

Hochfeld-ESR und Doppelresonanz an austauschgekoppelten Spinsystemen

Von der Fakultät für Mathematik und Physik
der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
genehmigte Abhandlung

Vorgelegt
von
Hans-Jürgen Kümmerer
aus Winnenden

Hauptberichter:	Prof. Dr. G. Denninger
Mitberichter:	Prof. Dr. J. Wrachtrup
Tag der mündlichen Prüfung:	17.10.2003

2. Physikalisches Institut der Universität Stuttgart
2004

Inhalt

Kapitel 1	Einleitung	1
Kapitel 2	Grundlagen der ESR und Doppelresonanz	4
2.1	Grundlagen der magnetischen Resonanz	4
2.2	Blochsche Gleichungen	6
2.3	Hyperfein-Wechselwirkung	9
2.4	Overhauser-Verschiebung	10
2.5	Dynamische Kernspinpolarisation (DNP)	15
2.6	Sättigungsverhalten der Overhauser-Verschiebung	18
2.7	Quadrupol-Wechselwirkung	21
2.8	Pulverspektrum	24
2.9	Relaxationstheorie	26
2.10	Adiabatic Fast Passage	34
Kapitel 3	Experimenteller Aufbau	38
3.1	Einführung	38
3.2	Warum der Trend zu höheren Feldern und Frequenzen?	39
3.3	Das W-Band-Spektrometer	41
3.4	Der W-Band-Resonator in Fabry-Perot-Anordnung	45
3.5	Eigenschaften des Resonators	56
3.6	Erweiterung für Doppelresonanzmessungen	58
3.7	Charakterisierung der Resonatoreigenschaften	60
Kapitel 4	Das System $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$	65
4.1	Grundlegendes	65
4.2	ESR-Spektrum	72
4.3	Overhauser-Übersichtsspektren	74
4.4	Thermischer Endwert	76
4.5	Vergleich von X- und W-Band	81
4.6	RF-Sättigung	83
4.7	Kalibrierung durch adiabatische Inversion	86
4.8	Vergleich mit den cw-Messungen	94

4.9	Untersuchung der Linienform	99
4.10	Entwicklung des Modells	102
4.11	Experimenteller Nachweis	104
4.12	Zuordnung der Linienbestandteile – effektiver Bohrscher Radius	109
4.13	Berechnung des elektrischen Feldgradienten	117
4.14	Relaxationsraten	122
4.15	Paramagnetische Verschiebung.....	127
4.16	Zuordnung der Linien	129
Kapitel 5	Das System Sodium Electro Sodalite (SES)	131
5.1	Struktur	131
5.2	Eigenschaften und Herstellung von SES.....	134
5.3	cw-ESR-Spektren und g -Faktor.....	137
5.4	Das Temperaturverhalten der ESR – Antiferromagnetischer Phasenübergang	141
5.5	Doppelresonanzmessungen in X- und W-Band	143
5.6	Overhauser-Verschiebung und thermischer Endwert	150
5.7	DNP im quadrupolaren System.....	157
5.8	Temperaturverhalten der Linienbreite	158
5.9	Overhauserverschiebung bei tiefen Temperaturen	160
5.10	Paramagnetische Verschiebung.....	164
Kapitel 6	Das System Si/Si_{1-y}C_y	172
6.1	Einführung in das System und den Probenaufbau	172
6.2	Intensität und Lage der ESR-Linie.....	175
6.3	Einfluss des elektrischen Mikrowellenfeldes	186
6.4	Die Anisotropie des g -Faktors	188
Kapitel 7	Zusammenfassung.....	197
7.1	Das System Ga ₂ O ₃	197
7.2	Das System SES	199
7.3	Das System Si/Si _{1-y} C _y	201
Kapitel 8	Anhang	203
8.1	Allgemeines zu Resonatoren.....	203

8.2	Sweepen eines supraleitenden Magneten	207
8.3	Weiteres zu Ga_2O_3	209
8.4	Overhauser-Messung ohne Linien-Lock-Regelung	211
8.5	Kalium-Bromid Pellet-Presstechnik	213

Kapitel 1

Einleitung

Ein Apfel, der seinen angestammten Platz am Ast eines Baumes verließ und zu Boden stürzte, veranlasste der Überlieferung [1] nach Sir Isaac Newton zur Entwicklung und Formulierung des Gravitationsgesetzes. Diese Frucht eignete sich neben dem Verzehr offensichtlich auch noch zum Gebrauch als physikalisches Messinstrument, das grundlegende Naturgesetze beobachtbar machte. Auch in der moderneren Physik sind Entdeckungen und die Messverfahren oder -apparate, die sie ermöglichten, aufs Engste mit einander verflochten. Die Fortschritte in Technologie und Wissenschaft bedingen allerdings eine zunehmende Komplexität und Spezialisierung der Versuchsaufbauten – nur in den seltensten Fällen eignen sie sich nebenbei noch als Nahrungsmittel.

Die innige Verbindung von Messmethodik und Messobjekt bildet auch die Grundlage der vorliegenden Arbeit. Mit der ESR (Elektronen Spin Resonanz) wird eine spektroskopische Methode eingesetzt, mit deren Hilfe sich lokalisierte wie auch delokalisierte paramagnetische Elektronenzustände untersuchen lassen. Dazu wird die Probe in ein Magnetfeld eingebracht und Mikrowellen geeigneter Frequenz ausgesetzt, was resonante Übergänge im elektronischen Spinsystem erzeugt. Mit der Overhauser-Spektroskopie bedient man sich ferner einer Doppelresonanztechnik, in der die Atomkerne als Sonden zur Abtastung der elektronischen Wellenfunktion heran gezogen werden.

Eine Tendenz der jüngeren Vergangenheit besteht nun darin, Feldstärke und Frequenz zu vergrößern und sich so Vorteile wie eine bessere spektrale Auflösung und damit das Hervortreten bisher verborgener Details zu verschaffen. Auch sollen dadurch die inneren Wechselwirkungen gegenüber der von außen aufgeprägten Zeeman-Aufspaltung nur noch kleine Störungen darstellen und damit die Beschreibung durch einfachere Theorien und Modelle ermöglicht werden. Eine prinzipiell erreichbare, höhere Empfindlichkeit schließlich schafft die Möglichkeit, auch kleinste Proben noch untersuchen zu können. Als Kehrseite ist mit diesen Bestrebungen allerdings auch ein Anstieg der Komplexität und des technologischen Anspruches verknüpft, weshalb der Hochfeldspektroskopie derzeit der Status einer Standardmethode noch verwehrt bleibt.

Ein beträchtlicher Teil dieser Arbeit ist dieser Erweiterung der bestehenden Messmethodik in neue Bereiche gewidmet. Dazu diente der Aufbau eines ESR- und Overhauser-Spektrometers aus teils kommerziell erhältlichen, teils selbstgebauten Komponenten, das im Vergleich zu den verbreiteten Apparaturen bei zehnfach größeren Magnetfeldern und Mikrowellenfrequenzen arbeitet. Anhand von drei ausgewählten Probensystemen werden exemplarisch die Vorzüge sowie

die erweiterten Möglichkeiten, aber auch die Nachteile des derzeitigen Standes der Hochfeldspektroskopie verdeutlicht:

Der Isolator Ga_2O_3 kann durch geeignete Verfahren bei der Herstellung in einen n-dotierten Halbleiter überführt werden. Die so eingebrachten Leitungselektronen sind weitgehend delokalisiert und weisen eine starke Hyperfeinkopplung mit den Gallium-Kernen des Wirtsgitters auf. Dies schafft ideale Voraussetzungen zur Anwendung der Overhauser-Spektroskopie, doch erst die Vergrößerung des äußeren Magnetfeldes gegenüber den konventionell eingesetzten Werten skaliert die Zeeman-Energie auf Werte, die sie über die inneren Wechselwirkungen dominieren lässt. Die nun mögliche, eindeutige Zuordnung bildet die Grundlage für die separate Untersuchung der Spektrallinien und eröffnet auf diese Weise den Zugriff auf weitere Probeneigenschaften. So kann etwa die eigentlich ausgemittelte Hyperfeinwechselwirkung rekonstruiert werden, und auch die Kernrelaxationsraten sind einer systematischen Analyse zugänglich gemacht.

Die Verbindung SES (Sodium Electro Sodalite) gehört der umfangreichen Materialklasse der Zeolite an, die sich in ihrem mikroskopischen Aufbau allesamt durch räumliche Gitterstrukturen auszeichnen. Die derart definierte, auf atomarer Skala poröse Struktur bestimmt auch weitgehend die chemischen und physikalischen Eigenschaften, indem Atome der verschiedensten chemischen Elemente in die Hohlräume eingelagert werden können. In SES befindet sich als Besonderheit im Zentrum eines jeden der konstituierenden Käfige genau ein paramagnetisches Elektron mit einer s-artigen Wellenfunktion. In ihrer Gesamtheit bauen sie ein dichtgepacktes bcc-Gitter auf und erfahren bei tiefen Temperaturen eine antiferromagnetische Kopplung. Die Wechselwirkung der Elektronen mit den sie direkt in tetraedrischer Anordnung umgebenden Natrium-Kernen konnte mit bisherigen NMR-Experimenten nur unzureichend untersucht werden, wohingegen sie sich aber in geradezu mustergültiger Weise als Grundlage für die Anwendung der Overhauser-Verschiebungsspektroskopie eignet. Zur Analyse des resultierenden Pulverspektrums erweist sich vor allem die gegenseitige Ergänzung der konventionellen X-Band- und der hier propagierten W-Band-Spektrometer als sehr erfolgreich.

Das Probensystem mit der Bezeichnung $\text{Si}/\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ beruht auf einer epitaktisch aufgetragenen Heterostruktur, deren Schichtabfolge einen rechteckförmigen Potentialtopf für Elektronen entstehen lässt. Die Befüllung dieses Quantum Wells wird durch Elektronen aus einer n-dotierten Spenderschicht sichergestellt und führt zur Ausbildung eines zweidimensionalen Elektronengases (2DEG). Diese beiden Schichten sind zwar durch eine Potentialbarriere voneinander getrennt, dennoch gestattet die verbesserte spektrale Auflösung der Hochfeldspektroskopie die Beobachtung und korrekte Beschreibung zweier Austauschprozesse zwischen dem 2DEG und der Spenderschicht. Auch lässt sich der Einfluss der inneren Wechselwirkungen auf die Größe des g -Faktors sowie dessen Anisotropie quantitativ erfassen und deuten.

Die Arbeit ist wie folgt aufgebaut: Dieser Einleitung folgt ein Kapitel über die Grundlagen der ESR- und Doppelresonanz, in dem ferner die für die untersuchten Proben relevanten Wechselwirkungen beschrieben werden. Auch wird in diesem Kapitel in die Methodik der Messungen eingeführt, insofern es das in einschlägigen Lehrbüchern vermittelte Wissen übersteigt. Da der Aufbau des W-Band-Spektrometers einen beträchtlichen Aufwand – auch zeitlich – darstellte, ist den technischen Aspekten des Spektrometers ein eigenes Kapitel gewidmet, das in seinem Umfang vielleicht über das sonst übliche Maß hinausgeht. Der Nutzen dieses Spektrometers wird in drei experimentellen Kapiteln mit den Ergebnissen der Untersuchungen der drei genannten Probensysteme dargelegt. Ein Anhang schließlich dient zur Abrundung, indem einige nützliche Zusatzinformationen gegeben werden, die den Lesefluss im Hauptteil unnötig unterbrechen würden.

Kapitel 2

Grundlagen der ESR und Doppelresonanz

Dieses Kapitel dient der Einführung in die Grundlagen der Elektronenspinresonanz (ESR) und ihrer Erweiterung zur Elektron-Kern-Doppelresonanz. Von den vielen möglichen Doppelresonanztechniken wird das Hauptaugenmerk auf das Verfahren der Overhauser-Verschiebungsspektroskopie gelegt. Da es sich hierbei um eine weniger verbreitete Methode handelt, wird sie ausführlich beschrieben.

Viele der Grundlagen werden zunächst an einem einfachen Modellsystem erläutert, um dann auf die komplexeren, in dieser Arbeit konkret untersuchten Systeme erweitert zu werden. Dieses Kapitel dient aber auch zur Festlegung der Begriffe und zur eindeutigen Benennung der physikalischen Größen, die für die Arbeit wichtig sind.

2.1 Grundlagen der magnetischen Resonanz

Neben seiner Ladung $-e$, seiner Masse m_e und seinen Orts- sowie Impulskoordinaten zeichnet das Elektron einen weiteren Freiheitsgrad aus, den Spin \mathbf{S} . Diesem ist ein mechanischer Drehimpuls $\mathbf{L} \equiv \mathbf{S}$ sowie ein magnetisches Dipolmoment $\boldsymbol{\mu} = -g\mu_B\mathbf{S}/\hbar$ zugeordnet, welches in einem Magnetfeld \mathbf{B}_0 der Feldstärke B_0 die potentielle Energie E erfährt:

$$E = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}_0 = g\mu_B\mathbf{S} \cdot \mathbf{B}_0/\hbar = g\mu_B B_0 m_s = \gamma \hbar B_0 m_s \quad (2.1)$$

Dabei ist g der elektronische Landé-Faktor, der die Abweichung vom klassisch erwarteten Verhalten beschreibt und für freie Elektronen den Wert $g_e = 2,002322$ annimmt. Das Bohrsche Magneton μ_B ist die Grundeinheit des magnetischen Moments, erzeugt durch einen Kreisstrom aus einer einzelnen Elementarladung $+e$ mit einem mechanischen Drehimpuls \hbar . Die Spinkomponente parallel zum Magnetfeld \mathbf{B}_0 kann hierbei die Werte $S_z = m_s \cdot \hbar$ annehmen. Für die ganz- oder halbzahlige magnetische Quantenzahl m_s existieren $2S+1$ Werte zwischen $-S$ und $+S$. Die ebenfalls ganz- oder halbzahlige Spinquantenzahl S beschreibt damit in Einheiten von \hbar den Maximalwert der Spinkomponente in Quantisierungsrichtung.

Einem magnetischen Dipolübergang mit $\Delta m_s = 1$ entspricht die Energiedifferenz

$$\Delta E = h\nu = \hbar\omega = g\mu_B B_0, \quad (2.2)$$

was für freie Elektronen zu einem Verhältnis zwischen Frequenz ν und Feld B_0 von etwa 28 GHz/T führt. Oftmals wird auch das gyromagnetische Verhältnis

$\gamma \equiv |\boldsymbol{\mu}|/|\mathbf{S}| = g\mu_B/\hbar$ als Proportionalitätskonstante verwendet, womit sich Gl. (2.2) auf den einfachen Ausdruck $\omega = \gamma B_0$ reduziert.

Für einen Kern mit dem Spin I gelten analoge Beziehungen, allerdings definiert man angesichts der zum Elektron inversen Ladung ein magnetisches Moment von $\boldsymbol{\mu} = +g_n\mu_k\mathbf{I}/\hbar$ und erhält

$$E = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}_0 = -g_n \mu_k \mathbf{I} \cdot \mathbf{B}_0 / \hbar = -g_n \mu_k B_0 m_I = -\gamma_n \hbar B_0 m_I. \quad (2.3)$$

Das Kernmagneton μ_k leitet sich aus dem Bohrschen Magneton μ_B durch Reduktion auf den Bruchteil aus Elektronen- zu Protonenmasse (m_e/m_p) ab. Auf Grund der unterschiedlichen Vorzeichen der g -Faktoren von Proton und Neutron kommen auch in g_n beide Vorzeichen für alle Isotope mit annähernd gleicher Häufigkeit vor. Diese Kernzustände zu manipulieren ist das originäre Aufgabengebiet der Kernspinresonanz (NMR, nuclear magnetic resonance), aber auch verschiedene Elektron-Kern-Doppelresonanztechniken haben dies zum Ziel.

Bei üblichen¹ ESR und NMR-Experimenten werden nicht die Eigenschaften einzelner Spins, sondern Ensemblemittelwerte erfasst. Eine derartige Beobachtungsgröße ist die Summe aller magnetischen Momente der einzelnen Spins innerhalb der Probe. Bezieht man diese Größe auf des Volumen V , so erhält man mit

$$\mathbf{M} = \frac{1}{V} \sum_i \boldsymbol{\mu}_i \quad (2.4)$$

die makroskopische *Magnetisierung*. Sie stellt also die Volumendichte der magnetischen Momente dar. Abweichend davon bietet es sich beispielsweise bei zweidimensionalen Strukturen an, die Magnetisierung nicht auf das Volumen, sondern auf die Fläche zu beziehen. Die *Polarisation*

$$\mathbf{P} = \frac{\mathbf{M}}{n} \quad (2.5)$$

gibt als Quotient aus der Gesamtmagnetisierung \mathbf{M} und der Anzahldichte n der Spins den mittleren Beitrag eines einzelnen Spins an. Die *relative Polarisation* $p = P/\mu$ beschreibt als dimensionslose Größe den mittleren Beitrag eines Spins gemessen am maximal möglichen Wert μ . Die *Suszeptibilität*

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (2.6)$$

steht quasi für die Magnetisierung eines Spinsystems pro angelegter Magnetfeld-einheit. Mit den Definitionsgleichungen

$$B = \mu_0 \mu_r H = \mu_0 (1 + \chi) H = \mu_0 (H + \chi H) = \mu_0 (H + M) \quad (2.7)$$

¹ In jüngerer Zeit gibt es zwar durchaus erfolgreiche Bestrebungen, Einzelspins zu detektieren. Darauf soll im Folgenden aber nicht weiter eingegangen werden.

wird der Zusammenhang zwischen der magnetischen Induktion \mathbf{B} und dem Magnetfeld \mathbf{H} hergestellt. Letzteres wird also nur „außerhalb“ der untersuchten Probe erzeugt, ob dies nun durch elektrische Ströme in Spulen oder Permanentmagnete geschieht. Bei der magnetischen Induktion \mathbf{B} wird diese etwas künstliche Unterscheidung nicht durchgeführt, es wird vielmehr durch makroskopische wie mikroskopische, der Probe innewohnende wie externe Ursachen gleichermaßen erzeugt.

In dieser Arbeit sind gerade diese probeninternen Zusatzbeiträge, die von der Magnetisierung \mathbf{M} herrühren, von grundlegender Bedeutung. Sie unterscheiden sich in ihren Auswirkungen aber oftmals überhaupt nicht von einem externen Magnetfeld. Die Definitionsgleichungen (2.1) und (2.3) enthalten deshalb aus gutem Grund die Größe \mathbf{B} und eben nicht \mathbf{H} , denn Elektronen und Kerne reagieren auf das Gesamtfeld an ihrem jeweiligen Aufenthaltsort, unabhängig ob es in anderen Bereichen bzw. von anderen Konstituenten der Probe gebildet wird oder externe Ursachen hat.

Deshalb wird in dieser Arbeit im Einklang mit der üblichen Sprachregelung die eigentlich grundlegende Größe \mathbf{B} etwas inkonsistent mit der obigen Definition als „Magnetfeld“ bezeichnet. Die Gefahr von Missverständnissen besteht aber deshalb nicht, da stets die jeweilige Ursache der Magnetfelder eindeutig benannt wird. Es wird demgemäß zwischen „externen“, also von außen eingebrachten und „internen“, also von der Probe selbst erzeugten Magnetfeldern klar unterschieden.

2.2 Blochsche Gleichungen

Eine anschauliche Beschreibung und quantitative Aussagen über das Verhalten eines Ensembles von Spins lassen sich schon mit der semiklassischen Beschreibung von Bloch [2] erzielen. Insbesondere lässt sich auf diese Art schon ein Großteil der Effekte erklären, die durch Wechselwirkungen mit der Umgebung entstehen. Dazu betrachtet man zunächst das Verhalten eines einzelnen Spins mit einem magnetischen Dipolmoment und Drehimpuls. Neben der in Gl. (2.1) beschriebenen potentiellen Energie erfährt das Elektron über sein magnetisches Dipolmoment $\boldsymbol{\mu}$ in einem Magnetfeld \mathbf{B}_0 ein Drehmoment $\mathbf{T} = \boldsymbol{\mu} \times \mathbf{B}_0$, welches auch die zeitliche Änderung des Drehimpulses $\mathbf{L} = \mathbf{S}$ bewirkt:

$$\mathbf{T} = \frac{d}{dt} \mathbf{L} = \frac{d}{dt} \mathbf{S} = -\gamma \cdot \mathbf{S} \times \mathbf{B}_0 \quad (2.8)$$

Diese Gleichung lässt sich mit dem Zusammenhang $\boldsymbol{\mu} = -\gamma \cdot \mathbf{S}$ und Gl. (2.4) auch auf die Magnetisierung \mathbf{M} übertragen.

$$\frac{d}{dt} \mathbf{M} = -\gamma \cdot \mathbf{M} \times \mathbf{B}_0 \quad (2.9)$$

Die Lösung dieser Gleichung beschreibt analog zu einem Kreisel im Schwerfeld die Präzession von \mathbf{M} um die Richtung von \mathbf{B}_0 mit einer Winkelgeschwindigkeit von $\omega_0 = \gamma B_0$. Der Einfluss der Umgebung wird durch Zusatzterme mit empirisch eingeführten Relaxationszeiten berücksichtigt. Mit der Spin-Gitter- oder longitudinalen Relaxationszeit T_1 strebt M_z nach einer Störung dem Wert im thermischen Gleichgewicht M_0 entgegen. Die Spin-Spin- oder transversale Relaxationszeit T_2 beschreibt den Verlust der Phasenbeziehung der Einzelspins bei ihrer Präzessionsbewegung um B_0 , wodurch sich M_x und M_y zu Null mitteln. Eine zusätzliche, gewollte Beeinflussung des Systems ergibt sich durch ein magnetisches Wechselfeld \mathbf{B}_1 der Kreisfrequenz ω , das in der Ebene senkrecht zu \mathbf{B}_0 zirkuläre Polarisation aufweist. Dies kann durch ein linear polarisiertes Wechselfeld der Amplitude B_L erzeugt werden, das sich in zwei mit $+\omega$ und $-\omega$ gegenläufig rotierende, zirkular polarisierte Felder mit der jeweils halben Amplitude $B_0 = B_L / 2$ separieren lässt. Die Komponente mit $+\omega$ ergibt den gewünschten Effekt, während die entgegengesetzt laufende Komponente im Rahmen der „rotating wave approximation“ vernachlässigt wird. Damit ergibt sich in Erweiterung von Gl. (2.9):

$$\frac{d}{dt} \mathbf{M} = -\gamma \cdot \mathbf{M} \times \begin{pmatrix} B_1 \cos(\omega t) \\ B_1 \sin(\omega t) \\ B_0 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} M_x / T_2 \\ M_y / T_2 \\ (M_z - M_0) / T_1 \end{pmatrix} \quad (2.10)$$

Die Auswirkung von \mathbf{B}_1 wird in einem mit ω um die z-Achse mitrotierendem System (gekennzeichnet mit einer Tilde \sim) besonders deutlich, denn dort ist \mathbf{B}_1 statisch. Im Falle der Resonanz ($\omega = \omega_0$) verschwindet die z-Komponente des Magnetfeldes und $\tilde{\mathbf{M}}$ präzediert um \mathbf{B}_1 mit der Kreisfrequenz $\omega_1 = \gamma B_1$. Allgemein ist:

$$\frac{d}{dt} \tilde{\mathbf{M}} = -\gamma \cdot \tilde{\mathbf{M}} \times \begin{pmatrix} B_1 \\ 0 \\ B_0 - \omega / \gamma \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} \tilde{M}_x / T_2 \\ \tilde{M}_y / T_2 \\ (M_z - M_0) / T_1 \end{pmatrix} \quad (2.11)$$

Aus der stationären Lösung ergeben sich die Komponenten der Magnetisierung als Funktion von $\Delta B = B_0 - \omega / \gamma$, der Abweichung vom Resonanzfeld B_0 :

$$\begin{aligned} \tilde{M}_x &= \frac{\gamma^2 \Delta B B_1 T_2^2}{1 + (\gamma \Delta B T_2)^2 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2} M_0 \\ \tilde{M}_y &= \frac{-\gamma B_1 T_2}{1 + (\gamma \Delta B T_2)^2 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2} M_0 \end{aligned} \quad (2.12)$$

$$\tilde{M}_z = M_z = \frac{1 + (\gamma \Delta B T_2)^2}{1 + (\gamma \Delta B T_2)^2 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2} M_0 = \left(1 - \frac{\gamma^2 B_1^2 T_1 T_2}{1 + (\gamma \Delta B T_2)^2 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2} \right) M_0$$

Mit

$$\tilde{M}_x = \chi' \frac{B_1}{\mu_0} \quad \text{und} \quad \tilde{M}_y = \chi'' \frac{B_1}{\mu_0} \quad (2.13)$$

lässt sich die Suszeptibilität $\chi = \chi' - i\chi''$ angeben, die sich aus der Absorption χ'' und der Dispersion χ' zusammensetzt:

$$\chi' = \mu_0 M_0 \frac{\gamma^2 \Delta B T_2^2 B_0}{1 + (T_2 \gamma \Delta B)^2 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2} \quad (2.14)$$

$$\chi'' = \mu_0 M_0 \frac{\gamma T_2 B_0}{1 + (T_2 \gamma \Delta B)^2 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2}$$

Für kleine Mikrowellenleistungen kann der mit B_1^2 skalierende Summand im Nenner vernachlässigt werden und man erhält mit $\chi_0 = \mu_0 M_0$ die Ausdrücke

$$\chi' \approx \frac{\gamma^2 \Delta B T_2^2 B_0}{1 + (T_2 \gamma \Delta B)^2} \chi_0 \quad \text{sowie} \quad \chi'' \approx \frac{\gamma T_2 B_0}{1 + (T_2 \gamma \Delta B)^2} \chi_0 \quad (2.15)$$

und bei Variation des Magnetfeldes B über die Resonanzposition B_0 hinweg (cw-Methode) somit eine lorentzförmige Absorptionslinie mit der vollen Halbwertsbreite $\Delta B_{\text{FWHM}} = 2/\gamma T_2$.

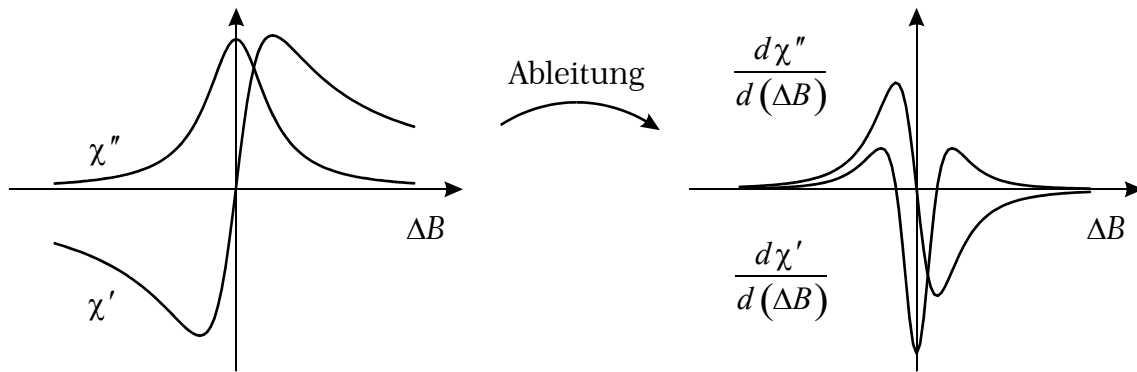


Abbildung 2.1: Links: Absorption und Dispersion einer lorentzförmigen ESR-Linie. Rechts: Differenzierte Signalformen bei einer cw-ESR-Messung.

Bei steigender Mikrowellenleistung wird die Linie nach Gl. (2.14) zunächst verbreitert, bis schließlich der Summand $\sim B_1^2$ dominiert und die Lösungen zu

$$\chi' \approx \frac{\gamma^2 \Delta B T_2^2 B_0}{1 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2} \chi_0 \quad \text{sowie} \quad \chi'' \approx \frac{\gamma T_2 B_0}{1 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2} \chi_0 \quad (2.16)$$

werden.

2.3 Hyperfein-Wechselwirkung

Besitzen sowohl die Elektronen als auch die Kerne ein magnetisches Dipolmoment, so ergibt sich direkt eine gegenseitige Beeinflussung. Diese wird im Festkörper im Allgemeinen mit einem symmetrischen Tensor 2. Stufe, dem Hyperfeintensor \mathbf{A} , beschrieben und führt zu einem Hamiltonoperator der Form

$$\hat{H}_{\text{HFW}} = \hat{\mathbf{I}} \mathbf{A} \hat{\mathbf{S}}. \quad (2.17)$$

Im Hauptachsensystem von \mathbf{A} besitzt dieser nur noch Diagonalelemente, und die einzelnen Komponenten lassen sich mit den Leiteroperatoren

$$\hat{I}_{\pm} = \hat{I}_x \pm i \hat{I}_y \quad \hat{S}_{\pm} = \hat{S}_x \pm i \hat{S}_y \quad (2.18)$$

schreiben als:

$$\hat{H}_{\text{HFW}} = \underbrace{\frac{1}{4}(A_{xx} + A_{yy})(\hat{I}_+ \hat{S}_- + \hat{I}_- \hat{S}_+)}_{\text{Flip-Flop-Prozesse}} + \underbrace{\frac{1}{4}(A_{xx} - A_{yy})(\hat{I}_+ \hat{S}_+ + \hat{I}_- \hat{S}_-)}_{\text{Flip-Flip-Prozesse}} + \underbrace{A_{zz} \hat{I}_z \hat{S}_z}_{\text{energetische Verschiebung}} \quad (2.19)$$

Der erste Anteil beschreibt sog. Flip-Flop-Prozesse, also das gekoppelte gegensätzliche Umlappen sowohl eines Elektronen- als auch eines Kernspins ($|+-\rangle \Leftrightarrow |-+\rangle$). Der zweite Anteil beschreibt Flip-Flip-Prozesse, also das gekoppelte gleichsinnige Umlappen eines Elektronen- und eines Kernspins ($|++\rangle \Leftrightarrow |--\rangle$). Für isotrope Hyperfein-Wechselwirkungen ($A_{xx} = A_{yy} = A_{zz}$) sowie für axiale Symmetrie ($A_{xx} = A_{yy}$) treten keine Flip-Flip-Prozesse auf. Der dritte Anteil induziert keine Übergänge, sondern führt zu einer energetischen Verschiebung der beteiligten Zustände.

Die Hyperfein-Wechselwirkung lässt sich ihrer Ursache betreffend in einen isotropen und einen anisotropen Anteil gliedern.

2.3.1 Dipol-Dipol-Wechselwirkung

Der anisotrope Anteil ist die schon aus der klassischen Elektrodynamik bekannte Dipol-Dipol-Wechselwirkung der beiden beteiligten magnetischen Momente.

$$\hat{H}_{\text{dd}} = \frac{\mu_0}{4\pi} \gamma_e \gamma_n \hbar^2 \left(\frac{\hat{\mathbf{I}} \cdot \hat{\mathbf{S}}}{r^3} - 3 \frac{(\hat{\mathbf{I}} \cdot \mathbf{r})(\hat{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{r})}{r^5} \right) \quad (2.20)$$

2.3.2 Fermi-Kontakt-Wechselwirkung

Der isotrope Anteil wird Fermi-Kontakt-Wechselwirkung genannt und beruht auf der endlichen Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons am Kernort. In Halbleitern und Metallen dominiert dieser Anteil, der sich wie folgt berechnet:

$$\hat{H}_C = -\frac{2}{3} \mu_0 \gamma_e \gamma_n \hbar^2 |\Psi(\mathbf{r}_K)|^2 \hat{I} \cdot \hat{S} = \frac{2}{3} \mu_0 g_e \mu_B g_n \mu_K |\Psi(\mathbf{r}_K)|^2 \hat{I} \cdot \hat{S} \quad (2.21)$$

Der Hyperfeintensor wird zur skalaren Hyperfein-Kopplungskonstanten

$$A = -\frac{2}{3} \mu_0 \gamma_e \gamma_n \hbar^2 |\Psi(\mathbf{r}_K)|^2 = \frac{2}{3} \mu_0 g_e \mu_B g_n \mu_K |\Psi(\mathbf{r}_K)|^2. \quad (2.22)$$

Eine Untersuchung dieser Wechselwirkung lässt insbesondere Aussagen über die Aufenthaltswahrscheinlichkeit $|\Psi(\mathbf{r}_K)|^2$ der Elektronen am Kernort zu. Die Kerne können somit als Sonden eingesetzt werden, um die Elektronenwellenfunktion räumlich abzutasten.

Es ergeben sich aber noch weitere Konsequenzen, die in den nächsten Abschnitten eingehender beleuchtet werden sollen und die für die in dieser Arbeit eingesetzte Messmethode von grundlegender Bedeutung sind.

2.4 Overhauser-Verschiebung

Fasst man die bisher eingeführten Wechselwirkungen zusammen, so ergibt sich für ein System aus Kern und Elektron der Hamiltonoperator

$$\hat{H} = g_e \mu_B B_0 S_z - g_n \mu_K B_0 I_z + A \cdot \hat{I} \cdot \hat{S}. \quad (2.23)$$

Er beschreibt in dieser Reihenfolge die Zeeman-Energien von Elektron und Kern im äußeren Magnetfeld B_0 und die isotrope Kopplung der beiden Spins untereinander. Schaltet man diese Energiebeiträge nacheinander entsprechend der Abfolge in Gleichung (2.23) ein, so ergibt sich das in Abbildung 2.2 für den einfachen Fall eines Elektrons mit $S = 1/2$ und eines Kerns mit $I = 1/2$ angegebene Schema der Energieniveaus.

Die Hyperfeinkopplung verschiebt die Zeeman-Energieniveaus zusätzlich um $\Delta E = A/4$ und bewirkt, dass in der ESR und in der NMR jeweils zwei Linien auftreten, die jeweils den energetischen Abstand A voneinander besitzen. Um diese Struktur jedoch tatsächlich aufzulösen, müssen sich die Elektronen hinreichend lange am Kernort aufhalten; die Korrelationszeit dieser *lokalisierten* Elektronen muss also $\tau_c > h/A$ betragen. Die für solche Systeme geeignete und etablierte Messtechnik ist die ENDOR-Spektroskopie (**E**lektron **N**uclear **D**ouble **R**esonance), die von Feher [3] begründet wurde. Dabei wird die Intensität eines ESR-Übergangs beobachtet, während man gleichzeitig ausgewählte NMR-Übergänge durch Einstrahlung von Radiowellen passender Frequenz manipuliert. Dadurch werden nun neue Relaxationspfade auch für die beteiligten ESR-Niveaus geschaffen, was Auswirkungen auf die Besetzungszahlen dieser Niveaus und damit im dynamischen Gleichgewicht auf die beobachtete Intensität des ESR-Übergangs hat.

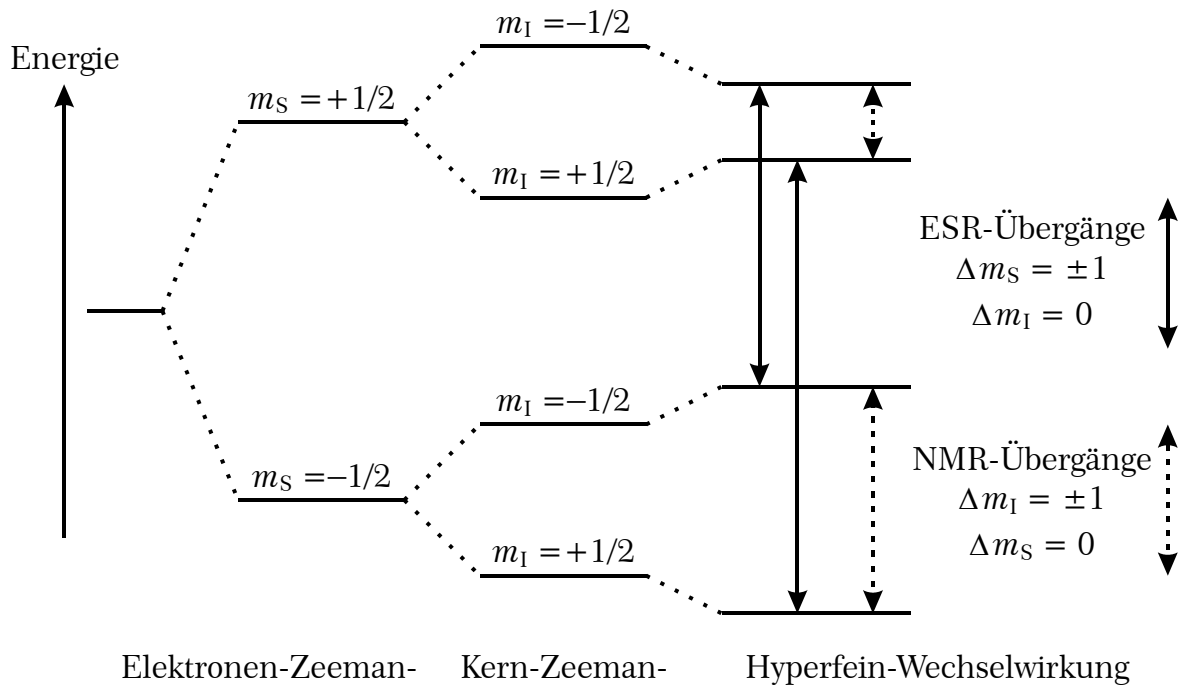


Abbildung 2.2: Energieniveau-Schema zur Hyperfein-Aufspaltung.

Bewegen sich die Elektronen – oder deren magnetische Momente – aber so schnell im Ortsraum, dass die Korrelationszeit nur noch $\tau_c < h/A$ beträgt, so reagieren die Elektronen nicht mehr auf die Spineinstellung nur eines konkreten Kerns. Vielmehr befinden sie sich im Wirkungsbereich einer Vielzahl von Kernen und erfahren eine Mittelung über die Hyperfeinwechselwirkung aller dieser Kerne. Somit bedarf der letzte Term in Gleichung (2.23) einer Überarbeitung, indem nur der Ensemblemittelwert des Kernspins und damit die mittlere Kernpolarisation $\langle I_z \rangle$ in Richtung des externen Magnetfeldes Verwendung finden darf. Eine analoge Betrachtung gilt aber auch für die Kerne, denn schließlich befinden auch sie sich in kurzer zeitlicher Abfolge stets im Wirkungsbereich vieler verschiedener Elektronen. Damit werden sie nur noch vom mittleren Elektronenspin bzw. von der mittleren Elektronenpolarisation $\langle S_z \rangle$ beeinflusst. Die Hyperfeinkopplung wird also für Elektronen und Kerne auf unterschiedliche Weise modifiziert und es bietet sich an, den Hamiltonoperator (2.23) getrennt jeweils aus der Sicht der Elektronen und der Kerne zu formulieren:

$$\text{Elektronen: } \hat{H}_e = g_e \mu_B B_0 S_z + A \langle I_z \rangle S_z \quad (2.24)$$

$$\text{Kerne: } \hat{H}_n = -g_n \mu_k B_0 I_z + A \langle S_z \rangle I_z \quad (2.25)$$

Ein geeignetes Zusammenfassen der einzelnen Terme ergibt:

$$\text{Elektronen: } \hat{H}_e = g_e \mu_B \left[B_0 + \frac{A \langle I_z \rangle}{g_e \mu_B} \right] S_z \quad (2.26)$$

$$\text{Kerne: } \hat{H}_n = -g_n \mu_k \left[B_0 - \frac{A \langle S_z \rangle}{g_l \mu_k} \right] I_z \quad (2.27)$$

In dieser Darstellung wird der Einfluss der Elektronen auf die Kerne und auch umgekehrt besonders deutlich. Die gemittelte Hyperfeinkopplung führt jeweils zu einem fiktiven Zusatzfeld, das für Kern bzw. Elektron zum von außen angelegten Magnetfeld B_0 hinzukommt und die Resonanzfrequenzen gegenüber dem Ausgangswert verschiebt.

Für die Elektronen kommt dieses Zusatzfeld durch die mittlere Kernpolarisation $\langle I_z \rangle$ zustande. Bezieht man seinen Wert auf den von B_0 , so wird er als Overhauser-Verschiebung D bezeichnet mit

$$D = \frac{A \langle I_z \rangle}{g_e \mu_B B_0}. \quad (2.28)$$

Der entsprechend auf die Kerne einwirkende Zusatzbeitrag wird als paramagnetische Verschiebung K und speziell in Metallen auch als Knight-Verschiebung bezeichnet und beträgt

$$K = \frac{A \langle S_z \rangle}{g_n \mu_k B_0}. \quad (2.29)$$

Um diese Größen angeben zu können, bedarf es genauer Kenntnis über die jeweiligen Polarisationen $\langle I_z \rangle$ und $\langle S_z \rangle$. Für die Kerne ist die Boltzmann-Statistik erfüllt, und man erhält in der Hochtemperaturnäherung für das thermische Gleichgewicht für nicht zu große Felder B_0 das Curie-Gesetz mit

$$\langle I_z \rangle_0 = \frac{g_n \mu_k B_0 I(I+1)}{3kT}, \quad (2.30)$$

was zu einer Overhauserverschiebung von

$$D_0 = \frac{g_n \mu_k}{g_e \mu_B} \frac{I(I+1)}{3kT} A \quad (2.31)$$

führt. Dies wird auch der thermische Endwert der Overhauserverschiebung genannt, da er im thermischen Gleichgewicht ohne Einstrahlung von Mikro- oder Radiowellen vorliegt. In Experimenten wird der Absolutwert

$$B_{\text{Ov}}^0 = D_0 \cdot B_0 \quad (2.32)$$

in Feldeinheiten gemessen.

Erfüllen die Elektronen als unabhängige Teilchen ebenfalls die Boltzmann-Statistik, dann gilt für sie eine der Gl. (2.30) analoge Relation. Liegt aber beispielsweise eine antiferromagnetische Kopplung vor, so gilt nur für Temperaturen

weit oberhalb der kritischen Temperatur, der Neel-Temperatur T_N , die Curie-Weiss-Beziehung

$$\langle S_z \rangle = \frac{g_e \mu_B B_0 S(S+1)}{3k(T - \theta_w)} \quad (2.33)$$

mit der Weiss-Temperatur θ_w . Für allgemeine Fälle wechselwirkender Elektronen sind keine derart generellen Aussagen möglich und das Problem muss gesondert betrachtet werden. Gegebenenfalls kann $\langle S_z \rangle$ über den Zusammenhang

$$\langle S_z \rangle = \frac{\chi B_0}{g_e \mu_B \mu_0 n_e} \quad (2.34)$$

aus der experimentell ermittelten Suszeptibilität χ gewonnen werden.

2.4.1 Experimentelle Bestimmung

Hinweise zur praktischen Durchführung werden in Abschnitt 8.4 im Anhang angegeben, während an dieser Stelle zunächst nur das grundlegende Prinzip erläutert werden soll. Dazu sind in Abbildung 2.3 die Auswirkungen der Overhauser-Verschiebung auf die Resonanzposition der entsprechenden ESR-Linie illustriert. Mit der Messmethode der Overhauser-Verschiebungsspektroskopie wird nun versucht, diese Verschiebung quantitativ zu erfassen.

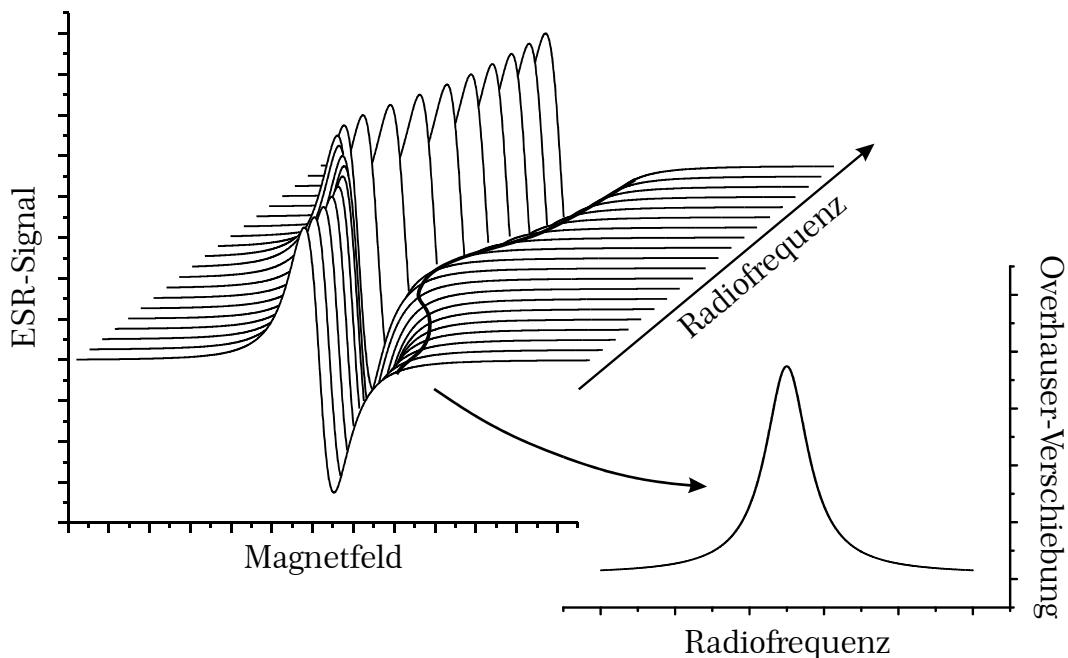


Abbildung 2.3: Zur Messtechnik der Overhauser-Verschiebungsspektroskopie.

Dazu justiert man das externe B_0 -Feld genau auf den Nulldurchgang des differenziert detektierten ESR-Signals, was für sich betrachtet bereits die Kernpolarisation beeinflusst – mehr dazu in Abschnitt 2.5. Die Overhauser-Verschiebung weist

somit einen für diese Konfiguration charakteristischen Wert auf, der im Folgenden abhängig von einem kontrolliert zu variierenden Messparameter manipuliert werden soll. Die Einstrahlung eines zweiten magnetischen Wechselfeldes erlaubt nach den Ausführungen in Abschnitt 2.2 genau dies, indem es die Besetzungszahldifferenz der beteiligten Kern-Zeemanniveaus beeinflusst und somit eine Änderung der Kernpolarisation $\langle I_z \rangle$ bewirkt. Die Frequenz dieses Wechselfeldes befindet sich mit zumeist wenigen bis zu einigen hundert MHz im Bereich der Radiowellen und wird bei der cw-Methode während der Messung über die Resonanzfrequenz der Kerne hinweg gefahren. Mit dieser Radiofrequenz wird das fiktive Zusatzfeld der Overhauser-Verschiebung bei Erreichen der Resonanzfrequenz quasi – mehr oder minder vollständig – abgeschaltet und die ESR-Linie bewegt sich zu ihrer ursprünglichen, unverschobenen Position. Die Amplitude der so ermittelten Spektrallinie stellt also ein Maß für den kompensierten Teil der Overhauser-Verschiebung dar.

Idealerweise ist im cw-Experiment die Variations- oder Sweepgeschwindigkeit derart gewählt, dass stets ein dynamisches Gleichgewicht der Besetzungszahlen gewährleistet wird. Ist dies nicht erfüllt, so beeinflussen Relaxationseffekte die Linienform, die damit einen mit den systemimmanenten Zeitkonstanten exponentiell abklingenden Ausläufer erhält.

Bei einem Mehrniveau-System ist es wichtig zu beachten, welche der möglichen Übergänge durch die Radiowellen gesättigt werden, denn Gleichung (2.31) beschreibt die komplette Verschiebung durch das gesamte Kernsystem. Vergleicht man dabei ein Vier-Niveau-System mit $I = 3/2$, wie es in dieser Arbeit häufig vorkommt, mit dem einfachen Zwei-Niveau-System mit $I = 1/2$, so ergibt sich bedingt durch den Term $I(I+1)$ der fünffache Wert für D_0 :

$$D_0(I = 3/2) = 5 \cdot D_0(I = 1/2) \quad (2.35)$$

Dies bedeutet aber nicht, dass die beiden inneren Niveaus zu einem Teil und die beiden äußeren Niveaus zu vier Teilen zur Gesamtmagnetisierung beitragen! Im Falle des Systems mit $I = 3/2$ verteilt sich die Gesamtanzahl der Kernspins nun auf vier Niveaus und nicht nur auf zwei, wie es bei $I = 1/2$ der Fall ist. Pro Niveau stehen also (genähert) nur die Hälfte der Spins zur Verfügung und deshalb ist der Anteil der inneren Niveaus bei gleichbleibender Gesamtmagnetisierung auch um die Hälfte geringer, wohingegen der Anteil der äußeren Niveaus entsprechend ansteigt. Das Magnetisierungsverhältnis der inneren zu den äußeren Niveaus beträgt somit nicht $2 : 8$, sondern $1 : 9$. Dasselbe Ergebnis erhält man auch, wenn man direkt die Besetzungszahlen der einzelnen Niveaus mit dem zugehörigen magnetischen Moment gewichtet. Dies wird zusammen mit weitergehenden Betrachtungen detailliert im experimentellen Teil in Abschnitt 4.8 durchgeführt. Auch muss beachtet werden, ob die Kernpolarisation wie bisher vorausgesetzt durch kontinuierliche RF-Einstrahlung auf Null reduziert wird oder ob sie bei einem Puls- oder AFP-Experiment (siehe Abschnitt 2.10) invertiert wird.

Das Spektrum beinhaltet ebenfalls Informationen über die paramagnetische Verschiebung K , denn auch die Elektronen beeinflussen durch ihr Zusatzfeld die Resonanzfrequenz der Kerne und damit die spektrale Lage der Kernlinie. Aus dem Vergleich mit der ursprünglichen Linienlage, die sich sehr genau aus dem gut bekannten g -Faktor und dem Feld B_0 errechnen lässt, ergibt sich laut Abbildung 2.4 direkt die gesuchte Verschiebung.

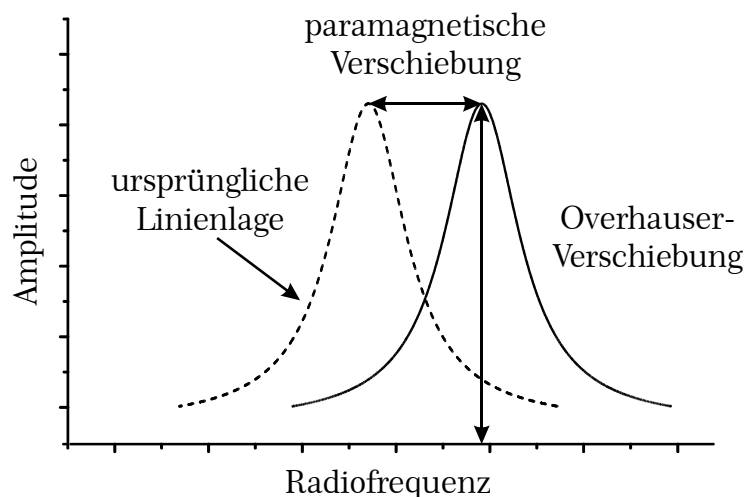


Abbildung 2.4: Ergebnis einer Overhauser-Messung.

Bevor aber in Abschnitt 2.6 ein analytischer Ausdruck der Overhauser-Verschiebung angegeben und erläutert wird, soll in einem eigenen Abschnitt ein weiterer, für die Overhauser-Spektroskopie wichtiger Mechanismus vorgestellt werden.

2.5 Dynamische Kernspinpolarisation (DNP)

Dieser Effekt, der durch die Hyperfeinkopplung der Elektronen und der Kerne ermöglicht wird, ist die dynamische Kernspinpolarisation (DNP, **D**ynamic **N**uclear **P**olarization). Nachdem er schon 1953 von Overhauser [4] theoretisch vorhergesagt wurde, konnten Carver und Slichter [5] kurz darauf die experimentelle Bestätigung liefern.

Die Wirkungsweise der DNP ist besonders einfach und anschaulich mit dem Ergebnis eines Gedankenexperimentes zu erläutern. Dazu betrachtet man in Abbildung 2.5 den einfachsten Fall eines Systems mit $S = 1/2$ und $I = 1/2$, in dem die Hyperfeinkopplung zusätzliche Flip-Flop-Prozesse ermöglicht. Im thermischen Gleichgewicht ist die energetische Aufspaltung und damit (genähert) auch die Besetzungszahldifferenz der elektronischen Niveaus, also der Niveaus mit ausschließlich unterschiedlichem m_s , um das Verhältnis γ_e / γ_n größer als die Aufspaltung der Kernniveaus.

In diesem Fall gibt es nur die durch die Ankopplung ans thermische Reservoir, dem Gitter, hervorgerufenen magnetischen Dipolübergänge (Abschnitt 2.9.5) zwischen den Zuständen $|+-\rangle$ und $|--\rangle$ sowie $|++\rangle$ und $|-\rangle$ mit der Wahr-

scheinlichkeit W_R sowie die durch die Hyperfeinwechselwirkung vermittelten Flip-Flop-Übergänge zwischen den Niveaus $|+-\rangle$ und $| - + \rangle$. Induziert man nun durch Einstrahlung eines magnetischen Dipolfeldes passender Frequenz ESR-Übergänge zwischen den Niveaus $|+-\rangle$ und $|--\rangle$ sowie $|++\rangle$ und $| - + \rangle$ mit der Wahrscheinlichkeit W_I , so verringert sich dadurch die Besetzungszahldifferenz dieser Niveaus. In Abbildung 2.6 ist dieser Sachverhalt verdeutlicht, indem die Besetzungszahlen n_i der einzelnen Niveaus aus Abbildung 2.5 als Abweichung von ihrem Mittelwert $n_0 = n_{\text{ges}}/4$ bei einer Variation der induzierten Übergangsrate W_I aufgetragen sind.

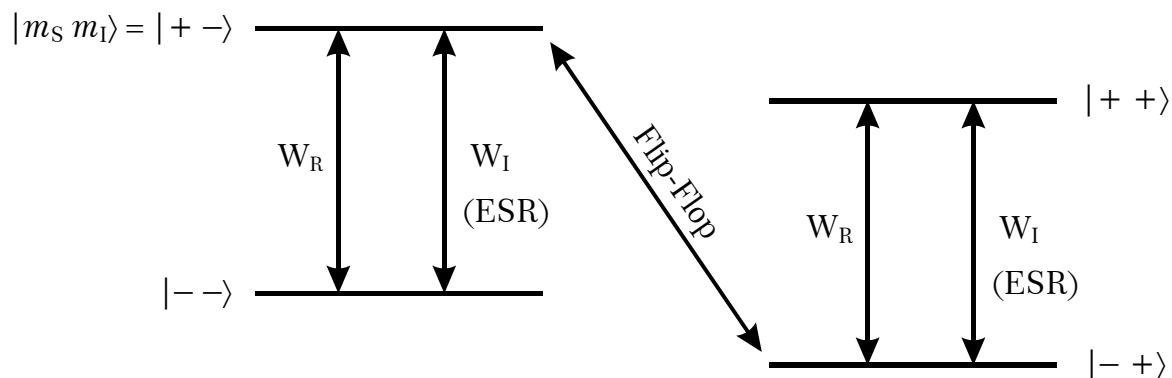


Abbildung 2.5: Vier-Niveau-System zur Erläuterung der DNP.

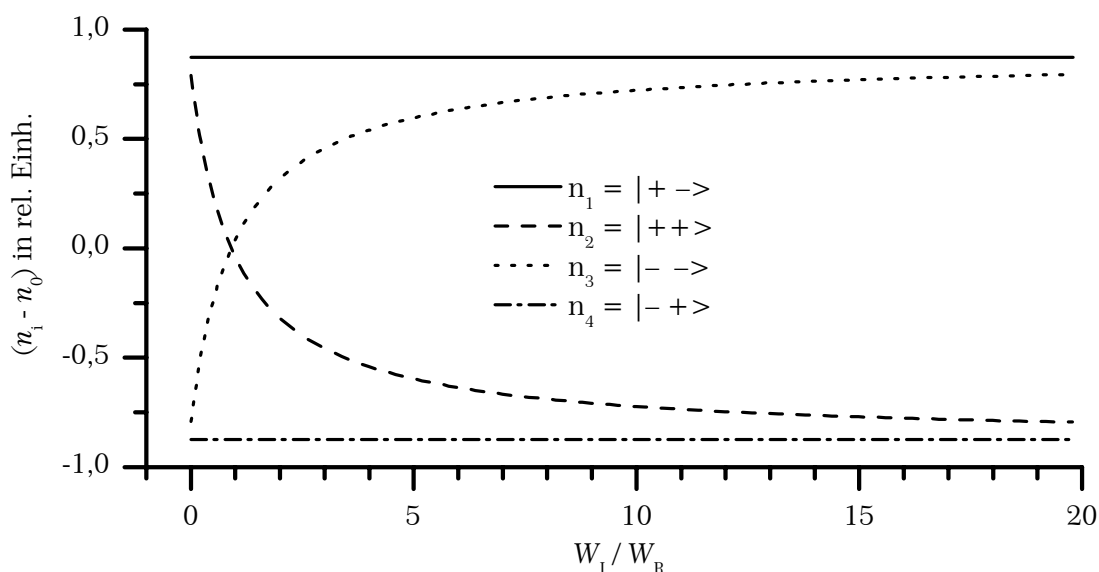


Abbildung 2.6: Entwicklung der Besetzungszahlen der 4 Niveaus in Abhängigkeit der Wahrscheinlichkeit W_I der induzierten Übergänge. W_I ist dabei auf die thermische Wahrscheinlichkeit W_R skaliert.

Im Extremfall $W_I \rightarrow \infty$ erreichen die beiden jeweils durch W_I gekoppelten Niveaus Gleichbesetzung. Dies reduziert das Vier-Niveau-System effektiv auf ein Zwei-Niveau-System, deren beide Niveaus sich nur noch in der magnetischen Quantenzahl m_I der Kerne unterscheiden. Deren energetischer Abstand und damit

auch die Besetzungszahldifferenz wird nun ausschließlich durch die Flip-Flop-Prozesse definiert, die ja von W_1 unbeeinflusst bleiben. Diese Prozesse bedingen jedoch eine Aufspaltung in der Größenordnung der elektronischen Zeeman-Energie (genauer: elektronische Zeeman-Energie zuzüglich der halben nuklearen Zeeman-Energie, siehe Abbildung 2.5).

Auf diese Weise ist die Kernpolarisation effektiv auf das Niveau der Elektronenpolarisation im thermischen Gleichgewicht angehoben und damit für $W_1 \rightarrow \infty$ eine Vergrößerung um den Verstärkungsfaktor V mit

$$V = \frac{\gamma_e - \gamma_n}{\gamma_n} \cdot f \cdot \xi \approx \frac{\gamma_e}{\gamma_n} \cdot f \cdot \xi \quad (2.36)$$

erzielt worden. Hierbei sind schon die zwei Korrekturfaktoren f und ξ eingeführt worden, die beide nur im Idealfall mit ausschließlich den oben eingeführten Wechselwirkungen zu $f = \xi = 1$ werden und ignoriert werden können.

Treten hingegen noch andere Relaxationsmechanismen, die nicht per Hyperfeinkopplung über das Elektronensystem ablaufen, in Konkurrenz zu den Flip-Flop-Übergängen dann muss dies in Form eines Leckfaktors f mit $0 \leq f \leq 1$ Berücksichtigung finden. Diese sogenannten Leckpfade sind Übergänge zwischen den Niveaus $|+-\rangle$ und $|++\rangle$ sowie $|--\rangle$ und $|-\rangle$, also Kernrelaxationen ohne Mitwirkung des Elektronensystems. Sie verringern die Kernpolarisation und können in einer Leckrate r_L zusammengefasst werden, womit sich dann

$$f = \frac{r_{\text{HFS}}}{r_{\text{HFS}} + r_L} \quad (2.37)$$

ergibt.

Mit dem Kopplungsfaktor ξ wird der Einfluss der anisotropen Hyperfeinwechselwirkung berücksichtigt, durch die Flip-Flip-Prozesse zwischen den Niveaus $|++\rangle$ und $|--\rangle$ ermöglicht werden. Diese stellen einen weiteren Relaxationsmechanismus über das Elektronensystem dar und sind demnach auch von der Sättigung des ESR-Übergangs abhängig. Ihre Wirkung kann mit ähnlichen Überlegungen erfasst werden, wie sie weiter oben bei den Flip-Flop-Übergängen angestellt wurden: Sind ausschließlich die Flip-Flip-Prozesse wirksam, so ergibt sich mit anwachsendem W_1 zunächst eine Reduktion der Kernpolarisation bis auf Null und darüber hinausgehend sogar deren Inversion. Bei vollständiger ESR-Sättigung kann die invertierte Kernpolarisation ihrem Betrag nach ebenfalls auf das Niveau der Elektronenpolarisation angehoben werden. Dies entspricht einem Grenzwert von $\xi = -1$. Konkurrieren hingegen die Flip-Flip- mit den Flip-Flop-Prozessen, dann hängt es von ihrer relativen Stärke ab, welcher der prinzipiell möglichen Werte zwischen $-1 \leq \xi \leq 1$ realisiert wird.

Maximal kann V also Werte von einigen Tausend annehmen, aber auch wenn V „nur“ Werte von einigen Hundert erreichen sollte, ist die Bedeutung der DNP für Messungen wie die Overhauser-Verschiebungsspektroskopie kaum zu überschät-

zen. Man muss sich nur vergegenwärtigen, dass eine Verstärkung des zu messenden Signals um den Faktor 100 durch eine Verlängerung der Messwertaufnahme um den Faktor 10 000 kompensiert werden müsste, falls dies die Stabilität der Messapparatur überhaupt zuließe. Anstatt einer Minute bedeutete dies eine ganze Woche Messzeit! Deshalb gibt es auch Bestrebungen, die DNP für reine NMR-Messungen nutzbar zu machen (siehe z. B. [6] oder [7]). Zusätzlich zum normalen Messaufbau werden dabei noch Mikrowellen passender Frequenz und hoher Leistung für eine starke Polarisierung der Probe eingestrahlt. In diesem Fall dient die Mikrowelle allein zur Signalvergrößerung, detektiert wird wie üblich über die Radiowellen der NMR. Voraussetzung ist natürlich ein geeignetes Probensystem mit entsprechender Hyperfeinkopplung.

Allerdings hat die DNP auch gravierende messtechnische Konsequenzen, denn ohne eine hinreichende Beeinflussung des Elektronensystems ist an eine erfolgsversprechende Messung des Kernsignals oftmals gar nicht zu denken. Besonders bei den in dieser Arbeit betriebenen Doppelresonanzmessungen mit hohen Mikrowellenfrequenzen stellt gerade die vergleichsweise geringe verfügbare Mikrowellenleistung ein derart starkes Handicap dar, dass bei diversen Probensystemen überhaupt keine Doppelresonanzsignale messbar waren, obwohl dies in anderen Spektrometern durchaus der Fall war (etwa beim System Si/ Si_{1-y}C_y in Kapitel 6).

2.6 Sättigungsverhalten der Overhauser-Verschiebung

Die Polarisation der Kerne wird also durch zwei Mechanismen beeinflusst:

- Die RF-Einstrahlung auf der Resonanzfrequenz der Kerne sättigt den entsprechenden Übergang und verringert die Kernpolarisation. Diese Verringerung wird als Overhauser-Verschiebung detektiert, weshalb eine *stärkere* Sättigung der Kerne einer *Vergrößerung* des Signals gleich kommt.
- Die Kernpolarisation ist über die DNP direkt an die elektronische Polarisation gekoppelt. Eine *stärkere* Sättigung des Elektronensystems *vergrößert* auf diese Weise die Kernpolarisation, was ebenfalls einer *Vergrößerung* des detektierbaren Signals entspricht.

Der zweite Punkt soll hier zuerst betrachtet werden. Mit der dritten Zeile der Gl. (2.12) ergibt sich aus der Magnetisierung M_z für die mittlere Polarisation $\langle S_z \rangle$ der Elektronen:

$$\langle S_z \rangle = \left(1 - \frac{\gamma_e^2 B_1^2 T_1 T_2}{1 + (\gamma_e \Delta B T_2)^2 + \gamma_e^2 B_1^2 T_1 T_2} \right) \langle S_z \rangle_0 \quad (2.38)$$

Der Mikrowellen-Sättigungsparameter

$$s_{MW} = \frac{\langle S_z \rangle_0 - \langle S_z \rangle}{\langle S_z \rangle_0} \quad \text{mit} \quad 0 \leq s_{MW} \leq 1 \quad (2.39)$$

2.6. Sättigungsverhalten der Overhauser-Verschiebung

beschreibt die Abweichung vom thermischen Gleichgewicht ($s = 0$), bis für $s = 1$ Gleichbesetzung erreicht ist. Für große Feldstärken B_1 oder direkt in Resonanz bei $\Delta B = 0$ kann man den mittleren Term im Nenner des Bruches aus Gl. (2.38) vernachlässigen und es ist:

$$s_{\text{MW}} = \frac{\gamma_e^2 B_1^2 T_1 T_2}{1 + \gamma_e^2 B_1^2 T_1 T_2} \quad (2.40)$$

Da die longitudinalen und transversalen Relaxationszeiten T_1 und T_2 der Elektronen oftmals unbekannt sind, bietet sich eine alternative Formulierung von s_{MW} an, die sich die Proportionalität zwischen der Mikrowellenleistung P_{MW} und B_1^2 zu Nutze macht. Diese Proportionalitätskonstante sowie die probenabhängigen Größen γ_e, T_1 und T_2 werden dabei in einem Parameter β zusammengefasst:

$$s_{\text{MW}} = \frac{\beta P_{\text{MW}}}{1 + \beta P_{\text{MW}}} \quad (2.41)$$

Für die Overhauser-Verschiebung folgt damit:

$$B_{\text{OV}}(P_{\text{MW}}) = B_{\text{OV}}^0 \left(1 + V \frac{\beta P_{\text{MW}}}{1 + \beta P_{\text{MW}}} \right) = B_{\text{OV}}^0 (1 + V \cdot s_{\text{MW}}) \quad (2.42)$$

Dies ist eine streng monoton ansteigende Funktion ohne Extrem- und Wendepunkte. Aufgrund der Wichtigkeit dieser Relation wird hier auch eine graphische Darstellung für einen realistischen Wert für V ($=100$) angegeben, wobei sich eine doppelt logarithmische Auftragung über der Mikrowellenleistung P_{MW} bzw. dem Produkt βP_{MW} anbietet:

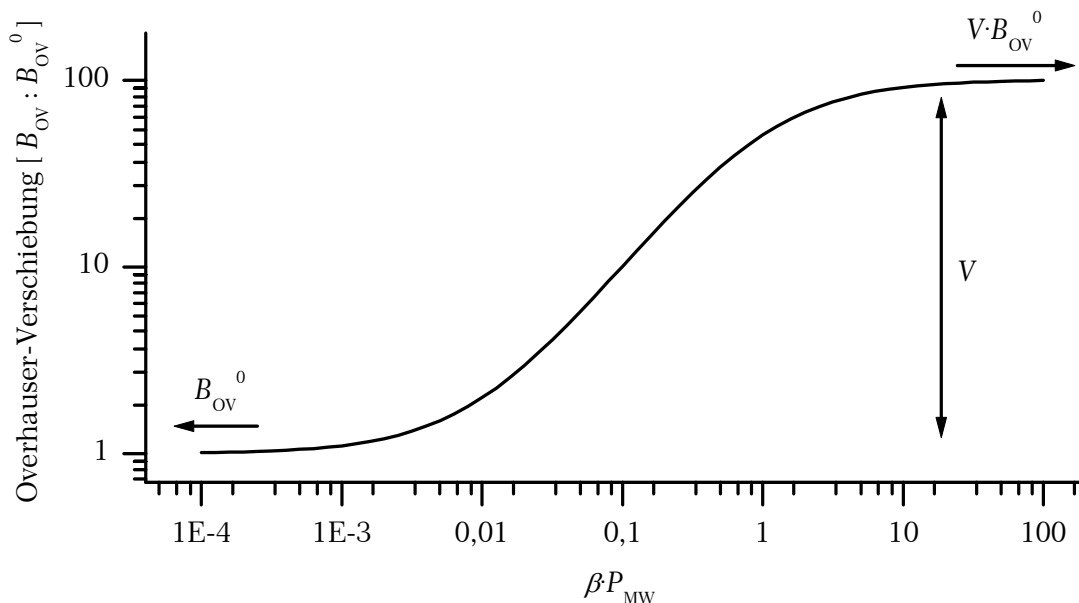


Abbildung 2.7: Verhalten der Overhauser-Verschiebung.

