen Heliumtank wird durch Vakuum verhindert. Der große Heliumtank dient zwei Zwecken: zum einen ist er ein Vorratstank für den Probenraum, zum anderen ist er ein Bad für den supraleitenden Magneten. Weil er den Probenraum umgibt, ist die Temperatur der Strahlung, die am Kupferschild des Probenraums ankommt, 4.2 K. Der Vorratstank ist von einem weiteren Kupferschild umgeben, der mit flüssigem Stickstoff gekühlt wird. Auch dieser Stickstoffschild mindert die aus der Umgebung kommende Wärmestrahlung. Diese wird vom flüssigen Stickstoff aufgenommen, und der Heliumtank „sieht" eine Oberfläche von 77 K statt 300 K. Zusätzlich ist der Vorratstank mit mehreren Schichten dünner mit Aluminium beschichteter Folie umwickelt, der sogenannten Superisolation. Die einzelnen Lagen der Folie wirken als zusätzliche Wärmeschilde.

3.6 Der supraleitende Magnet

3.6.1 Der Aufbau des Magneten

Der uns zur Verfügung stehende Magnet erreicht die Supraleitung in der Nähe der Heliumtemperatur. Die Kühlung wird, wie erwähnt, durch Immersion des Magneten in das flüssige Helium gewährleistet. Ein supraleitender Magnet unterscheidet sich von einem „einfachen" Magneten nur durch die Abwesenheit des Ohmschen Widerstandes und damit auch durch fehlende Energieverluste im stationären Zustand, d. h. bei konstantem Magnetfeld. Obwohl der supraleitende Magnet keinen Ohmschen Widerstand besitzt, wird während einer Änderung des durch den Magneten fließenden Stromes elektrische Energie in Wärmeenergie umgesetzt. Diese Verluste sind physikalischer Natur und resultieren aus Bewegungen von Flußschläuchen. Die Änderungsgeschwindigkeit des Stromes ist somit begrenzt, da bei zu schnellem „Fahren" lokal die kritische Temperatur überschritten und der Magnet aus dem supraleitenden Zustand gebracht werden kann (Quenching). Die gespeicherte magnetische Energie wird dabei explosionsartig in Wärmeenergie umgewandelt.

Abbildung 3.10 zeigt die elektrische Schaltung des Magneten. Er besteht aus einer Helmholtzspule und einem supraleitenden Switch, der für Messungen bei konstantem statischem Magnetfeld vorgesehen ist. Dabei fließt der Strom im Kreis durch den Switch und die Zuleitungen zum Netzgerät können entfernt werden. Für unsere Zwecke ist dieser sogenannte „persistent mode" aber nicht geeignet, da das Magnetfeld in fast jeder Messung verändert werden muß. Damit der Strom des Magneten geändert werden kann, wird der Switch aufgeheizt, wodurch er normal-

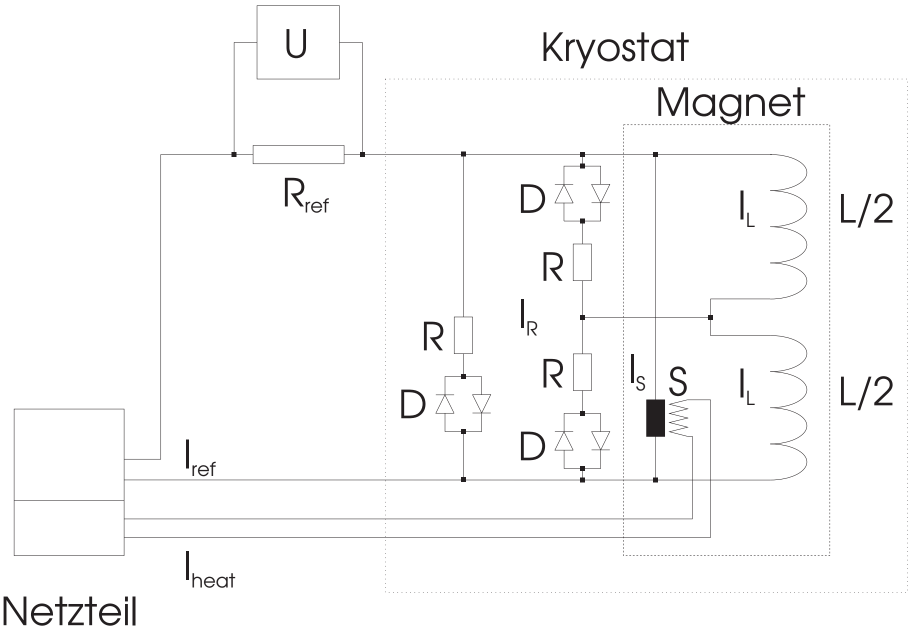

Abbildung 3.10: Die Schaltung des supraleitenden Magneten. $\frac{L}{2}$ – Magnetspule, bestehend aus zwei halben Sektionen; R_{ref} – Referenzwiderstand zur Strommessung; S – supraleitender Switch mit Heizung; R – Schutzwiderstände; D – Dioden; U – Voltmeter.

leitend wird. Da der Switch leider nicht ausgebaut werden kann, muß er während der Messung permanent geheizt werden. Parallel zu jeder Sektion des Magneten und zum ganzen Magneten sind Dioden und Widerstände geschaltet. Diese Bauteile dienen dem Schutz des Magneten, wenn er beim Ausfall des Netzgerätes oder durch Bedienungsfehler den supraleitenden Zustand verläßt. Vernachlässigt man fürs erste den Widerstand der Dioden (genauer: derjenigen in Vorwärtsrichtung), so kann man das Quenching eines supraleitenden Magneten mit folgenden Experiment (Abb. 3.11) vergleichen. Bei geschlossenem Schalter fließt der Strom des

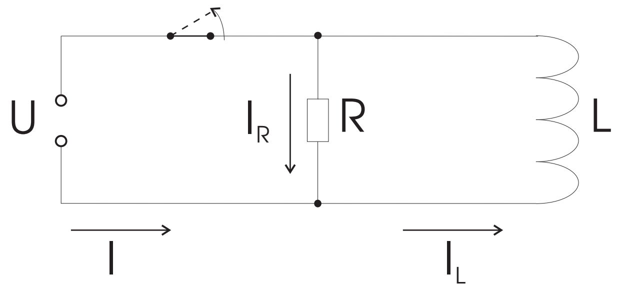

Abbildung 3.11: Das äquivalente Schaltbild des supraleitenden Magneten mit angeschlossenen Schutzwiderstand R.

Netzgerätes vollständig durch die Spule, da $R_L = 0$ ist. Zum Zeitpunkt $t = 0$ wird der Schalter geöffnet, was dem Quenching entspricht[15]. Für $t > 0$ gilt: $-L\dot{I} = IR$, woraus $I(t) = I(0)e^{-\frac{R}{L}t}$ folgt, mit $I(0)$ gleich dem stationären Strom zu Beginn. Für kleine R liegen also kleine Spannungen an, und die gespeicherte magnetische Energie wird langsam in Ohmsche Wärme umgewandelt. Eine solche Schutzschaltung („Quench-Protection") ist essentiell, da ohne sie die Induktionsspannung zu elektrischen Überschlägen im flüssigen Helium führen würde. Dies führt wiederum zu explosionsartigem Verdampfen des Heliums und zu Isolationsschäden an der Magnetwicklung.

Und nun zum Sinn der Dioden: In unserem Fall ist die einzige Möglichkeit, das Magnetfeld zu bestimmen, über die Messung des durch den Referenzwiderstand R_{ref} fließenden Gesamtstroms I_{ref} gegeben (Abb. 3.10). Da aber der Strom I_L das Magnetfeld erzeugt, ist es wichtig, Zweigströme zu vermeiden. Die ungewöhnliche Schaltung der Dioden nutzt den Effekt aus, daß der p-n-Übergang in der Vorwärtsrichtung nicht permanent offen ist, sondern sich erst bei einer Schwellenspannung öffnet, die bei Raumtemperatur bei ca. 0.5 V liegt. Bei Spannungen, die kleiner als diese Schwellenspannung sind, ist die Schutzschaltung somit inaktiv und es fließt somit kein störender Zweigstrom durch sie. Die Schwellenspannung ist aber stark temperaturabhängig [31]. Die in unsere Meßapparatur nachträglich eingebauten Dioden zeigten folgende Werte: Raumtemperatur 0.5 V, bei Stickstofftemperatur 1 V, bei Heliumtemperatur geschätzt nach der Kurve $U(T)$ aus [31] auf 5 V (die Erhöhung der Schwellenspannung hat einen positiven Einfluß auf die weiter unten beschriebene Verzögerung des Magnetfeldes). Damit der Magnet unabhängig von der Polung der Versorgungsanschlüsse durch die Widerstände geschützt wird, sind pro Widerstand jeweils zwei Dioden parallel aber in entgegengesetzten Richtungen angeschlossen, so daß pro Zweig immer eine Diode in Durchlaßrichtung geschaltet ist.

3.6.2 Verzögerung des Magnetfeldes

Oben haben wir gezeigt, wie der Zweigstrom durch die Schutzwiderstände mittels Dioden eliminiert wurde. Es ist aber nicht möglich, den Strom durch den Switch I_S zu vermeiden. Dabei gilt: $I_{ref} = I_L + I_S$, mit I_{ref} als Gesamtstrom und I_L als Strom durch die Magnetspule. Die Induktionsspannung $U_{ind} = -L\dot{I}$ ist proportional zur Fahrgeschwindigkeit (L ist die Induktion der Spule). Da die Induktionsspannung am Switch anliegt, nimmt auch der Zweigstrom I_S mit wachsendem $\dot{I}$ zu. Wir betrachten jetzt eine Zeitabhängigkeit des Spulenstroms I_L. Durch die Rampe vorgegeben ist der Gesamtstrom: $I_{ref}(t) = I_{ref}(0) + \xi t$, wobei $\xi = \dot{I}_{ref}$ eine konstante Änderungsgeschwindigkeit und $I_{ref}(0)$ der Startwert des Stromes ist. Es gilt also

$$I_S = \frac{U_{ind}}{R_S} = -\frac{L\dot{I}_L}{R_S}$$

[15]Netzgeräte für supraleitende Spulen schalten beim Aufbau einer Spannung, d. h. dem Eintreten der Normalleitung augenblicklich ab.

Damit ist

$$I_{ref} = I_S + I_L = -\frac{L\dot{I}_L}{R_S} + I_L$$

Wenn der Ausdruck für I_{ref} eingesetzt wird, bekommt man eine inhomogene Differentialgleichung:

$$I_{ref}(0) + \xi t = -\frac{L\dot{I}_L}{R_S} + I_L,$$

deren Lösung

$$I_L(t) = (e^{-\frac{R_S}{L}t} - 1)\frac{L}{R_S}\xi + I_{ref}(0) + \xi t$$

ist. Für Zeiten[16] $t \gg L/R_S$ ist die Abhängigkeit des Spulenstroms von der Zeit t linear:

$$I_L(t) = \underbrace{I_{ref}(0) + \xi t}_{I_{ref(t)}} - \underbrace{\frac{L}{R_S}\xi}_{const}.$$

Wie man an diesem Ergebnis sieht, unterschreitet der Spulenstrom den Sollwert um einen konstanten Wert $I_S = \frac{L}{R_S}\xi$ (vorausgesetzt, R_S bleibt konstant). Darum ist während einer ODMR-Messung eine Verschiebung zwischen dem am R_{ref} gemessenen und dem vom Magneten erzeugten Magnetfeld B vorhanden, die sich aber leicht korrigieren läßt. Zur Korrektur drücken wir B durch den Strom I_L aus. Dazu muß lediglich bei der gegebenen Geschwindigkeit ξ eine Messung mit einem steigenden und eine mit einem sinkenden Strom I_{ref} gemacht werden (Abb. 3.12). Da sowohl hinauf als auch herunter mit dergleichen Geschwindigkeit gemessen worden ist, ist die Abweichung $(I_{ref}^{down} - I_L^{res})$ mit $(I_L^{res} - I_{ref}^{up})$ gleich, und die Lage der Resonanz durch $I_L^{res} = \frac{1}{2}(I_{ref}^{up} + I_{ref}^{down})$ bestimmt. Das führt zu der Korrektur für den Spulenstrom beim Fahren in einer Richtung von $I_S = \frac{1}{2}(I_{ref}^{up} - I_{ref}^{down})$. Da es aber ungünstig ist, jede Messung in beide Richtungen zu machen, können alle weiteren in nur einer Richtung gemessen und anschließend korrigiert werden. Der Spulenstrom ist also: $I_L = I_{ref}^{up/down} \mp I_S$, mit „+“ für „down“ und „-“ für „up“. Das Magnetfeld wird aus dem durch die Spule fließendem Strom folgendermaßen berechnet: $B = K_L I_L$, wobei K_L die Spulenkonstante ist. Ihre Eichung wird in Kapitel 3.7 beschrieben.

Oben wurde erwähnt, daß für diese Korrektur $R_S = const$ vorausgesetzt wird. Der Switch S befindet sich aber geometrisch in dem Magneten und stellt ein Stück supraleitenden Drahtes dar, das von dem Heliumbad thermisch isoliert ist und im Normalbetrieb kontinuierlich geheizt wird [32]. Da der Ohmsche Widerstand R_S des Drahtes temperaturabhängig ist, muß seine Temperatur während des Betriebs konstant gehalten werden. Dieser Kryostat wurde vom Werk aus für Messungen mit statischem Magnetfeld ausgelegt. Daher waren die Empfehlungen zur Einstellung des Heizstroms für Messungen mit Magnetfeld-Sweep nicht anwendbar,

[16] Diese Voraussetzung ist immer erfüllt, da eine ODMR-Messung typischerweise 20 Minuten dauert, L/R_S aber die Größenordnung von einer Sekunde hat.

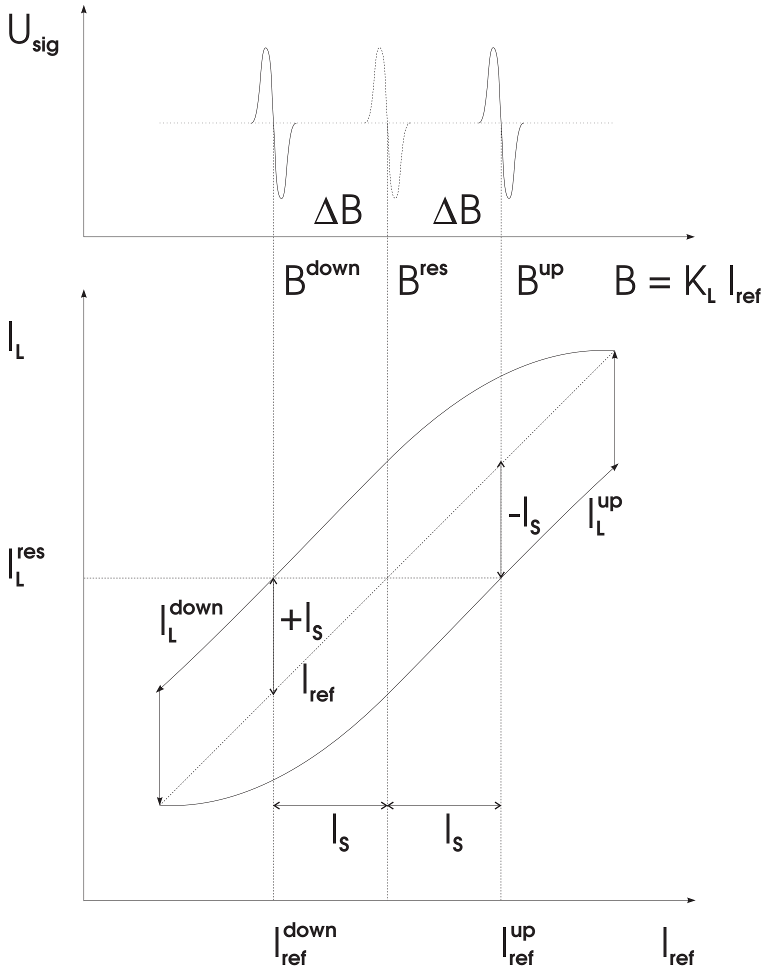

Abbildung 3.12: Die Hysterese des Spulenstroms I_L, die durch den endlichen Widerstand R_S des Switches verursacht wird. Der obere Teil zeigt ihren Einfluß auf die gemessene Lage der Resonanz im Vergleich zu der wirklichen Lage.

wie wir nach einigen Testmessungen feststellen mußten. Die nach diesen Empfehlungen eingestellte Heizung ließ den Switch nicht supraleitend werden, aber sein Widerstand hing vom Heliumspiegel ab. Diese Effekte verschwanden erst, nachdem der Heizstrom um einen Faktor zwei erhöht wurde. Das bedeutet, daß erst die vierfach vergrößerte Heizleistung immer der Kühlung überlegen ist.

3.7 Die Eichung des supraleitenden Magneten

Die in der Herstellerspezifikation [32] angegebene Spulenkonstante mußte überprüft werden, weil die Angaben $K_L = 0.072\ \frac{T}{A}$ und $K_L^{-1} = 14\ \frac{A}{T}$ auf eine nicht ausreichende Genauigkeit (Fehler bei Rechnung $\frac{K_L-(K_L^{-1})^{-1}}{K_L} = 0.8\%$) hindeuteten. Um den Anforderungen der Elektronen-Spin-Resonanz gerecht zu werden, sollte der Fehler im Bereich von 0.1% liegen. Gut eignet sich für Testzwecke der in den Kapiteln 2.1 und 2.2 beschriebene Rubin (Al_2O_3:Cr^{3+}), weil die Lumineszenz leicht zu beobachten ist und die magnetischen Parameter des angeregten Niveaus bekannt sind: Das Cr^{3+}-Ion wird auf einen Platz mit axialer Symmetrie C_3 eingebaut. Die Hauptachse des axialen Zentrums stimmt mit der C_3-Achse des Kristalls überein. Wobei $g_{||} = 2.445 \pm 0.001$ [20] der Wert des $\hat{g}$-Tensors in Richtung Hauptachse und $g_\perp = 0.0515 \pm 0.0001$ [23] der Wert senkrecht dazu ist.

Bei einem Spin-Dublett ist nur eine Resonanz zu erwarten. Wegen der großen Unterschiede in den g-Werten ist ihre Lage äußerst empfindlich gegenüber dem Winkel zwischen der C_3-Achse und dem Magnetfeld. Deshalb wurde eine Winkelabhängigkeit (Abb. 3.13) aufgenommen, indem der Kristall um eine Achse

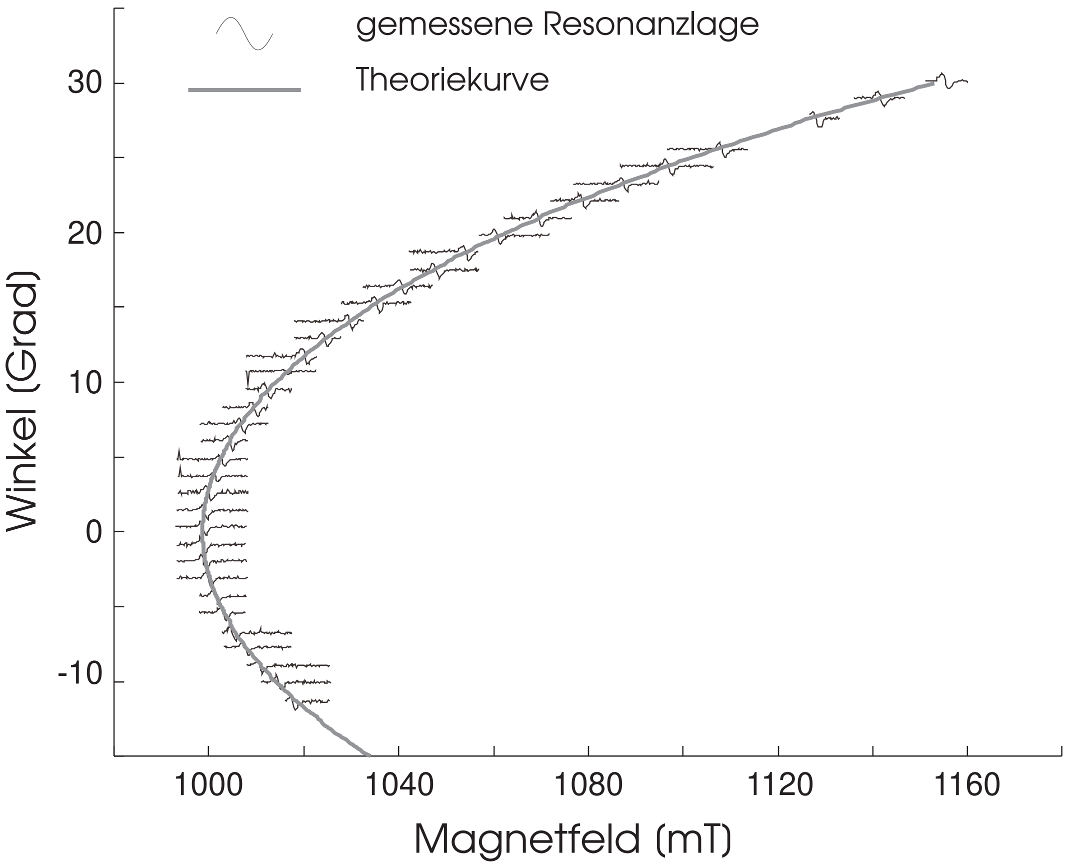

Abbildung 3.13: Winkelabhängigkeit des angeregten Zustands ^2E von Cr^{3+} in Al_2O_3 zur Eichung des supraleitenden Magneten.

senkrecht zur C_3-Achse des Kristallgitters gedreht wurde. Sofern diese Drehachse wirklich senkrecht zu C_3 steht, wird der $g_{||}$-Wert dort erreicht, wo das Minimum der Kurve auftritt. Diese Messung ist somit unabhängig von der Kenntnis der genauen Lage der C_3-Achse relativ zur Winkelskala. Ist jedoch die Drehachse verkippt, so wird die Situation $\vec{B} \parallel C_3$ nicht erreicht. Dies wird weiter unten bei der Fehlerabschätzung diskutiert. Um den $g_\perp$-Wert direkt zu messen, müßten extrem große Magnetfelder[17] erreicht oder niedrige Mikrowellenfrequenzen benutzt werden. Darum wird die Eichung nur für $g_{||}$ gemacht. Der genaue winkelabhängige Verlauf der Resonanz ist für ein axiales Zentrum durch folgende Formel gegeben [20]: $g = \sqrt{g_{||}^2 \cos^2\theta + g_\perp^2 \sin^2\theta}$. Der Zusammenhang zwischen der Lage einer Resonanz B (mT), dem effektiven g-Faktor und der Mikrowellenfrequenz ν (GHz) ist durch $B = 71.4484/(g\nu)$ gegeben. In unseren Messungen war die Mikrowellenfrequenz $\nu = (34.175 \pm 0.005)$ GHz. Selbstverständlich wurde die in Kapitel 3.6 beschriebene Korrektur wegen des Fehlstroms im Switch durchgeführt: $\Delta B = 0.5 \pm 0.1$ mT. Die über die obige Formel ausgerechnete Lage der Resonanz des parallelen Zentrums bei der vorgegebenen Frequenz ν befindet sich bei 0.9987 T. Der korrigierte Wert der Spulenkonstante ist somit $K_L = 0.0704912\ \frac{T}{A}$.

Nun zur Fehlerbetrachtung. Die Oberflächen des Kristalls sind laut Laue-Aufnahmen durch Frau Bondarenko aus der Kristallzucht-Gruppe in Osnabrück auf 1° genau orientiert. Außerdem wird die Probe beim Ankleben an den Probenhalter eventuell verkippt, und auch der Einbau des Probenhalters kann nicht ohne Fehlorientierung erfolgen. Es wird angenommen, daß die Drehachse nicht mehr als um 2° von der zur Drehung vorgesehenen kristallographischen Achse abweicht. Diese Annahme beruht auf den Erfahrungswerten, die im Rahmen der Arbeit mit anderen Kristallen gewonnen wurden. So verursacht die Änderung des Winkels θ um 2° in diesem Fall eine Verschiebung des gemessenen g-Wertes von 2.445 auf 2.4435, was wiederum den Sollwert des Magnetfeldes um 0.6 mT auf 0.9993 T verschiebt. Wir dürfen den Fehler aufgrund des Zweigstromes im Switch von 0.1 mT vernachlässigen und die Verschiebung von 0.6 mT kann als absoluter Fehler des Magnetfeldes angenommen werden. Dann ist die Spulenkonstante $K_L = 0.07049 \pm 0.00004\ \frac{T}{A}$ und ihr relativer Fehler $6 \cdot 10^{-4}$.

[17] So z. B. mit 35 GHz müßte man ein Magnetfeld von 50 T erreichen können, was das maximale Feld von unserem Magneten um fast einen Faktor 10 übetrifft.

Kapitel 4

Das System Al_2O_3:Ti

4.1 Der Korund: $\alpha - Al_2O_3$

Al_2O_3 zeichnet sich durch eine hohe Schmelztemperatur, große mechanische Festigkeit sowie gute chemische Resistenz aus. Wegen des großen Bandkantenabstands (ca. 9 eV) ist der Kristall für optische Anwendungen besonders geeignet. Kristallfeldübergänge von Übergangsmetallionen wie Cr^{3+} oder Ti^{3+} werden nicht von Band-Band-Übergängen beeinflußt, weshalb der Korund ein gutes Wirtsmaterial für diese laseraktiven Ionen darstellt. Darüber hinaus weist Korund eine hervorragende Wärmeleitfähigkeit auf. Eine Anregung der Fremdionen mit fokussiertem Laserlicht stellt daher keine Gefahr dar, da die Wärme weitergeleitet wird und somit keine mechanischen Verspannungen im Fokus des Pumplasers entstehen.

Positiv geladene Fremdionen ersetzen typischerweise die Al^{3+}-Ionen. Cr^{3+}-dotiertes Al_2O_3 wird als Rubin bezeichnet, die mit Ti^{3+} und Fe^{3+} dotierten Kristalle werden auch Saphir genannt. Beide Materialien sind als Edelsteine bekannt, vorwiegend ihrer ausgeprägten Farbe wegen.

In Abbildung 4.1 sieht man die Struktur des α-Al_2O_3. Die Kristallstruktur ist trigonal und gehört zu der Raumgruppe R$\bar{3}$c [19, 33]. Jeder Kationenplatz, der normalerweise von Al^{3+}-Ionen besetzt wird, ist von sechs O^{2-}-Ionen umgeben und besitzt lokal C_3 Symmetrie. Die Sauerstoffionen sind annähernd oktaedrisch angeordnet [34]. Alle Sauerstoffionen befinden sich ausschließlich in Ebenen, die senkrecht zur trigonalen Symmetrieachse liegen. Sowohl diese Ebenen als auch die Symmetrieachsen sind eingezeichnet. Die trigonale Symmetrie entsteht aus der Anordnung der O^{2-}-Ionen: In jeder Ebene um die Symmetrieachse herum sind jeweils drei äquidistante Ionen plaziert. Wenn sie mit einer Linie verbunden werden, erhält man reguläre Dreiecke mit zwei verschiedenen Größen. Die kleineren mit dem Abstand des O^{2-}-Ions zur Symmetrieachse von 1.53 Å, und die größeren im Abstand von 1.66 Å. Die kleinen Dreiecke kommen im ganzen Kristall nur in sechs Lagen vor: jeweils um 60° gedreht. Aber weil die Dreiecke selbst eine 120° Symmetrie besitzen, gibt es lediglich zwei unterschiedliche Lagen (in der Zeichnung mit der Spitze nach vorn und nach hinten). Die großen Dreiecke sind in Bezug auf die Lage der kleinen noch um einen Winkel $\alpha = \pm 3.8°$ um die Symmetrieachse gedreht. Dabei gibt es zwei unterschiedliche Lagen: im Uhrzeigersinn und entgegengesetzt gedreht.