Diese Abhängigkeit lässt sich in drei praktisch relevante Bereiche untergliedern (mit $V \gg 1$):

1. Für $\beta P_{\text{MW}} \rightarrow 0$ folgt $B_{\text{OV}}(P_{\text{MW}}) \rightarrow B_{\text{OV}}^0$. Aus dieser Relation lässt sich ohne weitere Kenntnis über das System der thermische Endwert B_{OV}^0 bestimmen. Eine sinnvolle Auswertung ist bereits bei einer signifikanten Abweichung vom linearen Verhalten des Bereiches 2 möglich. Es ist nicht in jedem Falle nötig, sich dem thermischen Endwert B_{OV}^0 tatsächlich so weit anzunähern, dass die Overhauser-Verschiebung über der Leistung konstant bleibt.
2. $\beta P_{\text{MW}} \approx 1$: Ist nur dieser mittlere Bereich, in dem sich $B_{\text{OV}}(P_{\text{MW}})$ linear mit P_{MW} ändert, experimentell zugänglich, so lassen sich keine verwertbaren Aussagen über die Systemeigenschaften gewinnen. Dieser Bereich erstreckt sich über einen umso größeren Wertebereich von βP_{MW} , je größer der Wert von V ist. Es ergibt sich allenfalls eine untere Schranke für V .
3. Für $\beta P_{\text{MW}} \rightarrow \infty$ folgt $B_{\text{OV}}(P_{\text{MW}}) \rightarrow V \cdot B_{\text{OV}}^0$. Aus dieser Relation lässt sich lediglich das Produkt $V \cdot B_{\text{OV}}^0$ bestimmen. Auch hier ist bereits eine merkliche Abweichung vom linearen Verhalten ausreichend. Es muss also mindestens eine Krümmung der Kurve vorhanden sein; der konstante Bereich muss ebenfalls nicht erreicht werden.

Im Idealfall überspannt der bei einer Messung zugängliche Leistungsbereich alle drei Bereiche. Es zeigt sich aber, dass die üblicherweise einsetzbaren Spektrometer dies nicht erfüllen können, sondern bestenfalls nur zwei der so klassifizierten Bereiche erfassen können. Bei den weit verbreiteten und etablierten X-Band-Spektrometern sind dies die Bereiche 2 und 3. Mit ihnen kann man mit hohen Mikrowellenleistungen zwar hohe Sättigungen erreichen, aber es gelingt nicht, bei geringen Leistungen noch eine ausreichende Signalintensität zu erzielen. Erfreulicherweise ergänzen die neuen W-Band-Spektrometer die vorhandenen X-Band-Spektrometer auf beinahe ideale Weise, denn mit ihnen ist es bei einigen Proben möglich, das Verschiebungssignal bis in die Nähe des thermischen Endwertes zu verfolgen, wie in dieser Arbeit gezeigt wird. Allerdings bleibt ihnen aus technischen Gründen der Bereich hoher Leistungen und damit Sättigungen bis auf Weiteres versperrt, weshalb es die W-Band-Messungen alleine zumeist auch nicht erlauben, alle relevanten Parameter der Gl. (2.42) zu bestimmen.

Abschließend ist noch die Eingangs erwähnte Beeinflussung der Kernpolarisation durch RF-Strahlung zu erfassen. Dafür lässt sich ebenfalls ein Sättigungsparameter angeben, und eine analoge Definition wie Gl. (2.39) liefert:

$$s_{\text{RF}} = \frac{(\gamma_n B_2)^2 T_1 T_2}{1 + (\gamma_n B_2)^2 T_1 T_2} = \frac{\alpha P_{\text{RF}}}{1 + \alpha P_{\text{RF}}} \quad (2.43)$$

Auch hier wurden die Parameter des spezifisch betrachteten Kerns und der Umrechnungsfaktor zwischen B_2^2 und P_{RF} in die Größe α einbezogen. Mit diesem

Sättigungsparameter s_{RF} wird die Verschiebung linear skaliert, womit sich für die Overhauser-Verschiebung insgesamt

$$D = D_0 \cdot (1 + V \cdot s_{\text{MW}}) \cdot s_{\text{RF}} \quad (2.44)$$

ergibt mit den Relationen

$$\begin{aligned} D_0 &= \frac{g_n \mu_k}{g_e \mu_B} \frac{I(I+1)}{3kT} A \\ A &= -\frac{2}{3} \gamma_e \gamma_n \hbar^2 |\Psi(\mathbf{r}_k)|^2 = \frac{2}{3} g_e \mu_B g_n \mu_k |\Psi(\mathbf{r}_k)|^2 \\ s_{\text{MW}} &= \frac{(\gamma_e B_1)^2 T_{1e} T_{2e}}{1 + (\gamma_e B_1)^2 T_{1e} T_{2e}} = \frac{\beta P_{\text{MW}}}{1 + \beta P_{\text{MW}}} \\ s_{\text{RF}} &= \frac{(\gamma_n B_2)^2 T_{1n} T_{2n}}{1 + (\gamma_n B_2)^2 T_{1n} T_{2n}} = \frac{\alpha P_{\text{RF}}}{1 + \alpha P_{\text{RF}}} \end{aligned} \quad (2.45)$$

2.7 Quadrupol-Wechselwirkung

Bei Kernen mit einem Spin von $I \geq 1$ weicht die Verteilung der Protonen und damit auch die der elektrischen Ladung von der Kugelsymmetrie ab, was ein statisches elektrisches Quadrupolmoment $e \cdot Q$ zur Folge hat². Da Kerne kein statisches elektrisches Dipolmoment besitzen, ist dieses Quadrupolmoment das nach der elektrischen Ladung niedrigstmögliche elektrostatische Multipolmoment. Fallen nun in einer kristallinen Probe etwa durch eine Abweichung von der kubischen Symmetrie die positiven und negativen Ladungsschwerpunkte räumlich nicht zusammen, so ergibt sich ein elektrischer Feldgradient \mathbf{V} , welcher dem System auf Grund der elektrostatischen Wechselwirkung zusammen mit Q eine potentielle Energie E_{pot} liefert. Ein Feldgradient kann aber auch in kubischen Systemen auftreten, wenn die Symmetrie lokal durch Gitterfehler gestört ist. Er wird im Allgemeinen als tensorielle Größe \mathbf{V} beschrieben. Sein Hauptachsensystem (X, Y, Z) wählt man meist so, dass die Hauptwerte entsprechend $|V_{ZZ}| \geq |V_{XX}| \geq |V_{YY}|$ sortiert sind. Da über die Laplacegleichung auch noch die Bedingung $V_{ZZ} + V_{XX} + V_{YY} = 0$ eingeführt ist, genügt zur Beschreibung des Feldgradienten neben seinem größten Hauptwert V_{ZZ} der Asymmetrieparameter

$$\eta = \frac{V_{XX} - V_{YY}}{V_{ZZ}}. \quad (2.46)$$

² In dieser verbreiteten Nomenklatur wird das Quadrupolmoment in zwei Faktoren aufgeteilt. Der Ladungsanteil ist in Form der Elementarladung e absepariert, was dem verbleibenden Parameter Q die Dimension einer Fläche gibt. Q wird oft in barn ($= 10^{-24} \text{ cm}^2$) oder mbarn angegeben. Dieser Parameter beschreibt die räumliche Verteilung der Ladung und wird häufig in der Literatur und auch im Folgenden etwas unsauber als eigentliches Quadrupolmoment bezeichnet.

Bei axialer Symmetrie gilt neben $\eta = 0$ also insbesondere $V_{XX} = V_{YY} = -1/2 \cdot V_{ZZ}$. Der zugehörige Hamiltonoperator lässt sich im System (X, Y, Z) in der Form

$$H_Q = \underbrace{\frac{eQV_{ZZ}}{4I(2I-1)}}_{E_Q} \left\{ 3\hat{I}_z^2 - I(I+1) + \frac{1}{2}\eta(\hat{I}_+^2 - \hat{I}_-^2) \right\} \quad (2.47)$$

schreiben, wobei neben den Hauptwerten des Feldgradiententensors auch die Spinkomponenten I_j in eben diesem System angegeben sind und der Vorfaktor vor der geschweiften Klammer in der Konstanten E_Q zusammengefasst wird.

Ohne äußeres Magnetfeld sind die Energieniveaus und damit die Resonanzfrequenzen unabhängig von der räumlichen Orientierung des Kristalls und für die Energieeigenwerte ergibt sich im einfachsten Falle axialer Symmetrie ($\eta = 0$):

$$E_m = \frac{eQV_{ZZ}}{4I(2I-1)} \{3m^2 - I(I+1)\} = E_Q \{3m^2 - I(I+1)\} \quad (2.48)$$

Die Niveaus mit $I_z = \pm m$ besitzen dieselbe Energie, was für $I = 1$ und $I = 3/2$ zum Auftreten nur einer einzigen Spektrallinie führt. Der allgemeine Fall $\eta \neq 0$ lässt bei halbzahligem Spins diese zweifache Entartung bestehen und ergibt bei $I = 3/2$ demnach auch in diesem Fall nur eine Linie. Bei ganzzahligen Spins hingegen ist die Entartung aufgehoben und bei $I = 1$ beispielsweise sind drei Linien zu beobachten.

Bei der Berücksichtigung der Zeeman-Wechselwirkung mit einem äußeren Magnetfeld $B_0 = B_z$ ist es sinnvoll, als Quantisierungsachse die vom Magnetfeld vorgegebene z-Richtung zu wählen und obigen Hamiltonoperator H_Q entsprechend zu transformieren. Folglich wird durch das äußere Magnetfeld eine weitere Richtung neben der von V_{ZZ} ausgezeichnet und die energetische Lage der Niveaus hängt nun auch von der relativen Orientierung des Feldgradientensystems und damit verknüpft auch der Probe zum Magnetfeld ab. Legt man zur Vereinfachung und ohne Beschränkung der Allgemeinheit die z-Richtung des Laborsystems (x, y, z) in die (XOZ)-Ebene des Gradientensystems, dann ergibt sich mit dem Spinoperator $I_z = I_z \cos \Theta + I_x \sin \Theta$ der folgende Hamiltonoperator:

$$H_Q = \frac{eQV_{ZZ}}{4I(2I-1)} \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{2}(3\cos^2 \Theta - 1) \cdot [3\hat{I}_z^2 - I(I+1)] \\ + \frac{3}{2} \sin \Theta \cdot \cos \Theta \cdot [\hat{I}_z(\hat{I}_+ + \hat{I}_-) + (\hat{I}_+ + \hat{I}_-)\hat{I}_z] \\ + \frac{3}{4} \sin^2 \Theta [\hat{I}_+^2 + \hat{I}_-^2] \end{array} \right\} \quad (2.49)$$

Die erste Zeile beschreibt eine energetische Verschiebung der Kernzustände, die zweite und dritte Zeile sind Außerdiagonalelemente und sorgen für eine Mischung der Zustände mit $\Delta m_1 = \pm 1$ bzw. $\Delta m_1 = \pm 2$. Damit werden auch ansonsten verbotene Übergänge mit $\Delta m_1 \neq 1$ ermöglicht.

Für große Beträge von B_0 ist das Verhalten besonders einfach, da hierbei in der sog. Hochfeld-Näherung die quadrupolare Wechselwirkung nur als kleine Störung der reinen Zeeman-Zustände betrachtet wird. Für eine gegebene Probenorientierung werden die einzelnen Zeeman-Niveaus mit $I_z = \pm m_I$ durch die quadrupolare Wechselwirkung in gleicher Weise verschoben, sodass sich das in Abbildung 2.8 für $I = 3/2$ dargestellte Niveaudiagramm ergibt und die bisher zusammenfallenden Linien spektral getrennt werden. Bei halbzahligem Spin bleibt die Zentrallinie unverschoben, während bei ganzzahligen Spins an der ursprünglichen Position der Zeeman-Resonanz keine Linie auftritt. Da die magnetische Relaxation (siehe Abschnitt 2.9) dominiert, sind die Linienintensitäten proportional zu $\langle m_I | I_x | m_I - 1 \rangle^2$ und verhalten sich für $I = 3/2$ wie 3 : 4 : 3.

Bewegen sich die beiden Wechselwirkungen jedoch in der gleichen Größenordnung, so ist eine störungstheoretische Betrachtung zwar nicht mehr gerechtfertigt, die Auswirkungen der höheren Ordnungen illustrieren jedoch anschaulich die zu erwartenden Änderungen im Spektrum. Die erste Ordnung sorgt für eine Energieverschiebung gemäß $|m_I|$ und ist die einzig wirksame bei den bisher beschriebenen Fällen. In zweiter Ordnung verschiebt sich die Lage der Zentrallinie (I halbzahlig) sowie auch die der Satellitenlinien, wobei deren spektraler Abstand für „zusammengehörende“ Übergänge erhalten bleibt.

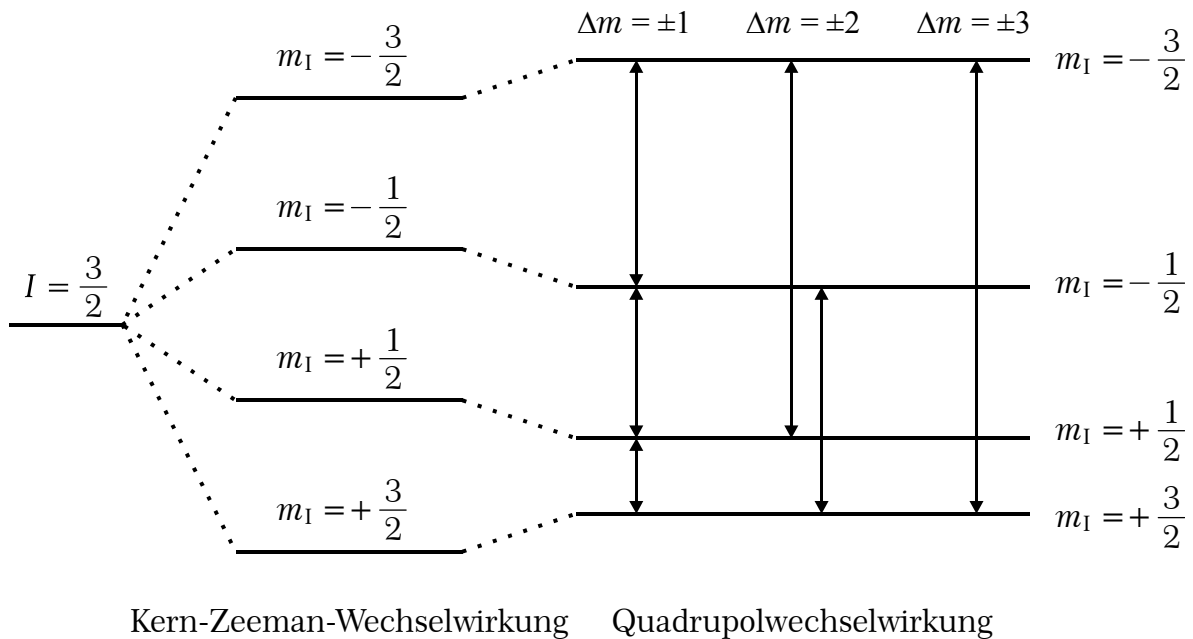


Abbildung 2.8: Energieniveauschema für einen Kernspin $I = 3/2$ bei sukzessiver Berücksichtigung der Zeeman- sowie der quadrupolaren Wechselwirkung.

Die Beschreibungen in diesem Abschnitt orientieren sich an einschlägigen Lehrbüchern wie [8], [9] oder [10], die auch weitere Ausführungen enthalten.

2.8 Pulverspektrum

Bei der konventionellen ESR-Spektroskopie ist die Signalintensität unter üblichen Messbedingungen³ direkt proportional zur verwendeten Probenmenge, da sie additiv von den einzelnen Resonanzabsorptionen der insgesamt in der Probe enthaltenen Spins hervorgerufen wird. Dahingegen ist das bei der Overhauser-Spektroskopie gemessene Verschiebungssignal zunächst von der Probenmenge unabhängig, denn es entspricht der Verschiebung der Resonanzlage *eines jeden* Elektrons unter dem Einfluss der Atomkerne im Wirkungsbereich seiner Wellenfunktion. Sieht man von der – eigentlich unabdingbaren – Austauschkopplung ab, so ergäbe schon ein einzelnes Leitungselektron in einer Probe dieselbe zu messende Verschiebung wie die einer makroskopischen Probe mit vielen Elektronen. Eine größere Probenmenge, also eine größere Anzahl von Spins, bewirkt ausschließlich eine Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses. In strengem Sinne ist das Ergebnis einer Overhauser-Verschiebungsmessung also eigentlich gar kein „Spektrum“, denn dies erforderte definitionsgemäß die Auftragung einer intensiven, also mengenproportionalen Größe in Abhängigkeit des Abszissenparameters, also z.B. der Frequenz.

Welche Konsequenzen ergeben sich daraus für eine inhomogen verbreiterte Linie oder gar im Extremfall für ein Pulverspektrum? Dazu ist ein Gedankenexperiment sehr illustrativ: Man betrachtet eine fiktive Probe mit einer ESR-Linie ohne g -Faktor-Anisotropie und einem quadrupolar aufgespalteten Overhauser-Spektrum, wobei es für die folgenden Überlegungen ausreicht, nur eine bestimmte der Overhauser-Linien zu betrachten. Deren spektrale Lage ist demnach abhängig von der relativen Orientierung der Probe zum äußeren B_0 -Feld, die der ESR-Linie hingegen nicht. Halbiert man die Probe, so halbiert sich ebenfalls die Amplitude des ESR-Signals, während die Amplitude der betrachteten Overhauser-Verschiebung konstant bleibt. Fügt man nun die zweite Hälfte der Probe mit einer in hinreichendem Maße geänderten Orientierung hinzu, so verdoppelt sich die Amplitude der ESR-Linie auf ihre ursprüngliche Intensität und es ergeben sich zwei spektral getrennte Overhauser-Linien. Nach dem bisher Ausgeführten sollte sich eigentlich die jeweilige Amplitude der beiden Verschiebungslinien nicht ändern und dem Ausgangswert entsprechen. Dies ist auch korrekt, wenn man es auf diejenige Verschiebung bezieht, die die ESR-Linie des jeweiligen Teilsystems erfährt. Allerdings wird mit der hier verwendeten Messmethode die Verschiebung der ESR-Linie der *gesamten* Probe erfasst, und diese besteht aus der nicht aufgelösten *Überlagerung* der ESR-Linien *beider* Probenhälften.

Erreicht man also die Resonanzfrequenz der Kerne in Probenhälfte 1, so verschiebt sich nur die dazugehörige *Hälfte* der ESR-Linie, dies allerdings mit der *vollen* Overhauser-Amplitude. Die Summe dieser beiden ESR-Linien lässt sich laut Abbildung 2.9 für Verschiebungen, die viel kleiner als die ESR-Linienbreite sind, gut mit einer verbreiterten differenzierten Lorentzlinie beschreiben. Deren

³ Die Probenabsorption stellt nur eine kleine Störung der Eigenresonanz des Resonators dar.

Nulldurchgang ist um den *halben* Wert der *vollen* Overhauser-Amplitude verschoben.

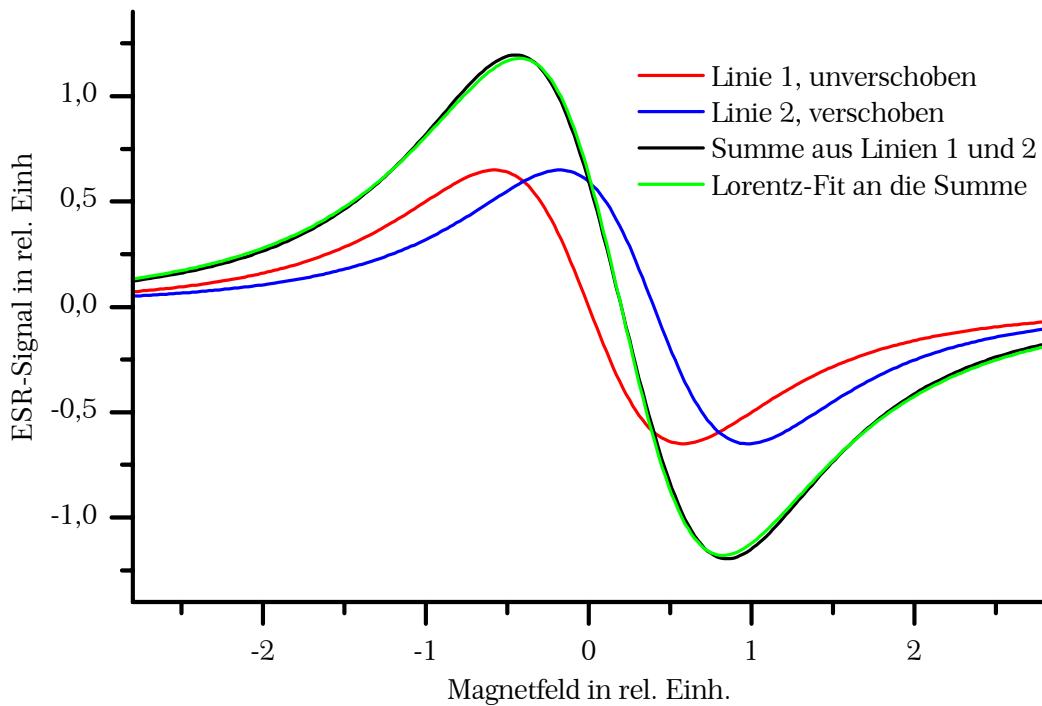


Abbildung 2.9: Addition der ESR-Linien zweier Teilsysteme. Die Verschiebung der Linie 2 beträgt den 0,4-fachen Teil der Linienbreite. Die Summe ist um ca. 8% gegenüber den Einzellinien verbreitert.

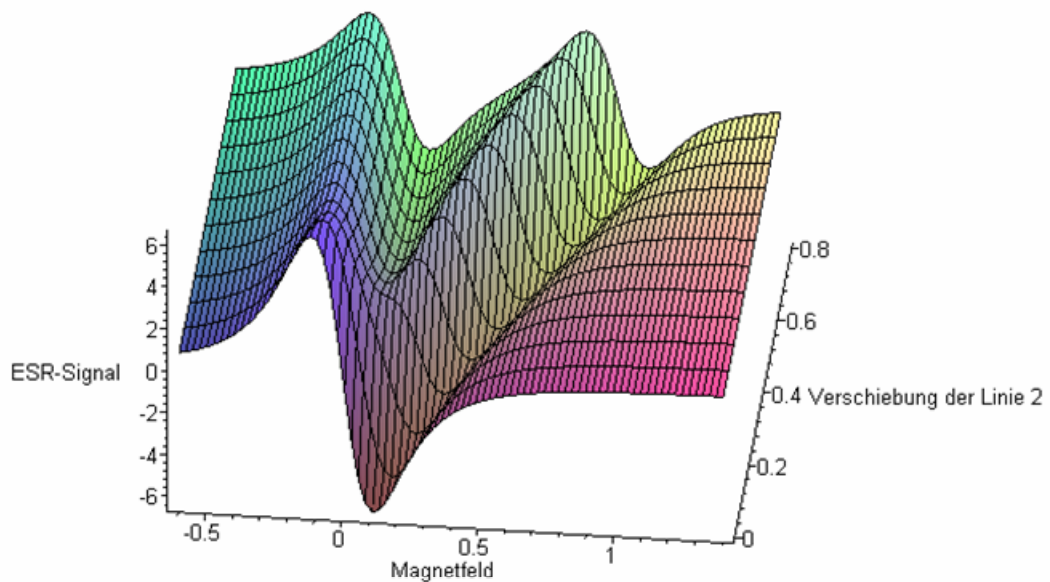


Abbildung 2.10: Übergang von kleinen zu großen Verschiebungen der Linie 2.

Entsprechend lässt sich die Argumentation auch für mehrere Linienlagen und verschiedene Intensitätsverhältnisse bis hin zum Pulvermittel führen. Für große Verschiebungen beginnen sich die beiden ESR-Linien allerdings entsprechend Abbildung 2.10 deutlich zu trennen. Dann hängt es stark von der Durchführung des Experimentes ab, welcher Wert tatsächlich gemessen wird.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass auch bei der Overhauser-Verschiebungsspektroskopie eine inhomogene Verbreiterung bzw. eine Pulververteilung zu einer Verringerung der detektierten Linienverschiebung führt, die Intensität also quasi über den entsprechenden Spektralbereich verteilt wird.

2.9 Relaxationstheorie

In diesem Abschnitt sollen die für diese Arbeit wichtigen Mechanismen der quadrupolaren und magnetischen Relaxation eingeführt und ihre Auswirkungen auf ein Spinsystem dargelegt werden. Eine besondere Betonung liegt dabei auf den Besonderheiten der Overhauser-Spektroskopie, bei der stets die Besetzungszahlen aller beteiligten Kernniveaus betrachtet werden. In einem ersten Schritt wird aber zunächst das thermische Gleichgewicht in einem einfachen Zwei-Niveau-System betrachtet, wie es ein Spin mit $S = 1/2$ in einem äußeren Magnetfeld darstellt.

2.9.1 Thermische Relaxation

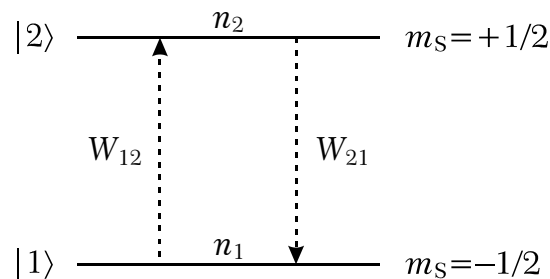


Abbildung 2.11: Zwei-Niveau-System für den Spinzustand $S = 1/2$.

Die beiden Spinzustände $|1\rangle$ und $|2\rangle$ mit $m_s = \pm 1/2$ haben den energetischen Abstand $\Delta E_{21} = E_2 - E_1$. Eine Ankopplung an ein thermisches Reservoir sorgt für das Zustandekommen eines thermischen Gleichgewichtes. Dann sind beide Niveaus entsprechend der Boltzmann-Verteilung besetzt und für die relativen Besetzungszahlen n_1 sowie n_2 gilt:

$$\frac{n_2}{n_1} = \exp\left(-\frac{\Delta E_{21}}{k_B \cdot T}\right) < 1 \quad (2.50)$$

Auch im thermischen Gleichgewicht führen fluktuierende Felder in der Umgebung zu Übergängen zwischen beiden Niveaus, jedoch sind die Übergangsraten $R_{kl} = W_{kl} \cdot n_k$ in beide Richtungen identisch:

$$W_{12} n_1 = W_{21} n_2 \quad (2.51)$$

Für die Übergangswahrscheinlichkeiten W_{kl} ergibt sich mit Gl. (2.50):

$$\frac{W_{12}}{W_{21}} = \exp\left(-\frac{\Delta E_{21}}{k_B T}\right) \quad (2.52)$$

Wird das Gleichgewicht durch eine Veränderung der Besetzungszahlen \mathbf{n} gestört, so streben sie nach dem Ende der Störung entsprechend $\mathbf{n}(t)$ in der Ratengleichung (oft auch als Master-Gleichung bezeichnet)

$$\frac{d}{dt} \mathbf{n}(t) = \mathbf{W} \cdot \mathbf{n}(t) \quad (2.53)$$

wieder dem – thermischen oder nichtthermischen – Gleichgewicht entgegen. In dieser Darstellung sind die Wahrscheinlichkeiten W_{kl} in der Übergangsmatrix \mathbf{W} zusammengefasst. Deren Außerdiagonalelemente W_{kl} ($k \neq l$) beschreiben die Abgänge vom Niveau k zum Niveau l mit ihrer entsprechenden Wahrscheinlichkeit, während die Diagonalelemente laut

$$W_{kk} = -\sum_{l \neq k} W_{kl} \quad (2.54)$$

über die Wahrscheinlichkeiten der Zugänge von allen anderen Niveaus l auf das Niveau k aufsummieren.

Für das betrachtete Zwei-Niveau-System entspricht dies mit

$$\mathbf{n} = \begin{pmatrix} n_1 \\ n_2 \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \mathbf{W} = \begin{pmatrix} -W_{12} & W_{21} \\ W_{12} & -W_{21} \end{pmatrix} \quad (2.55)$$

dem linearen Differenzialgleichungssystem

$$\begin{aligned} \dot{n}_1 &= -W_{12} n_1 + W_{21} n_2 \\ \dot{n}_2 &= W_{12} n_1 - W_{21} n_2 \end{aligned} \quad (2.56)$$

Der stationäre Fall mit $\dot{n}_1 = \dot{n}_2 = 0$ ergibt als homogene Lösung wieder Gl. (2.51). Bevor aber die Lösung dieser Gleichungen angegeben wird, sollen im nächsten Abschnitt weitere mögliche Übergänge betrachtet werden.

2.9.2 Nichtthermische Übergänge

Eine Änderung der stationären Besetzungszahlen kann nur erreicht werden, wenn weitere Übergangsmöglichkeiten zwischen den beiden Niveaus geschaffen werden. Dies kann beispielsweise durch kontinuierliche Einstrahlung eines reso-

nanten elektromagnetischen Wechselfeldes geschehen, so wie es auch in den cw-Experimenten in dieser Arbeit durchgeführt wird. Die zusätzlichen Absorptionsprozesse W_{abs} bewirken dabei weitere Übergänge von Niveau $|1\rangle$ nach Niveau $|2\rangle$ und entsprechend veranlasst die induzierte Emission W_{ind} zusätzliche Übergänge von $|2\rangle$ nach $|1\rangle$. Im Unterschied zur thermischen Relaxation sind die Wahrscheinlichkeiten für diese beiden Übergänge identisch ($W_{\text{abs}} = W_{\text{ind}} := W_1$), weshalb die aufsummierte Übergangsrate für diesen Prozess nur von der Besetzungszahldifferenz $n_{\text{kl}} = n_1 - n_2$ und proportional von dieser abhängt. Vernachlässigt man also zunächst die thermische Relaxation, dann ergibt ein Ansatz nach Gl. (2.53)

$$\frac{dn_2}{dt} = -\frac{dn_1}{dt} = W_1(n_1 - n_2) = W_1 n_{21} \quad (2.57)$$

und für die Besetzungszahldifferenz

$$\frac{d n_{21}}{d t} = -2W_1 n_{21}. \quad (2.58)$$

Entsprechend der Lösung

$$n_{21}(t) = n_{21}(0) \cdot e^{-2W_1 t} \quad (2.59)$$

streben die beiden Niveaus der Gleichbesetzung entgegen. Wirken gleichzeitig beide Relaxationsmechanismen, so hängt die tatsächliche Besetzungszahldifferenz nur von deren relativer Stärke ab. Sie befindet sich aber in jedem Fall zwischen den beiden Extremfällen, wie sie die Gleichbesetzung einerseits und die thermische Besetzung andererseits darstellen.

Wie an diesem Beispiel deutlich wird, ist es oft ratsam, auf die neuen Variablen der Besetzungszahldifferenzen $n_{\text{kl}} = n_1 - n_k$ überzugehen. Aus dieser leitet sich in vielen ESR-Experimenten auch die eigentliche Messgröße ab. Damit wird ferner die Anzahl der Variablen reduziert, da die Bedingung $\sum_k n_k = 1$ ohnehin jederzeit erfüllt ist und gleich mitberücksichtigt wird.

Häufig ist es auch sinnvoll, in Gl. (2.53) die Abweichung vom stationären Gleichgewicht \mathbf{n}_{GG} einzuführen, wobei es sich nicht notwendigerweise um das thermische Gleichgewicht handeln muss:

$$\frac{d}{dt} \Delta \mathbf{n}(t) = \mathbf{W} [\mathbf{n}(t) - \mathbf{n}_{\text{GG}}] = \mathbf{W} \cdot \Delta \mathbf{n}(t) \quad (2.60)$$

Für das Zwei-Niveau-System ergeben diese Vereinbarungen die vereinfachte Relation

$$\frac{d}{dt} \Delta n_{21} = -(W_{12} + W_{21}) \cdot \Delta n_{21} = -2w \cdot \Delta n_{21} \quad (2.61)$$

Der Ausgleich der Besetzungszahldifferenz geht also mit der Summe aus den beiden Übergangswahrscheinlichkeiten der Einzelübergänge vonstatten, wobei als Abkürzung der Mittelwert $w = (W_{12} + W_{21})/2$ eingeführt wurde. Die Lösung dieser Gleichung lautet

$$\Delta n_{21}(t) = \Delta n_{21}(0) \cdot e^{-2wt} \quad (2.62)$$

Insbesondere für thermische Prozesse, die die Boltzmann-Verteilung anstreben und für die $W_{12} \neq W_{21}$ gilt, ist damit auch noch die Anzahl der zu berücksichtigenden Übergangswahrscheinlichkeiten drastisch reduziert. Da für magnetische Kernübergänge der Boltzmann-Faktor aus Gleichung (2.50) generell nur um wenige ppm von 1 abweicht, ist für bestimmte Betrachtungen auch noch die Näherung $W_{12} = W_{21} = w$ statthaft. Um allerdings die Besetzungszahlen n_{GG} im Gleichgewicht zu erhalten, darf diese Näherung selbstverständlich nicht mehr angewandt werden, sie ergeben sich vielmehr aus der statischen ($dn(t)/dt = 0$) Lösung der Gleichung (2.53).

2.9.3 Spezielle Relaxationsmechanismen

Möchte man quantitative Aussagen über die Übergangswahrscheinlichkeiten W_{kl} machen, so benötigt man weitere Informationen über die zu Grunde liegende Wechselwirkung in Form ihres Hamiltonoperators \hat{H}_{ww} . Die W_{kl} lassen sich dann nach *Fermis goldener Regel* berechnen:

$$W_{kl} = \frac{1}{\hbar^2} \left| \langle k | \hat{H}_{\text{ww}} | l \rangle \right|^2 g(\omega) \quad (2.63)$$

Falls die Korrelationszeit τ der Fluktuationen als viel kürzer im Vergleich zur beobachtbaren Zeitkonstante der Relaxation angenommen werden kann, dann lässt sich die spektrale Dichtefunktion $g(\omega)$ durch einen einzigen Wert $g(\omega_0) = g(0) \equiv W'$ approximieren und in einen Vorfaktor W integrieren:

$$W_{kl} = \frac{W'}{\hbar^2} \cdot \left| \langle k | \hat{H}_{\text{ww}} | l \rangle \right|^2 = W \cdot \left| \langle k | \hat{H}_{\text{ww}} | l \rangle \right|^2 \quad (2.64)$$

In den folgenden Abschnitten werden explizit die Auswirkungen der thermischen Relaxation untersucht, die über die elektrische Quadrupol-Wechselwirkung sowie über die magnetische Hyperfeinwechselwirkung vermittelt wird.

2.9.4 Quadrupolare Relaxation

Die quadrupolare Relaxation wird durch eine zeitliche Fluktuation des elektrischen Feldgradienten am Kernort bewirkt, die beispielsweise durch phononische Gitterschwingungen der felderzeugenden Atomkerne ausgelöst wird. Andere Mechanismen wären etwa Schwingungen des betrachteten Atomkerns selbst oder auch Fluktuationen in der Verteilung der Leitungselektronen. Der im Folgenden bevorzugt betrachtete Fall eines quadrupolar gestörten Zeeman-Hamiltonian

wurde zuerst von Andrew und Tunstall [11] behandelt und später etwa von Hughes [12] eingehender analysiert.

Da sich die Quadrupol-Wechselwirkung laut Gl. (2.47) proportional zu m_1^2 verhält, wirken sich diese Modulationen des Feldgradienten anschaulich betrachtet auf Niveaus mit identischem $|m_1|$ auf gleiche Weise aus. Nur bei Niveaus mit unterschiedlichem $|m_1|$ fluktuiert entsprechend auch der energetische Abstand der Niveaus und es kann zu Übergängen zwischen diesen kommen. Betrachtet man ein System mit $I = 3/2$, so bedeutet dies folglich Übergänge mit $\Delta m_1 = \pm 1$ sowie $\Delta m_1 = \pm 2$. Nur zwischen $m_1 = +1/2$ und $m_1 = -1/2$ gibt es keinen Übergang, da das entsprechende Übergangsmatrixelement verschwindet.

Vernachlässigt man in Gl. (2.49) die Hauptdiagonalelemente, die nur für eine Energieverschiebung, nicht aber für Übergänge verantwortlich zeichnen, dann ergibt sich für den Hamilton-Operator

$$H_Q = \frac{eQV_{zz}}{12} \left\{ +\frac{3}{2} \sin \Theta \cdot \cos \Theta \cdot \underbrace{[\hat{I}_z (\hat{I}_+ + \hat{I}_-) + (\hat{I}_+ + \hat{I}_-) \hat{I}_z]}_{O_1} + \frac{3}{4} \sin^2 \Theta \underbrace{[\hat{I}_+^2 + \hat{I}_-^2]}_{O_2} \right\} \quad (2.65)$$

mit den Operatoranteilen O_1 für die Übergänge mit $\Delta m_1 = \pm 1$ und O_2 für diejenigen mit $\Delta m_1 = \pm 2$. Unter Verwendung der Gl. (2.64) erhält man für die Ratenmatrix die folgenden Elemente:

$$\mathbf{W} = \begin{pmatrix} -W_{12} - W_{13} & W_{21} & W_{31} & 0 \\ W_{12} & -W_{21} - W_{24} & 0 & W_{42} \\ W_{13} & 0 & -W_{31} - W_{34} & W_{43} \\ 0 & W_{24} & W_{34} & -W_{34} - W_{43} \end{pmatrix} \quad (2.66)$$

Viele der Matrixelemente sind identisch, weshalb die Aufteilung auf die schon oben angedeuteten Übergänge mit $\Delta m_1 = \pm 1$ und $\Delta m_1 = \pm 2$ sinnvoll ist:

$$\mathbf{W}_1 = W_{Q1} \begin{pmatrix} -1 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & -1 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{W}_2 = W_{Q2} \begin{pmatrix} -1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (2.67)$$

Die Parameter W_{Q1} und W_{Q2} geben die Übergangswahrscheinlichkeiten für $\Delta m_1 = \pm 1$ und $\Delta m_1 = \pm 2$ an. Sie sind abhängig vom Winkel Θ und beinhalten sämtliche Vorfaktoren aus Gl. (2.65). Die insgesamt 8 möglichen Übergänge sind in der Gesamtübersicht in Abbildung 2.13 links eingezeichnet. Auch im Spezialfall der kubischen Gittersymmetrie ist eine quadrupolare Relaxation möglich, obwohl statisch kein Feldgradient vorhanden ist. In diesem Fall ergibt sich $W_1 = W_2$. Analog sind auch die Fälle mit von $I = 3/2$ abweichendem Kernspin zu behandeln; eine Betrachtung für Kerne bis zu $I = 9/2$ ist in [13] gegeben.

2.9.5 Magnetische Relaxation

Eine magnetische Spin-Spin-Kopplung kann zu fluktuierenden Magnetfeldern am Kernort führen. Im Gegensatz zur quadrupolaren Relaxation ist der Einfluss von benachbarten Kernen über ihre Gitterschwingungen jedoch zu gering, um einen effektiven Anteil zur Relaxation beizusteuern, wohingegen der über die Hyperfeinkopplung gelieferte Beitrag der Elektronen für die betrachteten Systeme wesentlich gewichtiger ist. Deshalb muss man die Überlegungen auf das Gesamtsystem aus Elektronen- und Kernspin mit $S = 1/2$ und $I = 3/2$ erweitern. Berücksichtigt man nur die dominierende isotrope Hyperfein-Wechselwirkung, dann ergibt sich aus Gl. (2.19) für die Flip-Flop-Prozesse der Hamilton-Operator

$$\hat{H}_{\text{HFW,iso}} = \frac{1}{2} A_{\text{iso}} [\hat{I}_+ \hat{S}_- + \hat{I}_- \hat{S}_+] \quad (2.68)$$

und mit Gl. (2.63) erhält man die Übergangswahrscheinlichkeiten

$$W_{kl} = \underbrace{\frac{1}{\hbar^2} \langle A_{\text{iso}}^2 \rangle}_{4W_m} \cdot g(\omega_0) \cdot \left(\frac{1}{4} |\langle I | I_+ S_- | k \rangle|^2 + \frac{1}{4} |\langle I | I_- S_+ | k \rangle|^2 \right). \quad (2.69)$$

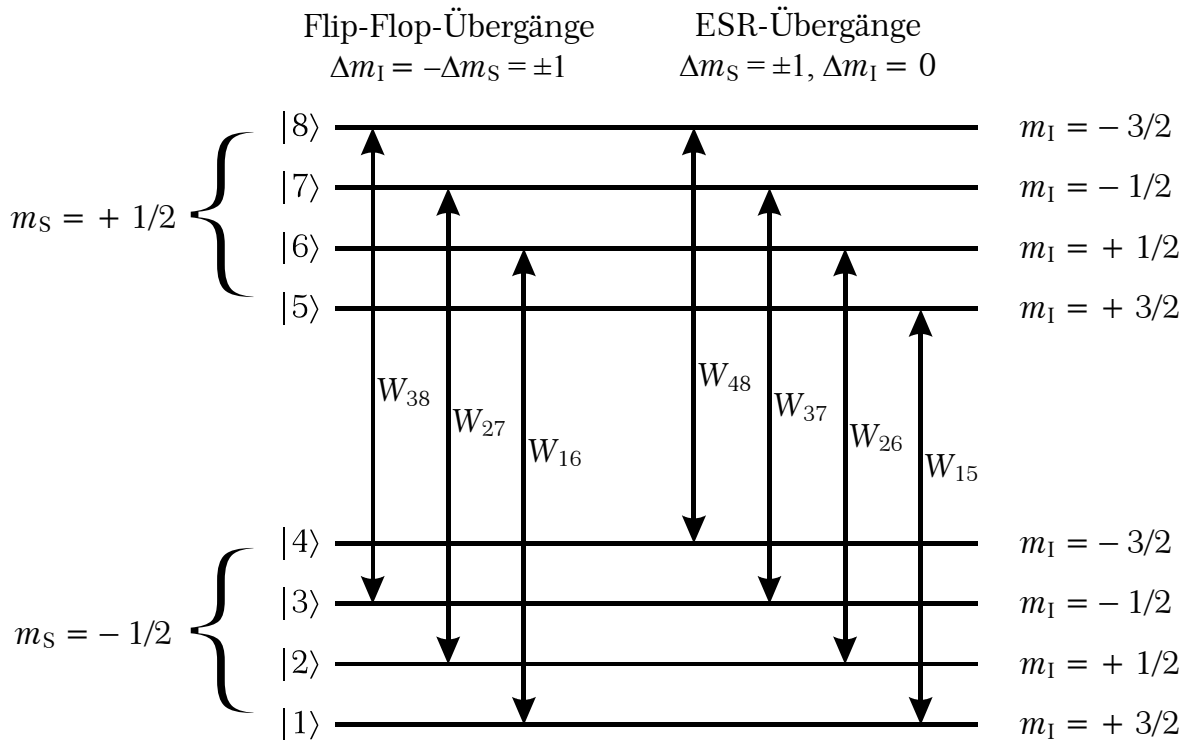


Abbildung 2.12: Acht-Niveau-System für den Spinzustand $S = 1/2$ und $I = 3/2$. Links sind die Übergänge angedeutet, die durch die isotrope Hyperfein-Wechselwirkung verursacht werden und rechts die rein elektronischen Übergänge.

Die hierbei möglichen Übergänge sind in Abbildung 2.12 links als vertikal verlaufende Pfeile eingezeichnet. Schon eine einfache Betrachtung dieser Darstellung ergibt, dass die isotrope Hyperfein-Relaxation alleine nicht zum thermischen Gleichgewicht führt, denn die Niveaus $|4\rangle$ und $|5\rangle$ sind gar nicht von ihr betroffen. Falls bei der Präparation also einer der Satellitenübergänge gesättigt wurde, bleiben die Besetzungszahlen dieser Niveaus in diesem Ungleichgewichtszustand bestehen. Es werden überdies nur Niveaus mit unterschiedlichem Elektronenspin gekoppelt, wohingegen durch ein von außen eingestrahktes RF-Feld Übergänge mit $\Delta m_I = \pm 1$ und insbesondere $\Delta m_S = 0$ induziert werden. Es ist somit nötig, auch die Übergänge mit $\Delta m_S = \pm 1$ im Elektronensystem zu betrachten, die in Abbildung 2.12 rechts dargestellt sind. Dies gilt umso mehr, da bei den Doppelresonanzmessungen stets der ESR-Übergang – zumindest teilweise – gesättigt wird.

2.9.6 Magnetische Relaxation bei gleichzeitiger ESR-Sättigung

Die gemeinsame Betrachtung der magnetischen Relaxation und der ESR-Sättigung übersteigt bei dem Acht-Niveau-System die Leistungsfähigkeit der verfügbaren Mathematiksoftware. Deshalb sollen die Auswirkungen zunächst an dem einfachen Vier-Niveau-System mit $S = I = 1/2$ aus Abschnitt 2.5 veranschaulicht werden. Dazu berücksichtigt man wie in Abbildung 2.5 die thermischen Relaxationen mit W_R für die ESR-Übergänge mit $\Delta m_S = \pm 1$ und mit W_m für die Flip-Flop-Übergänge mit $\Delta m_S = -\Delta m_I$ sowie zusätzlich die induzierten Übergänge mit W_I zur Sättigung des ESR-Übergangs. Die Lösung der resultierenden Ratengleichung liefert für die gesamte Magnetisierung die zwei Relaxationsraten

$$R_{1/2} = W_e + W_m \pm \sqrt{W_e^2 + W_m^2}, \quad (2.70)$$

wenn man die Boltzmann-Faktoren als vernachlässigbar klein voraussetzt und die ESR-Übergänge mit der gemeinsamen Übergangswahrscheinlichkeit $W_e = W_R + W_I$ zusammenfasst. In einem Übergangsbereich mit $W_e \approx W_m$ ergeben sich tatsächlich von W_e und W_m verschiedene Raten. Da für reale Systeme alle elektronischen Relaxationen sehr viel schneller als die der Kerne ablaufen, erhält man mit $W_e \gg W_m$ schließlich in guter Näherung

$$R_1 = 2 \cdot W_m \quad \text{und} \quad R_2 = 2 \cdot W_e. \quad (2.71)$$

Dies ist genau dieselbe Lösung, wie man sie nach Gl. (2.61) auch für zwei unabhängige Systeme mit den entsprechenden Übergangsraten erwartet. Für Manipulationen der Besetzungszahlen auf der Zeitskala der Kernrelaxationen bewirken die elektronischen Relaxationen W_e eine instantane Einstellung der Besetzung für die von ihnen verknüpften elektronischen Niveaus. In einem Experiment mit einer derart begrenzten Zeitauflösung ist die Rate R_2 deshalb auch überhaupt nicht beobachtbar und das Gesamtsystem präsentiert sich wie ein reines Zwei-Niveau-System mit einer einzigen Rate R_1 .

Diese Betrachtungen gelten nur für eine feststehende induzierte Übergangsrate W_i , also für einen konstanten Sättigungsparameter s_{ESR} . Beim Durchfahren der ESR-Linie ist dies nicht mehr der Fall und bei geeignetem Verhältnis der Sweeprate zur Kern-Relaxationszeit kann es zu der Ausbildung einer Bistabilität der ESR kommen [14, 15].

2.9.7 Reduktion auf ein Vier-Niveau-System

Obwohl die magnetische Relaxation nur über den Umweg der Hyperfeinkopplung vermittelt wird und somit die Kerne nur indirekt an ein Wärmebad angekoppelt sind, äußert sie sich nach diesen Überlegungen wie eine direkte magnetische Kopplung beispielsweise an benachbarte Spins des Gitters. Das Acht-Niveau-System kann also auf ein effektives Vier-Niveau-System reduziert werden, zwischen dessen Niveaus direkt magnetische Übergänge stattfinden und das mit der folgenden, vereinfachten Form der Übergangsmatrix hinreichend beschrieben ist:

$$\mathbf{W} = W_m \begin{pmatrix} -3 & 3 & 0 & 0 \\ 3 & -7 & 4 & 0 \\ 0 & 4 & -7 & 3 \\ 0 & 0 & 3 & -3 \end{pmatrix} \quad (2.72)$$

Die Gesamtmagnetisierung aller Niveaus relaxiert dabei im Gegensatz zu den Einzelniveaus monoexponentiell mit einer einzigen Rate $R_m = 2 \cdot W_m$.

2.9.8 Magnetische und quadrupolare Relaxation

Treten beide Relaxationsmechanismen in vergleichbarer Stärke auf, so ist die Übergangsmatrix

$$\mathbf{W} = \begin{pmatrix} -3 \cdot W_m - W_{Q1} - W_{Q2} & 3 \cdot W_m + W_{Q1} & W_{Q2} & 0 \\ 3 \cdot W_m + W_{Q1} & -7 \cdot W_m - W_{Q1} - W_{Q2} & 4 \cdot W_m & W_{Q2} \\ W_{Q2} & 4 \cdot W_m & -7 \cdot W_m - W_{Q1} - W_{Q2} & 3 \cdot W_m + W_{Q1} \\ 0 & W_{Q2} & 3 \cdot W_m + W_{Q1} & -3 \cdot W_m - W_{Q1} - W_{Q2} \end{pmatrix} \quad (2.73)$$

zu betrachten. Die allgemeine Lösung für die Entwicklung der Besetzungszahldifferenzen hat die Form

$$\Delta n(t) = A_{1/2} \cdot \exp\left[\left(-\left(7W_m + W_{Q1} + W_{Q2}\right) \pm \beta\right)t\right] + A_3 \cdot \exp\left[-\left(6W_m + 2\left(W_{Q1} + W_{Q2}\right)\right)t\right] \quad (2.74)$$

mit

$$\beta = \sqrt{\left(W_{Q1} - W_{Q2}\right)^2 + 6W_m \left(W_{Q1} - W_{Q2}\right) + 25W_m^2} \quad (2.75)$$

und den von den Startbedingungen abhängigen Amplituden A_i . Bei der Betrachtung der Gesamtmagnetisierung ergibt sich aber für alle Startbedingungen stets $A_3 = 0$ und somit weist das System effektiv nur zwei Relaxationsraten auf.

In Abbildung 2.13 sind die Übergänge der magnetischen und quadrupolaren Relaxation einschließlich der zugehörigen Wahrscheinlichkeiten zusammengefasst, wobei die abwärts gerichteten Übergänge entsprechend den Boltzmann-Faktoren stärker gewichtet sind. Der Übersichtlichkeit halber wurde für die Niveaulagen die Hochfeld-Näherung verwendet, also die quadrupolare Verschiebung vernachlässigt, weshalb lediglich die zwei Boltzmann-Faktoren Δ und 2Δ vorkommen.

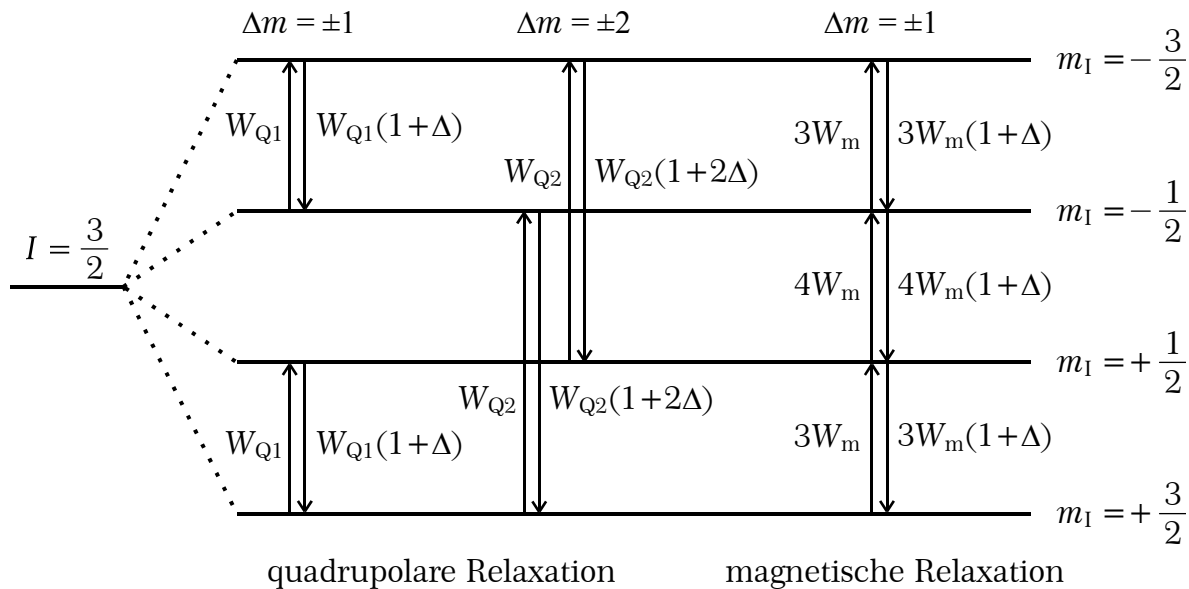


Abbildung 2.13: Quadrupolare und magnetische Relaxation in einem Vier-Niveau-System mit $I = 3/2$ in Hochfeld-Näherung.

Obwohl die Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen den einzelnen Niveaus unterschiedlich sind, stellt sich doch insgesamt für die Besetzung aller Niveaus die Boltzmann-Verteilung ein. Dies wird gerade durch den Boltzmann-Faktor gewährleistet, der bei jedem der möglichen Relaxationspfade stets dafür sorgt, dass die abwärts gerichteten Übergänge gegenüber den aufwärts gerichteten entsprechend ihrer energetischen Differenz bevorzugt ablaufen. Die unterschiedlichen Wahrscheinlichkeiten wirken sich lediglich auf das Zeitverhalten aus.

2.10 Adiabatic Fast Passage

Bei der Overhauser-Verschiebungsspektroskopie wird die relative Änderung der Magnetisierung des Kernsystems unter dem Einfluss von Radiofrequenzstrahlung über die Verschiebung der Resonanzlage der ESR-Absorption detektiert. Die RF-Strahlung kann nun auf unterschiedliche Art und Weise mit den Kernen in

Wechselwirkung gebracht werden. Die beiden bekanntesten Fälle sind sicherlich die cw-Methode und die gepulste Einstrahlung der Radiowellen. Einen experimentellen Ansatz gleichsam zwischen diesen Extremen angesiedelt stellt die Adiabatic Fast Passage (AFP, auch Adiabatic Rapid Passage oder Adiabatic Inversion) dar, bei der die RF-Frequenz wie bei der cw-Methode über die Resonanzfrequenz hinweg gefahren wird, dies aber in einer Zeitdauer geschieht, die analog zur Pulsmethode möglichst keine relevante Relaxation erlaubt.

Die Erläuterung der Adiabatic Passage ist beim Übergang in ein rotierendes Koordinatensystem besonders anschaulich. In diesem mit der Kreisfrequenz ω gegen das Laborsystem rotierenden System transformiert sich ein Magnetfeld vom Wert \mathbf{B}_0 im Laborsystem zum effektiven Feld $\mathbf{B}_{\text{rot}} = \mathbf{B}_0 + (\omega / \gamma)$ im rotierenden System. Für den Resonanzfall ist $\omega = \omega_0 = -\gamma \mathbf{B}_0$ und folglich verschwindet das effektive Feld. Im rotierenden System ist dann wegen $\mathbf{B}_{\text{rot}} = 0$ die Magnetisierung \mathbf{M} in Betrag und Orientierung konstant und erst ein zusätzliches Magnetfeld \mathbf{B}_2 ändert die Orientierung von \mathbf{M} . Die Bezeichnung \mathbf{B}_2 wurde hier gewählt, da diese Methode in dieser Arbeit nur auf die Kernmagnetisierung angewandt wird und um es von dem Mikrowellenfeld \mathbf{B}_1 zu unterscheiden. Sinnigerweise wählt man die Orientierung von \mathbf{B}_2 senkrecht zu der von \mathbf{B}_0 – eine Parallelkomponente würde nur die Resonanzfrequenz ω_0 ändern – und ortsfest im rotierenden System. Dann präzediert \mathbf{M} mit der Rabi-Frequenz ω_r um \mathbf{B}_2 . Im Falle der gepulsten ESR- bzw. NMR-Spektroskopie wird dieses Hochfrequenzfeld \mathbf{B}_2 nun genau so lange eingestrahlt, bis die Magnetisierung die gewünschte neue Orientierung aufweist. Bei einem Drehwinkel von beispielsweise 180° wäre die erforderliche zeitliche Dauer eines solchen π -Pulses $T_\pi = h / (2 \cdot g_n \mu_k B_2)$. Bei der Adiabatic Passage wird die Frequenz der RF-Strahlung von einem Wert hinreichend unterhalb der Resonanzfrequenz ω_0 über dieselbe hinweg bis zu einem Wert oberhalb ω_0 gefahren. Das effektive Feld im mit ω rotierenden System ist also zunächst quasi parallel zu \mathbf{B}_0 (Position 1 in Abbildung 2.14). Mit steigender Frequenz verringert sich der Betrag dieser Parallelkomponente, während die senkrechte Komponente \mathbf{B}_2 konstant bleibt (Position 2). Somit ändert das effektive Feld $\mathbf{B}_{\text{eff}} = \mathbf{B}_{\text{rot}} + \mathbf{B}_2$ kontinuierlich seine Orientierung, bis es am Ende antiparallel zu \mathbf{B}_0 steht (Position 3). Geschieht diese Orientierungsänderung nun hinreichend langsam im Vergleich zur Präzessionsfrequenz des Spins, also über viele benachbarte, nur leicht unterschiedliche (aber nichtthermische!) Gleichgewichtszustände hinweg („adiabatisch“), dann wird die Präzessionsbewegung immer wie im statischen Fall genau um die momentane Richtung von \mathbf{B}_{eff} stattfinden. Der Spin wird also mit der Richtungsänderung von \mathbf{B}_{eff} mitgeführt und letztlich invertiert. Die Zeitdauer für diese Inversion muss groß gegen die maximale Periodendauer der Spinpräzession sein, also groß gegen die Periodendauer der Rabi-Frequenz $\omega_0 = -\gamma \mathbf{B}_0$. Ein zweites Limit ergibt sich durch die Relaxation der Spins, da bei zu großer Dauer ein Teil der Spins schon während des Frequenzsweeps relaxiert und so eine vollständige Inversion der Magnetisierung verhindert wird.

Laut [10] ist es dabei ausreichend, schnell gegen die T_1 -Zeit zu sein, die in Festkörpern meist deutlich größer als die T_2 -Zeit ist. Veranschaulichen lässt sich dies wie folgt: Das Einstrahlen des B_2 -Feldes weitab der Resonanzfrequenz bewirkt zunächst eine kohärente Präzession der Spins auf einem Kegelmantel mit dem Winkel zwischen B_0 und B_{eff} als Öffnungswinkel. Die T_2 -Prozesse verteilen die Spins gleichmäßig auf diesem Kegelmantel, wobei aber die Gesamtmagnetisierung dem Betrag nach praktisch unverändert bleibt und in Richtung B_{eff} weist. Die Drehung von B_{eff} nimmt diesen Kegel und damit auch die Magnetisierung mit, ohne dass die T_2 -Prozesse die Magnetisierung verringern können, da der Öffnungswinkel des Kegels nicht anwächst. Die Spin-Gitter-Relaxationen hingegen bewirken eine Rückführung der Spins ins thermische Gleichgewicht, also den Zustand ohne RF-Einstrahlung. Durch solche T_1 -Prozesse sind die betroffenen Spins zunächst für die Inversion der Gesamtmagnetisierung verloren. Insgesamt wird die Situation dadurch komplexer, denn die soeben relaxierten Spins beginnen um das momentan vorhandene B_{eff} zu präzedieren und machen noch einen Teil der Bewegung von B_{eff} mit.

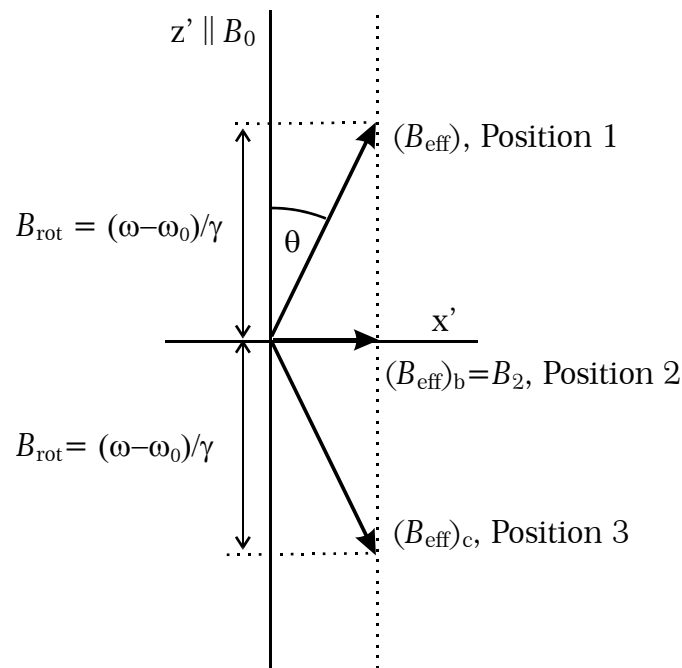


Abbildung 2.14: Felder im rotierenden Koordinatensystem.

Beide Voraussetzungen sind mit der folgenden Bedingung erfüllt:

$$\frac{1}{T_1} \ll \frac{1}{B_2} \left| \frac{dB_{\text{eff}}}{dt} \right| \ll |\gamma_1 B_2| \approx \frac{1}{T_2} \quad (2.76)$$

Mit der Resonanzbedingung für Kerne lässt sich dieser Ausdruck umformen:

$$\left| \frac{d\omega_{\text{RF}}}{dt} \right| \ll |\gamma_1 B_2|^2 = \omega_{\text{RF}}^2 \quad (2.77)$$

Als wichtigen Vorteil erlaubt die AFP in der experimentellen Durchführung für viele Versuchsparameter weite Grenzen. So sind Start- und Endfrequenz des Sweeps prinzipiell frei wählbar; sie müssen nur weit genug von der Resonanzfrequenz entfernt sein – und selbstverständlich auch weit genug von anderen Resonanzen. Auch die Sweeprate sowie die B_2 -Feldamplitude müssen nicht wie bei der gepulsten Methode einer festen Relation gehorchen. Aber auch die Nachteile sollen nicht verschwiegen werden: Meist ist eine relativ große B_2 -Feldamplitude nötig, um schnell gegen die Relaxation zu sein. Dann ist eine Untersuchung von Strukturen innerhalb einer Linie nicht möglich, was sich im experimentellen Teil in Kapitel 4 als Handicap erweist.

Kapitel 3

Experimenteller Aufbau

Eine grundlegende Aufgabe im Rahmen dieser Arbeit war der Aufbau eines funktionsfähigen W-Band ESR-Spektrometers. Dies beinhaltete den Eigenbau aller Komponenten, die nicht finanzierbar bzw. überhaupt nicht kommerziell erhältlich waren. Zur letzteren Kategorie gehörte insbesondere der Mikrowellenresonator, das Herzstück beinahe eines jeden ESR-Spektrometers, war doch zu Beginn dieses Projektes ein von der Fa. Bruker angekündigter Resonator gerade im Prototypenstadium und ein Auslieferungstermin noch nicht bekannt. Dennoch beeinflusste dieser kommerzielle Resonator den Entwurf des Eigenbaus: Da von der Fa. Bruker bekannt war, dass sie einen Zylinderresonator in Planung hatte, schied diese Bauform von vornherein aus, da eine Konkurrenzentwicklung wenig sinnvoll erschien. Nach einigen einführenden Bemerkungen zur Entwicklung der Hochfeld-Spektroskopie und zu den anderen Komponenten des Spektrometers ist denn folgerichtig auch ein Großteil dieses Kapitels der Konzeption, der Realisierung und dem Test dieses Resonators gewidmet.

3.1 Einführung

Über die fundamentale Gleichung

$$h\nu = \hbar\omega = g\mu_B B_0 = \gamma \hbar B_0 \quad (3.1)$$

wird ein Zusammenhang zwischen dem Magnetfeld B_0 und der für Spinübergänge nötigen Frequenz ν des elektromagnetischen Feldes hergestellt. Bei Anwendungen in der NMR stellen dabei die technisch erreichbaren Magnetfelder den begrenzenden Faktor dar und eine Hauptbestrebung der letzten Zeit war es folgerichtig, diese Beschränkung nach oben auszuweiten. Im Falle der ESR besteht die technische Herausforderung dagegen hauptsächlich darin, ausreichend stabile, rauscharme und intensive Quellen für die benötigten elektromagnetischen Felder mit möglichst hoher Frequenz ν zur Verfügung zu stellen. Das um etwa drei Zehnerpotenzen größere magnetische Moment der Elektronen im Vergleich zu dem der Kerne bedingt nämlich auch eine entsprechend höhere Frequenz, die für vergleichbare Magnetfelder dann im Bereich der Mikrowellen mit Wellenlängen von Bruchteilen von Millimetern bis zu einigen Zentimetern zu liegen kommt. Entsprechend dieser Frequenz wird dann das benötigte Magnetfeld skaliert, zu dessen Erzeugung in wesentlichen Teilen auf Systeme wie supraleitende Magnete zurückgegriffen werden kann, die für die NMR entwickelt und an die speziellen Anforderungen der ESR angepasst wurden.

In der ESR-Spektroskopie hat sich das X-Band mit einer Frequenz zwischen 9 und 10 GHz als Standard fest etabliert. Die benötigten Mikrowellenbauteile gelten als ausgereift, da sie auch in anderen Bereichen wie etwa der Radartechnologie Verwendung finden und somit Entwicklungen sowie Erfahrungen aus eben diesen, teilweise bestens finanzierten Bereichen übernommen werden können. Die Proben sind in ihren Abmessungen nur auf gut handhabbare 5 mm begrenzt, und als Magnetsysteme kommen im Laboralltag anspruchslöse Elektromagnete mit Kupferspulen zum Einsatz, die allenfalls durch das hohe Gewicht ihres Eisenjochs gewisse Probleme verursachen.

Dennoch gab und gibt es stets auch Bestrebungen, Untersuchungen bei geringeren oder eben auch höheren Frequenzen durchzuführen. Ein relativ gebräuchliches Frequenzband stellte schon früh das Q-Band um 35 GHz dar, das noch in Kombination mit herkömmlichen Elektromagneten eingesetzt werden kann. Durch moderne Entwicklungen in der Mikrowellentechnik konnte in den vergangenen knapp zwei Jahrzehnten auch der Bereich des W-Bandes bei 95 GHz erschlossen werden. Nach Pionierarbeiten der Gruppe um Y. Lebedev (Übersicht in [16]) ab 1970 entwickelten in dieser Zeit besonders die zwei Gruppen um K. Möbius in Berlin [17] und um J. Schmidt in Leiden intensive Aktivitäten, indem sie jeweils mehrere Konzepte von ESR-Spektrometern und deren Erweiterung auf gepulste ESR [18] oder ENDOR-Anwendungen [19, 20] realisierten. Nicht zuletzt trägt die kommerzielle Verfügbarkeit des W-Band-Spektrometers von Bruker [21, 22] entscheidend zur Etablierung dieses Frequenzbereiches für breitere Einsatzgebiete bei.

Auch noch höhere Frequenzen wie 250 GHz [23] oder 360 GHz [24] werden bereits angegangen, wobei aber teilweise ganz neue Konzepte verfolgt werden müssen. Dies betrifft beispielsweise die Führung der Mikrowellen mit quasioptischen Mitteln, da Hohlleiter oder gar Koaxialkabel zu hohe Verluste verursachen. Mit Gunn-Oszillatoren kommen zumeist zwar noch dieselben Quellen wie bei geringeren Frequenzen zum Einsatz, müssen aber frequenzvervielfacht werden.