Die Al^{3+}-Ionen befinden sich auf den Symmetrieachsen zwischen jeweils zwei Dreiecken: Auf der einen Seite ist immer das kleine Dreieck und auf der anderen das große. Der Abstand vom Al^{3+}-Ion bis zu der Sauerstoffebene mit dem großen Dreieck ist mit 0.84 Å geringer als der Abstand von 1.33 Å zur Ebene mit dem kleinen Dreieck. Dies kann dadurch erklärt werden, daß die Bindungslänge zwischen dem Sauerstoffion und dem Aluminiumion, grob gesehen, eine vergleichbare Länge haben muß: 1.97 Å beim kleinen Dreieck und 1.86 Å beim großen [35]. Die

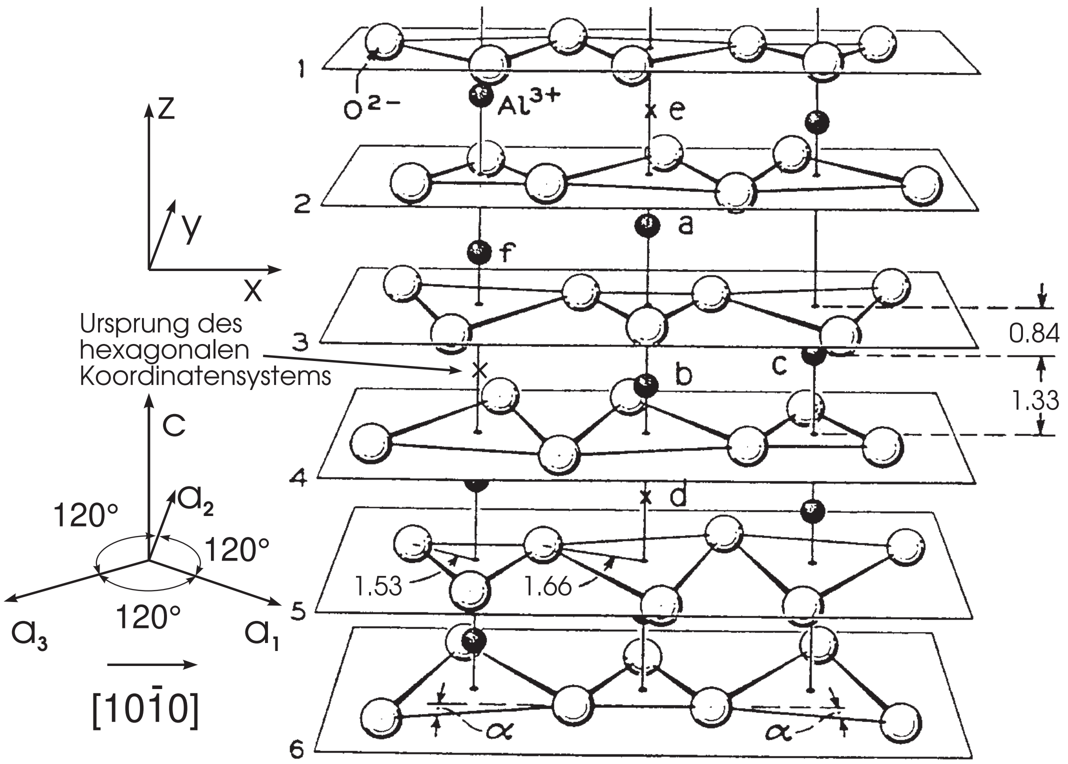

Abbildung 4.1: Die Struktur des α-Al_2O_3 nach Geschwind et al. [36]. Die Al^{3+}-Ionen befinden sich in annähernd oktaedrischer O^{2-}-Umgebung, die trigonal verzerrt ist: Es gibt zwei unterschiedlich große Sauerstoff-Dreiecke. Die Ecken der kleinen liegen auf den hexagonalen Achsen. Die großen sind um einen Winkel α=3.8° relativ dazu verkippt. Die Daten der Kristallstruktur sind aus der Arbeit von Newnham und de Haan genommen [35].

Reihenfolge der Dreiecke und der Aluminiumionen entlang der Symmetrieachse ist ebenso beachtenswert. Es folgen immer ein großes, ein kleines und wieder ein großes Dreieck, wobei die großen Dreiecke, wie schon erwähnt, jeweils in verschiedene Richtungen um den Winkel α verkippt sind. Ein ähnliches Paket groß-klein-groß wird invertiert und auf das eben beschriebene gestapelt. Dies führt dazu, daß zwei große Dreiecke direkt benachbart sind, zwischen denen sich kein Aluminiumion befindet. Dies wird eine strukturelle Vakanz genannt. Sie ist in Abb. 4.1 mit **d** und **e** bezeichnet. Die mit **a**, **b**, **c** und **f** bezeichneten Al^{3+}-Ionen befinden sich auf kristallographisch inäquivalenten Positionen. Für die ESR und ODMR sind jedoch nur zwei nicht äquivalente Al^{3+}-Plätze zu zählen; darauf wird in Kapitel 5.6 eingegangen.

4.2 Koordinatensysteme in α-Al_2O_3

Im folgenden werden wir die Koordinatensysteme einführen, die bei der Interpretation der ODMR-Messungen von großer Bedeutung sind. Die Struktur des Al_2O_3 läßt sich mit einem hexagonalen System mit drei zueinander um 120° gedrehten Koordinatenachsen a_1, a_2, a_3 in der Sauerstoffebene und einer dazu orthogonalen Achse c beschreiben. Da aber eine Ebene nur zwei Freiheitsgrade besitzt, sind bei der Angabe eines Punktes nur zwei der Projektionen auf die a_i unabhängig. Für einen beliebigen Punkt in der Ebene ist die Summe der Projektionen i, j und k auf die Achsen a_1, a_2 und a_3 immer Null. Die Projektion l auf die c-Achse ist selbstverständlich von i, j und k unabhängig. Die Richtungen im Kristall werden mit vier Zahlen $[ijkl]$ angegeben, wobei gilt: $i + j + k = 0$. Die Indizes der drei hexagonalen Achsen sind a_1 – $[2\bar{1}\bar{1}0]$, a_2 – $[\bar{1}2\bar{1}0]$ und a_3 – $[\bar{1}\bar{1}20]$.

Im Korund liegt der Ursprung des hexagonalen Koordinatensystems auf der C_3-Achse zwischen zwei Sauerstoffebenen (siehe Abb. 4.1). Die Symmetrieachse C_3 ist dann identisch mit der c-Achse. Die a_1-, a_2- und a_3-Achsen zeigen zu jeweils einer Ecke eines (verschobenen) kleinen Dreiecks. Für allgemeine mathematische und physikalische Betrachtungen der Defektzentren ist es aber viel bequemer, mit einem orthogonalen Koordinatensystem zu arbeiten. Dabei ist es prinzipiell gleichgültig, wie die Achsen des orthogonalen Koordinatensystems relativ zu denen des hexagonalen liegen. Es wurde folgende naheliegende Wahl getroffen: $\hat{x} \parallel [10\bar{1}0]$, $\hat{y} \parallel [\bar{1}2\bar{1}0]$ und $\hat{z} \parallel [0001]$. Das so definierte Koordinatensystem ist in Abbildung 4.1 eingezeichnet.

4.3 Die blau-grüne Lumineszenz in Al_2O_3:Ti

Von Ti-dotiertem Al_2O_3 ist vor allem die Emissionsbande im nahen IR bekannt, da die entsprechenden Übergänge beim Ti-Laser aktiv sind. Die NIR-Emission wird optisch in einer Absorptionsbande bei 450 nm angeregt. Diese Bande wurde schon in den sechziger Jahren dem Kristallfeld-Übergang $^2T_2 \rightarrow {}^2E$ des Ti^{3+} zugeschrieben [34]. Die Wechselwirkung des angeregten d-Elektrons von Ti^{3+} mit dem Gitter führt zu einer dynamischen Verbreiterung der Emissionsbande, die die Basis für den breiten Abstimmbereich des Ti-Lasers bildet [16]. Als weiterer optischer Übergang von Ti^{3+} wird ein Intervalenz-Transfer-Übergang Ti^{3+}-Al^{3+} von Wong et al. [14] beschrieben. Er wird einer Absorptionsbande bei 270 nm zugeordnet. In der Tat kann auch mit Anregung in diese Bande die NIR-Lumineszenz erzielt werden.

Daneben ist auch seit langem eine Emission im blauen Wellenlängenbereich in vielen Ti-aktivierten Materialien bekannt [37, 38]. Die Untersuchung der Bande bildet den Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit, weshalb auf ihre Geschichte näher eingegangen wird. In Al_2O_3:Ti wurde diese Lumineszenz bei Raumtemperatur erst 1985 beobachtet und mit Ti^{4+} korreliert [39, 40], da durch das Tempern des Kristalls ihre Intensität zugunsten der Ti^{3+}-Emission abgenommen hat. Später wurde die „blaue" Emission einem (4s $\rightarrow$ 3d)-Übergang von Ti^{3+} zugeordnet [41]. In Konkurrenz dazu steht das Modell, daß diese Lumineszenz nicht von einem Ti^{3+}-Zentrum kommt, sondern eher von einem Aggregat-Zentrum stammt [42]. Dagegen haben Blasse et al. durch Temperexperimente diese Lumineszenzbande dem Ti^{4+}-O^{2-}-Charge-Transfer-Übergang zugewiesen [43]. Weitere Untersuchungen haben gezeigt, daß die UV-angeregte Lumineszenz von Al_2O_3:Ti zwei verschiedene Komponenten mit unterschiedlichen Lebensdauern [44] und Maxima [12] besitzt, die „blaue", langlebige Teilbande und die „grüne", kurzlebige Teilbande (Lebensdauern 1.4 ms und 47 μs bei T=10 K). Diese Teilbanden weisen unterschiedliche Anregungsspektren auf. Die „blaue" wird mit 255 nm und 272 nm, und die grüne mit 295 nm angeregt [11]. Zur Erklärung der kurzlebigen „grünen" Teilbande wurde der (4s $\rightarrow$ 3d)-Übergang von Ti^{3+} vorgeschlagen, da sich dadurch die Abhängigkeit der Emissionseffizienz von der Anregungsintensität erklären ließ [12]. Im Gegensatz dazu schlug Yamaga für die grüne Teilbande ein modifiziertes Ti-Charge-Transfer-Modell vor, wobei das Ti^{4+}-Zentrum von einer direkt benachbarten Al-Vakanz[1] gestört sein soll [11]. Durch Untersuchungen an Al_2O_3:Ti-Proben und kodotierten Al_2O_3:Ti,Mg-Proben wurde das Modell der lokal kompensierten Charge-Transfer-Zentren gestützt, da die Lebensdauern der „grünen" Teilbande in beiden Proben unterschiedlich waren [13, 14]. Aufgrund dessen, daß auch in undotierten synthetischen Al_2O_3-Kristallen eine blaue Lumineszenz vorhanden ist, wurde neuerdings das F^+-Zentrum für die Lumineszenz im Sichtbaren verantwortlich gemacht [10]. Die F^+-Zentren-Bildung soll nach Ref. [10] durch Ti-Dotierung gefördert werden. Eine alternative Erklärung für die Existenz der für die blaue Lumineszenz in undotiertem Al_2O_3 ist jedoch, daß diese Lumineszenz von unvermeidbaren Ti-Verunreinigungen kommt [45].

[1] Die Vakanzen sind negativ zum Gitter geladen und kompensieren somit den positiven Ladungsüberschuß, der durch den Einbau von Ti^{4+}-Zentren entsteht.

Kapitel 5

Untersuchungen an Al_2O_3:Ti

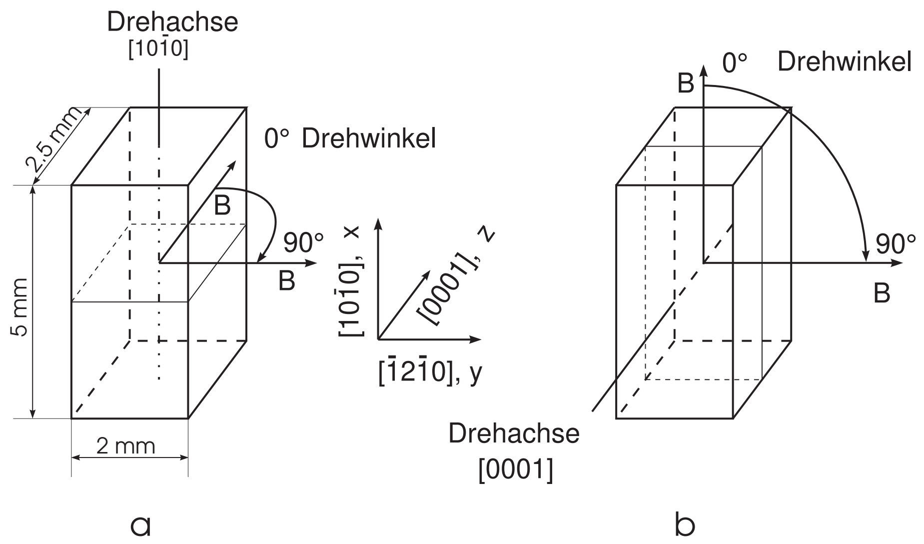

Abbildung 5.1: Gezeigt sind die Maße der Al_2O_3:Ti^{4+}-Probe und die Lage der Flächen bezüglich der kristallographischen Achsen. In Teil a ist die Orientierung des Magnetfeldes bei Drehung der Probe um die [10$\bar{1}$0]-Achse und in Teil b bei Drehung um die [0001]-Achse dargestellt, vgl. dazu Kapitel 5.4.

Der in dieser Arbeit verwendete Kristall stammt aus der Kollektion von Herrn Dr. Reyher. Der Kristall war so geschnitten, daß eine Kante parallel zu der kristallographischen C_3-Achse ist (Abb 5.1 –[0001]-Achse). Eine weitere Kante des Kristalls liegt parallel zur [10$\bar{1}$0]-Achse.

Ein Ziel der vorliegenden Arbeit besteht darin, die kontrovers diskutierten Modelle der Al_2O_3:Ti-Lumineszenz im Bereich von 400 nm bis 700 nm zu überprüfen. Dabei wurden folgende Methoden angewendet. Mittels Absorptionsspektroskopie ist die Konzentration der Defekte festgestellt worden. Der Vergleich des Lumineszenzspektrums unserer Probe mit der Literatur bestätigt, daß die aus der Literatur bekannten Lumineszenzbanden beobachtet werden. Und schließlich bringt die ODMR-Spektroskopie Informationen über die mikroskopische Struktur der Defekte. Diese Punkte werden nun erläutert.

5.1 Absorptionsmessungen

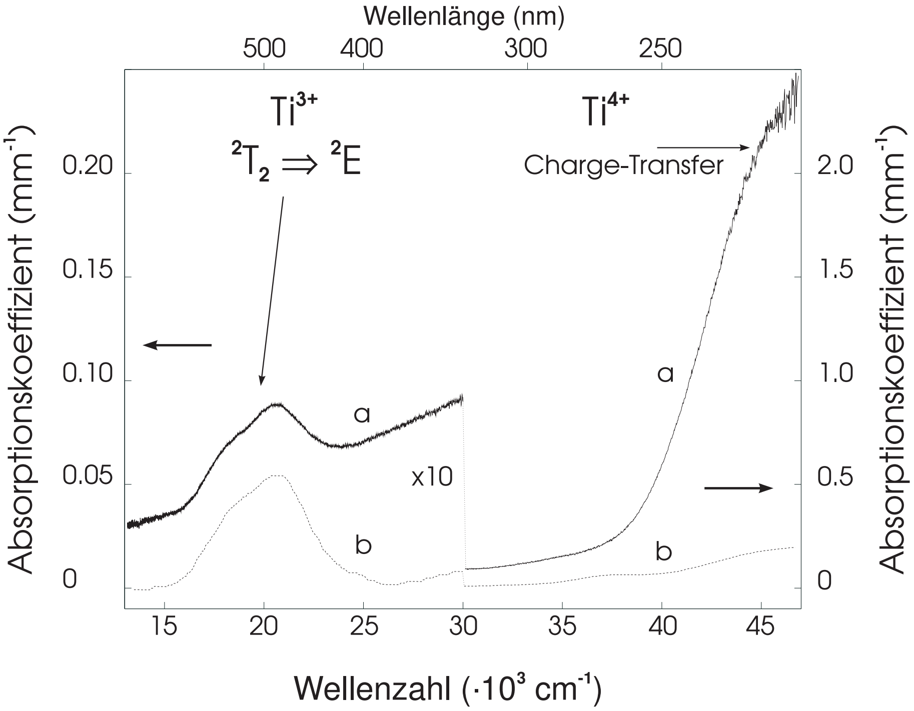

Abbildung 5.2: Absorptionsspektrum der Al_2O_3:Ti-Probe zur Bestimmung der Konzentrationen von Ti^{4+}- und Ti^{3+}-Zentren. a – diese Arbeit; b – Referenzspektrum aus [14]. Beide Spektren sind in π-Polarisation bei Raumtemperatur gemessen worden. Der linke Teil dieser Abbildung ist zehnfach vergrößert worden.

Bei Raumtemperatur wurde eine Absorptionsmessung (Abb. 5.2 a) der Al_2O_3:Ti-Probe durchgeführt. Die gestrichelte Linie (b) ist eine zum Vergleich der Literatur entnommene Messung ([14], Probe B). Beide Absorptionen sind in π-Polarisation gemessen worden, wobei der linke Teil der Abbildung in einem anderen Maßstab dargestellt worden ist. Die zwei überlappenden Absorptionsbanden bei ca. 20 000 cm^{-1} kommen von dem $^2T_2 \rightarrow {}^2E$ Übergang des Ti^{3+}-Zentrums [34]. Da die Absorptionsbande aus Referenz [14] und die hier gemessene gleiche Form und Lage zeigen, kommen sie vom gleichen Defektzentrum. Die Absorptionsbande bei ca. 45 000 cm^{-1} gehört zum Charge-Transfer-Übergang des Ti^{4+}-Zentrums [14]. In unserem Spektrum ist die Bande bei 37 500 cm^{-1} nicht sichtbar[1], wohl aber die Bande bei ca. 45 000 cm^{-1}. Letztere wird von Wong et al. [13, 14] einem Charge-Transfer-Übergang von Sauerstoff zu Ti^{4+} zugeschrieben. Mit den Eichungen von Wong et al. [13, 14] kann die Konzentrationen der Ti^{4+}-Ionen aus der Höhe dieser Bande bestimmt werden. Gleiches gilt für die Bestimmung der Ti^{3+}-Konzentration mittels der $^2T_2$-^2E-Bande. Auf diese Weise erhalten wir $4.0 \cdot 10^{18}$ cm^{-3} für die Konzentration der Ti^{3+}-Zentren und $0.8 \cdot 10^{18}$ cm^{-3} für die Konzentration der Ti^{4+}-Zentren. Da Wong et al. in [14] von einem Verhältnis $[Ti^{4+}]/[Ti^{3+}]=0.14$ in einer Probe berichten, muß man schließen, daß unser Kristall mit $[Ti^{4+}]/[Ti^{3+}]=0.2$ unter stärker oxidierenden Bedingungen gezogen wurde. Es bleibt zu untersuchen, ob durch die Oxidation des Kristalls die Ti^{4+}-Konzentration noch weiter erhöht und so die ODMR leichter gemessen werden könnte.

5.2 Lumineszenzmessungen

Bei T=2 K zeigte die untersuchte Probe das in Abb. 5.3 a dargestellte Lumineszenzspektrum. Um möglichst viel Lumineszenzintensität zu gewinnen, wurde mit einem Bandpaßfilter (250 nm $\div$ 300 nm) breitbandig angeregt. Wir haben in diese Abbildung die bei Raumtemperatur gemessenen Lumineszenzspektren aus [11] eingetragen. Dabei ist (b) die „blaue“ und (c) die „grüne“ Lumineszenz mit den entsprechenden Anregungswellenlängen von 255 nm und 300 nm. Die Abbildung macht plausibel, daß die gemessene Lumineszenzbande der untersuchten Probe aus den beiden schon früher bekannten Teilbanden besteht. Diese Zerlegung ist hier nicht exakt, da die Intensitäten beider Teilbanden temperaturabhängig sind. Der Unterschied zwischen der rechten Flanke der Gesamtbande und der rechten Flanke der (b)-Teilbande kann ebenso temperaturbedingt sein. Auf die Frage, ob die beiden Banden einem oder zwei Zentren zugeordnet werden müssen und auf die Natur der Zentren wird in den Kapiteln 5.7 und 6 eingegangen.

5.3 ODMR-Spektren

Genauso wie bei der oben beschriebenen Lumineszenzmessung wurde bei den ODMR-Messungen eine breitbandige Anregung mit λ_{exc} = 250 nm $\div$ 300 nm verwendet, um maximale Signalintensität zu erreichen. Da die Lumineszenzbande fast 200 nm breit ist, wurde der Meßmonochromator durch den Filter *BG-40* ersetzt, wodurch ebenfalls das Signal-Rausch-Verhältnis verbessert wurde. Dieser Filter läßt das Licht der gesamten Emissionsbande durch, blockt aber das

[1] Diese Bande wird in [14] als Übergang des Ti^{3+}-Elektrons in einen exzitonischen Endzustand beschrieben, der als Molekularorbital gebildet aus Al-3s-Orbitalen anzusehen sei. Die Bande wird hier nicht aufgelöst, da sie von der Bande bei ca. 45 000 cm^{-1} völlig überlappt wird.

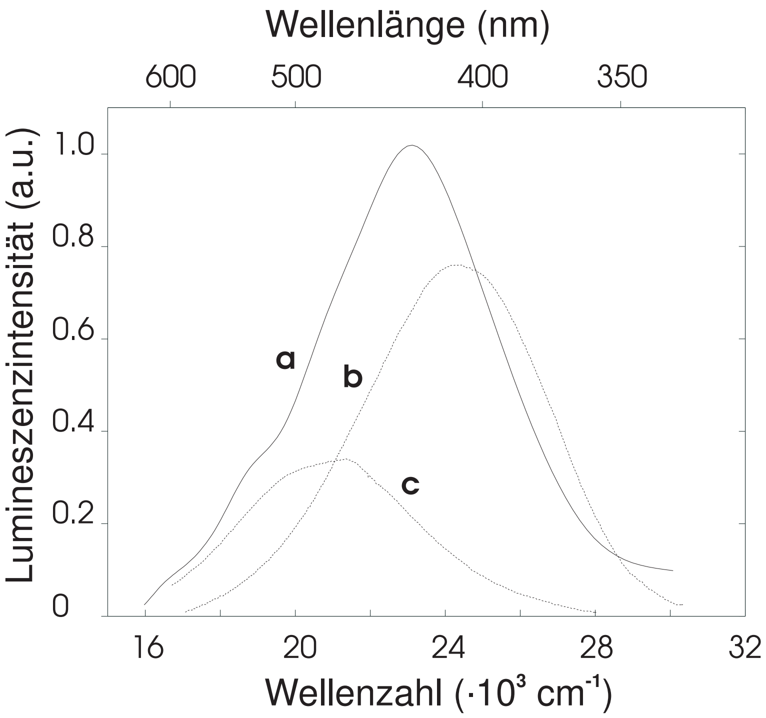

Abbildung 5.3: Das Lumineszenzspektrum des untersuchten Al_2O_3:Ti-Kristalls (a), angeregt zwischen 250 nm und 300 nm, gemessen bei einer Temperatur von 2 K. Frei eingezeichnet sind die bei Raumtemperatur gemessene „blaue" (b) und „grüne" (c) Lumineszenzbande aus [11]. Es kann gesehen werden, daß die gemessene Bande wegen der breiten Anregung beide Teilbanden enthält. Unterschiede in den Spektren wie z. B. auf der rechten Flanke, sind möglicherweise auf die unterschiedliche Meßtemperatur zurückzuführen.

Anregungslicht effizient. Die Meßdauer für ein ODMR-Spektrum beträgt ca. 20 Minuten, wobei bei jedem Meßpunkt das Signal über 1 Sekunde integriert wird. Zur Erinnerung hier der Verlauf einer solchen Messung: Bei einer konstanter Anregung wird das Magnetfeld variiert, wobei mit ebenfalls konstanter Leistung die Mikrowelle an die Probe geführt wird. Sobald das Magnetfeld den Wert der Elektronen-Spin-Resonanz bei der vorgegebenen Mikrowellenfrequenz erreicht hat, ändert sich die Gesamtintensität des erfaßten Meßlichtes. Diese Änderung wird in Abhängigkeit vom Magnetfeld dargestellt. Aus modulationstechnischen Gründen bekommt man in unserem Fall nicht die Mikrowellenabsorptionkurve, sondern deren Ableitung. Genauer sind diese Aspekte in Kapitel 3.3 erklärt.

Bei der untersuchten Al_2O_3:Ti-Probe wurden zwei Gruppen von Resonanzen festgestellt. Eine Gruppe liegt bei $g = 2$ (in Abb. 5.4 für verschiedene Orientierungen bei ca. 1200 mT), die andere in der Nähe von $g = 4$ (Abb. 5.5).

Insgesamt kann man bei jedem der abgebildeten Spektren mehr als 10 Resonanzen zählen. Dabei sind bei der Messung beim Winkel von 0° zwei Gruppen

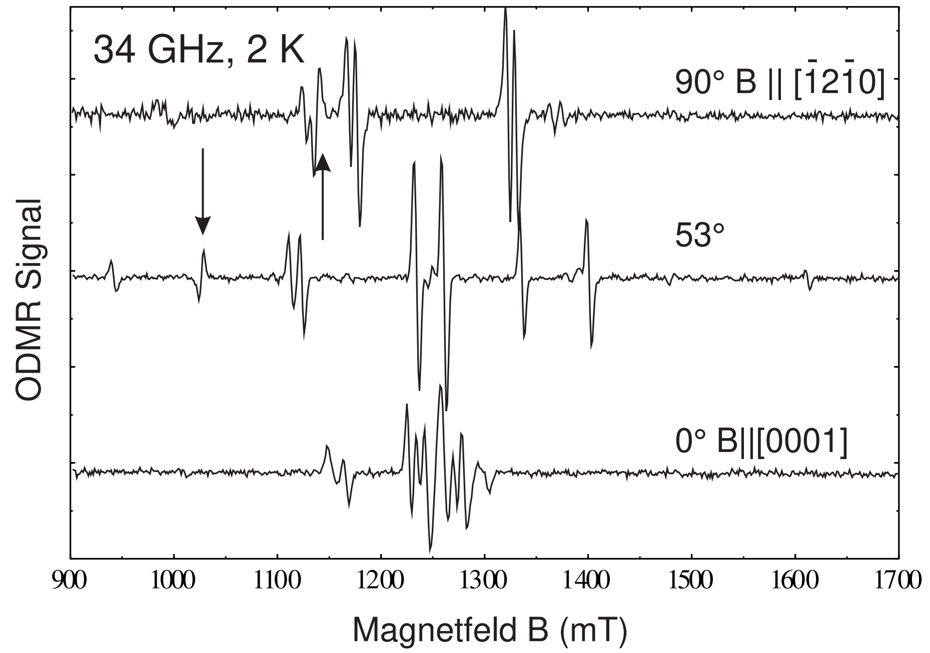

Abbildung 5.4: ODMR der Gesamtintensität der Lumineszenz im Bereich von 330 nm bis 680 nm. Angeregt wurde im Bereich von 250 nm bis 300 nm, Integrationszeit 1 s pro Meßpunkt. ODMR-Spektren werden für drei Magnetfeldorientierungen bei Drehung des B-Feldes um die [$10\bar{1}0$]-Achse gezeigt. Der Winkel wird zwischen der dreizählgen [0001]-Achse des Kristalls und dem statischen Magnetfeld gemessen (Abb. 5.1). Wegen der Modulationsart treten die Resonanzen als „up-down"-Struktur auf. Mit Pfeilen sind Resonanzen betont, die umgekehrt verlaufen („down-up").

zu erkennen, mit zwei deutlich erkennbaren Resonanzen zwischen 1100 mT und 1200 mT und mehrere sich überlagernde Resonanzen zwischen 1200 mT und 1350 mT mit einer größeren Amplitude. Die Zuordnung dieser Resonanzen zu Übergängen von Zentren erfolgt später im Laufe der Interpretation der vollständigen Winkelabhängigkeiten.