Weitere Informationen finden sich in Form ausführlicher Übersichtsartikel in [16], [25], [26] und [27].

3.2 Warum der Trend zu höheren Feldern und Frequenzen?

Was aber sind die physikalischen Beweggründe, die eine Erhöhung der verwendeten Magnetfeldstärken und/oder Mikrowellenfrequenzen erstrebenswert erscheinen lassen? Davon gibt es gleich mehrere, wobei die wichtigsten hier aufgezählt werden sollen:

- Bessere Auflösung bezüglich des g -Faktors:

Überlagern sich die ESR-Linien zweier Systeme bei geringen Frequenzen noch, so können sie bei hohen Frequenzen oftmals getrennt werden, sofern ihre Linien-

breite nicht oder nur in geringem Maße von der Frequenz abhängt. In dieser Arbeit wird dieser Vorteil bei der Untersuchung der Probe $\text{Si/Si}_{1-y}\text{C}_y$ in Kapitel 6 deutlich, deren beide Signalanteile im ESR-Spektrum sowohl im X- als auch noch im Q-Band nicht deutlich getrennt sind. Ebenso kann der Absolutwert des g -Faktors mit höherer Präzision ermittelt werden und auch Systeme mit einer g -Anisotropie werden besser aufgelöst.

- Gekoppelte Spinsysteme:

Bewirken Kopplungen zwischen Elektronenspins untereinander oder mit Kernspins eine große Nullfeldaufspaltung, die bei geringen Feldern größer als die Zeemanaufspaltung sein kann, so kann diese Relation bei hohen Frequenzen umgekehrt und die theoretisch oftmals leichter zugängliche Hochfeldnäherung zur Analyse verwendet werden. In dieser Arbeit kommt dieser Vorzug bei den Proben Ga_2O_3 in Kapitel 4 und SES in Kapitel 5 zum Tragen, die beide eine beträchtliche quadrupolare Wechselwirkung aufweisen.

- Erhöhung der Empfindlichkeit:

Dieser Punkt ist nicht so klar ersichtlich wie die anderen hier genannten und in der Praxis leider auch oftmals nicht erreichbar. In [28] findet sich eine interessante Aufstellung, wie bestimmte Eigenschaften der zu untersuchenden Proben Einfluss auf die prinzipielle Frequenzabhängigkeit der Empfindlichkeit nehmen:

Probenklasse	sättigbar	begrenzt Volumen	dielektrische Verluste	Signalamplitude
1	ja	ja	ja	$\omega^{2.75}$
2	ja	ja	nein	$\omega^{2.75}$
3	ja	nein	ja	$\omega^{0.08}$
4	ja	nein	nein	$\omega^{-0.25}$
5	nein	ja	ja	$\omega^{3.5}$
6	nein	ja	nein	$\omega^{3.5}$
7	nein	nein	ja	$\omega^{0.66}$
8	nein	nein	nein	$\omega^{0.5}$

Tabelle 3.1: Einfluss von Probencharakteristika auf die Frequenzabhängigkeit von ESR-Spektrometern. Daten aus [28].

Diese Betrachtungen gelten für gleichbleibende Spektrometerparameter wie Leistung und Detektionsempfindlichkeit. Man erkennt: Der größte Gewinn ergibt sich, wenn das Probenvolumen derart begrenzt ist, dass die Eigenresonanz beider Resonatoren nicht gestört wird. Über den besseren Füllfaktor ist er somit rein geometrisch bedingt und entfällt, wenn genügend Probenmaterial verfügbar ist; ja

er verkehrt sich bisweilen sogar ins Gegenteil, wenn etwa die Probe als (zu) großer Einkristall vorliegt und nicht zerkleinert werden kann oder darf. Auch technische Vorgaben bewirken oft ein Verfehlen der obigen Relationen, denn die Spektrometer mit niedrigeren Operationsfrequenzen etwa im X-Band sind nach Jahrzehnten der Entwicklung besser ausgereift. Dies spiegelt sich auch in der heterodynen Auslegung des hier verwendeten W-Band-Spektrometers wider, bei dem nur die unerlässlichen Komponenten tatsächlich bei 95 GHz betrieben werden.

- Untersuchung magnetfeldabhängiger Größen:

Der Einsatzbereich der ESR bei der Analyse bestimmter Systemeigenschaften wie beispielsweise Spinrelaxationszeiten wird erweitert, indem deren Frequenzabhängigkeit betrachtet wird. Dies wird beispielsweise in [29] systematisch durchgeführt. Da die Frequenz eines ESR-Spektrometers ansonsten aber zumeist fest vorgegeben ist, erfordert dies gemeinhin Kollaborationen verschiedener Gruppen, die jeweils ihre individuellen Versuchsaufbauten einsetzen. Ein solches Vorgehen wurde unter Mitwirkung des Autors beispielsweise in [30] und [31] gewählt. Ansonsten wird auf diesen Aspekt in der vorliegenden Arbeit nur sehr eingeschränkt eingegangen, indem die Messungen im W-Band durch Messungen im X-Band ergänzt werden und somit nur genau zwei verschiedene Magnetfelder zum Einsatz kommen.

Neben diesen allgemeinen Vorteilen gibt es noch eine ganze Reihe von Gründen, die sich aus den speziellen Eigenschaften bestimmter Probensysteme ableiten lassen und die in [32] gut zusammengefasst sind.

3.3 Das W-Band-Spektrometer

In diesem Abschnitt wird der allgemeine Aufbau des Spektrometers beschrieben, wobei besonderes Augenmerk auf die Unterschiede zu einem gebräuchlichen X-Band-Spektrometer gelegt wird.

3.3.1 Das Magnetsystem

Einer dieser Unterschiede betrifft die Stärke des benötigten Magnetfeldes von $B_0 \approx 3,4$ T für Proben mit $g = 2$, was die Verwendung eines supraleitenden Magneten erforderlich macht. Zu diesem Zweck wurde ein von Magnex gebauter Magnet angeschafft, dessen Auslegung sich mit einer vertikal orientierten Solenoid-Spule stark an entsprechende NMR-Designs anlehnt und der ein Maximalfeld von 8 T erreicht. Dieser Feldwert scheint zunächst überdimensioniert, doch erlaubt diese großzügige Auslegung auch die Untersuchung von Proben mit geringerem g -Faktor als $g = 2$. Ein weiterer Aspekt stellt die Betriebssicherheit dar, denn bei ESR-Messungen wird üblicherweise das B_0 -Feld relativ zur Resonanzposition der Probe verfahren. Dies bedeutet einen komplett anderen Betriebsmodus des Magneten als bei NMR-Anwendungen, die ein statisches Magnetfeld erfordern und bei denen der Magnet nur ein einziges Mal bei der Installation auf den ge-

wünschten Feldwert gebracht werden muss. Die erhöhte Belastung des Magneten im Vergleich zu diesem persistenten Betrieb vergrößert aber auch die Gefahr eines Quenches, d.h. eines spontanen Verlustes der Supraleitfähigkeit. Dabei wird ein Teil des supraleitenden Drahtes normalleitend, worauf der hohe fließende Strom auch den Rest des Magneten erhitzt und die gesamte Feldenergie in kürzester Zeit in Wärme umgesetzt wird. Dieses Risiko wird reduziert, wenn das Maximalfeld sehr hoch liegt und während einer solchen Messung stets ein deutlicher Abstand davon gehalten werden kann. Doch auch unter diesen Voraussetzungen steigt der Verbrauch an flüssigem Helium drastisch an, und die Sweepgeschwindigkeit ist durch die Vorgabe von betriebssicheren Werten der induzierten Spannung streng limitiert. Deshalb wird das Feld der Hauptspule auch nur dann Verfahren – dies kann mit einem computergesteuerten Netzgerät (Lakeshore 623) durchgeführt werden – wenn sich das Spektrum über einen großen Feldbereich erstreckt. Im aus diesen Gründen bevorzugten ESR-Betriebsmodus wird die Hauptspule dagegen persistent betrieben, weshalb zur Variation des Feldes innerhalb dieser Spule zusätzlich noch ebenfalls supraleitende Sweepspulen fest installiert sind. Deren Aufbau als zwei Spulenpaare in Anti-Helmholtz-Anordnung bewirkt eine reduzierte Beeinflussung des Feldes der Solenoid-Spule. Mit einer maximalen Stromstärke von $I = \pm 14,7$ A generieren die Sweepspulen ein Zusatzfeld von ± 766 G. Bei 95 GHz und $g = 2$ entspricht dies einer Änderung des Feldes um 4,5 %, deckt also einen Bereich von $\Delta g = 0,09$ ab. Für viele Probensysteme ist es also ausreichend, das Feld der Solenoid-Spule vor den Messreihen in die Nähe des Resonanzfeldes zu bringen und die Messungen selbst mit den Sweepspulen durchzuführen.

Die Haupt- und Sweepspulen befinden sich zusammen in einem Behälter in flüssiges Helium eingetaucht, wobei die Solenoid-Spule im persistenten Betrieb auch bei ihrem Maximalfeld nicht vollständig von flüssigem Helium bedeckt sein muss. Bei einem Verfahren des Hauptfeldes empfiehlt es sich erfahrungsgemäß hingegen dringend, durch ausreichendes Befüllen für eine vollständige Bedeckung der Hauptspule zu sorgen, da ansonsten die Gefahr eines Quenches besonders bei hohen Feldstärken drastisch zunimmt. Der Heliumtank wird von einem Strahlungsschild umhüllt, das vom abdampfenden Helium gekühlt wird und seinerseits von einem weiteren Behälter mit flüssigem Stickstoff umgeben ist. Die komplette Struktur schließlich wird von einem gemeinsamen Schutzvakuum in einem zylindrischen, druckfesten Behälter thermisch von der Umgebung isoliert.

Innerhalb der Sweepspulen befindet sich eine 104 mm durchmessende Raumtemperaturbohrung, die den Magnetkryostaten vertikal auf seiner gesamten Höhe durchquert und den Bereich maximalen Feldes leicht zugänglich macht. Zur Temperierung der Probe muss dann zwar ein zusätzlicher Kryostat eingebaut werden, jedoch ist durch diese strikte Trennung eine gegenseitige Beeinflussung der beiden Kryosysteme von Magnet und Probenraum unterbunden. In dem Kryostat kann der Probenkopf mit einer O-Ring-Dichtung gasdicht fixiert und dennoch auf einfache Weise für einen Probenwechsel entnommen werden.

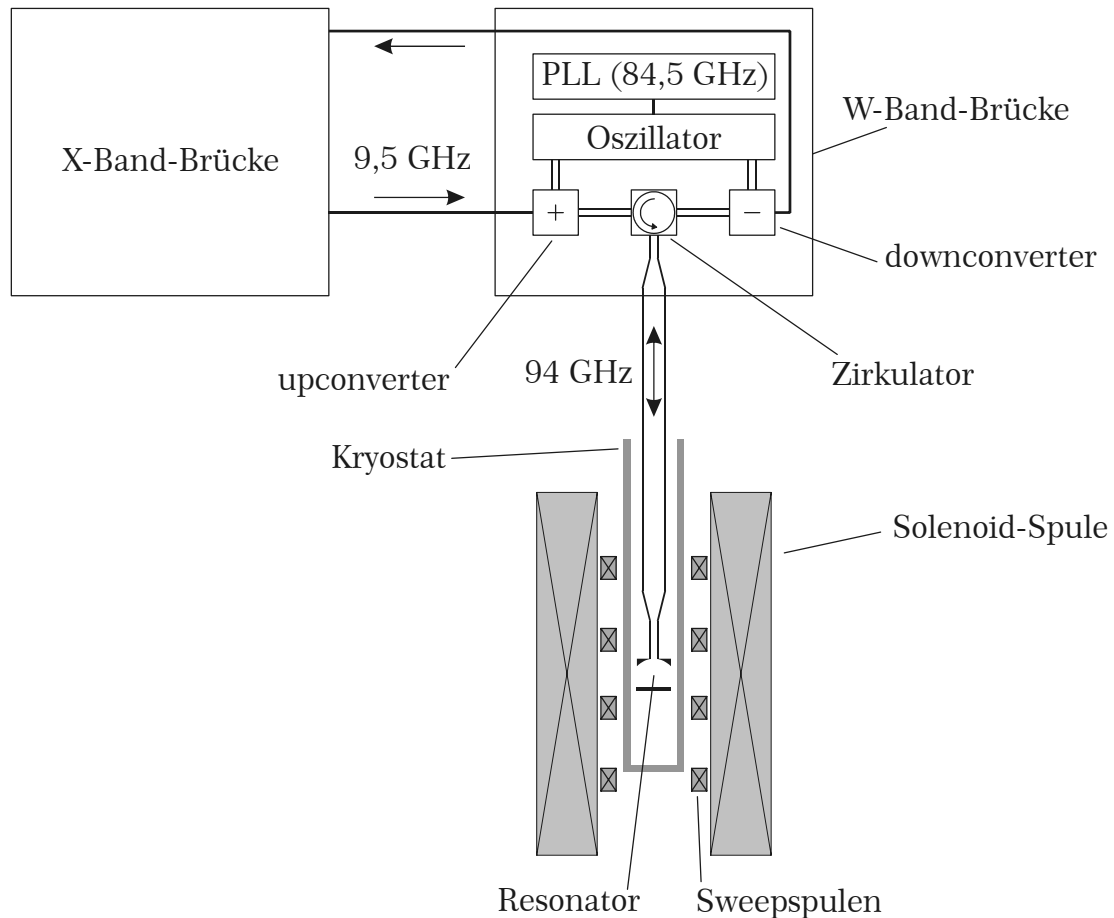


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau des W-Band-Spektrometers.

3.3.2 Das Mikrowellensystem

Der Mikrowellenteil des Spektrometers ist von Bruker gefertigt und weist einen heterodynen Aufbau auf, bei dem wesentliche Komponenten bei der X-Band Frequenz betrieben werden. Tatsächlich unterscheidet sich die X-Band-Einheit ESP 900-1041 IF von einer herkömmlichen X-Band-Brücke nur durch den fehlenden Zirkulator. Dessen Platz nimmt quasi die W-Band-Einheit ESP 900-1041 ein, in der sämtliche, bei höheren Frequenzen operierende Komponenten zusammengefasst sind. Ein lokaler Oszillator erzeugt eine auf einen Referenzquarz phasenstarr gelockte Frequenz von $\nu_0 = 84,499844$ GHz, die in einem upconverter zur ankommenden X-Band-Frequenz hinzuaddiert wird. Diese eigentliche W-Band Frequenz von 94 GHz wird über einen Zirkulator zum Resonator geleitet, während die von dort ankommenden Wellen zu einem downconverter gelangen, in dem ν_0 wieder subtrahiert wird. Das Ergebnis wird der X-Band-Brücke zugeführt, dort mit einer Detektordiode gleichgerichtet und einem Lock-In-Verstärker (Stanford Research Instruments SR 830) zugeführt. Dieser filtert das mit einer Magnetfeldmodulation aufgeprägte Signal schmalbandig und liefert nach einer phasenempfindlichen Gleichrichtung das übliche, differenzierte ESR-Spektrum.

Obwohl also gleich zwei Frequenzkonversionen durchgeführt werden, wird eine hohe Linearität bezüglich der Mikrowellenleistung erreicht, die sich über annähernd den vollen Dynamikbereich des Präzisionsdämpfers in der X-Band-Brücke von 60 dB erstreckt. Lediglich bei hoher Leistung zwischen 0 und 3 dB Dämpfung bewirkt die einsetzende Sättigung des upconverters eine Abweichung vom rein linearen Verhalten, die bei der Maximalleistung von 5 mW eine relative Abweichung von etwa 1 dB zu geringeren Leistungswerten hin beträgt. Im Dynamikbereich von 3 dB bis 60 dB kann der eingestellte Dämpfungswert also direkt als Maß für leistungsabhängige Messreihen verwendet werden, während bei der Ausnutzung der Spitzenleistung Korrekturen erforderlich werden. Besonders für die sättigungsabhängigen Overhauser-Verschiebungsmessungen kommt es aber in besonderem Maße auf die exakte Kenntnis der Mikrowellenleistung an, weshalb der Bereich oberhalb von 3 dB praktisch nicht genutzt werden kann. Dies ist umso bedauerlicher, als bei vielen der untersuchten Proben genau in diesem Leistungsbereich die Sättigung einsetzt und eine Ausweitung des Messbereiches zu hohen Leistungen hin zumindest eine Verbesserung der Messgenauigkeit, wenn nicht gar wertvolle Zusatzinformationen verspricht.

Bei den hohen Frequenzen im W-Band weisen Koaxialkabel zu große Verluste auf, weshalb stattdessen Hohlleiter zum Transport der Mikrowelle verwendet werden. Soll lediglich die Grundmode TE_{10} ausbreitungsfähig sein, wird zumeist der Typ mit den gebräuchlichen Bezeichnungen WG27, WR10 oder R900 mit Innenabmessungen von 2,54 mm x 1,27 mm eingesetzt. Dieser besitzt aber dennoch eine Dämpfung von etwa 2,6 dB/m (für die hin- und rücklaufende Welle gerechnet), während in einem größeren Hohlleiter wegen des größeren Verhältnisses von Volumen zu Oberfläche geringere Leitfähigkeitsverluste in den Wänden anfallen. Die Verwendung eines Q-Band-Hohlleiters mit einem Querschnitt von 7,112 mm x 3,556 mm (WG22, WR28 oder R320) verringert die Verluste beispielsweise um etwa 80 % [8], lässt aber geometriebedingt die Ausbreitung von über 20 konkurrierenden Moden zu. Diese überdimensionierten Hohlleiter können daher nur auf geraden Teilstücken verwendet werden, denn durch Biegungen oder andere Störungen kann Leistung in andere Moden konvertiert werden, welche dann durch ihre abweichenden Feldkonfigurationen beispielsweise nicht mehr an die Koppelstruktur des Resonators angepasst sind. Zudem sorgt letztere aber auch selbst für Reflektionen, weshalb vor dem Resonator und dem Zirkulator stets ein Übergang auf den eigentlichen W-Band-Hohlleiter nötig ist. Um den Resonator mit dem Mikrowellenausgang also durch einen geraden Hohlleiter möglichst geringer Länge verbinden zu können, wurde die W-Band-Brücke direkt oberhalb des Magneten montiert. So konnte auch eine ansonsten nötige Biegung um 90° vermieden werden, welche mit zwei Übergangsstücken und einem gebogenen W-Band-Hohlleiterstück weitere erhebliche Verluste bewirkt hätte. Dies bedingt zwar einen Betrieb in einem Raumbereich mit starken Streufeldern des Magneten, was aber bei der Konstruktion der W-Band-Brücke berücksichtigt wurde [21]. Um einen Wechsel des Probenkopfes zu ermöglichen, ist die W-Band-Einheit an Schienen verfahrbar an der Decke aufgehängt.

3.4 Der W-Band-Resonator in Fabry-Perot-Anordnung

Für die hier betrachteten Frequenzen im Mikrowellenbereich werden hauptsächlich Hohlraumresonatoren mit leitfähigen Wänden oder aus dielektrischen Materialien bestehende Resonatoren eingesetzt. Da die Resonatorabmessungen direkt mit der verwendeten Wellenlänge skalieren, werden letztere besonders bei Frequenzen bis etwa in den X-Band-Bereich (10 GHz) verwendet, um die Resonatorabmessungen zu reduzieren und damit den Füllfaktor (siehe Abschnitt 8.1.6) der Probe zu vergrößern. Bei hohen Frequenzen verfolgt man hingegen eher Wege, die Resonatoren zu vergrößern. Damit möchte man einer zu rigiden Limitierung der Probenabmessungen und einer komplizierten Handhabung auf Grund der sehr geringen Resonatorabmessungen begegnen.

Mikrowellenresonatoren funktionieren wie elektrische Schwingkreise und beruhen daher auf der periodischen wechselseitigen Umwandlung elektrischer und magnetischer Feldenergie. Im Resonanzfall sind beide Energieanteile sowohl im zeitlichen Mittel als auch in Ihrer Amplitude gleich groß. In der ESR-Spektroskopie erfüllen die Resonatoren gleich mehrere Aufgaben:

- Sie führen zu einer resonanten Überhöhung der Amplituden der elektromagnetischen Feldkomponenten. Dies ermöglicht bei Quellen mit geringer Leistung oftmals überhaupt erfolgreiche Messungen.
- Sie tragen zur erreichbaren Auflösung bei.
- Sie legen die Frequenz des Spektrometers fest und erlauben die Regelung durch eine Automatische Frequenzkontrolle (AFC). Ersteres ist allerdings auch von Nachteil, da ein Frequenzsweep ausgeschlossen wird.
- Sie separieren das elektrische und das magnetische Feld in räumlicher Hinsicht, indem sie eine stehende Welle erzeugen.

Schon hier sei jedoch gesagt: Es gibt nicht den „idealen“, für alle denkbaren Anwendungen gleichermaßen geeigneten Resonator, zu vielfältig sind die Anforderungen der unterschiedlichen Messmethoden.

Einige allgemeine Eigenschaften von Metallen und Isolatoren bei hohen Frequenzen werden in Abschnitt 8.1 im Anhang behandelt. Dort werden auch einige wichtige Kenngrößen von Resonatoren eingeführt und die bedeutsamen Parameter der Kopplung von Resonatoren erläutert. Eine ausführlichere Darstellung findet sich beispielsweise in [33].

3.4.1 Vorüberlegungen

Als Bauform des Resonators wurde eine Fabry-Perot-Struktur gewählt, da diese eine Reihe von Vorteilen versprach: Zuallererst natürlich die relativ großen Abmessungen dieses Multi-Moden-Resonators, was eine einfachere Fertigung ermöglichte und der feinmechanischen Werkstatt erlaubte, Erfahrungen zu sam-

meln. Diese großen Abmessungen haben auch Vorteile bei der Untersuchung großer Proben, die in andere Resonatoren für diesen Frequenzbereich nicht eingebracht werden können. Ferner ermöglicht die offene Struktur eine leichte Zugänglichkeit des Probenortes, etwa für optische Anregungen, für das Einstrahlen von Radiofrequenzen bei Doppelresonanzexperimenten oder magnetischen Wechselfeldern zur Effektmodulation. Auch das nachträgliche Einbringen von Anschlusskabeln zur Durchführung von elektrisch detektierter ESR wird ebenso drastisch vereinfacht wie die Montage von Lichtleitern zur Beleuchtung der Probe. Erkauft wird all dies selbstverständlich durch einen geringen Füllfaktor und erhöhte Abstrahlverluste. Für die Konstruktion und die tatsächlichen Abmessungen wurde auf die einschlägige Literatur zurückgegriffen und eine Kombination verschiedener, dort beschriebener Bauweisen gewählt.

3.4.2 Die Feldgeometrie

Die Ausführung des Magneten als vertikal stehende Solenoid-Spule gibt die räumliche Orientierung des Magnetfeldes B_0 vor und erfordert ein horizontal orientiertes B_1 -Feld, was dann auch eine horizontale Ausrichtung der Reflexionsspiegel bedingt. Das Grundprinzip eines Fabry-Perot-Resonators sieht die Verwendung planparalleler Platten vor, zwischen denen eine ebene Welle hin- und herreflektiert wird. Doch würde diese mit unendlichen lateralen Dimensionen aufwarten, was bei endlichen Plattendimensionen hohe Abstrahlverluste bedingt und letztendlich eine Fokussierung unumgänglich macht. Dies wird erreicht, indem beide oder nur einer der Endspiegel konkav gewölbt werden, was einer konfokalen bzw. semikonfokalen Anordnung entspricht. Die Feldverteilungen vieler Eigenmoden dieser beiden Anordnungen lassen sich ineinander überführen, denn der plane Endspiegel der semikonfokalen Bauweise kann als Symmetrieebene des konfokalen Resonators angesehen werden, womit dessen zusätzliche Feldverteilung sich aus der des semikonfokalen Resonators durch eine einfache Spiegelungsoperation ableiten lässt. Somit gelten viele der folgenden Überlegungen und Zusammenhänge für beide Geometrien, wobei der konfokale Resonator aber noch weitere Moden besitzt, die bei der semikonfokalen Bauweise durch die zusätzlichen Randbedingungen des leitfähigen, planen Endspiegels unterdrückt werden.

Für den hier beschriebenen Resonator wurde hauptsächlich aus zwei Gründen die semikonfokale Bauweise gewählt: Man erspart sich ganz einfach die Fertigung und Nachbearbeitung eines gekrümmten Spiegels, was im Hinblick etwa auf das nachträgliche Polieren einer Beschichtung den Aufwand reduziert.

Der zweite Grund ist die Wahl einer geeigneten Probenposition, denn in einem Fabry-Perot-Resonator gibt es dafür, natürlich auch abhängig von der Art der Probe, mehrere mögliche Orte. Bisher wurden hauptsächlich drei verschiedene Einbaupositionen erfolgreich genutzt [34], nämlich die Positionierung direkt auf jeweils einem der beiden Endspiegel sowie auf einem flachen Probenhalter, der sich innerhalb des Resonators an einem Ort maximalen B_1 -Feldes zwischen den Spiegeln befindet. Letztere besitzt zwar den Vorteil eines größeren Füllfaktors, erfor-

dert aber auch eine zusätzliche und hinreichend präzise Vorrichtung zur Probenpositionierung, mit der die Probe bei einer Geometrieänderung des Resonators zur Frequenzanpassung mit dem Maximum des B_1 -Feldes mitgeführt werden kann. Dies wurde zwar schon erfolgreich realisiert [35], letztendlich wurde diese Möglichkeit auf Grund des großen Aufwandes verworfen. Es bleiben die beiden Endspiegel. Auf den Spiegel mit dem Loch zur Einkopplung der Mikrowelle kann beispielsweise eine pulverförmige Probe als dünne Schicht rund um das Loch herum aufgetragen werden. Auch wurde bereits eine Probe in Lösung aufgebracht, die nach dem Verdampfen des Lösungsmittels als dünne Schicht rund um das Loch herum zurückblieb [36]. Eine massive Probe müsste dagegen, um die Einkopplung der Mikrowelle nicht zu behindern, hinreichend weit neben das Koppelloch gesetzt werden und befände sich dann nicht mehr im Bereich des maximalen B_1 -Feldes.

Durch eine Platzierung auf dem gegenüberliegenden Spiegel kann dieser Nachteil vermieden werden. Die Spiegeloberfläche legt mit ihrer Leitfähigkeit die Randbedingungen für die Felder derart fest, dass das magnetische Feld direkt an der Spiegeloberfläche sowohl die richtige, also tangentiale Orientierung sowie vom Betrag her Maximalwerte aufweist und die Tangentialkomponente des elektrischen Feldes verschwindet. Zwar kann dessen Normalkomponente prinzipiell von Null verschieden sein, erfährt auf Grund der Feldgeometrie aber entlang der Schnittgeraden der Symmetrieebene des elektrischen Feldes mit der Spiegeloberfläche eine Vorzeichenumkehr und verschwindet demnach dort. Mit zunehmender Entfernung von dieser Geraden wächst sie betragsmäßig zunächst an, bleibt aber deutlich unter dem Maximalwert, welcher im restlichen Resonatorvolumen erreicht wird.

Die Tangentialkomponente des elektrischen Feldes wächst mit zunehmender Entfernung von der Spiegeloberfläche bis zu ihrem Maximalwert im Abstand von einer Viertel Wellenlänge – im W-Band sind dies nur etwa 0,8 mm – einer Sinusfunktion folgend an. Auf einem gewölbten Spiegel erstrecken sich Proben, die nicht der Spiegelkrümmung folgen, also prinzipiell ins elektrische Feld und ein solcher wäre demnach nur für kleine Proben geeignet. Auch ein ebener Spiegel ist idealerweise nur für flache, plane Proben geeignet, setzt aber für deren laterale Dimensionen zunächst noch keine Grenze.

Es bietet sich also an, die Probe auf einem ebenen Spiegel zu platzieren und die Mikrowelle durch den gegenüberliegenden, gewölbten Spiegel einzubringen.

Die Feldverteilung eines semikonfokalen Fabry-Pérot-Resonators lässt sich analytisch berechnen [37, 38] und führt zu den folgenden Relationen:

Die Resonanzfrequenz einer der zylindrischen Resonatorsymmetrie angepassten $TEM_{p\ln}$ -Mode hängt wie folgt vom Spiegelabstand d , dem Krümmungsradius R_0 und der Ordnung der Moden in radialer (p), azimuthaler (l) und longitudinaler (n) Richtung ab:

$$\frac{2d}{\lambda} = (n+1) + \frac{1}{\pi}(2p+l+1)\arccos\left(1 - \frac{2d}{R_0}\right) \quad (3.2)$$

Vereinfacht man dies mit $p = l = 0$ zu einer zylindersymmetrischen TEM_{00n} -Mode, dann ergibt sich:

$$\frac{2d}{\lambda} = (n+1) + \frac{1}{\pi}\arccos\left(1 - \frac{2d}{R_0}\right) \quad (3.3)$$

Diese TEM_{00n} -Moden weisen in radialer Richtung für beide Feldanteile ein in Abbildung 3.2 dargestelltes, gaußförmiges Strahlprofil auf, wobei allerdings zu beachten ist, dass zwar die Verteilung der Feldamplituden eine Zylindersymmetrie aufweist, dies aber nicht für die Felder selbst gilt! Sie besitzen vielmehr zwei zueinander und zum ebenen Spiegel senkrecht orientierte Symmetrieebenen.

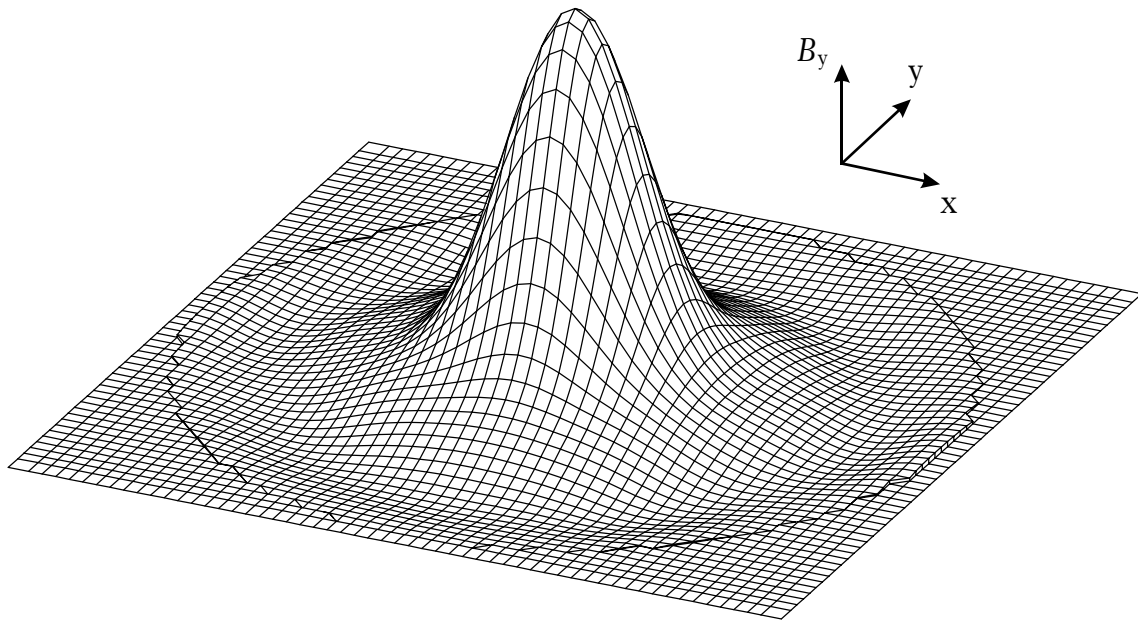


Abbildung 3.2: Gaußförmiges Strahlprofil des Fabry-Perot-Resonators, hier am Beispiel der magnetischen Querkomponente B_y dargestellt.

Der Abstand zwischen der Achse und dem Radius, bei dem die Feldamplituden auf $1/e$ abgefallen sind und der als Strahlradius ρ definiert wird, ist an der Oberfläche des gekrümmten Spiegels [37]

$$\rho_g^2 = \left(\frac{\lambda R_0}{\pi}\right) \left(\frac{R_0}{d} - 1\right)^{-1/2} \quad (3.4)$$

und entsprechend an der Oberfläche des planaren Spiegels

$$\rho_p^2 = \frac{\lambda}{\pi} [d(R_0 - d)]^{1/2} \quad (3.5)$$

Die Feldverteilung wird meist als TEM_{00N} beschrieben, da beide Feldkomponenten hauptsächlich transversale Polarisation aufweisen. Dies ist besonders in Abbildung 3.3 erkennbar, in der die elektrischen Feldlinien in einem Querschnitt entlang der Symmetrieebene des Resonators für $N = 2$ gezeigt sind. In Abbildung 3.4 ist das senkrecht zur identischen Bildebene orientierte magnetische Feld sichtbar, das wie gewünscht an der Oberfläche des unteren Spiegels maximal ist.

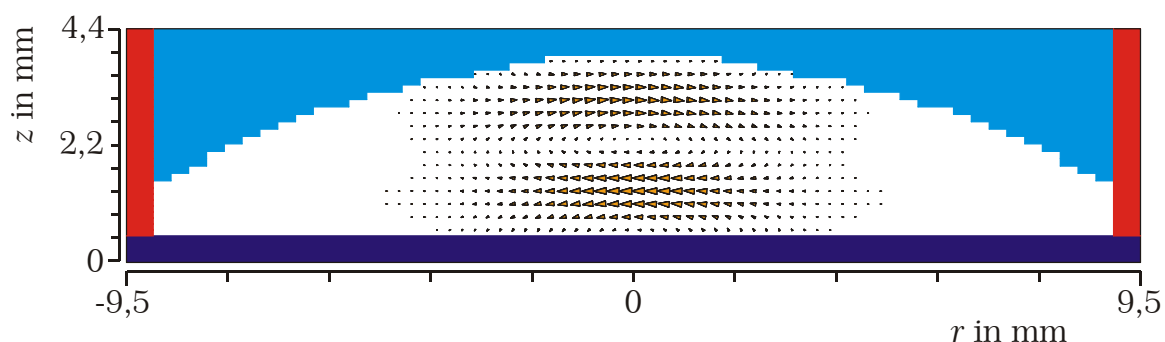


Abbildung 3.3: Feldlinien des elektrischen Feldes (Querschnitt durch die Symmetrieachse).

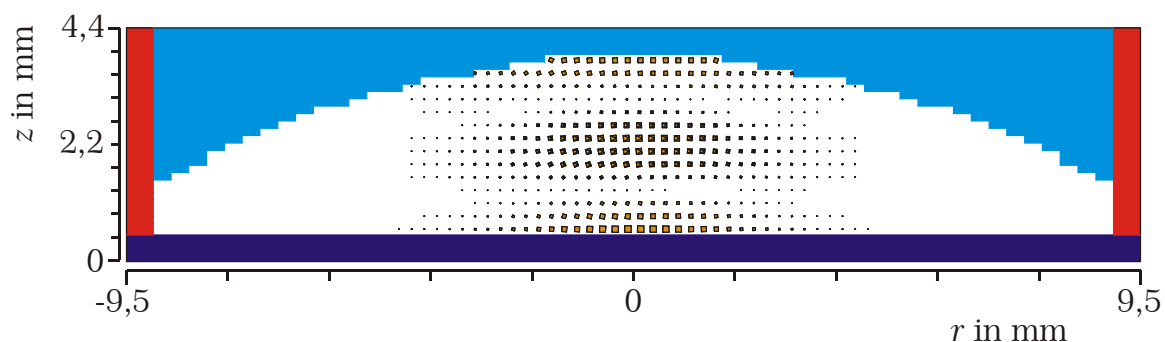


Abbildung 3.4: Feldlinien des magnetischen Feldes (Querschnitt durch die Symmetrieachse).

Es war auch wünschenswert, die Resonanzfrequenzen für eine nicht der semi-konfokalen Anordnung entsprechenden Geometrie und überhaupt die genaue Feldverteilung im Resonator zu ermitteln. Deshalb erfolgte ein Großteil der Resonatordimensionierung unter Verwendung des kommerziellen Softwarepaketes MAFIA [39], dessen Name „Solution of **MA**xwells Equations by **FI**nite **I**ntegration **A**lgorithms“ auch gleich die Funktionsweise erläutert. Nach Vorgabe der geometrischen Anordnung der Resonatorbauteile werden die zugehörigen Eigenmoden und Eigenfrequenzen errechnet, aus denen sich weitere Größen wie Verlustleistung und Güte bestimmen lassen. Auch die grafischen Darstellungen der Felder in Abbildung 3.5 bis Abbildung 3.8 wurden mit diesem Programm angefertigt. In diesen ist die Mode mit 4 Halbwellen gezeigt, die sich aus einem vorgegebenen Plattenabstand von 6,6 mm ergibt.

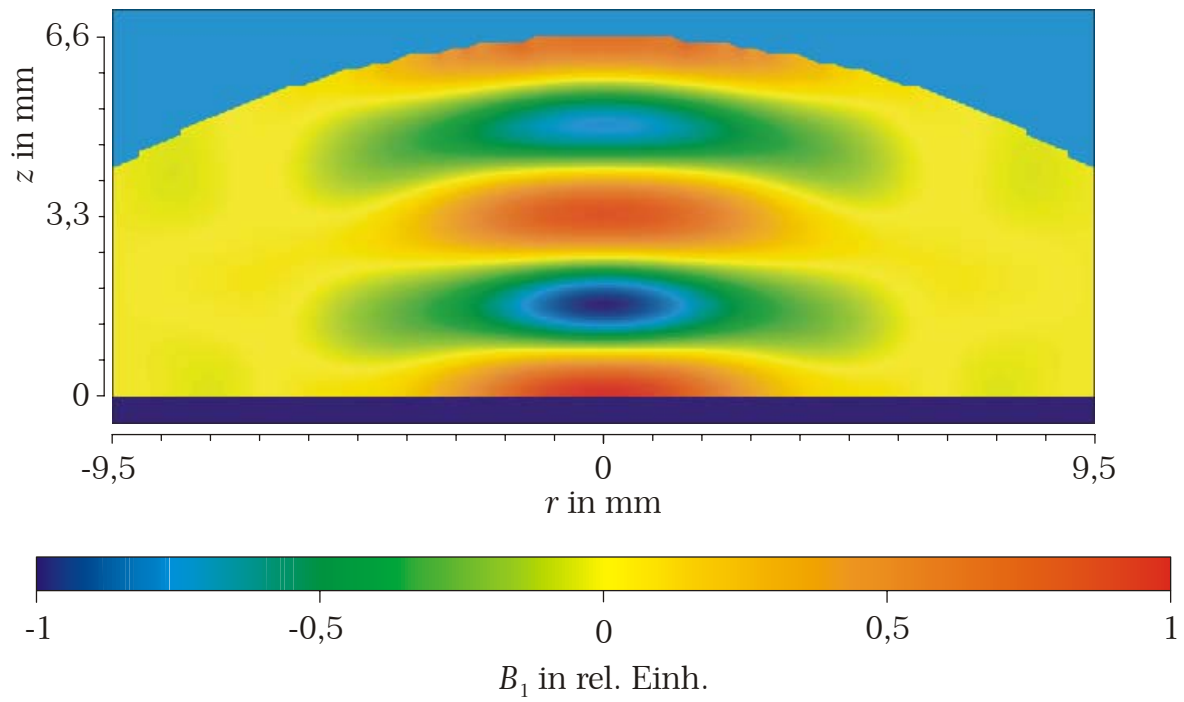


Abbildung 3.5: Amplitude der Querkomponente des magnetischen Feldes.

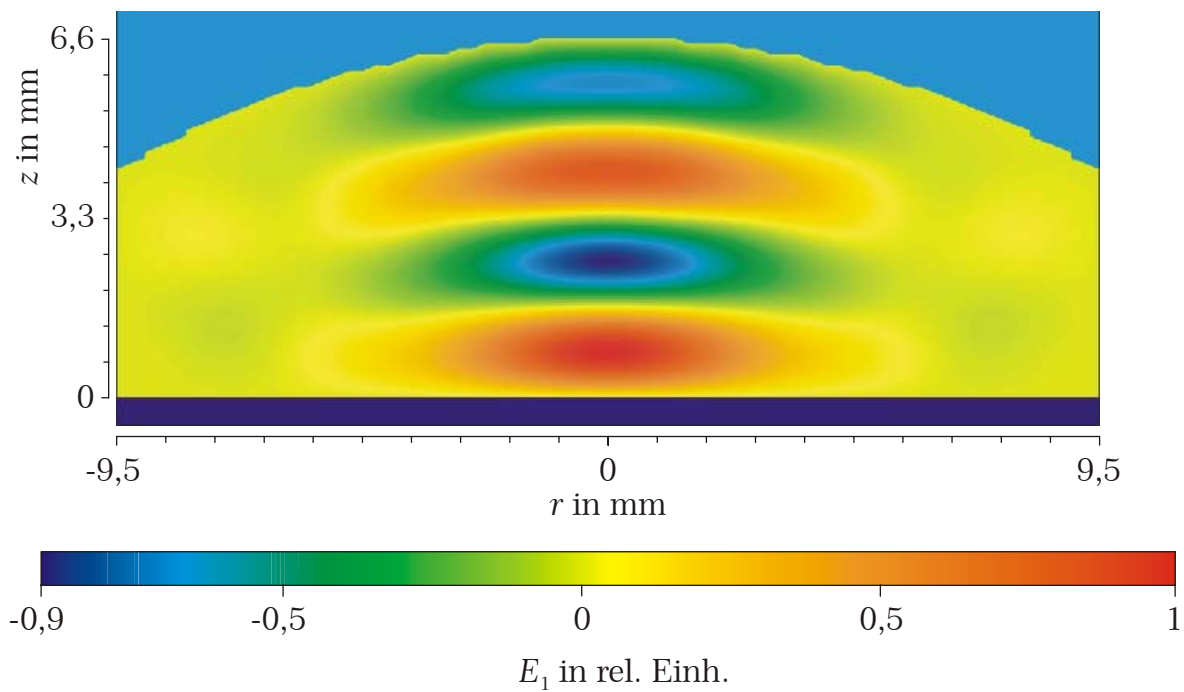


Abbildung 3.6: Amplitude der Querkomponente des elektrischen Feldes.

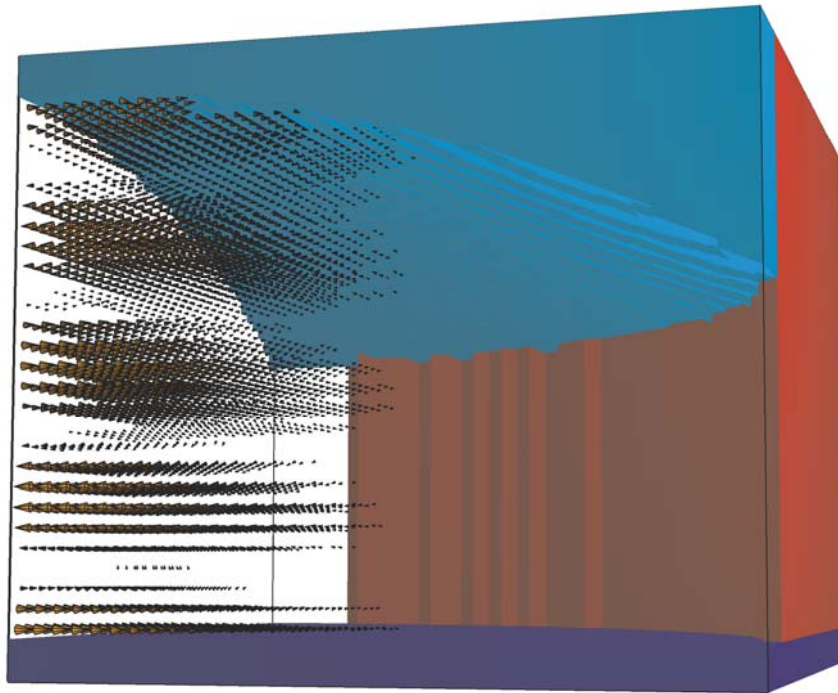


Abbildung 3.7: Dreidimensionale Darstellung des Magnetfeldes. Ausschnitt von einem Viertel des Resonators, Begrenzung durch die Symmetrieebenen.

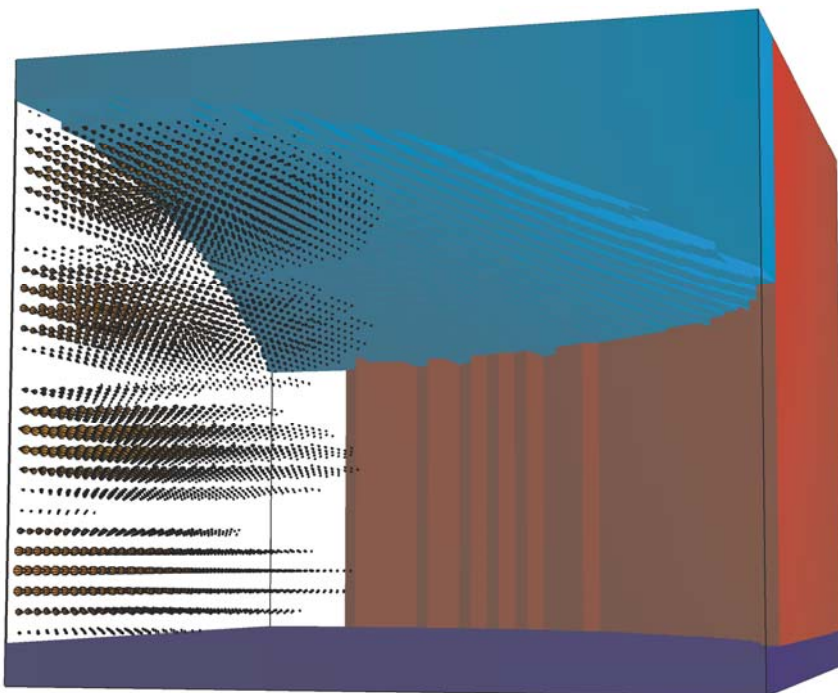


Abbildung 3.8: Dreidimensionale Darstellung des elektrischen Feldes. Ausschnitt von einem Viertel des Resonators, Begrenzung durch die Symmetrieebenen.

3.4.3 Die Kopplung

Ein Koppelloch im oberen, hohlkugelförmig ausgeformten Spiegel dient zum Einbringen der Mikrowelle in den Resonator, während die Probe direkt auf den unteren, ebenen Spiegel aufgelegt wird. Dieser untere Spiegel ist mit einer Genauigkeit von $1 \mu\text{m}$ in der vertikalen Position verstellbar.

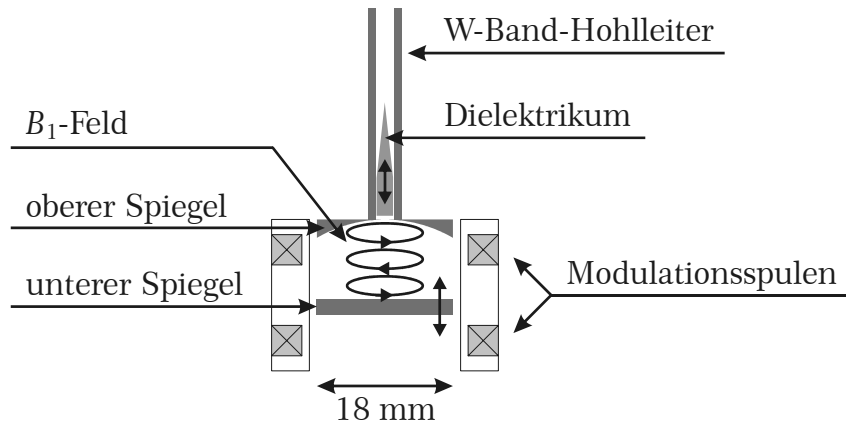


Abbildung 3.9: Schematisierter Querschnitt des Resonators.

Der W-Band-Hohlleiter endet stumpf an der Außenseite des oberen Spiegels und ist mit diesem elektrisch leitend verlötet. Für den nötigen Übergang der Mikrowelle in den Resonator sorgt ein in den Spiegel an zentraler Position gebohrtes, als Irisblende dienendes Loch, für dessen Durchmesser d man mit der empirischen Relation $d \approx 0,3 \cdot \lambda$ aus [40] ein Wert von $d = 1,0 \text{ mm}$ erhält. Die in [41] allerdings für eine abweichende Resonatorgeometrie angestellten Überlegungen führen zu einem Durchmesser von $0,5 \text{ mm}$, der freilich als Kompensation für die endliche Dicke der Irisblende und die Verluste im Resonator auf ca. $0,7 \text{ mm}$ zu erhöhen ist. Eine weitere Vergrößerung macht den Resonator unempfindlicher gegen Beladung stark absorbierender Proben, weshalb letztendlich obiger Regel Rechnung getragen wurde und $d = 1,0 \text{ mm}$ gesetzt wurde. Dies orientiert sich auch an den Realisierungen aus [17], [18] und [35], die Durchmesser zwischen $0,7 \text{ mm}$ und $1,1 \text{ mm}$ einsetzen.

Dieser nötige Übergang in den Resonator stellt nun eine Diskontinuität dar, die auch mit einer Änderung der Impedanz einhergeht und an der somit ein Teil der Mikrowelle reflektiert wird. Um dies und auch unterschiedliche Beladungen durch verschieden stark absorbierende Proben zu kompensieren, müssen durch eine Einkoppelvorrichtung gezielt weitere Reflektionen mit geeigneter Phase und Intensität generiert werden.

Dazu enthält der Hohlleiter ein quaderförmiges, ihn im Querschnitt vollständig ausfüllendes und an einem Ende keilförmig zugespitztes Bauteil, welches zur Anpassung der Phase der Reflektionen und damit der Koppelstärke entlang des Hohlleiters verschiebbar ist. Die keilförmige Zuspitzung weist innerhalb des Hohlleiters weg vom Resonator und sorgt in dieser Richtung für eine kontinuierliche

Impedanzanpassung, indem der Hohlleiterquerschnitt kontinuierlich mit Dielektrikum befüllt wird. Ähnlich einem Wellensumpf ergibt dies einen reflexionsarmen Übergang der Mikrowelle aus dem leeren Hohlleiter kommend. Das Koppellement ähnelt von der Struktur her einem Gordon-Coupler, nur dient bei diesem das Dielektrikum dazu, die Querschnittsfläche des Hohlleiters reflexionsfrei zu verkleinern [41].

Als Material für das Dielektrikum wurde zunächst Teflon (Polytetrafluorethen, PTFE) verwendet, doch auf Grund der eher geringen relativen Dielektrizitätszahl von $\epsilon_r = 2,1$ ergab sich nur eine entsprechend geringe Koppeldynamik. Auch die Verwendung der Industriekeramik Macor ergab trotz des größeren Wertes von $\epsilon_r = 5,67$ [42] nur eine geringfügige Verbesserung dieses Verhaltens. Offensichtlich waren die durch den Impedanzsprung am stumpfen Ende hervorgerufenen Reflexionen nicht ausreichend intensiv für die optimale Einkopplung der Mikrowelle. Um diese zu verstärken, wurde mittig auf die Stirnseite des Koppelstückes noch eine kleine Metallkugel mit einem Radius von ca. 0,1 mm aufgeklebt, die mit ihrer elektrischen Leitfähigkeit für stärkere Reflexionen sorgt.

Zur Halterung dieses Koppelstückes wurden in Längsrichtung beidseitig durch die breiten Seiten des Rechteckhohlleiters zwei 0,5 mm breite und 10 mm lange, mittig platzierte Schlitze gefräst. Diese Anordnung der Schlitze ist parallel zum Stromfluss in der Wand des Hohlleiters gewählt und gewährleistet eine nur geringe Störung desselben.

Wie eingangs erwähnt sollte sich idealerweise auch die Intensität der erzeugten Reflexionen steuern lassen. Bei Resonatoren für geringere Frequenzen und damit größeren Abmessungen wird dies beispielsweise durch einen Metallstift erreicht, dessen Eindringtiefe in den Hohlleiter und Position längs des Hohlleiters reguliert werden können. Darauf wurde in diesem Fall angesichts der begrenzten Abmessungen verzichtet. Auch zeigte sich, dass die mit dem beschriebenen System erreichbare Koppeldynamik für einen Großteil der Proben ausreichte.

3.4.4 Magnetfeldmodulation

Die Spulen zur Modulation des Magnetfeldes sollten eine hohe Homogenität des von ihnen erzeugten Zusatzfeldes gewährleisten, um alle Probenbereiche gleichmäßig zu beeinflussen. Dies erreicht man am effektivsten durch eine geeignete geometrische Auslegung, beispielsweise als Helmholtz-Spulen. Allerdings ist der Raumbereich hoher Homogenität dann relativ beschränkt. Dies ist problematisch, da bei der Frequenzverstellung des Mikrowellenresonators der untere Spiegel und damit auch die dort montierte Probe bewegt wird. Eine Vergrößerung der Spulen vergrößert zwar den Bereich der guten Homogenität, dies erkauft man sich aber mit einer Vergrößerung des magnetischen Momentes der Spule, also quasi mit einer Vergrößerung des Feldes im Außenraum der Spule. Dieses Wechselfeld befindet sich aber im statischen Feld B_0 mit einer Feldstärke von mehreren Tesla. Jegliche Abweichung beider Felder von der idealen Rotationssymmetrie erzeugt

Kräfte und Momente, die mit genau der Modulationsfrequenz auftreten. Diese Mikrofonie-Effekte sind besonders problematisch, da der Lock-In-Verstärker sie nicht abblocken kann, sondern in einen Gleichspannungssignal konvertiert. Fluktuationen in der Mikrofonie führen dann zu einem besonders hohen Rauschpegel, der die eigentliche Messung negativ beeinflusst. Dazu kommen noch mechanische Resonanzen der Spulenaufhängung, die sehr große Störsignale erzeugen. Andere Auswirkungen einer Vergrößerung der Spulen sind eine Vergrößerung der Induktivität und eine Verringerung des mit gegebenem Spulenstrom erreichbaren Modulationsfeldes. All diese Nachteile wiegen so schwer, dass die Modulationsspulen so klein wie nur möglich gebaut werden sollten, auch wenn damit eine Verschlechterung der Homogenität verbunden ist.

Letztendlich wurde eine Helmholtz-Spulenordnung mit einem mittleren Spulenradius von 12 mm gewählt. Bei 50 Windungen mit einem Drahtdurchmessers von 0,4 mm ergab der Innendurchmesser von 22 mm genügend Freiraum für den aus dem Kunststoff Delrin gefertigten Spulenträger und den unteren Reflektionsspiegel. Bei den Messungen hat sich eine Modulationsfrequenz von etwa 10 kHz in Hinsicht auf das Rauschverhalten bewährt. Geringere Frequenzen führten zu einer Verschlechterung, während bei höheren Frequenzen das Rauschen im Wesentlichen unverändert blieb, aber die Störungen durch Resonanzen zunahmen. Auch ist das erreichbare Modulationsfeld mit 25 G pro 1 A Spulenstrom ausreichend.

3.4.5 Spiegel

Zunächst wurden beide Spiegel aus massivem Messing gefertigt, was aber zusätzliche Probleme verursacht: Im massiven Metall induzierte Wirbelströme schirmen das am Probenort verfügbare Modulationsfeld ab und erfahren ihrerseits im externen Feld Kräfte, die zu einer drastischen Vergrößerung der Mikrofonie führen. Deshalb wurde der untere Proben Spiegel aus einer Glasplatte hergestellt, die mit Silber beschichtet wurde. Da aber direkt auf Glas aufgedampft Silber nur schlecht haftet, wurde es zunächst im Vakuum mit einer Chromschicht als Haftvermittler bedampft. Auf diese wurde in einem galvanischen Prozess eine Silberschicht aufgebracht, deren Dicke mit 10 μm deutlich größer als die Eindringtiefe der Mikrowelle ($\delta \approx 0,25 \mu\text{m}$) und deutlich kleiner als die der Modulationsfrequenz ($\delta \approx 0,25 \text{ mm}$) gewählt wurde. Die Schichtdicke kann dabei leicht über die Stromstärke, die zu beschichtende Fläche und die Zeitdauer des Galvanikvorgangs kontrolliert werden. Schon die Leitfähigkeit der so erhaltenen Oberfläche erwies sich als ausreichend, denn ein weiterer Bearbeitungsschritt, durch den sie auf annähernd optische Qualität poliert wurde, brachte nur marginale Verbesserungen der Güte. Auch eine dünne, ebenfalls galvanisch aufgebrachte Goldschicht als Oxidationsschutz war eher abträglich für die Handhabbarkeit des Spiegels. Da die Proben direkt auf den Spiegel aufgelegt werden, kann die Deckschicht bei der Montage leicht zerkratzt werden. Dies und eine Verschmutzung des Spiegels

durch das Probenmaterial lässt sich am besten beseitigen, indem man den Spiegel erneut poliert, wodurch eine Goldschicht natürlich abgetragen würde.

3.4.6 Probenkopf

Alle diese Einzelkomponenten wurden in einer unterstützenden Struktur montiert, den Probenkopf. Zu dessen Fertigung wurde hauptsächlich ein Messingrohrmaterial verwendet, das laut Erfahrungen in der NMR-Abteilung des Institutes vernachlässigbar geringe magnetische Verunreinigungen beinhaltet. Umhüllt wird der Probenkopf von einem ebenfalls unmagnetischen Edelstahlrohr mit einem Außendurchmesser von 60 mm, das mit einer Wandstärke von 1 mm ausreichende Stabilität vermittelt.

Abbildung 3.11 zeigt den gesamten Probenkopf ohne die Schutzummantelung, während in Abbildung 3.10 der Resonator mitsamt der näheren Umgebung zu sehen ist. In beiden Abbildungen sind zur Verdeutlichung die Modulationsspulen entfernt.

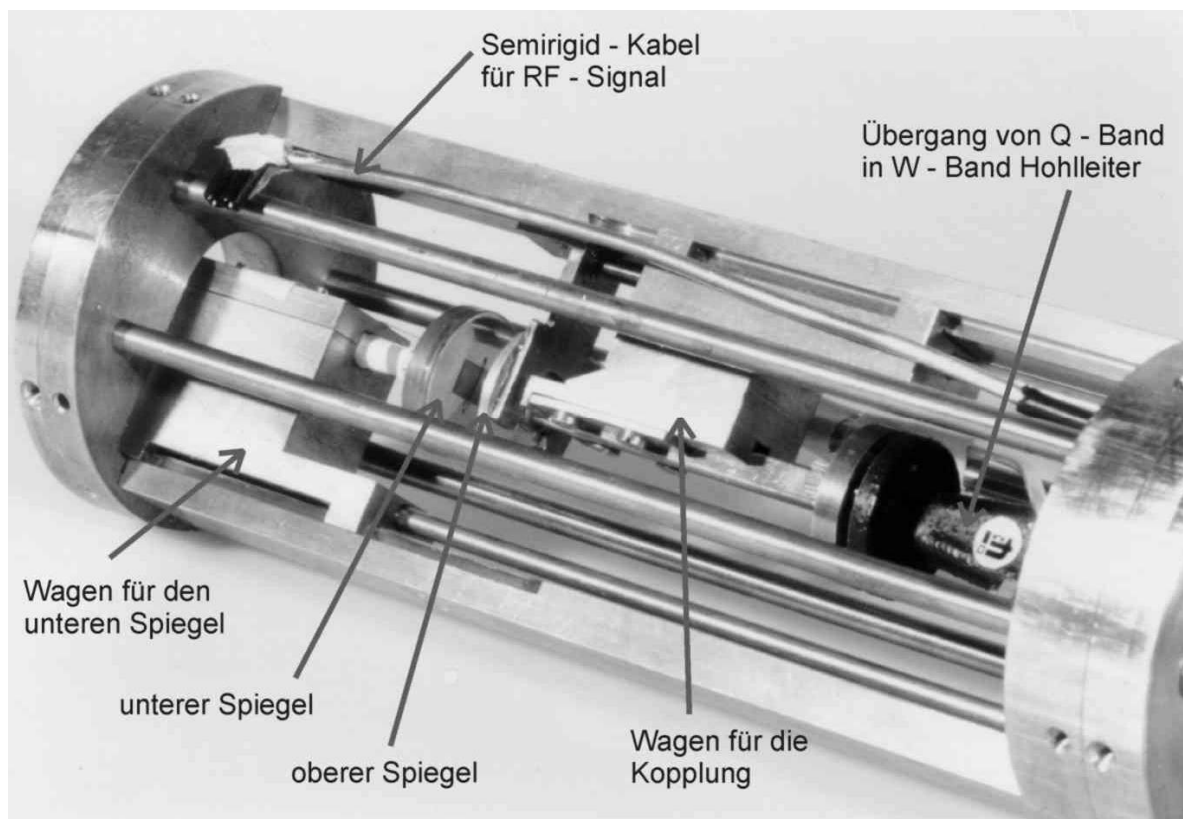


Abbildung 3.10: Unterer Teil des Probenkopfes für den Solenoidmagneten. Die Modulationsspulen sind entfernt.

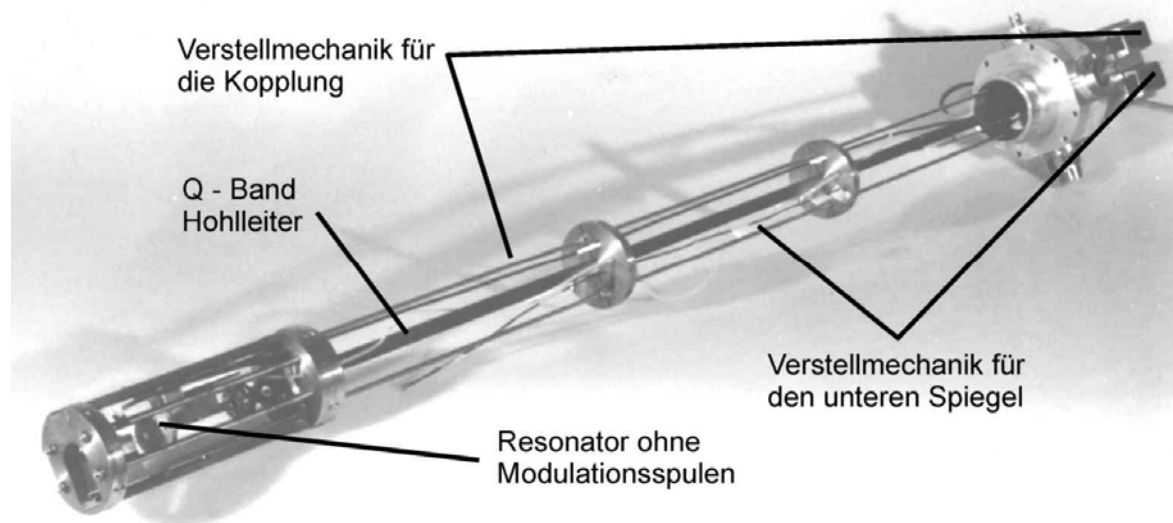


Abbildung 3.11: Gesamtansicht des Probenkopfes.

3.5 Eigenschaften des Resonators

3.5.1 Untersuchung der Mikrowelleneigenschaften

Der leere Resonator lässt sich bis 0 dB Dämpfung kritisch koppeln, wenn der Macorkeil bzw. die kleine Metallkugel in die unterste mögliche Position gebracht wird. Die Halbwertsbreite des Absorptionsdips beträgt (am Mode-Picture abgeschätzt) etwa 40 MHz, die Güte also knapp 2500. Diese Güte ließ sich schon mit Endspiegeln aus poliertem Messing erreichen; eine nachträglich durchgeführte Optimierung durch eine galvanische Beschichtung mit Silber verbesserte die Güte nur marginal. Es ist also anzunehmen, dass ein beträchtlicher Teil der Verluste im Resonator durch die Abstrahlung elektromagnetischer Wellen aus der offenen Struktur bedingt sind. Dies ist aber gleichzeitig ein nicht zu unterschätzender Vorteil, denn damit sind die Verluste auch nur in geringem Maße abhängig von den Materialeigenschaften der Endspiegel. Dominieren hingegen die Verluste durch den elektrischen Widerstand der Wandmaterialien, so bewirkt die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit eine Güteänderung und daraus folgend eine Änderung der B_1 -Feldamplitude im Resonator. Für quantitative Messungen etwa der ESR-Linienamplitude oder -Breite ist dies problematisch, da eine Änderung der Temperatur auch eine Änderung der B_1 -Feldamplitude nach sich zieht, obwohl dieser Messparameter für eine Messreihe konstant bleiben sollte.

Bei konventionellen Resonatoren, wie z. B. dem kommerziell erhältlichen Rechteckresonator der Fa. Bruker im X-Band, vermeidet man dies, indem nur die Probe innerhalb des Resonators durch einen geeignet dimensionierten Kryostaten gekühlt wird und das Resonatormaterial selbst auf Raumtemperatur gehalten wird. Mit dem hier beschriebenen Resonator ist eine quantitativ auswertbare Messreihe

auch ohne einen solchen Aufwand möglich, was in Kapitel 6 zur Anwendung kommt.

Obwohl der Resonator nicht in seiner Grundmode betrieben wird und er eine offene Struktur aufweist, lassen sich die ESR-tauglichen Moden im Mode-Picture leicht identifizieren. Sie erscheinen bei einer Verschiebung des unteren Spiegels um jeweils eine halbe Wellenlänge (ca. 1,6 mm), wobei die empirisch ermittelte optimale Einstellung je nach eingebauter Probe die TEM_{003} oder TEM_{004} -Mode ist, was einer Resonatorhöhe von etwa 4,8 und 6,4 mm entspricht. Dies ist zwar etwas weniger als der eigentliche Abstand der semikonfokalen Anordnung, wirkt aber einem zu großen Entartungsgrad der Moden entgegen [35]. Mit zunehmendem Abstand zwischen oberem und unterem Spiegel lässt sich der Resonator immer schlechter koppeln, was auch für die zwei Moden mit weniger Halbwellen gilt.

Zwischen den prinzipiell ESR-tauglichen TEM_{00N} -Moden sind bei einer Änderung des Spiegelabstandes nur jeweils 1 bis 3 andere, deutlich unterscheidbare Moden sichtbar. Diese Moden erscheinen auf dem Mode-Picture zwar zumeist als sehr schmal im Vergleich zur ESR-tauglichen Mode und lassen so eigentlich eine sehr hohe Güte vermuten, allerdings reicht ihr Absorptionsdip im Mode-Picture nicht sehr tief herab, was auf eine schlechte Ankopplung an die Hohlleitermode hinweist.

Aufgrund der Feldgeometrie ist der Resonator gut für flache, dünne Proben geeignet, denn an der Spiegeloberfläche weist das magnetische Wechselfeld einen Bauch auf, während das elektrische Feld schon im Abstand einer viertel Wellenlänge auf den Maximalwert ansteigt. Ragt eine Probe ins E -Feld, so wird die Feldverteilung gestört, was besonders bei dielektrisch absorbierenden oder gar leitfähigen Proben zum Verschwinden der Resonatormode führen kann. Beispielfür solche Proben seien nur die auf planare Substrate aufgebrachten Halbleiter-Heterostrukturen erwähnt, mit denen sich beispielsweise zweidimensionale Elektronengase realisieren lassen und die in letzter Zeit sehr viel Interesse auf sich ziehen. Das in Kapitel 6 vorgestellte Probensystem $Si/Si_{1-y}C_y$ gehört genau dieser Probenklasse an.

3.5.2 ESR-Messungen an sehr großen Proben

Im Rahmen der Dissertation von D. Reiser [43] war die Untersuchung des flachen Donators im GaN von Interesse. Mit seinen Abmessungen von ca. $1,5 \times 1,5 \times 0,5 \text{ mm}^3$ ist der verwendete Halbleiterkristall eigentlich zu groß, denn er ragt durch seine große Dicke bedingt deutlich in den Bereich starken elektrischen Feldes hinein. Bringt man ihn auf die Mitte des Probentisches, so ist bei Zimmertemperatur praktisch keine Resonatormode mehr erkennbar. Erst bei tiefen Temperaturen werden die Verluste durch die abnehmende elektrische Leitfähigkeit des GaN geringer und bei $T = 10 \text{ K}$ ist wieder ein Absorptionsdip im Modenbild sichtbar. Um eine kritische Kopplung zu erreichen, muss man den Kristall jedoch außerhalb der Tischmitte positionieren und somit in einen Bereich geringeren E -Feldes

bringen. Da dort auch das B_1 -Feld schwächer ist, verschenkt man einen Teil der möglichen Signalintensität. Bei der hier gezeigten Messung wurde die Probe etwa 4 mm außerhalb der Tischmitte befestigt, also schon deutlich außerhalb der $1/e$ -Position.