Die untere Kurve in Abbildung 5.5 zeigt die Resonanz bei 620 mT. Dieses Spektrum wurde unter den gleichen Bedingungen aufgenommen, die den in Abb. 5.4 dargestellten Spektren zugrunde lagen. Unterschiedlich ist hier nur der Meßbereich. Im Gegensatz zu den meisten Resonanzen der Gruppe bei $g = 2$ (1.2 T) zeigt diese Resonanz eine einzelne „down-up" Struktur. Der zugehörige Spinresonanzübergang wird später als der „verbotene" ($\Delta m_S = 2$)-Übergang eines Triplett-Systems interpretiert, der bei halbem Feld der ($\Delta m_S = 1$)-Resonanzen (1.2 T) liegt. In Wahrheit besteht das Signal aus mehreren Einzelresonanzen, die aber nicht aufgelöst sind. Das Signal ist aufgrund seiner einfachen Struktur besonders zur Analyse geeignet, die zeigt, ob der ODMR eine Zu- oder

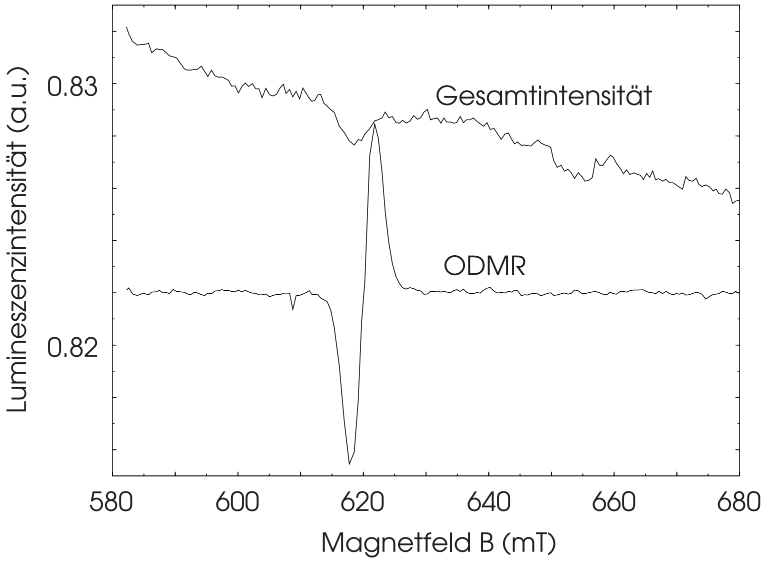

Abbildung 5.5: Gleichzeitig erfaßte ODMR mittels Lock-In-Technik (unten) und die Gesamtintensität der Lumineszenz (oben). Diese Messung läßt erkennen, daß einem „down-up"-Signal eine Abnahme der Lumineszenzintensität entspricht. Während der Messung war $B \parallel [0001]$.

Abnahme der Lumineszenzintensität entspricht. Aus einer Messung mit Frequenzmodulation und Lock-In-Technik alleine kann darauf nicht geschlossen werden, da beide Vorzeichen der Resonanz durch Ändern der Bezugsphase am Lock-In-Verstärker eingestellt werden können: aus einer „up-down" Struktur kann durch eine Veränderung der Phase um 180° eine „down-up" Struktur gemacht werden und umgekehrt. Deshalb wurde in Abbildung 5.5 durch die obere Kurve die direkt (d. h. ohne Lock-In-Technik) gemessene Lumineszenzintensität dargestellt. Man erkennt, daß an der Stelle der Resonanz eine Abnahme der Lumineszenz erfolgt. Da die Phase des Lock-In-Verstärkers immer gleich gehalten wurde, entspricht also allen Signalen mit „down-up" Verlauf eine Abnahme und allen mit „up-down" Verlauf eine Zunahme der Lumineszenz. Zur Kontrolle wurde ebenso bei den Übergängen mit $\Delta m_S = 1$, d. h. bei $g = 2$ verfahren. Das Ergebnis ist in Abb. 5.6 dargestellt und ist konsistent mit dem Resultat beim „verbotenen" Übergang. Diese „ODMR-Vorzeichen" werden später noch weiter diskutiert. Zunächst betrachten wir aber die Winkelabhängigkeit der ODMR-Signale.

5.4 Winkelabhängigkeit der ODMR-Spektren

Es ist allgemein bekannt, daß in der ESR-Spektroskopie die volle Information über die untersuchten paramagnetischen Zentren erst durch die Messung der Winkelabhängigkeiten der Signale gewonnen werden kann. Dazu mißt man eine Reihe

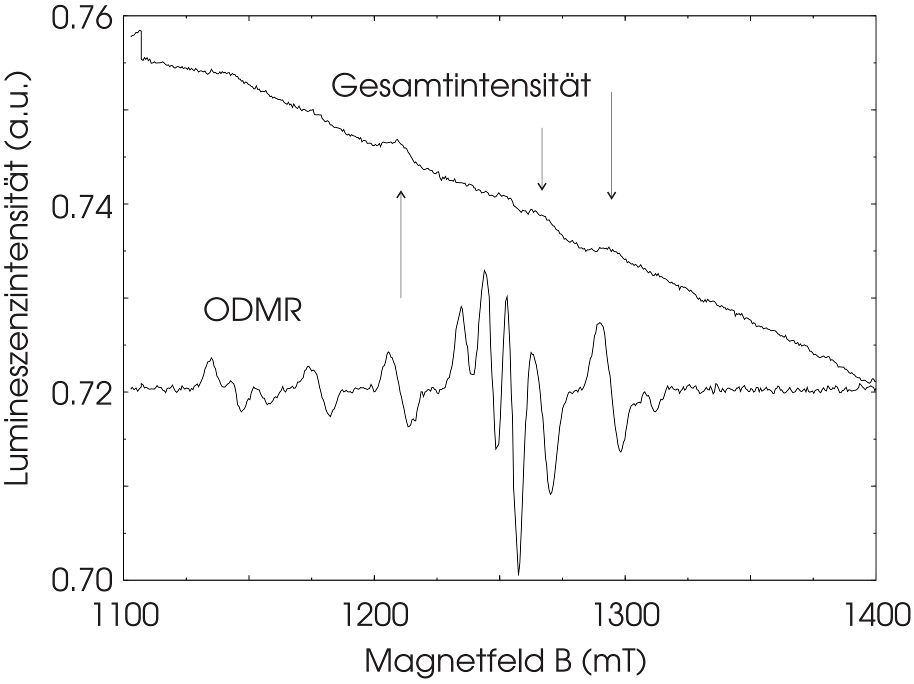

Abbildung 5.6: Gleichzeitig erfaßte ODMR mittels Lock-In-Technik (unten) und die Gesamtintensität der Lumineszenz (oben) um 1200 mT. Es ist zu erkennen, daß die Resonanzen „up-down“ einer Zunahme der Lumineszenz entsprechen, was mit dem Ergebnis aus Abb. 5.5 übereinstimmt.

von ODMR-Spektren, die sich durch die Orientierung der Probe bezüglich der Achse des Magnetfeldes unterscheiden. Im verwendeten Aufbau wird der Kristall um eine feste Achse gedreht, die senkrecht zum Magnetfeld steht. Vom Kristallsystem aus gesehen dreht sich das Magnetfeld folglich in einer Ebene, die vom Einbau des Kristalls relativ zur Drehachse bestimmt wird. Um für die Defektanalyse ausreichende Information über das Zentrum zu sammeln, müssen im allgemeinen drei Winkelabhängigkeiten in drei zueinander senkrechten Ebenen gemessen werden. In uniaxialen Systemen wie dem Korund kann man sich aber auf zwei Ebenen beschränken, eine Ebene senkrecht zur Systemachse und eine, die diese enthält.

In der Abbildung 5.7 ist eine ODMR-Winkelabhängigkeit bei Drehung des Al_2O_3:Ti-Kristalls um die $[10\bar{1}0]$-Achse dargestellt (zur Orientierung siehe Abb 5.1). Dabei sind die Resonanzlagen durch Fits mit ersten Ableitungen von Gaußkurven an die einzelnen ODMR-Spektren (Abb. 5.4) gewonnen worden. Dieses Verfahren bedeutet zwar einen hohen zeitlichen Aufwand, hat sich aber wegen der häufigen Überlappung von Signalen als notwendig erwiesen. Da nur die Lage und die Intensität der Resonanzen weiter verwendet werden, wird die Menge der Information, um ein vielfaches reduziert. Das Vorzeichen der Resonanz wird durch das Zeichen dargestellt: ein Kreis für positive und ein Kreuz für negative,

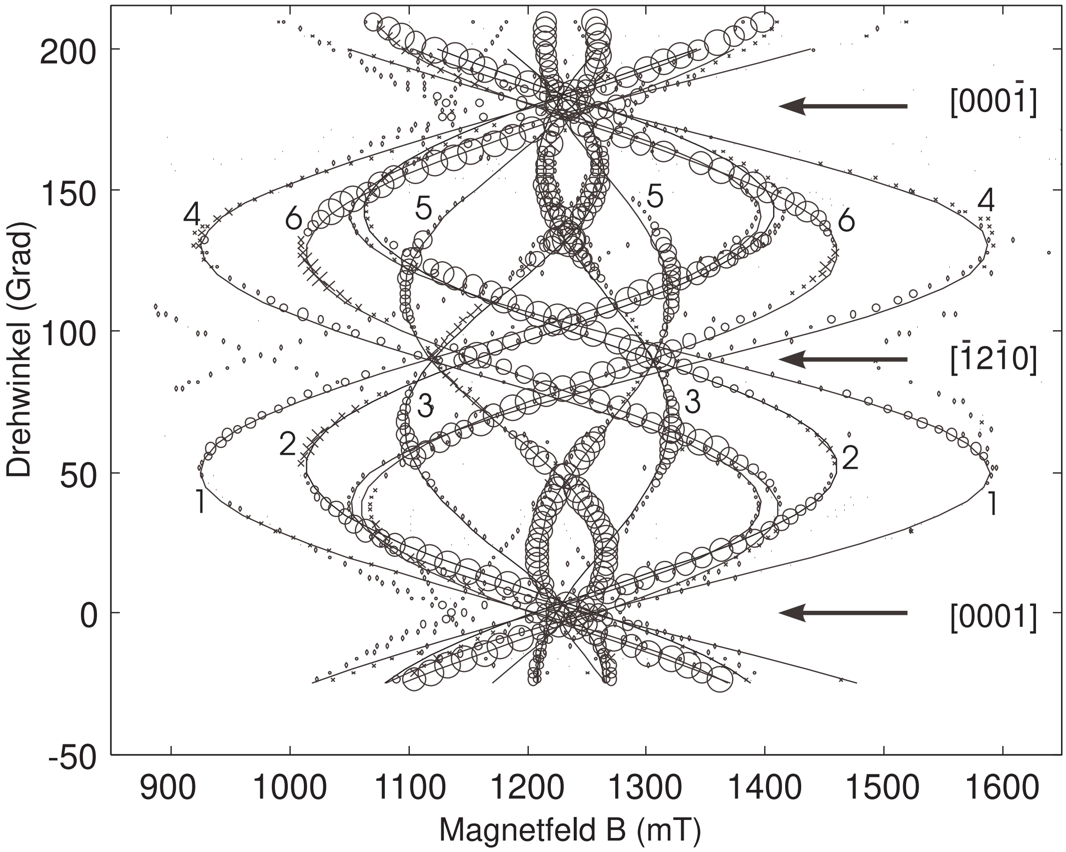

Abbildung 5.7: Winkelabhängigkeit der Al_2O_3:Ti-ODMR bei Drehung um die [$10\bar{1}0$]-Achse (siehe Abb 5.1 – a). Mikrowellenfrequenz 34.18 GHz, Anregung bei 250 nm. Meßbereich 330 nm bis 680 nm. Mit Kreisen und Kreuzen sind Meßpunkte dargestellt. Ihre Größe entspricht der Intensität der Resonanz, Kreis bedeutet eine Zunahme und Kreuz eine Abnahme der Lumineszenz während der Resonanz. Die durchgezogenen Linien sind Fitkurven, die die mit einem geeigneten Spin-Hamiltonian berechneten Resonanzlagen wiedergeben. Alle Linien gehören zu einem Zentrum, welches in sechs inäquivalenten Orientierungen auftritt. Nicht durch den Fit erfaßte Resonanzzweige stammen von einem weiteren Zentrum (siehe Kapitel 5.5.5).

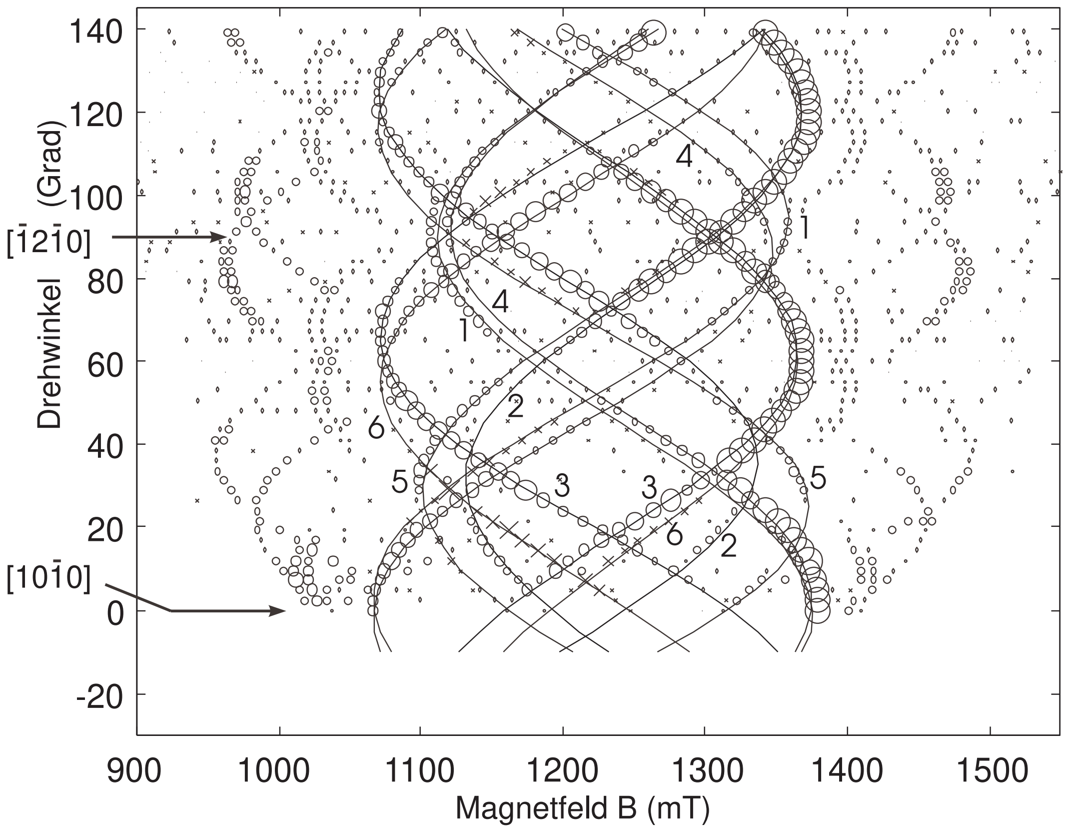

Abbildung 5.8: Die Winkelabhängigkeit der Al_2O_3:Ti-ODMR bei Drehung um die [0001]-Achse (siehe Abb. 5.1 – b). Mikrowellenfrequenz 34.18 GHz. Anregungs- und Meßwellenlängen sind wie bei Abb. 5.7. Mit Kreisen und Kreuzen sind Meßpunkte dargestellt. Die durchgezogenen Linien sind die vom Modell gelieferten Fitkurven.

das heißt intensitätsmindernde Resonanzen. Die Größe des Zeichens entspricht der Intensität der Resonanz. Der Winkel, bei dem gemessen wurde, ist auf der vertikalen Achse dargestellt und das Magnetfeld auf der Abszisse. Folgende Parameter sind bei allen Messungen für eine Winkelabhängigkeit gleich: Mikrowellenfrequenz 34.18 GHz, Temperatur 2 K, Anregungswellenlängenbereich zwischen 250 nm und 300 nm, Meßwellenlängenbereich 330 nm bis 680 nm, Integrationszeit für einen Meßpunkt 1 s, Fahrgeschwindigkeit des Magnetfeldes 1 mT/s. Durch die Winkelabhängigkeit kann der Verlauf der einzelnen Resonanzen verfolgt werden. Der Weg solch einer Resonanz heißt Zweig. Die Zweige werden durch kontinuierliche Linien begleitet, welche das Ergebnis eines Fits mit einem Spin-Hamiltonian darstellen (siehe folgendes Kapitel).

In der Abbildung 5.8 ist eine Winkelabhängigkeit dargestellt, die bei Drehung des Kristalls um seine dreizählige Achse [0001] aufgenommen wurde, die senkrecht zur $[10\bar{1}0]$-Achse liegt (siehe Abb. 5.1 – b). Die Meßparameter sind die gleichen wie oben bei der Drehung um $[10\bar{1}0]$ beschrieben. Bei dieser Winkelabhängigkeit kann man deutlicher als bei der Abb. 5.7 erkennen, daß es noch weitere Zweige gibt, die nicht von durchgezogenen Linien begleitet sind. Diese gehören zu einem anderen Zentrum. Mehr dazu im folgenden Kapitel, das die Anpassung mit dem Spin-Hamiltonian beschreibt.

5.5 Spin-Hamiltonian und Analyse der ODMR-Winkelabhängigkeiten

In diesem Kapitel wird ein empirisches Modell aufgestellt, das die gemessenen Winkelabhängigkeiten beschreiben soll. Diese Beschreibung der Daten beruht auf der Verwendung eines Spin-Hamiltonians, der die Wechselwirkung des durch die Resonanz beobachteten Defektzentrums mit dem Magnetfeld und dem Kristallfeld berücksichtigt und es erlaubt, die Resonanzlagen zu berechnen.

5.5.1 Spin-Hamiltonian

Die Form der Zweige (Abb. 5.7) ist charakteristisch für ein Triplett-System und wird als „Schmetterlingsstruktur“ bezeichnet. Insgesamt liegen die Resonanzen symmetrisch zum Feld von 1.2 T und zwar mit paarweise symmetrischen Zweigen. Da alle Paare etwa um den gleichen g-Wert herum zentriert sind, kann angenommen werden, daß es sich um das strukturell gleiche Zentrum handelt. Die unterschiedliche Lage der Zweige ist nur durch verschiedene Orientierungen der Zentren relativ zum Kristallsystem verursacht. Außerdem befindet sich die Resonanz bei 620 mT (Abb. 5.5) bei dem halben Magnetfeldwert der 1200-mT-Resonanz-Gruppe. Dies bestätigt die Hypothese, daß es sich um ein Spin-Triplett-System handelt, denn ein solches ($S = 1$)-System besitzt, wie schon erwähnt, „verbotene“ ($\Delta m_S = 2$)-Übergänge bei halbem Feld der ($\Delta m_S = 1$)-Übergänge.

Die hier fast symmetrischen Bäuche der zusammengehörenden Zweige (diese tragen die gleiche Nummer) werden hauptsächlich durch ein axiales Kristallfeld verursacht. Dies ist von vielen ($S = 1$)-Spektren bekannt. Eine genauere Betrachtung des Verlaufs der Zweige läßt aber erkennen, daß noch ein orthorhombischer Kristallfeldanteil berücksichtigt werden muß. Ein solches System muß mit dem folgenden Spin-Hamiltonian beschrieben werden:

$$H = \mu_B \vec{B}\hat{g}\vec{S} + \vec{S}\hat{D}\vec{S},$$

wobei μ_B das Bohrsche Magneton, $\vec{S}$ der Spin-Operator, $\hat{g}$ der $\hat{g}$-Tensor und $\hat{D}$ der Kristallfeldtensor sind. Im Hauptachsensystem, welches wir für $\hat{g}$ und $\hat{D}$ als gleich annehmen, wird der Hamiltonian zu

$$H = \mu_B B(lg_x S_x + mg_y S_y + ng_z S_z) + D_x S_x^2 + D_y S_y^2 + D_z S_z^2,$$

wobei B den Betrag des Magnetfeldes und l, m, n die Richtungskosinusse von $\vec{B}$ bezüglich des Hauptachsensystems sind[2]. Es kann gezeigt werden [46], daß der Kristallfeldanteil als $D(S_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1)) + \frac{1}{2}E(S_x^2 - S_y^2)$ geschrieben werden kann. Der Term proportional zum Kristallfeldparameter D entspricht dem axialen, der proportional zu E dem orthorhombischen Anteil des lokalen Kristallfeldes.

Es ist im Prinzip denkbar, daß Systeme mit höherem Spin, also $S > 1$, ähnliche Winkelabhängigkeiten liefern. Jedoch würde dann die Zahl der Zweige, ihre relative Lage und der ($\Delta m_S = 2$)-Übergang nicht zu verstehen sein. Wir haben also definitiv mit einem ($S = 1$)-System zu tun.

5.5.2 Modell des Triplett-Zentrums

Wie es in Kapitel 6 noch weiter diskutiert werden wird, ist das Ti^{4+}-O^{2-}-Charge-Transfer-Modell das einzige in der Literatur für das Al_2O_3:Ti-System vorgeschlagene Modell, das ein Spin-Triplett als angeregten Zustand haben kann. Mit Anregungslicht wird ein Elektron vom Sauerstoff auf das Titan übertragen (Charge-Transfer-Übergang, Abb. 5.9). Dabei kann der sauerstoffähnliche Ausgangszustand zum Valenzband gehören. In diesem Fall wird das Loch anschließend bei dem flachen, durch die Ti-Störung lokalisierten Sauerstoffniveau eingefangen. Der Charge-Transfer-Übergang kann aber auch direkt von dem lokalisierten O^{2-}-Niveau zum $Ti^{4+/3+}$ gehen[3]. Das auf einem Sauerstoffion lokalisierte Loch koppelt stark mit dem Elektron auf dem Titan und bildet einen Triplett-Zustand als tiefsten angeregten Zustand. Bei Rekombination des Loches mit dem Elektron kehrt

[2] Die Diagonalelemente von $\hat{g}$ und $\hat{D}$ werden üblicherweise mit lediglich einem Index bezeichnet.

[3] Dann wäre in Abb. 5.9 der Absorption ein umgekehrter „Emissionspfeil" zuzuordnen. Dies würde keinen Widerspruch zur beobachteten Stokes-Verschiebung zwischen Absorption und Emission darstellen, da die dafür verantwortlichen Relaxationsprozesse bei der Darstellung der Gleichgewichtsenergien in Abbildung 5.9 nicht berücksichtigt sind.

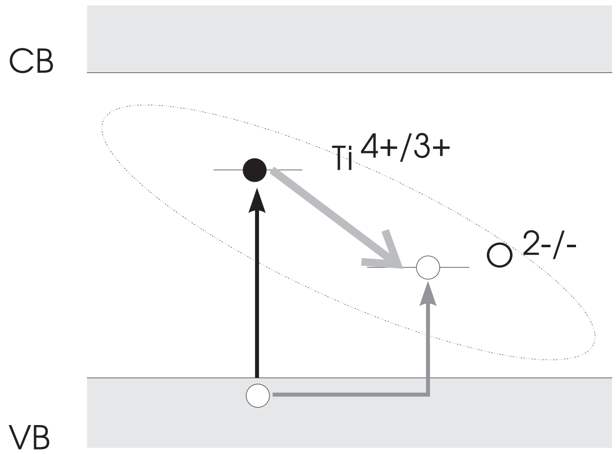

Abbildung 5.9: Die Umladung und die Rekombination innerhalb eines Ti^{4+}-O_6^{2-}-Clusters. Mit Anregungslicht wird ein Elektron vom Valenzband (VB) zum Titan gebracht und ein Loch auf einem der Ti-benachbarten dem Sauerstoffion eingefangen. Die energetische Höhe des lokalisierten $O^{2-/-}$-Niveaus ist willkürlich gezeigt, es sollte sich um ein flaches Niveau handeln. Mit der Ellipse soll eine starke Wechselwirkung zwischen dem Loch-Zustand auf dem Sauerstoff (O^-) und dem Elektron-Zustand auf dem Titan (Ti^{3+}) angedeutet werden. Die Rekombination des Loches und des Elektrons findet unter Emission eines Lichtquants statt.

das Titan in den Ti^{4+}-Zustand und der Sauerstoff in den O^{2-}-Zustand zurück. Dabei wird Licht im blau-grünen Bereich emittiert.

Titan-Ionen werden im Korund auf Al-Plätzen eingebaut [42]. Wie wir gerade gesehen haben, ist nach unserem Modell bei der Bildung des angeregten Zustands eines der nächsten Sauerstoffionen beteiligt. Vernachlässigt man die weitere Umgebung so stellt der angeregte Komplex Ti^{3+}-O^- ein axiales Gebilde dar. Vernachlässigt man weiter eine Relaxation der Ti- und O-Plätze in bezug auf die Al-O-Plätze des ungestörten Gitters, so darf man annehmen, daß die Achse des Ti^{3+}-O^--Komplexes nahezu parallel zur Richtung der Al-O-Bindung liegt.

Bei Berücksichtigung der Umgebung verliert das Ti^{3+}-O^--Zentrum seine axiale Symmetrie, und wir werden dies durch orthorhombische Symmetrie annähern[4]. Auch dann dürfen wir aber annehmen, daß zumindest eine Achse des orthorhombischen Zentrensystems beinahe mit der Al-O-Bindungsrichtung zusammenfällt. Die ODMR-Analyse wird genau dies bestätigen. Bevor wir das zeigen, müssen wir jedoch die Transformationen vom Kristallsystem ins Zentrensystem parametrisieren.

[4] Die wahre Symmetrie des Ti^{3+}-O^--Gebildes ist C_1.