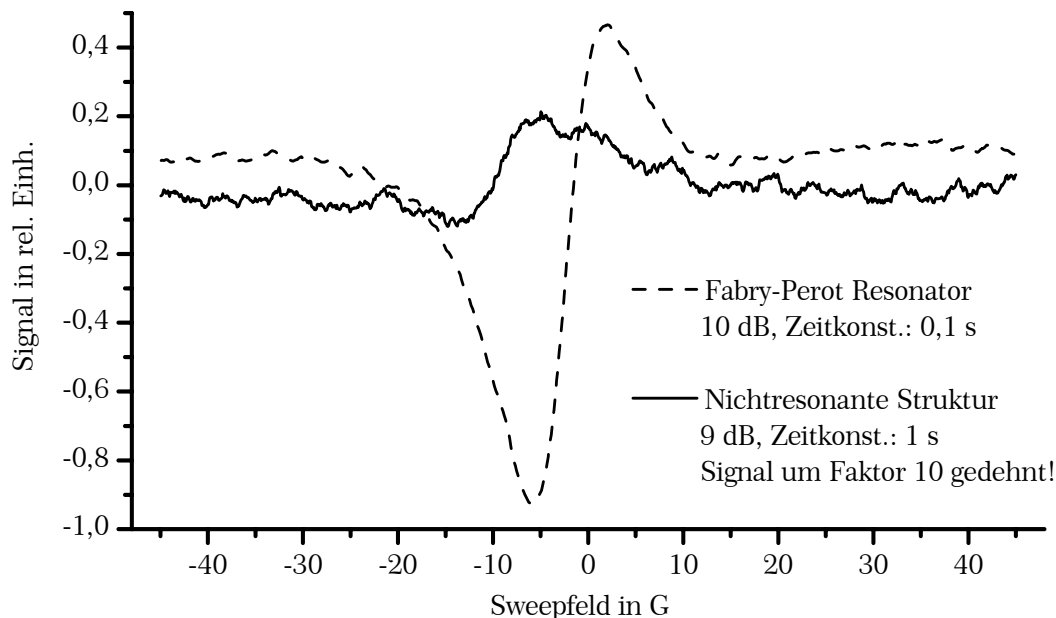


Abbildung 3.12: Verwendbarkeit des Resonators bei großen Proben im Vergleich mit einer früher verwendeten, nichtresonant ausgelegten Struktur.

Erfreulicherweise ist nicht nur die Signalamplitude größer, sondern auch das Signal-Rausch-Verhältnis deutlich verbessert. Ein Teil des Rauschens ist leider auf starke Mikrophonieeffekte zurückzuführen, welche durch die Magnetfeldmodulation hervorgerufen werden, sodass die Modulationsamplitude nicht zu groß gewählt werden darf. Auch gibt es Probleme mit Hohlleitermoden, so dass trotz Verwendung der AFC die Mikrowellenphase nicht korrekt eingestellt war.

Die Auswertung dieser Messungen ist in der Arbeit von D. Reiser [43] durchgeführt und zeigt, dass die Messwerte mit zwei Lorentzlinien angepasst werden konnten, die im W-Band schon recht deutlich getrennt sind. Die Linienlagen und -breiten untermauern die Ergebnisse aus X- und Q-Band.

3.6 Erweiterung für Doppelresonanzmessungen

Als Anforderungen für die einzustrahlende Radiofrequenz besonders hervorzuheben sind eine weitgehende Frequenzunabhängigkeit der Feldstärke B_2 , eine möglichst geringe Beeinträchtigung der ESR-Eigenschaften des Mikrowellenresonators und eine möglichst große erreichbare Amplitude des B_2 -Feldes. Letzteres erreicht man üblicherweise durch eine resonante Überhöhung der Feldstärken, indem man die felderzeugende Spule mit einer Kapazität zu einem Schwingkreis

koppelt. Insbesondere in der NMR- und auch ENDOR-Spektroskopie greift man auf dieses Prinzip zurück, um die benötigten Feldstärkewerte zu erreichen. Allerdings erfordert diese starke Betonung einer guten Leistungsfähigkeit bezüglich der Radiofrequenzeigenschaften beinahe zwingend eine komplexe Spulenstruktur *innerhalb* des ESR-Resonators, was zwangsläufig zu einer Verringerung der Resonatorgüte führt. Bei der Overhauser-Spektroskopie sind aber die ESR-Eigenschaften und davon insbesondere die erreichbare B_1 -Feldstärke des Mikrowellenresonators von herausragender Bedeutung, denn über die DNP beeinflusst die erreichbare Sättigung des Elektronensystems direkt die Intensität des Kernsignals. Da der verwendete Fabry-Perot-Resonator in dieser Hinsicht sowieso schon einen Kompromiss darstellt (bzw. weit vom denkbaren Optimum entfernt ist), konnte eine weitere Verschlechterung nicht hingenommen werden. Die bisherigen Erfahrungen in dieser Arbeitsgruppe [44] belegen denn auch, dass spezielle ENDOR-Resonatoren für die Overhauser-Spektroskopie weniger gut geeignet sind als die Verwendung von Mikrowellenresonatoren, die auf besonders gute ESR-Eigenschaften ausgelegt sind und in welche mit selbstgebaute Probenhaltern die nötige RF eingebracht wird. Der Verzicht auf eine resonante Struktur erfüllt denn auch gleich die erste der Eingangs formulierten Anforderungen, nämlich die Frequenzunabhängigkeit von B_2 . Dies ist wichtig, da oftmals die interessierenden Probensignale über einen großen spektralen Bereich verteilt sind und die quantitative Auswertung der Kernsignale durch die Frequenzunabhängigkeit von B_2 erleichtert wird.

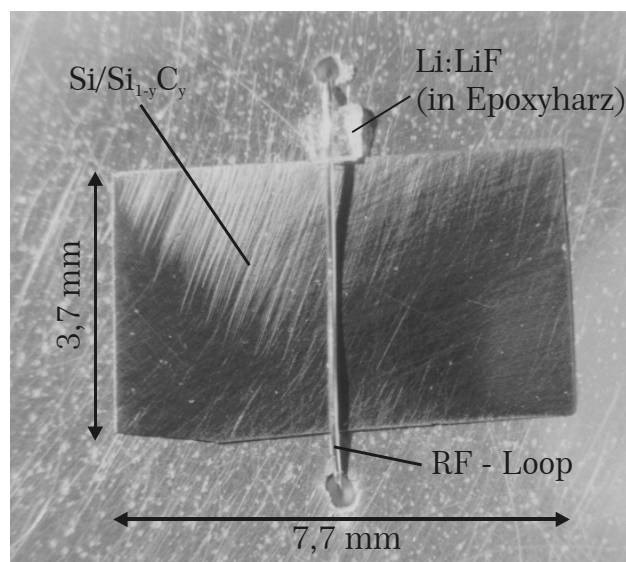


Abbildung 3.13: Die Spiegeloberfläche (Hintergrund) mit installiertem RF-Loop und einer montierten Probe.

Die einfachste Umsetzung dieser Überlegungen war die Einbringung eines einzelnen Drahtes in den Resonator, was in Abbildung 3.13 mit dem Probensetup aus Kapitel 6 dargestellt ist. Dazu wurden in den Glasträger des unteren Reflexi-

onsspiegels mittels eines Ultraschallbohrers zwei 0,4 mm durchmessende Löcher in einem Abstand von 10 mm symmetrisch zur Resonatorachse gebohrt. Dieser Lochabstand wurde gewählt, um sie einerseits weit außerhalb der $1/e$ -Breite des Mikrowellenfeldes zu positionieren und um andererseits die möglichen Abmessungen zu untersuchender Proben nicht unnötig zu beschränken. Zwischen diese Löcher wurde ein Kupferlackdraht mit einem Durchmesser von 0,2 mm gespannt, dessen Enden mit dem Innen- und Außenleiter eines Semi-Rigid-Koaxialkabels verlötet wurden. Durch die gewählte geringe Drahtstärke und den großen Lochabstand ist der Einfluss der Erweiterung auf die Resonatorgüte minimal und im Modenbild kaum feststellbar, wenn beim Einbau auf die Orientierung des Drahtes senkrecht zur Polarisation des elektrischen Feldes geachtet wird. Dieses einfache Konzept erwies sich als überraschend leistungsfähig und konnte sich gegen andere, im Laufe der Zeit erprobte Realisierungen behaupten.

Die Probe wird direkt unter den Draht gelegt und mit diesem quasi fixiert. Da sie sich folglich sehr nahe am Drahtzentrum befindet, kann mit wenig Aufwand eine vergleichsweise hohe B_2 -Feldstärke erreicht werden. Die B_2 -Feldlinien bilden konzentrische Kreise um den Draht mit einer $1/r$ -Abhängigkeit der Feldstärke, welche hier ausgenutzt wird, um mit einer geringen Entfernung eine entsprechend große Feldamplitude zu erreichen. Der Preis für diese hohe Feldstärke ist eine große Inhomogenität des B_2 -Feldes, was ebenfalls geometriebedingt ist und deren Folgen vor allem von der räumlichen Ausdehnung der Probe abhängen. Besonders geeignet ist diese Anordnung also für nadelförmige Proben, die dann parallel zum Draht eingebaut werden.

3.7 Charakterisierung der Resonatoreigenschaften

3.7.1 Bestimmung der B_1 - und B_2 -Feldstärke

Diese Aufgabe wurde in weiten Teilen schon im Rahmen der Diplomarbeit von K. Hüftle [45] durchgeführt, weshalb hier nur die wesentlichen Messungen und Ergebnisse vorgestellt werden. Eine wichtige Kenngröße ist dabei der Konversionsfaktor k zwischen der eingestrahnten Mikrowellenleistung P_{MW} und der im Resonator dadurch aufgebauten B_1 -Feldamplitude, denn diese ist letztendlich die für die magnetische Resonanz eigentlich relevante physikalische Größe:

$$B_1 = k \cdot \sqrt{P_{\text{MW}}} \quad (3.6)$$

Der Proportionalitätsfaktor k ist aus dem Sättigungsverhalten einer Probe mit bekannten Relaxationszeiten T_1 und T_2 bestimmbar. Dazu wurde mit Li:LiF eine Probe verwendet, über die innerhalb der Arbeitsgruppe schon beträchtliche Erfahrungen durch Messungen in verschiedenen Frequenzbändern vorliegen [46]. Sie wird hergestellt, indem ein LiF-Kristall mit thermischen Neutronen bestrahlt wird und anschließend über den Schmelzpunkt von Li erhitzt wird, wobei kleine metallische Li-Cluster mit einer Größe zwischen ca. 0,1 und 1 μm erzeugt werden

[47]. Durch diese Probenpräparation wird erreicht, dass trotz der geringen Skintiefe von etwa $0,5 \mu\text{m}$ bei der W-Band-Frequenz und bei Zimmertemperatur ein sehr intensives Signal zur Verfügung steht.

Mit dieser Probe werden nun Overhauser-Verschiebungsmessungen durchgeführt, aus denen sich durch Variation der Mikrowellenleistung der gewünschte Zusammenhang erschließen lässt. Die genaue Vorgehensweise ist in der experimentellen Durchführung in Kapitel 4 und Kapitel 5 ausführlich beschrieben. Eine Anpassung verschiedener Messreihen ergibt im Mittel die Relation

$$B_1 = 2,7 \frac{G}{\sqrt{W}} \cdot \sqrt{P_{\text{MW}}} . \quad (3.7)$$

Dieser Wert lässt sich mit dem Ergebnis einer numerischen Simulationsrechnung vergleichen, die mit dem MAFIA-Programmpaket [39] durchgeführt wurde. Dabei werden die Eigenmoden und deren Feldverteilung bei Vorgabe der geometrischen Anordnung der als ideal leitend angenommenen Begrenzungswände des Hohlraumresonators berechnet. Mit den Feldkomponenten an der Oberfläche der Wände und der Volumenleitfähigkeit der Materialien können die Leitfähigkeitsverluste unter Voraussetzung des normalen Skineffektes bestimmt werden. Da mit der Feldverteilung zugleich die gespeicherte Energie gegeben ist, lässt sich zusammen mit diesen Verlusten auch die Resonatorgüte errechnen. Dieser Wert ist zu halbieren, da es sich um die ungekoppelte Güte des vollständig verschlossenen Resonators handelt, während der reale Resonator kritisch gekoppelt ist. Die Abstrahlungsverluste, die sich bei den Testmessungen ja als dominant herausstellten, bleiben zunächst unberücksichtigt, da geschlossene Randbedingungen vorausgesetzt werden und der Resonator folglich in einer leitfähigen Box eingebettet sein muss. Um die Auswirkungen der offenen Struktur auch in der Simulation nachzubilden, kann man die Leitfähigkeit der Wände so weit verringern, bis die errechnete Güte mit der gemessenen übereinstimmt. Ferner steht von der magnetischen Feldkomponente am Probenort im rotierenden Bezugssystem des Spins nur die halbe Amplitude zur Verfügung, weshalb die errechnete, linear polarisierte Feldkomponente ebenfalls halbiert werden muss. Damit ergibt sich ein Umrechnungsfaktor von

$$B_1 = 2,2 \frac{G}{\sqrt{W}} \cdot \sqrt{P_{\text{MW}}} . \quad (3.8)$$

Dieser Wert ist zwar etwas kleiner als der experimentell bestimmte, stellt im Rahmen der Ungenauigkeiten aber eine gute Bestätigung dar.

Eine andere Methode besteht in der Durchführung gepulster Messungen und der Bestimmung der Pulslänge, die man beispielsweise für einen π -Puls benötigt. Dies besitzt den großen Vorteil, unabhängig von Relaxationszeiten oder anderen Probeneigenschaften zu sein. Allerdings sind mit dem verwendeten Spektrometer keine Messungen mit gepulster Mikrowelle möglich, lediglich die RF-Strahlung lässt sich auch gepulst einsetzen und somit auch nur die Amplitude des B_2 -

Feldes bestimmen. In Abbildung 3.14 ist eine derartige Messung am Beispiel des ^{71}Ga -Isotops in Ga_2O_3 zusammen mit einer Anpassung durch eine exponentiell gedämpfte Sinusfunktion dargestellt. Es ergibt sich für die halbe Periodendauer, also die Länge eines π -Pulses, ein Wert von $T_\pi = 6,4 \mu\text{s}$ und somit erhält man als Ergebnis:

$$B_2 = \frac{\pi\hbar}{g_n\mu_k T_\pi} = 60 \text{ G} \quad (3.9)$$

Mit der verwendeten RF-Leistung von $p_{\text{RF}} = 50 \text{ dBm} = 100 \text{ W}$ und Gl. (3.6) wird dies schließlich zu

$$B_2 = 6,0 \frac{\text{G}}{\sqrt{\text{W}}} \cdot \sqrt{p_{\text{RF}}} . \quad (3.10)$$

Dieser Wert ist allerdings nur als Anhaltspunkt zu verstehen, denn die starke Abstandsabhängigkeit (siehe voriger Abschnitt) macht ihn stark von der Probengeometrie und -position abhängig: Der Radius des RF-Drahtes beträgt $R = 0,1 \text{ mm}$, was gleichzeitig auch der minimale Probenabstand von der Drahtmitte ist. Wächst dieser Abstand nur um weitere $0,1 \text{ mm}$ an, so halbiert sich das B_2 -Feld am Probenort. Entsprechend erfährt eine direkt am Draht platzierte Probe mit einer radialen Ausdehnung von nur $0,1 \text{ mm}$ eine Variation des B_2 -Feldes um den Faktor 2.

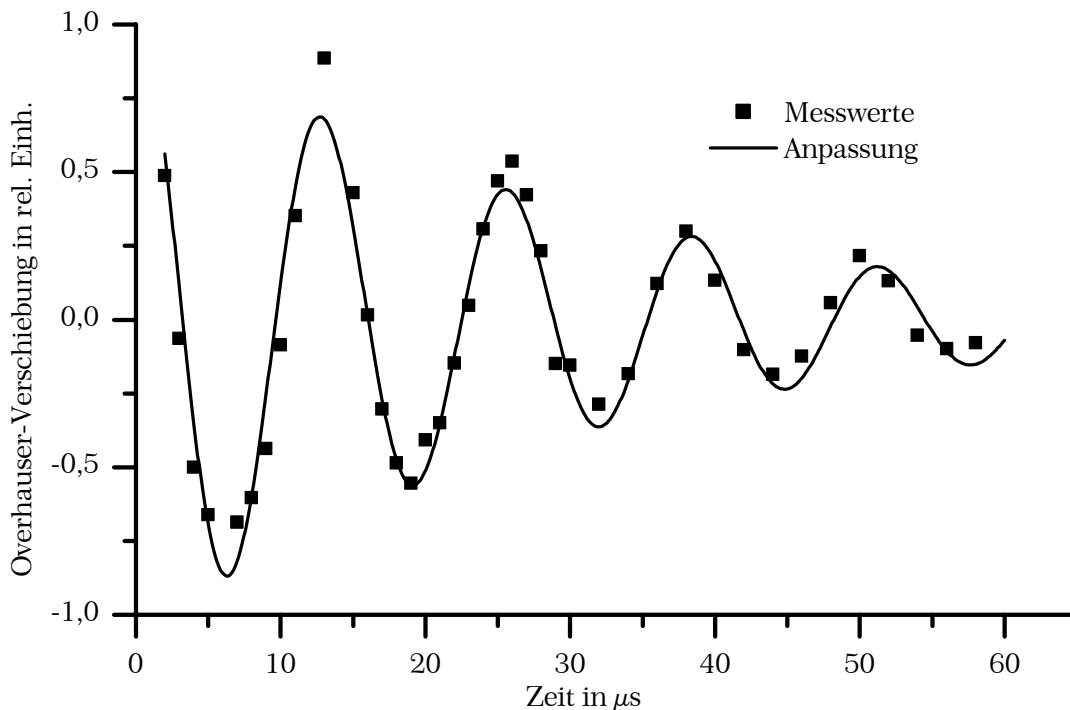


Abbildung 3.14: Bestimmung des B_2 -Feldes mittels einer gepulsten Overhauser-Messung.

Aus diesem Grund konnte die Messung von Abbildung 3.14 auch nicht zur Bestimmung der Kern- T_2 -Zeit von ^{71}Ga herangezogen werden, denn die Inhomogenität hat zu jedem Zeitpunkt unterschiedliche Drehwinkel der Kernspins in den einzelnen Probenbereichen zur Folge und bewirkt ein schnelleres Abklingen des Signals. Ferner wird dadurch auch die Genauigkeit des Wertes in Gl. (3.10) weiter reduziert.

3.7.2 Die Temperaturabhängigkeit des Resonators

Für Messungen bei tiefen Temperaturen wird bei dem gewählten Aufbau nicht nur die Probe, sondern auch der Resonator auf die gewünschte Temperatur gebracht. Damit können sich natürlich auch die Resonatoreigenschaften verändern und von diesen besonders die Leitfähigkeit der metallischen Wandmaterialien. Eine bei verschiedenen Temperaturen durchgeführte Bestimmung der Güte über das Modenbild ergab zwar praktisch keine Veränderung, stellt aber auch nur eine relativ ungenaue Abschätzung dar.

Eine andere Methode ist der Vergleich des ESR-Intensitätsverlaufes einer Referenzprobe mit der entsprechenden Messung in einem kalibrierten System. Für diese Referenzmessungen bietet sich der Standard-Rechteckresonator im X-Band an, der selbst auf Raumtemperatur bleibt, während die Probe im einem eingebrachten Kryostaten gekühlt wird. Somit spiegelt der Intensitätsverlauf alleine die Probeneigenschaften wider und kann mit den Messungen im W-Band verglichen werden. Nun muss nur noch sicher gestellt sein, dass die Probe in X- und W-Band dasselbe Verhalten aufweist. Deshalb wurde das System $\text{Si}/\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ ausgewählt, da dessen Intensitätsverhalten in Abschnitt 6.2.2 ausführlich untersucht wird.

Es zeigt sich – zumindest im betrachteten Temperaturbereich zwischen 5 K und etwa 60 K – eine weit gehende Übereinstimmung der Intensitäten. Offensichtlich sind die Verluste durch die Leitfähigkeit und deren Temperaturabhängigkeit vernachlässigbar. Dies bestätigt auch eine Beobachtung, die beim Bau des Resonators gemacht wurde: Die ersten Testmessungen wurden mit Endspiegeln aus relativ grob bearbeitetem Messing durchgeföhrt. Um die Leitfähigkeit zu verbessern, wurden diese Spiegel galvanisch mit einer Silberschicht von mehreren μm Dicke überzogen und bis auf optische Qualität poliert. Dennoch konnte am Modenbild praktisch keine Verbesserung der Resonatorgüte festgestellt werden. Demnach dominieren die anderen, als temperaturunabhängig anzusehenden Beiträge, also die Abstrahlverluste durch die offene Struktur und die Verluste durch die Resonatorkopplung. Letztere wurde mit einem großen Durchmesser des Koppelloches bewusst überkritisch ausgelegt (siehe auch Abschnitt 3.4.3), was aber eher hohe Koppelverluste bedingt.

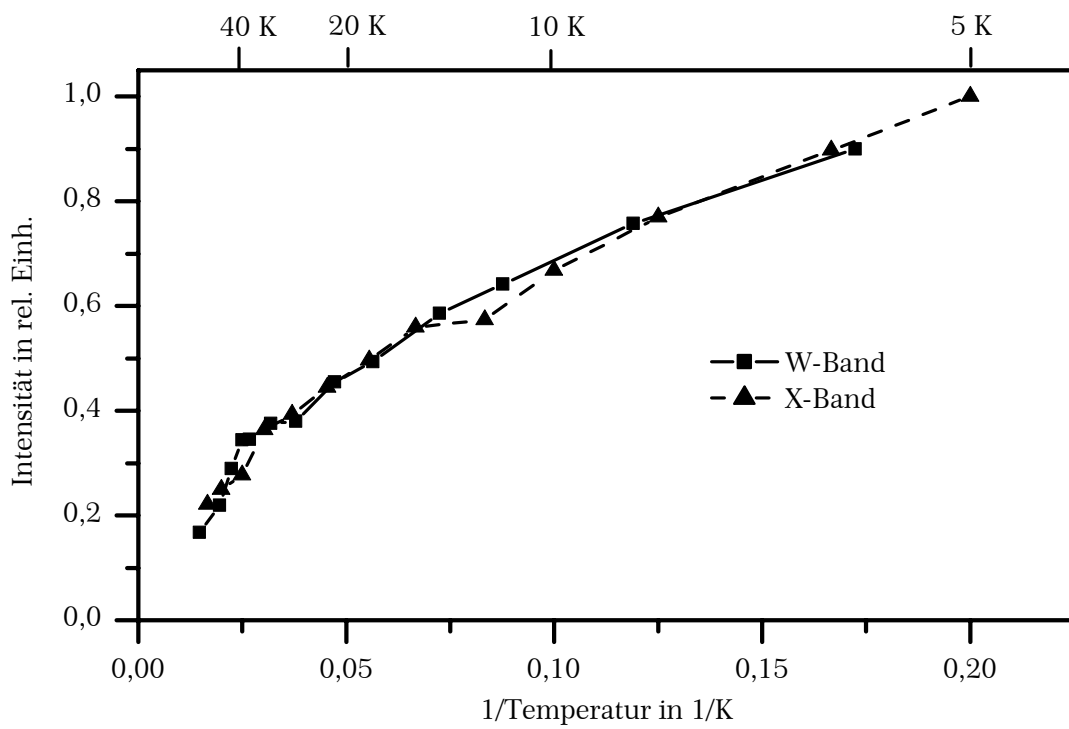


Abbildung 3.15: Abhängigkeit der Amplitude des ESR-Signals von der Temperatur bei einer $\text{Si/Si}_{1-y}\text{C}_y$ Probe in X- und W-Band. Erläuterung siehe Text.

Kapitel 4

Das System $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$

4.1 Grundlegendes

Die hier vorgestellte Verbindung Ga_2O_3 existiert in den mit α , β , γ , δ und ε bezeichneten Kristallmodifikationen (Diagramm der Phasentransformationen in [48]), von denen $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ die Modifikation mit der größten Stabilität ist. Sie weist eine monokline Elementarzelle auf, die aus 8 Ga-Atomen und 12 O-Atomen, insgesamt also aus 4 Formeleinheiten besteht und die Kristallparameter $a=12,214(3)$ Å, $b=3,0371(9)$ Å, $c=5,7981(9)$ Å und $\beta=103,83(2)^\circ$ besitzt.

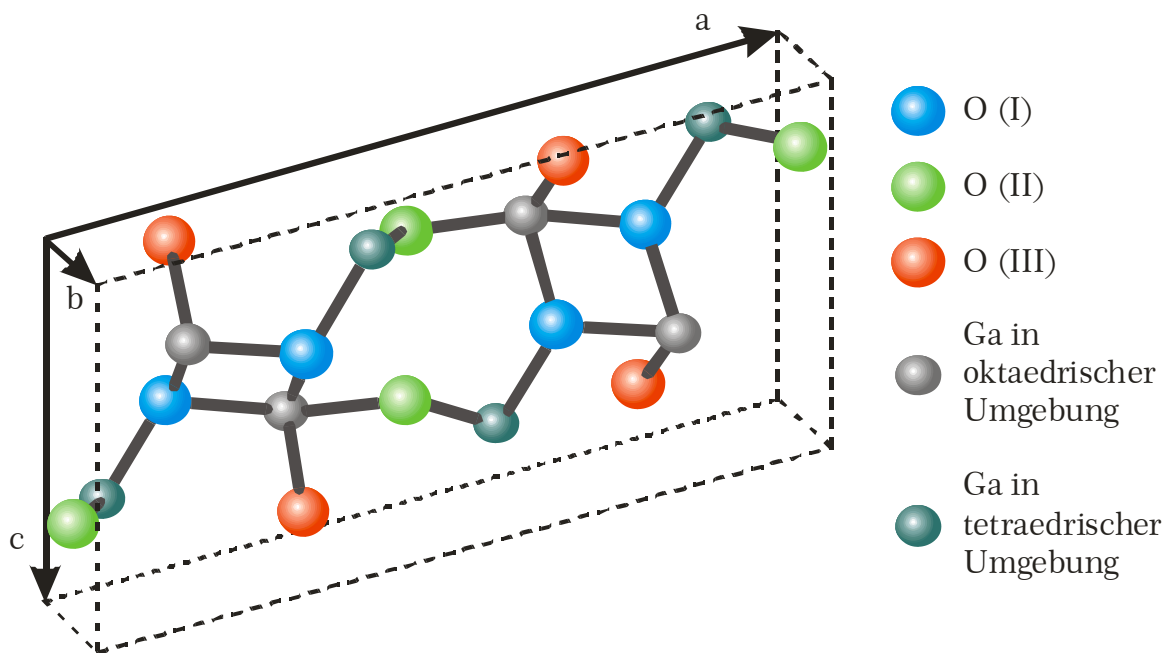


Abbildung 4.1: Die Einheitszelle von $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$.

Die Ga-Atome befinden sich jeweils zur Hälfte in zwei kristallografisch unterscheidbaren Gitterpositionen („Sites“) mit tetraedrischer (Ga_{IV}) bzw. oktaedrischer (Ga_{VI}) Koordination bezüglich den nächst benachbarten Sauerstoffatomen:

- Ga_{IV} ist dabei von einem verzerrten Tetraeder aus O-Ionen ($1 \times \text{O}(\text{I})$, $2 \times \text{O}(\text{II})$ sowie $1 \times \text{O}(\text{III})$) mit einem mittleren Abstand von $1,83$ Å umgeben.

- Der das Ga_{VI} umgebende Oktaeder (bestehend aus $3 \times \text{O(I)}$, $1 \times \text{O(II)}$ und $2 \times \text{O(III)}$) ist vergleichsweise stärker verzerrt und weist eine gemittelte Bindungslänge von $2,00 \text{ \AA}$ auf.

Die Sauerstoffatome sind im Kristallgefüge in einer „verzerrt-kubisch“ dichtesten Kugelpackung angeordnet und verteilen sich gleichmäßig auf 3 inäquivalente Positionen, die mit O(I), O(II) und O(III) bezeichnet werden. Die Zuordnung dieser Benennungen zu den entsprechenden Sites ist in der Literatur leider nicht eindeutig geregelt. In dieser Arbeit wird im Folgenden auf die in [49] und [50] angegebene Nomenklatur zurückgegriffen, die auch in Abbildung 4.1 verwendet wird:

- O(I) weist annähernd tetraedrische Koordination mit einem benachbarten Ga_{IV} -Atom und drei benachbarten Ga_{VI} -Atomen auf.
- O(II) liegt in einer Ebene innerhalb eines von zwei Ga_{IV} -Atomen und einem Ga_{VI} -Atom aufgespannten Dreiecks.
- O(III) befindet sich außerhalb der Ebene eines Dreiecks aus einem Ga_{IV} -Atom und zwei Ga_{VI} -Atomen.

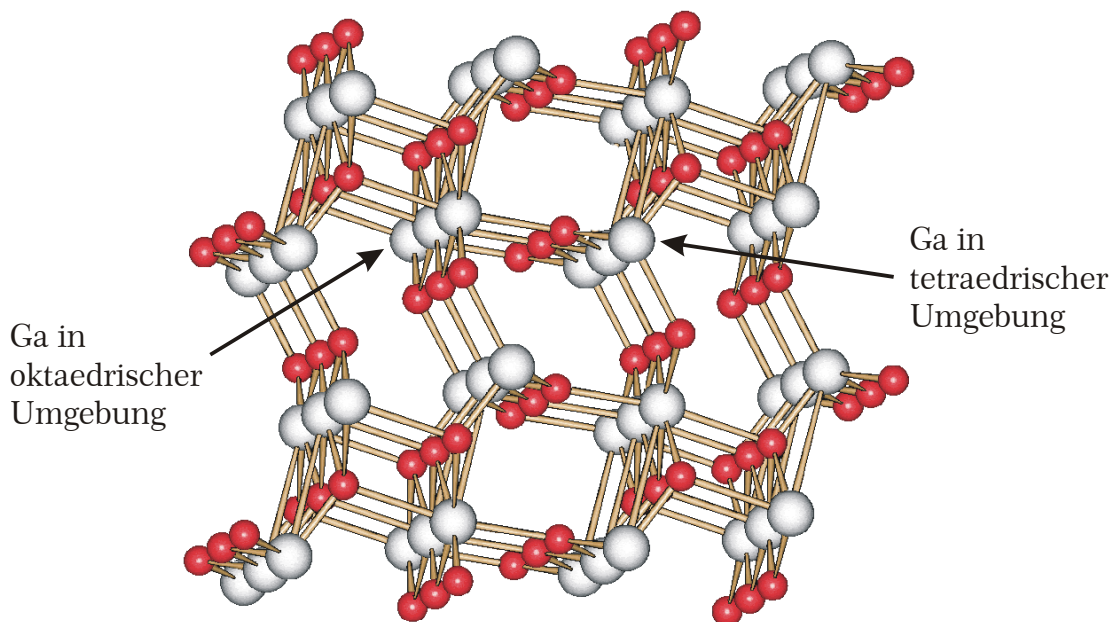


Abbildung 4.2: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ mit Benennung der 2 kristallografischen Gitterpositionen.

Die Kristallstruktur von $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ wurde zuerst in [51] bestimmt und später mit größerer Genauigkeit in [52] verfeinert; dort finden sich auch weitere Angaben. Sie beruht auf Doppelketten aus den Ga_{VI} -Oktaedern, die jeweils eine gemeinsame Kante – gebildet von zwei Sauerstoffatomen – aufweisen und in Richtung der b-

Achse verlaufen. Jede dieser Oktaeder-Doppelketten ist von sechs Einzelketten umgeben, die ebenfalls entlang der b-Achse gerichtet und ihrerseits aus Ga_{IV} -Tetraedern aufgebaut sind. Die Ga_{IV} -Tetraeder sind mit anderen Tetraedern ausschließlich über die in Richtung der b-Achse verlaufenden Kanten verbunden. Trotz dieser augenscheinlich stark linear ausgerichteten Struktur variieren die Abstände der Ga_{IV} - und Ga_{VI} -Atome zu ihren jeweils sechs nächsten Ga-Nachbarn nur innerhalb des kleinen Wertebereiches von 3,04 Å bis 3,61 Å. Somit ist zwar eine ausgeprägte Anisotropie diverser Eigenschaften zu erwarten, nicht aber aus diesen strukturellen Betrachtungen allein das Erscheinen niederdimensionaler Wechselwirkungen. Dazu sind erweiterte Betrachtungen nötig, wie sie z.B. in [49] oder [53] in Modellrechnungen durchgeführt wurden. Sie weisen auf einen sehr stark eindimensionalen Charakter des Leitungsbandes hin und ergeben, dass die Leitungselektronen hauptsächlich entlang der oktaedrischen und tetraedrischen Ketten, also parallel zur b-Achse delokalisiert sind und im Wesentlichen von Beiträgen der beiden nichtäquivalenten Ga-Sites dominiert werden. Weitere Schlussfolgerungen aus diesen Rechnungen, wie etwa eine möglicherweise unterschiedliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Leitungsbandelektronen an den beiden Sites [53], sollen im Rahmen dieser Arbeit experimentell hinterfragt werden.

4.1.1 Physikalische Eigenschaften

Der Schmelzpunkt von $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ beträgt etwa 1900 °C, es ist chemisch äußerst inert und widersteht auch hochkonzentrierten Säuren. Im Reinzustand ist es ein Isolator mit einer optischen Bandlücke, deren Größe für Einkristalle in der Literatur mit Werten zwischen 4,2 und 4,9 eV angegeben wird (z.B. [48], [49] oder [54]). Diese Unsicherheit mag ihren Ursprung in der schon erwähnten Anisotropie der Kristallstruktur haben oder auch in unterschiedlichen Präparations- bzw. Herstellungsverfahren begründet sein, die weiter unten erläutert werden. Durch geeignete Verfahren kann es in einen intrinsischen n-Halbleiter umgewandelt werden, indem bei der Herstellung unter reduzierenden Bedingungen gezielt Sauerstoff-Fehlstellen erzeugt werden. Typischerweise erzielt man so bei Raumtemperatur eine Fehlstellen- bzw. Elektronenkonzentration von 10^{18} bis 10^{19} cm^{-3} . Bei Raumtemperatur und noch weit darüber hinaus ist diese Fehlstellenkonzentration praktisch unabhängig von den Umgebungsbedingungen. Erst bei hohen Temperaturen von etwa $T = 900 \text{ °C}$ hängt die elektrische Leitfähigkeit σ gemäß einem Potenzgesetz ($\sigma \sim p(\text{O}_2)^{-1/4}$) vom Sauerstoff-Partialdruck $p(\text{O}_2)$ der umgebenden Atmosphäre ab. Die zwei zur Ladungskompensation benötigten Elektronen bilden in der Bandlücke flache Donatorzustände mit einer Bindungsenergie von etwa 30 - 40 meV aus.

Von den enthaltenen Atomkernen sind fast ausschließlich die Galliumkerne für die nuklearen Wechselwirkungen verantwortlich, da das Kernspin-tragende Sauerstoff-Isotop ^{17}O nur mit einer relativen Häufigkeit von 0,0038 % in der Natur vorkommt. Gallium hingegen besitzt die zwei stabilen Isotope ^{69}Ga und ^{71}Ga , die beide einen Kernspin von $I = 3/2$ aufweisen und mit großer natürlicher Häufig-

keit auftreten. Außerdem besitzen die beiden Isotope ein unterschiedliches Quadrupolmoment.

Isotop	g_I -Faktor	$e \cdot Q$ in $e \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$	Häufigkeit	V_{max} (DNP)	ENDOR-Frequenz (für $B_0 = 3,400 \text{ T}$)
^{69}Ga	1,34439	0,169	60,1 %	2734	34,851
^{71}Ga	1,70818	0,107	39,9 %	2152	44,271

Tabelle 4.1: Eigenschaften der Galliumkerne. Werte aus [55].

Eine Anmerkung gilt noch den angegebenen Werten für das Quadrupolmoment Q : Sie werden zumeist aus spektroskopisch ermittelten Daten von quadrupolaren Kopplungskonstanten ermittelt, wozu aber präzise Angaben über den elektrischen Feldgradienten erforderlich sind. Dieser wird auf der Grundlage verschiedener Modelle berechnet, wodurch sich eine in der Literatur verbreitete, teilweise relativ große Bandbreite der Zahlenwerte ergibt. Die in der Literatur oft ohne Quellenangabe verwendeten Werte von $Q = 168 \text{ mbarn}$ für ^{69}Ga und $Q = 106 \text{ mbarn}$ für ^{71}Ga gehen auf eine Arbeit von Sternheimer [56] aus dem Jahre 1972 zurück, in der er den Einfluss der inneren Elektronen berücksichtigte und die zuvor mit älteren Modellen erhaltenen Werte korrigierte. Auch heutzutage gibt es noch keinen allgemein akzeptierten Wert, denn für ^{69}Ga beispielsweise werden mit $Q = 165,0 \pm 0,8 \text{ mbarn}$ aus [57] und $Q = 173 \pm 3 \text{ mbarn}$ aus [58] zwei etwa zur gleichen Zeit unabhängig voneinander und mit unterschiedlichen Modellen ermittelte Referenzwerte angegeben, die sich um 5 % unterscheiden. Eine eingehendere Neuberechnung in [59] aus dem Jahr 2001 tendiert mit $Q = 171 \pm 2 \text{ mbarn}$ eher zu dem höheren Wert, kann diese Unbestimmtheit aber nur unwesentlich reduzieren.

4.1.2 Herstellung

Von den verschiedenen Methoden, um $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ in verschiedenen Formen wie etwa als Einkristall, als polykristallines Material oder auch als Dünnschicht herzustellen, sollen hier die wichtigsten vorgestellt werden:

- Die gebräuchlichste Methode, um einkristallines $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ zu erhalten, stellt die Verneuil-Methode dar [60, 61], die mit einem Prozess aus Aufschmelzen und anschließendem Kristallisieren das Wachstum von Einkristallen bis in den cm-Bereich ermöglicht. Als Ausgangsmaterial verwendet man dabei hochreines Ga_2O_3 -Pulver. Auch die in dieser Arbeit untersuchten Proben wurden auf diese Weise hergestellt.
- Hochreines Ga-Metall wird in HNO_3 aufgelöst. Nach dem Verdampfen der Säure wird das zurückbleibende $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ auf ca. 1200 K erhitzt, wobei polykristallines $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ entsteht [48]. Dieses Material kann dann in Pulver-

form als Ausgangsmaterial für die Produktion von Einkristallen verwendet werden.

- In der Folge des gesteigerten Interesses an Kohlenstoff-Nanoröhren [62] berichten Park [63] und Choi [64] von der Herstellung von Nanodrähnen aus $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$. Die Ausgangsmaterialien hochreines GaN-Pulver sowie einige Gewichtsprozent Übergangsmetalle (Ni und Co) werden in einer Sauerstoff-angereicherten Atmosphäre innerhalb einer elektrischen Lichtbogenentladung zur Reaktion gebracht.
- Dünne Schichten von $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ wurden auf Si-Substrate aufgesputtert [65]. Ein Galliumoxid-Target wurde aus gesintertem Galliumoxid-Pulver hergestellt und mit einem Magnetron (mit einer RF-Leistung von 50 W) in einer Argon-Atmosphäre bestrahlt. Dabei konnten Schichtdicken von etwa 1 μm erreicht werden.
- Dünne Filme lassen sich ebenfalls mit einer chemischen Abscheidung aus der Gasphase (chemical vapour deposition) erreichen, die aus der gasförmigen Ausgangsverbindung $\text{Ga}(\text{hfac})_3$ (Gallium-trishexafluoroazetylazetonat) mittels einer chemischen Reaktion mit Sauerstoff $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ abscheidet [66].
- Mit dem Schmelzzonenverfahren (floating zone growth) kann sowohl undotiertes wie auch (z.B. mit Ti und Ge) dotiertes, einkristallines $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ hergestellt werden [67]. Dabei wird Ga_2O_3 -Pulver gepresst und direkt an Luft bei 1500 °C gesintert. Das eigentliche Kristallwachstum wird in einer Luft- oder einer reinen Sauerstoffatmosphäre durchgeführt. Um auch extrinsische Dotierungen zu erreichen, kann dem Ga_2O_3 -Pulver zu Beginn GeO_2 oder TiO_2 , ebenfalls in Pulverform, in gewünschter Konzentration beigemischt werden [68].
- Im Jahr 2000 ist es erstmals gelungen, $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -Einkristalle mit der Czochralski-Methode direkt aus der Schmelze zu ziehen [69], was auf Grund der hohen Schmelztemperatur und dem ungewollten Verdampfen von Ga_2O zuvor scheiterte.
- Das Verwenden eines geeigneten Flussmittels, beispielsweise $4\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ oder $2\text{PbO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ (flux method) erlaubt es, bei hohen Temperaturen Einkristalle aus einer Lösung zu erhalten [70], wobei die erwähnten Stoffe quasi als Lösungsmittel dienen. Weitere Referenzen auch in [69].
- Auch eine chemische Reaktion in der Gasphase (chemical vapour transport) zwischen GaCl (Hergestellt aus einer Reaktion von gasförmigem HCl mit Ga-Metall) und O_2 kann zur Gewinnung von $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ eingesetzt werden. Dabei werden beide Gase bei einer Temperatur von 1100 – 1150 °C in eine Reaktionskammer geleitet, wo sich Einkristalle mit Abmessungen bis zu $3,0 \times 3,0 \times 0,2 \text{ mm}^3$ an der Wand abscheiden [71]. Referenzen auch in [69]

4.1.3 Anwendungen

- Gas- bzw. Sauerstoffsensoren

Neue Anforderungen durch verschärfte gesetzliche Auflagen und eine gesteigerte öffentliche Sensibilität im Bezug auf Umweltverschmutzung erfordern und befördern in jüngerer Zeit starke Fortschritte in der Sensortechnik allgemein und von Gas- bzw. Sauerstoffsensoren im Besonderen. Als ein Beispiel sei die in der Kraftfahrzeugtechnik vornehmlich eingesetzte katalytische Abgasreinigung genannt, die einen bestimmten Sauerstoffanteil im zu reinigenden Abgas erfordert und die erst oberhalb einer gewissen Mindesttemperatur abläuft. Diese Sauerstoffkonzentration wird im heißen Abgasstrom mit sog. Lambda-Sonden gemessen, welche heute zumeist aus einem massiven Festkörperelektrolyten aus ZrO₂ aufgebaut sind. Das Ziel ist es nun, diese Gassensoren kommerziell auf der Basis von Dünnschichtsystemen zu realisieren und sich somit deren potentielle Vorteile wie geringe Größe, einfache Herstellung, geringe Kosten und hohe Zuverlässigkeit zu Nutze zu machen [72]. Ein viel versprechender Ansatz für ein Sensormaterial speziell bei hohen Temperaturen ist die Verwendung von Ga₂O₃-Dünnschichten [65], da deren elektrische Leitfähigkeit bei hohen Temperaturen oberhalb von 900 °C ausschließlich vom Sauerstoff-Partialdruck des umgebenden Gases abhängt, es aber ansonsten auch bei diesen Temperaturen noch chemisch äußerst stabil ist. Bei geringerer Temperatur ist Ga₂O₃ zur Detektion anderer Gase wie Azeton einsetzbar und könnte damit das derzeit am häufigsten eingesetzte polykristalline SnO₂ ersetzen, wobei für Ga₂O₃ im Vergleich zu konkurrierenden Materialien wie WO₃, SrTiO₃, CeO₂ oder ZnO eine höhere Empfindlichkeit spricht [73].

- TCO bzw. Fenstermaterial

Optische Fenstermaterialien aus TCOs (transparent conducting oxides) sind wesentliche Bestandteile für aktuelle optoelektronische Anwendungen wie beispielsweise photovoltaische Solarzellen oder auch die Dünnschichttransistoren, die bei Flüssigkristall-Flachbildschirmen (TFT-LCD-Monitore) zur Anwendung kommen. Während konventionelle TCOs wie etwa ITO (Indium-Zinn-Oxid) auf den sichtbaren Bereich des optischen Spektrums beschränkt sind, sorgt die vergleichsweise große Bandlücke bei Ga₂O₃ für eine Transparenz bis tief in den ultravioletten Bereich des Spektrums hinein [74]. Dies und die Möglichkeit, die elektrische Leitfähigkeit in gewissen Grenzen bei der Herstellung zu steuern, macht aus Ga₂O₃ einen viel versprechenden Kandidaten auch für neue optoelektronische Bauteile [75]. Eine Variation der Eigenschaften lässt sich auch durch Beimengung anderer Verbindungen wie etwa In₂O₃ erreichen, womit man dann das gemischte Oxid „GaInO₃“ erhält, das möglicherweise mit optimierten Eigenschaften aufwarten kann [76].

- Magnetic Tunneling Junction

Ein Großteil der nichtflüchtigen Speicherkapazität in der modernen Computertechnik wird durch magnetische Datenträger bereitgestellt. Innerhalb des vergangenen Jahrzehnts hat sich das Ausleseverfahren dieser Datenträger durch eine

rasche Übertragung von in der Grundlagenforschung entwickelten, neuartigen Verfahren prinzipiell geändert. Wurde bisher mit kleinen Spulen die durch magnetische Flusswechsel induzierte Spannung nachgewiesen, so konnte durch die Entdeckung und Nutzbarmachung der Effekte, auf denen der *riesige*, der *gigantische*, der *kolossale* und neuerdings auch der *außergewöhnliche Magnetowiderstand* (huge, giant, colossal and exceptional magnetoresistance) beruht, die Empfindlichkeit und damit die Datendichte signifikant gesteigert werden. Diese Effekte beruhen allgemein auf spinabhängigen Streu- oder Tunnelraten, die in geeignet kombinierten Dünnschichtsystemen aus abwechselnd elektrisch leitenden und isolierenden sowie magnetischen und nichtmagnetischen Materialien zu einem elektrischen Widerstand führen, dessen Betrag sich abhängig von der Stärke eines äußeren Magnetfeldes ändert. Weitere Verbesserungen versprechen die magnetischen Tunnelübergänge (magnetic tunnel junctions, MTJ), deren Eigenschaften maßgeblich von der Qualität der Tunnelbarriere bestimmt werden. Ersetzt man nun das herkömmlich verwendete Al_2O_3 durch $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, so verringert sich bei ansonsten vergleichbaren Eigenschaften die Tunnelbarriere und damit auch der Absolutbetrag des elektrischen Widerstandes der MTJ [77], während andere Eigenschaften wie die relative Widerstandsänderung annähernd konstant bleiben.

- High-k gate dielectric

Hoffnungen, das Material als Gate-Isolator mit hoher Dielektrizitätszahl ϵ_r bei der Konstruktion von MOSFETs aus SiGe einsetzen zu können, erfüllten sich nicht [78]. Dies wäre vorteilhaft, da sich das Material direkt und thermisch stabil auf Si aufbringen lässt und durch das große ϵ_r die Dicke des Isolationsfilms reduziert wird. Es hat aber den Anschein, als ob zumindest eine Beimengung anderer Verbindungen wie Gd_2O_3 nötig ist [79].

4.1.4 Die untersuchten Proben

Die hier untersuchten Proben wurden von der Arbeitsgruppe von L. Binet und D. Gourier zur Verfügung gestellt und wurden nach der Verneuil-Methode unter reduzierenden Bedingungen hergestellt [80]. Insgesamt standen 4 einkristalline Proben (S1, S2, S3 und S4) mit den folgenden Abmessungen zur Verfügung:

Probe	Abmessungen
S1	3,2 x 0,67 x 0,07 mm ³
S2	3,4 x 0,63 x 0,10 mm ³
S3	3,0 x 0,50 x 0,05 mm ³
S4	3,0 x 0,57 x 0,03 mm ³

Tabelle 4.2: Die Abmessungen der verwendeten Proben.

Die Probengrößen sind derart gewählt, dass sie im X-Band allesamt kritisch gekoppelt werden können und bei geringen Mikrowellenleistungen rein lorentzförmige ESR-Linien aufweisen, wie die mitgelieferten ESR-Vergleichsmessungen und die in [81] und [82] durchgeführten Messungen zeigen. Im W-Band hingegen stellt sich die Lage aufgrund der höheren Mikrowellenfrequenz anders dar: Bei den beiden größeren Proben S1 und S2 wurde schon bei Zimmertemperatur eine relativ starke Beeinträchtigung der Resonatormode festgestellt, die eine kritische Kopplung und somit eine Messung bei hohen Mikrowellenleistungen verhindern. Bei tiefen Temperaturen war die Störung der Resonatormode durch die Proben weitaus geringer, was darauf hindeutet, dass die elektrische Leitfähigkeit bei Zimmertemperatur schon recht groß ist. Die Proben S3 und S4 konnten jedoch auch bei Zimmertemperatur kritisch gekoppelt werden, weshalb für die meisten Messreihen die größere dieser beiden Proben, also die Probe S3, verwendet wurde.

4.2 ESR-Spektrum

Bei geringer ESR-Sättigung zeigt $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ eine lorentzförmige Resonanzlinie, deren Linienbreite zu tiefen Temperaturen hin zunimmt und die beispielhaft für zwei Temperaturen in Abbildung 4.3 dargestellt ist.

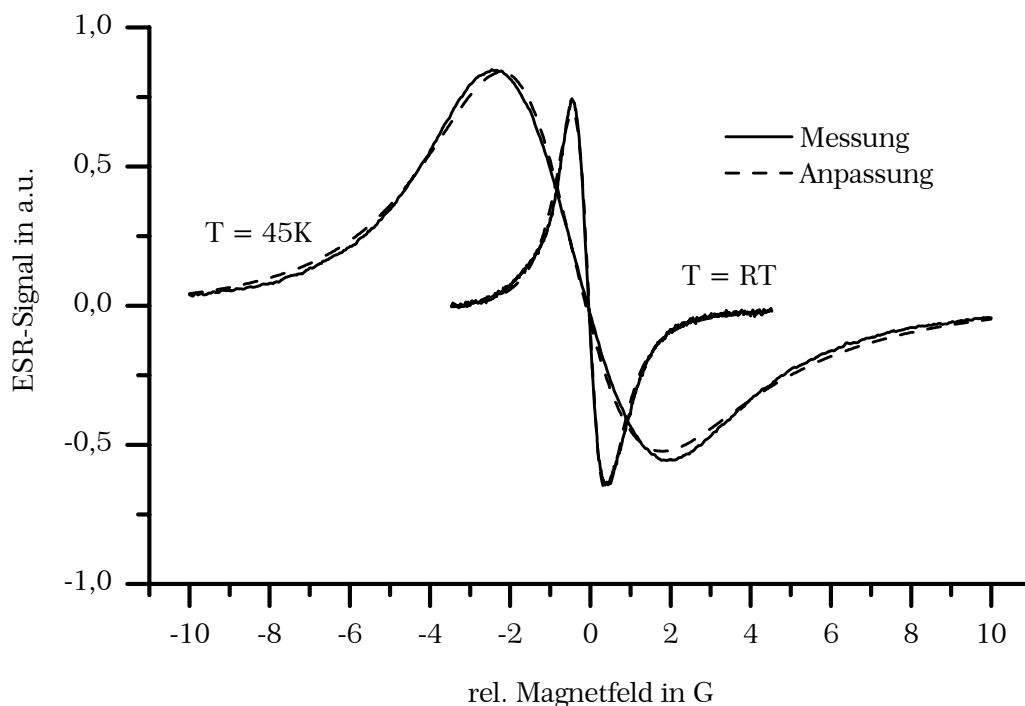


Abbildung 4.3: ESR-Messung von $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ bei 15 dB Mikrowellendämpfung. Messungen auf gleiche Amplitude skaliert und Nulldurchgang nach $B = 0$ G verschoben. Anpassung mit lorentzförmiger Dispersion und Absorption.

Bei der Messung der ESR-Spektren war es vor allem bei tiefen Temperaturen nicht möglich, die Referenzphase derart zu justieren, dass sich eine rein symmetrische ESR-Linie ergab. Somit musste die Anpassung sowohl einen Dispersions- als auch einen Absorptionsanteil berücksichtigen. Dieses Phänomen trat noch bei vielen anderen Proben auf, und zwar auch bei solchen, die bei Messungen im X-Band noch vollständig symmetrisch waren. Die Linienbreiten selbst wurden nicht systematisch vermessen, sondern lediglich bei den Temperaturen aus den routinemäßig angefertigten ESR-Spektren extrahiert, bei denen auch noch andere Untersuchungen anstanden. Bei Raumtemperatur ergibt sich eine Linienbreite von $\Delta B = 1,46$ G, wobei die Breite der integrierten Lorentzlinie bei halber Intensität (FWHM) gemeint ist.

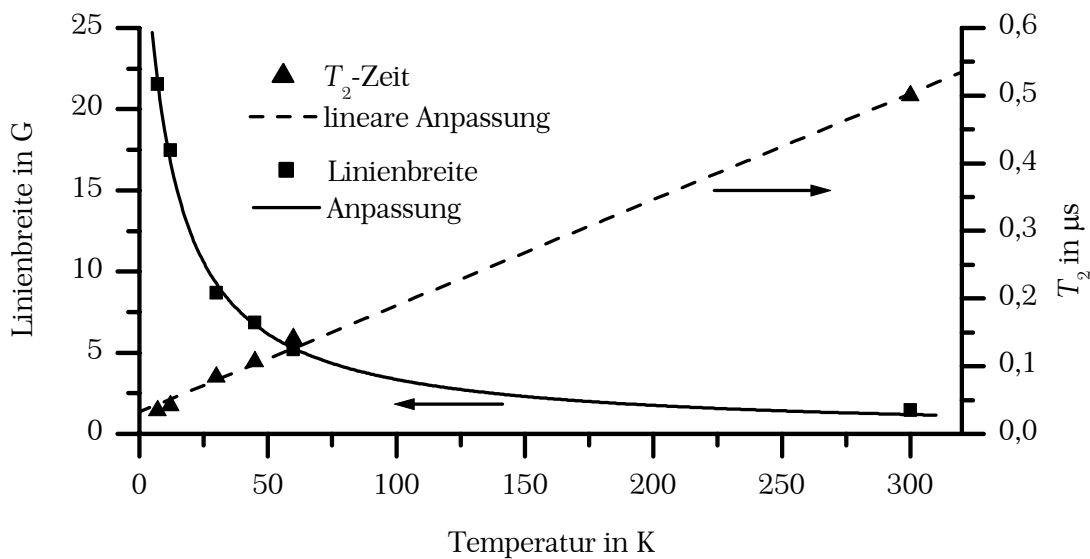


Abbildung 4.4: ESR-Linienbreite und T_2 -Zeit von Ga_2O_3 .

Aus den als homogen angenommenen Linienbreiten wurden die elektronischen T_2 -Zeiten errechnet und zusammen mit einer linearen Anpassung in Abbildung 4.4 eingezeichnet. Entsprechend wurden die Linienbreiten selbst mit dem Kehrwert einer linearen Abhängigkeit angepasst. Das resultierende Temperaturverhalten weist eine gute Übereinstimmung mit den von Aubay und Gourier in [83] veröffentlichten Werten auf. Beispielsweise geben diese Autoren bei $T = 150$ K den Wert von $T_2 = 0,2$ µs an, während die obige Anpassung bei dieser Temperatur $T_2 = 0,26$ µs liefert.

Interessant ist ebenfalls das Verhalten bei hohen Mikrowellenleistungen, bei denen die DNP direkte Auswirkungen auf das ESR-Spektrum zeigt. Dies kann sogar so weit gehen, dass sich selbst bei Zimmertemperatur eine Bistabilität der ESR zeigt [53, 83 und 84]. Leider ist die bei dem verwendeten W-Band-Spektrometer verfügbare Mikrowellenleistung nicht ausreichend, um diese Effekte klar zu zeigen. Lediglich eine von Sweepgeschwindigkeit, -richtung und Mikrowellenleistung abhängige, leichte Asymmetrie der Linienform lässt sich demonstrieren.

4.3 Overhauser-Übersichtsspektren

In Abschnitt 2.7 ist das Energieniveauschema und das zu erwartende Overhauser-Spektrum eines Kerns mit $I = 3/2$ und nichtverschwindendem Quadrupolmoment erläutert. Die beiden Gallium-Isotope mit ihren unterschiedlichen Quadrupolmomenten befinden sich darüber hinaus noch in zwei kristallografischen Sites mit verschiedenen Feldgradienten, was in insgesamt maximal 24 Linien resultiert: 12 Linien mit $\Delta m_1 = \pm 1$, 8 Linien mit $\Delta m_1 = \pm 2$ und 4 Linien mit $\Delta m_1 = \pm 3$. In Abbildung 4.5 ist ein typisches Overhauser-Spektrum bei Raumtemperatur dargestellt, das alle 12 Übergänge mit $\Delta m = \pm 1$ überspannt und bei dem lediglich ein linearer Offset abgezogen wurde. Es umfasst einen Frequenzbereich von etwa 23 MHz bis zu einer Maximalfrequenz von etwas mehr als 50 MHz, was eindrücklich die Notwendigkeit der breitbandigen Auslegung des RF-Systems aufzeigt. Schon dieses Spektrum erlaubt bei Betrachtung der Linienformen- und Amplituden ohne weiteres die Zuordnung der einzelnen Linien zu den entsprechenden Isotopen und Sites, was in einem späteren Abschnitt noch verifiziert wird. Allerdings fallen noch einige Sachverhalte auf, die nicht der Erwartung entsprechen: Das Intensitätsverhältnis der Linien beträgt innerhalb einer zusammengehörigen Dreiergruppe nicht 3 : 4 : 3, und auch das Intensitätsverhältnis der beiden Isotope entspricht nicht ihrer Häufigkeit von 40 : 60 für ^{69}Ga : ^{71}Ga . Dies gilt ausdrücklich auch dann nicht, wenn man die auf Grund der höheren Zeemanfrequenz des ^{71}Ga höhere Gleichgewichtspolarisation berücksichtigt.

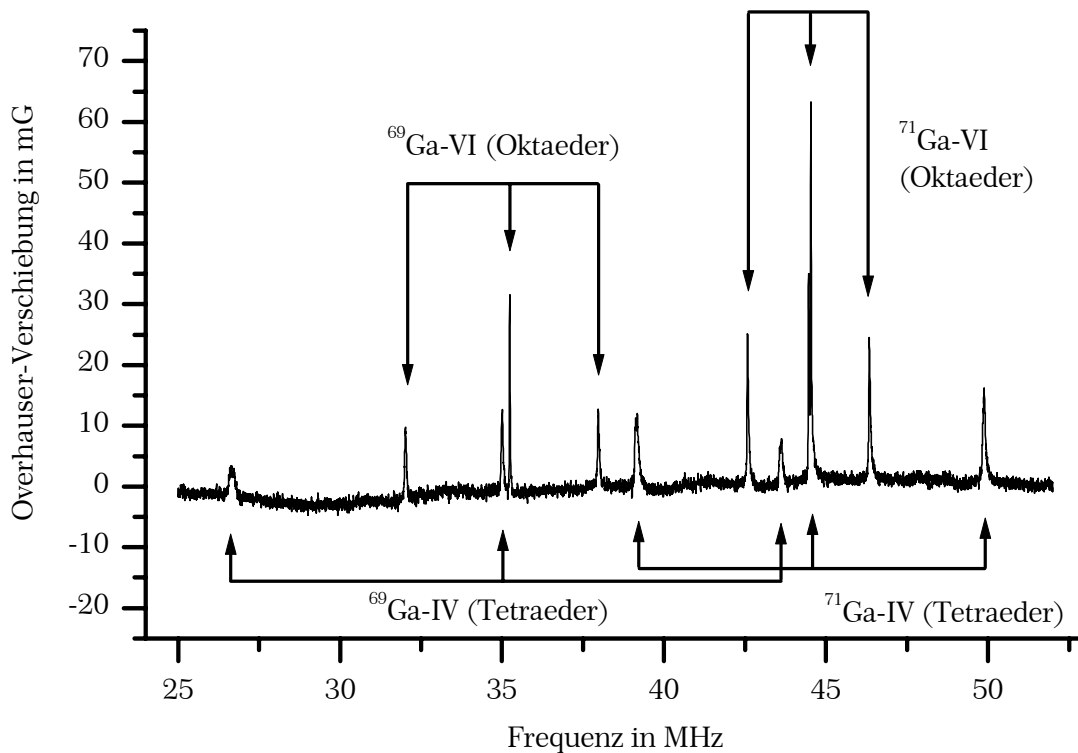


Abbildung 4.5: Overhauser-Übersichtsspektrum. Mikrowelle: 0 dB, Frequenz: 93,825 GHz, RF-Leistung: 23 dBm, Sweepdauer: 430 s, Raumtemperatur.

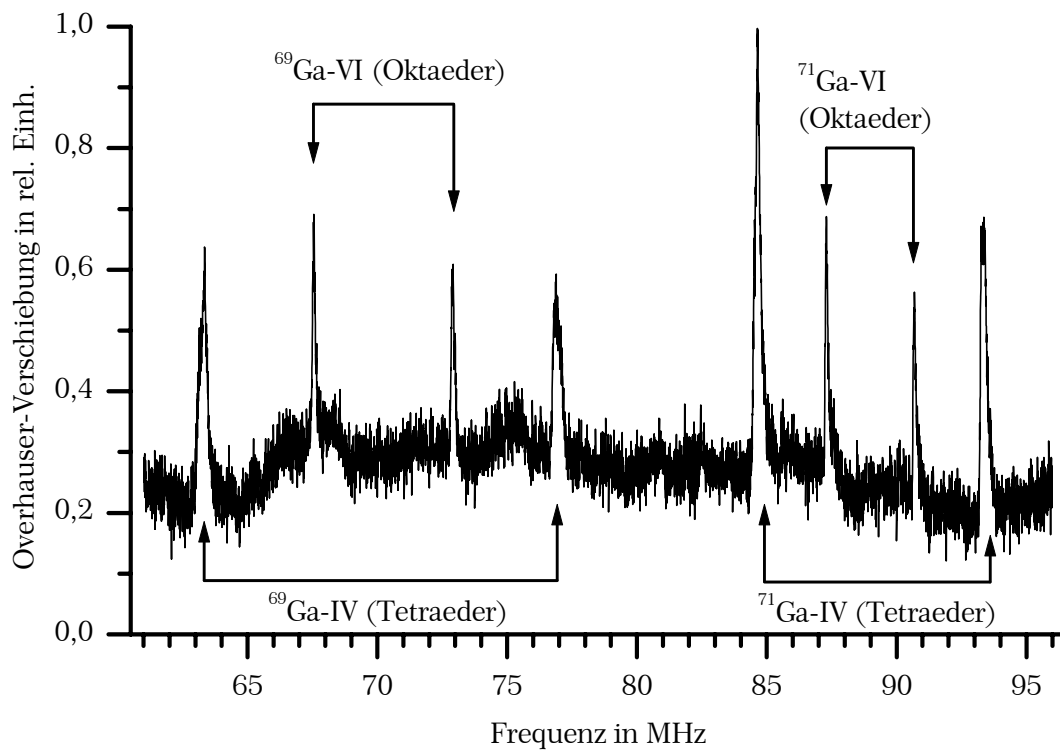


Abbildung 4.6: Übersichtsspektrum der $\Delta m = \pm 2$ -Übergänge.

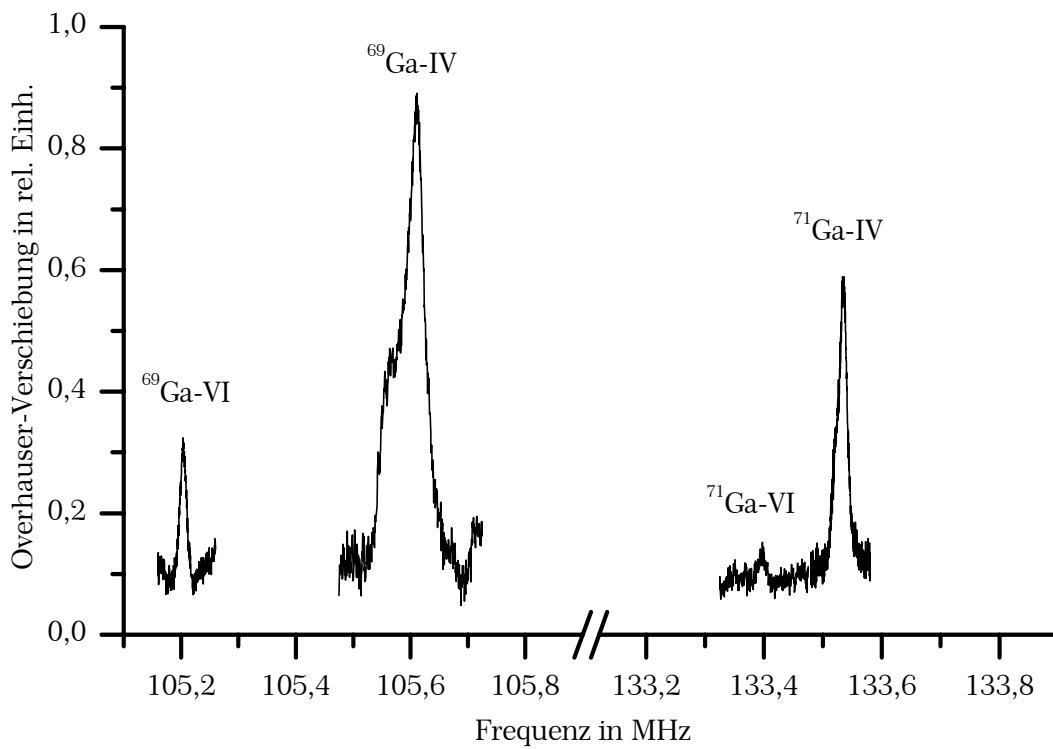


Abbildung 4.7: Übersichtsspektrum der $\Delta m = \pm 3$ -Übergänge.

Insbesondere die Betrachtung der beiden zentralen Übergänge eines jeden Isotops macht deutlich, dass man den richtigen Hochfeld-Fall auch bei diesem Magnetfeld noch nicht erreicht hat, denn schließlich sind sie bei der konkreten Einbaulage spektral getrennt und fallen nicht zusammen. Aus demselben Grund sind auch Übergänge höherer Ordnung mit $\Delta m = \pm 2$ und $\Delta m = \pm 3$ beobachtbar, wobei die einzelnen Ordnungen jedoch sauber spektral voneinander getrennt sind.

Die Übergänge mit $\Delta m = \pm 3$ in Abbildung 4.7 sind besonders illustrativ, denn bei ihnen wird deutlich sichtbar, dass deren Intensität direkt mit dem relativen Verhältnis der beiden beteiligten Wechselwirkungen verknüpft ist: Das Isotop ⁷¹Ga hat das größere gyromagnetische Verhältnis γ_n und das kleinere Quadrupolmoment Q , erfüllt also besser die Hochfeld-Näherung und besitzt dann auch tatsächlich die geringere Linienintensität. Auch innerhalb der Isotope wird dieser Zusammenhang erkennbar: Die zur Site mit dem geringeren Feldgradienten, der oktaedrischen Site, gehörenden Linien sind ganz klar weniger intensiv als die zur tetraedrischen Site gehörenden. Dabei muss aber betont werden, dass diese Linien insgesamt nur eine vergleichsweise geringe Intensität aufweisen und einzeln vermessen werden mussten. Ein komplettes Übersichtsspektrum war nicht möglich – die Einzelmessungen für ⁷¹Ga wurden im Schaubild aneinandergesetzt. Die Messparameter waren für alle Teilmessungen so weit wie möglich identisch gewählt.

Auf die schon hier deutlich sichtbaren Unterschiede der Linienformen und die vom einfachen Modell abweichenden Intensitätsverhältnisse wird in einem späteren Abschnitt ausführlich eingegangen.

4.4 Thermischer Endwert

4.4.1 X-Band-Messungen

In Abschnitt 2.6 wurde die Notwendigkeit dargelegt, die Amplitude der Overhauserverschiebung über eine ausreichend große Dynamik der Mikrowellenleistung bzw. der ESR-Sättigung zu verfolgen, um relevante Aussagen über alle 3 wesentlichen Parameter (thermischer Endwert B_{OV}^0 , Verstärkungsfaktor V und Geometriefaktor β) zu ermöglichen. Unglücklicherweise scheiterte bisher der Versuch, den gesamten, in Abbildung 2.7 dargestellten S-förmigen Verlauf der Overhauserverschiebung messtechnisch zu erfassen. Die Messungen im X-Band konnten zumeist erfolgreich bis zu hohen ESR-Sättigungen durchgeführt werden. Allerdings versagten diese Messungen oft bei dem Versuch, bei kleinen und kleinsten Mikrowellenleistungen noch ein ausreichendes Signal-Rausch-Verhältnis zu erzielen [43], [81]. Dies wäre aber sehr wünschenswert, da für große Leistungen, also $\beta \cdot P_{MW} \rightarrow \infty$, die gemessene Verschiebung $B_{OV}(P_{MW}) \rightarrow V \cdot B_{OV}^0$ strebt, womit zwar das Produkt $V \cdot B_{OV}^0$ mit großer Genauigkeit ermittelt werden kann, nicht aber der Wert für V oder B_{OV}^0 allein. Bei den auch in dieser Arbeit vermessenen Proben beispielsweise konnte in [81] und [85] bei maximaler Mikrowellenleistung je nach

Site und Isotop eine ESR-Sättigung von bis zu $s = 0,85$ erreicht werden. Die Messung mit dem höchsten erreichten Sättigungswert ist in Abbildung 4.8 gezeigt.

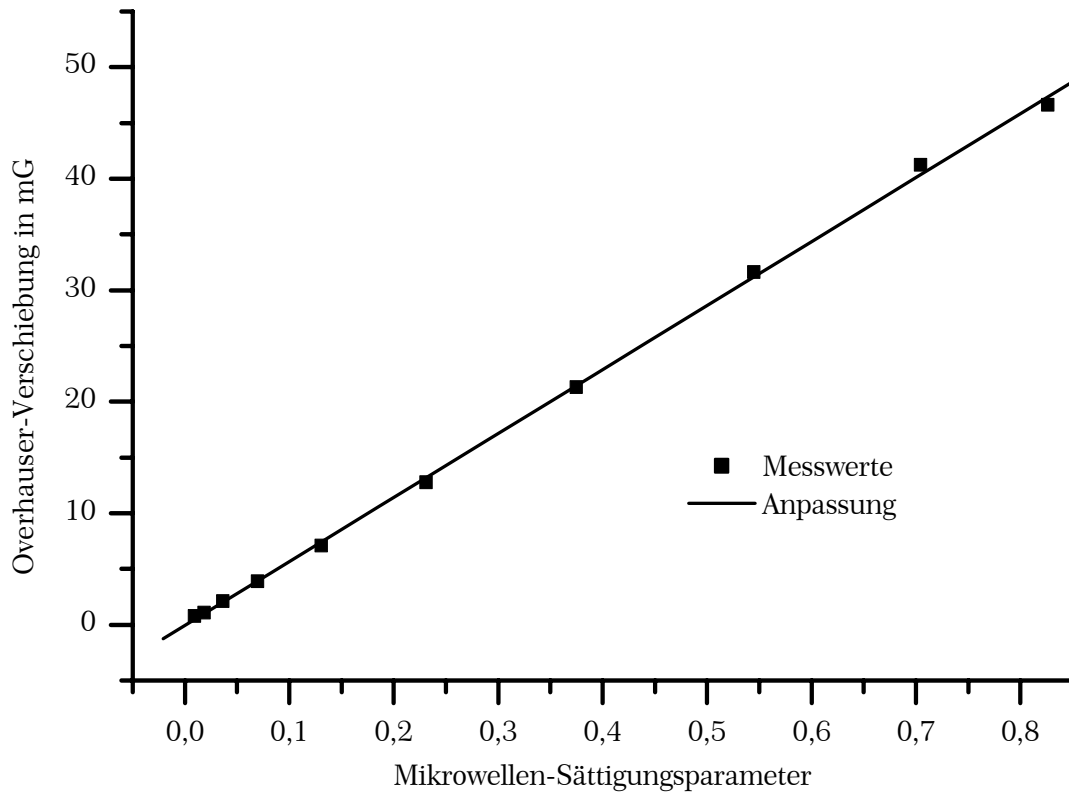


Abbildung 4.8: Abhängigkeit der Overhauser-Verschiebung von der Mikrowellenleistung. Messung im X-Band aus [81], S. 84.

In Abbildung 4.9 ist die gemessene Verschiebung und eine Anpassung daran doppelt logarithmisch über der Mikrowellenleistung aufgetragen. Die Anpassung wurde dabei weit zu höheren und niedrigeren Leistungswerten weitergezeichnet, um deutlich zu machen, in welchem Bereich der Sättigungskurve sich die Messwerte aufhalten. Da es sich bei der dargestellten Messung um einen derjenigen Fälle handelte, bei dem eine Anpassung nach der Methode der geringsten Fehlerquadrate nur das Produkt $V \cdot B_{OV}^0$ sicher ergibt, wurden die Einzelwerte für B_{OV}^0 und V selbst auf sinnvolle Werte gesetzt. Im Diagramm ist auch erkennbar, dass die Messwerte bei geringeren Leistungen größere relative Schwankungen und damit eine größere Unsicherheit aufweisen als die entsprechenden Messwerte bei hohen Leistungen. Dies rührt natürlich vom schlechteren Signal-Rausch-Verhältnis her, das auch die sinnvoll erreichbare, minimale Leistung eingrenzt. Ebenfalls eingezeichnet ist ein im Wendepunkt der Anpassung angehefteter, linearer Verlauf der Verschiebung. Nur die Abweichungen von diesem linearen Verhalten ergeben die relevanten Parameter. Zu hohen Leistungen führt die einsetzende Sättigung zu einer Abweichung zu geringeren Verschiebungswerten, während zu geringen Leistungen hin die Verschiebung nach oben abweicht und zu dem auch

leistungslos vorhandenen Wert strebt. Man erkennt mit Leichtigkeit, dass der Bereich zu hohen Leistungen hin sehr gut abgedeckt wird, wohingegen der Bereich zu geringen Leistungen praktisch nicht erreicht wird.

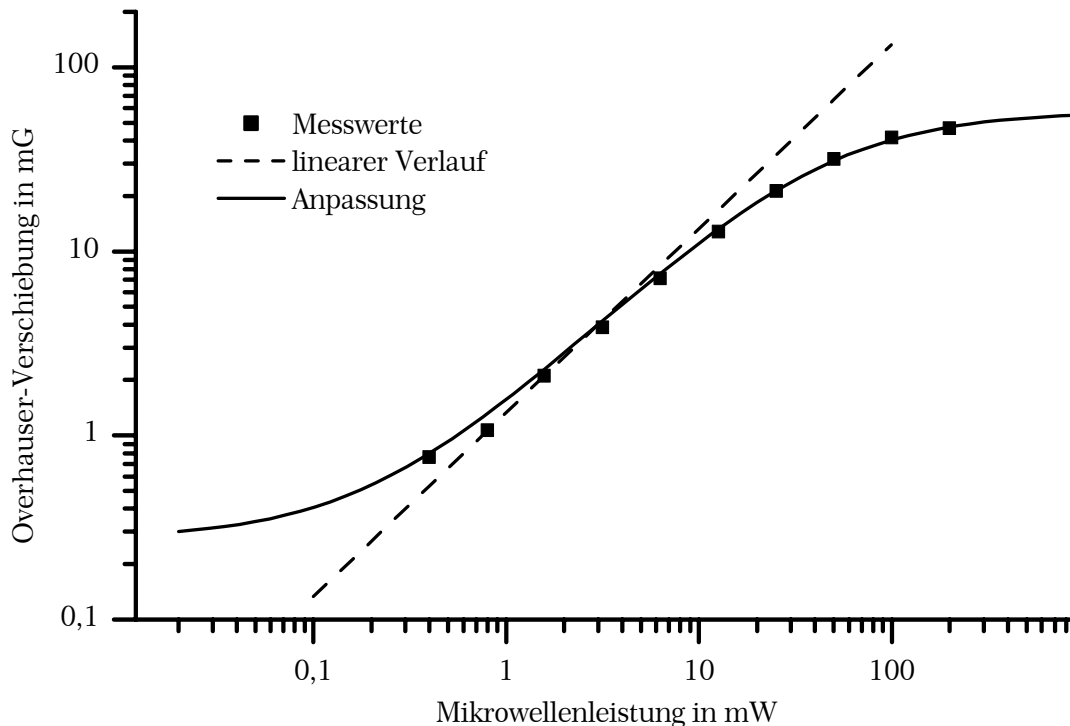


Abbildung 4.9: Abhängigkeit der Overhauser-Verschiebung von der Mikrowellenleistung. Messung im X-Band aus [81], S. 84.

4.4.2 W-Band-Messungen

Das Vorgehen bei der Messung ist im W-Band identisch zu dem im X-Band: Man misst bei verschiedenen Mikrowellenleistungen jeweils ein zugehöriges cw-Overhauser-Verschiebungsspektrum und ermittelt die Amplituden der Verschiebungslinien. Eine typische Messreihe ist in Abbildung 4.10 gezeigt. Dabei konnten auf Grund ihrer spektralen Lage die Zentralübergänge beider Sites von ^{69}Ga in einem einzigen Spektrum erfasst werden. Die Sweeprate wurde derart gewählt, dass beim Überqueren der Linien die Kernrelaxation nur zu einer geringen Veränderung der Linienform führt. Während bei den höchsten Leistungen jeweils eine Einzelmessung ausreichend war, musste bei der geringsten Leistung zur Verringerung des Rauschens der Mittelwert aus 200 cw-Messungen verwendet werden. Die Messreihe wurde deshalb auch ohne Shift-Regelung durchgeführt, da bei geringen Leistungen jede mögliche Verringerung des Signal-Rausch-Verhältnisses zu vermeiden ist. Es wurde jedoch strikt darauf geachtet, dass die nicht vermeidbaren Driftbewegungen sich in einem derart kleinen Rahmen aufhielten, sodass eine Verfälschung der Messergebnisse vermieden wurde.

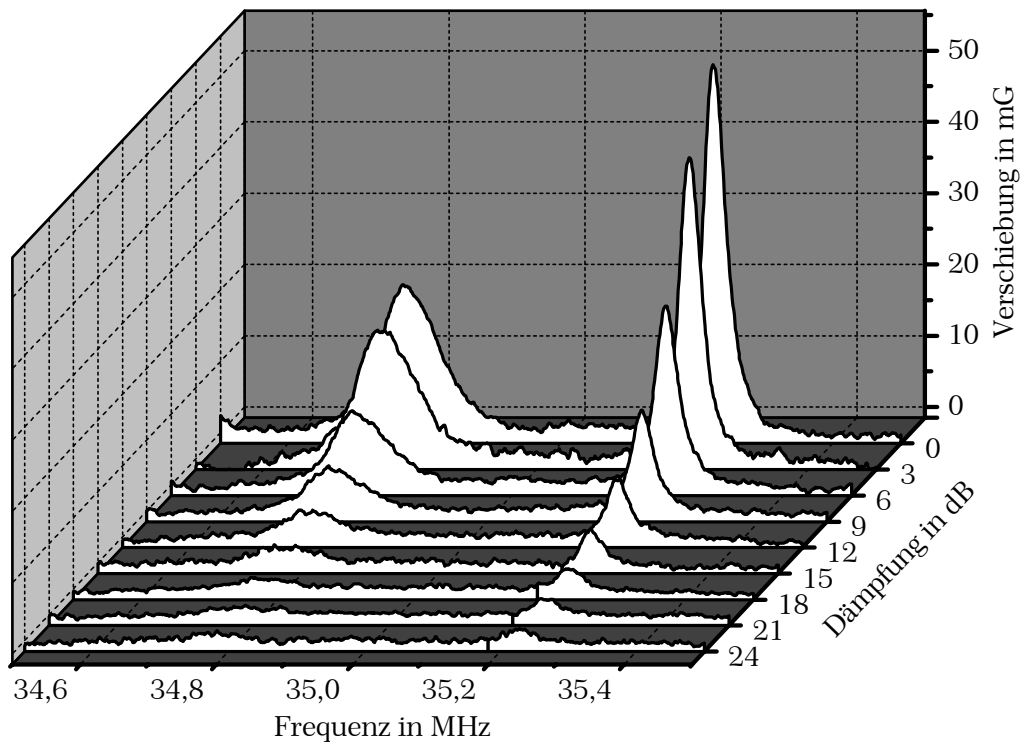


Abbildung 4.10: Overhauser-Verschiebungsspektren bei verschiedenen Mikrowellenleistungen. Zentralübergänge von $^{69}\text{Ga-IV}$ (niedrige Frequenz) und $^{69}\text{Ga-VI}$ (hohe Frequenz). Raumtemperatur, 36 dBm RF-Leistung, 40 s Messdauer pro Scan.

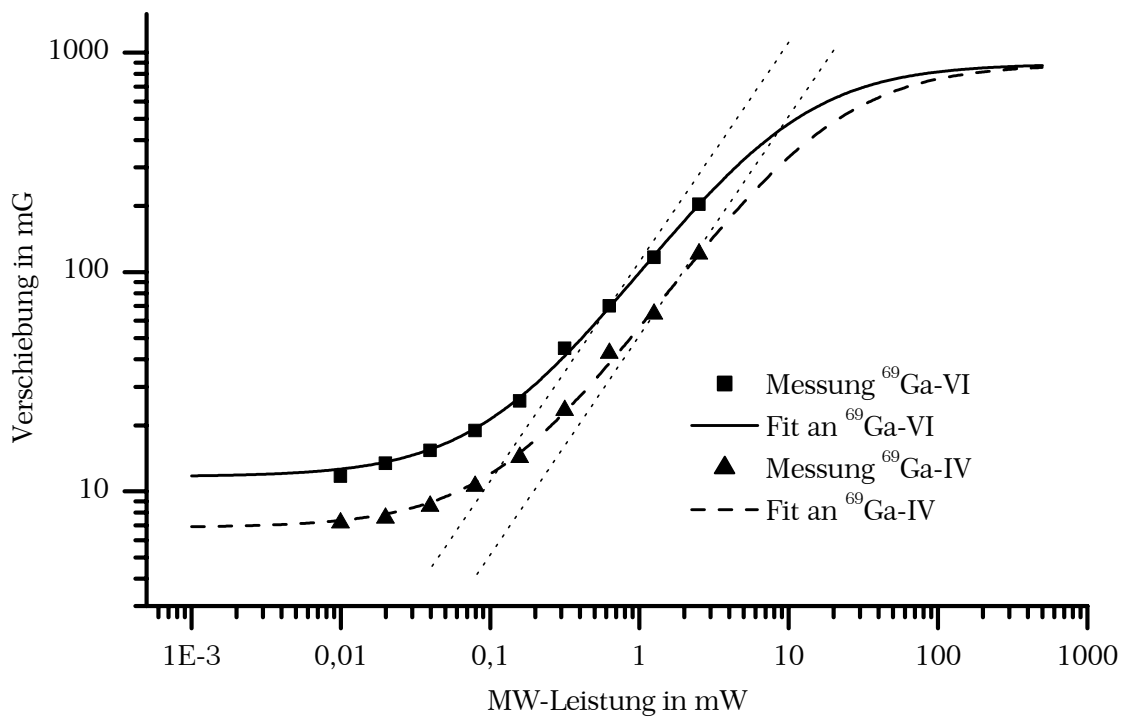


Abbildung 4.11: Site-spezifische Bestimmung der thermischen Endwerte der beiden Zentrallinien von ^{69}Ga .

4.4.3 Zusammenfassung der Messergebnisse

Alle nach der eben beschriebenen Methode ausgewerteten Messungen zur Bestimmung des thermischen Endwertes sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst, wobei aber die RF-Sättigung noch nicht berücksichtigt wurde:

Linie	Isotop-Site	B_{OV}^0	V	β	P_{RF}	T
3	⁶⁹ Ga-IV	0,85 mG	165	70	36 dBm	RT
3	⁶⁹ Ga-IV	4,81 mG	45,1	339	33 dBm	60 K
3	⁶⁹ Ga-IV	6,85 mG	128	59	33 dBm	45 K
4	⁶⁹ Ga-VI	1,58 mG	187	90	36 dBm	RT
4	⁶⁹ Ga-VI	7,76 mG	59,4	278	33 dBm	60 K
4	⁶⁹ Ga-VI	11,7 mG	75	111	33 dBm	45 K
9	⁷¹ Ga-IV	1,34 mG	170	0,119	20 dBm	RT
9	⁷¹ Ga-IV	5,78 mG	38	479	20 dBm	30 K
10	⁷¹ Ga-VI	1,22 mG	426	0,0410	-10 dBm	RT
10	⁷¹ Ga-VI	12,1 mG	33	275	20 dBm	30 K
11	⁷¹ Ga-VI	0,89 mG	500 fest	0,03	20 dBm	RT

Tabelle 4.3: Zusammenfassung der Messergebnisse ohne Kalibrierung durch die adiabatische Inversion.

Die Ergebnisse bei Raumtemperatur spiegeln zumeist den Mittelwert mehrerer unabhängiger Messreihen wider, die sich als gut reproduzierbar herausstellten. Gut sichtbar ist das $1/T$ -Verhalten des thermischen Endwertes bei den angesteuerten Temperaturwerten, das im Rahmen einer Abweichung von etwa 10 % erfüllt ist. Dieser Wert von 10 % scheint deshalb auch eine gute Abschätzung der Mess- und Auswertegenauigkeit zu sein, denn auch die verschiedenen, bei Raumtemperatur durchgeführten Messungen variierten innerhalb eines vergleichbaren Intervalls.

Die angegebenen Verstärkungsfaktoren V sind mit dem Zusatz „fest“ gekennzeichnet, wenn sie nicht stabil aus der Anpassung ermittelt werden konnten, sondern auf plausible Werte festgesetzt werden mussten. Aber auch die aus konvergierenden Anpassungen entnommenen Werte von V sind als stark fehlerbehaftet und lediglich als Anhaltspunkt anzusehen, da sie im Wesentlichen durch das Verhalten bei hoher Mikrowellenleistung bestimmt werden, das im W-Band nur bedingt untersucht werden kann. Dies zeigt besonders das Verhalten von V bei den unterschiedlichen Temperaturen, aus dem keine Systematik ableitbar ist. Ähnliches gilt auch für den Parameter β , der hier nur der Vollständigkeit halber

angegeben ist. Eine genauere Diskussion dieses Sachverhaltes wird im Abschnitt 5.6 am Beispiel des SES durchgeführt.

4.5 Vergleich von X- und W-Band

Ein solcher Vergleich ist sehr illustrativ, zeigt er doch die Vor- und Nachteile der beiden Spektrometertypen deutlich auf. Er soll hier beispielhaft an der Zentrallinie des $^{71}\text{Ga-VI}$ -Isotops durchgeführt werden, einem in beiden Frequenzbändern ausführlich vermessenen Übergang. In Abbildung 4.12 ist dazu die Mikrowellen-Leistungsabhängigkeit der Overhauser-Verschiebung zusammen mit einer Anpassung und einem zur besseren Orientierung im Wendepunkt angehefteten linearen Verlauf dargestellt.

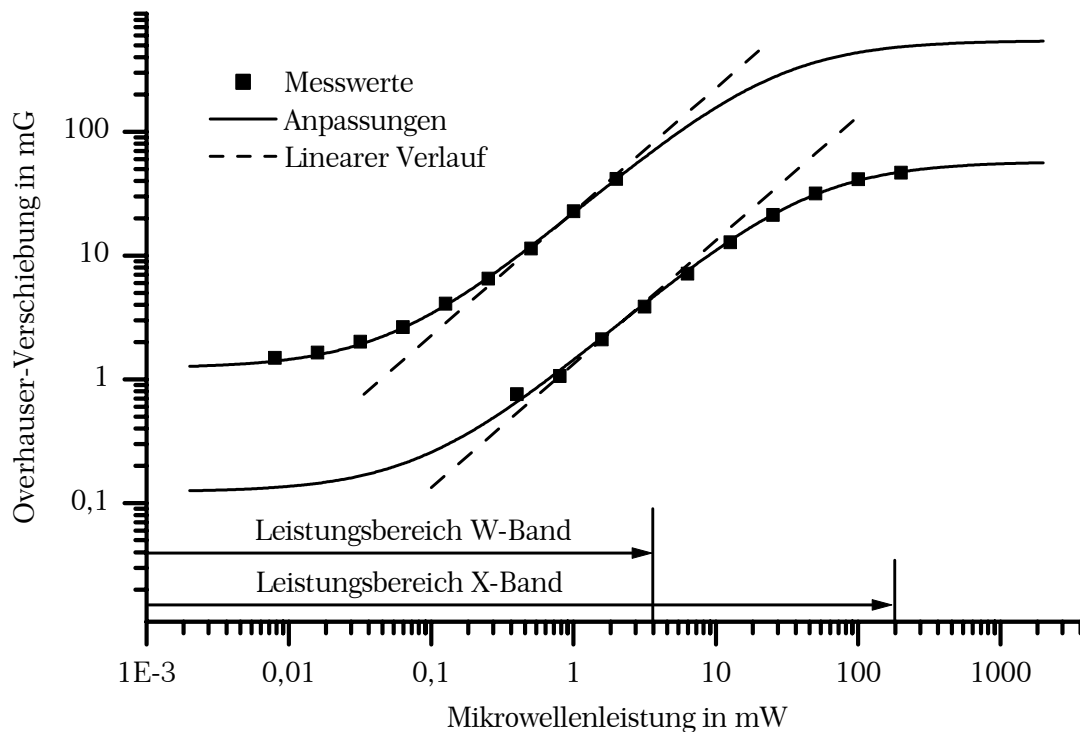


Abbildung 4.12: Vergleich von X- und W-Band: Overhauser-Verschiebung über Mikrowellenleistung.

Einen durch die technische Realisierbarkeit vorgegebenen Unterschied stellt die erreichbare Mikrowellenleistung dar, die im W-Band annähernd um 2 Größenordnungen geringer ausfällt. Dies führt unmittelbar zu einer geringeren erreichbaren ESR-Sättigung, die eine Messung nur knapp über den Wendepunkt hinaus ermöglicht und bei weitem nicht ausreicht, den zu hohen Leistungen hin abflachenden Bereich der Overhauser-Verschiebung zu erreichen. Bei genauerer Betrachtung ist ferner zu erkennen, dass die eingezeichnete, S-förmige Anpassungskurve beim W-Band zu etwa um den Faktor 5 geringeren Leistungen hin verschoben ist. Dies ist auf die bei gleicher Mikrowellenleistung etwas größere B_1 -

Feldstärke und damit auf den größeren Füllfaktor im W-Band-Resonator zurückzuführen. Interessanterweise ist der erreichte Absolutwert der Verschiebung (mit hier etwa 45 mG) ungeachtet oder gerade in Folge all dieser Unterschiede bei beiden Spektrometern annähernd identisch. Dies gilt auch für den messtechnisch einsetzbaren Dynamikbereich der Mikrowellenleistung, der in beiden Fällen knapp 30 dB umfasst. Als Konsequenz ergibt sich im X-Band zu kleinen Leistungen hin ein geringerer, noch detektierbarer Absolutwert der Verschiebung, was die in der Praxis doch vorhandene größere Empfindlichkeit des X-Band-Spektrometers unterstreicht.

Neben diesen eher technischen Unterschieden gibt es auch eine Reihe physikalischer Sachverhalte zu erkennen: Die thermischen Endwerte B_{OV}^0 unterscheiden sich um den Faktor 10 und skalieren damit gut mit dem Betrag des Magnetfeldes B_0 . Zwar wurde der Wert für B_{OV}^0 aus den in Abschnitt 4.4 erläuterten Gründen nicht aus der Anpassung der X-Band-Messungen ermittelt, sondern musste aus dem Ergebnis der W-Band-Auswertung errechnet werden, dennoch ist die damit erzielte Anpassung konsistent. Auch sind die Verstärkungsfaktoren über die DNP bei beiden Messungen mit $V = 443$ (W-Band) und $V = 466$ (X-Band) unter den erwähnten Voraussetzungen fast identisch und damit unabhängig vom Magnetfeld.

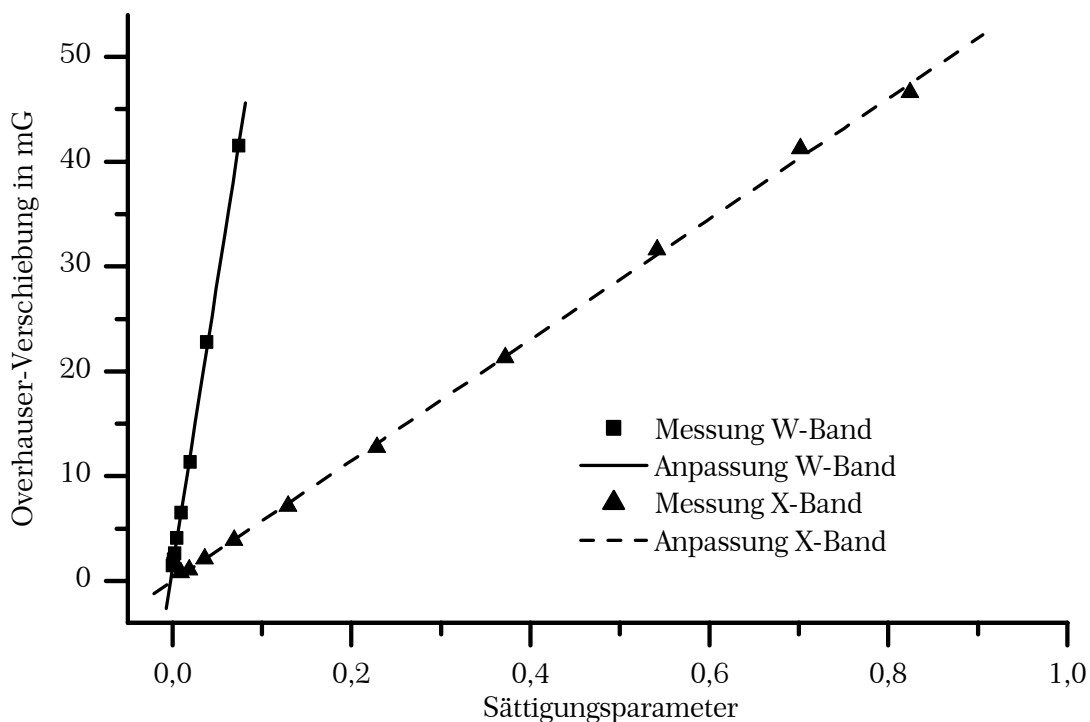


Abbildung 4.13: Vergleich von X- und W-Band: Overhauser-Verschiebung über Sättigungsparameter.

Die Problematik der geringen erreichbaren Sättigung ist in Abbildung 4.13 noch einmal deutlich sichtbar gemacht, indem die Datensätze aus Abbildung 4.12 nun

über dem Mikrowellen-Sättigungsparameter aufgetragen und mit einer Geraden angepasst sind. Da die Verschiebung linear vom Sättigungsparameter abhängt und man somit leicht B_{OV}^0 und $V \cdot B_{OV}^0$ ablesen kann, ist dies die üblicherweise angewandte Auswertemethode und wird für X-Band-Messungen außer in den bereits zitierten Arbeiten auch in [86] durchgeführt.

Bei den X-Band-Messungen ist also annähernd der gesamte, prinzipiell mögliche Bereich des Mikrowellen-Sättigungsparameters $0 \leq s_{MW} \leq 1$ zugänglich, während im W-Band nur maximal ein Sättigungsparameter von $s_{MW} \approx 0,1$ erreichbar ist.

4.6 RF-Sättigung

Die in Abschnitt 4.4 vorgestellten Messungen wurden bei unterschiedlichen, der jeweils untersuchten Linie aber angepassten RF-Leistungen durchgeführt, womit aber der Einfluss der RF-Sättigung noch nicht berücksichtigt ist. Experimentell wird bei der Untersuchung der RF-Sättigung ganz ähnlich wie bei der Bestimmung des thermischen Endwertes vorgegangen, nur wird diesmal die Mikrowellenleistung und damit B_1 konstant gehalten und über die RF-Leistung der Wert von B_2 variiert. Die Overhauserverschiebung wird dann für jeden B_2 -Wert aus dem gemessenen Linienspektrum entnommen. Eine solche Messserie ist für die Zentralübergänge des ^{69}Ga -Isotops in Abbildung 4.14 zu sehen.

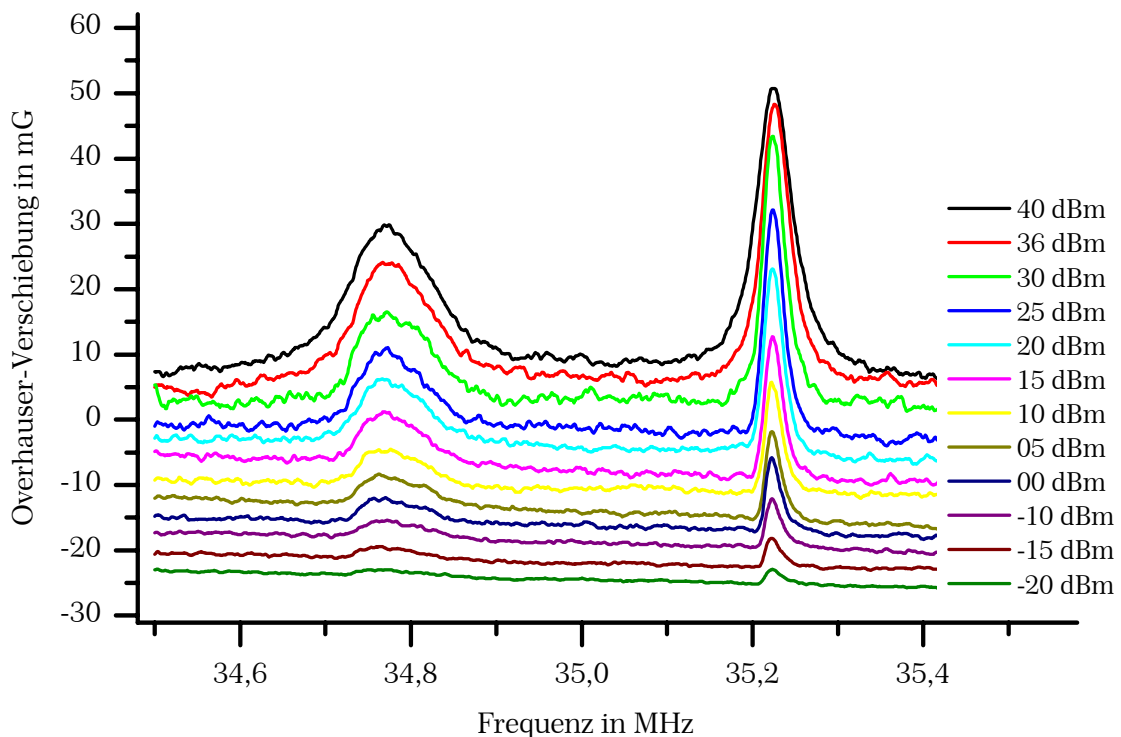


Abbildung 4.14: RF-Leistungsabhängigkeit der Overhauserverschiebung beider Zentralübergänge von ^{69}Ga . (Raumtemperatur, 3 dB MW-Dämpfung)

Man beachte hierbei den Dynamikumfang der eingestrahelten RF-Leistung von 6 Größenordnungen, wohingegen sich die Amplituden schon hier ganz klar sichtbar in geringerem Umfang ändern. Diese Amplituden wurden zusammen mit der entsprechenden Anpassung in bisherigen Arbeiten (z. B. [43], [81] und [82]) stets linear über der ebenfalls linear skalierten RF-Leistung aufgetragen, um so die „Qualität“ der Anpassung zu beurteilen. Dabei wurde aber vor allem der Bereich kleiner Leistungen auf einen praktisch unsichtbar kleinen Bereich der Abszisse komprimiert, was eine visuelle Kontrolle der Anpassung verhinderte.

Noch deutlicher wird dies in Abbildung 4.15 und Abbildung 4.16, in denen die per Anpassung bestimmten Amplituden der Overhauserverschiebung in doppelt-logarithmischer Auftragung dargestellt sind. Zusätzlich wurden für beide Zentrallinien von ^{69}Ga verschiedene Anpassungen der Form

$$\Delta B_{\text{OV}} = \sum_n B_{\text{OV},n} \cdot \frac{\alpha_n \cdot P_{\text{RF}}}{1 + \alpha_n \cdot P_{\text{RF}}} = \sum_n B_{\text{OV},n} \cdot s_{\text{RF},n} \quad (4.1)$$

mit $n = 1 \dots 3$ durchgeführt. Man erkennt eindeutig, dass eine Anpassung mit nur einem Sättigungsparameter ($n = 1$) keinesfalls ausreicht, um den experimentell bestimmten Zusammenhang zu erklären. Vielmehr scheint in doppelt logarithmischer Auftragung zwar ein linearer Verlauf vorzuliegen, wie er in beiden Abbildungen ebenfalls eingezeichnet wurde, aber mit einer Steigung von nur $m = 0,21$ (Ga-IV, Linie 3) bzw. $m = 0,19$ (Ga-VI, Linie 4).

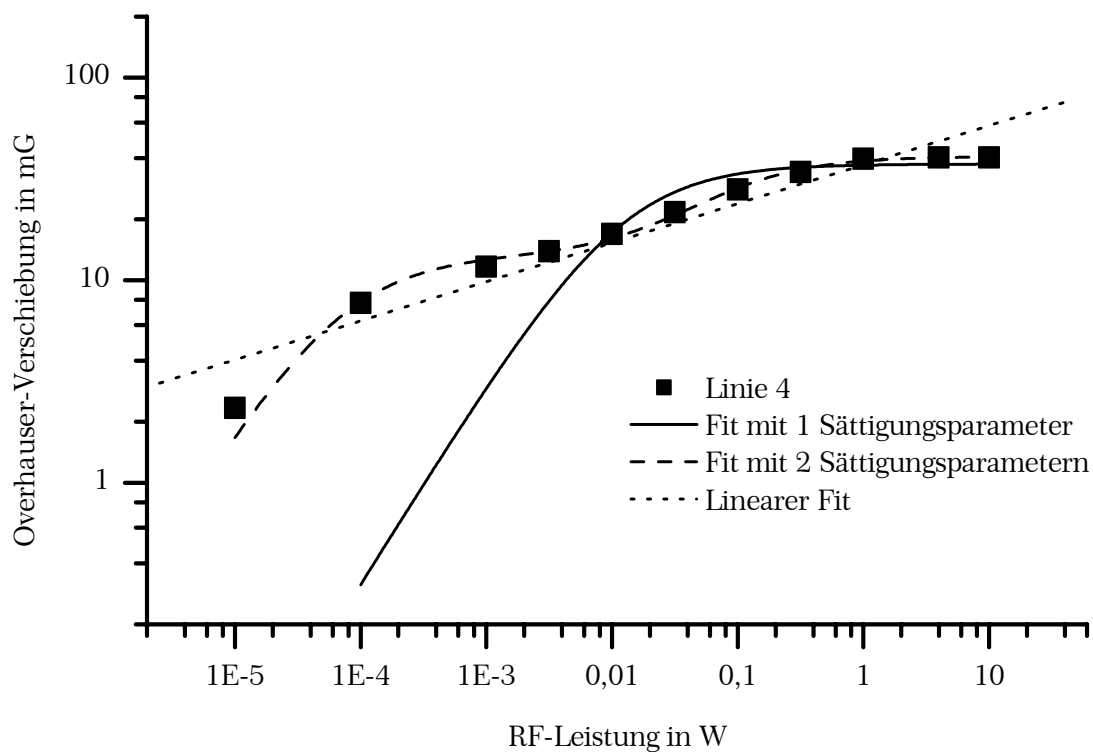


Abbildung 4.15: Anpassung des Zentralübergangs von $^{69}\text{Ga-VI}$ mit einer unterschiedlichen Anzahl von Sättigungsparametern.

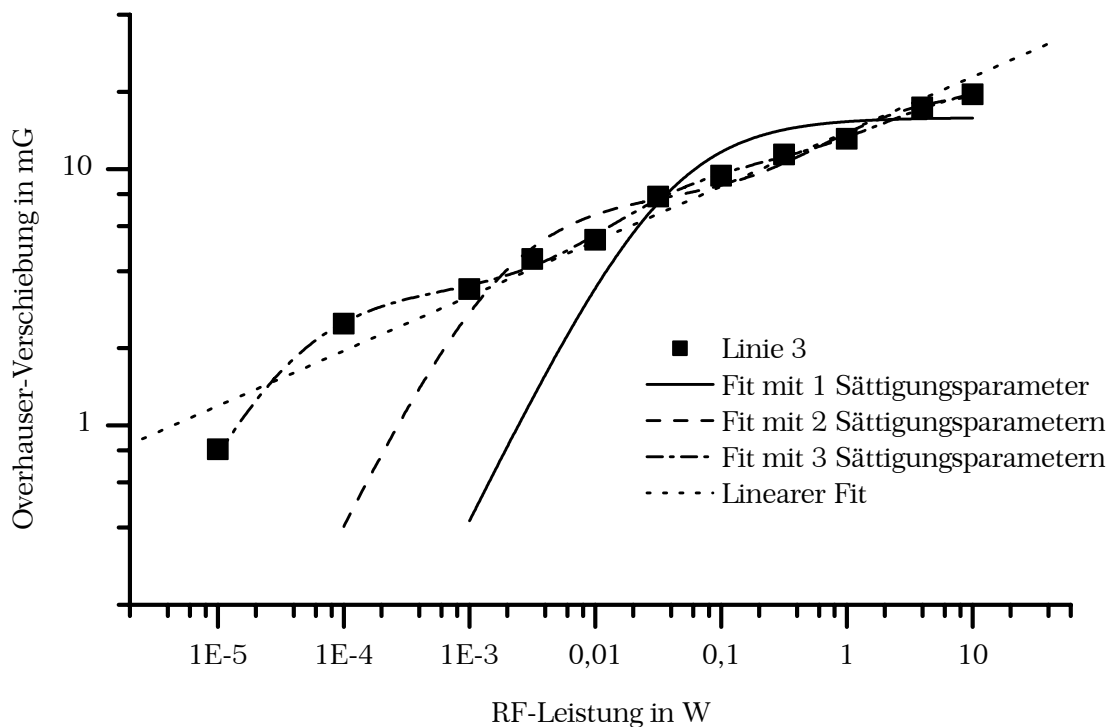


Abbildung 4.16: Anpassung des Zentralübergangs von $^{69}\text{Ga-IV}$ mit einer unterschiedlichen Anzahl von Sättigungsparametern.

Um dies einzuschätzen, ist es hilfreich, die Funktion $s_{\text{RF},n}(P_{\text{RF}})$ genauer zu betrachten: Für kleine Werte von P_{RF} steigt die Funktion zunächst linear mit P_{RF} an, um dann für große Werte von P_{RF} gegen den konstanten Wert B_{OV}^0 zu streben. Eine Steigung deutlich entfernt von den Grenzwerten 0 und 1 existiert also nur im Übergangsbereich, weshalb eine erfolgreiche Anpassung nur gelingen kann, wenn sich dieser Übergangsbereich über einen großen Leistungsbereich erstreckt bzw. wenn mehrere solcher Übergangsbereiche existieren. Die Position des Übergangsbereiches wird durch den Parameter α_n festgelegt. Da in s_{RF} nur das Produkt aus α_n und P_{RF} vorkommt, hängt die Position des Übergangsbereiches umgekehrt proportional von α_n ab und man kann schon abschätzen, dass die einzelnen Parameter α_n einen Bereich von zumindest 5 Größenordnungen abdecken müssen.

Dies ist zwanglos möglich, wenn wie in der oben angegebenen Formel schon angedeutet eine Summe aus mehreren Sättigungsparametern verwendet wird. Nun erlaubt eine größere Anzahl freier Parameter generell auch eine Anpassung mit geringeren Abweichungen, und bei der Anpassung mit $n = 3$ kommt die Anzahl der freien Parameter mit 6 der Zahl der Messpunkte, nämlich 11, schon bedrohlich nahe. Dennoch erkennt man, dass in Abbildung 4.16 eine Anpassung mit 2 oder gar einem Summanden nicht über den vollen Leistungsbereich ein zufriedenstellendes Ergebnis liefert. Wichtig dabei ist aber weniger die Anzahl der benötigten Summanden, sondern vor allem der erforderliche Wertebereich für die in $s_{\text{RF},n}$ enthaltenen Parameter α_n . Denn wahrscheinlich existieren nicht mehrere diskrete Sättigungsparameter, sondern vielmehr eine Verteilung von Sättigungsparametern.

tern. Im Falle der Anpassung mit 3 Summanden beispielsweise erstreckt sich der Wertebereich von α_n über etwa 5 Größenordnungen, entsprechendes gilt auch für die mit α_n verknüpfte Hyperfeinkopplung. Dies bedeutet nichts anderes, als dass der Übergangsbereich durch eine Überlagerung vieler einzelner Sättigungskurven entsteht.

Es ist aber nicht klar, wie sich die Verteilung über den erfassten Leistungsbereich hinaus ausbildet. Allenfalls scheinen die jeweils zur kleinsten Leistung gehörenden Werte in Abbildung 4.15 und Abbildung 4.16 etwas unterhalb des linearen Verlaufes zu liegen und damit darauf hin zu deuten, dass für noch kleinere Leistungen die Verschiebung entsprechend stärker abfällt. Allerdings sind genau diese Messpunkte auf Grund des schlechten Signal-Rausch-Verhältnisses mit einer großen Unsicherheit behaftet. Insbesondere lässt sich aber keine Aussage über das Verhalten der Overhauserverschiebung für größere RF-Leistungen machen, da eine Extrapolation der Verteilung der Hyperfeinkopplung zu höheren Leistungen hin nicht möglich ist, ohne die Verteilung besser zu kennen.

All dies führt dazu, dass das ursprüngliche Ziel, nämlich den Wert des Sättigungsparameters zu bestimmen und damit eine Extrapolation der Overhauser-Verschiebung zu $s_{\text{RF}} = 1$ zu erlauben, nicht erreicht wird. Dafür kann aber eine Aussage über die Verteilung der Sättigungsparameter und damit der Hyperfeinkopplungen gemacht werden, die sich über mindestens etwa 5 bis 6 Größenordnungen erstrecken sollte. Auch eine noch größere Spannweite ist denkbar, messtechnisch aber nicht zu verifizieren. Diese Erkenntnis wird in einem später zu entwickelnden Modell noch verarbeitet werden.

4.7 Kalibrierung durch adiabatische Inversion

Um die im vorigen Abschnitt aufgeworfenen Fragen zu beantworten, benötigt man also eine Methode, die Kerne vom Ausgangszustand aus definiert in einen Zustand mit bekannter Polarisierung zu bringen. Ideal wäre natürlich eine vollständige Inversion der Besetzungszahlen der beteiligten Niveaus, denn dies lässt zusätzlich auch noch eine vergrößerte, mehr als verdoppelte Signalintensität erwarten. Dazu bietet sich etwa die Einstrahlung eines 180° -Pulses an, mit dem die Ausgangspolarisierung genau invertiert wird. Diese Methode weist jedoch einige Nachteile auf: Die Pulslänge muss in genauer Relation zur B_2 -Feldstärke stehen, was zum Einen aufwändige Kalibrierungsmessungen erfordert und zum Anderen durch die prinzipbedingt schlechte Homogenität des B_2 -Feldes (siehe Abschnitt 3.7.1) überhaupt nur unzureichend zu erfüllen ist, da die Kerne in den verschiedenen Bereichen der Probe unterschiedliche Drehwinkel erfahren. Deshalb wurde auf die in Abschnitt 2.10 beschriebene Methode der AFP zurückgegriffen. Zwar sind auch bei dieser Methode diverse Kontrollmessungen durchzuführen, doch gibt es dann zumeist einen weiten Bereich der einstellbaren Messparameter, der zu auswertbaren Ergebnissen führt. Der wichtigste Vorteil ist aber die weitgehende Unempfindlichkeit gegen die B_2 -Feldinhomogenität [87].

4.7.1 Experimentelles

Für diese Messungen musste das Spektrometer geeignet erweitert werden. Die nötigen schnellen Frequenzsweeps konnten mit dem RF-Synthesizer PTS 310 durchgeführt werden, der die gewünschte Frequenz mit direkter digitaler Synthese generiert und eine Frequenzänderung phasenrichtig und innerhalb maximal $10 \mu\text{s}$ durchführt. Auch ließ sich dieses Gerät mit hinreichend geringer Latenz über den Standard-Industriebus IEEE 488.2 ansteuern, denn es benötigte für die Abarbeitung eines Befehls nur knapp $30 \mu\text{s}$. Diese Zeiten führen aber zu einer Limitierung der erreichbaren Sweeprate, denn beim Überqueren einer Linie müssen auf Ihrer Breite genügend Stützpunkte verteilt sein. Für die Datenaufnahme konnte der eingesetzte Lock-In-Verstärker SR 830 von Stanford Research hingegen nicht mehr über die IEEE 488.2-Schnittstelle ausgelesen werden, da die erreichbare Datenrate mit nur 1 kb/s bei üblichen Messungen zu einer Zykluszeit von inakzeptablen $15 - 20 \text{ ms}$ führte. Also musste das eigentlich widersinnige Konzept verfolgt werden, das Diodensignal nach vollständiger digitaler Verarbeitung im Lock-In-Verstärker über dessen eingebauten D/A-Wandler analog auszugeben und diese Messwerte erneut zu digitalisieren. Dazu wurde der Datenaufnahmeteil der NMR-Pulsprogrammerkonsole „Orion“ von Tecmac verwendet, welche allerdings durch eine proprietäre Software auf einem eigenen Computer gesteuert wird. Diese Einschränkung erforderte dann auch eine echtzeitfähige Synchronisation der auf den beiden beteiligten Rechnern ablaufenden Messprogramme. Eine ausführliche Darstellung der apparativen und experimentellen Details sowie weitere technische Spezifikationen der verwendeten Messgeräte sind in der Diplomarbeit von F. Digeser [88] aufgeführt.

4.7.2 Durchführung des Messprogramms und Anpassung der Messungen

Die erste Aufgabe besteht nun darin, für die zu erwartenden Messungen ein geeignetes Modell zu entwickeln, um Zugriff auf relevante Parameter wie Amplitude oder Zerfallsraten zu erhalten. Zwar ist laut Abschnitt 2.10 eine Anforderung an die Durchführung der AFP, schnell gegen die Relaxation zu sein. Dies erfordert jedoch besonders bei breiten Linien, wie sie etwa die Satellitenlinien von Ga_2O_3 darstellen, große Sweepraten. Da diese mit dem vorhandenen Aufbau nicht in allen Fällen realisierbar sind, muss der Einfluss der Relaxation explizit berücksichtigt werden. Dazu betrachtet man eine lorentzförmige Linie

$$f(\nu) = \frac{1}{1 + \frac{(\nu - \nu_0)^2}{\delta^2}} \quad (4.2)$$

mit der halben Halbwertsbreite δ und der Lage ν_0 . Mit einem linearen Frequenzsweep $\nu = \nu_0 + \Delta\nu(t - t_0)$ transformiert sich dies vom Frequenz- in den Zeitraum:

$$f(t) = \frac{1}{1 + \frac{\Delta\nu^2(t-t_0)^2}{\delta^2}} \quad (4.3)$$

Dabei ist t_0 der Zeitpunkt, an dem der Sweep die Resonanzfrequenz ν_0 erreicht. Ohne Relaxation wird die Kernpolarisation quasi aufakkumuliert und das gemessene Signal entspricht dem Integral

$$\int f(t) dt = -\frac{\delta}{\Delta\nu} \arctan\left(\frac{\Delta\nu^2 t - 2\Delta\nu^2 t_0}{\Delta\nu \cdot \delta}\right) \quad (4.4)$$

Die Relaxation bewirkt nun, dass ein Teil der Kerne schon während der Messung wieder in den Grundzustand zurückkehren. Nimmt man in Vorwegnahme des Ergebnisses an, dass dies exponentiell mit zwei Relaxationsraten geschieht, so ist die geeignete Modellfunktion eine Faltung aus der Lorentz-Funktion mit den beiden exponentiellen Zerfällen:

$$f(t) * g(t) = \underbrace{\frac{1}{1 + \frac{\Delta\nu^2(t-t_0)^2}{\delta^2}}}_f * \underbrace{\left(a_1 e^{-(t-t_0)W_1} + a_2 e^{-(t-t_0)W_2}\right)}_g = \int_0^{t-t_0} f(\tau) * g((t-t_0)-\tau) d\tau \quad (4.5)$$

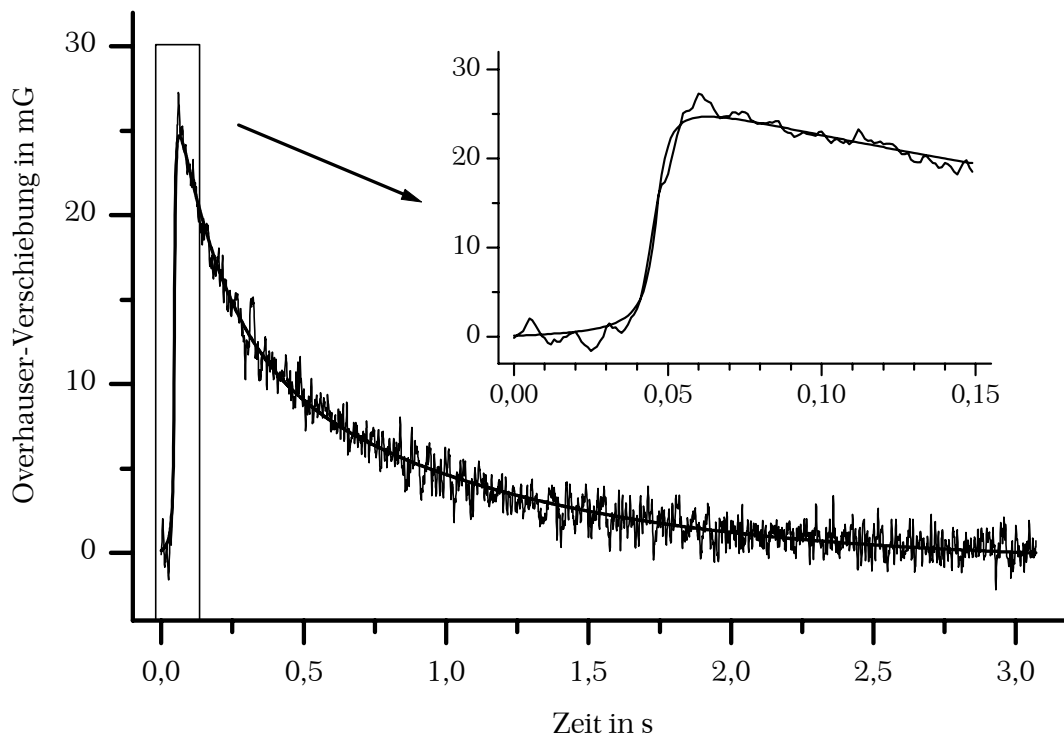


Abbildung 4.17: Typisches Ergebnis einer AFP-Messung mit Anpassung. Der Ausschnitt zeigt den Beginn der Messung vergrößert.

Dies ist jedoch nicht analytisch lösbar und deshalb für eine Anpassung der Messungen unpraktisch. Dies gilt um so mehr, als es sich um einige hundert Einzelmessungen handelt, was auch mit einer numerischen Anpassung einen großen Zeitaufwand nach sich zieht. Da die Messungen aber nur ein begrenztes Signal-Rausch-Verhältnis aufweisen, liefert auch eine denkbare exakte Anpassung ohnehin keine besseren Werte, als es das Rauschen zulässt. Deshalb ist es völlig ausreichend, eine Näherungsfunktion zu verwenden, wenn diese den Anpassungsfehler nicht über Gebühr vergrößert. Es zeigt sich, dass die folgende Funktion für nicht zu geringe Sweepraten diese Anforderungen erfüllt:

$$F(t) = \left(a_1 e^{-(t-t_0)w_1} + a_2 e^{-(t-t_0)w_2} \right) \left\{ \frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \arctan \left(\frac{t-t_0}{b} \right) \right\} + c \quad (4.6)$$

In Abbildung 4.17 ist die Anpassung einer typischen Messung mit dieser Funktion dargestellt. Sie reproduziert sowohl den exponentiellen Abfall für $t \rightarrow \infty$, als auch Details wie den Aufbau des Signals beim Überqueren der Linie ganz am Anfang der Messung, wie man der Ausschnittsvergrößerung entnimmt. In der Anpassungsfunktion ist der Ursprung beider Exponentialfunktionen sowie derjenige der Arcustangens-Funktion auf denselben Zeitpunkt t_0 fixiert. Mit dieser Festlegung ergeben die beiden Amplitudenwerte der Exponentialfunktionen a_1 und a_2 aufsummiert in guter Näherung das gewünschte Ergebnis, wie in der ausführlichen Darstellung in Abbildung 4.18 erläutert wird.

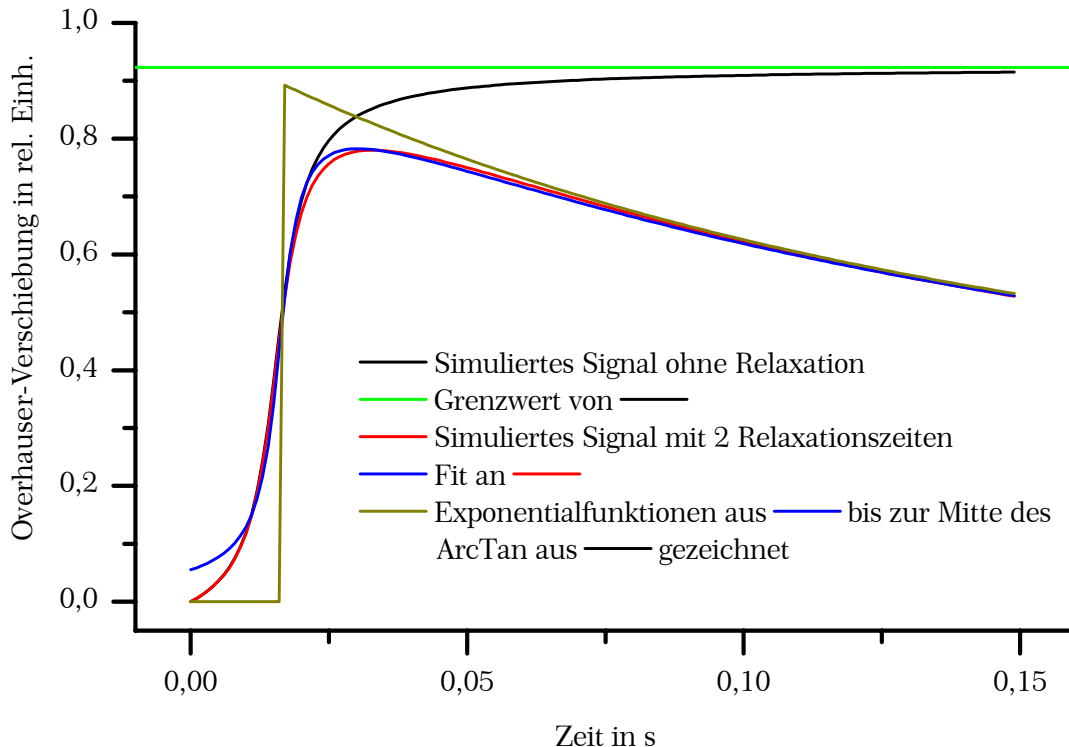


Abbildung 4.18: Anpassung eines simulierten Mess-Signals mit der Näherungsfunktion zur Einschätzung des dabei zu erwartenden Fehlers.

Dies ist allerdings nur für die kleinen Sweepraten nötig, für die während dem Überqueren der Linie schon ein nicht vernachlässigbarer Teil der Kerne relaxiert. Für größere Sweepraten nähert sich der Signalanstieg immer mehr einer nur durch die apparativen Zeitkonstanten geglätteten Stufenfunktion an, und die eben geschilderte Auswertung liefert im Wesentlichen dieselben Ergebnisse wie ein direktes Ablesen des maximalen Wertes aus der angepassten Funktion.

4.7.3 Auswertung der Messungen

Nach diesen Vorbetrachtungen besteht die nächste Aufgabe nun darin, die geeigneten Messparameter für die maximale Verschiebung zu ermitteln, um so die gewünschte Vollständigkeit der Inversion sicher zu stellen. Zu diesem Zweck werden die beiden relevanten Parameter RF-Leistung und Sweeprate in einer Messserie variiert und die zugehörigen Verschiebungswerte aufgetragen. In Abbildung 4.19 und Abbildung 4.20 sind die Resultate einer derartigen Messreihe für die beiden Zentralübergänge von ^{69}Ga dargestellt, an deren Beispielen im Folgenden nun die Ergebnisse diskutiert werden sollen. Bei Linie 4 erkennt man bei den mittleren verwendeten Werten für Leistung und Sweeprate einen ausgedehnten Bereich mit maximalen Verschiebungswerten. Bei Linie 3 wurde nicht der komplette Parameterraum durch Messpunkte abgedeckt, sondern hauptsächlich das Gebiet mit den maximalen Verschiebungswerten erschlossen. Hier zeigt sich besonders gut der weite Bereich der einsetzbaren Sweeprate, der sich bei der optimalen RF-Leistung über mindestens eine Größenordnung erstreckt. Bei der Wahl der RF-Leistung hingegen ist man stärker eingeschränkt, denn man kann sie nur um wenige dB ändern.

4.7.4 Kontrolle der Adiabaticität

Doch entspricht die gemessene Verschiebung auch die einer vollständigen Inversion oder lassen die Probeneigenschaften eine solche gar nicht zu, indem die beiden Grenzen aus Gl. (2.76) zu dicht beieinander liegen und eine Inversion verhindern? Eine der beiden Grenzen wird durch die Relaxation bestimmt, deren Einfluss leicht durch die benötigte Sweepdauer in Relation zur Relaxationszeit abgeschätzt werden kann und die teilweise rechnerisch mit der Auswertung nach Gl. (4.6) kompensiert werden kann. Die andere Grenze setzt die mögliche Verletzung des adiabatischen Vorgangs. Um dies zu quantifizieren, wurde in der Literatur das Kriterium der Adiabaticität A eingeführt, welche beschreibt, ob der Vorgang noch als adiabatisch angesehen werden darf oder ob er dafür zu schnell abläuft. In [89] wird ausgehend von Gl. (2.77) der Ausdruck

$$A = \frac{\omega_{\text{eff}}}{\frac{d}{dt}\theta(t)} = \frac{(\omega_{\text{RF}}^2 + \Delta\omega^2)^{3/2}}{\omega_{\text{RF}} \frac{d}{dt}\Delta\omega - \Delta\omega \frac{d}{dt}\omega_{\text{RF}}} \quad (4.7)$$

hergeleitet, wobei mit $\omega_{\text{RF}} = \gamma B_2$ das RF-Feld in Frequenzeinheiten angegeben ist.

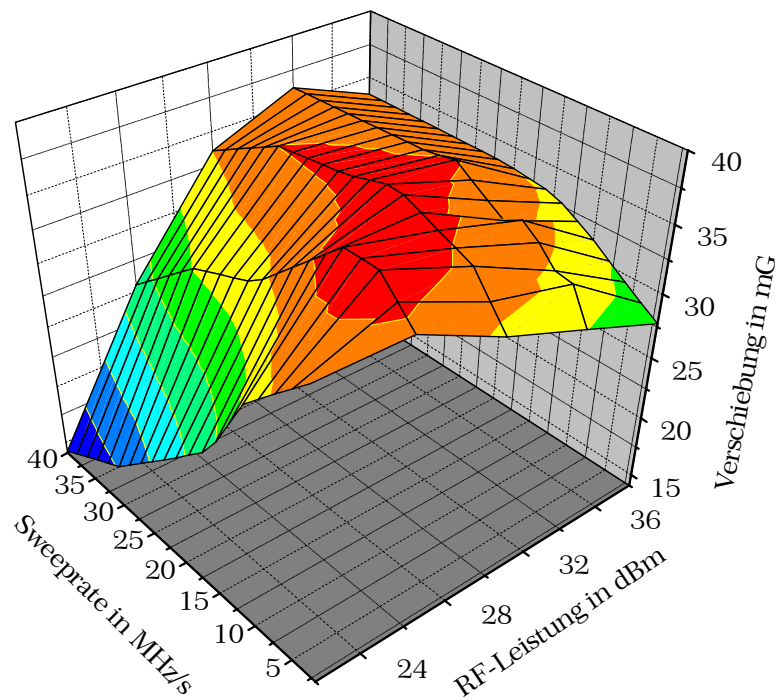


Abbildung 4.19: Gemessene Verschiebung in Abhängigkeit der Messparameter Sweep rate und RF-Leistung (Linie 4, Zentralübergang von $^{69}\text{Ga-VI}$).

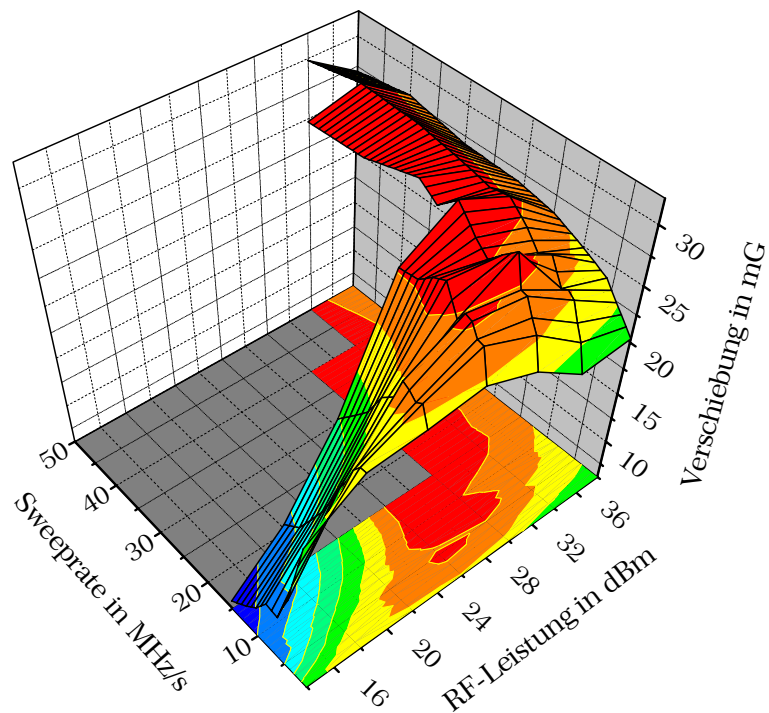


Abbildung 4.20: Gemessene Verschiebung in Abhängigkeit der Messparameter Sweep rate und RF-Leistung (Linie 3, Zentralübergang von $^{69}\text{Ga-IV}$).

Für den hier betrachteten Fall eines linearen Sweeps $\Delta\omega(t) = \lambda t$ und bei konstantem RF-Feld $d\omega_{\text{RF}}/dt = 0$ vereinfacht sich dies an der Resonanzposition $\omega_{\text{RF}} = \omega_{\text{eff}}$ zu:

$$A = \frac{\omega_{\text{RF}}^2}{\lambda} \quad (4.8)$$

A beschreibt im Wesentlichen, ob die Rabi-Präzession noch schnell im Vergleich zur Sweeprate ist und ist durch die Wahl von ω_{RF}^2 im Zähler ein dimensionsloser Parameter. Um die quadratische Abhängigkeit von ω_{RF} zu vermeiden, definiert J. Haase [90] den Parameter ξ mit

$$\xi = \sqrt{A} = \frac{\omega_{\text{RF}}}{\sqrt{\lambda}} \quad (4.9)$$

und erhält, dass bei Spin-1/2-Systemen die Bedingung $\xi > 1,7$ zu einer vernachlässigbar geringen Abweichung vom idealisierten adiabatischen Vorgang führt. Eine Erweiterung auf allgemeine Übergänge mit $\Delta m = \pm 1$ in quadrupolaren Systemen findet in einer effektiven RF-Amplitude von

$$\bar{\omega}_{\text{RF}} = \omega_{\text{RF}} \sqrt{I(I+1) - m(m+1)} \quad (4.10)$$

Berücksichtigung, sofern höhere Übergänge mit $\Delta m \neq \pm 1$ vernachlässigbar sind.

Mit diesen Überlegungen und der Leistungskalibrierung aus Abschnitt 3.7.1 gelingt es nun, für die betrachteten Übergänge den Parameter ξ zu errechnen. Die in Tabelle 4.4 dargestellten Ergebnisse zeigen, dass selbst bei den kleinsten eingesetzten Leistungswerten das obige Kriterium $\xi > 1,7$ noch annähernd erreicht und bei den sonstigen Messungen ganz klar überschritten wird.

Linie	RF-Leistung	$\bar{\xi}$ für Sweeprate 2MHz/s ... 40 MHz/s
3	18 dBm	6,86 ... 1,53
3	34 dBm	43,3 ... 9,68
4	26 dBm	17,2 ... 3,85
4	38 dBm	68,6 ... 15,3
11	38 dBm	75,5 ... 16,9

Tabelle 4.4: Berechnete Parameter ξ für ausgewählte Übergänge.

4.7.5 Diskussion der Ergebnisse

Damit ergeben sich die in Tabelle 4.5 zusammengefassten Ergebnisse, wobei zur Auswertung soweit möglich nicht nur der Messwert mit der maximalen Verschie-

bung verwendet wurde, sondern immer auch dessen Umgebung und somit das ganze Plateau der konstanten Verschiebungswerte hinzugezogen wurde. Der angegebene Fehler ist aus dem typischen Fehler der Anpassungen mit Gl. (4.6) ermittelt und wurde mit der Anzahl der zur Auswertung verwendeten Messungen gewichtet.

Linie	Übergang	$\Delta B_{\text{OV}}(\text{AFP})$	$\Delta B_{\text{OV}}(\text{cw})$	$s_{\text{RF}}(\text{cw})$
3	$^{69}\text{Ga IV}, m = 1/2 \rightarrow m = -1/2$	$32,4 \pm 0,8 \text{ mG}$	18,1 mG	1,12
4	$^{69}\text{Ga VI}, m = 1/2 \rightarrow m = -1/2$	$41,1 \pm 1,0 \text{ mG}$	44,4 mG	2,16
11	$^{71}\text{Ga VI}, \text{hochfreq. Überg.}$	$47,1 \pm 2,4 \text{ mG}$	26,3 mG	1,12

Tabelle 4.5: Vergleich der AFP mit cw-Messungen bei einer identischen Mikrowellendämpfung von 3 dB.

Angegeben sind ferner die Ergebnisse der cw-Messungen aus Abschnitt 4.4, die sich nun wie folgt kalibrieren lassen: Den AFP-Messungen $\Delta B_{\text{OV}}(\text{AFP})$ kann man formal einen RF-Sättigungsparameter von $s_{\text{RF}} = 2$ zuweisen, denn die Inversion ergibt die doppelte Magnetisierungsänderung der cw-Messungen eines entsprechenden, vollständig gesättigten Spin-1/2-Systems. Damit lässt sich den cw-Messungen $\Delta B_{\text{OV}}(\text{cw})$ ohne weitere Interpretation ebenfalls ein Sättigungsparameter $s_{\text{RF}}(\text{cw})$ zuweisen, der genauso auf das fiktive Spin-1/2-System bezogen ist. Es kann dabei $s_{\text{RF}}(\text{cw}) > 1$ gelten, da die äußeren Niveaus des realen Spin-3/2-Systems ebenfalls Beiträge liefern. Mit der AFP konnte der thermische Endwert nicht direkt bestimmt werden, weshalb die cw-Messungen $\Delta B_{\text{OV}}^0(\text{cw})$ zu geringen Leistungen verwendet werden und mit $s_{\text{RF}}(\text{cw})$ auf $s_{\text{RF}} = 1$ skaliert werden und dann den Wert $\Delta B_{\text{OV}}^0(I=1/2)$ in Tabelle 4.6 ergeben. Dabei wird voraus gesetzt, dass s_{RF} unabhängig von der Mikrowellenleistung ist. Dies gilt so aber auch für herkömmliche cw-Messungen, denn auch bei diesen kann s_{RF} nur bei hohen Mikrowellenleistungen bestimmt werden.