5.5.3 Definition der Eulerschen Winkel

Da die Tensoren $\hat{g}$ und $\hat{D}$ im Hauptachsensystem jedes Zentrums dargestellt werden, muß eine Transformation aus dem Bezugssystem ins Zentrensystem erfolgen. Eine allgemein übliche Methode, diese Transformation zu definieren, besteht in

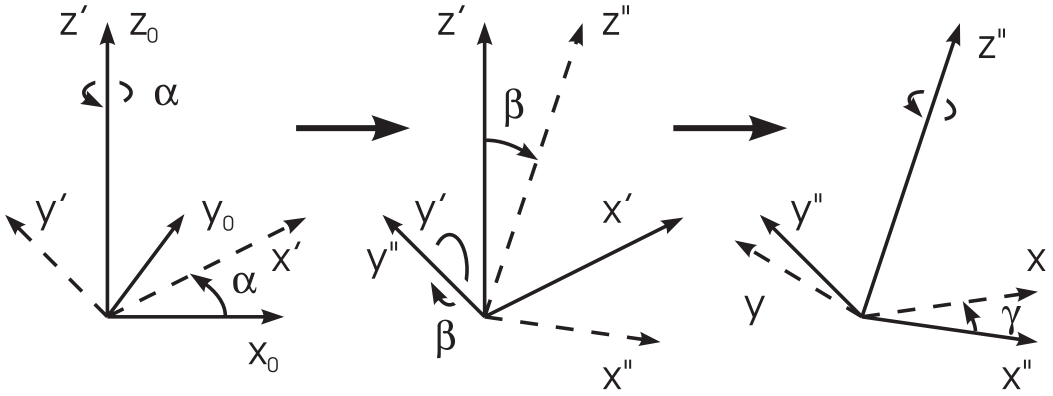

Abbildung 5.10: Zur Definition der Eulerschen Winkel (α, β, γ). Sie werden bezüglich des Bezugskoordinatensystems angegeben und stellen drei aufeinanderfolgende Drehungen der Koordinatensysteme dar. Winkel α entspricht Drehung um z-Achse, Winkel β entspricht Drehung um y'-Achse und Winkel γ – Drehung um z''-Achse. Dabei ein positiver Winkel ist von x zu y und von z zu x.

der Angabe der Eulerschen Winkel: α – Drehung um die z_0-Achse, β – um y' und γ – um z'' (Abb. 5.10). Die erste Drehung um die z_0-Achse ist bezüglich des ursprünglichen Bezugskoordinatensystems (x_0, y_0, z_0) angegeben. Durch diese Drehung wird ein neues Koordinatensystem (x', y', z') gewonnen, wobei $z' = z_0$. Für die zweite Drehung wird das gedrehte Koordinatensystem (x', y', z') verwendet. Bezüglich des neuen Koordinatensystems $(x'', y'' = y', z'')$ wird die letzte Drehung um die z''-Achse angegeben, was die gewünschte Lage des Koordinatensystems des Zentrums $(x, y, z = z'')$ ergibt. Die Reihenfolge dieser Drehungen und der Drehsinn (Rechtsschraube) ist festgelegt und darf nicht geändert werden, denn sonst wird eine ganz andere Drehung erzielt.

5.5.4 Fitprogramm zur Anpassung der Winkelabhängigkeiten

Das Fitprogramm wurde ursprünglich von Herrn Reyher in MATLAB für die Berechnung der Winkelabhängigkeiten von Systemen mit $S = \frac{9}{2}$ geschrieben. Es mußte für das vorliegende System adaptiert werden. Diese Anpassung des Fitprogramms betraf eine Implementierung der Symmetrie der Zentren im Al_2O_3-Kristall, eine Optimierung der Anzahl der Fitparameter und eine Einführung einer sogenannten Kippmatrix für den Kristall. Der mathematische Hintergrund des Fitprogramms wird im Anhang B näher beschrieben.

Für die Darstellung der 6 Zentren, die notwendig sind, um diese Winkelabhängigkeiten zu erklären (siehe weiter unten), werden $6 \times 3 = 18$ Eulersche Winkel gebraucht. Durch die Anwendung der Elemente der Punktsymmetrie von Korund wurde die Anzahl der Eulerschen Winkel auf 3 reduziert $(\alpha_0, \beta_0, \gamma_0)$. Die übrigen folgen aus der Kristallstruktur: $\alpha_n = \alpha_0 + 120° \cdot (n-1)$, $\beta_n = \beta_0$ für $1 \leq n \leq 3$ und $\alpha_n = (180° - \alpha_0) + 120° \cdot (n-4)$, $\beta_n = 180° - \beta_0$ für $4 \leq n \leq 6$, $\gamma_n = \gamma_0$, wobei $n = [1..6]$ die Nummer des Zentrums ist. Die Tensoren $\hat{g}$ und $\hat{D}$ beschreiben voneinander unabhängige Wechselwirkungen (Zeemanaufspaltung und Kristallfeldaufspaltung), weshalb die Hauptachsen dieser Tensoren im Prinzip unterschiedliche Richtungen haben können. Der Einfachheit halber wurde für beide Tensoren nur ein Satz Eulerscher Winkel genommen, womit, wie wir sehen werden, hinreichend gute Fits erzielt werden.

Jedoch hat sich gezeigt, daß eine sogenannte Kippmatrix K eingeführt werden muß. Dieses K berücksichtigt, daß das orthogonale System des Kristalls geringfügig verkippt sein kann gegenüber dem Laborsystem, welches durch die Richtung des Magnetfeldes und der dazu senkrechten Drehachse des Probenhalters festgelegt ist. Dabei wurde allerdings angenommen, daß diese Drehachse senkrecht zum Magnetfeld steht. Eine Verkippung der Drehvorrichtung bezüglich der Senkrechten zum Magnetfeld wird durch die Kippmatrix K nicht erfaßt werden, da in diesem Fall das B-Feld vom Kristall aus gesehen nicht mehr in einer Ebene sondern auf einer Kegelfläche läuft. Da die Kippmatrix nicht bekannt ist, wurden die drei zugehörigen Eulerwinkel als Fitparameter frei gelassen. Es ergaben sich plausible Verkippungen in der Größenordnung von 1°. Kontrollmessungen beim Aufkleben des Kristalls mittels eines He-Ne-Lasers zeigten, daß diese Werte einen typischen Fehler bei der Justage der Probe darstellen.

Die Notwendigkeit der Kippmatrix erkennt man auch sofort an Abb. 5.7. Das dort gezeigte Spektrum müßte bezüglich einer Spiegelung an einer Horizontalen beim Winkel der $[\bar{1}2\bar{1}0]$-Achse symmetrisch sein. Diese Symmetrie rührt daher, daß es in Korund eine zweizählige Drehachse parallel zur hexagonalen Achse $a_2 = [\bar{1}2\bar{1}0]$ gibt. Wenn das Magnetfeld nicht exakt in der $(10\bar{1}0)$-Ebene geführt wird, geht diese Symmetrie des Spektrums bezüglich der horizontalen Linie bei 90° verloren. Bei genauerem Hinsehen erkennt man, daß dieser Fall gegeben ist. Es mußte also eine Verkippung der Kristalldrehachse in die Fitprozedur mit einbezogen werden.

5.5.5 Fitergebnisse

Es hat sich gezeigt, daß zwei Gruppen von ODMR-Signalen gemessen werden, die zwei sehr ähnlichen Triplett-Zentren zugeordnet werden können. Diese Zentren werden T1 und T2 genannt. Zunächst zu T1:

Zentren mit der kleineren Kristallfeldaufspaltung (T1)

<table>
<tr><td colspan="3">$g_x = 1.999(5)$, $g_y = 1.958(5)$
$g_z = 1.941(5)$</td><td colspan="2">$D = 0.306(3)$, $E = 0.034(2)$
cm^{-1}</td></tr>
<tr><td rowspan="8">T1</td><td rowspan="2">No.</td><td colspan="3">Eulerwinkel</td></tr>
<tr><td>$\alpha(\pm 0.4°)$</td><td>$\beta(\pm 0.3°)$</td><td>$\gamma(\pm 2°)$</td></tr>
<tr><td>1</td><td>99.4</td><td>50.4</td><td>-55</td></tr>
<tr><td>2</td><td>219.4</td><td>50.4</td><td>-55</td></tr>
<tr><td>3</td><td>339.4</td><td>50.4</td><td>-55</td></tr>
<tr><td>4</td><td>80.6</td><td>129.6</td><td>-55</td></tr>
<tr><td>5</td><td>200.6</td><td>129.6</td><td>-55</td></tr>
<tr><td>6</td><td>320.6</td><td>129.6</td><td>-55</td></tr>
</table>

Tabelle 5.1: Fitergebnisse für das Triplett T1. Mit diesen Parametern werden die durchgezogenen Linien in den Winkelabhängigkeiten Abb. 5.7 und Abb. 5.8 erzielt. Die Nummer der Zentren links entspricht der Nummer der Zweige in Abb. 5.7 und Abb. 5.8.

In den Abbildungen 5.7 und 5.8 sind die Winkelabhängigkeiten gezeigt, jeweils bei Drehung um die $[10\bar{1}0]$-Achse (Abb. 5.1 a) und die [0001]-Achse (Abb. 5.1 b), wobei die nicht unterbrochenen Linien den Verlauf der simulierten Zweige von Triplett T1 darstellen. Für diese Simulation wurden die in der Tabelle 5.1 dargestellten Fitergebnisse und die oben beschriebenen Kippmatrizen verwendet.

Bei diesem Fit sind beide in zueinander senkrechten Ebenen erfaßten Winkelabhängigkeiten des Tripletts T1 gleichzeitig gefittet. Dies gewährleistet eine höhere Genauigkeit gegenüber einem einfachen Fit. Dabei sind folgende Parameter angepaßt worden. Der Satz Eulerscher Winkel $\alpha_0, \beta_0, \gamma_0$, die drei Hauptelementen g_x, g_y, g_z und die Kristallfeldparameter D und E. Für die Startwerte der Eulerwinkel α_0, β_0 wurden die Al-O-Bindungsrichtungen gewählt.

Für die Fehlerabschätzung wurde die Empfindlichkeit des Fits gegenüber Parameteränderungen getestet. Wenn $S_0 = S(g_x, g_y, g_z, D, E, \alpha_0, \beta_0, \gamma_0)$ die minimale Summe der Quadrate der Abweichungen zwischen experimentellen und berechneten Werten ist, so bekommt man bei einer Änderung eines beliebigen Parameters (z. B. g_x) eine Erhöhung dieser Summe $S_0 + \Delta S = S(g_x + \Delta g_x, g_y, g_z, D, E, \alpha_0, \beta_0, \gamma_0)$. Es wurde diese Grenze $\frac{\Delta S}{S_0}$ auf 15% festgelegt, da dies zu einer gut erkennbaren Änderung in der Qualität des Fits führte.

Zentren mit der größeren Kristallfeldaufspaltung (T2)

Wegen der offensichtlichen Ähnlichkeit der in Abb. 5.11 dargestellten Resonanzzweige mit denen in der Abb. 5.8 wurde angenommen, daß hier eine strukturelle Ähnlichkeit des Defektzentrums mit dem Triplett T1 vorhanden ist. Da die Bäuche der Zweige eine größere Spannweite haben, besteht der Unterschied in

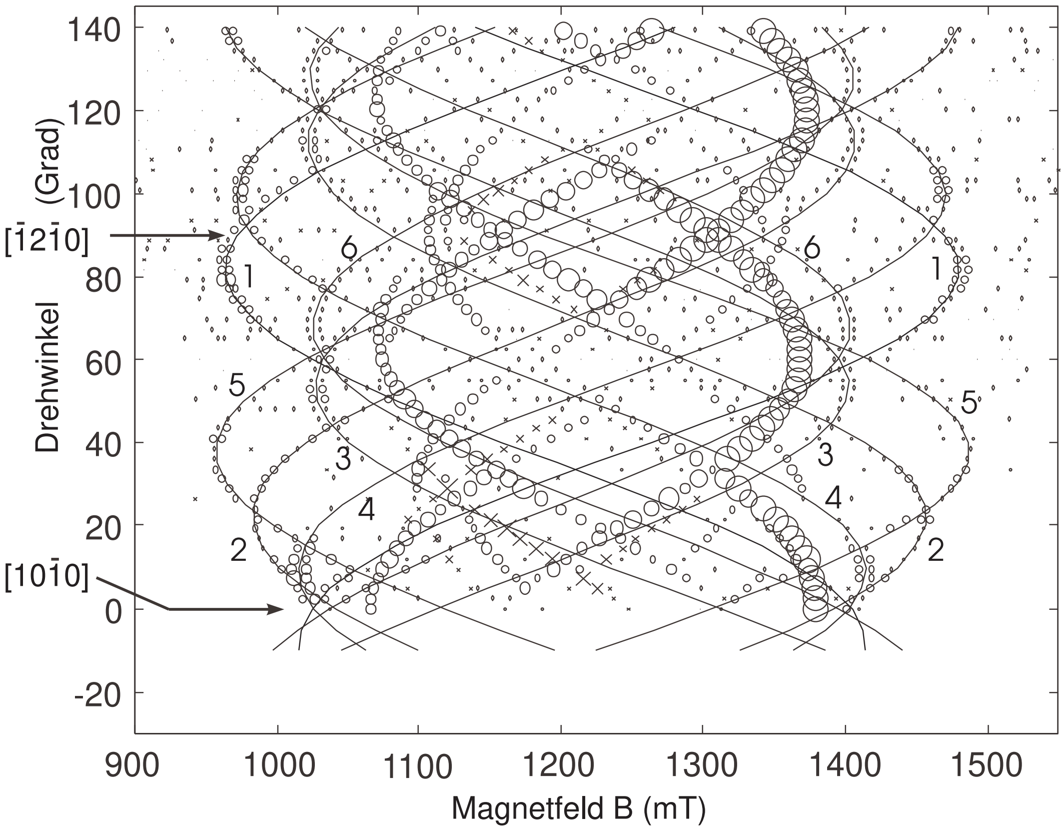

Abbildung 5.11: Die Winkelabhängigkeit der ODMR bei Drehung um die c-Achse. Mit Kreisen und Kreuzen sind Meßpunkte dargestellt. Die durchgezogenen Linien sind die vom Modell gelieferten Kurven für Zentren T2. Die Meß- und Fitbedingungen sind identisch mit denen für Abb. 5.8.

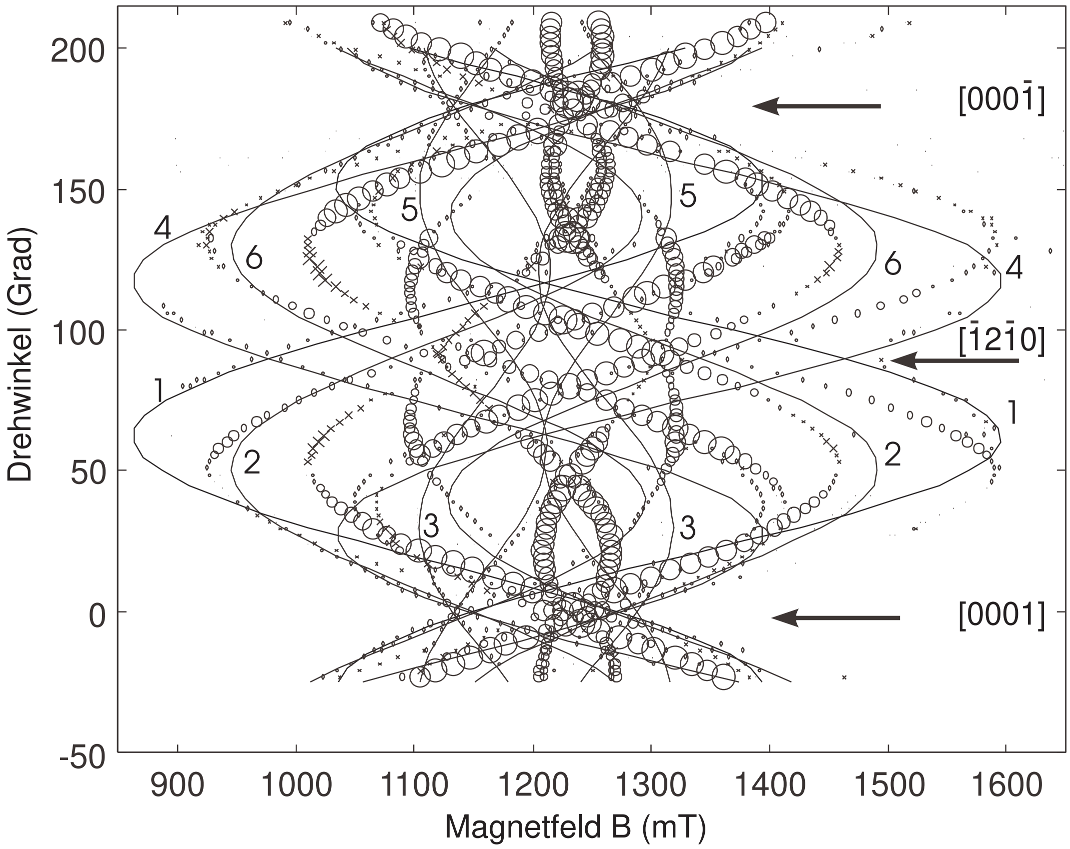

Abbildung 5.12: Die Winkelabhängigkeit der ODMR bei Drehung um die [10$\bar{1}$0]-Achse. Mit Kreisen und Kreuzen sind Meßpunkte dargestellt. Die durchgezogenen Linien sind die vom Modell gelieferten Kurven. Die Meßbedingungen sind identisch mit denen in Abb. 5.7.

einem größeren axialen Kristallfeld ($|D_{T2}| > |D_{T1}|$). Die Werte des $\hat{g}$-Tensors sollten nur geringfügig größer sein, denn der Schwerpunkt dieser Zweige liegt in der Magnetfeldskala leicht unterhalb von dem der T1-Zweige. Es wurde zuerst nur der Fit an die Winkelabhängigkeit bei Drehung um die [0001]-Achse durchgeführt (Abb. 5.11), da in der Winkelabhängigkeit bei Drehung um die [10$\bar{1}$0]-Achse die dem Triplett T2 zugehörigen Resonanzen kaum den entsprechenden Zweigen zuzuordnen waren. Erst danach konnten auch in der Winkelabhängigkeit 5.12 Zweige von T2 erkannt und zugeordnet werden. Die Ergebnisse des anschließenden Gesamtfits für beide Drehebenen werden in der Tabelle 5.2 zusammengefaßt.

<table>
<tr><td colspan="3">$g_x = 1.985(5)$,$g_y = 1.987(5)$, $g_z = 1.985(5)$</td><td colspan="2">$D = 0.342(6)$,$E = 0.054(4)$ cm^{-1}</td></tr>
<tr><td rowspan="8">T2</td><td rowspan="2">No.</td><td colspan="3">Eulerwinkel</td></tr>
<tr><td>$\alpha(\pm 0.6°)$</td><td>$\beta(\pm 0.6°)$</td><td>$\gamma(\pm 3°)$</td></tr>
<tr><td>1</td><td>87.3</td><td>62.7</td><td>-44</td></tr>
<tr><td>2</td><td>207.3</td><td>62.7</td><td>-44</td></tr>
<tr><td>3</td><td>327.3</td><td>62.7</td><td>-44</td></tr>
<tr><td>4</td><td>92.7</td><td>117.3</td><td>-44</td></tr>
<tr><td>5</td><td>212.7</td><td>117.3</td><td>-44</td></tr>
<tr><td>6</td><td>332.7</td><td>117.3</td><td>-44</td></tr>
</table>

Tabelle 5.2: Fitergebnisse für das Triplett T2. Mit diesen Parametern werden die durchgezogenen Linien in den Winkelabhängigkeiten Abb. 5.12 und Abb. 5.11 erzielt. Die Nummern der Zentren links entspricht der Nummer der Zweige in Abb. 5.11 und Abb. 5.12.

5.6 Interpretation der Zentrenstruktur

In der Abbildung 5.13 sind die möglichen Al-O-Bindungsrichtungen aus der Abbildung 4.1 zusammengefaßt worden (Al^{3+}-Plätze **a**, **b**, **c** und **f**). Da das Ti^{4+}-Ion einen Aluminiumplatz besetzt, sind die Ti^{3+}-O^--Bindungsrichtungen ähnlich denen des perfekten Gitters zu erwarten. Unterschiede können zwar durch Relaxation entstehen, dennoch soll nun versucht werden, die gefundenen Orientierungen der Hauptachsensysteme von T1 und T2 mit der Gitterstruktur in Verbindung zu bringen.

Definiert man, wie bei der Vorstellung des Modells in Kapitel 5.5.2 schon erwähnt, als ein Triplettzentrum den Komplex Ti^{3+}_{Al}-O^-, so erkennt man an Abbildung 5.13, daß 2×12 strukturell gleiche Zentren möglich sind: zwölf Ti^{3+}_{Al}-O^- Komplexe mit dem Sauerstoffion aus dem großen und zwölf mit dem Sauerstoffion aus dem kleinen Dreieck. Bei einer näheren Betrachtung kann die Anzahl der Zentren auf 2×6 reduziert werden. So ist das Zentrum $\mathbf{a}_1$ für die ESR äquivalent mit dem Zentrum $\mathbf{f}_9$, $\mathbf{a}_2$ mit dem $\mathbf{f}_7$ und $\mathbf{a}_3$ mit dem $\mathbf{f}_8$. Die Zentren $\mathbf{a}_{4,5,6}$ sind entsprechend äquivalent mit den $\mathbf{f}_{5,6,4}$, und die Zentren $\mathbf{b}_{4,5,6}$ mit den $\mathbf{c}_{5,6,4}$ und schließlich entsprechen die Zentren $\mathbf{b}_{7,8,9}$ den $\mathbf{c}_{3,1,2}$. Alle diese äquivalenten Paare gehen durch die Inversion ineinander über, die ein Element der Punktsymmetriegruppe von α-Al_2O_3 ist. Da die Wechselwirkung mit dem Magnetfeld durch axiale Vektoren $\vec{S}$ und $\vec{B}$ bestimmt ist, kommen bei Inversion die gleichen Resonanzlagen heraus.

Für das weitere dürfen wir uns daher auf die Zentren $\mathbf{a}_{1,2,3}$ und $\mathbf{b}_{7,8,9}$ sowie auf die Zentren $\mathbf{c}_{4,5,6}$ und $\mathbf{f}_{4,5,6}$ beschränken. In der Tabelle 5.3 sind die Eulerwinkel der Al-O-Bindungsrichtungen für diese Zentren zusammengefaßt, wie sie sich aus den Strukturdaten von Al_2O_3 [35] ergeben. Die Tabelle enthält nur zwei Eulerwinkel, da diese die Lage der z''-Achse des Zentrensystems angeben. Sie sind mit

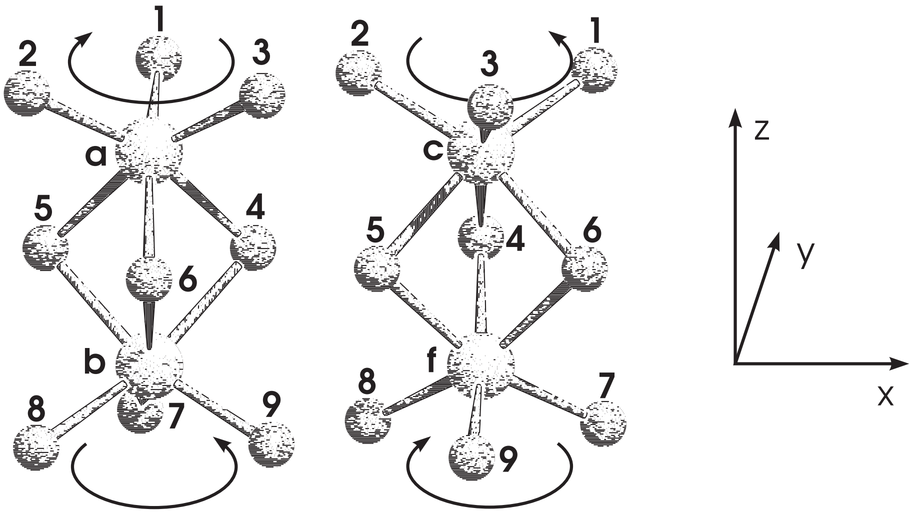

Abbildung 5.13: Zusammenfassung der möglichen Richtungen für Achsen der Defektzentren aus der Abb. 4.1. **a, b, c, f** – Positiv geladenes Ion. **1...9** – Sauerstoffion (vergleiche mit Abb. 4.1).

kleines Δ			großes Δ		
Zentrum	Eulerwinkel		Zentrum	Eulerwinkel	
	$\alpha°$	$\beta°$		$\alpha°$	$\beta°$
$\mathbf{f}_4$	90	47	$\mathbf{a}_1$	86.2	64.4
$\mathbf{f}_5$	210	47	$\mathbf{a}_2$	206.2	64.4
$\mathbf{f}_6$	330	47	$\mathbf{a}_3$	326.2	64.4
$\mathbf{c}_4$	90	133	$\mathbf{b}_7$	93.8	115.6
$\mathbf{c}_5$	210	133	$\mathbf{b}_8$	213.8	115.6
$\mathbf{c}_6$	330	133	$\mathbf{b}_9$	333.8	115.6

Tabelle 5.3: Eulersche Winkel für Al-O-Bindungsrichtungen aus den kleinen ($\mathbf{c}_{4,5,6}$ und $\mathbf{f}_{4,5,6}$) und aus den großen ($\mathbf{a}_{1,2,3}$ und $\mathbf{b}_{7,8,9}$) Dreiecken im ungestörten Gitter. Der dritte Eulerwinkel γ wird hier nicht verwendet und kann gleich Null angenommen werden (siehe Text).

den Polarwinkeln für diese Achse identisch. Der dritte Eulerwinkel (γ) entspricht einer Rotation um z'' und bestimmt somit die Lage der x- und y-Achse. Die Orientierung von x und y ist für die Orthorhombizität der Zentren ($g_x \neq g_y$ und $E \neq 0$) von Bedeutung und mußte im Fit in Betracht gezogen werden ($\gamma_{T1} = -55$, $\gamma_{T2} = -44$). Jedoch ist es unmöglich, diese Orientierung, d. h. die Fitwerte für γ, mit der Kristallstruktur in Verbindung zu bringen, da der orthorhombische Charakter der Zentren durch die komplizierte Anordnung der nächsten Nachbarn bestimmt wird. Auf die Interpretation von γ wird daher verzichtet.

Beim Vergleich der strukturellen Winkel in der Tabelle 5.3 mit den ODMR-Ergebnissen in den Tabellen 5.1 (T1) und 5.2 (T2) fällt zunächst die große Ähnlichkeit der Werte auf. Diese Ähnlichkeit ist sicher kein Zufall, sondern darf als Beweis für die Gültigkeit des Ti^{3+}_{Al}-O^--Modells gelten. Allerdings sollte eine Zuordnung der beiden Zentren T1 und T2 zu Zentren mit O^- auf dem kleinen bzw. großen Sauerstoffdreieck nur unter Vorbehalt vorgenommen werden, da die Winkel sehr ähnlich sind. Dabei ist zu bedenken, daß beim Einbau von Fremdionen immer mit Relaxationen aus den Positionen des idealen Gitters heraus zu rechnen ist. Auf diese Punkte wird noch in der Diskussion in Kapitel 6 eingegangen.

5.7 Trennung der Lumineszenzbanden

Oben ist gezeigt worden, daß die Winkelabhängigkeiten von zwei ähnlichen Defektzentren erzeugt werden. Beide sind Spin-Triplett-Systeme mit fast gleichen g-Werten und nur geringfügig unterschiedlichen D-Werten. Der größte Unterschied besteht in den E-Werten. Dies legt die Interpretation nahe, daß es sich bei T1 und bei T2 um den prinzipiell gleichen Defekt handelt, nämlich um Ti^{3+}_{Al}-O^- (in seiner angeregten Konfiguration). Beide Zentren unterscheiden sich möglicherweise nur durch die nähere Umgebung, in der Weise, daß T2 mit einer weiteren Störstelle assoziiert ist und T1 nicht (oder umgekehrt). Wie schon in Kapitel 4.3 erwähnt, wird genau diese Situation in den Referenzen [11, 13, 14] vorgeschlagen, um die Aufspaltung der Emission in die blaue und die grüne Teilbande zu erklären. Anregung des ungestörten Ti-O-Zentrums soll die blaue Bande erzeugen, wohingegen der durch eine Al-Vakanz gestörte Ti-O-Komplex für die grüne Bande verantwortlich ist. Es ist daher höchst interessant zu überprüfen, ob auch die Emissionseigenschaften beider in der ODMR beobachteten Zentren T1 und T2 sich unterscheiden. Dazu muß die spektral breitbandige Detektion der ODMR, die die gesamte Emissionsbande umfaßt, durch Untersuchungen in kleineren Wellenlängenbereichen ersetzt werden. Ideal wäre selbstverständlich der Einsatz eines Monochromators, jedoch mußte auch bei diesen Experimenten aus Intensitätsgründen auf Filter zurückgegriffen werden.

Es wurde eine Orientierung der Probe zum Magnetfeld gefunden, wo die Resonanzen der beiden Tripletts am besten getrennt zu sehen sind (Abb. 5.14, entspricht in Abb. 5.11 einem Winkel von ungefähr 85°). Nun wurde eine Reihe von ODMR-Messungen mit verschiedenen optischen Filtern durchgeführt. In der Abbildung 5.14 oben ist nochmals die in dieser Arbeit gemessene Lumineszenzbande und die von Yamaga et al. [11] gemessenen Teilbanden eingezeichnet (vergleiche Abb. 5.3). Darin sind die Durchlaßkurven der entsprechenden Filter skizziert. Da die Filter den optischen Meßbereich einschränken, wird eine geringere Lichtmenge erfaßt, wodurch ein schlechteres Signal-Rausch-Verhältnis erzielt wird. Dem kann durch längere Integrationszeiten und somit auch Meßzeiten begegnet werden (so dauerte eine Messung mit einem Interferenzfilter 1 Stunde). In Abbildung 5.14 a ist zum Vergleich die Messung bei Beobachtung der gesamten Emissionsbande (Filter *BG-40*) dargestellt. In b ist die Messung mit einem Interferenzfilter bei

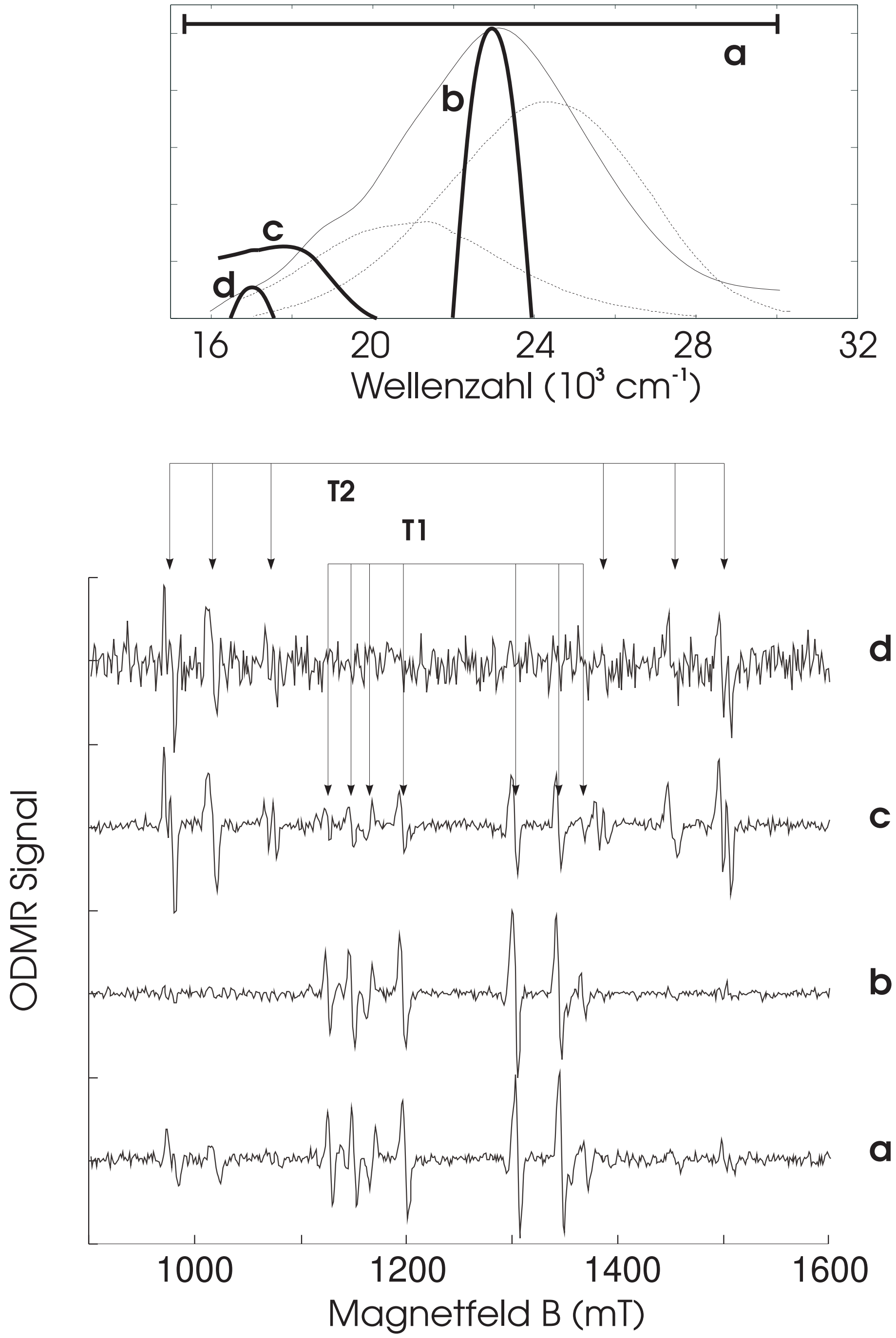

Abbildung 5.14: Trennung der magnetischen Resonanzen von Triplett T1 und T2 durch Beobachtung der Lumineszenz in verschiedenen Wellenlängenbereichen. Filter: **a** – gesamte Lumineszenzbande, **b** – $\lambda = 430$ nm, **c** – $\lambda > 520$ nm und **d** – $\lambda = 580$ nm. Oben sind im Emissionsspektrum (vergleiche Abb. 5.3) die entsprechenden Wellenlängenbereiche eingezeichnet.

430 nm wiedergegeben. Man sieht lediglich das Triplett T1, woraus man schließen darf, daß T1 die Teilbande bei 410 nm erzeugt. Das mit einem Bandkantenfilter gemessene Spektrum in Abbildung 5.14 c zeigt ein unterdrücktes Signal vom Triplett T1 und ein relativ starkes Signal von T2. T1 wird unterdrückt, weil nur der Ausläufer der 410-nm-Lumineszenzbande mit dem verwendeten Langpaßfilter detektiert wird. Der Interferenzfilter bei 580 nm (Abb. 5.14 d) unterdrückt das Triplett T1 fast vollständig im Vergleich zum Rauschen. Allerdings ist dieses Rauschen beträchtlich, da hierbei im Ausläufer der Lumineszenzbande, also mit wenig Licht gemessen wird.

Diese Meßreihe kann nur so zu interpretieren sein, daß die 410-nm-Lumineszenzbande durch Anregung des T1-Triplett-Zentrums zustande kommt und die 480-nm-Lumineszenzbande vom T2-Triplett-Zentrum herrührt.

5.8 Dämpfungsverhalten der ODMR der Tripletts T1 und T2

In der Literatur [12, 13, 14] wird berichtet, daß die 410-nm- und 480-nm-Lumineszenzzentren deutlich unterschiedliche Lebensdauer τ haben. Für die ODMR sollte sich dies in einem unterschiedlichen Verhalten der Signalintensität bei Variation der Mikrowellenleistung äußern. Daher ist eine Meßreihe mit verschiedenen Mikrowellenleistungen durchgeführt worden (Abb. 5.15).

Die Orientierung des Magnetfeldes wurde so gewählt, daß links die Resonanzen vom Triplett T2 und in der Mitte die vom Triplett T1 zu sehen sind. Um die relativen Änderungen der Signale von T1 und T2 besser beobachten zu können, wurden diese Spektren alle auf die Intensität der intensivsten Resonanz normiert. Durch bloßes Betrachten der Spektren ist nicht zu erkennen, daß eine der beiden Gruppen schneller als die andere in der Intensität abnehmen würde[5].

Diese Vermutung wird durch den in Abbildung 5.16 dargestellten Zusammenhang der Resonanzamplituden beider Zentren mit der Dämpfung der Mikrowellenleistung bestätigt. In diesem Diagramm entsprechen die Ordinatenwerte der Linienhöhen der entsprechenden Resonanzen, wobei jeweils über mehrere Linien eines Zentrums gemittelt wurde. Aufgrund der großen Fehler der Meßpunkte kann man lediglich behaupten, daß die ODMR-Signale beider Zentren in ähnlicher Weise von der Mikrowellenleistung abhängen und daß gleiches Sättigungsverhalten mit der Messung verträglich ist.

Dies hat bedeutende Konsequenzen für die Interpretation, wie im nächsten Kapitel erläutert wird.

[5] Am Signal-Rausch-Verhältnis erkennt man aber, daß der Absolutwert der Resonanzen abnimmt.

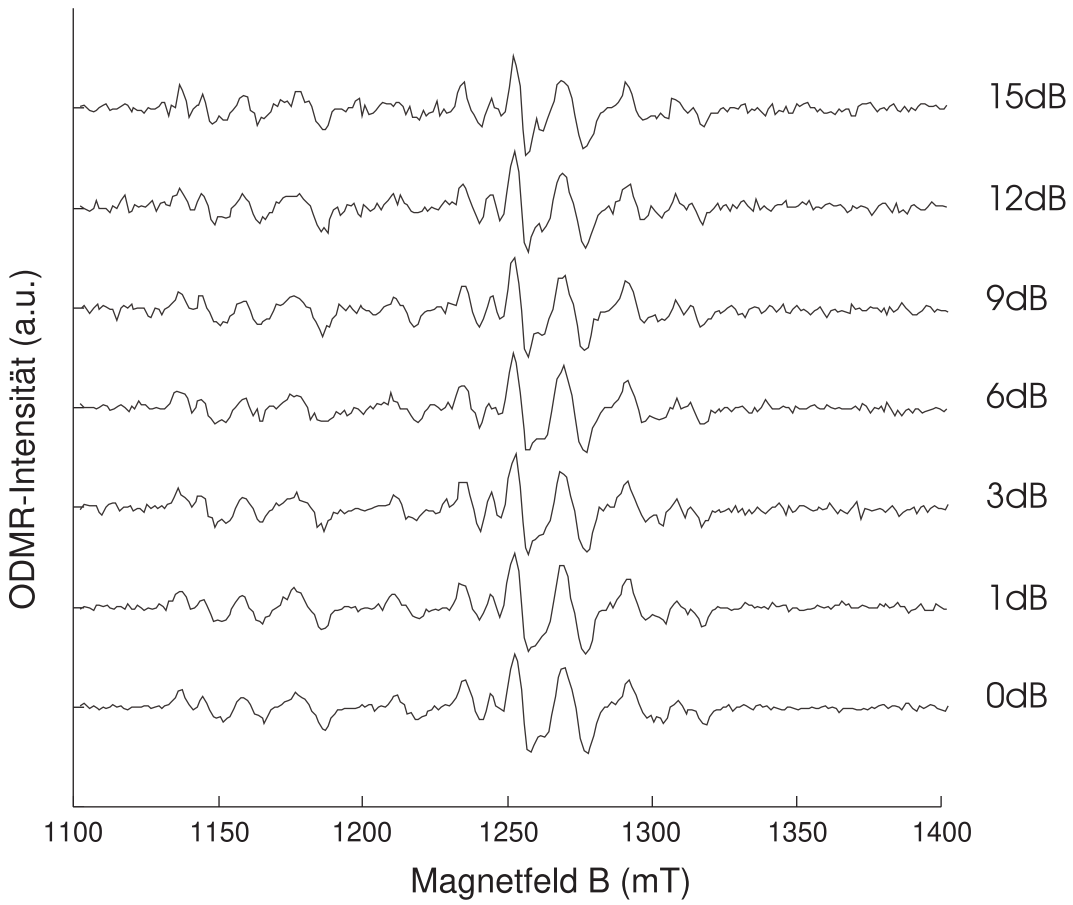

Abbildung 5.15: Intensität der Resonanzen von T1- und T2-Zentren in Abhängigkeit von Mikrowellenleistung. Mit den Zahlen rechts sind die entsprechenden Dämpfungen bezeichnet. Die größte Resonanz ist bei jeder Messung auf 1 normiert.

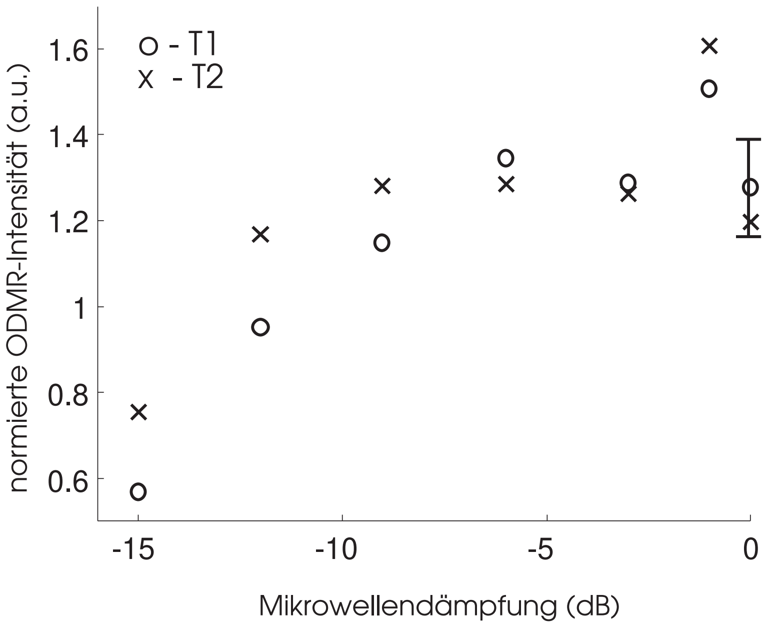

Abbildung 5.16: Intensität der Resonanzen von T1- und T2-Zentren in Abhängigkeit von Dämpfung der Mikrowellenleistung (in dB).

Kapitel 6

Diskussion

In diesem Kapitel werden diverse in der Literatur diskutierte Modelle (im Überblick sind sie in Kapitel 4.3 erwähnt worden) mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit verglichen. Dabei wird gezeigt, daß lediglich mit dem Ti^{3+}_{Al}-O^--Modell diese Ergebnisse erklärt werden können.

6.1 Vergleich der Modelle mit Ergebnissen der ODMR

Die Ergebnisse der in dieser Arbeit durchgeführten ODMR-Untersuchungen ergaben ein Triplett als emittierenden Zustand sowohl für die 410-nm- als auch für die 480-nm-Lumineszenzbande.

6.1.1 F^+-Zentrum

Das F^+-Zentrum in Al_2O_3 stellt eine O^{2-}-Vakanz dar, in der ein Elektron eingefangen ist. Die elektronischen Zustände eines F^+-Zentrums in Al_2O_3 sind theoretisch von Choi und Takeuchi beschrieben worden [47]. Die optischen Übergänge zu den niedrigsten angeregten Zuständen sind in der Abb. 6.1 dargestellt. In dieser Arbeit werden die Übergänge bei 264 nm, 225 nm und 203 nm experimentell beobachteten Absorptionsbanden in Teilchen-bestrahltem α-Al_2O_3 zugeordnet [48, 49, 50]. Die Ähnlichkeit der hierbei auftauchenden Wellenlängen mit der Lage von Absorptionsbanden in Al_2O_3:Ti führte zu der kürzlich veröffentlichten alternativen Erklärung für die Ursache der blauen Lumineszenz [10]. In dieser Arbeit wird angenommen, daß die F^+-Zentren als Folge der Ti-Dotierung entstehen. Der angeregte Zustand ist in diesem Modell aber ebenso wie der Grundzustand ein Spin-Dublett. Deshalb können die ODMR-Ergebnisse, die einen Spin-Triplett-Zustand als emittierenden Zustand geliefert haben, mit diesem Modell nicht erklärt werden. Außerdem ist die ESR der F^+-Zentren (auch der Grundzustand

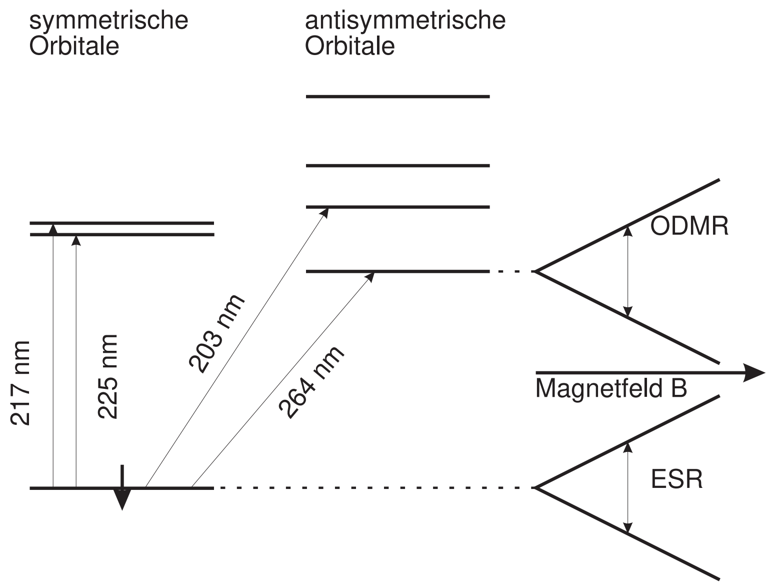

Abbildung 6.1: Energieniveaus des F^+-Zentrum-Modells nach [47]. Das Symmetrieverhalten der Orbitale bezieht sich auf die C_2-Operation der Punktgruppe des Al_2O_3.

ist ein Spin-Dublett) in unserer Probe in Kontrollmessungen nicht gesehen worden. Dabei wurde vielmehr lediglich das Signal des isolierten Ti^{3+}-Zentrums [11] gesehen.

6.1.2 (Ti^{3+} 4s $\rightarrow$ 3d)-Modell

Dieses Modell wurde ursprünglich von Reisfeld et al. vorgeschlagen [41], um die blaue Lumineszenzbande zu erklären. Nachdem Blasse et al. [43] mittels Redox-Behandlungen Hinweise dafür gefunden hatten, daß diese Lumineszenz eher Ti^{4+}-Ionen zuzuordnen ist und nachdem die grüne Teilbande entdeckt worden war, schlugen Macalik et al. [12] vor, dieses Modell für diese grüne Lumineszenzbande zu verwenden. Damit sollte vor allem der kürzeren Lebensdauer der grünen Teilbande Rechnung getragen werden. Der angeregte Zustand ist bei diesem Modell ein $4s^1$-Zustand (Abb. 6.2) oder, im MO-Bild, ein a_{1g}-Zustand. Dadurch ist er ein Spin-Dublett ohne Bahn-Anteil. In keinem Fall kann dies eine Triplett-ODMR liefern.

6.1.3 Ti^{4+}-O^{2-}-Charge-Transfer-Modell

Die Übertragung eines Elektrons von O^{2-} auf Ti^{4+} ist schematisch in der Abb. 5.9 gezeigt worden. Durch Absorption eines Lichtquants wird ein Elektron aus dem Valenzband zum Ti übertragen. Das Loch wird am Sauerstoff eingefangen:

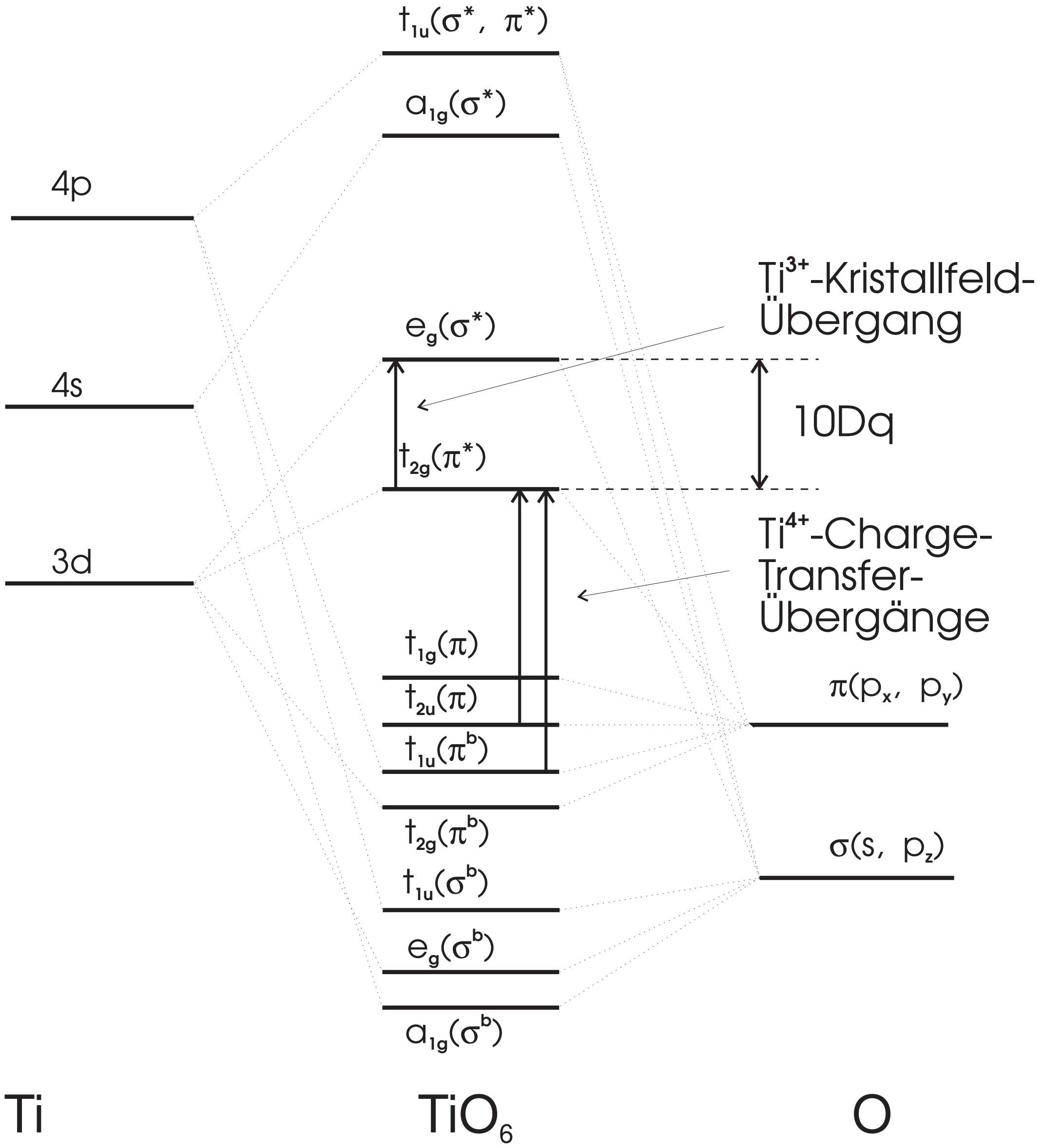

Abbildung 6.2: Molekulare Zustände eines TiO_6-Clusters und die der Elemente Titan und Sauerstoff [11]. Es ist nur die oktaedrische Symmetrie berücksichtigt worden. Mit den Pfeilen sind die optischen Übergänge eingezeichnet. Bei einem Ti^{3+}-Defekt (ein $3d^1$-Elektron) sind die Zustände bis $t_{2g}(\pi^*)$ besetzt. Aus diesem Zustand erfolgt die bekannte Ti^{3+}-Absorption durch den t-e-Kristallfeldübergang. In einem Ti^{4+}-O_6^{2-}-Oktaeder sind lediglich die elektronischen Zustände bis $t_{1g}(\pi)$ besetzt, wodurch die Absorption mittels der Charge-Transfer-Übergänge aus den Zuständen $t_{2u}(\pi)$ und $t_{1u}(\pi^b)$ ermöglicht wird. Da diese Dipol-erlaubt sind (es werden Zustände unterschiedlicher Parität verbunden), besitzen sie eine große Effizienz.

O^{2-}+h^+→O^- und Ti^{4+}+e^-→Ti^{3+}. Sowohl das Loch als auch das Elektron haben einen Spin $S = \frac{1}{2}$. Da diese zwei Zustände stark wechselwirken (siehe Kapitel 2.3), bekommt man als angeregte Zustände einen Spin-Triplett- ($S = 1$) und einen Spin-Singulett-Zustand ($S = 0$). Die Austauschwechselwirkung ist offenbar so, daß der ($S = 1$)-Zustand tiefer liegt und die Emission von ihm ausgeht.

Für eine qualitative Beschreibung der bei dem gerade angesprochenen Charge-Transfer-Übergang beteiligten Zustände bietet sich an, einen TiO_6-Cluster zu betrachten. Dies wurde von Yamaga et al. [11] im Zusammenhang mit ESR- und optischen Untersuchungen von Al_2O_3 getan. Die Sauerstoff-Umgebung des Ti-Ions wird dabei näherungsweise als Oktaeder betrachtet und die Zustände als Molekular-Orbitale angenähert. Abbildung 6.2 zeigt das MO-Energieniveau-Diagramm aus Ref. [11]. Die Zustände das Clusters sind entsprechend den irreduziblen Darstellungen der kubischen Gruppe klassifiziert, gestrichelte Linien deuten Anteile der Atom-Orbitale von Ti und O an den MO's von TiO_6 an. So trägt beispielsweise der $t_{2u}(\pi)$-Zustand reinen Sauerstoffcharakter (π-Orbitale p_x und p_y), wohingegen der $t_{1u}(\pi)$-Zustand sowohl aus O-π- als auch aus Ti-4p-Orbitalen besteht. Für Ti^{4+} liegt der Cluster im Ladungszustand (8-) vor und das höchste besetzte Niveau entspricht dem $t_{1g}(\pi)$-Zustand. Bei Ti^{3+} ist auch das $t_{2g}(\pi^*)$-Niveau besetzt, welches fast ausschließlich Ti-3d-Charakter besitzt. Der bekannte Ti^{3+}-Kristallfeldübergang von 10Dq vom $t_{2g}(\pi*)$ zum $e_g(\sigma^*)$-Niveau ist eingezeichnet. Im Ti^{4+}-Fall können nun Übergänge von $t_{2u}(\pi)$ und $t_{1u}(\pi^b)$ zu diesem Ti-ähnlichen Niveau $t_{2g}(\pi^*)$ stattfinden. Diese entsprechen den Charge-Transfer-Übergängen, da ein Elektron von Sauerstoff-ähnlichen Orbitalen zum Ti-3d-Orbital $t_{2g}(\pi^*)$ (mit geringer O-p-Beimischung) transferiert wird. Werden Ti und O_6 getrennt betrachtet, so wird durch diesen Übergang Ti^{4+} zu Ti^{3+} umgeladen und ein Loch bleibt bei den Sauerstoffionen zurück.

Wie im letzten Abschnitt erwähnt, spaltet der angeregte Zustand (ein Elektron in t_{2g} und ein Loch in t_{2u} oder t_{1u}) wegen der Spin-Spin-Wechselwirkung (hier Austauschwechselwirkung) in ein Singulett- und ein Triplett-Niveau auf. Dies ist in dem Termschema in Abbildung 6.2 nicht enthalten. Aufgrund der ODMR-Resultate muß aber geschlossen werden, daß der Triplett-Zustand das energetisch tiefste angeregte Niveau ist. Auch die beobachtete lange Lebensdauer der Rekombinationslumineszenz läßt sich damit erklären, da die Rekombination in diesem Fall einem „verbotenen“ Triplett-Singulett-Übergang entspricht.

6.2 Analyse der ODMR-Messungen im Rahmen des Ti^{4+}-O^{2-}-Charge-Transfer-Modells

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der ODMR-Messungen im Rahmen des Charge-Transfer-Modells analysiert.

6.2.1 $\hat{g}$-Tensor

Die Beschreibung der Meßergebnisse erfolgt im Formalismus des effektiven Spins. Das bedeutet, daß die Bahn-Zeeman-Wechselwirkung und die Spin-Bahn-Kopplung nicht mehr einzeln betrachtet werden sondern sich nur noch darin äußern, daß die g-Werte von 2.0023, dem g-Wert des freien Elektrons abweichen. Wir haben gesehen, daß die beobachteten Triplett-Systeme eine relativ geringe Abweichung vom g-Wert des freien Elektrons sowie eine geringe Anisotropie aufweisen. Es gilt also zu untersuchen, ob dies mit der Annahme eines Ti-3d-O-π(p_x, p_y)-Molekularorbitals verträglich ist. Dies wird nun in qualitativer Weise getan.