Linie	Übergang	$\Delta B_{\text{OV}}^0(\text{cw})$	$s_{\text{RF}}(\text{cw})$	$\Delta B_{\text{OV}}^0(I=1/2)$	A_{HFS}
3	$^{69}\text{Ga IV}, m = 1/2 \rightarrow m = -1/2$	0,85 mG	1,12	0,76 mG	1,42 GHz
4	$^{69}\text{Ga VI}, m = 1/2 \rightarrow m = -1/2$	1,58 mG	2,16	0,73 mG	1,36 GHz
11	$^{71}\text{Ga VI}, \text{hochfreq. Überg.}$	0,89 mG	1,12	0,79 mG	1,17 GHz

Tabelle 4.6: Korrektur der thermischen Endwerte aus den cw-Messungen mit den Ergebnissen der AFP.

Aus $\Delta B_{\text{OV}}^0(I=1/2) = D_0 \cdot B_0$ kann man durch Umformung der Gl.(2.31) die Hyperfein-Kopplungskonstante

$$A_{\text{HFS}} = \frac{g_e \mu_B}{g_l \mu_k} \frac{3kT}{I(I+1)} D_0 \quad (4.11)$$

errechnen, wobei konsequenterweise $I = 1/2$ zu setzen ist.

Die Hyperfeinaufspaltung A und damit auch die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen am Kernort können innerhalb der Fehlergrenzen von etwa 10 % als identisch angenommen werden. Dies gilt insbesondere auch für die beiden Zentrallinien von ^{69}Ga , also für Kerne an den beiden verschiedenen Sitepositionen. In der Literatur gibt es zu dieser Frage zwei unterschiedliche Aussagen: L. Binet et al. kommen mit Hilfe von relativ unsicheren Hückel-MO-Bandstruktur-Rechnungen zu dem Schluss, dass die oktaedrisch koordinierten Ga-Ionen annähernd exklusiv Beiträge zum Leitungsband liefern [53], während später von Z. Hajnal et al. durchgeführte Rechnungen in einem gleichwertigen Beitrag beider Sites resultieren [50]. Die hier gewonnenen Ergebnisse unterstützen demnach deutlich die zweite Aussage.

4.8 Vergleich mit den cw-Messungen

Bei dem Vergleich von $\Delta B_{\text{Ov}}(\text{AFP})$ mit $\Delta B_{\text{Ov}}(\text{CW})$ in Tabelle 4.5 ergibt sich noch ein weiteres, bisher überangenes Detail: ΔB_{Ov} ist bei der AFP keinesfalls mehr als doppelt so groß wie beim cw-Experiment. Im Falle von Linie 4 liefert das cw-Experiment sogar einen, wenn auch nur leicht, größeren Wert.

Dies ist allerdings leicht verständlich, denn beide Experimente messen auf verschiedenen Zeitskalen und damit zumindest potentiell verschiedene Größen. Bei den Ga-Kernen handelt es sich auf Grund ihres Kernspins von $I = 3/2$ um ein Vier-Niveau-System und eine Sättigung beispielsweise des mittleren Übergangs beeinflusst bei einem cw-Experiment auch die Besetzungszahlen der beiden angrenzenden Niveaus. Es führt ja quasi per Definition über Gleichgewichtszustände und muss folglich langsam im Vergleich zu jeglichen Relaxationsmechanismen des Systems ablaufen. Die hierbei auftretenden Unterschiede sollen nun der Reihe nach analysiert werden.

In einer ersten Stufe wird die Existenz von zusätzlichen benachbarten und thermisch angekoppelten Niveaus betrachtet, also der Unterschied zu einem reinen Spin-1/2-System. In Abbildung 4.21 ist eine Simulation dieses Sachverhaltes dargestellt, wobei die Abweichung der Besetzungszahlen $n(m_i)$ der einzelnen Niveaus von dem Mittelwert der Besetzungszahl aller Niveaus n_0 aufgetragen ist. Alle vier Niveaus sind durch eine (willkürlich gewählte) thermische Übergangsrate W_T an die jeweils benachbarten Niveaus gekoppelt. Die thermischen Übergänge stellen über die unterschiedliche Gewichtung der auf- bzw. abwärts gerichteten Übergangswahrscheinlichkeiten die Boltzmann-Verteilung der Besetzungszahlen ein. Zusätzlich dazu werden zwischen den beiden inneren Niveaus Übergänge mit der Rate W_S induziert, die für die auf- sowie abwärts gerichteten Übergänge identisch ist. Diese Übergänge streben eine Gleichbesetzung der beiden inneren Niveaus

an. Für große Werte von $W_S \gg W_T$ kollabiert das System in Analogie zur DNP (Abschnitt 2.5) effektiv zu einem Drei-Niveau-System. Die Besetzungszahlen der inneren Niveaus nähern sich dabei einander an, während die beiden äußeren, nur thermisch über W_T angekoppelten Niveaus ihren relativen Abstand zu dem jeweils benachbarten inneren Niveau beibehalten. Dabei ändert sich aber ihre absolute Besetzungszahl $n(m_1)$. Da die Messgröße die Overhauser-Verschiebung ist, interessiert nur die Änderung der Gesamtmagnetisierung

$$\Delta B_{\text{OV}} \sim M_{\text{ges}} = \sum_{m_1} n(m_1) \cdot m_1 \quad (4.12)$$

des Vier-Niveau-Systems für die beiden Fälle $W_S \rightarrow \infty$ sowie für eine Inversion ausschließlich der inneren Niveaus – jeweils im Vergleich zum Wert für $W_S = 0$.

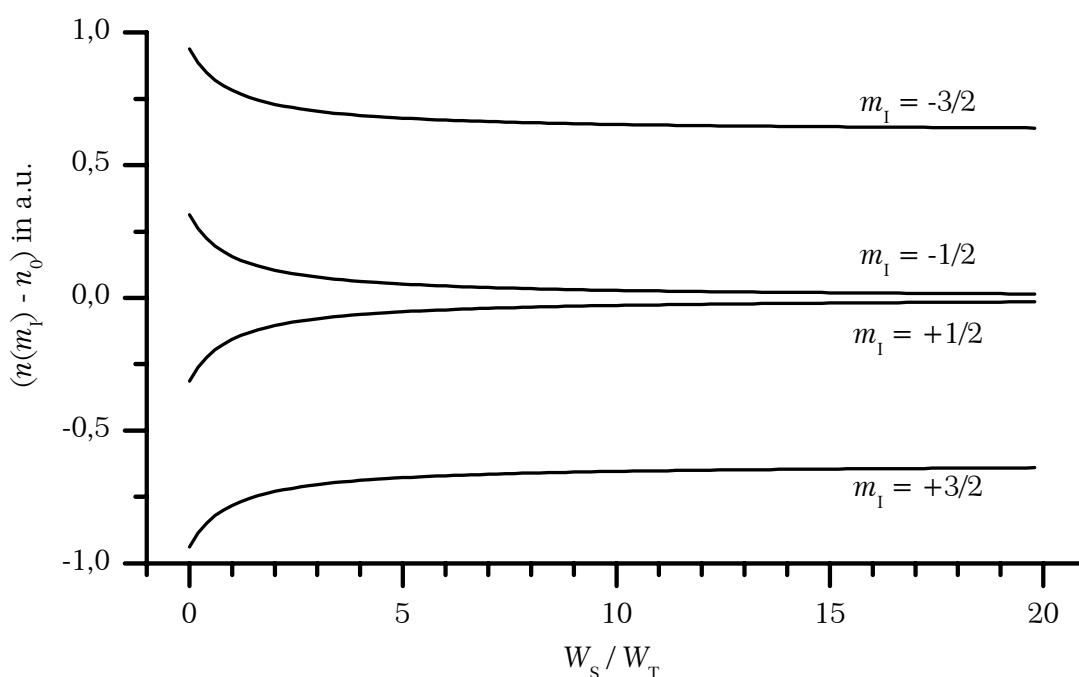


Abbildung 4.21: Einfluss der Sättigung des Zentralübergangs eines 4-Niveau-Systems auf alle Niveaus. Erläuterung im Text.

Für eine vollständige cw-Sättigung der inneren Niveaus erhält man als Ergebnis genau den doppelten Wert der Magnetisierungsänderung im Vergleich zur Inversion ausschließlich dieser Niveaus und somit genau den vierfachen Wert der Sättigung eines reinen Spin- $1/2$ -Systems mit nur zwei Niveaus. Die äußeren Niveaus tragen entsprechend der dreifach größeren z -Komponente m_1 ihrer Kerne also auch mit einem dreifachen Beitrag bei. Die Änderung der absoluten Besetzungszahl der äußeren und ihrer jeweils direkt benachbarten inneren Niveaus ist praktisch gleich. In Abbildung 4.21 ist dies sichtbar, da die entsprechenden Kurven – also die beiden oberen und die beiden unteren – eine praktisch identische Krümmung aufweisen. Somit ist direkt der Wert von m_1 für den unterschiedlichen Beitrag zur Magnetisierung verantwortlich.

Ein Kennzeichen der AFP hingegen ist gerade, dass sie schnell im Vergleich zur Relaxation abläuft und damit während der Einflussdauer des RF-Feldes die angrenzenden Niveaus praktisch nicht beeinflusst sondern nur die inneren Niveaus invertiert.

Aus diesen Messungen lässt sich auch die RF-Sättigung bei den cw-Experimenten abschätzen, denn der prinzipiell erreichbare Wert wäre bei rein magnetischer Relaxation genau

$$\Delta B_{\text{OV}}(\text{CW}) = 2 \cdot \Delta B_{\text{OV}}(\text{AFP}). \quad (4.13)$$

Demnach ist der größte Sättigungsparameter aller hier durchgeführten Messreihen bei der Zentrallinie von $^{69}\text{Ga-VI}$ erreicht und beträgt bei Betrachtung der Tabelle 4.5 $s_{\text{RF}} = 0,54$. Scheinbar ist er bei den anderen Linien deutlich geringer, doch dieser Umstand beruht auf einem anderen Effekt und wird in den folgenden Abschnitten eingehender untersucht.

Diese Betrachtung berücksichtigt also zunächst nur den Charakter als Vier-Niveau-System und gilt so allerdings streng nur für thermische Relaxationsmechanismen, die zu Übergängen mit $\Delta m_1 = \pm 1$ führen, wie es bei der rein magnetischen Relaxation der Fall ist. Der Einfluss der quadrupolaren Relaxation soll im Folgenden in einem zweiten Schritt erfasst werden, denn sie ermöglicht im Unterschied dazu auch thermische Übergänge mit $\Delta m_1 = \pm 2$. Das oberste Niveau in Abbildung 4.22 ($m_1 = -3/2$) ist beispielsweise nicht nur mit dem nächsten Niveau $m_1 = -1/2$ gekoppelt, sondern auch mit dem übernächsten Niveau $m_1 = +1/2$. Die Besetzungszahl dieser beiden inneren Niveaus wird aber durch die cw-Einstrahlung mit W_s auf entgegengesetzte Weise geändert, weshalb der relative Abstand des obersten Niveaus ($m_1 = -3/2$) zum Nachbarniveau ($m_1 = -1/2$) nicht mehr konstant bleiben kann. Im Extremfall, wenn die quadrupolaren Übergänge mit $\Delta m_1 = \pm 2$ dominant sind, bleibt der relative Abstand der jeweils durch diesen Mechanismus verbundenen Niveaus konstant. Da dies die Niveaus mit $m_1 = -3/2$ und $+1/2$ einerseits und mit $m_1 = -1/2$ und $+3/2$ andererseits sind, steigt die Besetzungszahl des obersten Niveaus ($m_1 = -3/2$) sogar an, während die des untersten Niveaus ($m_1 = +3/2$) noch weiter abfällt. Als Konsequenz bewirkt eine Sättigung des zentralen Übergangs in diesem Extremfall sogar eine Vergrößerung der Gesamtmagnetisierung. In Abbildung 4.22 ist dieser Sachverhalt verdeutlicht, indem eine starke quadrupolare Relaxation mit $W_{\text{Q2}} = 10 \cdot W_m$ angesetzt wurde. Um die Folgerungen noch besser herauszuarbeiten, wurde zur weiteren Vereinfachung noch $W_{\text{Q1}} = 0$ gesetzt.

Dieses Verhalten stellt eine völlige Analogie zur Wirkungsweise der DNP (Abschnitt 2.5) dar, denn auch bei dieser führt die Sättigung eines speziellen Überganges, also die *Verringerung* der Besetzungszahldifferenz der entsprechenden Niveaus zur *Vergrößerung* der Besetzungszahldifferenz zweier anderer Niveaus, die ausschließlich über thermische Relaxationsmechanismen an die gesättigten Niveaus gekoppelt sind. Ohne die genaue Ableitung hier anzugeben, ist das Ergebnis unter den genannten Voraussetzungen:

$$\Delta B_{\text{OV}}(\text{CW}) = -\Delta B_{\text{OV}}(\text{AFP}) \quad (4.14)$$

Die Gesamtmagnetisierung wächst also genau um den Betrag an, um den sie bei einer Inversion der inneren Niveaus verringert wird.

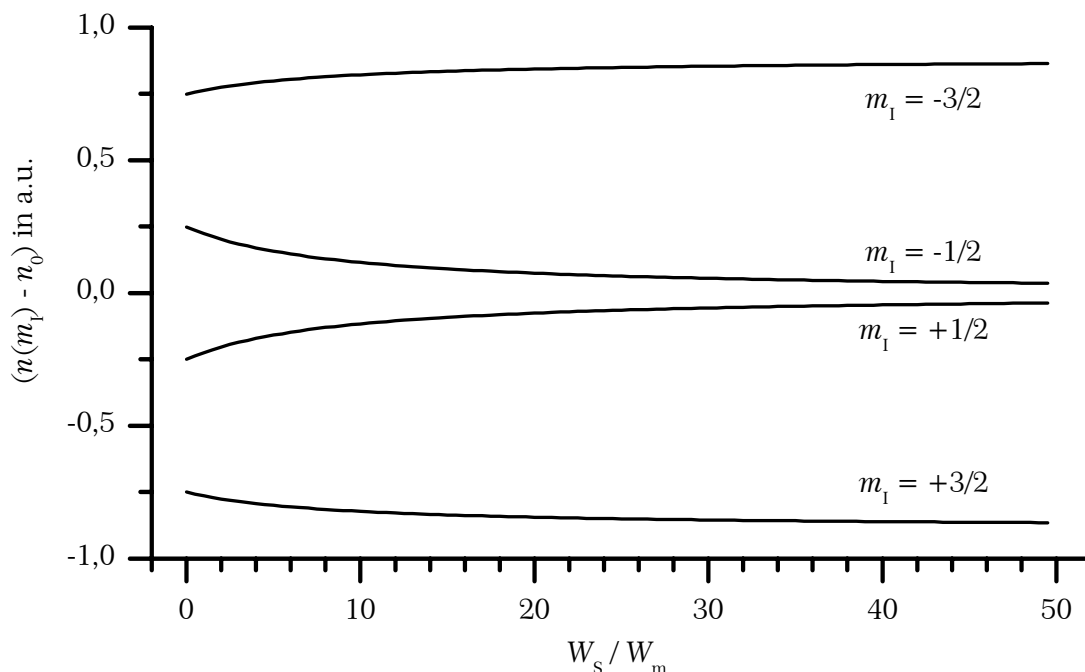


Abbildung 4.22: Einfluss der Sättigung des Zentralübergangs eines 4-Niveau-Systems mit W_s auf alle Niveaus bei dominanter quadrupolarer Relaxation.

In realen Systemen muss man magnetische und quadrupolare Relaxationen mit den entsprechenden Wahrscheinlichkeiten W_m und W_{Q1} für $\Delta m_1 = \pm 1$ sowie W_{Q2} für $\Delta m_1 = \pm 2$ berücksichtigen, weshalb die beiden geschilderten Extremfälle nicht erreicht werden. Abhängig von der relativen Stärke der Relaxationen mit $\Delta m_1 = \pm 2$ zu denen mit $\Delta m_1 = \pm 1$ werden die möglichen Zwischenwerte realisiert:

$$-\Delta B_{\text{OV}}(\text{AFP}) \leq \Delta B_{\text{OV}}(\text{CW}) \leq 2 \cdot \Delta B_{\text{OV}}(\text{AFP}) \quad (4.15)$$

Es gibt also nunmehr zwei mögliche Ursachen für das Verfehlen des theoretischen Maximalwerts von $\Delta B_{\text{OV}}(\text{CW}) = 2 \cdot \Delta B_{\text{OV}}(\text{AFP})$: Ein RF-Sättigungsparameter $s_{\text{RF}} \neq 1$ oder aber eine quadrupolare Relaxation mit $W_{Q2} \neq 0$ – oder beides. Da beide Ursachen dieselbe Wirkung nach sich ziehen, sind sie quantitativ nicht separierbar. In Abbildung 4.23 ist unter den Voraussetzungen $s_{\text{RF}} = 1$ und $W_{Q1} = 0$ die bei der cw-Sättigung erreichbare Overhauserverschiebung $\Delta B_{\text{OV}}(\text{CW})$ in Relation zum Wert bei Inversion $\Delta B_{\text{OV}}(\text{AFP})$ dargestellt, wenn die Übergangswahrscheinlichkeit W_{Q2} (auf W_m normiert) variiert wird. Damit ergeben sich die schon in Gl. (4.15) angegebenen Verhältnisse.

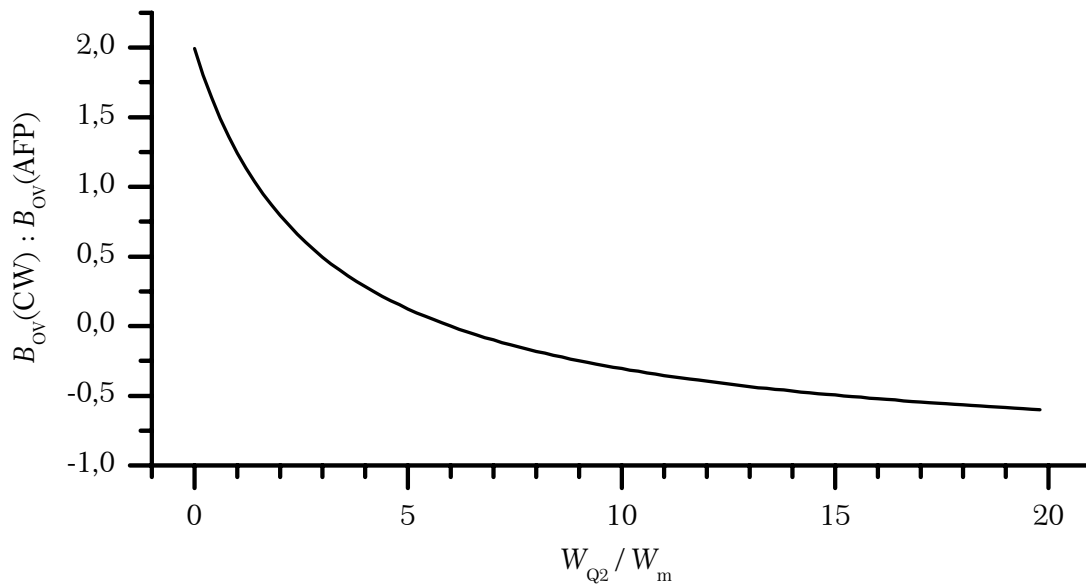


Abbildung 4.23: Mit cw-Sättigung erreichbare Overhauserverschiebung im Vergleich zur Inversion mit der AFP. Einfluss der quadrupolaren Relaxation W_{Q2} .

Die Werte aus Tabelle 4.5 ergeben für den Zentralübergang 4 das Ergebnis:

$$\Delta B_{OV}(CW) \approx 1,1 \cdot \Delta B_{OV}(AFP) \quad (4.16)$$

Damit lassen sich zumindest Grenzen für die unbekanntnen Parameter s_{RF} und W_{Qi} ziehen: Nimmt man zur Eingrenzung in eine Richtung den Extremwert $s_{RF} = 1$ als Grundlage, so erfordert dies $W_{Q2} = 1,25$, wie aus Abbildung 4.23 zu entnehmen ist. Die andere Richtung mit einer Verringerung von s_{RF} bis auf minimal $s_{RF} = 0,54$ (siehe oben) geht entsprechend mit einer nötigen Verringerung von W_{Q2} bis auf $W_{Q2} = 0$ einher. Eine größere Übergangswahrscheinlichkeit W_{Q2} bewirkt also dasselbe wie ein abfallender RF-Sättigungsparameter s_{RF} , weshalb man beide Größen nur auf jeweils einen – sich gegenseitig bedingenden – Wertebereich eingrenzen kann.

Gibt man in einem weiteren Schritt die Vereinfachung $W_{Q1} = 0$ auf und nimmt realistischerweise $W_{Q1} = W_{Q2}$ an, dann werden die Kriterien etwas weniger scharf und man erhält für $s_{RF} = 1$ einen größeren möglichen Maximalwert von $W_{Q2} = 2,2$. Der andere Grenzwert von $s_{RF} = 0,54$ lässt sich aber nach wie vor nur mit $W_{Q1} = W_{Q2} = 0$ erreichen.

Die quadrupolare Relaxation hat selbstverständlich auch Auswirkungen auf den erreichbaren Verstärkungsfaktor V . Da sich die obigen Betrachtungen aber auf den thermischen Endwert beziehen, bleibt dieser Einfluss hier ohne Bedeutung. Explizit berücksichtigt wird dieser Sachverhalt bei der Untersuchung des SES in Abschnitt 5.7.

4.9 Untersuchung der Linienform

In den vergangenen Abschnitten gab es vermehrt Hinweise auf größere Unterschiede der einzelnen Spektrallinien, als dies für ein quadrupolares System zu erwarten wäre. Diese Hinweise seien hier nochmals zusammengefasst:

- Die Linienformen bzw. -breiten weichen von den Voraussagen ab.
- Die Amplituden innerhalb eines Isotops und einer Site entsprechen nicht dem 3 : 4 : 3-Verhältnis.
- Die mit der AFP gemessenen Amplituden korrigieren die mit der cw-Methode gemessenen Amplituden auf unterschiedliche Weise.
- Die zentralen Übergänge verhalten sich bei der Bestimmung der optimalen AFP-Parameter unterschiedlich.

Aus diesem Grund wurde die Linienform der insgesamt 24 Linien genauer untersucht. Um Einflüsse durch Sättigungsverbreiterungen zu vermeiden, wurden diese Messungen bei der für die betrachtete Linie jeweils geringstmöglichen RF-Leistung durchgeführt, die noch ein akzeptables Signal-Rausch-Verhältnis ermöglichte. In Abbildung 4.24 sind als Beispiel die drei zum Isotop ^{69}Ga in der Tetraeder-Site gehörenden Linien abgebildet, wobei nur die Frequenzabweichung von der jeweiligen Linienmitte angegeben und alle drei Linien auf den gleichen Wert normiert sind.

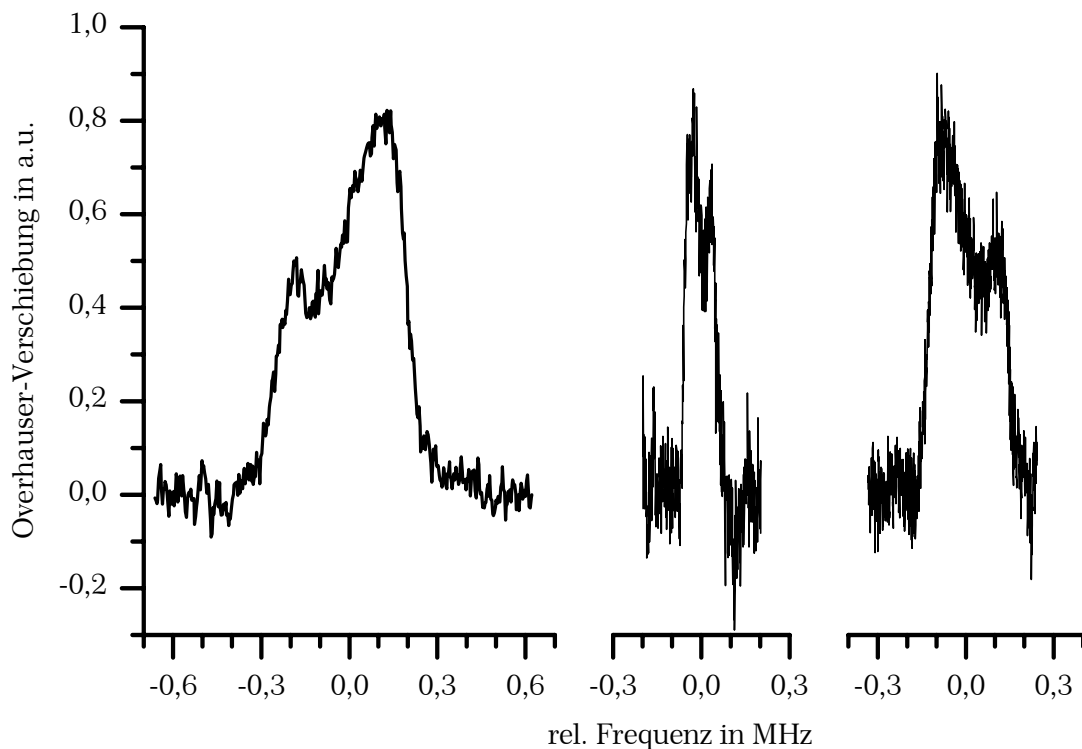


Abbildung 4.24: Maßstäblicher Vergleich der 3 Linien von $^{69}\text{Ga-IV}$.

Man erkennt deutlich eine Substruktur innerhalb der Linien, die im Wesentlichen aus zwei kleineren Teillinien unterschiedlicher Breite und Amplitude zu bestehen scheint. Diese Substruktur ist so bei allen Linien vorhanden und gehorcht einer bestimmten Systematik: Bei der Zentrallinie und der hochfrequenten Satellitenlinie ist die kleinere Teillinie bei höherer Frequenz als die große Teillinie zu finden, während bei der niederfrequenten Satellitenlinie diese kleine Teillinie bei geringerer Frequenz sitzt.

Ferner gibt es auch Unterschiede in der Linienbreite, sowohl der gesamten Breite, was zugleich dem Abstand der Teillinien entspricht, als auch der Breite der Teillinien selbst. Beide Werte fallen für die Satellitenlinien viel größer aus als für die Zentrallinie und auch innerhalb der Satellitenlinien gibt es eine, allerdings weniger ausgeprägte, Abstufung, indem stets die niederfrequente Satellitenlinie breiter ist als die höherfrequente

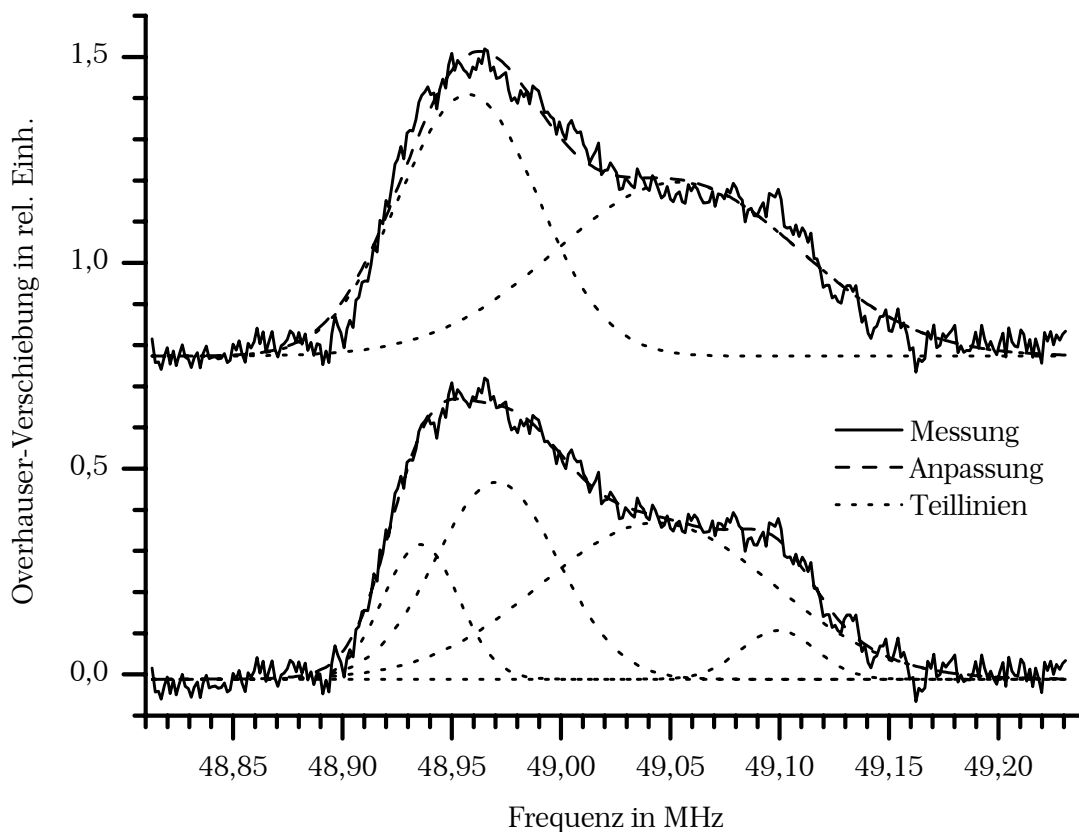


Abbildung 4.25: Anpassung der Linie 12 mit zwei (oben) und vier (unten) gaußförmigen Linien.

Eine eingehendere Analyse der Substruktur ist in Abbildung 4.25 durchgeführt und macht klar, dass eine Anpassung mit nur zwei gaußförmigen Linien schon die wichtigsten Merkmale reproduziert. Freilich zeigen sich aber auch bereits bei dem hier erreichbaren, durch die geringe RF-Leistung limitierten Signal-Rausch-Verhältnis eindeutige systematische Abweichungen. Um daher auch die Details

wie den steilen Anstieg der beiden Flanken nachbilden zu können, sind nicht weniger als vier gaußförmige Linien vonnöten, wobei dieser Sachverhalt aber wohl eher auf eine der gesamten Signalform zu Grunde liegenden Verteilung von vielen Linienanteilen hindeutet. Um dennoch relevante Parameter zu erhalten, wurde für die weiteren Betrachtungen stets eine Anpassung mit zwei Gaußfunktionen zu Grunde gelegt.

Laut Tabelle 4.7 weisen die relativen Aufspaltungen dieser beiden Teillinien in Bezug auf die quadrupolare Verschiebung für beide Isotope in etwa die gleichen Verhältnisse auf, wenn man jede Site getrennt betrachtet. Eine deutliche Ausnahme bildet lediglich die Zentrallinie von $^{71}\text{Ga-VI}$ (Linie 10), bei der eine mögliche Aufspaltung durch die Linienbreite verdeckt wird und demnach nicht nachgewiesen werden kann, was aber durchaus konsistent ist. Ein ähnliches, wenn auch weniger stark ausgeprägtes Verhalten, zeigt die Zentrallinie von $^{69}\text{Ga-VI}$ (Linie 4).

Linie	Frequenz Komponente 1	Frequenz Komponente 2	Aufspaltung	Zuordnung: Isotop-Site	Differenz zur ENDOR- Position	Verhältnis Aufspaltung : Differenz
	MHz	MHz	kHz		MHz	%
1	28,527	28,778	251		-6,40	-3,9
3	34,469	34,53	61	69-IV	-0,56	-11,0
7	42,318	42,476	158		7,34	2,2
2	32,288	32,357	69		-2,73	-2,5
4	35,1493	35,1626	13,3	69-VI	0,10	13,2
5	37,684	37,733	49		2,65	1,8
6	40,163	40,3	137		-4,31	-3,2
9	44,2795	44,2972	17,7	71-IV	-0,25	-7,0
12	48,958	49,054	96		4,47	2,2
8	42,716	42,759	43		-1,80	-2,4
10	44,49	44,49		71-VI	-0,05	0
11	46,13	46,168	38		1,61	2,4

Tabelle 4.7: Zusammenfassung der Fitparameter der $\Delta m = 1$ -Übergänge. Messungen bei $\nu_{MW} = 93,84$ GHz und $B_0 = 3,420$ T. ENDOR-Position: $\nu_{69} = 35,047$ MHz, $\nu_{71} = 44,531$ MHz.

Welche Ursachen kann man für diese Substruktur anführen? Im quadrupolaren System hängt die Linienlage laut Gl. (2.47) von der Einbaulage und dem Betrag des Feldgradienten ab – der Spinzustand und auch das Quadrupolmoment wird realistischerweise als konstant angenommen. Zur Erklärung kann man also für die beobachteten, relativ kleinen Aufspaltungen hauptsächlich zwei Hypothesen aufstellen:

- Es gibt *makroskopische* Bereiche im Kristall mit unterschiedlichen Orientierungen der Feldgradienten.

Dies könnte einer Zwillingsbildung oder schlicht einem Zerschneiden des Kristalls in zwei Stücke zugeschrieben werden. Zwar wird eine Zwillingsbildung in diesem System durchaus beobachtet [51], allerdings sind die berichteten Zwillingswinkel deutlich größer als die zur Erklärung der hier geschilderten Beobachtungen notwendigen Werte [91]. Auch spiegelt sich die Zwillingsbildung in der äußeren Form der Kristalle wider und insbesondere bei den hier vorliegenden länglichen, nadelförmigen Kristallen wurde eine Zwillingsbildung nicht beobachtet [91]. Ferner wird in der Probendokumentation [80] ausdrücklich bestätigt, dass es sich bei den untersuchten Proben klar um Einkristalle handelt. Ein Zerschneiden des Kristalls in zwei verschieden große, nur gering gegeneinander verkippte und zudem noch gut aneinander haftende Bruchstücke ist ebenso auszuschließen, wie eine Untersuchung mit einem Mikroskop ergab. Auch ist das Bruchverhalten der spröden Kristalle derart, dass ein Auseinanderbrechen leicht erkennbar ist, wie sich an einer anderen Probe ungewollt zeigte [81].

- Es gibt *mikroskopische* Bereiche im Kristall mit – in Betrag oder Orientierung – unterschiedlichen Feldgradienten.

Dies wird als die wahrscheinlichere Möglichkeit angenommen und bildet die Grundlage für das im folgenden Kapitel zu entwickelnde Modell.

4.10 Entwicklung des Modells

Eine mikroskopische Ursache der Substruktur erfordert innerhalb des von der Wellenfunktion eines jeden Elektrons überdeckten Volumens Bereiche mit unterschiedlichen Feldgradienten, und zwar in vergleichbarer Weise für jede einzelne Wellenfunktion. Eine solche Änderung des elektrischen Feldgradienten kann beispielsweise durch einen Gitterfehler hervorgerufen werden, wie ihn auch die Sauerstoff-Fehlstelle darstellt. In [49] werden dazu passende und interessante Modellrechnungen vorgestellt, deren Durchführung und Ergebnisse hier kurz vorgestellt werden sollen. Zunächst wurde unter Verwendung eines semiempirischen Hamilton-Operators die elektronische Bandstruktur des perfekten, ungestörten Kristallgitters berechnet, indem eine 120 Atome, also insgesamt 6 Einheitszellen umfassende Gitterstruktur zu Grunde gelegt wurde. Anschließend wurde ein Sauerstoff-Ion aus der Struktur entfernt und mit demselben Hamilton-Operator die potentielle Energie durch Variation der Atomkoordinaten minimiert,

wobei nur Wechselwirkungen bis zu den jeweils übernächsten Nachbarn Berücksichtigung fanden. Dies wurde für alle drei inäquivalenten Sauerstoff-Gitterplätze durchgeführt, die von einer unterschiedlichen Anzahl tetraedrisch und oktaedrisch koordinierter Ga-Atome umgeben sind. Die Ergebnisse sind auf Grund ihrer Wichtigkeit in der folgenden Tabelle komplett angegeben:

Fehlstelle	Nächste Nachbarn	Koordination der nächsten Nachbarn	Positionsänderung in Å	Richtung
O(I)	4	1 x Ga-IV	0,20	hin
		3 x Ga-VI	0,07	weg
O(II)	3	2 x Ga-IV	0,30	hin
		1 x Ga-VI	0,07	weg
O(III)	3	1 x Ga-IV	0,25	hin
		2 x Ga-VI	0,07	weg

Tabelle 4.8: Änderung der atomaren Koordinaten durch eine Sauerstoff-Fehlstelle. Ergebnisse einer Simulationsrechnung aus [49].

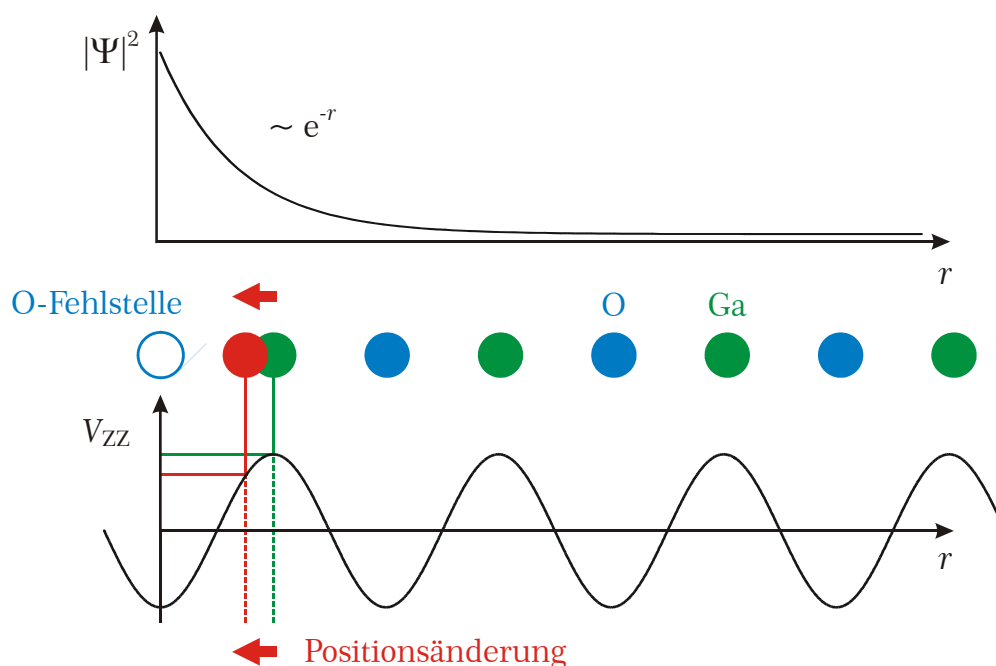


Abbildung 4.26: Eindimensionales Modell zur Erklärung der Substruktur. Erläuterung siehe Text.

Es erfahren also alle nächsten Nachbarn eine Änderung der Position, jedoch werden unabhängig vom Typ der Sauerstoffsites übergreifend jeweils die tetraedrischen Ga-Atome zu der Fehlstelle hin verschoben, während die oktaedrisch koor-

dinierten Ga-Atome in vergleichsweise geringerem Ausmaß von dieser weg streben. Die Positionsveränderungen betragen immerhin bis zu 16 % der entsprechenden Bindungslänge, was auf Grund der damit verbundenen Umorientierung der Ladungsverteilungen auch Auswirkungen auf den elektrischen Feldgradienten am Kernort erwarten lässt. Die hier zu betrachtenden Kerne sind natürlich die Ga-Kerne, die man somit – separat für jede Site – in zwei Kategorien einteilen kann: Die der Sauerstoff-Fehlstelle am nächsten benachbarten Kerne mit verändertem Feldgradienten einerseits und andererseits die restlichen, also alle anderen Kerne, welche sich in einer ungestörten Gitterumgebung aufhalten. Dabei wird vereinfachend angenommen, dass bereits die übernächsten Nachbarn keine oder nur eine vernachlässigbar kleine Positionsveränderung erfahren und auch der Feldgradient sich kaum ändert.

4.11 Experimenteller Nachweis

Für eine experimentelle Verifikation kann man sich eine weitere Eigenschaft der nächst benachbarten Kerne zunutze machen, die sie von den restlichen Kernen unterscheidbar macht. Einen Ansatzpunkt stellt das in Abbildung 4.26 schon schematisch dargestellte und in Abbildung 4.27 verdeutlichte Betragsquadrat der elektronischen Wellenfunktion dar, deren Ursprung durch die Position der Sauerstoff-Fehlstelle festgelegt wird. Abweichend von der vereinfachten, eindimensionalen Darstellung in Abbildung 4.26 und Abbildung 4.27 befinden sich die nächsten Nachbarn dieser Fehlstelle in einer Kugelschale mit einem mittleren Radius von $r = 1,83 \text{ \AA}$ im Falle von Ga-IV und $2,00 \text{ \AA}$ bei Ga-VI. Die nächste gedachte Schale ist aus Sauerstoffkernen aufgebaut, womit erst die darauf folgende Schicht wieder aus Ga-Kernen besteht, die dann selbstverständlich einen deutlich größeren, annähernd dreifachen mittleren Abstand von der Fehlstelle aufweisen. Durch die Abstandsabhängigkeit seiner Wellenfunktion führt dies zu einer unterschiedlichen Aufenthaltswahrscheinlichkeit dieses Elektrons an den verschiedenen Kernpositionen und demzufolge auch zu einer veränderten Hyperfeinkopplung. Diese hat nicht nur einen unterschiedlichen Beitrag der einzelnen Kerne zum Gesamtbetrag der Overhauserverschiebung zur Folge, sondern bewirkt vermöge der von der Hyperfeinkopplung vermittelten magnetischen Relaxation auch einen Unterschied in der Stärke dieses Relaxationspfades. Letztendlich sollten die beiden Kernkategorien ein unterschiedliches Relaxationsverhalten mit unterschiedlichen Relaxationsraten offenbaren. Die spektrale Trennung dieser beiden Komponenten innerhalb der Substruktur der Verschiebungslinien erlaubt nun zumindest prinzipiell die getrennte Untersuchung der zwei Kern-Subsysteme. Da diese spektrale Trennung laut dem entwickelten Modell durch eine unterschiedliche quadrupolare Kopplung der Kerne bewirkt wird, ist bei genauer Betrachtung auch die Relaxation, die durch eben diese Wechselwirkung vermittelt wird, in ihrer Stärke modifiziert. Allerdings liegt die relative Änderung der quadrupolaren Kopplung laut Tabelle 4.7 nur im Bereich weniger Prozentpunkte, was zwar zur

spektralen Trennung der Substruktur ausreicht und auch ausgenutzt wird, aber bezüglich der Relaxationseigenschaften vernachlässigt werden kann.

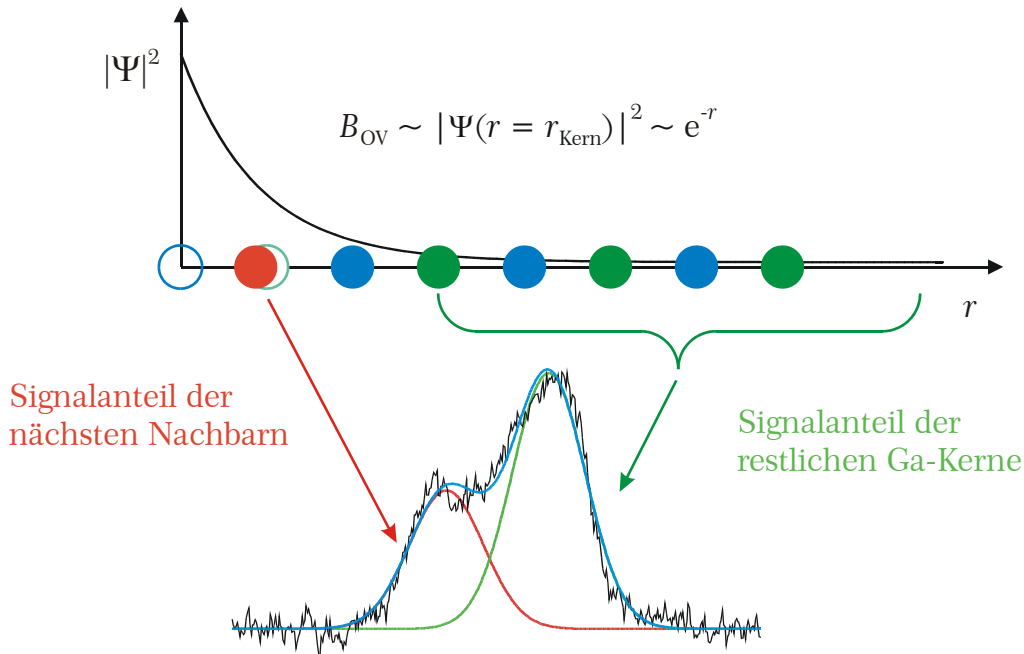


Abbildung 4.27: Entstehung der Substruktur des Spektrums durch (verschobene) Kernpositionen.

Zur Durchführung dieses Nachweises müssen die Relaxationsraten des Kernsystems innerhalb der Linie und ihrer Substruktur spektral aufgelöst bestimmt werden. Als geeignete Messmethode erwies sich dabei die Sättigung des betrachteten Kern-Subsystems mittels einer cw-Einstrahlung bei der gewünschten Frequenz und die Beobachtung der Relaxation direkt nach dem Abschalten der RF-Leistung. Dabei sorgt die langandauernde Einstrahlung für eine geringe spektrale Breite und die vergleichsweise geringe nötige Leistung für eine geringe B_2 -Feldamplitude. Beides ist eine Voraussetzung für die geforderte Selektivität der Anregung. Andere denkbare Messmethoden wie eine gepulste Messung oder eine Verwendung der Adiabatic Fast Passage sind aus genau diesen Gründen untauglich. Sie weisen ein zu breites Anregungsspektrum auf oder erfordern deutlich größere RF-Amplituden als bei der cw-Methode und somit ist es nicht möglich, einzelne Bereiche der Linie selektiv anzuregen. Entsprechend durchgeführte Messungen zeigten denn auch nicht das gewünschte Ergebnis.

Auch bei den für das cw-Experiment benötigten, relativ geringen RF-Leistungen war eine Erwärmung der RF-Antenne und damit verknüpft eine Verschiebung der Resonanzfrequenz des Mikrowellenresonators festzustellen, obwohl die Messungen bei weitem nicht bei dem maximal für den Probenkopf möglichen Leistungspegel durchgeführt wurden. Besonders nach dem Abschalten der Radiofrequenz

führt dies zu einer thermischen Relaxation des Resonators, die sich in einer Overhauser-Verschiebungsmessung bedauerlicherweise ähnlich wie die Probenrelaxation bemerkbar macht. Deshalb wurde die RF-Leistung nicht wirklich an- und abgeschaltet, sondern lediglich ihre Frequenz ausreichend weit außerhalb der Verschiebungslinie gesetzt. Da der eingesetzte RF-Synthesizer nicht zu einem echten Frequenzsprung in der Lage war, sondern die neu angeforderte Frequenz im Gegenteil mit einer relativ geringen Sweepgeschwindigkeit erreichte, musste die Sprungrichtung stets von der Linie weg gewählt werden. Ein Überqueren der Linie käme einer Durchführung einer Adiabatic Fast Passage gleich – zugegebenermaßen mit wenig optimalen Versuchsparametern. Dennoch entstanden auch bei dieser Vorgehensweise kleine, aber durchaus feststellbare Messartefakte, da immer noch ein kleiner Teil der Linie überquert wurde. Dies stellt jedoch keine wesentliche Verfälschung der Messergebnisse dar, denn schließlich werden dadurch nur weitere Bestandteile genau derjenigen Linienkomponente überstrichen und dem Signal hinzugefügt, die sowieso gerade untersucht wird.

Das konkrete Messprogramm bestand also darin, vorzugsweise bei den Overhauser-Verschiebungslinien mit ausgeprägter Substruktur bei zwei hinreichend weit getrennten Frequenzen, aber noch innerhalb der gesamten Linienbreite, die oben beschriebenen Messungen durchzuführen. Dabei wurde im Wesentlichen derselbe Versuchsaufbau eingesetzt, wie er schon in Abschnitt 4.7 für die adiabatische Inversion Verwendung fand. In Abbildung 4.28 sind im Insert die beiden gewählten Frequenzen für die Analyse der Linie 6 angegeben. Auch bei den anderen untersuchten Linien wurden die entsprechenden Frequenzwerte diesem Beispiel folgend stets etwas außerhalb der Position des Maximums der entsprechenden Teillinie gewählt. Als Konsequenz musste zwar auf einen Teil der erreichbaren Signalintensität verzichtet werden, was aber im Hinblick auf eine möglichst gute spektrale Trennung der Teillinien in Kauf genommen wurde.

In derselben Abbildung sind auch die Ergebnisse der Relaxationsmessungen bei diesen Frequenzen gezeigt, wobei sie der besseren Vergleichbarkeit halber auf die gleiche Amplitude skaliert sind. Bei der hier vorgestellten Linie 6 war der Unterschied für die beiden Teillinien im Vergleich zu allen anderen Linien am ausgeprägtesten.

Zur Auswertung wurden die oben erwähnten Messartefakte bei allen Kurven auf identische Weise entfernt und das Resultat mit einer biexponentiell abfallenden Funktion angepasst. Aus dieser wurden die beiden Zeitkonstanten τ_s und τ_l sowie die zugehörigen Amplitudenwerte A_s und A_l zum Zeitpunkt des Messbeginns als die für die weitere Auswertung relevanten Parameter extrahiert, welche in Tabelle 4.9 zusammengefasst sind. Insgesamt konnten noch an vier weiteren Linien verwertbare Ergebnisse erzielt werden. Bei der zusätzlich noch angegebenen Linie 5 waren die Einzelkomponenten nicht ausreichend spektral getrennt. Sie ist als Beispiel dafür aufgeführt, wie sich ein solcher Fall auf die Anpassungsparameter auswirkt.

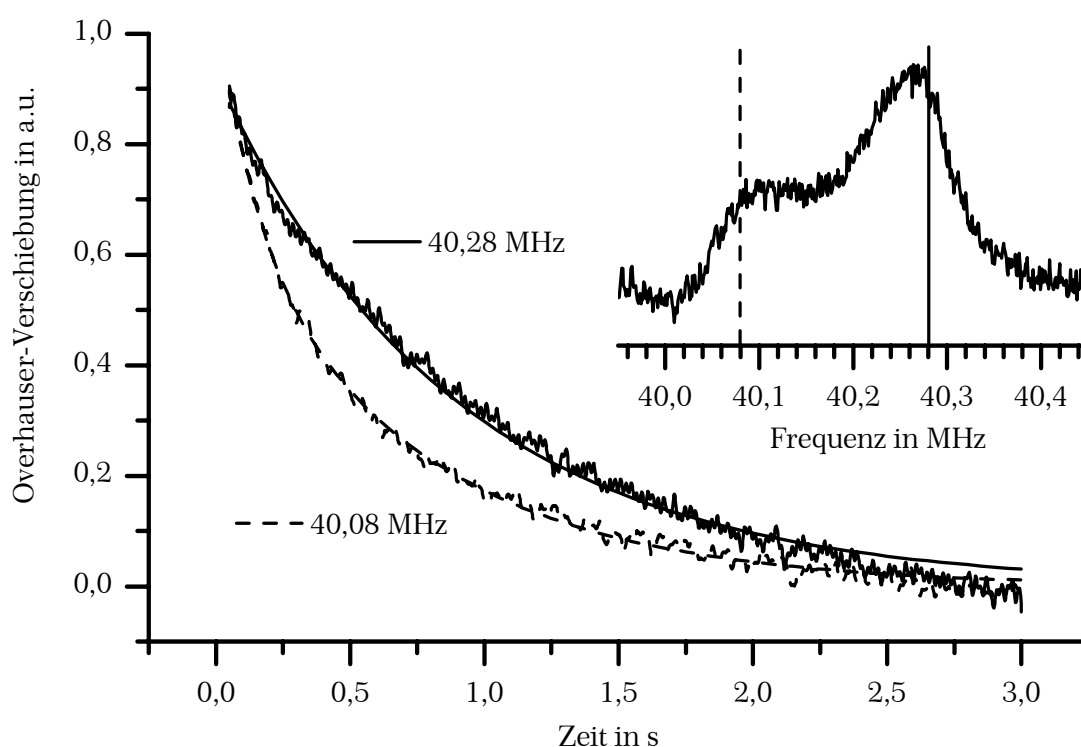


Abbildung 4.28: Ergebnisse der Relaxationsmessungen bei den im Insert dargestellten cw-Frequenzen am Beispiel der Linie 6.

Linie	ν in MHz	A_S in r. E.	A_L in r. E.	$A_S : A_L$	τ_S in s	τ_L in s	$\tau_S : \tau_L$	R_S in s^{-1}	R_L in s^{-1}
1 k	28,44	52	52	1 : 1	0,28	1,00	1 : 4	3,57	1,00
1 g	28,74	55	144	1 : 3	0,20	0,91	2 : 9	5,00	1,10
2 k	32,26	100	113	1 : 1	0,23	0,68	1 : 3	4,35	1,47
2 g	32,35	31	131	1 : 4	0,12	0,59	1 : 5	8,33	1,69
6 k	40,08	188	193	1 : 1	0,23	1,27	1 : 5	4,35	0,79
6 g	40,28	32	320	1 : 10	0,07	1,17	1 : 16	14,3	0,85
9 k	44,310	151	393	2 : 5	0,14	0,84	1 : 6	7,14	1,19
9 g	44,285	87	355	1 : 4	0,30	1,08	2 : 7	3,33	0,93
12 k	49,13	113	197	2 : 3	0,13	0,91	1 : 7	7,69	1,10
12 g	48,98	76	327	1 : 4	0,07	1,03	1 : 15	14,3	0,97
5 k	37,77	33	108	1 : 3	0,12	0,58	1 : 5	8,33	1,72
5 g	37,70	62	145	1 : 2	0,18	0,65	1 : 4	5,56	1,54

Tabelle 4.9: Ergebnisse der frequenzselektiven Relaxationsmessungen.

Die Zahlenwerte der Amplituden selbst sind nur wenig aussagekräftig und auch nur für ein und dieselbe Linie überhaupt vergleichbar, weshalb auch noch jeweils das Verhältnis der beiden Amplituden zueinander angegeben wurde. Dieses wurde ebenso wie das Verhältnis der Relaxationszeiten der besseren Übersicht halber sehr grob gerundet, um möglichst kleine ganze Zahlen zu erhalten. Die beiden Datensätze einer jeden Linie sind in der Tabelle entsprechend den Amplituden ihrer zugehörigen Teillinien der Substruktur sortiert und auch danach benannt, wobei „k“ für den kleineren Linienbestandteil steht und „g“ für den großen.

Bei den kleinen Teillinien liegt das Amplitudenverhältnis ($A_S : A_L$) nahe beim Wert 1, nur die Linien 9 und 12 weichen etwas stärker davon ab. Es liegt also eine echte biexponentielle Relaxation vor, bei der beide Bestandteile näherungsweise dieselbe Ausgangsamplitude aufweisen. Bei der großen Teillinie hingegen dominiert stets die Amplitude A_L mit mindestens dem dreifachen bis zum zehnfachen Wert im Vergleich zu A_S . Besonders bei den größeren Werten des Verhältnisses ($A_S : A_L$), wie etwa bei der Linie 6 zu beobachten, bedeutet dies im Wesentlichen, dass bei dem vorliegenden Signal-Rausch-Verhältnis eine Anpassung mit zwei exponentiellen Zerfallsraten eigentlich nicht mehr gerechtfertigt ist und man eher von einem rein monoexponentiellen Zerfall ausgehen muss. Eine Betrachtung der zugehörigen Zeitkonstanten bestätigt diesen Eindruck, weist doch τ_S in diesen Fällen stark vom allgemeinen Trend abweichende, kleine Werte auf. In Kombination mit der geringen zugehörigen Amplitude A_S erkennt man bei genauerer Betrachtung der Anpassungskurve im Vergleich zur Messung, dass sich dieser schnell abklingende Anteil gar nicht so sehr von der Rauschamplitude unterscheidet. In Abbildung 4.29 ist der gesamte Sachverhalt zur besseren Übersicht mit den Zahlenwerten der Linie 6 nochmals grafisch dargestellt.

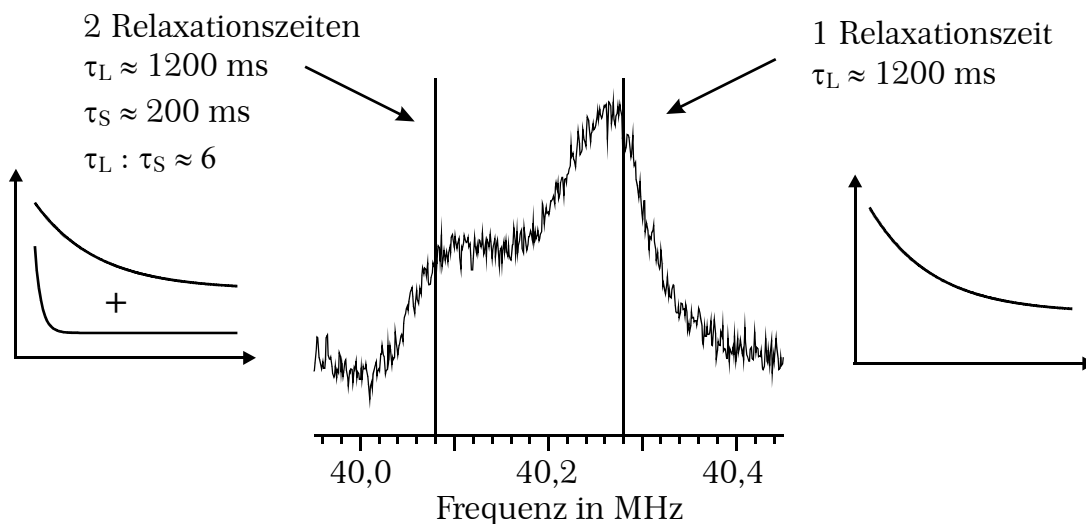


Abbildung 4.29: Analyse der Linienbestandteile am Beispiel der Linie 6.

Bei den Linien 9 und 12 führt die dort weniger stark ausgeprägte spektrale Trennung der Linienanteile zu einer Überlagerung der beiden skizzierten Grenzfälle, was beim kleinen Linienanteil eine stärkere Betonung der langsamen Relaxation nach sich zieht.

4.12 Zuordnung der Linienbestandteile – effektiver Bohrscher Radius

Das beschriebene Relaxationsverhalten ist auch der Schlüssel für die Zuordnung der Linienanteile zu den beiden Kernkategorien der nächsten Nachbarn und aller anderen Kerne. Wie in Abschnitt 2.9 dargelegt, bewirkt eine rein magnetisch bedingte Relaxation eine monoexponentielle Rückkehr der Magnetisierung in den Gleichgewichtszustand, auch wenn wie in diesem Fall gleichzeitig die ESR-Übergänge des Acht-Niveau-Systems gesättigt werden. Die quadrupolare Relaxation führt hingegen zu einem biexponentiellen Zerfall der Magnetisierung. Es liegt also scheinbar Nahe, dem großen Linienanteil ein rein magnetisches und dem kleinen Linienanteil entsprechend ein rein quadrupolares Relaxationsverhalten zuzuordnen. Letztendlich ergibt eine genauere Betrachtung aber genau die umgekehrte Zuordnung. Die Gründe hierfür sollen im Folgenden dargelegt werden:

4.12.1 Verhältnis der Relaxationsraten

Das Verhältnis der beiden beobachteten Relaxationsraten R_S und R_L entspricht bei angenommener reiner quadrupolarer Relaxation direkt dem Verhältnis der beiden quadrupolaren Übergangswahrscheinlichkeiten für Zwei- bzw. Einquantenprozesse W_{Q_2} und W_{Q_1} , was dann zu $W_{Q_2} : W_{Q_1} = R_S : R_L \approx 6$ führt. Dies erscheint für reale Systeme zu hoch, auch wenn dieses Verhältnis für $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ in der Literatur nicht angegeben wird und eine Berechnung nur schwer möglich erscheint, da sie zumindest die genaue Kenntnis der Fluktuationen des Feldgradienten voraussetzt [92]. Laut Andrew und Tunstall [11] sind im Allgemeinen aber W_{Q_2} und W_{Q_1} von vergleichbarer Größe, was angesichts diverser experimenteller Ergebnisse plausibel erscheint: Spencer und Hughes bestimmten das Verhältnis $W_{Q_2} : W_{Q_1}$ beispielsweise in Abhängigkeit der Probenorientierung und erhielten für NaNO_2 [93] stets Werte nahe bei 1 sowie für NaNO_3 [94] für große Winkelbereiche Werte kleiner als 2. Nur für spezielle Orientierungen ergaben sich Werte bis maximal 4,8. Es erscheint somit eher fraglich, diesem Linienanteil rein quadrupolare Relaxation zuzuweisen.

Denn auch bei gemischter quadrupolarer und magnetischer Relaxation ergeben sich laut den Gleichungen (2.74) und (2.75) nur genau zwei Relaxationsraten:

$$R_{S,L} = (7W_m + W_{Q_1} + W_{Q_2}) \pm \sqrt{(W_{Q_1} - W_{Q_2})^2 + 6W_m(W_{Q_1} - W_{Q_2}) + 25W_m^2} \quad (4.17)$$

Das Verhalten von $R_S : R_L$ ist in Abbildung 4.30 in Abhängigkeit von der relativen Stärke von W_m zu W_{Q_1} für ausgewählte Relationen von $W_{Q_2} : W_{Q_1}$ dargestellt und

soll nun diskutiert werden: Für $W_m = 0$ erhält man den einfachen Fall ausschließlich quadrupolarer Relaxation und es ergibt sich $R_S : R_L = W_{Q2} : W_{Q1}$. Der andere Grenzfall $W_m \rightarrow \infty$ führt zum festen Grenzwert

$$\lim_{W_m \rightarrow \infty} \left(\frac{R_S}{R_L} \right) = 6 \quad (4.18)$$

unabhängig von $W_{Q2} : W_{Q1}$. Im Übergangsbereich $0 < W_m < 1$ ist ein interessantes Verhalten beobachtbar, fällt doch $R_S : R_L$ mit wachsendem W_m zunächst ab, um erst nach Erreichen eines globalen Minimums wieder monoton zum Grenzwert 6 anzusteigen. Der minimale Wert von $R_S : R_L$ ist deutlich kleiner als der entsprechende Betrag von $W_{Q2} : W_{Q1}$.

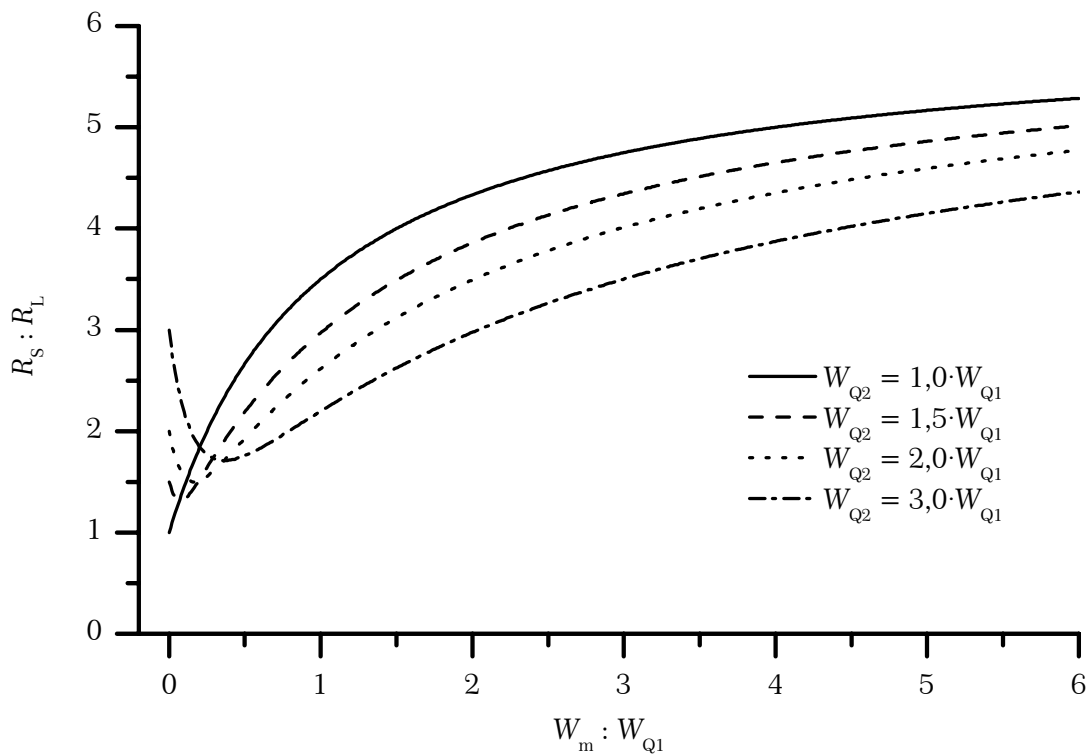


Abbildung 4.30: Verhältnis der Relaxationsraten R_S und R_L bei gemischter quadrupolarer und magnetischer Relaxation in Abhängigkeit der Relation der Übergangswahrscheinlichkeiten W_m zu W_{Q1} für diese Mechanismen.

Die Zuordnung gestaltet sich also wie folgt: Der kleine Linienanteil wird den am nächsten benachbarten und stark magnetisch gekoppelten Kernen zugeordnet. Dabei muss die magnetische Übergangswahrscheinlichkeit W_m ausreichend groß im Vergleich zu W_{Q2} und W_{Q1} sein, um das Verhältnis $R_S : R_L$ in die beobachtete Größenordnung zu bringen. Allerdings darf sie nicht zu dominant ausfallen, um beim gegebenen Signal-Rausch-Verhältnis noch die Beobachtung von zwei Relaxationsraten zu ermöglichen. Der große Linienanteil wird damit von der quadrupolaren Relaxation bestimmt, wobei die beiden Wahrscheinlichkeiten W_{Q2} und

W_{Q1} kaum unterscheidbar sind und zu einem nicht weiter separierbaren, mono-exponentiellen Zerfall führen. Der magnetische Anteil ist, wenn überhaupt vorhanden, dermaßen klein, dass er das Verhältnis $R_S : R_L$ noch weiter gegen 1 treibt.

4.12.2 Verhältnis der Teilamplituden der Substruktur

Das Amplitudenverhältnis $A_C : A_K$ von großem zu kleinem Linienanteil beträgt laut Tabelle 4.7 etwa zwischen 1 : 1 bis 3 : 1. Die nächsten Nachbarn liefern also trotz ihrer geringen absoluten Zahl in Relation zu der Gesamtzahl der Ga-Kerne im ungestörten Gitter einen erheblichen Beitrag zur Overhauser-Verschiebung.