Im Fall des Ti^{4+}-O^{2-}-Charge-Transfer-Modells besteht der angeregte Zustand aus einer Mischung von einer Ti-$3d^1$-Elektron-Wellenfunktion und einer $\pi(p_x, p_y)$-Loch-Wellenfunktion, die auf dem Sauerstoff lokalisiert ist (siehe Abb. 6.2). Die Werte des $\hat{g}$-Tensors werden also durch die Beiträge von Sauerstoff- und Titan-Wellenfunktionen bestimmt. Löcher auf Sauerstoffionen in einem axialen oder orthorhombischen Kristallfeld in Oxiden haben leicht anisotrope g-Werte, die etwas größer als der des freien Elektrons sind [51]. Die g-Werte des isolierten Ti^{3+}-Ions in Al_2O_3 sind $g_{||} = 1.067$ und $g_\perp < 0.1$ [52], wobei sich die Richtungen „parallel" und „senkrecht" auf die [0001]-Achse des Kristalls beziehen. Wären diese Werte auch für den Ti-Anteil des betrachteten MO's gültig, so läge ein Widerspruch zu den gefundenen Werten vor. Diese große Abweichung der g-Werte von 2 und die Anisotropie des $\hat{g}$-Tensors beim isolierten Ti^{3+}-Ion kommt durch die Anwesenheit von Bahndrehimpuls im Grundzustand dieses $3d^1$-Ions zustande [46]. Im trigonalen Kristallfeld am Einbauplatz in Al_2O_3 ist ein Bahn-Dublett E der niedrigste Zustand von Ti^{3+} (Abb. 6.3 a). Wenn sich ein symmetrieerniedrigender Defekt, wie im diskutierten Fall das O^--Ion sich in nächster Nachbarschaft befindet, wird das „Quenchen" des Bahndrehmoments erwartet. Die Bahnzustände des d^1-Ions müssen dann mit der nicht-entarteten irreduziblen Darstellungen A_1 der entsprechenden niedrigsymmetrischen Gruppe (C_1) beschrieben werden. Die g-Werte sollten dann ähnlich zu denen von Ti^{3+} im isostrukturellen $LiNbO_3$ werden, wo durch das Kristallfeld das Bahn-Singulett A_1 der niedrigste Zustand ist (Abb. 6.3 b). In $LiNbO_3$ gewinnt man $g_\perp = 1.84$ und $g_{||} = 1.96$ [53]. Ein noch besser vergleichbarer Fall ist in [11] beschrieben. In redox-behandelten Al_2O_3:Ti-Proben wurde ein niedrigsymmetrisches Ti^{3+}-Zentrum gefunden, dessen g-Werte sehr nah zu unseren liegen: $g_{x,y,z} = 1.82, 1.88, 1.94$. Angesichts dieser Tatsachen sind die gewonnenen g-Werte für die Tripletts T1 und T2 nicht überraschend. Eine analytische Auswertung der g-Werte wird hier nicht durchgeführt, da solche Berechnungen sehr aufwendig sind und nicht im Rahmen der vorliegenden Arbeit liegen. Man muß nicht nur den emittierenden Zustand beschreiben, sondern auch die etwas höher liegenden Zustände, da sie durch die Zeeman-Wechselwirkung dem emittierenden Zustand beigemischt werden können. Solche Beimischungen können den g-Wert erheblich beeinflussen.

Die Ähnlichkeit der g-Werte der beiden Tripletts unter sich weist darauf hin,

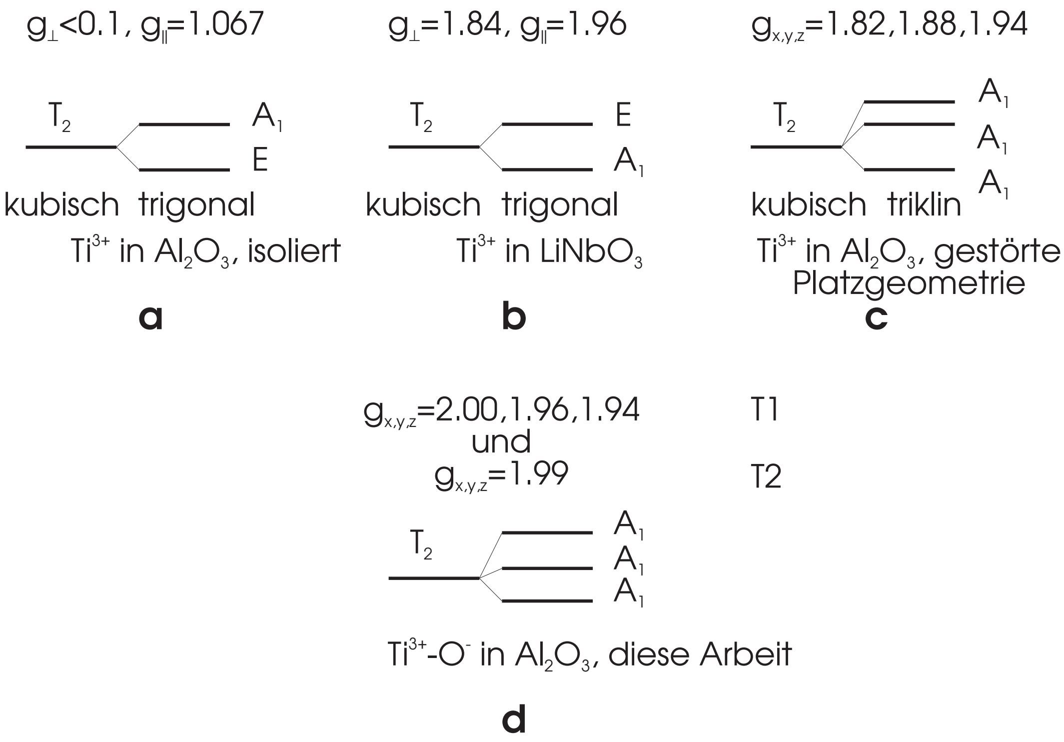

Abbildung 6.3: Zur Abschätzung der g-Werte. Obwohl der angeregte Zustand von Ti^{4+}-O^{2-} (**d**) die gleichen Ti-Orbitale enthält wie das Ti^{3+}-Ion im Grundzustand (**a**), unterscheiden sich die g-Werte signifikant. Der Unterschied ist dadurch zu erklären, daß die lokale Symmetrie von Ti^{3+}-O^{-} niedriger als trigonal ist, so daß das Ti-Orbital zum Bahn-Singulett wird. Dann werden die g-Werte weniger anisotrop und liegen näher bei 2. Beispiele sind: **b** – Ti^{3+} in $LiNbO_3$, **c** – Ti^{3+} in Al_2O_3 (Symmetrieerniedrigung durch eine benachbarte Al-Vakanz.)

daß diese von recht ähnlichen Zentren stammen. Weshalb der $\hat{g}$-Tensor von T2 im Rahmen der Meßgenauigkeit isotrop ist, der von T1 aber leicht von der Isotropie abweicht, kann nicht durch einfache Argumente erklärt werden. Aber es ist aus der obigen Diskussion ersichtlich, daß geringe Unterschiede in der Umgebung dies verursachen können. Die Anwesenheit von benachbarten Vakanzen oder ähnlichen Defekten kann solche Unterschiede bewirken.

6.2.2 $\hat{D}$-Tensor

Die Diagonalelemente des $\hat{D}$-Tensors (siehe Kapitel 5.5.1) werden mit D_x, D_y und D_z bezeichnet. Da die Spur dieses Tensors Null ist[1], sind nur zwei Werte

[1]So wird es willkürlich festgelegt. Ein Gegensatz davon, d. h., eine Spur, die ungleich Null ist, verschiebt nur die Unterniveaus um den gleichen Wert. Da die Elektronen Spin Resonanz zwischen diesen Niveaus stattfindet, ist die absolute Lage der Unterniveaus nicht wichtig.

unabhängig. Häufig werden diese zwei Werte durch die Kristallfeldparameter D und E beschrieben. Sie hängen mit den Hauptachsenwerten des $\hat{D}$-Tensors fol-

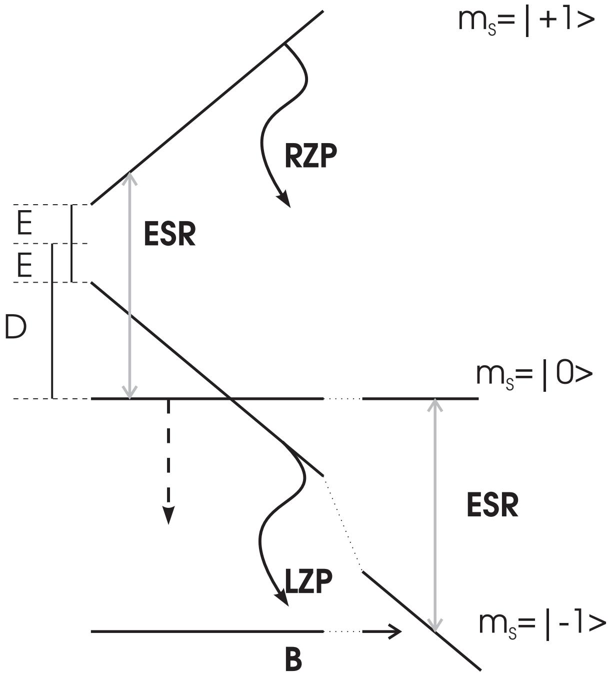

Abbildung 6.4: Zur Erklärung der Bedeutung von skalaren Parametern D und E eines orthorhombischen Kristallfeldes bei $B \parallel D_z$. Die Hauptachsen des $\hat{D}$-Tensors sollen so gewählt werden, daß die Bedingungen $|D| > E$ und $E \geq 0$ erfüllt sind. Die Aufspaltung der Niveaus im Magnetfeld verläuft so, wenn das Magnetfeld (B) parallel zu D ist. Mit ESR sind die erlaubten Übergänge der Elektronen-Spin-Resonanz eingezeichnet. LZP und RZP bedeuten jeweils links- und rechtszirkular polarisiertes Licht.

gendermaßen zusammen: $D_x = \frac{1}{3}D - E$, $D_y = \frac{1}{3}D + E$ und $D_z = -\frac{2}{3}D$ (siehe z. B. [54]). Der Parameter D gibt den mittleren Abstand zwischen dem Niveau mit $m_S = 0$ und den Niveaus mit $m_S = \pm 1$ an (Abb. 6.4 für $B \parallel D_z$). Der E-Wert ist der halbe Abstand zwischen den Niveaus mit $m_S = \pm 1$, wobei die Richtungen der Hauptachsen immer so gewählt werden sollen, daß die Bedingungen $|D| > E$ und $E \geq 0$ erfüllt sind.

Mit den entsprechend den obigen Anforderungen gewählten Hauptachsen des Kristallfeldtensors, wurden die Werte $D_{T1} = 0.306$ cm^{-1}, $E_{T1} = 0.034$ cm^{-1} und $D_{T2} = 0.342$ cm^{-1}, $E_{T2} = 0.054$ cm^{-1} gewonnen. Dabei handelt es sich um den Betrag der Kristallfeldaufspaltung. Ihr Vorzeichen kann über die Anpassung der Parameter an eine Winkelabhängigkeit nicht bestimmt werden, da die Lage der Resonanzen von dem Vorzeichen nicht abhängt.

Eine Bestimmung des Vorzeichens ist durch die Beobachtung der Polarisation des emittierten Lichts möglich (Abb. 6.4). Wenn die Emission aus dem ($m_S = 0$)-

Niveau verboten ist, besteht die Emission aus dem rechtszirkular polarisierten Licht, das von dem ($m_S = +1$)-Niveau kommt, und dem linkszirkular polarisierten Licht, das aus dem ($m_S = -1$)-Niveau kommt [55]. In Abhängigkeit von dem Vorzeichen von D ändert sich die relative Lage der Elektronen-Spin-Resonanz von dem ($m_S = -1$) $\leftrightarrow$ ($m_S = 0$)- und dem ($m_S = 0$) $\leftrightarrow$ ($m_S = +1$)-Übergang. Gilt z. B. $D > 0$, so befindet sich der ($m_S = 0$) $\leftrightarrow$ ($m_S = +1$)-Übergang beim kleineren Magnetfeld. Findet dieser Übergang statt, so wird eine Zunahme der rechtszirkular polarisierten Emission gesehen.

Da entsprechende polarisationsabhängige Experimente nicht durchgeführt wurden, werden wir im nächsten Kapitel auf ein Relaxationsmodell zurückgreifen, anhand dessen die Klärung des Vorzeichens der Kristallfeldaufspaltung erfolgen wird. Darüber hinaus erlaubt dieses Modell, Aussagen über die relativen Lebensdauern der angeregten Zeeman-Niveaus zu machen.

6.3 Berechnungen anhand eines Vier-Niveau-Relaxationsmodells

Das Modell wird im Anhang C ausführlich erläutert. Im wesentlichen werden Ratengleichungen aufgestellt, die die Besetzungsänderungen $\frac{dn_i}{dt}$ des Singulett-Grundzustands (n_1) und der drei angeregten Zeeman-Niveaus ($n_2 ... n_3$) beschreiben. Diese Ratengleichungen werden unter der Annahme eines stationären Gleichgewichts ($\frac{dn_i}{dt} = 0$) gelöst und erlauben, die Vorzeichen der ODMR-Signale zu simulieren. Als kritische Parameter gehen ein: 1. Das Verhältnis $\eta = W_0^E / W_1^E$ der Emissionswahrscheinlichkeiten für optische Übergänge aus den Zeeman-Niveaus $m_S = 0$ (W_0^E) und aus $m_S = \pm 1$ (W_1^E). 2. Das Verhältnis $\xi_0 = \frac{1/T_1}{W_0^E}$ zwischen Spin-Gitter-Relaxationswahrscheinlichkeit $1/T_1$ und W_0^E. Alternativ zu ξ_0 kann auch $\xi_1 = \frac{1/T_1}{W_1^E}$ benutzt werden, da ξ_0 und ξ_1 durch η verknüpft sind[2]. Unkritische Parameter sowie Details der Ratengleichungen finden sich wie erwähnt im Anhang C. Wir wollen nun die Ergebnisse der Ratengleichungen mit dem experimentellen Befund vergleichen.

Zuerst werden wir das Verhältnis $\eta = \frac{W_0^E}{W_1^E}$ für das Zentrum T1 bestimmen. In Abbildung 5.5 wurde gezeigt, daß der verbotene ODMR-Übergang „absorbierend" ist. Das heißt die Gesamtemission nimmt ab, wenn die ($\Delta m_S = 2$)-Resonanz eintritt. Dieses kann nur auftreten, wenn die Emission aus den ($m_S = \pm 1$)-Niveaus bevorzugt wird ($\eta < 1$, $\eta \approx 0.8$), da nur dann wegen der Spin-Gitter-Relaxation die Besetzung des ($m_S = 0$)-Zustands zunimmt (Abb. 6.5). Da der ($m_S = 0$)-Zustand weniger effizient emittiert, führt die ($\Delta m_S = 2$)-Resonanz somit zu einer Abnahme der Emission. Im Fall von ($\eta > 1$) liefern die Ratengleichungen das Gegenteil.

[2] An manchen Stellen muß mit beiden Parametern argumentiert werden.

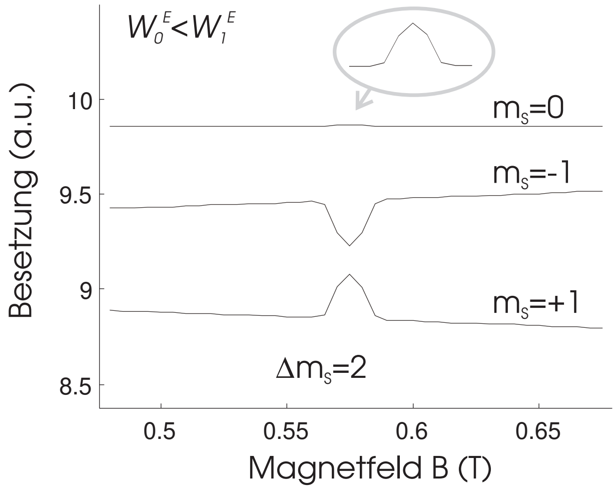

Abbildung 6.5: Mit den Ratengleichungen berechnete Besetzung der Triplett-Unterniveaus in der Nähe des verbotenen Übergangs $\Delta m_S = 2$ für $W_1^E > W_0^E$ in Abhängigkeit vom Magnetfeld. Die Spin-Resonanz bewirkt eine deutliche Erhöhung der Besetzung von $m_S = +1$ und eine Erniedrigung derjenigen von $m_S = -1$. Die schwache Erhöhung bei $m_S = 0$ ist vergrößert herausgezeichnet.

Das gerade erhaltene Ergebnis wurde unter der Annahme erzielt, daß $\xi_{0,1} = \frac{1/T_1}{W_{0,1}^E} < 1$ ist, was bedeutet, daß die Besetzung der Triplett-Niveaus durch die Emissionsraten und nicht durch die thermische Relaxation innerhalb des angeregten Tripletts bestimmt wird. Die Tatsache $\xi_{0,1} < 1$ folgt aus einer unabhängigen Argumentation, die im folgenden Kapitel wiedergegeben wird. Allerdings darf $\xi_{0,1}$ nicht sehr viel kleiner als 1 sein, da sonst bei der $(\Delta m_S = 2)$-ODMR die Relaxation in den $(m_S = 0)$-Zustand mit sehr geringer Rate erfolgen würde und damit der verbotene Übergang gar nicht zu beobachten wäre.

Mit diesen Größenordnungen für die Verhältnisse ξ_0 und η, $\xi_0 < 1$ (aber $\xi_0 \not\ll 1$) und $\eta < 1$, läßt sich nun das Vorzeichen des Kristallfeldparameters D bestimmen[3]. Es stellt sich nämlich heraus, daß die beiden $(\Delta m_S = 1)$-Übergänge unterschiedliche Intensität aufweisen. Die relative Stärke beider Resonanzen ändert sich mit dem Vorzeichen von D.

Zum Vergleich mit dem Experiment können wir die Intensitäten für Triplett T1, Zweig 1 in Abbildung 6.6 (entspricht Abb. 5.8 bei 90°) nehmen. Man erkennt dort, daß die Resonanz bei kleinerem Magnetfeld eine größere Intensität als die bei größerem Magnetfeld aufweist. Wie die Simulation mittels der Ratengleichungen (Abb. 6.7) für dieses Zentrum zeigt, ist $D > 0$ eine Voraussetzung dafür. Eine Bestätigung dieses Ergebnisses wurde durch die Berechnung der Intensität

[3] Wenn D das Vorzeichen wechselt, so muß auch für E das andere Vorzeichen gewählt werden. Nur dann bleiben die Resonanzen an der gleichen Stelle. Das Vorzeichen von E kann dann allerdings durch Vertauschen der lokalen x- und y-Achse (andere Eulerwinkel) wieder geändert werden. Deshalb kann E immer positiv gewählt werden.

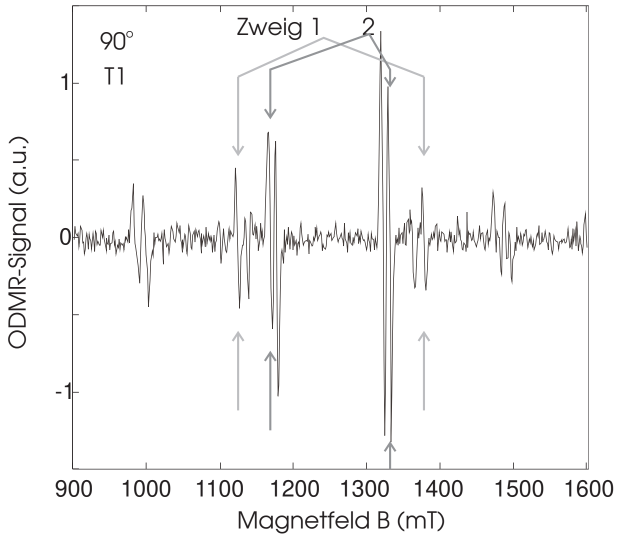

Abbildung 6.6: Eine ODMR-Messung aus der Winkelabhängigkeit bei Drehung um die [0001]-Achse (Abb. 5.8). Die Orientierung der Probe entspricht 90°. Die Pfeile zeigen auf Triplett T1, Zweig 1 und Zweig 2. Die relativen Intensitäten des Hoch- und Niederfeldsignals sollen zur Bestimmung des Vorzeichens von D miteinander verglichen werden (siehe Abb. 6.7).

für Zweig 2 von T1 erreicht.

Eine ähnliche Simulation würde selbstverständlich auch Aussagen über Triplett T2 zulassen, jedoch fehlt als entscheidende experimentelle Information das Vorzeichen des verbotenen Übergangs von T2, der von dem kräftigen Signal von T1 überdeckt wird.

6.4 Spin-Gitter-Relaxationszeit und Lebensdauer der emittierenden Zustände

In der Literatur [12] werden verschiedene Lebensdauern des angeregten Zustands für die blaue ($\tau = 1.4$ ms) und für die grüne ($\tau = 47$ μs) Teilbande bei einer Temperatur von 10 K beschrieben. Zumindest das Verhältnis von 30:1 sollte sich bei Temperatur von 1.5 K bis 2 K (Meßtemperatur der ODMR) nicht wesentlich ändern. Diese Banden sind durch unsere Messungen mit den Tripletts T1 und T2 identifiziert worden. In Kapitel 5.8 wurden jedoch Messungen der ODMR-Resonanzintensität in Abhängigkeit von der Mikrowellenleistung für beide Tripletts T1 und T2 gezeigt (Abb. 5.16), die auf eine vergleichbare Lebensdauer ($\tau_{T1} \approx \tau_{T2}$) hinweisen. Dies stellt einen Widerspruch dar. Diese Abhängigkeit könnte durch für beide Tripletts gleiche Relaxationszeiten verursacht werden, die kürzer als die kürzeste der Lebensdauern sind: T_1 (T1) $\approx T_1$ (T2) $\ll 1/W^E_{0,1}$(T2),

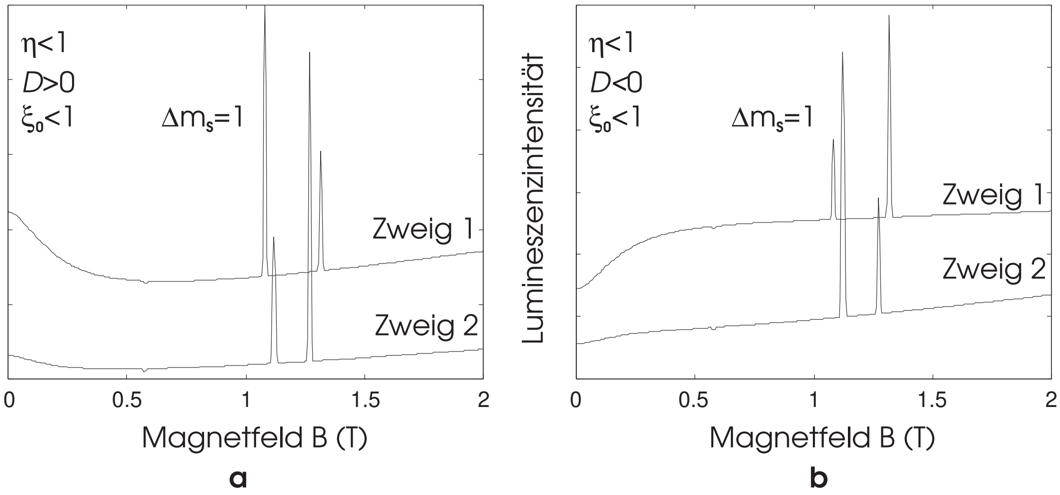

Abbildung 6.7: Simulierte Intensitätsabhängigkeit der Emission vom Magnetfeld für $\xi_0 = \frac{1/T_1}{W_0^E} < 1$ und $D > 0$ (a) und $D < 0$ (b). Die Orientierung der Probe entspricht 90° aus Abb. 5.8. Das Verhältnis der Intensitäten von Hoch- und Niederfeldsignal stimmt im Teilbild a, d. h. für $D > 0$ mit dem experimentellen Befund (Abb. 6.6) überein. Dies gilt für beide Zweige, d. h. sowohl für Zentrum 1 als auch für Zentrum 2.

wobei T2 dem Zentrum mit $\tau = 47\ \mu$s (10 K) zugeordnet würde. Wenn die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 kürzer als die Lebensdauern der Triplettniveaus ($1/W_0^E$, $1/W_1^E$) ist, stellt sich das Boltzmann-Gleichgewicht ein. Bei den in den Experimenten verwendeten Temperaturen von ca. 2 K ist überwiegend das untere Niveau besetzt. Abbildung 6.8 zeigt die in diesem Fall berechneten ODMR-Signale für $\eta < 1$ ($W_0^E < W_1^E$). Die Resonanz des Übergangs ($m_S = -1$) $\leftrightarrow$ ($m_S = 0$) bei niedrigem Feld führt zu einer Entvölkerung des gut emittierenden ($m_S = -1$)-Niveaus und somit zu einer „absorptiven" Resonanz. Bei dem Übergang ($m_S = 0$) $\leftrightarrow$ ($m_S = +1$) bei höherem Feld wird das gut emittierende Niveau ($m_S = +1$) besetzt, was zu einer „emittierenden" Resonanz führt. Entgegengesetzte Vorzeichen der Hoch- und Niederfeldresonanzen werden auch für $\eta > 1$ ($W_0^E > W_1^E$) vorhergesagt, wenn $\xi_1 > 1$ ($1/T_1 > W_1^E$) gesetzt wird. Die Signatur „entgegengesetzte Vorzeichen für die Resonanzen mit $\Delta m_S = +1$ und $\Delta m_S = -1$" ist also unabhängig von der relativen Emissionsstärke der Übergänge aus $m_S = 0$ und $m_S = \pm 1$. Die ODMR-Messungen zeigen eindeutig, daß die beiden erlaubten Resonanzen das gleiche „emittierende" Vorzeichen haben. Dies ist mit den Lösungen der Ratengleichungen nur dann verträglich, wenn die Spin-Gitter-Relaxationswahrscheinlichkeit $1/T_1$ kleiner als die Emissionswahrscheinlichkeit $W_{0,1}^E$ ist ($\xi_{0,1} < 1$). Die innerhalb der Fehlergrenzen gleiche Abhängigkeit der Resonanzintensität von der Mikrowellenleistung (Kapitel 5.8) kann daher nur verstanden werden, wenn die Triplett-Zustände von T1 und T2 ähnliche Lebensdauern besitzen. Ein Verhältnis $W_{0/1}^E(\mathrm{T1})/W_{0/1}^E(\mathrm{T2})$ von ca. 1:30,

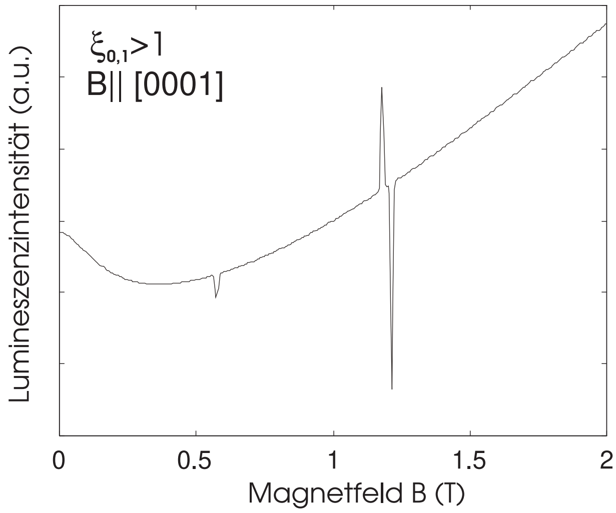

Abbildung 6.8: Simulierte Intensität der Emission in Abhängigkeit vom Magnetfeld für $\xi_{0,1} > 1$ ($1/T_1 > W^E_{0,1}$). Wegen des Boltzmann-Gleichgewichts haben die erlaubten Resonanzen verschiedene Vorzeichen.

was dem Verhältnis der Lebensdauern gemessen bei 10 K [12] entspricht, würde eine viel stärkere Abnahme der ODMR-Intensität für T2 ergeben als tatsächlich beobachtet wird (Abb. 5.15). Dies wurde mit Hilfe der Ratengleichungen überprüft. Es liegt also ein Problem bei der Zuordnung der kurzlebigen Teilbande zu Zentrum T2 vor, worauf im nächsten Kapitel noch eingegangen wird.

6.5 Strukturmodelle der Triplett-Zustände

Die Orientierungen der durch ODMR gefundenen Hauptachsensysteme beider Tripletts T1 und T2 sind in der Tabelle 6.1 zusammengefaßt. Zum Vergleich sind die Eulerwinkel für die Richtung der Al-O-Bindungen für das kleine und das große Sauerstoffdreieck mit eingetragen. Man kann nun diskutieren, inwieweit beide Richtungsinformationen miteinander verknüpft sind. Dies ist ein in der ESR-Spektroskopie übliches Verfahren.

Man könnte versucht sein, beispielsweise aus der Ähnlichkeit der Winkel β für die Bindungsrichtungen und für die z-Achse der Tensoren $\hat{D}$ auf die folgende Zuordnung zu schließen: Bei T1 befindet sich das O^- auf einem Sauerstoffplatz des kleinen Dreiecks und bei T2 auf einem des großen Dreiecks. Jedoch ist eine solche Zuordnung problematisch, da die gewonnenen Hauptrichtungen der $\hat{D}$-Tensoren zum Defektzentrum Ti gehören, so daß sie sich sehr wohl von der ungestörten Struktur eines Al_2O_3-Kristalls unterscheiden können. Bekanntermaßen treten beim Einbau eines Fremdions in einen Kristall lokale Abweichungen von der ungestörten Struktur auf. Daher werden nicht nur die Argumente bezüglich der Eulerwinkel verwendet, sondern es soll nun auch die Größe der Kristallfeld-

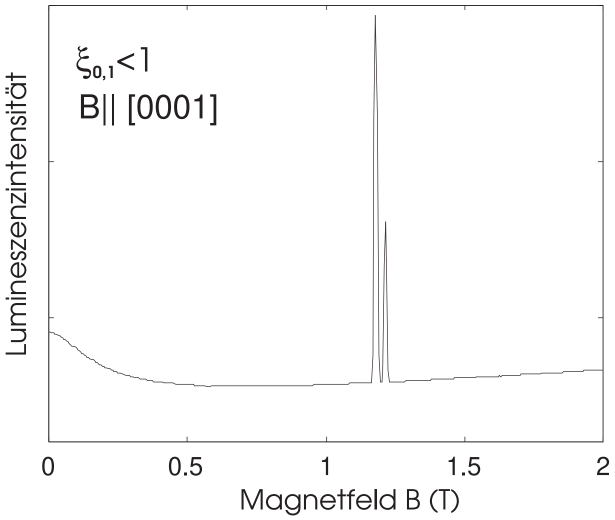

Abbildung 6.9: Simulierte Intensität der Emission in Abhängigkeit vom Magnetfeld für $\xi_{0,1} < 1$ $(1/T_1 < W^E_{0,1})$. Da das Boltzmann-Gleichgewicht sich nicht einstellt, besitzen die beiden erlaubten Resonanzen gleiches Vorzeichen.

parameter einbezogen werden.

Die Kristallfeldaufspaltung besteht hauptsächlich aus zwei Anteilen, $D = D_{SO} + D_{SS}$, einem Spin-Bahn-Anteil D_{SO} und einem Spin-Spin-Anteil D_{SS} [55]. Da in unserem Fall ein „Quenching" des Bahndrehimpulses vorliegt, ist eine Unterdrückung von D_{SO} zu erwarten. Der Spin-Spin-Anteil der Kristallfeldaufspaltung hängt von der Entfernung zwischen den wechselwirkenden Spins ab: je geringer der Abstand umso stärker ist die Wechselwirkung. Da aber $|D_{T1}| < |D_{T2}|$ ist, sollte man erwarten, daß der Abstand zwischen dem Sauerstoffion und dem Titan beim Triplett T1 größer als beim Triplett T2 ist. Die Verhältnisse $E_{T1}/D_{T1} \approx E_{T2}/D_{T2}$ sind sehr ähnlich[4], was auf eine ähnliche Umgebung hinweist. Daraus kann man schließen, daß der Hauptunterschied zwischen den emittierenden Defektzentren T1 und T2 im Abstand zwischen den Ionen Ti^{3+} und O^- liegt.

Anhand der Tatsache, daß der Abstand zwischen den Ionen Ti^{3+} und O^- beim Triplett T1 größer ist als der beim Triplett T2 und daß der Al-O-Abstand beim kleinen Sauerstoffdreieck größer als der beim großen ist, kann man spekulieren daß bei T1 das Loch bei einem Sauerstoffion des kleinen und bei T2 beim großen Dreieck eingefangen ist. Auch die oben erwähnte Ähnlichkeit der entsprechenden Winkel β unterstreicht diese Möglichkeit. Ohne weitere Untersuchungen bleibt dieser Zusammenhang, „T1 $\leftrightarrow$ kleines Dreieck" und „T2 $\leftrightarrow$ großes Dreieck", jedoch Spekulation, insbesondere da die beobachteten α-Winkel des $\hat{D}$-Tensors nicht mit den Strukturdaten übereinstimmen.

Wie schon früher erwähnt, wird in der Literatur über unterschiedliche Lebens-

[4] $E_{T1}/D_{T1} \approx 0.11$ und $E_{T2}/D_{T2} \approx 0.16$

Parameter	kleines Δ	großes Δ	T1	T2
Emission			blau	grün
T_1,τ			$T_1 > \tau$	$T_1 > \tau$
α	90.0°	86.2°	99.3°	87.3°
β	47°	64.4°	50.4°	62.7°
γ	–	–	-55°	-44°
Bindungslänge	1.97	1.86	l(T1) > l(T2)	
g_x	–	–	1.999	1.985
g_y	–	–	1.958	1.987
g_z	–	–	1.941	1.985
D	–	–	+0.306	0.342
E	–	–	+0.034	0.054

Tabelle 6.1: Zusammenfassung der Kristall- und der Defektstruktur für T1 und T2

dauern der blau- und grün-emittierenden Banden berichtet. In der vorliegenden Arbeit wurden aber Hinweise auf eher gleiche Lebensdauern gewonnen. Um diesen Widerspruch mit der Literatur aufzulösen, kann die Existenz von mehr als zwei Lumineszenzzentren vorgeschlagen werden, die im blau-grünen Bereich emittieren. Die langlebige blaue Teilbande kommt von einem Defektzentrum, das sowohl in Lebensdauermessungen als auch in den ODMR-Messungen gesehen wird. Bei der grünen Teilbande handelt es sich aber um zwei Defektzentren. Das eine davon wird in Lumineszenzmessungen anhand der viel geringeren Lebensdauer erkannt [12]. Das andere ist das Defektzentrum, das in den ODMR-Messungen als emittierender Triplett-Zustand gesehen wird. Dieser besitzt dann eine mit dem blau-emittierenden Triplett-Zustand vergleichbare Lebensdauer. Bei dieser Erklärungsmöglichkeit bleibt jedoch der Grund unklar, warum die Lebensdauermessungen keine langlebige grüne Teilbande aufweisen. Da in dieser Arbeit und in den Messungen der Lebensdauer [12] verschiedene Proben verwendet worden sind, ist eine mögliche Erklärung, daß diese Proben jeweils unterschiedliche grün-emittierende Defektzentren bilden, die sich hauptsächlich in der Lebensdauer der Emission unterscheiden.

Eine Existenz verschiedener grün-emittierender Defektzentren könnte aus folgenden Überlegungen möglich sein. Um die Herkunft und die kürzere Lebensdauer der grün-emittierenden Defektzentren zu beschreiben, wurde das Charge-Transfer-Modell vorgeschlagen, wobei der positive Ladungsüberschuß von Ti^{4+} mit einem direkt benachbarten, relativ zum Gitter negativ geladenen Defekt kompensiert wird [11]. In Al_2O_3 gilt die Existenz von Al-Vakanzen als gesichert [56]. Bei Ti-dotierten Proben kann die Ladungskompensation durch solche Aluminiumvakanzen geschehen, wobei eine Aluminiumvakanz für drei Ti^{4+}-Ionen benötigt wird. Da durch die ODMR-Untersuchungen Hinweise für eine Zugehörigkeit der blauen und der grünen Lumineszenzzentren zu verschiedenen Sauerstoffdreiecken gewonnen wurden, ist zu erwarten, daß sowohl die großen als auch die kleinen Sauerstoffdreiecke einer Aluminiumvakanz benachbart sein können. Diese gestörten Defektzentren werden dann aber möglicherweise in der ODMR wegen ihrer kurzen Lebensdauer nicht gesehen.

Ein anderer Weg, die Lebensdauermessungen und die Ergebnisse der ODMR konsistent zu erklären, besteht in folgender Annahme. In unserem Ratengleichungsmodell wurde von gleicher Besetzungsrate der drei Zeeman-Niveaus $m_S = 0$ und $m_S = \pm 1$ durch die optische Anregung ausgegangen. Wir fordern nun für die Situation $B = 0$, bei der die Lebensdauermessungen gemacht wurden, eine ungleiche Bevölkerung der im Nullfeld aufgespaltenen Zustände $m_S = 0$ und $m_S = \pm 1$[5]. Diese Situation ist durch unterschiedliche Relaxationswege nach der optischen Anregung durchaus denkbar und kann sich von der bei Anwesenheit eines Magnetfeldes grundsätzlich unterscheiden, da die ODMR bei Feldern stattfindet, wo die Zeeman-Energie größer als die Nullfeldaufspaltung ist. Nimmt man nun noch ein negatives D für T2 an, so werden für $B = 0$ bei T2 vornehmlich die ($m_S = \pm 1$)-Zustände besetzt und bei T1 hauptsächlich der $m_S = 0$. Beide Triplett-Systeme T1 und T2 können nun ähnliche Lebensdauern haben, z. B. 47 μs für Emission aus $m_S = \pm 1$ und 1.4 ms für Emission aus $m_S = 0$ (beobachte Lebensdauern bei 10 K). Im blauen Spektralbereich (T1) wird nur $\tau_{m_S=0}$ beobachtet (positives D, $m_S = 0$ besetzt) und im grünen (T2) wird $\tau_{m_S=\pm 1}$ beobachtet (negatives D, $m_S = \pm 1$ besetzt). Damit wäre der Widerspruch zwischen ODMR- und Lebensdauermessungen aufgehoben.

[5]Bei Vernachlässigung des Kristallfeldparameters E, unter dessen Wirkung $m_S = -1$ und $m_S = +1$ im Nullfeld aufspalten.

Kapitel 7

Übersicht der wichtigsten Ergebnisse

1. Über die blaue Lumineszenz des Al_2O_3:Ti wurde die ODMR von zwei unterschiedlichen angeregten Triplett-Zuständen T1 und T2 identifiziert.

2. Die ODMR Daten der Triplett-Zustände stehen in Übereinstimmung mit dem Ti^{4+}-O^{2-}-Charge-Transfer-Modell. Im angeregten Zustand befindet sich ein Elektron beim Titan und ein Loch bei einem Sauerstoffion, also Ti^{3+}-O^{-}. Elektron und Loch koppeln zu einem Triplett-System.

3. T1 besitzt die Feinstrukturparameter D=0.306 cm^{-1} und E=0.034 cm^{-1}. Das Zentrum ist der 410 nm Lumineszenzbande zuzuordnen.

4. T2 besitzt die Feinstrukturparameter D=0.342 cm^{-1} und E=0.054 cm^{-1}. Das Zentrum ist der 480 nm Lumineszenzbande zuzuordnen.

5. Eine der Hauptachsen der Feinstrukturtensoren liegt fast parallel zu den Richtungen der Al-O-Bindungen des ungestörten Kristallgitters. Diese Hauptachse ist die z-Achse des dominierenden axialen Anteils des Kristallfeldes. Damit ist anzunehmen, daß beide Zentren aus dem Cluster Ti^{3+}_{Al}-O^{-}_{O} bestehen. Beide Ionen nehmen somit näherungsweise reguläre Gitterplätze ein.

Kapitel 8

Zusammenfassung

Für viele optische Anwendungen ist es wichtig, auch die Mikrostruktur des optisch aktiven Defektes zu kennen. Diese Kenntnis erlaubt dann, die Kristalle gezielt zu modifizieren, da ihre Eigenschaften durch Defekte oft entscheidend beeinflußt werden. Jedoch gestatten rein optische Untersuchungsmethoden nur, die makroskopischen Defekteigenschaften zu beobachten. Ganz im Gegensatz dazu kann mit der Elektronen-Spin-Resonanz die mikroskopische Struktur des Defekts untersucht werden. Optisch nachgewiesene magnetische Resonanz stellt eine Kombination dieser beiden Methoden dar und ermöglicht es, sowohl die makroskopischen als auch die mikroskopischen Eigenschaften eines Defekts gleichzeitig zu erforschen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Meßanordnung zum Nachweis der Elektronen-Spin-Resonanz durch Beobachtung der Lumineszenz aufgebaut. Diese Methode wird ODMR genannt. Mit der neu aufgebauten ODMR-Anlage wurde Elektronen-Spin-Resonanz in dem Lasermaterial Al_2O_3:Ti nachgewiesen, wodurch neue Erkenntnisse über die in der Literatur kontrovers diskutierte Struktur des Lumineszenzzentrums gewonnen werden konnten.

Neben der weithin in Lasern verwendeten infraroten Lumineszenzbande zeigen Al_2O_3:Ti-Kristalle unter UV-Anregung eine breite blau-grüne Emission, die aus zwei überlappenden Teilbanden besteht. Die eine hat das Maximum bei ca. 410 nm („blaue Bande“) und die andere bei 480 nm („grüne Bande“). Die Anregung beider Lumineszenzbanden findet bei 250 nm bzw. 270 nm statt. Ebenso ist bekannt, daß diese Banden unterschiedliche Lebensdauern des angeregten Zustands haben. Bei 10 K betragen diese ca. 1 ms bzw. 50 μs.

Um diese blau-grüne Lumineszenz zu erklären, sind unterschiedliche Modelle vorgeschlagen worden. Die Lumineszenz soll von F^+-Zentren oder von Ti-Zentren verursacht werden. Bei dem F^+-Zentrum handelt es sich um eine O^{2-}-Vakanz mit einem eingefangenen Elektron. Die Anregung und die Emission findet bei Übergängen zwischen den Zuständen dieses Zentrums statt. Alternativ wurde die blau-grüne Lumineszenz Übergängen des Ti^{3+}-Ions oder Charge-Transfer-Übergängen des Ti^{4+}-Ions zugeordnet. Letzteres Modell beschreibt das Lumineszenzzentrum mit einem Ti^{4+}-O^{2-}-Komplex als Grundzustand und einem Ti^{3+}-

O^--Komplex als angeregten Zustand. Bei der Anregung durch Licht wird mit einem Elektron des O^{2-}-Ions das Ti^{4+} auf Ti^{3+} umgeladen. Das auf dem Sauerstoffion gebliebene Loch koppelt mit dem Elektron auf dem Titanion. Die Emission entsteht während der Rekombination des Loches und des Elektrons, wodurch das System wieder in den Grundzustand zurückkehrt.

Nach der Entdeckung der „grünen“ Teilbande wurde diese mit dem 4s→3d Übergang innerhalb eines Ti^{3+}-Ions erklärt. Später ist diese Teilbande jedoch ebenfalls mit dem eben erwähnten Ti^{4+}-O^{2-}-Charge-Transfer-Modell erklärt worden. Das Zentrum ist in diesem Fall jedoch von einer Al-Vakanz gestört.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten ODMR-Messungen haben folgende Ergebnisse geliefert. Es wurden zwei ähnliche Triplett-Systeme (T1: $g_{x,y,z} = 1.999, 1.958, 1.941$, $D = 0.306$, $E = 0.034$, T2: $g_{x,y,z} = 1.985, 1.987, 1.985$, $D = 0.342$, $E = 0.054$) beobachtet, wobei jedes in einer eigenen Lumineszenz-Teilbande nachweisbar ist. Das Zentrum T1 wird in der blauen und T2 in der grünen Bande beobachtet.

Dies läßt folgende Aussagen über die in der Literatur vorhandenen Modelle zu. Da die Lumineszenz-Zentren angeregte Tripletts sind, können Dublett-Systeme wie die F^+-Zentren oder Ti^{3+}-Ionen ausgeschlossen werden. Dagegen sind die Beobachtungen verträglich mit dem Ti^{4+}-O^{2-}-Charge-Transfer-Modell.

Beide Lumineszenzbanden entstehen durch die Rekombination von Ti^{3+}-O^--Zentren des Typs T1 und T2, die durch den Charge-Transfer-Übergang eines Elektrons vom Sauerstoff zum Ti^{4+} entstehen. Elektron und Loch koppeln zu einem Triplett-System. Das Loch ist bei beiden Zentren an einem dem Titanion benachbarten Sauerstoffion lokalisiert. Dies wird daraus geschlossen, daß diejenige Hauptachse des Feinstrukturtensors $\hat{D}$, die die Axialität der Zentren beschreibt, ungefähr parallel zur Richtung der Al-O-Bindungen im ungestörten Kristallgitter liegt. Dabei treten für jedes Zentrum, T1 und T2, nur jeweils drei der sechs möglichen Sauerstoffnachbarn als Loch-Fallen auf.

Im angeregten Zustand befindet sich das Elektron auf dem Titanion im gleichen Zustand wie das in dem Grundzustand des Ti^{3+}-Ions. Der große Unterschied zwischen den in der ESR des Grundzustands gemessenen g-Werten ($g_{||} = 1.067$, $g_{\perp} < 0.1$ aus [52]) und dem hier gewonnenen fast isotropen g-Faktor ($g \approx 2$) kann durch das „Quenchen“ des Bahndrehimpulses erklärt werden, der bei niedrigsymmetrischem System wie Ti^{3+}-O^- auftritt.

Für beide Zentren ist das Verhältnis aus axialem und orthorhombischem Kristallfeldparameter $|D|/E$ ungefähr gleich. Dies läßt auf eine ähnliche Struktur der Umgebung schließen, was das Bild unterstützt, daß beide Zentren fast identisch aufgebaut sind. Der axiale Kristallfeldanteil (Parameter D) von T2 ist etwas größer als der von T1. Dies kann durch einen kleineren Abstand von Elektron und Loch, d. h. von Ti^{3+} und O^- erklärt werden [55], da die Kopplung zwischen den Spins dann stärker sein wird. In ungestörtem Al_2O_3 weisen drei der sechs einem Al-Ion benachbarten Sauerstoffionen einen kleineren Abstand auf als die anderen drei Ionen. Die drei Sauerstoffionen mit gleichem Abstand bilden jeweils Dreiecke, wobei das mit dem kleineren Abstand eine größere Seitenlänge aufweist. Es besteht nun die Möglichkeit, daß die beiden Zentren T1 und T2 sich lediglich darin unterscheiden, daß das Loch einmal auf einem Ion des kleinen und einmal auf einem des großen Dreiecks eingefangen ist. Wegen der Größe von D wäre T1 dann dem kleinen und T2 dem großen Dreieck zuzuordnen. Auch die beobachteten Hauptachsenrichtungen des Kristallfeldtensors sind mit dieser Zuordnung verträglich.

Jedoch ist aus Modellberechnungen bekannt[1], auf welche komplizierte Weise sich Kristallfeldparameter aus der lokalen Geometrie und den interatomaren Potentialen zusammensetzen. Deshalb sollte nicht ausgeschlossen werden, daß T2 ein durch eine assoziierte Störstelle modifiziertes T1-Zentrum darstellt oder umgekehrt. Die erstgenannte Möglichkeit wurde in der Literatur vorgeschlagen, um die kürzere Lebensdauer der grünen Lumineszenzbande zu erklären.

Bei der Untersuchung von $LiNbO_3$:Cr^{3+}-Kristallen konnte leider keine ODMR beobachtet werden. Die Ursache kann eine nicht ausreichende Lichtausbeute bei der untersuchten Probe und eine für diese Probe nicht ausreichende Empfindlichkeit der Meßapparatur sein. Es ist daher durchaus sinnvoll, an möglicherweise geeigneteren Kristallproben entsprechende Versuche zu wiederholen.

Obwohl die historisch ersten ODMR-Untersuchungen gerade im Rubin, also einem Laserkristall, durchgeführt wurden, fand diese Methode bisher sehr wenig Anwendung bei Lasermaterialien. Unsere Ergebnisse zeigen, daß die ODMR auch auf diesem Gebiet eine aussagekräftige Methode sein kann. Da Al_2O_3 und $YAlO_3$ sich in den Lumineszenzeigenschaften eingebauter Defektzentren sehr ähnlich sind, können die gewonnenen Erkenntnisse in vielen Fällen von Al_2O_3 auf $YAlO_3$ übertragen werden. So ist zum Beispiel die berühmte infrarote Al_2O_3:Ti^{3+}-Lumineszenzbande im $YAlO_3$:Ti^{3+} zu kürzeren Wellenlängen hin verschoben. Allerdings schlug Wegners und Petermanns Versuch, einen $YAlO_3$:Ti^{3+}-Laser für Emission im gelben Spektralbereich zu bauen, wegen einer parasitären Absorption fehl, die einem angeregten Zustand von Ti^{3+}-Ti^{4+}-Paaren zugeschrieben wurde [58, 59], welche neben den Ti^{3+}-Zentren bei der Kristallzüchtung entstehen. ODMR-Messungen könnten sicher für das System $YAlO_3$:Ti interessante Information liefern und beispielsweise das genannte Modell der parasitischen Absorption überprüfen.

[1] Siehe z. B. die Berechnung von D eines Fe^{3+}-O^{2-}-Komplexes in $KTaO_3$ durch Schalenmodellrechnungen von Donnerberg et al. [57].

Anhang

Im Anhang werden die Messungen an $LiNbO_3$:Cr beschrieben. Des weiteren wird auf das Fitprogramm und das Vier-Niveau-Relaxationsmodell zur Berechnung der Lumineszenzintensität in Abhängigkeit vom Magnetfeld eingegangen.

Anhang A

Messungen an $LiNbO_3$:Cr^{3+}

Mit Chrom dotiertes $LiNbO_3$ stellt wegen der Kompliziertheit der Struktur der Cr-Defekte einen speziellen Fall dar [60]. Hinsichtlich der Thematik „Laserkristalle“ ist es mit dem in dieser Arbeit hauptsächlich behandelten Al_2O_3:Ti verwandt. Lithiumniobat besitzt starke strukturelle Ähnlichkeit mit Al_2O_3, so daß schon frühzeitig die Idee entstand, einen Rubin-ähnlichen Laser mit diesem Material zu realisieren. Da mit dem Wirtskristall $LiNbO_3$ Frequenzverdoppelung erzielt werden kann, ergäbe sich somit ein interessantes System, bei dem neben der Grundwellenlänge des Lasers gleichzeitig und ohne zusätzliche optische Komponenten die zweite Harmonische ausgestrahlt würde. Es hat sich aber gezeigt, daß das lumineszierende Cr^{3+}-Zentrum[1] eine geringe Lumineszenzausbeute aufweist, welche durch strahlungslose Konkurrenzübergänge bedingt ist[2]. Deshalb entsteht auch in diesem Fall der Gedanke, durch Klärung der Defektstruktur der lumineszierenden Cr^{3+}-Zentren die Defekteigenschaften so zu modifizieren, daß strahlungslose Übergänge reduziert oder ganz vermieden werden.

In der Literatur sind sowohl Absorptions- als auch Lumineszenzmessungen unter Berücksichtigung der Polarisationseigenschaften, sowie ODMR- und ESR-Messungen am Grundzustand von $LiNbO_3$:Cr^{3+} bekannt. Alle genannten Methoden außer der Lumineszenz liefern Informationen über die Struktur des Grundzustands. Die Lumineszenzmessungen lieferten unterschiedliche Informationen über die emittierenden Zustände. Es wurden mehrere R-Linien ($^2E - {}^4A$) entdeckt. Jedoch dürfte selten ein Gebiet so verwirrend in der Literatur dargestellt sein, wie die Emissionseigenschaften von $LiNbO_3$:Cr [62]. Die ODMR des angeregten Zustands könnte in diesem Fall die zur Klärung der Probleme fehlende Information liefern.

Es wurden daher innerhalb dieser Arbeit sowohl Lumineszenz- als auch ODMR-Messungen an $LiNbO_3$:Cr^{3+} angestrebt. Die Lumineszenzmessungen haben ähnliche Ergebnisse wie die in der Literatur bekannten geliefert. Die inten-

[1] Mittlerweile ist klar, daß in $LiNbO_3$ eine Vielzahl verschiedener Cr^{3+}-Zentren existieren [60].

[2] Außerdem besteht das Problem des „optical damage“ in diesen Kristallen [61].

sivsten R-Linien konnten klar identifiziert werden. Beim Versuch des Nachweises der ODMR in $LiNbO_3$:Cr^{3+} wurde die Ähnlichkeit des Systems mit Rubin berücksichtigt. Deshalb wurde versucht, die ODMR durch Messung der Gesamtintensität zu detektieren. Dies setzt allerdings den Mechanismus der resonanten Selbstabsorption von Al_2O_3:Cr^{3+} voraus. Mit dieser Methode wurden keine Resonanzen im Magnetfeldbereich von 0 mT bis 3000 mT bei Mikrowellenfrequenz von 34 GHz gesehen. Offenbar findet der Selbstabsorptionsmechanismus nicht statt, was damit erklärt werden kann, daß die Absorption der R-Linie bei $LiNbO_3$:Cr wesentlich geringer ist als die bei Rubin.

Aus Messungen des magnetischen Zirkulardichroismus der Absorption (MCDA) von $LiNbO_3$:Cr ist bekannt, daß für die R-Linien ein ausgeprägter MCDA beobachtet werden kann [19]. Die angeregten Zustände der R-Linien haben eine schwache Elektron-Gitter-Wechselwirkung, weshalb keine Stokes-Shift, d. h. keine Relaxation beobachtet wird. Daher werden die der Absorption und der Emission zugrundeliegenden Matrixelemente von den gleichen vibronischen Zuständen bestimmt. Dies gilt auch für die MCPE (magnetische Zirkularpolarisation der Emission), weshalb sie beobachtbar sein sollte. Die ODMR im angeregten Zustand über die MCPE ist dann völlig analog zur ODMR über den MCDA im Grundzustand. Auch hier wurde der Magnetfeldbereich von 0 mT bis 3000 mT untersucht, und es konnten ebenso keine Resonanzen gefunden werden.