Jedes Sauerstoff-Atom, also auch eine Fehlstelle, ist im Mittel von 10/3 Ga-Atomen umgeben (O(I) ist vierfach, O(II) und O(III) sind dreifach koordiniert), darunter 4/3 Ga-IV und 2 Ga-VI-Atome. In der direkten Nachbarschaft der Fehlstelle befindet sich also eine um 50 % größere Anzahl von Ga-VI-Atomen als Ga-IV-Atome, weshalb die aufsummierte Hyperfeinkopplung aller nächsten Nachbarn für die Ga-VI-Kerne entsprechend größer sein sollte. Da diese aber ebenfalls eine etwas größere mittlere Entfernung von der Fehlstelle aufweisen, ist der Effekt nicht ganz so ausgeprägt, denn die isotrope Hyperfeinkopplung hängt laut Gl. (2.21) linear von der Aufenthaltswahrscheinlichkeit $|\Psi(\mathbf{r}_K)|^2$ des Elektrons am Kernort \mathbf{r}_K und damit auch vom Abstand des betrachteten Kerns vom Ursprung der elektronischen Wellenfunktion ab. Laut übereinstimmenden Ergebnissen von Hajnal et al. [49], Binet et. al. [53] und Tippins [95] weist das Leitungsband einen starken 4s-Anteil von ca. 65 % auf. Es erscheint also gerechtfertigt, als einfache Näherung die rein exponentielle Abstandsabhängigkeit einer s-Wellenfunktion mit dem effektiven Bohrschen Radius a_B anzusetzen:

$$\Psi(r) \sim \exp\left(-\frac{r}{a_B}\right) \quad (4.19)$$

Dieser Ansatz wird weiter unten noch im Rahmen der Effektiven-Massen-Theorie (EMT) näher begründet werden. Die relative Gewichtung der Hyperfeinkopplung der nächsten Nachbarn im Vergleich zu allen anderen Kernen hängt von a_B ab.

Um dies auch quantitativ zu erfassen, wurde das gesuchte Verhältnis mit einem Computerprogramm numerisch bestimmt, indem mit den bekannten Atomkoordinaten ausgehend von jeder der 3 möglichen Sauerstoff-Sites in einem ausreichend großen Umkreis, d.h. bis der Wert konvergiert, der Abstand zu den Ga-IV bzw. Ga-VI-Positionen bestimmt wurde. Damit konnte dann mit dem Ansatz aus Gl. (4.19) die Aufenthaltswahrscheinlichkeit am dortigen Kern errechnet werden, welche für die nächsten Nachbarn einerseits und die restlichen Kerne andererseits getrennt aufsummiert wurde. Das so ermittelte Verhältnis der Hyperfeinkopplungen ist in Abbildung 4.31 über dem effektiven Bohrschen Radius a_B der Wellenfunktion aufgetragen.

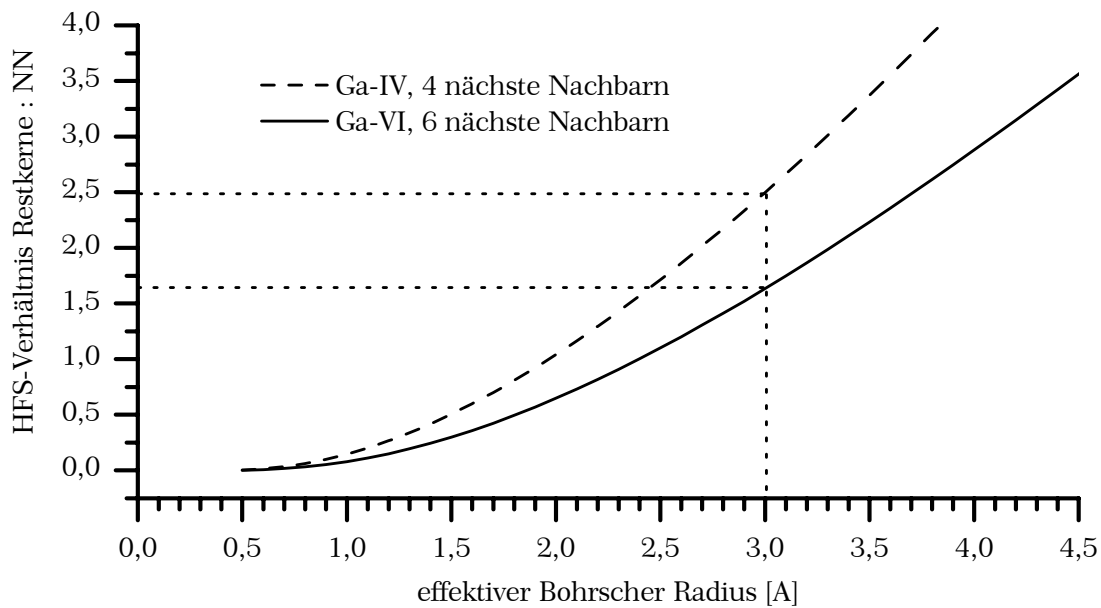


Abbildung 4.31: Hyperfeinkopplung der Kerne im ungestörten Gitter („Restkerne“) in Relation zur Kopplung der nächsten Nachbarn („NN“) der Sauerstoff-Fehlstelle. Getrennte Betrachtung für die Tetraeder- und Oktaeder-Site.

Linie	Frequenz	Frequenz	Zuordnung: Isotop-Site	Breite 1	Breite 2	Fläche 1	Fläche 2	Höhe 1	Höhe 2
	Anteil 1	Anteil 2		kHz	kHz	Hz·V	Hz·V	mV	mV
1	28,527	28,778	69-IV	182,3	180,4	60,9	111,2	0,33	0,62
3	34,469	34,53		53,64	37,55	43,17	21,04	0,80	0,56
7	42,318	42,476		131,5	141,6	108	72,3	0,82	0,51
2	32,288	32,357	69-VI	54,97	76,71	14,22	45,46	0,26	0,59
4	35,1493	35,1626		8,99	15,33	6,71	7,38	0,75	0,48
5	37,684	37,733		57,45	52,13	30,7	16,1	0,53	0,31
6	40,163	40,3	71-IV	127	95,5	125	152	0,98	1,59
9	44,2795	44,2972		14,4	12,3	19,5	7,1	1,35	0,58
12	48,958	49,054		63,2	108	50,4	56,2	0,80	0,52
8	42,716	42,759	71-VI	28,2	42	19	60,5	0,67	1,44
10	44,49	44,49		6,74		24,2		3,59	
11	46,13	46,168		34,5	24,5	35,9	12,5	1,04	0,51

Tabelle 4.10: Zusammenfassung der Fitparameter der $\Delta m = 1$ -Übergänge.

Ein kleiner Wert von a_B sorgt für eine starke Lokalisierung der Wellenfunktion in der direkten Umgebung der Fehlstelle und dementsprechend für eine Verringerung des in der Abbildung dargestellten Einflusses der Restkerne. Der dargestellte Unterschied zwischen den beiden Ga-Sites entspricht übrigens ziemlich genau dem reinen Anzahlverhältnis von 6 : 4, da die Betrachtung für jede Site getrennt erfolgt und der Absolutbetrag des Anteils der Restkerne sich nur marginal unterscheidet. Demnach ist für Ga-VI der Beitrag der nächsten Nachbarn immer noch größer und folglich das abgebildete Verhältnis kleiner, wie in dem Diagramm für einen beispielhaft ausgesuchten Wert von $a_B = 3,0 \text{ \AA}$ verdeutlicht wird. Dies steht aber im Gegensatz zu den in Tabelle 4.10 zusammengefassten Messergebnissen, nach denen sich für Ga-VI ein Verhältnis von 3 : 1 und für Ga-IV zwischen 2 : 1 und 1 : 1 für den Beitrag der Restkerne zu dem der nächsten Nachbarn ergibt. In Abbildung 4.31 sollte also die schwarze Kurve oberhalb der roten verlaufen, um den Messwerten zu genügen.

Eine Erklärungsmöglichkeit wäre ein prinzipiell unterschiedlicher Beitrag der beiden Sites zur Hyperfeinkopplung, was in dem hier skizzierten Bild einem unterschiedlichen Wert von a_B entspräche. Dies ist aber durch die Messungen und Auswertungen in den Abschnitten 4.4 und 4.7 widerlegt. In Abbildung 4.32 sind deshalb die mit dem Computerprogramm berechneten Beiträge für die einzelnen Ga-Sites auch noch nach den verschiedenen Sauerstoffplätzen aufgeschlüsselt. Auf Grund der unterschiedlichen Koordination mit Ga-IV und Ga-VI-Atomen weichen die Einzelbeiträge der verschiedenen Sites voneinander ab. Von diesen kann nur der Beitrag der Fehlstellen an O(II)-Positionen allein die Intensitätsverhältnisse beider Ga-Sites mit einem einzigen Radius von $a_B \approx 2,8 \text{ \AA}$ zufriedenstellend erklären. Eine Berücksichtigung der beiden anderen Fehlstellen hätte bei den beiden Ga-Sites genau den jeweils entgegengesetzten Effekt: Bei Ga-IV beispielsweise wäre ein deutlich kleineres a_B nötig, um das beobachtete Verhältnis zu erklären.

Eine derartige ungleiche Verteilung von Störstellen in $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ wurde ebenfalls in Experimenten beobachtet, bei denen radioaktive Fremdatome auf Ga-Positionen eingebaut wurden, um über die Zerfallsprodukte mit der Methode der Perturbed Angular Correlation (PAC) Informationen über Hyperfein- und Quadrupolwechselwirkung zu erhalten. Sowohl bei Einbringung von ^{111}In -Mutterkernen mittels chemischer Dotierung [96] als auch mittels Ionen-Implantation [48] ergab sich eine bevorzugte Besetzung der Oktaederpositionen durch die ^{111}Cd -Tochterkerne. Auch bei der Implantierung von ^{181}Hf -Kernen [97], die zu ^{181}Ta zerfallen, zeigt sich dasselbe Resultat. In dieselbe Richtung weisen die Ergebnisse von Kim et al. [98], die ESR-Untersuchungen an Mn^{2+} -Ionen in $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ durchführten. Die Ausgangsmaterialien für die Proben wurden schon bei der Probenherstellung mit MnO_2 vermischt und anschließend mit dem Schmelzzonenverfahren zu Einkristallen ausgeformt. Auch diese Ionen ersetzen bevorzugt Ga-Ionen in der Oktaederposition.

Diese Ergebnisse sind zwar nicht unmittelbar übertragbar, da die eingebauten Ionen teilweise größer sind als die ersetzten Ga-Ionen und deshalb eine Bevorzugung der Oktaederpositionen mit ihren größeren Bindungslängen plausibel erscheint. Beachtet man aber in den angeführten Beispielen die unterschiedlichen Verfahren zur Einbringung der Fremdatome und die Tatsache, dass stets die Oktaederposition besetzt wurde, so zeigt sich aber, dass eine Gleichverteilung auch der Sauerstoff-Fehlstellen nicht vorausgesetzt werden muss.

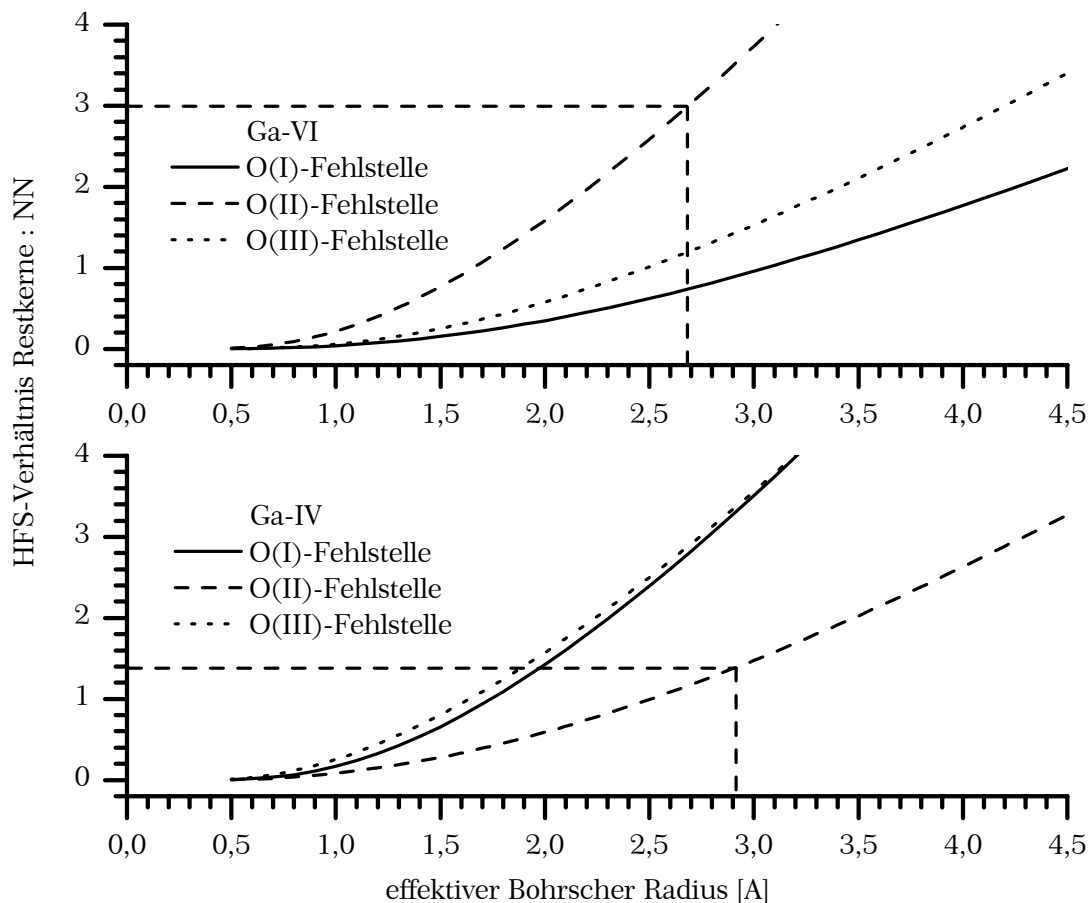


Abbildung 4.32: Wie Abbildung 4.31, zusätzlich mit einer Aufschlüsselung nach der Gitterposition der Sauerstoff-Fehlstellen.

4.12.3 Vergleich mit der Effektive-Massen-Theorie (EMT)

Dieses von Kohn und Luttinger [99, 100] schon vor annähernd 50 Jahren ausgearbeitete Modell dient in der Halbleiterphysik zur einfachen Beschreibung der Zustände von flachen Donatoren⁴ in einem Wirtskristall. Der Donator wird dabei als Defekt angenommen, dessen überzähliges Elektron in wasserstoffähnlichen Orbitalen an den Ionenrumpf gebunden ist. Wie z. B. in [101] abgeleitet wird, kann mit der EMT auf einfache Weise eine Relation zwischen dem effektiven

⁴ Bindungsenergie klein im Vergleich zur Bandlücke

Radius a_B , der statischen Dielektrizitätszahl ε_r und der effektiven Masse m_{eff} hergestellt werden:

$$a_B = \frac{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r\hbar^2}{m_{\text{eff}}e^2} = \frac{\varepsilon_r m_0}{m_{\text{eff}}} a_0 \quad (4.20)$$

Dabei ist $m_0 = 9,109 \cdot 10^{-31}$ kg die Ruhemasse der freien Elektrons und $a_0 = 0,529$ Å der Bohrsche Radius. Die Energieeigenwerte E_n der Donatoren

$$E_n = E_c - E_B(n) = E_c - \frac{m_{\text{eff}}e^4}{32\pi^2(\varepsilon_0\varepsilon_r)^2\hbar^2 n^2} = E_c - E_0 \frac{m_{\text{eff}}}{\varepsilon_r^2 m_0} \frac{1}{n^2} \quad (4.21)$$

ergeben mit der Bindungsenergie des Elektrons im Wasserstoffatom von $E_0 = 13,6$ eV ein diskretes Spektrum gebundener Zustände unterhalb der Leitungsbandkante E_c mit der Bindungsenergie der Donatoren $E_B(n)$. Im Wesentlichen werden die bekannten Ergebnisse des Wasserstoffatoms durch die Eigenschaften des Wirtsmaterials lediglich neu skaliert. Dabei kommen aber nur makroskopische, über das gesamte Volumen mittelnde Parameter wie die Dielektrizitätszahl ε_r zur Anwendung. Auch die effektive Masse m_{eff} wird nur in diesem Sinne mit einem Pauschalwert angesetzt, solange die mikroskopischen Ursachen in der Bandstruktur und die Konsequenzen daraus wie eine Richtungsabhängigkeit vernachlässigt werden. Die tatsächliche Wellenfunktion kann dabei durchaus auf der Längenskala der atomaren Abstände moduliert werden, die obigen pauschalen Betrachtungen beschreiben dann die Einhüllende dieser Wellenfunktion. Damit ergeben sich auch zwanglos die Voraussetzungen für die Gültigkeit der EMT:

- Der effektive Radius a_B sollte möglichst groß gegen die Gitterkonstante sein; das Elektron muss quasi über die mikroskopischen Strukturen mitteln und effektiv nur die Volumeneigenschaften des Kristalls wirksam werden lassen.
- Der energetische Abstand der Donatorniveaus vom Leitungsband ist im Vergleich zur Bandlücke gering.
- Die effektive Masse m_{eff} wird als konstant und wohldefiniert vorausgesetzt. Eine vorhandene Anisotropie muss mit einer weiteren Verfeinerung des Modells berücksichtigt werden.

Diese Forderungen bedingen sich teilweise gegenseitig, denn eine weite räumliche Ausdehnung der Zustände zieht eine Beschränkung der Wellenvektoren \mathbf{k} auf Bereiche nahe dem Zentrum der Brillouin-Zone mit $\mathbf{k}_0 \approx \mathbf{0}$ nach sich. Sie haben auch zur Folge, dass die Donatorzustände nur mit den direkt benachbarten Leitungsbandzuständen mischen und hauptsächlich aus den Bloch-Funktionen dieses Leitungsbandes aufgebaut werden [101].

Auf $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ bezogen, lassen sich mit diesem Modell die folgenden Betrachtungen anstellen: Während sich für die Dielektrizitätszahl mit $\varepsilon_r = 10,0$ [79, 102] für β -

Ga_2O_3 noch ein relativ genauer Wert angeben lässt, können Ueda et al. in [103] für die effektive Masse im Leitungsband mit $m_{\text{eff}} = 0,5 \dots 2,0 \cdot m_0$ nur eine recht grobe Abschätzung abgeben, die auch noch eine gewisse Anisotropie beinhaltet. Damit ist mit Gl. (4.20) auch für den effektiven Radius nur ein entsprechend großer Wertebereich von $a_{\text{B}} = 2,6 \dots 10,4 \text{ \AA}$ angebar. Immerhin liegt der oben bestimmte Wert von $a_{\text{B}} = 2,7 \dots 2,9 \text{ \AA}$ noch innerhalb dieses Intervalls, wenn auch zugegebenermaßen sehr am Rande. Damit ist aber eigentlich eine Voraussetzung zur Gültigkeit der EMT verletzt, denn der effektive Radius ist nicht mehr groß gegen die Gitterkonstante, sondern nur etwa 50 % größer als die mittlere Bindungslänge. Dass dennoch zumindest eine tendenzielle Bestätigung vorliegt, zeigt auch die Berechnung der Bindungsenergie der Donatoren mit Gl. (4.21). Sie ergibt für den tiefsten gebundenen Zustand $E_{\text{B}} = 68 \dots 272 \text{ meV}$, wobei auch hier wieder der kleinste Wert derjenige mit der besten Konsistenz in Bezug auf die allgemein angegebene, experimentell bestimmte Bindungsenergie von $E_{\text{B}} \approx 40 \text{ meV}$ ist.

Um dieses Resultat besser einzuordnen, ist ein Vergleich mit anderen Systemen angebracht, wie beispielsweise das gut untersuchte System des mit Phosphor dotierten Siliziums. Auch in diesem Fall ist eine derartige, relativ große Abweichung für den Grundzustand von 50 % anzutreffen, obwohl das System den oben aufgestellten formalen Anforderungen besser entspricht. Obendrein beschreibt die EMT das sonstige Donatorspektrum sehr gut, da die angeregten Niveaus zumeist besser als 10 % reproduziert werden konnten [43 und dortige Referenzen]. Dies ist ein allgemeines Charakteristikum der EMT, die für den Grundzustand des Donators eine zu starke Verallgemeinerung darstellt. Die chemische Identität des Donators wird vollkommen vernachlässigt, weshalb gerade der am stärksten lokalisierte Grundzustand nur unzureichend beschrieben wird.

Selbstverständlich unterscheidet sich der Defekt bei $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ in einem zentralen Punkt von der obigen Annahme eines Donators – und dies durchaus im Wortsinne: Da es sich um eine Sauerstoff-Fehlstelle handelt, existiert gar kein Zentralion. Die Situation ähnelt in dieser Hinsicht derjenigen des in Kapitel 5 behandelten SES. Auch dort wird das eigentlich zur Ladungskompensation benötigte Elektron auf eine zentrale Position innerhalb eines Tetraeders aus vier Natrium-Ionen gezwungen. Im Falle einer rein kovalenten Bindung besetzt es dann ein Hybridorbital, an dem alle vier Bindungspartner beteiligt sind. Bei einer rein ionischen Bindung übernehmen die entsprechenden Kristallfelder den Part des fehlenden Zentralpotentials. In beiden Extremfällen ist die tatsächliche chemische Natur des Donators bzw. der Fehlstelle nur für große Abstände vom Zentrum unbedeutend, für kleine Abstände hingegen können diese Unterschiede nicht mehr vernachlässigt werden. Sie werden üblicherweise durch „central cell corrections“ berücksichtigt, die das Potential für kleine Abstände modifizieren und deshalb auch vornehmlich Zustände betreffen, die wie der Grundzustand in dieser Region auch eine bedeutende Aufenthaltswahrscheinlichkeit aufweisen (siehe etwa [104]).

Im Lichte dieser Überlegungen kann die Übereinstimmung zwischen den experimentellen Werten und dem Modell als zufriedenstellend angesehen werden, wenn man einen effektiven Bohrschen Radius von $a_B \approx 2,8 \text{ \AA}$ annimmt. Doch ist damit überhaupt die vorhandene starke Austauschkopplung der Elektronen erklärbar, die für die geringe Breite der ESR-Linie sorgt und die erfolgreiche Verwendung der Overhauser-Verschiebungsspektroskopie erst gestattet? Schließlich beträgt bei einer angenommenen Fehlstellenkonzentration von 10^{19} cm^{-3} der mittlere Abstand zwischen zwei Fehlstellen immerhin 46 \AA , also annähernd der sechzehnfache Wert von a_B . Die Überlappung der elektronischen Wellenfunktionen findet also im einem mittleren Abstand von $23 \text{ \AA} \approx 8 \cdot a_B$ vom Zentrum statt, was bei der angenommenen Abstandsabhängigkeit der Wellenfunktion nach Gl. (4.19) einer Abnahme der Aufenthaltswahrscheinlichkeit um den Faktor 3000 gleichzusetzen wäre. Dies erscheint eher unrealistisch und legt die Annahme einer inhomogenen Verteilung der Fehlstellen oder gar einer Clusterbildung nahe.

Diese Schlussfolgerung wird von einer Untersuchung durch L. Binet und D. Gourier unterstützt [105], die aus der Auswertung der Zeit- und Temperaturabhängigkeit der blauen Lumineszens von $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ auf die räumliche Verteilung der als Donator dienenden Fehlstellen schließen. Sie verfeinern das Modell in einer weiteren Arbeit, die eine Substruktur im optischen Absorptionsverhalten von $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ im Energiebereich knapp unterhalb der intrinsischen Bandlücke beschreibt [54]. Dafür werden Übergänge zwischen diskreten Akzeptor-Niveaus und dem Leitungsband verantwortlich gemacht, wobei die Akzeptoren eine Minoritätsdotierung darstellen und der Bildung von Sauerstoff-Gallium-Fehlstellenpaaren zugeschrieben werden. Eine gute Übereinstimmung mit den Messergebnissen lässt sich erreichen, wenn eine niederdimensionale Anordnung der Akzeptoren in kleinen Clustern von etwa $30 - 40 \text{ \AA}$ Ausdehnung und die damit verknüpfte Ausbildung eines Quantentropes mit diskreten Energieniveaus angenommen wird. Die Majoritätsdonatoren, also die Sauerstoff-Fehlstellen, sind demnach in ausgedehnten Bereichen untergebracht, über die aber keine weitere Aussage gemacht wird, als dass sie durch die Akzeptor-Cluster räumlich voneinander separiert sind. Der oben erhaltene Wert von $a_B \approx 2,8 \text{ \AA}$ deutet darauf hin, dass auch bei den Majoritätsdonatoren zumindest ein nicht unbedeutender Anteil einen geringeren mittleren Abstand aufweist, als er aus der Volumendotierung ableitbar wäre.

4.13 Berechnung des elektrischen Feldgradienten

Ist die Aufspaltung der Substruktur in einer Größenordnung von $2 - 4 \%$ der quadrupolaren Wechselwirkung aufgrund einer derartigen Positionsveränderung der Atomkerne in der Nähe der Sauerstoff-Fehlstelle plausibel erklärbar? Zur Klärung dieser Frage soll eine Modellrechnung beitragen.

Prinzipiell sollte sich der Feldgradient im ungestörten Gitter und auch seine Veränderung durch die Sauerstoff-Fehlstelle berechnen lassen. Für eine exakte Lösung wäre die Kenntnis der tatsächlichen Ladungsverteilung $\rho(\mathbf{r})$ erforderlich,

doch schon im ungestörten Gitter führt dies zu Problemen, da für $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ zu wenig Informationen über diese vorliegen.

Um dennoch zumindest ein grobes Verständnis für die herrschenden Verhältnisse zu entwickeln, wurde eine Simulationsrechnung auf der Basis eines einfachen Punktladungsmodells durchgeführt, das als erste Näherung für $\rho(\mathbf{r})$ nur die Ladung der Ionen an den bekannten Atomkoordinaten berücksichtigt [106]. Strenggenommen gilt dieses Modell nur für eine rein ionische Bindung ohne kovalenten Anteil [107], bei der die Wellenfunktionen der einzelnen ionischen Konstituenten durch die Bindung nur unerheblich beeinflusst werden und im Wesentlichen denen der freien Ionen entsprechen [108]. Ist der kovalente Anteil der Bindung demgegenüber nicht zu vernachlässigen, dann stammt ein dominierender Beitrag des elektrischen Feldgradienten von einer stark begrenzten Volumenregion innerhalb des betrachteten Atoms selbst, da die Wellenfunktionen der Valenzelektronen durch den Überlapp mit den Wellenfunktionen der Bindungspartner erheblich deformiert werden [109, 110]. In [111] wird dies am Beispiel des kovalenten Legierungssystems GaInP_2 gezeigt, indem ein Punktladungsmodell [112] mit einer selbstkonsistenten Berechnung der Ladungsdichte im Kristall verglichen wird. Die Hauptbeiträge des Feldgradienten entstammen hierbei zu 95 % von der anisotropen Ladungsverteilung an der Atomposition innerhalb einer kleinen Kugel mit einem Radius von etwa $0,2 \text{ \AA}$.

Bei dem Punktladungsmodell wird der Einfluss der inneren, abgeschlossenen Elektronschalen des Atomrumpfes pauschal mit dem Sternheimer-Faktor γ_∞ beschrieben, der den Feldgradienten V_{zz} am Ort des Kerns entsprechend

$$V_{zz} = (1 - \gamma_\infty) V_{zz}^{\text{Gitter}} \quad (4.22)$$

ausgehend von dem vom Gitter erzeugten Feldgradienten V_{zz}^{Gitter} modifiziert. Dieser Sternheimer-Faktor γ_∞ beschreibt die quadrupolare Polarisierung der inneren Elektronen durch das Kern-Quadrupolmoment sowie durch die vom Gitter erzeugten Felder und ist für viele Elemente negativ. In diesen Fällen bewirkt er keine Abschirmung sondern im Gegenteil eine Verstärkung des Feldgradienten und wird entsprechend auch als „antishielding-factor“ bezeichnet. Auch für Ga weist er negative Werte auf, die in [113] mit $\gamma_\infty = -9,74$ und in [56] mit $\gamma_\infty = -9,80$ angegeben werden. Befinden sich die Punktladungen nicht komplett außerhalb des Atomrumpfes, so kann dies mit der abstandsabhängigen Sternheimer-Funktion $\gamma(r)$ berücksichtigt werden [114], die im Grenzfall $r \rightarrow \infty$ wieder zu γ_∞ wird.

Eine weitere Verfeinerung kann unter Berücksichtigung der Polarisierbarkeit der felderzeugenden Ionen selbst erreicht werden, welche eine Verformung der Elektronenhüllen durch das dort herrschende elektrische Feld ermöglicht. In einer Multipolentwicklung lässt dies zumindest auch die Beachtung des Dipolterms erforderlich erscheinen [115]. Da dieser Anteil je nach Verbindung oftmals nur einen unbedeutenden Anteil zu der Verteilung des elektrischen Feldes und damit auch der des Feldgradienten beisteuert [115], wurde dieser Beitrag vernachlässigt.

In einer numerischen Simulation wurden analog der Beschreibung in [116] die Ionen an den bekannten Atompositionen innerhalb der Einheitszelle als Punktladungen mit ihrem entsprechenden Coulomb-Potential betrachtet und zu dem Potential im gesamten Kristall aufaddiert, was für eine bessere Genauigkeit über eine hinreichend große Anzahl von benachbarten Einheitszellen wiederholt wurde. Aus dem so ermittelten Potential lässt sich die Feldgradient am Kernort zunächst noch in seiner Matrixdarstellung V_{ij} in kartesischen Koordinaten bezüglich des Laborsystems (x, y, z) berechnen. Eine anschließende Diagonalisierung durch orthogonale Rotationen ergibt seine Eigenwerte und die Orientierung seines Hauptachsensystems (X, Y, Z) . Essentiell für diese Simulation sind die effektiven Ladungen, die man den einzelnen Ionen zuschreibt. Betrachtet man alleine die Wertigkeit der Ionen in der Verbindung, so müsste man den Ga-Ionen die Ladung $+3e$ und den O-Ionen die Ladung $-2e$ zuschreiben. Doch schon die Berücksichtigung der Elektronegativitätsdifferenz nach Pauling [117] ergibt nur einen Ladungstransfer von 60 %. Deshalb wurde nach Möglichkeit die effektive Ladung als Grundlage zur Durchführung numerischer Simulationen durch eine Anpassung an empirische Zusammenhänge anhand einer ganzen Serie ähnlicher Verbindungen [116] bestimmt. Darüber hinaus ist jedoch zu erwarten, dass die verschiedenen inäquivalenten Ga- und O-Positionen auch verschiedene effektive Ladungen aufweisen. Ein Versuch, dies zu berücksichtigen, stellt der in [118] und [119] empirisch ermittelte Zusammenhang zwischen der Stärke einer chemischen Bindung und ihrer Bindungslänge dar. Die dortigen Resultate ergeben aber annähernd dieselben Werte wie die rein ionische Verbindung und insbesondere nur eine geringe Differenzierung zwischen den unterschiedlichen Sites. Dieser Anforderung genügt indessen eine in [50] durchgeführte „first-principles“ Rechnung, die mit dem Ergebnis eines Ladungstrfers von $0,46e$ für die vierfach koordinierten Sauerstoffatome O(I) sowie $0,27e$ und $0,34e$ für die dreifach koordinierten Atome O(II) und O(III) schon deutlich stärker zwischen den Sites differenziert. Auffällig ist hierbei vor allem der geringe Absolutbetrag des Ladungstrfers, was im Gegensatz zu den anderen, zuvor angegebenen Betrachtungen steht. Da aus derselben Quelle aber auch die Positionen der fehlstellenbedingt verschobenen Ga-Atome stammen, wurden diese Werte aus Gründen der Konsistenz für die weitere Berechnung verwendet.

Die Sauerstoff-Fehlstelle wurde in der hier durchgeführten Simulation berücksichtigt, indem für jeweils ein beispielhaft ausgesuchtes Ga-IV- und Ga-VI-Atom die am nächsten benachbarten Sauerstoffatome zunächst identifiziert wurden. Bei deren nächsten Nachbarn handelt es sich wiederum um Ga-Atome (eines davon ist das ursprünglich betrachtete), deren Positionen nach den Angaben in Tabelle 4.8 geändert wurden. Da sich alle diese Atome zusammen nicht mehr innerhalb derselben Einheitszelle befinden, wurde eine größere, aus 6 Einheitszellen $(\mathbf{a}_0, \mathbf{b}_0, \mathbf{c}_0)$ und 120 Atomen bestehende Basiszelle mit den Bildungsvektoren $\mathbf{a} = \mathbf{a}_0$, $\mathbf{b} = 3 \cdot \mathbf{b}_0$ und $\mathbf{c} = 2 \cdot \mathbf{c}_0$ verwendet. Diese Basiszelle inklusive der Fehlstelle wurde dann von einer ausreichend großen Anzahl ungestörter Basiszellen umgeben, die den Hintergrund des ungestörten Gitters bilden.

Die berechneten Werte sind (mit $\gamma_{\infty} = -9,80$):

Feldgradient	V_{ZZ} in $10^{20} \text{ V}\cdot\text{m}^{-2}$	V_{YY} in $10^{20} \text{ V}\cdot\text{m}^{-2}$	V_{XX} in $10^{20} \text{ V}\cdot\text{m}^{-2}$
Ga-IV			
Exp. aus [120]	43,7	-3,41	-40,3
Simulation			
ohne Fehlstelle	9,71	-1,51	-8,20
O(I)	22,25	-8,40	-13,82
O(II), 1	12,10	0,13	-12,20
O(II), 2	12,10	0,21	-12,31
O(III)	18,04	-6,92	-13,07
Ga-VI			
Exp. aus [120]	32,5	-14,5	-17,8
Simulation			
ohne Fehlstelle	4,74	-0,82	-3,92
O(I), 1	4,58	-0,77	-3,81
O(I), 2	5,30	-1,08	-4,22
O(I), 3	5,36	-1,11	-4,24
O(II)	5,80	-1,19	-4,61
O(III), 1	4,78	-0,48	-4,31
O(III), 2	4,85	-0,51	-4,34

Tabelle 4.11: Auswirkung der Sauerstoff-Fehlstelle auf die berechneten Feldgradienten-Werte an den beiden benachbarten, inäquivalenten Ga-Positionen in β -Ga₂O₃.

Richtig wiedergegeben ist die Tatsache, dass der Feldgradient an der Tetraeder-Site im Vergleich zur Oktaeder-Site einen größeren Wert aufweist, wenn auch nicht mit dem korrekten Verhältnis. Die errechneten absoluten Werte sind hingegen der Erwartung entsprechend zu klein, weichen aber für Ga-IV mit dem Faktor 4,5 und für Ga-VI mit knapp dem Faktor 7 doch stark von den in [85] und [120] experimentell ermittelten ab. Dies mag an der oben beschriebenen Wahl der Partialladungen liegen, die mit einem gemittelten Ladungstransfer von $0,35e$ mindestens um den Faktor 3,5 unter allen anderen zitierten Angaben liegen. Berücksichtigt man dies, erreicht man eine bessere Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Werten, und bei Ga-IV reduziert sich die relative Abweichung damit bis auf den Faktor 1,3.

Doch das eigentliche Ziel liegt in der Abschätzung des relativen Fehlstellen-Einflusses. Dabei zeigen die Simulationsergebnisse bei Ga-VI eine gewisse Übereinstimmung mit den in Abschnitt 4.9 in Tabelle 4.7 zusammengefassten Messergebnissen: Der Feldgradient wird durch die Positionsveränderung – bis auf eine Ausnahme – stets vergrößert, wobei die Vergrößerung aber mit Spitzenwerten um 20 % überschätzt wird. Allerdings ändert sich nicht nur der Betrag, sondern auch die Richtung. Bei Ga-VI beispielsweise wurde eine Drehung des Feldgradienten-Eigensystems um bis zu 8° errechnet. Diese beiden Effekte können sich für eine bestimmte Kristallorientierung relativ zum Magnetfeld verstärken aber, gegebenenfalls auch nur teilweise, kompensieren. Eine genauere Auswertung der Simulation in dieser Hinsicht ist aber auf Grund der unsicheren Ergebnisse wenig sinnvoll. Darüber hinaus ist auch eine Streuung innerhalb der errechneten Werte festzustellen, d.h. die einzelnen Fehlstellenpositionen wirken sich verschieden auf den Feldgradienten aus. Dies ist konsistent mit der Erkenntnis, dass sich die gemessenen Linienformen nicht mit zwei einzelnen Linien anpassen lassen, sondern vielmehr eine Verteilung angenommen werden muss.

Im Falle des Ga-IV ist zwar auch die Tendenz mit der Vergrößerung des Feldgradienten wiedergegeben, allerdings ergibt sich eine viel größere Verteilung der einzelnen errechneten Werte für V_{ZZ} . Dabei befinden sich nur die zwei Werte, bei denen sich die Fehlstelle an den O(II)-Sites befindet, mit einer Abweichung von 25 % noch einigermaßen im Rahmen der experimentell ermittelten Aufspaltung von 4 %. Die anderen beiden Werte erfahren allerdings teilweise eine Vergrößerung um mehr als den Faktor 2.

Von einer solchen Diskrepanz in den Ergebnissen der Feldgradientenberechnung an zwei verschiedenen Sites wird auch in [108] im Rahmen von Untersuchungen an den Verbindungen $ZnFe_2O_3$ und $CdFe_2O_3$ berichtet, in denen das Fe^{3+} -Ion ebenfalls in tetraedrischer und oktaedrischer Koordination vorliegt. Die rechnerische Simulation der oktaedrischen Position weist dabei eine bessere Übereinstimmung mit den Messergebnissen auf, was mit dem höheren Ionisierungsgrad und den größeren Bindungslängen dieser Kristallposition erklärt wird. Dies sind ganz ähnliche Verhältnisse wie bei β - Ga_2O_3 , weshalb wohl auch in diesem Fall die Ergebnisse für die oktaedrische Position eine größere Aussagekraft besitzen.

Allerdings kann man zur Interpretation den schon im bisherigen Verlauf der Auswertung aufgebrachten Gedanken aufnehmen, dass sich die Sauerstoff-Fehlstellen überhaupt nicht gleichmäßig auf alle Kristallpositionen verteilen, sondern vielmehr eine oder mehrere Positionen bevorzugt oder gar exklusiv besetzt werden. Dann deuteten die Rechnungen darauf hin, dass die Fehlstellen nur die O(II)-Positionen betreffen und bestätigten die bisherige Betrachtung. Leider sind die Simulationsergebnisse zu unbestimmt, um diese Bestätigung mehr als nur tendenziell ausfallen zu lassen.

Zur Beurteilung der Plausibilität der bisherigen Ergebnisse zu soll hier zum Vergleich lediglich eine andere experimentelle Untersuchung von Feldgradienten in der Umgebung einer Fehlstelle vorgestellt werden. Für metallisches Aluminium

konnten in [121] und [122] die geänderten Feldgradienten bis zur 4. Schale der nächsten Nachbarn bestimmt werden. Die Anzahl der Atome, deren Linien auf Grund des geänderten Feldgradienten von der unverschobenen Linie separiert sind (wipe-out number), die also weiter als die natürliche Linienbreite verschoben werden, wurde zu 300 ± 100 abgeschätzt. Der Effekt scheint also viel stärker und weiter reichend zu sein als im hier vorliegenden Fall des $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$. Dies liegt aber ausschließlich in der offensichtlich geringeren Linienbreite begründet, denn der Feldgradient liegt mit dem für die nächsten Nachbarn bestimmten Wert von $V_{ZZ} = 4,0 \cdot 10^{20} \text{ V} \cdot \text{m}^{-2}$ in einer vergleichbaren Größenordnung wie die Aufspaltung der Substruktur bei $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (4 % von $43,7 \cdot 10^{20} \text{ V} \cdot \text{m}^{-2}$, entsprechend $1,75 \cdot 10^{20} \text{ V} \cdot \text{m}^{-2}$). Auf Grund seiner kubischen Kristallsymmetrie besitzt Al im ungestörten Zustand keinen Feldgradienten, weshalb der genannte Wert von V_{ZZ} ausschließlich von der Fehlstelle herrührt.

4.14 Relaxationsraten

Das relaxierende Kernsignal aller 12 Übergänge wurde nach einer Inversion mittels der AFP mit Gl. (4.6) angepasst, wofür wieder zwei Relaxationsraten angesetzt wurden. Die Resultate sind in Abbildung 4.33 über der Frequenz des zugehörigen Überganges dargestellt, wobei zu die einem Isotop und einer Site gehörenden Dreiergruppen von Übergängen der besseren Übersicht halber durch gepunktete (Ga-VI, Oktaedersite) oder durchgezogene (Ga-IV, Tetraedersite) Linien verbunden sind.

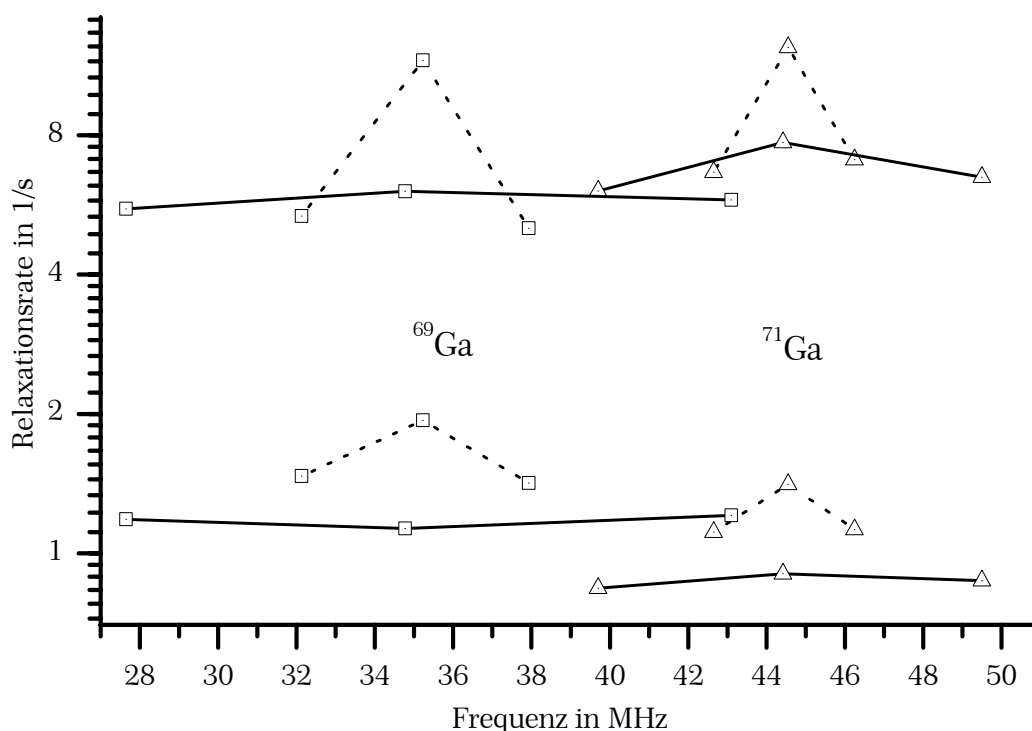


Abbildung 4.33: Relaxationsraten im System $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$. Erläuterung im Text.

Innerhalb einer solchen Dreiergruppe sollte laut Abschnitt 2.9 jeder Übergang exakt dasselbe Relaxationsverhalten aufweisen, da die Gesamtmagnetisierung des betrachteten Vier-Niveau-Systems unabhängig vom Ausgangszustand stets mit denselben Raten relaxiert, also speziell auch unabhängig davon, welcher der Übergänge durch die AFP invertiert wird. Dies ist im Wesentlichen erfüllt; mit Ausnahme der beiden zentralen Übergänge der Oktaedersites, für welche beide Relaxationsraten deutlich gegenüber den anderen Raten ihrer entsprechenden Gruppe erhöht sind. Diese beiden Übergänge unterscheiden sich von allen anderen dadurch, dass die in Abschnitt 4.9 beschriebene Substruktur der Linien praktisch nicht aufgelöst ist. Dies ermöglicht eine dipolare Kopplung der beiden räumlich und ansonsten auch spektral getrennten Spinsysteme, welche die Relaxationsrate erhöht. Dieses Verhalten kann auch als weitere Unterstützung der in Abschnitt 4.10 gelieferten Begründung für die beobachtete Substruktur der Linien angeführt werden. Eine ähnlich vergrößerte Relaxationsrate des Zentralübergangs wird von Hughes [12] für das quadrupolare System NaNO_2 mit ebenfalls $I = 3/2$ beschrieben, aber mit einer stärkeren Spindiffusion für diesen Übergang begründet. Da die Auswirkungen aber nicht weiter quantitativ erfassbar sind, wurden diese beiden Übergänge in die folgende Auswertung nicht weiter einbezogen und nur die beiden übrigen Übergänge der betreffenden Dreiergruppen berücksichtigt.

Die annähernd identischen Relaxationsraten innerhalb einer Dreiergruppe können also zusammengefasst werden, was dann für die vier Kombinationen der Sites und Isotope zu insgesamt vier Paaren aus einer schnellen Rate R_S und einer langsamen Rate R_L führt, welche in Tabelle 4.12 zusammengefasst sind.

Site	$^{69}\text{Ga-IV}$	$^{69}\text{Ga-VI}$	$^{71}\text{Ga-IV}$	$^{71}\text{Ga-VI}$
R_S in s^{-1}	5,80	5,19	6,76	6,87
R_L in s^{-1}	1,17	1,44	0,87	1,11

Tabelle 4.12: Relaxationsraten der vier Isotop-Site-Kombinationen.

Die Raten R_S und R_L sind durch die Gl. (4.17) mit den Übergangswahrscheinlichkeiten W_{Q1} , W_{Q2} und W_m verknüpft, was zu vier Gleichungssystemen aus jeweils zwei Gleichungen mit drei Unbekannten führt. Die Wahrscheinlichkeiten der einzelnen Gruppen sind aber nicht unabhängig, sondern skalieren nach den in Abschnitt 2.9 abgeleiteten Relationen

$$W_{Q1,Q2} \sim \left| \langle i | \hat{H}_Q | k \rangle \right|^2 \sim V^2(\theta) \cdot Q^2 \quad (4.23)$$

und

$$W_m \sim \left| \langle i | \hat{H}_m | k \rangle \right|^2 \sim \gamma^2 \quad (4.24)$$

mit dem Feldgradienten $V(\theta)$ der vorliegenden Einbaulage, dem Quadrupolmoment Q und dem gyromagnetischen Verhältnis γ . Ga eignet sich besonders für die Anwendung dieses Skalierungsverhaltens, da seine beiden Isotope denselben Kernspin aufweisen. Dies wurde schon vor 30 Jahren in [123] zur Separation der Relaxation in flüssigem Ga ausgenutzt, stellt aber keine generelle Voraussetzung dar. Denn auch andere Isotope lassen sich auf diese Weise untersuchen, wie anhand von ¹⁸⁶Ir und ¹⁸⁹Ir in Fe [124] gezeigt werden konnte. Allerdings treten in beiden Beispielen nicht mehrere kristallografische Positionen auf.

Mit den entsprechenden Zahlenwerten und den Bezeichnungen 71, 69, VI und IV für die Isotope ⁷¹Ga, ⁶⁹Ga sowie für die Oktaeder- bzw. Tetraedersites ergibt sich für die möglichen Relationen der verschiedenen Sites und Isotope:

$$\frac{W_Q^{71}}{W_Q^{69}} = \left(\frac{Q_{71}}{Q_{69}} \right)^2 = 0,393 \quad , \quad \frac{W_Q^{VI}}{W_Q^{IV}} = \left(\frac{V_{\text{eff}}^{VI}}{V_{\text{eff}}^{IV}} \right)^2 \approx 0,15 \quad , \quad \frac{W_m^{71}}{W_m^{69}} = \left(\frac{\gamma_{71}}{\gamma_{69}} \right)^2 = 1,615 \quad (4.25)$$

Für das Verhältnis der Feldgradienten wurde dabei der direkt aus den Linienpositionen abgeleitete Wert für die gegebene Einbauposition der Probe verwendet.

Mit diesen Relationen lässt sich mit den Raten aus Tabelle 4.12 nach dem Schema

$$R_{S,L}^l = R_{S,L}^l(W_{Q1}, W_{Q2}, W_m) \quad , \quad l = 1 \dots 4 \quad (4.26)$$

ein Gleichungssystem aus acht Gleichungen mit nur noch drei Unbekannten aufstellen. Da dies überbestimmt ist und experimentell bestimmte Messwerte enthält, ist nicht zu erwarten, es konsistent lösen zu können. Allerdings kann man ein System aus jeweils drei Gleichungen eindeutig lösen und dies für alle k möglichen Kombinationen durchführen. Die einzelnen erhaltenen Lösungen für $(W_{Q1}, W_{Q2}, W_m)_k$ sollten idealerweise nicht allzu sehr voneinander abweichen. Dies ist leider nicht erfüllt, denn die vergleichbaren Elemente der k Lösungsvektoren unterscheiden sich zum Teil um zwei Größenordnungen und sind stellenweise sogar negativ.

Auch diese Betrachtung zeigt die Komplexität des Systems, denn die Substruktur der Teillinien wurde noch vernachlässigt. Jede Isotop-Site-Gruppe ist zusätzlich in die zwei Teilsysteme der nächsten Nachbarn und der Restkerne aufgeteilt. Mit der verwendeten Messmethode sind diese spektral nicht separiert, sondern werden gemeinsam gemessen. Ferner ist das Sättigungsverhalten der jeweiligen Teilsysteme auf Grund der unterschiedlichen Hyperfeinkopplung verschieden, weshalb auch die relativen Beiträge zur integral gemessenen Relaxationskurve bei unterschiedlichen RF-Leistungswerten verschieden sein können.

Um dem Rechnung zu tragen, kann man in einem weiteren Schritt die festen Relationen aus Gl. (4.25) aufgeben und damit die Zahl der freien Parameter im Gleichungssystem (4.26) auf sechs erhöhen. Das zuvor geschilderte Vorgehen ist dann für eine Kombination aus sechs Gleichungen durchzuführen. Allerdings

handelt es sich nicht um ein lineares Gleichungssystem, was die Lösungskapazität der verfügbaren mathematischen Software wie „Maple“ oder „Mathematica“ derzeit übersteigt und auch eine Lösung „auf dem Papier“ illusorisch erscheinen lässt.

Da eine komplette Lösung nicht möglich ist, bleibt nur, die ermittelten Raten im Lichte der bisherigen Interpretationen auf Plausibilität zu prüfen und die gebildeten Modelle möglichst zu stützen.

Übergang 1→2	$R_S(2):R_S(1) _{\text{ist}}$	$R_S(2):R_S(1) _{\text{so}}$	$R_L(2):R_L(1) _{\text{ist}}$	$R_L(2):R_L(1) _{\text{so}}$
Isotop 69 → 71	1,25	1,62	0,75	0,39
Site IV → VI	1	1	1,25	0,15

Tabelle 4.13: Vergleich des gemessenen Site- und Isotopeneffektes mit den erwarteten Relationen für rein magnetische Relaxation bei R_S und rein quadrupolare Relaxation bei R_L .

Isotop: Vergleicht man die beiden Isotope miteinander, so wächst R_S beim Übergang von ^{69}Ga zu ^{71}Ga an, während R_L abnimmt. Dies ist mit den Relationen aus Gl. (4.25) vereinbar, wenn auch in abgeschwächtem Maße. Ebenso ist das Anwachsen des Verhältnisses $R_S : R_L$ mit dem in Abbildung 4.30 gezeigten Verlauf gut erklärt. Die schnellere Relaxation mit R_S ist also eher der magnetischen Relaxation zuzuschreiben, während R_L den quadrupolaren Anteil widerspiegelt.

Site: Beim Übergang von der tetraedrischen zur oktaedrischen Site ändert sich R_S innerhalb der Messgenauigkeit praktisch nicht, was wiederum für eine magnetische und somit site-unabhängige Relaxation spricht. R_L hingegen nimmt zu, obwohl die oktaedrische Site den deutlich geringeren Feldgradienten aufweist und somit eine geringere quadrupolare Relaxationsrate erwarten ließe.

Hier zeigen sich die Grenzen der Messung des transienten Signals und der gewählten Anpassungsmethode mit nur zwei Relaxationsraten, denn weitere, im Signal mit kleiner Amplitude möglicherweise vorhandene Beiträge können nicht erkannt werden. Es ist jedoch sehr wahrscheinlich, dass mehr als zwei Beiträge existieren, denn jede Isotop-Site-Gruppe besteht aus 2 Subsystemen, die durchaus unterschiedliche Relaxationsraten aufweisen können. In Abschnitt 4.11 wurde gezeigt, dass die Subsysteme soweit nachweisbar zwar sehr ähnliche, aber nicht identische Raten aufweisen. Das Mischungsverhältnis der Subsysteme bei nicht möglicher separater Messung ist sicherlich von der RF-Leistung bzw. RF-Sättigung abhängig, weshalb im Gesamtsignal unterschiedliche Bestandteile dominieren können.

In einer ausführlichen Untersuchung widmen sich Suter et al. [125] dieser Problematik. Bei üblichen experimentellen Unsicherheiten im einstelligen Prozentbereich ist demzufolge eine gemischte magnetisch-quadrupolare Relaxation für einen großen Wertebereich von W_{Q1} und W_{Q2} in Relation zu W_m gar nicht von einer

rein magnetischen Relaxation unterscheidbar. Auch der umgekehrte Fall, das Aufspüren eines verborgenen magnetischen Anteils in einer quadrupolar dominierten Relaxation, gestaltet sich ähnlich schwierig. Das Relaxationsverhalten erweist sich demnach als sehr „robust“ gegen Beimengungen anderer Relaxationsmechanismen. Genau dies scheint hier der Fall sein: Nur die beiden stärksten Beiträge zeigen sich in der Messung.

Wendet man dies auf den Vergleich der beiden Sites an, dann kann R_L tatsächlich, wie in Gl. (4.25) gefordert, beim Übergang von der tetraedrischen zur oktaedrischen Site auf den Faktor 0,15 abfallen. Die zugehörige Relaxationszeit beträgt dann $\tau_L = R_L^{-1} \approx 7$ s und ist im Experiment gar nicht mehr messbar. Dann kann ein anderer Relaxationsmechanismus zum Tragen kommen, der zuvor bei der tetraedrischen Site noch verdeckt war.

Darüber hinaus stammt ein bedeutender Anteil der Overhauserverschiebung von den nächst benachbarten Galliumkernen. Es ist zu erwarten, dass sich die beiden Sites für diese Nachbarn der Fehlstelle in anderer Weise unterscheiden als im ungestörten Kristall, was gewiss Auswirkungen auf die Skalierungsgesetze in Gl. (4.25) nach sich zieht. Ein Grund hierfür könnte allein schon die unterschiedliche Wahrscheinlichkeit der beiden Sites darstellen, in der Nachbarschaft einer Fehlstelle zu liegen. In den Abschnitten 4.12 und 4.13 wurde die Schlussfolgerung erzielt, dass nur O(II)-Fehlstellen vorkommen. Damit befinden sich doppelt so viele Ga-IV-Kerne in der direkten Nachbarschaft einer Fehlstelle wie Ga-VI-Kerne. Dies drückt sich direkt in dem in Abschnitt 4.12 ausgewerteten Intensitätsverhältnis der Teillinien aus, welches besagt, dass der Einfluss der Fehlstellen auf die Tetraedersites größer ist. Nimmt man nun an, dass die quadrupolare Relaxation hauptsächlich über die Nachbarkerne vermittelt wird, so zeigt sich auch hier ein Unterschied der beiden Sites: Bei der Oktaedersite fehlt nur einer von sechs benachbarten Sauerstoffkernen, bei der Tetraedersite ist es einer von vier. In letzterem Fall ist die Relaxation stärker behindert, was eine reduzierte Rate bedeutet. Dies sollte zwar nicht ausreichen, um den Einfluss des Feldgradienten zu kompensieren, allerdings sollen diese Überlegungen deutlich machen, dass das Relaxationsverhalten des Systems $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ sehr komplex ist.

Zum Abschluss dieses Abschnittes sollen die Relaxationsraten mit den einzigen in der Literatur zugänglichen Werten verglichen werden. Gourier et al. bestimmten diese Rate, indem sie die Linienform und -lage der ESR-Linie von $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ bei Variation der Sweepgeschwindigkeit auswerteten [14]. Bei großen Sweepgeschwindigkeiten ist die erzielte Overhauserverschiebung wegen der nicht vollständig aufgebauten DNP geringer als beim Durchlaufen von Gleichgewichtszuständen. Allerdings wird damit das Gesamtsystem integral beeinflusst und insbesondere ist keine Selektivität bezüglich der einzelnen Sites und Isotope gegeben. Das zur Auswertung eingesetzte Modell baut ferner auf der Existenz nur einer einzigen Kern-Relaxationszeit auf, die zu $T_N = 0,43$ s bestimmt wurde. Die entsprechende Rate von $R_N = 2,4$ s⁻¹ liegt mittig zwischen den in diesem Abschnitt bestimmte Werten der zwei Raten pro Übergang.

4.15 Paramagnetische Verschiebung

Neben der Overhauser-Verschiebung, die an diesem System mit großem Erfolg bestimmt werden konnte, sollte auch die paramagnetische Verschiebung weitere wichtige Informationen über das Systemverhalten liefern. Allerdings konnte im Rahmen der Messgenauigkeit eine Verschiebung der Lage der Overhauser-Linien bei Variation der Mikrowellenleistung trotz vieler Versuche nur schwer nachgewiesen werden. Die möglichen Gründe hierfür und eine Abschätzung der zu erwartenden Größe der paramagnetischen Verschiebung soll an dieser Stelle angegeben werden.

Ein prinzipielles Problem ist die geringe, im W-Band erreichbare Mikrowellensättigung, die laut Abbildung 4.13 für dieses System bei maximaler Leistung nur etwa $s_{\text{MW}} = 10\%$ beträgt. Ein weiteres Hindernis stellt die große spektrale Breite der einzelnen Linien von $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ dar, was durch die Substruktur noch verstärkt wird. Viel versprechende Kandidaten zur Bestimmung der paramagnetischen Verschiebung sind somit eigentlich nur die relativ schmalen Zentrallinien und von diesen auch nur die der Oktaedersites, denn diese weisen eine vernachlässigbare Substruktur auf. Auch muss man dann darauf achten, die Overhauser-Linie nicht durch zu große RF-Leistungen zu verbreitern, denn dies verringert die Genauigkeit der Positionsbestimmung. Aus diesem Grund lassen sich die Messreihen zur Bestimmung des thermischen Endwertes nicht in Bezug auf die paramagnetische Verschiebung auswerten. Zwar wird in beiden Fällen bei sonst konstanten Parametern die Mikrowellenleistung variiert. Doch bei der Bestimmung der Overhauser-Verschiebung wird zur Maximierung der Signalamplitude bei der größtmöglichen RF-Sättigung gemessen, da eine Linienverbreiterung nicht störend ins Gewicht fällt.

Auswertbare und plausible Messungen konnten nur bei der schmalsten der Overhauser-Linien, der Linie 10, durchgeführt werden. Bei dieser ist die Substruktur so gut wie nicht sichtbar und die Linienbreite beträgt laut Tabelle 4.10 $\Delta\nu = 6,7\text{ kHz}$. Die anderen Linien weisen mindestens die doppelte Linienbreite auf, zu der dann noch die Aufspaltung der Substruktur kommt. Zur Verdeutlichung der Problematik sind in Abbildung 4.34 beispielhaft zwei Linien aus der ausgewerteten Messreihe dargestellt. Die ebenfalls eingezeichnete Anpassungsfunktion ist eine Gaußlinie mit angeheftetem exponentiellem Abfall. Letzterer trägt der Tatsache Rechnung, dass die Messungen aus Gründen der Zeitersparnis mit eigentlich zu großer Sweepgeschwindigkeit in Relation zur Kernrelaxation durchgeführt wurden. Beide Linien wurden auf gleiche Amplituden skaliert und die Magnetfelddrift kompensiert. Nach diesen Korrekturen unterscheidet sich die Linienposition um $\delta\nu = 414\text{ Hz}$, also um $K = \delta\nu/\nu = 9,3\text{ ppm}$. Besonders bei den geringen Mikrowellenleistungen ist die für diese Aussage benötigte Präzision der Positionsbestimmung durch das schlechtere Signal-Rausch-Verhältnis bedingt an der Grenze der Messgenauigkeit.

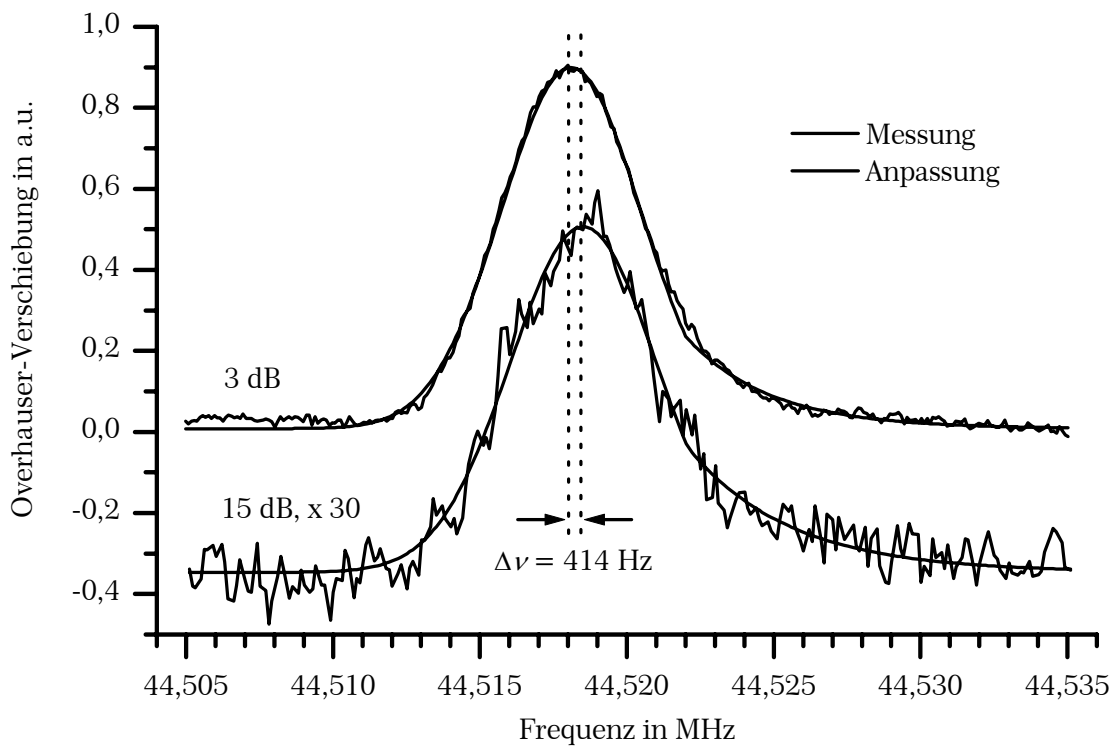


Abbildung 4.34: Beispiellinien aus der Messreihe zur Bestimmung der paramagnetischen Verschiebung.

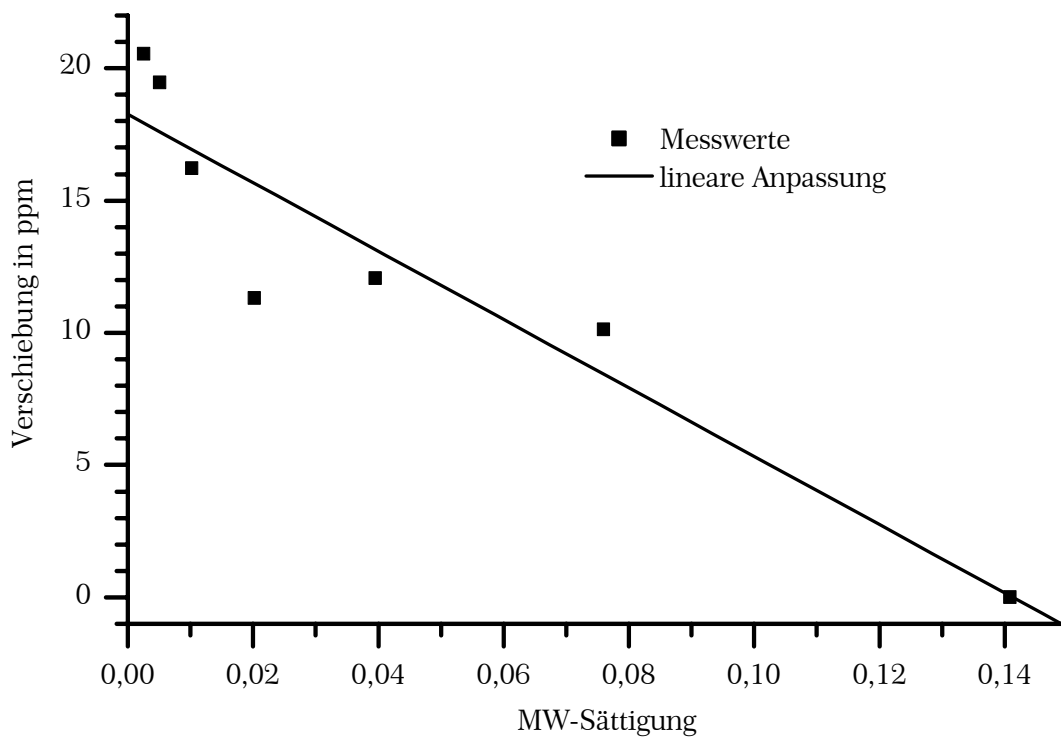


Abbildung 4.35: Paramagnetische Verschiebung der Zentrallinie von $^{71}\text{Ga-VI}$.

Die Mikrowellensättigung wurde aus derselben Messreihe extrahiert und ist konsistent mit den anderen durchgeführten Overhauser-Messungen. Das Ergebnis der gesamten Messreihe bei Zimmertemperatur in Abbildung 4.35 ergibt mit einer linearen Anpassung den bis zu $s_{\text{MW}} = 1$ extrapolierten Wert der paramagnetischen Verschiebung von $K = 130$ ppm.

Mehrere entsprechend durchgeführte Auswertungen bei den anderen, breiteren Linien ergeben für die um die Magnetfelddrift korrigierten Linienverschiebungen zumeist unsystematische Schwankungen im Bereich um ± 50 ppm über den zugänglichen Bereich der Mikrowellensättigung. Dies ist insofern verträglich mit der obigen Auswertung, als diese Schwankungen größer sind als die ermittelte paramagnetische Verschiebung und diese überdecken. Es lässt sich dadurch aber zumindest eine Obergrenze für die paramagnetische Verschiebung angeben, denn ein Wert größer als 500 ppm sollte auch unter diesen Bedingungen messbar sein. Dies gilt auch bei den Messungen bei tiefen Temperaturen, wobei die Streuungen etwas größer ausfallen als bei Zimmertemperatur. Skaliert man aber den oben ermittelten Wert der paramagnetischen Verschiebung bei Annahme eines Curie-Verhaltens auf die entsprechenden Temperaturen, so ergibt sich auch in diesen Fällen, dass die Streuungen größer sind und die Verschiebung verdecken würden.

4.16 Zuordnung der Linien

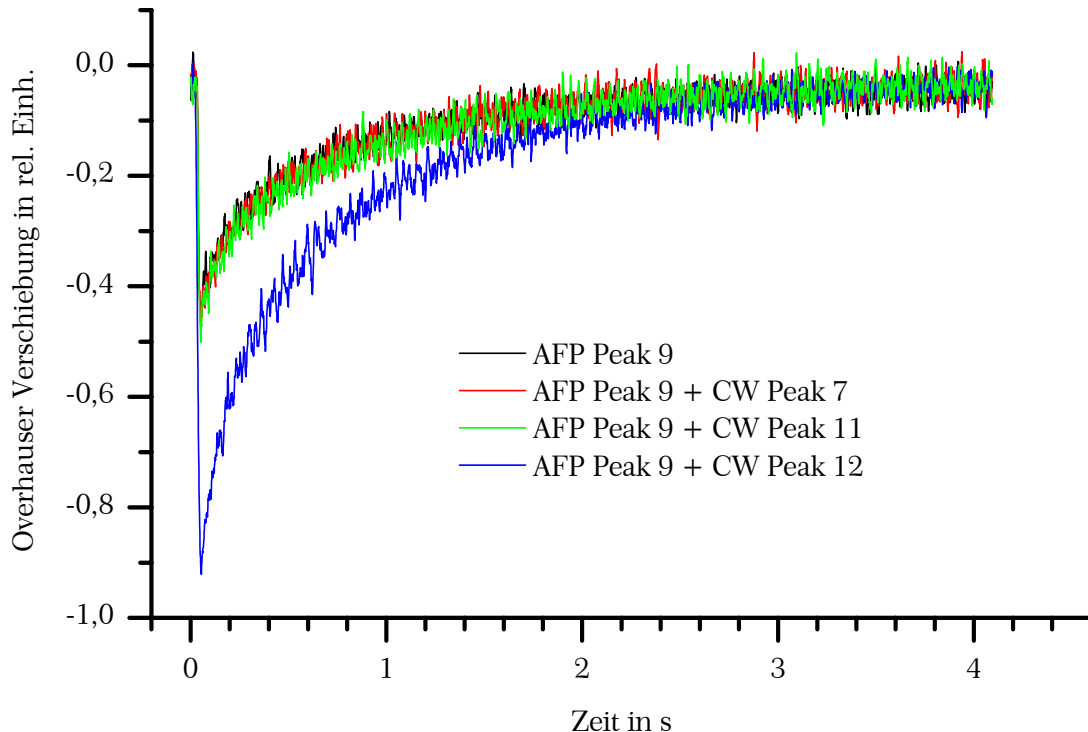


Abbildung 4.36: Messung zur Zuordnung der Linien.