Als mögliche Gründe für das Scheitern der ODMR mittels MCPE sind zu nennen: Die Lumineszenz der R-Linien von $LiNbO_3$:Cr ist im Vergleich zu der von Rubin recht schwach. Dies kommt von der konkurrierenden Emission aus dem $^4T_2$-Zustand. Es müssen daher für ODMR-Versuche mit $LiNbO_3$:Cr speziell gut lumineszierende Proben ausgesucht werden. Weiterhin besteht ein Problem beim Nachweis der Zirkularpolarisation mit dem vorhandenen Aufbau. Soll zirkularpolarisiertes Licht den Kryostaten verlassen, so dürfen keine depolarisierenden Elemente vorhanden sein. Jedoch sind die Fenster des Probenraumes herstellungsbedingt nicht eben (Glasbläserarbeit). Der beim Durchtritt durch unregelmäßig gewölbte Fenster verbundene Polarisationsverlust (anisotrope Reflexion) kann den Nachweis verhindert haben. Es erscheint daher nicht aussichtslos, mit optimierten Komponenten erneut zu versuchen, ODMR mittels MCPE bei $LiNbO_3$:Cr zu detektieren.

Anhang B

Das Fitprogramm

Das in unserer Arbeitsgruppe üblicherweise verwendete Programmpaket *R-Spectr* von V. G. Grachev erlaubt leider nicht, eine Verkippung der Probe bei einer Anpassung der gemessenen Spektren zu berücksichtigen. Wie in Kapitel 5.5.4 geschildert, mußte dies aber getan werden, um zufriedenstellende Fitergebnisse zu erhalten. Es wurde daher ein Fitprogramm in MATLAB geschrieben. Die Vorteile von MATLAB wurden schon in Kapitel 3.4 angedeutet.

Nach der Analyse der ODMR-Winkelabhängigkeiten hat es sich gezeigt, daß diese von angeregten Triplett-Systemen ($S = 1$) stammen. Der dazugehörige Spin-Hamiltonian hat die folgende Form:

$$H = H_Z + H_{CF},$$

wobei H_Z – die Magnetfeldaufspaltung und H_{CF} – die Kristallfeldaufspaltung ist.

Bei Betrachtung eines einzelnen Zentrums in seinem Hauptachsensystem mit der Basis $|m_S = +1\rangle$, $|0\rangle$ und $|-1\rangle$ ergibt sich für den Anteil der Zeeman-Aufspaltung:

$$H_Z = \mu_B \begin{pmatrix} g_z B_z & (g_x B_x - i g_y B_y)\sqrt{2}/2 & 0 \\ (g_x B_x + i g_y B_y)\sqrt{2}/2 & 0 & (g_x B_x - i g_y B_y)\sqrt{2}/2 \\ 0 & (g_x B_x + i g_y B_y)\sqrt{2}/2 & -g_z B_z \end{pmatrix},$$

wobei gilt μ_B – Bohrsches Magneton, $g_{x,y,z}$ – Hauptkomponenten des $\hat{g}$-Tensors, $B_{x,y,z}$ – Projektionen des Magnetfeldes auf die Achsen des Defektzentrums und $i = \sqrt{-1}$. Die Matrix der orthorhombischen Kristallfeldaufspaltung sieht in der selben Basis folgendermaßen aus:

$$H_{CF} = \begin{pmatrix} \frac{1}{3}D & 0 & E \\ 0 & -\frac{2}{3}D & 0 \\ E & 0 & \frac{1}{3}D \end{pmatrix},$$

wobei D der axiale Anteil und E der orthorhombische Anteil der Kristallfeldaufspaltung ist.

Nimmt man nun an, daß sämtliche Parameter ($g_{x,y,z}$, D und E) des Defektzentrums sowie die Winkel des Zentrensystems zu dem des Laborsystems und die Projektionen des Magnetfeldes auf das Laborsystem bekannt sind, können durch eine numerische Diagonalisierung die Eigenwerte der Matrix $H = H_Z + H_{CF}$ bestimmt werden, die die Energie der Zeeman-Niveaus angeben. Diese Energien werden in Abhängigkeit vom Magnetfeld aufgetragen, wodurch man ein Zeeman-Diagramm erhält. Unter Berücksichtigung der Auswahlregeln ($\Delta m_S = 1; 2$) lassen sich bei bekannter Mikrowellenenergie ($h\nu$) die Resonanzfeldstärken ermitteln. Durch Berechnung der Resonanzfelder für verschiedene Orientierungen des Magnetfeldvektors bezüglich des Laborsystems, läßt sich für ein bekanntes Zentrum der winkelabhängige Verlauf der Zweige simulieren.

Das Ziel ist jedoch, die Parameter eines unbekannten Zentrums zu berechnen. Dazu werden die Resonanzfelder B_{meas} der gemessenen Winkelabhängigkeit mit den Feldern B_{calc} der errechneten Winkelabhängigkeit verglichen, indem die Differenz $B_{meas} - B_{calc}$ gebildet wird. Mit der Methode der kleinsten Quadrate wird dann über Variation der vorhandenen Parameter nach dem Minimum des Wertes $S = \sum(B_{meas} - B_{calc})^2$ gesucht, wobei über alle Meßpunkte zu summieren ist. Beim Mininum von S entsprechen die Fitparameter den gesuchten Werten.

Sind mehrere Zentren vorhanden, die sich aufgrund der Kristallsymmetrie lediglich in ihrer Orientierung bezüglich der Magnetfeldrichtung unterscheiden, kann die Anpassung mit nur einem Satz von Fitparametern durchgeführt werden. Für die Anpassung wird ebenso nur ein Satz von Eulerwinkeln verwendet, da sich die Eulerwinkel für andere Zentrenorientierungen über die Symmetrieoperationen des Kristalls bestimmen lassen. Die mögliche Fehljustage der Probe bezüglich des Probenhalters führt allerdings auf eine falsche Annahme der Lage der Symmetrieachsen und damit auch auf falsch berechnete Eulerwinkel. Um dies zu vermeiden, wird eine Kippmatrix K eingeführt, die die Verkippung der Symmetrieachsen berücksichtigt.

Die obigen Überlegungen gelten auch für eine gleichzeitige Anpassung mehrerer Winkelabhängigkeiten mit dem Unterschied, daß dann für jede Winkelabhängigkeit eine eigene Kippmatrix verwendet wird.

Anhang C

Vier-Niveau-Relaxationsmodell

In diesem Kapitel werden die Grundlagen für das Spin-Triplett-Relaxationsmodell dargelegt. Dieses Modell dient der Berechnung der Vorzeichen der magnetischen Resonanzen und erlaubt die Bestimmung wichtiger Parameter zur Charakterisierung der angeregten Triplett-Zustände. Dies ist in den Kapiteln 6.3 und 6.4 ausführlich dargelegt worden.

Die verwendeten Zustände sowie die betrachteten Übergänge sind in Abb. C.1 dargestellt. Der Grundzustand entspricht einem Singulett-Zustand. Der angeregte Zustand entspricht dem Triplett-Zustand, der durch die starke Kopplung zwischen dem Loch beim Sauerstoff und dem Elektron beim Ti-Ion erzeugt wird. Die Zustände in diesem Modell werden mit $|1\rangle$ bis $|4\rangle$ bezeichnet, wobei $|1\rangle$ dem Grundzustand und $|2\rangle$ bis $|4\rangle$ den $|-1\rangle$-, $|0\rangle$- und $|+1\rangle$-Zuständen entsprechen. Die Besetzungen sind n_1, n_2, n_3 und n_4. Da angenommen wird, daß die Gesamtbesetzung konstant und auf 1 normiert ist, definieren wir $n_1 + n_2 + n_3 + n_4 = 1$. Wegen dieser Gleichung kann eine der Variablen (z. B. n_1) eliminiert werden.

Die nun beschriebenen Prozesse verändern die Besetzung der Niveaus. Die Anregung erfolgt aus dem Grundzustand $|1\rangle$ mit einer Wahrscheinlichkeit von $3\,e$, wobei gilt $e \ll 1$. Dies bedeutet, daß während des betrachteten Zeitintervalls nur ein kleiner Bruchteil von n_1 angeregt wird. Es wird willkürlich angenommen, daß die angeregten Zustände $|2\rangle$, $|3\rangle$, $|4\rangle$ mit gleicher Wahrscheinlichkeit e besetzt werden. Die Spin-Gitter-Relaxation findet zwischen den Unterniveaus des angeregten Zustands statt. Dabei sind nur die Übergänge zwischen $|2\rangle$ und $|3\rangle$ und $|3\rangle$ und $|4\rangle$ berücksichtigt, da die Energiedifferenz zwischen $|2\rangle$ und $|3\rangle$ und zwischen $|4\rangle$ und $|3\rangle$ von der Nullfeldaufspaltung abhängen ($D \neq 0$, $E \neq 0$). Die Modulation von D durch Gitterschwingungen stellt einen effizienten Relaxationsmechanismus dar. Die Indizes bei den entsprechenden Übergangswahrscheinlichkeiten W_{ij}^{SL} bezeichnen jeweils den Anfangs- $|i\rangle$ und den Endzustand $|j\rangle$. Der Spin-Gitter-Relaxation zufolge würde sich bei Abwesenheit anderer Prozesse nach der Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 das Boltzmann-Gleichgewicht bei der Temperatur T einstellen. Dabei hängen die Übergangswahrscheinlichkeiten mit der T_1-Zeit wie folgt zusammen: $W_{ij}^{SL} = (T_1)^{-1}/(1 + \exp((E_j - E_i)/(k_B \mathrm{T})))$.

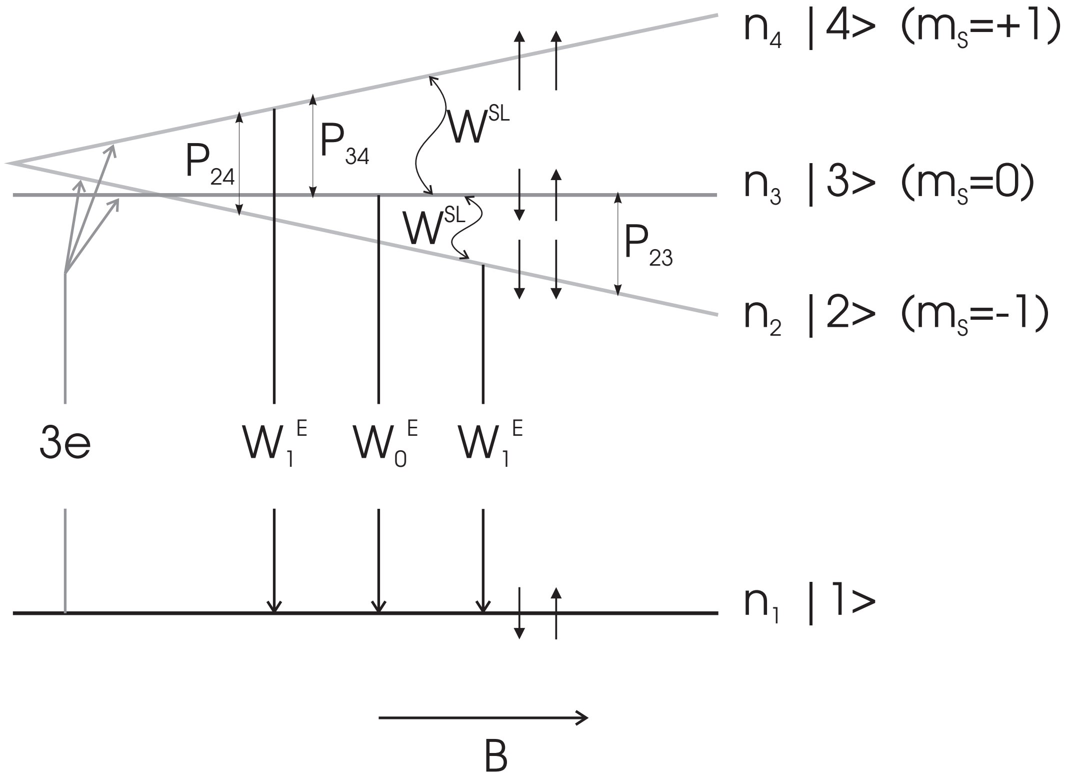

Abbildung C.1: Das Vier-Niveau-Relaxationsmodell. n_i – Besetzung der Niveaus. P_{ij} – Übergangswahrscheinlichkeit der Mikrowelle; W_{ij}^{SL} – Spin-Gitter-Relaxationswahrscheinlichkeit; W_0^E, W_1^E – Emissionswahrscheinlichkeiten aus den Niveaus $m_S = 0$ und $m_S = \pm 1$.

Ein mit der Spin-Gitter-Relaxation konkurrierender Prozeß ist die Emission, die mit einer Übergangswahrscheinlichkeit von W_0^E aus dem Niveau $|3\rangle$ mit $m_S = 0$ und einer Übergangswahrscheinlichkeit von W_1^E aus den Niveaus $|2\rangle$ und $|4\rangle$ mit $m_S = \pm 1$ stattfindet. Beide Größen W_0^E und W_1^E sind immer größer als e zu wählen, damit die angeregten Zustände noch schwach besetzt sind, was dem Experiment nahe kommen sollte. Das Verhältnis zwischen W_0^E und W_1^E hängt von den Bahnanteilen der angeregten Zustände und des Grundzustandes ab und kann ohne weitergehende Annahmen nicht eingeordnet werden. Es wird daher als freier Parameter betrachtet.

Des weiteren können zwischen den Niveaus $|2\rangle$, $|3\rangle$ und $|4\rangle$ die Mikrowellenübergänge erzeugt werden. Für diese Übergangswahrscheinlichkeiten gilt dann $P_{23} = P_{32}$, $P_{34} = P_{43}$ und $P_{24} = P_{42}$, wobei ihre Größe im Vergleich zu den anderen Übergangswahrscheinlichkeiten so gewählt wird, daß der ODMR-Effekt in der Besetzung deutlich sichtbar wird. In einer Simulation mit variierendem Magnetfeld werden die Mikrowellenübergangswahrscheinlichkeiten durch eine Gaußfunktion an der Resonanzstelle ein- bzw. ausgeschaltet.

Da die Meßzeiten für jeden Meßpunkt (ca. 1 s) viel größer als die Relaxations- und Übergangszeiten des Systems (ca. 1 ms) sind, interessiert uns nur der Gleichgewichtszustand des Systems. Somit können alle $\dot{n}_i = 0$ gesetzt werden, und das Gleichungssystem wird homogen.

$$\begin{aligned} en_1 - (W_{23}^{SL} + W_1^E + P_{23} + P_{24})n_2 + (W_{32}^{SL} + P_{32})n_3 + (P_{42})n_4 &= 0 \\ en_1 + (W_{23}^{SL} + P_{23})n_2 - (W_{32}^{SL} + W_{34}^{SL} + W_0^E + P_{32} + P_{34})n_3 & \\ +(W_{42}^{SL} + P_{42})n_4 &= 0 \\ en_1 + P_{24}n_2 + (W_{34}^{SL} + P_{34})n_3 - (W_{43}^{SL} + W_1^E + P_{42} + P_{43})n_4 &= 0 \end{aligned}$$

Mit der Nebenbedingung $n_1 = 1 - (n_2 + n_3 + n_4)$ kann es dann analytisch oder numerisch gelöst werden. Die Lösung hängt von den oben beschriebenen Parametern und damit indirekt auch von der Magnetfeldaufspaltung der Niveaus ab und liefert die Werte für n_2, n_3, n_4 (als Funktion vom Magnetfeld dargestellt in Abb. 6.5). Die Berechnung der Gesamtintensität der Emission erfolgt über $I = W_1^E(n_2 + n_4) + W_0^E n_3$. Diese Größe ist in den Abbildungen 6.7, 6.8, 6.9 als Ordinate aufgetragen.

Anhang D

Liste der eingesetzten Geräte

- **Multimeter:**
  - PREMA 6001
  - Keithley 2000
- **Photomultiplier:**
  - RSA-31034A
  - THORN-EMI 9203QB
- **Verstärker:**
  - Ithaco Dynatrac 393 Zwei-Phasen Lock-In-Verstärker
  - Ithaco Dynatrac 391A Ein-Phasen Lock-In-Verstärker
  - Stanford Research Systems Stromverstärker SRS 570
- **Netzgeräte:**
  - Brandenburg Photomultiplier-Versorgungsnetzgerät Modell 477-203
  - Thor Cryogenics 100A Magnetnetzgerät
  - Netzgerät für die Gunn-Diode (Eigenbau der Elektronikwerkstatt)
  - Netzgerät für die IMPATT-Diode (Eigenbau der Elektronikwerkstatt)
- **Weiteres:**
  - 18-Bit-Digitalrampe
  - wassergekühlter 0.01-Ω-Referenzwiderstand
  - 150-W-Xenon-Kurzbogenlampe
  - ISA Jobin Yvon H 10 UV Monochromator
  - SPEX 1681 Monochromator

Literaturverzeichnis

[1] B. di Bartolo, *Optical interactions in solids*, John Wiley & Sons (1968)

[2] B. Henderson, G. F. Imbusch, *Optical spectroscopy of inorganic solids*, Clarendon Press, Oxford (1989)

[3] P. Rennert, H. Schmiedel, Ch. Weißmantel, *Kleine Enzyklopedie Physik*, VEB Bibliographisches Institut, Leipzig (1986)

[4] Exciton Inc., *Laser wavelength chart*, Laser Focus World **32**(6), 219 (1996)

[5] Spectra-Physics, *Tsunami* Ti*:sapphire lasers*, Datenblatt

[6] Photonics Industries International Inc., *Tunable kHz* Ti*:Sapphire Laser*, Datenblatt

[7] Union Carbide, Cr^{4+}:YAG *laser rods*, Laser Focus World **32**(6), 289 (1996)

[8] A Hitachi Metals/Melles Griot Venture, *ICD-430 Blue Solid-State Laser*, Datenblatt

[9] H. W. Messenger, *Blue-emitting* Cr:LiSAF *laser enters the market*, Laser Focus World **32**(6), 17 (1996)

[10] W. Chen, H. Tang, C. Shi, J. Deng, J. Shi, Y. Zhou, S. Xia, Y. Wang, S. Yin, Appl. Phys. Lett. **67**(3), 317 (1995)

[11] M. Yamaga, T. Yosida, S. Hara, N. Kodama, B. Henderson, J. Appl. Phys. **75**(2), 1111 (1994)

[12] B. Macalik, L. E. Bausá, J. García-Solé, F. Jaque, J. E. Muñoz Santiuste, I. Vergara, Appl. Phys. A **55**, 144 (1992)

[13] W. C. Wong, D. S. McClure, S. A. Basun, M. R. Kokta, Phys. Rev. B **51**(9), 5693 (1995)

[14] W. C. Wong, D. S. McClure, S. A. Basun, M. R. Kokta, Phys. Rev. B **51**(9), 5682 (1995)

[15] J. E. Wertz, J. R. Bolton, *Electron Spin Resonance: Elementary Theory and Practical Applications*, McGraw-Hill Book Company, New York (1972)

[16] B. Henderson, G. F. Imbusch, Contemp. Phys. **29**(3), 235 (1988)

[17] E. O. Schulz-Du Bois, *Paramagnetic spectra of substituted sapphires – Part I: Ruby*, The Bell System Technical Journal S. 271–290 (1959)

[18] F. Varsanyi, D. L. Wood, A. L. Schawlow, Phys. Rev. Lett. **3**(12), 544 (1959)

[19] O. Thiemann, *Untersuchungen des Magnetischen Zirkulardichroismus (MCD) an* Cr^{3+}*- und* Ti^{3+}*-Zentren in* $LiNbO_3$ *und* Al_2O_3, Verlag Shaker (1992)

[20] S. Geschwind, R. J. Collins, A. L. Schawlow, Phys. Rev. Lett. **3**(12), 545 (1959)

[21] C. P. Poole, Jr., H. A. Farach, *Theory of magnetic resonance*, John Wiley & Sons

[22] A. J. Hoff, *Optically-detected magnetic resonance of triplet states*, Advanced EPR : applications in biology and biochemistry S. 633–684 (1989)

[23] T. Muramoto, J. Phys. Soc. Japan **35**(3), 921 (1973)

[24] J.-M. Spaeth, F. Lohse, J. Phys. Chem. Solids **51**(7), 861 (1990)

[25] I. Wieder, Phys. Rev. Lett. **3**(10), 468 (1959)

[26] C. P. Poole, Jr., *Electron Spin Resonance*, John Wiley & Sons (1983)

[27] T. Muramoto, Y. Fukuda, Memoirs of the Faculty of Science, Kyoto University, Series of Physics, Astrophysics, Geophysics and Chemistry **32**(2), 29 (1968)

[28] Brandenburg, *High voltage power supplies*, Datenblatt

[29] J. J. Davies, J. Phys. C **11**, 1907 (1978)

[30] Ithaco Inc., *Instruction and maintenance manual Dynatrac 3 Lock-In analyzer, Ithaco model 393* (1975)

[31] A. Szmyrka, L. Lipiński, Proceedings of the sixth International Cryogenic Engineering Conference S. 202–204 (1976)

[32] Thor Cryogenics Ltd., *6 Tesla superconductive magnet. Operating instructions.* S. 8

[33] J. O. Artman, J. C. Murphy, J. Chem. Phys. **38**(7), 1544 (1963)

[34] D. S. McClure, J. Chem. Phys. **36**(10), 2757 (1962)

[35] R. E. Newnham, Y. M. de Haan, Z. Kristallographie **117**, 235 (1962)

[36] S. Geschwind, J. P. Remeika, Phys. Rev. **122**(3), 757 (1961)

[37] F. A. Kröger, *Some Aspects of the Luminescence of Solids*, Elsevier Publ. Co., Amsterdam (1948)

[38] A. J. H. Macke, Phys. Stat. Solidi A **39**, 117 (1977)

[39] R. C. Powell, J. L. Caslavsky, Z. AlShaieb, J. M. Bowen, J. Appl. Phys. **58**, 2331 (1985)

[40] R. C. Powell, G. E. Venikouas, L. Xi, J. K. Tyminski, M. R. Kokta, J. Chem. Phys. **84**(2), 662 (1986)

[41] R. Reisfeld, M. Eyal, Ch. K. Jørgensen, Chimia **41**, 117 (1987)

[42] A. Lupei, V. Lupei, C. Ionescu, H. G. Tang, M. L. Chen, Opt. Commun. **59**(1), 36 (1986)

[43] G. Blasse, J. M. Verweij, Mater. Chem. Phys. **26**, 131 (1990)

[44] L. E. Bausá, I. Vergara, F. Jaque, J. García-Solé, J. Phys. Cond. Matt **2**, 9919 (1990)

[45] B. D. Evans, J. Lumin. **60 & 61**, 620 (1994)

[46] A. Abragam, B. Bleaney, *Electron paramagnetic resonance of transition ions*, Clarendon Press, Oxford (1970)

[47] S. Choi, T. Takeuchi, Phys. Rev. Lett. **50**(19), 1474 (1983)

[48] V. V. Arutyunyan, V. A Gevorkyan, N. E. Grigoryan, U. M. Martirosyan, Sov. Phys. Solid State **30**(8), 1332 (1988)

[49] V. V. Harutunyan, N. E. Grigoryan, V. A Gevorkyan, G. N. Eritisyan, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research **A282**, 622 (1990)

[50] V. V. Harutunian, V. A Gevorkian, N. E. Grigorian, G. N. Eritisian, phys. stat. sol. (b) **160**, K71 (1990)

[51] J. A. Weil, J. R. Bolton, J. E. Wertz, *Electron Paramagnetic Resonance*, Wiley, New York (1994)

[52] N. E. Kask, L. S. Kornienko, T. S. Mandel'shtam, A. M. Prokhorov, Sov. Phys. Solid State **5**, 1677 (1964)

[53] S. Juppe, O. F. Schirmer, Phys. Lett. A **117**, 150 (1986)

[54] R. H. Clarke, *Triplet State ODMR Spectroscopy*, John Wiley & Sons (1982)

[55] K. S. Song, R. T. Williams, *Self-Trapped Excitons*, Springer-Verlag (1993)

[56] K. P. D. Lagerof, T. E. Mitchell, A. H. Heurer, J. Am. Ceram. Soc. **72**, 2159 (1989)

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

[58] T. Wegner, K. Petermann, Appl. Phys. B **49**, 275 (1989)

[59] K. Petermann, Opt. Quantum Electron. **22**, S199 (1990)

[60] G. I. Malovichko, V. G. Grachev, private Mitteilung und wird veröffentlicht

[61] O. F. Schirmer, O. Thiemann, M. Wöhlecke, J. Phys. Chem. Solids **52**, 185 (1991)

[62] P. I. Macfarlane, K. Holliday, J. F. H. Nicholls, B. Henderson, J. Phys.: Condens. Matter. und Zitate darin **7**, 9643 (1995)

Publikationsliste

1. U. Rogulis, J.-M. Spaeth, I. Tale, E. Ruza, *ODEPR of Indium colour centres in the X-irradiated storage phosphor* KBr:In, Radiation Effects and Defects in Solids **134**, 471 (1995)

2. H.-J. Reyher, B. Faust, M. Käding, H. Hesse, E. Ruža, M. Wöhlecke, *Optical alignment of axial* Fe *centers in* $KTaO_3$, Phys. Rev. B **51**, 6707 (1995), Erratum: Phys. Rev. B **54**, 3662 (1996)

3. B. Sugg, H. Nürge, B. Faust, E. Ruža, R. Niehüser, H.-J. Reyher, R.A. Rupp, L. Ackermann, *The photorefractive effect in terbium gallium garnet*, Optical Materials **4**, 343 (1995)

4. E. Ruža, H.-J. Reyher, J. Trokšs, M. Wöhlecke, *Optically detected magnetic resonance via the blue luminescence of* Ti-*doped* Al_2O_3, J. Phys.: Condens. Matter **10**, 4297 (1998)

Danksagung

Diese Arbeit entstand in der Forschungsgruppe „Optische Spektroskopie“ des Fachbereichs Physik der Universität Osnabrück im Rahmen des Graduiertenkollegs „Mikrostruktur oxidischer Kristalle“.

Herrn Prof. Dr. O. F. Schirmer danke ich für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe und sein stimulierendes Interesse an der Themenstellung und dem Fortgang der experimentellen Arbeiten.

Mein besonderer Dank gilt Herrn apl. Prof. Dr. M. Wöhlecke, der mir die Durchführung dieser Arbeit im Rahmen des Graduiertenkollegs ermöglicht hat und bei Fragen stets hilfsbereit war. In erster Linie allerdings bedanke ich mich bei Herrn Dr. H.-J. Reyher, dessen stetige intensive Unterstützung beim Aufbau der Meßapparatur, bei der Durchführung der Experimente und ihrer Interpretation wesentlich zum Gelingen beigetragen hat.

Ich möchte mich weiterhin bei Herrn Dr. Jānis Trokšs vom Institut für Festkörperphysik der Universität Lettland in Riga bedanken, der einen wertvollen Beitrag zum Aufbau der Mikrowellentechnik und Elektronik geleistet hat. Bei Herrn Dr. Uldis Rogulis vom Institut für Festkörperphysik der Universität Lettland bedanke ich mich für die vielen erfolgreichen Diskussionen während der Analyse der Ergebnisse.

Des weiteren möchte ich mich auch bei Herrn Dipl.-Phys. O. Rauch für die erfolgreiche Zusammenarbeit im Rahmen seiner Diplomarbeit beim Aufbau der Meßapparatur bedanken.

Außerdem bin ich der ganzen Arbeitsgruppe, insbesondere Herrn Dr. B. Faust und Herrn Dipl.-Phys. N. Hausfeld, für die kollegiale Zusammenarbeit und die freundliche Unterstützung dankbar, die mir das Erlernen der deutschen Sprache erleichtert hat.

Schließlich danke ich der feinmechanischen Werkstatt und der Elektronikwerkstatt für die geleistete Hilfestellung.

Erklärung

Hiermit erkläre ich eidesstattlich, die vorliegende Arbeit selbständig und ohne unerlaubte Hilfe verfaßt, die verwendeten Hilfsmittel vollständig angegeben und noch keine Promotionsversuche unternommen zu haben.

Osnabrück, den 20. April 1998.

Egīls Ruža