Der Vollständigkeit halber musste auch die in Abschnitt 4.3 postulierte Linienzuordnung noch bestätigt werden. Dies ist mit mehreren Messmethoden möglich, letztendlich wurde aus praktischen Gründen eine Kombination aus der schon beschriebenen AFP und gleichzeitiger cw-Einstrahlung durchgeführt, wobei die Ausgänge der beiden verwendeten Frequenzsynthesizer (PTS 310 für die AFP und Rhode & Schwarz SMG für die cw-Einstrahlung) mit dem Power-Combiner „ZSCJ-2-1“ von Mini-Circuits zusammengeführt wurden. Der interessierende Übergang wurde dabei mit der AFP vermessen, während gleichzeitig jeweils einer der 11 anderen Übergänge mit einer kontinuierlichen und resonanten RF-Einstrahlung hoher Leistung möglichst gut gesättigt wurde. Dies wurde für alle relevanten Kombinationen durchgeführt. Als Beispiel für die Eindeutigkeit der Ergebnisse ist in Abbildung 4.36 eine Auswahl entsprechender Messungen gezeigt. Man erkennt deutlich, dass sich die Messungen ohne cw-Einstrahlung und mit einer Einstrahlung auf nicht zum gleichen Spinsystem gehörenden Übergängen praktisch nicht unterscheiden lassen, während die Sättigung eines zugehörigen Überganges annähernd eine Verdoppelung des Signals nach sich zieht.

Kapitel 5

Das System Nodium Electro Sodalite (SES)

In diesem zweiten experimentellen Kapitel wird mit dem SES eine Probe untersucht, die einige analoge Eigenschaften zu β -Ga₂O₃ aufweist. Auch bei ihr handelt es sich um ein quadrupolar aufgespaltenes System, bei dem der relevante Kern ²³Na mit $I = 3/2$ sogar den gleichen Kernspin wie die beiden Ga-Isotope des β -Ga₂O₃ besitzt. Doch im Unterschied dazu liegt die untersuchte Probe als Pulver vor, und es ist durchaus ungeklärt, ob sich SES überhaupt als hinreichend großer Einkristall synthetisieren lässt. Obgleich die komplexe chemische Struktur und der Aufbau aus insgesamt vier verschiedenen Elementen zunächst anderes erwarten lässt, fällt das mit der Overhauser-Messtechnik aufgenommene Spektrum doch weniger komplex aus als bei β -Ga₂O₃, da für ²³Na weder mehrere inäquivalente Gitterplätze noch mehrere Isotope auftreten.

Die Bezeichnung „Zeolith“ dieser Materialklasse setzt sich aus den griechischen Begriffen *zeo* (sieden) und *lithos* (Stein) zusammen. Benannt hat sie der schwedische Mineraloge Baron Axel F. Cronstedt, der 1756 als erster beobachtete, dass bestimmte Minerale bei starker Erhitzung zu brodeln beginnen – gerade so, als würden sie sieden [126]. Dennoch wird in dieser Arbeit in Anlehnung an die englische Schreibweise der Begriff „Zeolit“ verwendet – auch, um eine möglicherweise weiter gehende Rechtschreibreform vorwegzunehmen.

5.1 Struktur

Zeolite sind kristalline, auf atomarer und molekularer Größenskala poröse Materialien, deren Hauptstrukturelemente Käfige aus großen Polyedern bilden. Diese Käfige bestehen ihrerseits aus einem Gerüst aus tetraedrisch koordinierten Atomen (T-Atomen), die miteinander jeweils durch Sauerstoffatome verbunden sind. Das T-Atom ist für gewöhnlich Silizium und von vier Sauerstoffatomen umgeben. Teilweise können die Si-Atome durch Aluminiumatome substituiert werden, doch Abfolgen nach dem Schema Al-O-Al sind auf Grund der formal negativen Ladung der AlO₂⁻-Gruppe energetisch ungünstig. Dies verdeutlicht auch die Löwensteinische Regel [127], nach der das Verhältnis von Al zu Si nur bis maximal zum Wert 1 : 1 ansteigen kann. Bei diesem Extremwert ergibt sich eine hochgradige Ordnung der T-Atome, denn sie bestehen genau abwechselnd aus Si- oder Al-Atomen. Die negative Ladungseinheit, die von jeder AlO₂-Gruppe in das Gerüst eingebracht wird, muss zur Wahrung der Ladungsneutralität von positiven Gegenionen kompensiert werden, die meist innerhalb des Käfigs eingebaut sind.

Die eben aufgestellten Regeln sind aber nicht als allzu starre Vorschriften zu verstehen, denn prinzipiell ist es auch möglich, die Si- bzw. Al-Atome durch andere Atome der jeweils selben Hauptgruppe zu ersetzen (Beispiele in [128] oder [129]) oder unter bestimmten Bedingungen auch ein Grundgerüst nur aus Al-Atomen zu realisieren [130].

All diese Variationsmöglichkeiten der verwendbaren Elemente ergeben schon bei einem bestimmten, vorgegebenen räumlichen Aufbau eine große Bandbreite an verschiedenen chemischen Verbindungen, aber zusätzlich ist auch noch eine Mannigfaltigkeit an verschiedenen geometrischen Strukturen realisierbar. Unter dem Oberbegriff „Zeolite“ verbirgt sich also eine wahrhaft unüberschaubare Vielfalt an Erscheinungsformen.

5.1.1 Der Sodalitkäfig

Eine der möglichen geometrischen Grundeinheiten ist der Sodalitkäfig, der oft auch als β -Käfig bezeichnet wird. Er lässt sich aus einem Oktaeder aufgebaut denken, dessen sechs Ecken komplett mit den Pyramidenstümpfen abgeschnitten sind. Dies lässt sich veranschaulichen, indem man den Oktaeder zentral in einen zu kleinen Würfel derart einbeschreibt, dass aus allen sechs Seitenflächen des Würfels symmetrisch die sechs Ecken des Oktaeders herausragen und die überstehenden vierseitigen Pyramidenstümpfe abgetrennt werden. Die sechs entstandenen quadratischen Schnittebenen werden an jeder Ecke abwechselnd von Aluminium- und Siliziumatomen besetzt, womit Sodalit den maximal möglichen Aluminiumanteil aufweist. Obwohl der so gebildete Ring eigentlich aus acht Atomen aufgebaut ist, wird er zumeist als „4-Ring“ bezeichnet, indem man über die vorhandenen Sauerstoffatome großzügig hinwegsieht.

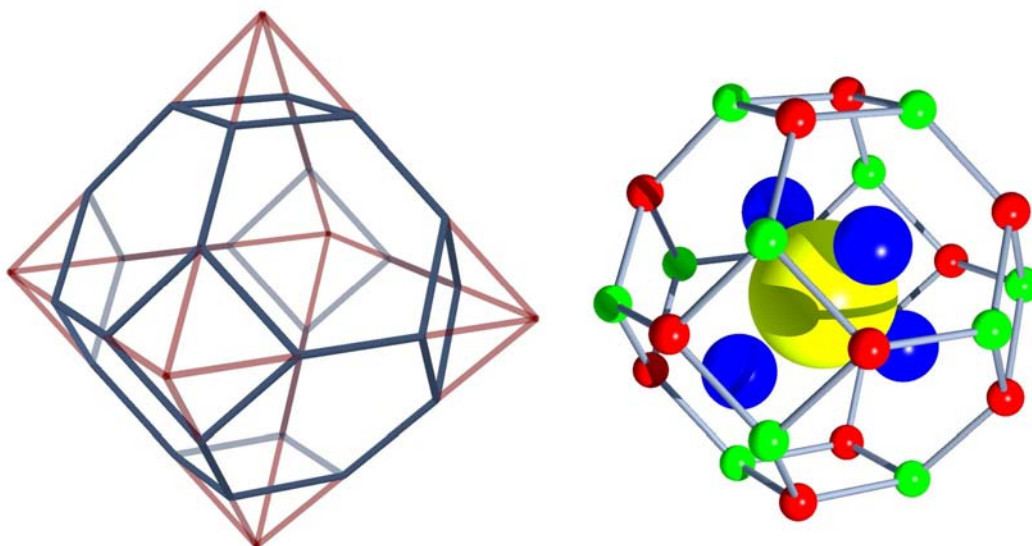


Abbildung 5.1: Links: Oktaeder mit abgeschnittenen Ecken, Rechts: Vereinfachte Darstellung des Sodalitkäfigs. Die Sauerstoffbrücken sind durch graue Balken ersetzt.

Insgesamt besitzt die Grundstruktur 14 Seitenflächen: Die acht ursprünglich dreieckigen Seitenflächen des Oktaeders werden zu regelmäßigen Sechsecken umgestaltet, deren Seiten abwechselnd mit anderen Sechsecken und mit den zuvor beschriebenen Quadraten zusammenstoßen und deren Ebenen senkrecht zu je einer Raumdiagonalen des umschreibenden Würfels ausgerichtet sind. Entsprechend der obigen Konvention werden sie „6-Ringe“ genannt, wobei sie genau genommen natürlich aus zwölf Atomen bestehen.

Auf der Oberfläche dieses Käfigs sind die Al- und auch die Si-Atome nur an jeweils drei O-Atome gebunden. Da aber Al und Si insgesamt tetraedrisch mit Sauerstoff koordiniert sind, bleibt noch eine Bindung übrig, die vom Käfig weg gerichtet ist und entweder über weitere Sauerstoffbrücken die Kopplung an benachbarte Käfige sicherstellt oder bereits selbst schon Bestandteil eines Nachbarkäfigs ist. Jedes Sauerstoffatom ist stets an je genau ein Al- und Si-Atom gebunden.

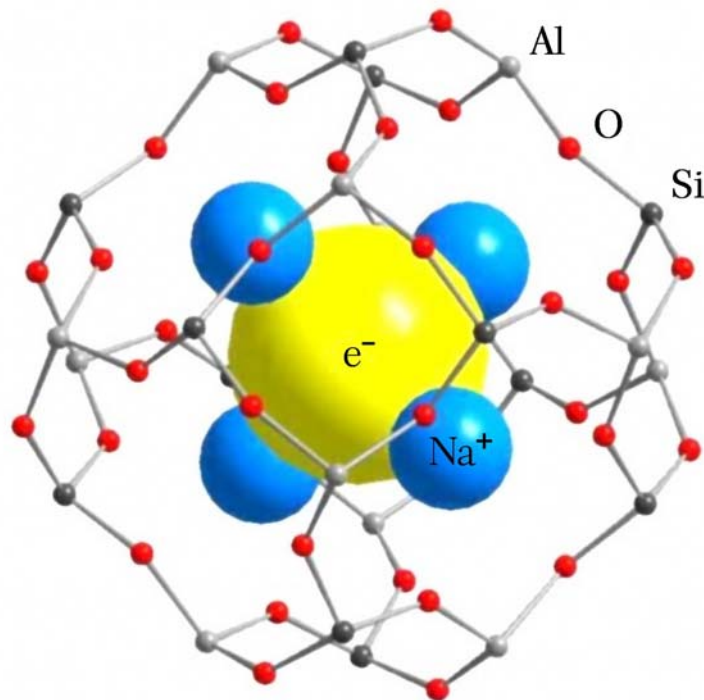


Abbildung 5.2: Sodalitkäfig des SES komplett mit allen Atomen.

Da der Sodalitkäfig den maximal möglichen Aluminiumanteil aufweist, werden zur Ladungskompensation pro β -Käfig in Sodalit prinzipiell nur drei positive Elementarladungen benötigt, die von Gegenionen im Inneren des Käfigs beigesteuert werden. Bei den Zeoliten allgemein handelt es sich dabei zumeist um Alkali-Ionen, was für den einzelnen β -Käfig zur stöchiometrischen Formel $(A_3)^{3+}([AlSiO_4]^-)_3$ führt ($A = \text{Alkali-Ion}$). Diese Formeleinheit beinhaltet nur die halbe Anzahl der in Abbildung 5.2 gezeigten Al-, Si- und O-Atome, da in Sodalit jedes dieser Atome zu zwei β -Käfigen gehört. Diese Anordnung der drei zentralen Ionen entspricht aber nicht der Symmetrie des Käfigs. Deshalb ist es energetisch vorteilhaft, in die unbesetzte Position ein weiteres Alkali-Ion einzubauen. Der

Alkali-Cluster erhält dann die perfekt kubische Symmetrie des umgebenden Al-Si-Netzwerkes. Die nun überschüssige positive Ladung wird durch ein zusätzliches Anion egalisiert, wobei es sich beispielsweise um eine OH⁻-Gruppe oder ein Halogenid-Ion handeln kann. In der Summe wird also keine neue Ladung eingebracht, sondern ein insgesamt neutrales „Molekül“, das in den starken elektrischen Feldern in Inneren des Käfigs deformiert wird. Mit einer speziellen Präparationsmethode, auf die im nächsten Abschnitt näher eingegangen wird, lässt sich anstatt dieses Anions ein einzelnes Elektron einbauen, das sich in Analogie zu der Position der anderen Anionen genau im Zentrum des Alkali-Clusters aufhält.

Innerhalb des Käfigs befinden sich die vier Alkali-Ionen in tetraedrischer Anordnung auf den Raumdiagonalen des Würfels derart angeordnet, dass sie zentral neben einem 6-Ring zu liegen kommen. Auf der anderen Seite dieses 6-Ringes kann sich im Nachbarkäfig auf Grund der Coulombabstoßung kein weiteres Alkali-Ion aufhalten, weshalb die acht 6-Ringe des Basiskäfigs im Gitterverbund abwechselnd im Innenraum bzw. im Außenraum mit nur je einem Alkali-Ion belegt sind. Das Zentrum des Käfigs wird schließlich von dem Elektron eingenommen.

Diese Sodalitkäfige bilden den Grundbaustein für eine Vielzahl von räumlichen Gitterstrukturen, die übergreifend als „Zeolite“ bezeichnet werden. So können sie über die 4- oder auch die 6-Ringe direkt oder über weitere O-Brücken mit anderen Käfigen verbunden sein. Eine Bindung über einen solcherart aufgebauten doppelten 6-Ring ergibt sowohl den „Zeolit X“ als auch den „Zeolit Y“, wohingegen eine Bindung über einen doppelten 4-Ring den „Zeolit A“ aufbaut. Diese Zeolite besitzen durch die zusätzliche „Aufspreizung“ mit den weiteren O-Brücken einen größeren Abstand zwischen den eigentlichen Käfigbausteinen und somit große Kanäle und Hohlräume, die in Ihrer Ausdehnung den Innenraum der β -Käfige noch übertreffen und als α -Käfige bezeichnet werden. Strukturelle Abmessungen und graphische Darstellungen dieser Zeolite finden sich beispielsweise in [131].

Dieser räumliche Aufbau bildet auch den Schlüssel zum Verständnis vieler Eigenschaften und Anwendungen und wird im folgenden Abschnitt genauer erläutert. Beispielsweise können H₂O-Moleküle in die Hohlräume eingelagert werden und bei Erhitzen wieder ausgetrieben werden – dies erklärt auch die oben erwähnte, zur Namensgebung verwendete Beobachtung des Brodelns oder Siedens.

5.2 Eigenschaften und Herstellung von SES

Der hier näher behandelte Sodalit ist der einfachste der denkbaren Zeolite und besteht aus Sodalitkäfigen in einem Übergitter mit dichtester Kugelpackung in kubisch raumzentrierter (bcc) Anordnung. Dies wird erreicht, indem jeweils zwei benachbarte Sodalitkäfige direkt über einen gemeinsamen 4- oder 6-Ring verbunden sind. Längs der Gittervektoren $\langle 100 \rangle$ sind sie über die 4-Ringe verbunden und bilden eine Kette aus identisch aufgebauten Sodalitkäfigen. Entlang der Raumdiagonalen $\langle 111 \rangle$ stellt ein 6-Ring die Verbindung zwischen den beiden benachbarten

Käfigen her, welche allerdings nicht durch eine einfache Translation ineinander übergehen, da sie eine unterschiedliche Anordnung der Al- und Si-Atome aufweisen. Die Positionen der Al-Atome des einen Käfigs sind beim anderen durch Si-Atome besetzt und umgekehrt, weshalb das Kristallgitter des Sodalit aus insgesamt zwei inäquivalenten Sodalitkäfigen aufgebaut ist und die primitive Einheitszelle folgerichtig ebenfalls insgesamt zwei Sodalitkäfige enthalten muss. Für diese Einheitszelle gibt es mehrere Realisierungsmöglichkeiten. Häufig wird dazu ein Sodalitkäfig angegeben, an dessen acht Ecken jeweils noch ein Achtel der benachbarten Käfige angeheftet ist. Etwas kompakter und übersichtlicher ist eine Einheitszelle aus zwei Nachbarkäfigen, die entlang der Raumdiagonalen über einen 6-Ring verbunden sind. Es ist also zwischen den Begriffen „Einheitszelle“ und „Basiskäfig“ zu unterscheiden. Die angegebene Gitterkonstante lässt sich am einfachsten mit der Kantenlänge des umschreibenden Würfels um den Basiskäfig identifizieren und kommt damit dem Abstand gegenüberliegender 4-Ringe gleich. Sie entspricht insbesondere *nicht* der Ausdehnung der Einheitszelle.

Die im Käfig eingelagerten Gegenionen werden dem Namen „Sodalit“ entsprechend von Na-Ionen gestellt, was seinen wesentlichen Grund in der größeren Stabilität der resultierenden Na_4^{3+} -Cluster im Vergleich zu solchen aus anderen Alkali-Ionen hat. Für das zentrale Kation hingegen gibt es keine eindeutige Präferenz; besonders häufig kommen jedoch Halogenid-Ionen vor. Dies ist auch im natürlich vorkommenden, mineralischen Sodalit (Abbildung 5.3) der Fall, der ein zentrales Cl^- -Ion aufweist und dessen Struktur im Jahr 1930 von L. Pauling untersucht [132] sowie später von Löns und Schulz [133] verfeinert wurde. Diese Mineralien zeichnen sich durch eine intensive blaue Färbung aus und sind oftmals von hellblauen bis weißen Adern durchsetzt.

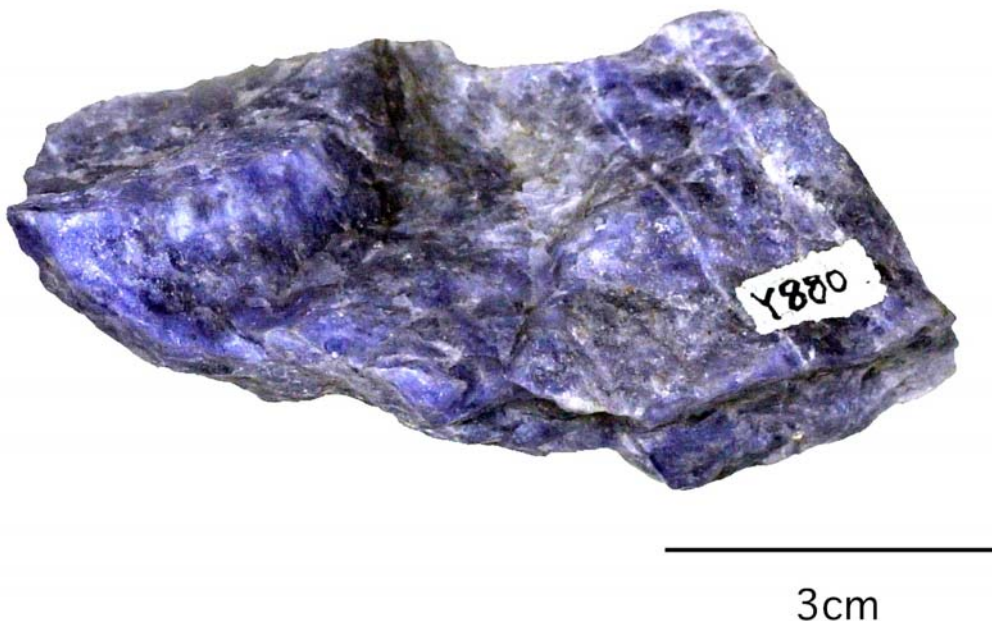


Abbildung 5.3: Natürlich vorkommender, mineralischer Sodalit [134].

Der Weg bis zur Herstellung des hier untersuchten SES (Natrium Electro Sodalite) war lang. Die ersten $\text{Na}_4^{4+}\text{e}^-$ -Cluster wurden 1965 in Zeolit Y nach einer Behandlung mit γ - und Röntgenstrahlung [135] unter Vakuumbedingungen entdeckt und mit ESR-Messungen identifiziert. Dafür werden in der Struktur bereits vorhandene, p-artige Defekte verantwortlich gemacht. Dies sind Käfige, in denen das zentrale, negative Halogenid-Ion entfernt ist und eine positiv geladene Fehlstelle zurück lässt. Die hochenergetische Strahlung schlägt nun im Material Elektronen frei, die von diesen Defekten eingefangen werden können und die fehlenden negativen Ionen ersetzen. Die erreichbare Konzentration an $\text{Na}_4^{4+}\text{e}^-$ -Clustern ist also durch die Anzahl der negativen Fehlstellen begrenzt, die bei der Synthese des Zeoliten erzeugt werden.

Geraume Zeit später konnte eine zweite Herstellungsmethode etabliert werden, indem der gleiche Zeolit Y und zusätzlich auch Zeolit X Alkalimetall-Dämpfen ausgesetzt wurde [136]. An Sodalit schließlich wurde diese Behandlungsweise 1968 erfolgreich angewandt [137], wobei aber ebenfalls nur geringe Konzentrationen von $\text{Na}_4^{4+}\text{e}^-$ -Cluster erreicht werden konnten. 1992 konnte schließlich die Konzentration der $\text{Na}_4^{4+}\text{e}^-$ -Cluster beliebig eingestellt und auch bis zum Maximalwert von einem Cluster pro β -Käfig erhöht werden [138]. Als Ausgangsmaterial diente mit $\text{Na}_3[\text{AlSiO}_4]_3$ ein *Sodium Sodalite* genanntes Sodalit-Derivat, das lediglich die zur Ladungskompensation nötigen drei Na-Ionen enthält, nicht aber deren energetisch vorteilhafte tetraedrische Anordnung. Es musste deshalb zuerst aus dem *hydrierten Sodalit* $\text{Na}_3[\text{AlSiO}_4]_3\text{OH}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ durch Entfernen der OH^- - und H_2O -Gruppen synthetisiert werden, die sich innerhalb des Käfigs befinden [139] – daher auch die alternative Bezeichnung *dehydrierter Sodalit*.

Setzt man dieses Material im Vakuum Na-Dampf aus, so können die Na-Atome durch die Kanäle und Hohlräume in den Sodalit eindringen und den einen verfügbaren Platz pro Basiskäfig einnehmen. Mit der Dauer der Exposition lässt sich die Konzentration der paramagnetischen Zentren einstellen, was sich in einer Änderung der Farbe des Materials offenbart. Das zunächst transparente – bzw. in Pulverform weiße – Material verfärbt sich über die Zwischenstufen Hellblau, Blau und Violett bis hin zu Schwarz und wird in dieser Erscheinungsform daher auch als *schwarzer Sodalit* bezeichnet. Die paramagnetischen Zentren bestimmen auch die wesentlichen optischen Eigenschaften von Sodalit im sichtbaren Bereich, denn in seiner Reinform ist es ein dielektrisches Material mit einer Bandlücke von etwa 6 eV.

Der vollständig mit Na gesättigte Sodalit wird auch als *Sodium Electro Sodalite* oder kurz *SES* bezeichnet, um hervorzuheben, aus welchem Ausgangsmaterial er hergestellt wurde und dass pro Basiskäfig ein Elektron zur Verfügung steht, welche quasi ein bcc-Gitter von paramagnetischen Zentren bilden.

In der Einleitung wurde schon die Schwierigkeit angedeutet, die Probe in Form eines Einkristalls herzustellen. Dies ist nun anhand des beschriebenen Synthesierungsprozesses nachvollziehbar, denn die verschiedenen Ausgangsstoffe sowie Zwischen- und Endprodukte weisen allesamt unterschiedliche Gitterkonstanten

auf [139]. Die somit unvermeidlichen Materialspannungen während des Produktionsprozesses erschweren oder verhindern gar die Herstellung eines Einkristalls.

5.3 cw-ESR-Spektren und g -Faktor

Eine schwache Dotierung mit zusätzlichen Na-Atomen bewirkt eine geringe Dichte der paramagnetischen Zentren und damit eine weit gehende Lokalisierung der einzelnen Elektronen in den entsprechenden Käfigen. Dies ermöglicht eine vollständige Ausbildung der Hyperfeinstruktur, die aus der Wechselwirkung des Elektrons mit den vier äquivalenten Na-Kernen hervorgeht. Mit dem Kernspin $I = 3/2$ von ^{23}Na erwartet man die Aufspaltung des ESR-Signals in $2 \cdot (4 \cdot I) + 1 = 13$ Linien, was 1970 von McLaughlan im Rahmen einer systematischen Untersuchung von Cl-, Br- und I-Sodaliten experimentell verifiziert werden konnte [129]. In einem Sodalit, in dem die sonstigen Käfige mit Cl^- -Ionen besetzt waren, konnte bei einer Breite der Einzellinien von $\Delta B_{\text{Linie}} \approx 10 \text{ G}$ eine Hyperfeinaufspaltung von $\Delta B_{\text{HFS}} \approx 31 \text{ G}$ bestimmt werden.

Bei einer höheren Konzentration der $\text{Na}_4^{4+}\text{e}^-$ -Cluster nimmt ihr mittlerer Abstand ab, bis bei einer vollständigen Beladung eines jeden Käfigs der geringste Abstand zwischen zwei paramagnetischen Elektronen $7,68(2) \text{ \AA}$ beträgt. Dies ist sogar geringer als die Gitterkonstante von $a = 8,881 \text{ \AA}$, da es in dem kubisch-raumzentrierten Gitter dem Abstand der Elektronen entlang der Raumdiagonalen, also der $\langle 111 \rangle$ -Richtung, entspricht. Die betreffenden Elektronen befinden sich also in Käfigen, die über die 6-Ringe verbunden sind und können sich so besonders nahe kommen. Dieser geringe Abstand führt zu einer Spindichte von $n = 2,855 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ und zu einer starken Überlappung der elektronischen Wellenfunktionen. Die daraus resultierende starke Austauschkopplung wiederum führt zu einer Ausmittelung der Hyperfeinstruktur und zu einer starken Verschmälerung der Resonanzlinien.

Dies zeigt sich eindeutig bei der in dieser Arbeit untersuchten Probe, bei der es sich um „reines“ SES, also um einen vollständig dotierten Sodalit handelt. Die Probe wurde von Prof. G. Engelhardt vom Institut für Chemische Technologie 1 der Universität Stuttgart zur Verfügung gestellt und lag in Form eines feinen Pulvers mit einer tiefschwarzen Farbe vor.

Üblicherweise werden pulverförmige Proben in kleinen, hohlzylinderförmigen Glasröhrchen abgefüllt und diese mit speziellen Probenhaltern in die dafür vorbereiteten Mikrowellenresonatoren eingebracht. Dies wurde auch für die präsentierten X-Band-Messungen so durchgeführt. Der vorhandene W-Band-Resonator ist aber nicht für die Verwendung derartiger Probenbehälter ausgelegt, sondern für flache, planare Strukturen optimiert. Da sich die pulverförmige Probe aber selbstverständlich in jede gewünschte Form bringen lässt, bestünde die Möglichkeit, sie direkt auf den Endspiegel aufzubringen. Bei einer derartigen offenen und ungeschützten Verwendung kann indessen eine Verschmutzung der Probe kaum vermieden werden, was ihre mögliche Wiederverwendbarkeit stark in Frage stellt.

Deshalb wurde mit der KBr-Presstechnik eine Präparationsmethode aus dem Bereich der optischen Infrarotspektroskopie entlehnt. Dazu wird die Probe mit reinem KBr-Pulver vermischt und unter hohem Druck zu flachen Plättchen gepresst. Diese Probenform erwies sich als mechanisch ausreichend stabil, um eine bequeme Handhabung zu gewährleisten. Eine genauere Beschreibung dieser Präparationsmethode wird in Abschnitt 8.5 im Anhang gegeben.

Sowohl im X- als auch im W-Band besteht das ESR-Spektrum aus einer einzigen schmalen und im Wesentlichen lorentzförmigen Linie. In den X-Band-Messungen der Abbildung 5.4 wurden die geringfügig unterschiedlichen Mikrowellenfrequenzen bei den beiden Messdurchgängen durch eine entsprechende Verschiebung der Lage der Linie bei 0 dB korrigiert, womit die effektive Mikrowellenfrequenz für beide Messungen 9,64929 GHz beträgt. Bei der geringeren Leistung von 30 dB ergibt sich eine FWHM-Linienbreite von $\Delta B_{\text{SES}} = 1,0 \text{ G}$, die bei hoher Leistung deutlich verbreitert wird.

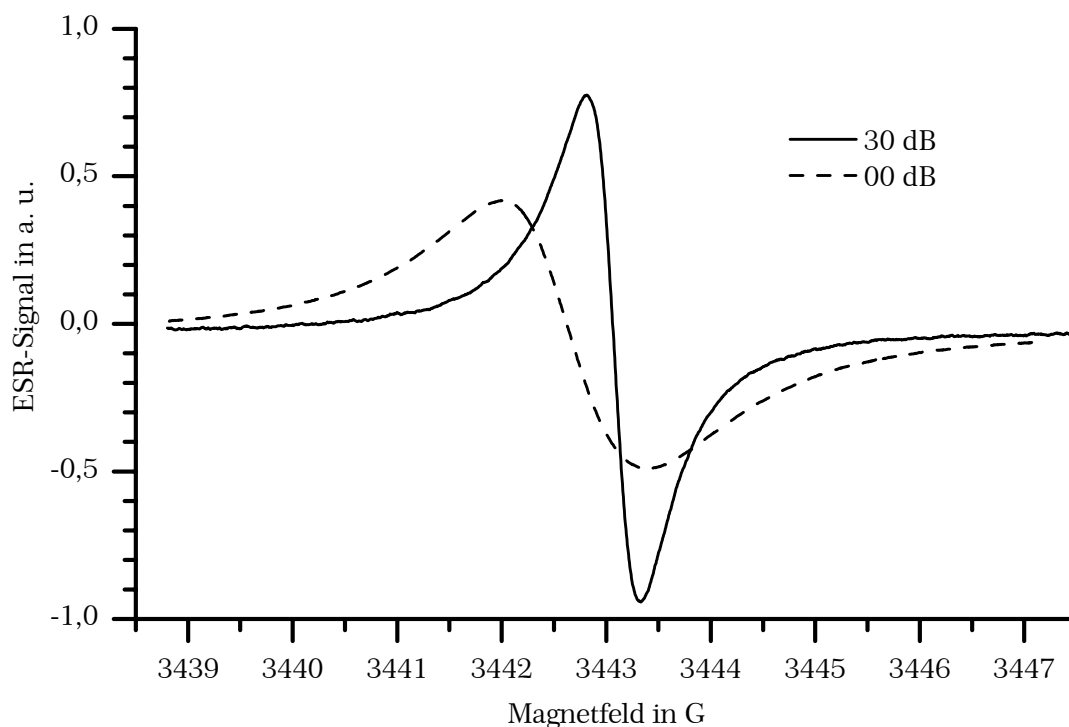


Abbildung 5.4: cw-ESR-Spektrum von SES im X-Band bei Raumtemperatur.

Bei den Messungen im W-Band konnte eine derartige Sättigungsverbreiterung nicht beobachtet werden. Dies liegt an der schon im vorigen Kapitel mehrfach erläuterten, geringen verfügbaren Mikrowellenleistung.

5.3.1 Bestimmung des g -Faktors

Die in Abbildung 5.5 dargestellte cw-ESR-Messung im W-Band dient gleichzeitig auch zur präzisen Bestimmung des g -Faktors, indem im selben Spektrum zusätzlich noch eine LiF:Li-Probe als g -Faktor-Standard [140] vermessen wurde. Mit der

bekannten Mikrowellenfrequenz, dem g -Faktor von Li mit $g_{\text{Li}} = 2,002293$ [140] und den im Spektrum abgelesenen Resonanzpositionen ergibt sich für den g -Faktor von SES:

$$g_{\text{SES}} = 2,001201 \pm 0,000006 \quad (5.1)$$

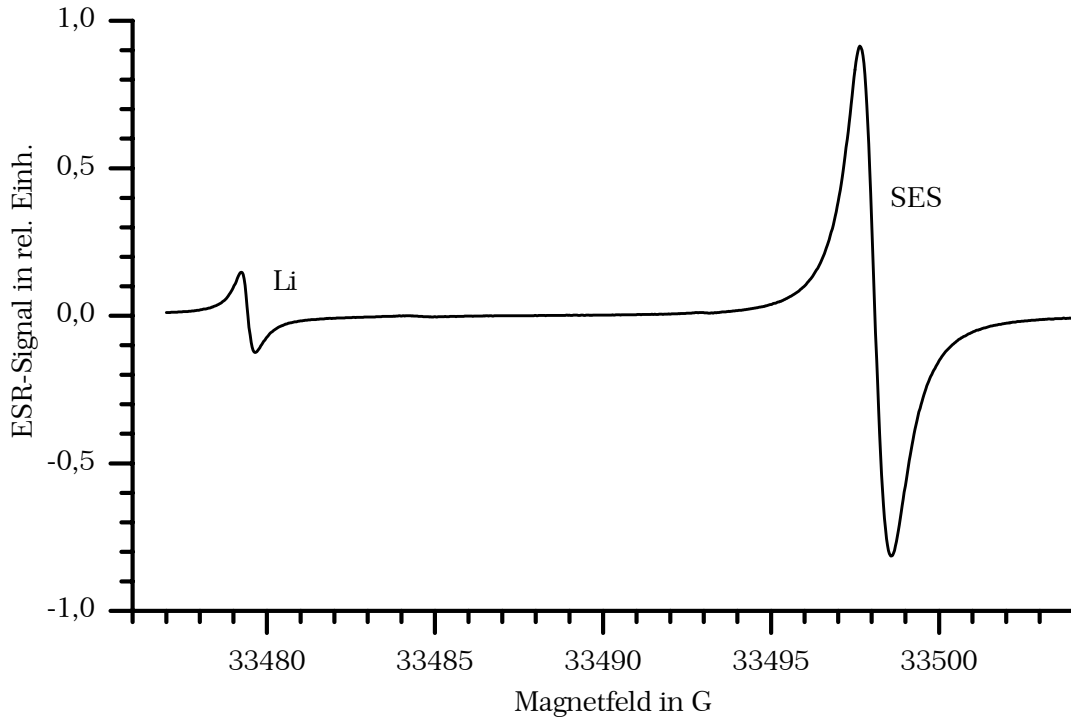


Abbildung 5.5: cw-ESR-Spektrum von SES im W-Band bei Zimmertemperatur. Simultane Messung von LiF:Li zur genauen Bestimmung des g -Faktors.

An diesem Beispiel soll auch der Vorteil der hohen spektralen Auflösung bezüglich einer präzisen Bestimmung des g -Faktors erläutert werden. Die oben angegebene Ungenauigkeit entspricht einer relativen Abweichung von $\delta g/g = 3$ ppm und setzt sich aus drei Beiträgen zusammen: Der aus mehreren Messungen statistisch bestimmte mittlere Fehler des Mittelwertes beträgt etwa 1 ppm. Dies entspricht bei den Resonanzfeldern von $B_{\text{res}} \approx 3,34$ T einer Unsicherheit in der Bestimmung der Linienlage von etwa $\delta B_{\text{res}} = 33$ mG. Bei einer Linienbreite von $\Delta B_{\text{Li}} = 0,88$ G bzw. von $\Delta B_{\text{SES}} = 1,58$ G lässt sich die Linienposition bei dem gegebenen guten Signal-Rausch-Verhältnis aus dem Nulldurchgang zwar mit einer deutlich geringeren Abweichung von wenigen mG festlegen. Allerdings reproduziert eine lorentzförmige, die Absorption beschreibende Modellfunktion die gemessenen Kurven nicht vollständig. Es ist vielmehr erforderlich, neben einem gewissen Dispersionsanteil auch noch gaußförmige Linienbestandteile mit einzubeziehen, ohne die Einzelbestandteile näher begründen zu können. Durch diese Unsicherheit in der modellhaften Beschreibung vergrößert sich der Fehler in der Bestimmung der Linienposition wieder, wobei die erwähnten 33 mG immer noch eine deutliche Obergrenze darstellen.

Eine weitere Messungenauigkeit betrifft den Abstand der beiden Linienpositionen, der bei diesen Messungen etwa 20 G beträgt und dessen erreichbare Genauigkeit vom verwendeten Sweepgenerator und -Netzteil abhängen. Im gewählten Sweepmodus werden die verfügbaren $2^{20} \approx 10^6$ Sweepadressen des 20-bit-DA-Wandlers auf 150 G Sweepweite verteilt, was eine nominelle Feldauflösung des Sweepgenerators von $\Delta B_{\text{Step}} = 0,15$ mG ergibt. Die real erreichbare minimale Abweichung vom ideal linearen Verhalten ist aber größer und wurde experimentell zu maximal $\Delta B_{\text{lin}} = 1,20$ mG bestimmt. Dies entspricht der Linearität eines idealen 17-bit-Wandlers, liegt deutlich unterhalb der geforderten Toleranz und kann vernachlässigt werden. Die Zuordnung von Sweepadresse zu Sweepfeld wurde mittels cw-ESR-Messungen von LiF:Li bei verschiedenen Mikrowellenfrequenzen durchgeführt, was diese Kalibrierungsmessungen auf den weiter oben behandelten Fall der Positionsbestimmung zurückführt und auch den dort behandelten absoluten Fehler übernimmt. Die Mikrowellenbrücke erlaubt einen Einstellbereich der Mikrowellenfrequenz von etwa $\Delta \nu = 0,5$ GHz, was mit $g = 2$ einem Magnetfeldbereich von etwa 180 G entspricht. Damit konnten die Kalibrierungsmessungen einen größeren Feldbereich überspannen, was letztlich in einem entsprechend geringerem relativen Fehler der Feldkalibrierung resultiert. Die Genauigkeit der Linienpositionen in Bezug auf die Kalibrierung der Feldachse sollte sich also im Bereich von $\delta B_{\text{Sweep}} = 10$ mG aufhalten.

Alles in Allem scheint der angegebene statistische Fehler von 1 ppm auch eine gute Abschätzung für einen möglicherweise vorhandenen systematischen Fehler darzustellen. Da die Genauigkeit des g -Faktors von Li aus [140] auch 1 ppm beträgt, ergibt sich als Summe dieser Einzelbeiträge der relative Gesamtfehler als eher großzügige Abschätzung zu $\delta g/g = 3$ ppm.

Da die beiden Systeme LiF:Li und SES potentiell starke Overhauserverschiebungen aufweisen, wurde die g -Faktor-Bestimmung bei verschiedenen Mikrowellenleistungen durchgeführt. In einem weiten Leistungsbereich zwischen 10 dB und 60 dB Dämpfung konnte kein systematischer Einfluss der Verschiebungen festgestellt werden, vielmehr variierten die Ergebnisse unkorreliert innerhalb der oben angegebenen statistischen Fehlergrenze. Erst bei einer Dämpfung von nur 3 dB ergab sich eine systematische Abweichung, die signifikant außerhalb der statistischen Fehlertoleranz von 1 ppm lag. Bei diesen Messungen wirken sich demnach die geringe Mikrowellenleistung des W-Band-Spektrometers und die geringen erreichbaren ESR-Sättigungen nicht als Nachteil aus. Im Gegenteil verschlechtert eine Nichtberücksichtigung der Verschiebungseffekte die Genauigkeit bei der Bestimmung des g -Faktors nur unerheblich.

Diese Betrachtung zeigt, dass die hohe spektrale Auflösung mit dieser Relativmessung ohne großen Aufwand eine Genauigkeit in der Bestimmung des g -Faktors ermöglicht, die im gleichen Bereich liegt wie die in der Literatur angegebene Genauigkeit des g -Faktor-Standards selbst. Allerdings meidet man selbstverständlich alle Probleme, die eine präzise Absolutmessung des g -Faktors aufwirft.

5.4 Das Temperaturverhalten der ESR – Antiferromagnetischer Phasenübergang

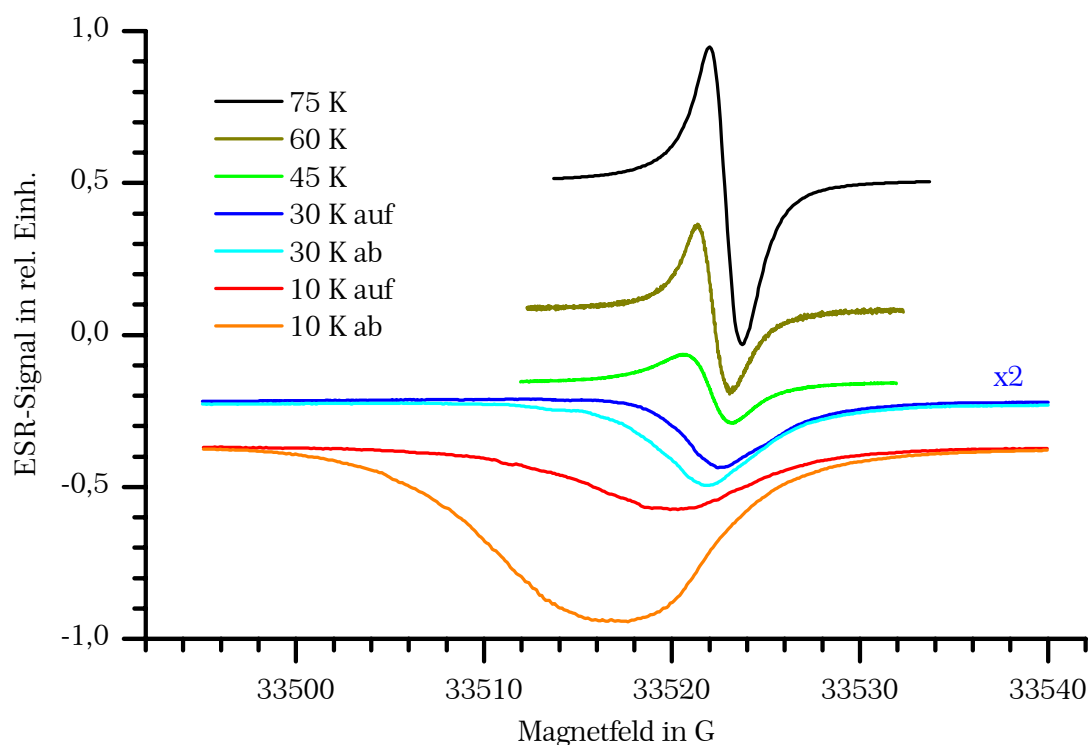


Abbildung 5.6: cw-ESR-Spektren im W-Band bei verschiedenen Temperaturen oberhalb und unterhalb des antiferromagnetischen Phasenüberganges. Sonst übereinstimmende Messparameter.

Bei der Betrachtung der cw-ESR-Spektren in Abbildung 5.6 erkennt man eine deutliche Veränderung der Linienform von der punktsymmetrischen Form einer differenzierten Lorentzlinie, wie man sie von einer gewöhnlichen ESR-Messung erwartet, hin zu einer annähernd achsensymmetrischen Form, die sich gut durch eine nichtdifferenzierte Lorentzlinie beschreiben lässt. Dies steht in guter Übereinstimmung mit dem in anderen Experimenten [141, 142] beobachteten Phasenübergang zu einer antiferromagnetischen Ordnung der zentralen Elektronen in den Na_4^{3+} -Clustern unterhalb der Néel-Temperatur von $T_N \approx 54 \text{ K}$ [143]. Somit scheint die Zuordnung der punktsymmetrischen Linie zu den bei hohen Temperaturen noch nicht antiferromagnetisch gekoppelten, paramagnetischen Elektronen folgerichtig. Das achsensymmetrische Signal wird hingegen der Existenz von nichtkompensierten Spins an der Oberfläche zugeschrieben, deren Intensität zu tiefen Temperaturen hin Curie-artig anwächst und die bei Raumtemperatur etwa 2 % zur gesamten Suszeptibilität beitragen [141].

In der untersuchten Probe ist der antiferromagnetische Übergang nicht sehr scharf definiert, denn auch unterhalb von der kritischen Temperatur T_N konnte beispielsweise bei $T = 45 \text{ K}$ sowohl in W- als auch in X-Band-Messungen noch ein

ESR-Signal der noch nicht gekoppelten, paramagnetischen Zentren beobachtet werden. Dies steht ebenfalls in guter Übereinstimmung mit den bereits zitierten Arbeiten, die einen Übergangsbereich bis hinab zu $T \approx 40$ K für die vollständige Ausbildung der antiferromagnetischen Ordnung angeben.

Für die Zwischentemperatur $T = 45$ K sind in Abbildung 5.7 mehrere ESR-Messungen im X-Band bei verschiedenen Mikrowellenleistungen dargestellt. Auch hier zeigen sich die zwei Linienanteile, die allerdings ein unterschiedliches Sättigungsverhalten aufweisen. Bei geringen Leistungen dominiert das Signal der ungekoppelten Zentren, dessen Amplitude aber mit ansteigender Leistung kaum noch anwächst. Dagegen sind bei dem achsensymmetrischen Linienanteil noch keinerlei Sättigungseffekte feststellbar.

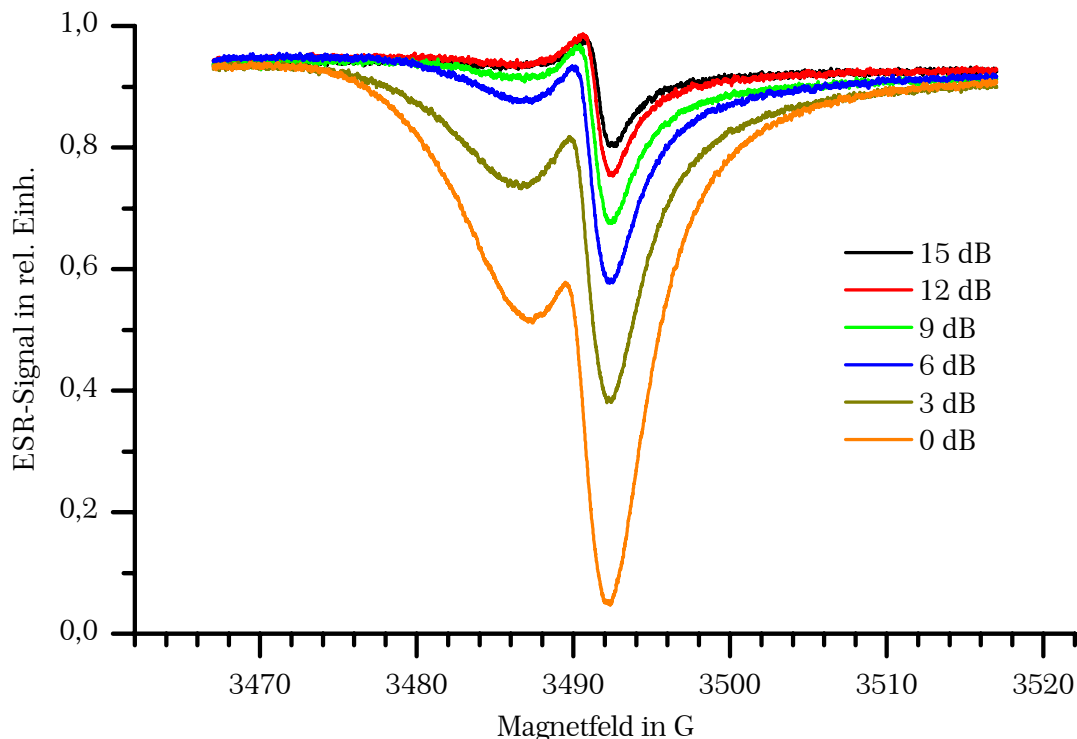


Abbildung 5.7: cw-ESR-Spektren bei verschiedenen Mikrowellenleistungen und einer Temperatur von 45 K nahe am antiferromagnetischen Phasenübergang.

Auch in der ESR-Linienbreite in Abbildung 5.8 zeigt sich der Phasenübergang, denn unterhalb von 50 K steigt sie bei beiden Mikrowellenfrequenzen stark an. Die antiferromagnetische Kopplung einer zunehmenden Zahl von Elektronen führt demnach zu einer Verringerung der Austauschrate und damit zu einer Linienverbreiterung. Bei höheren Temperaturen hingegen sind die ESR-Linien deutlich austauschverschmälert und erreichen bei Raumtemperatur volle Halbwertsbreiten von $\Delta B = 1,58$ G im W-Band und $\Delta B = 1,2$ G im X-Band. Zu tieferen Temperaturen nimmt die Breite jeweils zu.

Ein analoges Verhalten für SES wird auch in [144] geschildert, wobei diese Untersuchungen allerdings bei einer Mikrowellenfrequenz von 1 GHz durchgeführt wurden. Der wesentliche Unterschied stellt die über den gesamten Temperaturbereich deutlich geringere Linienbreite dar, die bei Zimmertemperatur mit $\Delta B = 0,36$ G angegeben ist. Da es sich nicht um exakt dieselbe Probe handelt, sind die Linienbreiten wohl nicht direkt mit der hier untersuchten Probe vergleichbar, allerdings ist die Tendenz eindeutig: Bei höheren Frequenzen ergibt sich eine größere Linienbreite. Die könnte einer nicht aufgelösten g -Anisotropie zugeschrieben werden. Allerdings sind alleine damit die Breiten in allen drei Frequenzbereichen nicht schlüssig erklärbar, denn die Linienbreiten skalieren nicht linear mit der Mikrowellenfrequenz.

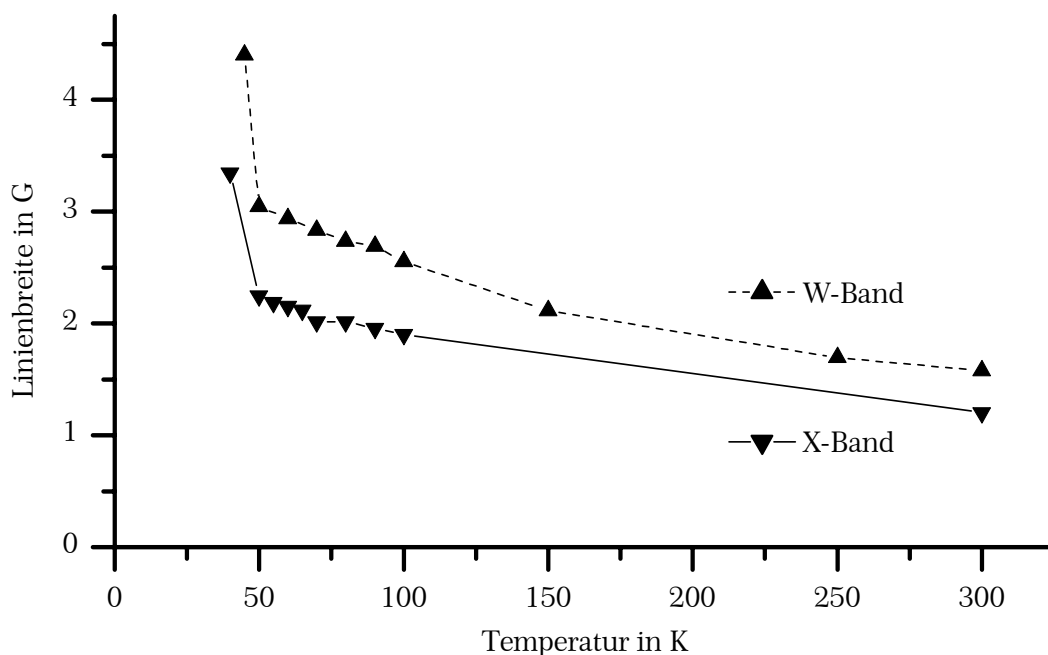


Abbildung 5.8: Linienbreiten (volle Halbwertsbreite) von SES in X- und W-Band.

5.5 Doppelresonanzmessungen in X- und W-Band

Von den vier Elementen, aus denen SES aufgebaut ist, tragen bis auf die O-Kerne, die praktisch nur als ^{16}O mit $I = 0$ vorkommen, alle einen Kernspin. ^{27}Al mit $I = 5/2$ und ^{23}Na mit $I = 3/2$ sind die einzigen stabilen Isotope der entsprechenden Elemente, wohingegen ^{29}Si mit $I = 1/2$ nur eine relative Häufigkeit von 4,67 % aufweist. Bei der Overhauser-Spektroskopie werden die Kernsignale über die Hyperfeinkopplung an das paramagnetische Elektron im Zentrum des Käfigs detektiert. Auf Grund des geringeren Abstandes der Na-Kerne von diesem im Vergleich zu den anderen Kernen des Käfigs ist in erster Linie ein Doppelresonanzsignal von den ^{23}Na -Kernen zu erwarten. Dies konnte sowohl im X- als auch im W-Band detektiert werden, wie in Abbildung 5.9 zu sehen ist.

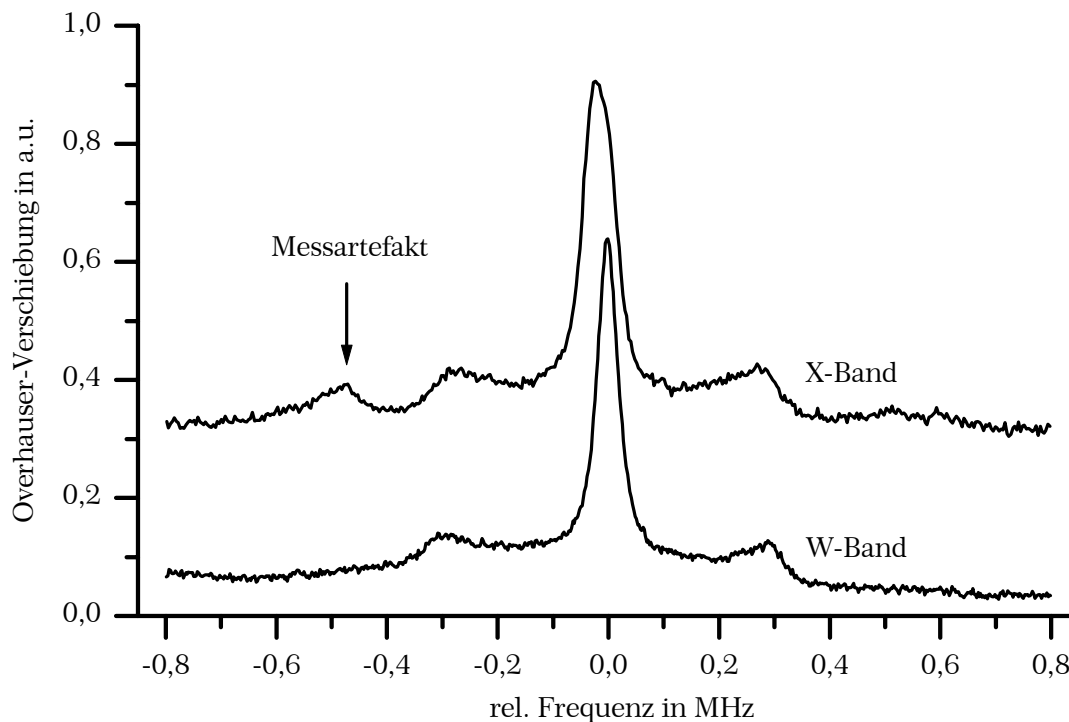


Abbildung 5.9: Overhauser-Verschiebungsspektren an den ^{23}Na -Kernen des SES in X- und W-Band. Frequenzposition der unverschobenen zentralen Linie jeweils abgezogen.

Der Spin $I = 3/2$ führt zu vier Zeeman-Niveaus der Kerne, wobei die drei möglichen magnetischen Übergänge bedingt durch die quadrupolare Wechselwirkung energetisch nicht mehr zusammenfallen. Da diese vom Winkel zwischen dem Eigensystem des Feldgradienten und der Orientierung des externen Magnetfeldes \mathbf{B}_0 abhängt, ergibt sich ein Pulverspektrum. Dies gilt nach Abschnitt 2.8 auch für ein Spektrum der Overhauser-Verschiebung.

Um relevante Parameter wie die Quadrupol-Kopplungskonstante und eventuell auch die unter dem Spektrum verborgene Linienbreite zu extrahieren, ist eine Simulation des Pulverspektrums nötig. Dazu berücksichtigt man die beiden vorherrschenden Wechselwirkungen, also die Zeeman- sowie die Quadrupol-Wechselwirkung. Letztere beinhaltet nach Gleichung (2.47) auch den Asymmetrieparameter η (Gl. (2.46)), der die Abweichung des Feldgradienten von der axialen Symmetrie angibt. Mit einem Pulverspektrum ist allerdings eine solche Abweichung nur unter bestimmten Bedingungen überhaupt nachweisbar. Insbesondere bei paralleler Ausrichtung des statischen Magnetfeldes \mathbf{B}_0 und des RF-Feldes \mathbf{B}_2 zeigen sich signifikante Unterschiede im Verlauf des Pulverspektrums, die Rückschlüsse auf η zulassen [145]. Diese Unterscheidungsmöglichkeiten nehmen in ihrer Klarheit aber umso mehr ab, je weiter der Winkel zwischen \mathbf{B}_0 und \mathbf{B}_2 anwächst. Erreicht er schließlich den Winkelbereich zwischen 70° und 90° , so ist das Pulverspektrum insensitiv gegen Variationen des Asymmetrieparameters, selbst wenn diese sich über seinen gesamten möglichen Wertebereich von

$0 \leq \eta \leq 1$ erstrecken. Da einfache magnetische Dipolübergänge nur durch die zu \mathbf{B}_0 senkrechten Komponenten von \mathbf{B}_2 getrieben werden, ist in Doppelresonanzspektrometern die RF-Spule üblicherweise so ausgerichtet, um genau diese relative Orientierung zu erreichen. Aber auch ein Umbau der eingesetzten Spektrometer auf eine parallele Anordnung von \mathbf{B}_0 und \mathbf{B}_2 wäre zur Bestimmung von η nur wenig hilfreich, denn die von η abhängigen Differenzen zeigen sich in wesentlichen Teilen nur in den Spektralbereichen außerhalb der Zentrallinie. Sie sind besonders bei geringer quadrupolarer Kopplung ausgeprägt, wenn sich die Signalintensität der Satellitenlinien nur auf einen geringen spektralen Bereich verteilt. Aus diesen Gründen wurde für die Simulation eine axiale Symmetrie des Feldgradienten vorausgesetzt, also ein Asymmetrieparameter von $\eta = 0$. Damit ist, soviel sei im Vorgriff auf die folgende Auswertung bereits hier angeführt, eine gute Übereinstimmung der gemessenen mit den simulierten Spektren zu erzielen.

Noch zu erwähnen ist das in Abbildung 5.9 gekennzeichnete Messartefakt, das sich im X-Band bei Zimmertemperatur zeigte. Es erschien nicht bei den Messungen bei tiefen Temperaturen und war praktisch unabhängig von der Mikrowellenleistung, weshalb wohl ausgeschlossen werden kann, dass es zum ^{23}Na -Pulverspektrum gehört. Da es sehr wohl von der RF-Leistung abhing, handelte es sich eventuell um eine ungewollte Einstreuung eines Störsignals über den RF-Kreis. Für die folgenden Auswertungen wurde dieses Signal soweit möglich nicht berücksichtigt.

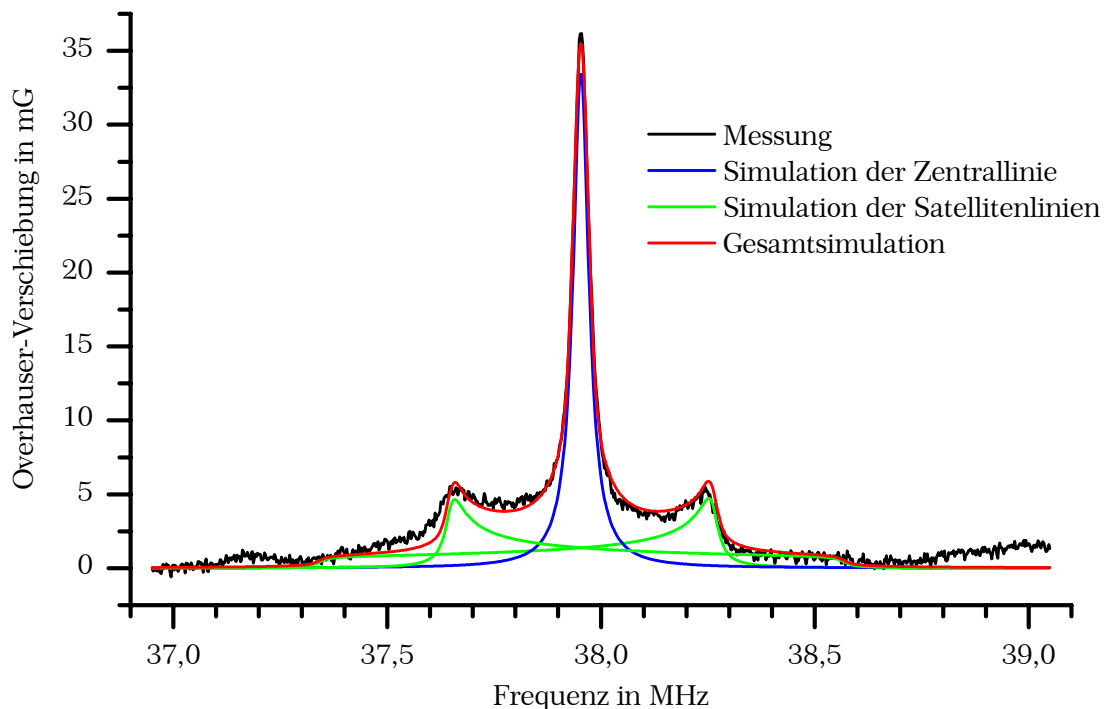


Abbildung 5.10: W-Band-Messung mit Simulation.

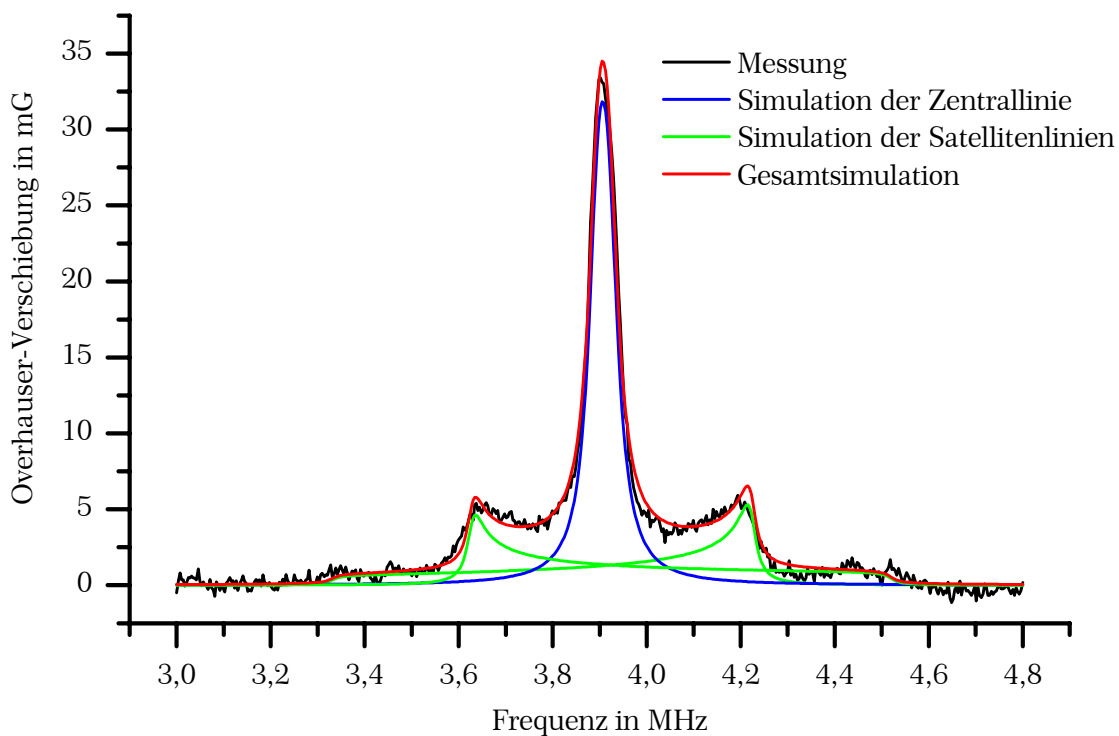


Abbildung 5.11: X-Band-Messung mit Simulation.

Das Ergebnis der Simulationen ist in Abbildung 5.10 für das W-Band und Abbildung 5.11 für das X-Band zusammen mit den zugehörigen Messungen aufgetragen. Dabei sind die Beiträge der drei Einzellinien zusätzlich noch getrennt angegeben, um den Aufbau des Gesamtspektrums zu verdeutlichen. Das gesamte Pulverspektrum ist demnach weiter ausgedehnt, als man der dominanten Struktur aus der Zentrallinie mit den zwei Schultern, die sich über etwa 600 kHz erstreckt, zunächst ansehen kann. Zwar sind diese Ausläufer über die Schultern hinaus auch in den gemessenen Spektren prinzipiell zu erkennen und in der Simulation gut nachgebildet, auf Grund ihrer geringen Intensität ohne die optische Unterstützung durch die eingezeichnete Simulation aber nur schwer vom Untergrundrauschen zu unterscheiden. Dennoch sind die Messungen durch die Simulationen bis auf feine Details gut abgebildet. Problematisch sind allenfalls die Schultern, also die Maximalwerte der Satellitenlinien. Dort scheinen die Simulationen generell zu steile Flanken und ein ausgeprägteres, schärferes Maximum aufzuweisen. Um dies rechnerisch zu erfassen, wurden die Linienbreiten der Zentrallinie sowie der Satellitenlinien in der Simulation unabhängig voneinander variiert. Dabei ergeben sich aber im Gegensatz zur Erwartung geringere Linienbreiten für die Satelliten, was natürlich direkt das obige Verhalten erklärt. Offensichtlich sind diese für die Flanken sichtbar zu geringen Linienbreiten aber nötig, um den Rest des Spektrums besser nachzuahmen. Doch darf man diese Abweichungen auch nicht überbewerten, wie eine genauere Betrachtung des W-Band-Spektrums in Abbildung 5.10 zeigt. Dort ist ein über das eigentliche Spektrum hinausgehender Frequenzbereich abgebildet und die dort sichtbaren Schwankun-

gen der Grundlinie sind durchaus in ihrer Größe vergleichbar mit den diskutierten Abweichungen.

Die vorgestellten Messungen wurden bei Zimmertemperatur für beide Spektrometer jeweils bei optimalen Messparametern, also maximal möglicher Mikrowellen- und RF-Leistung, durchgeführt. Unter diesen Bedingungen ist die in den Messungen erzielte Overhauser-Verschiebung interessanterweise in beiden Spektrometern mit $B_{OV} \approx 35$ mG annähernd identisch. Der größere thermische Endwert im W-Band wird durch den geringeren apparativ erreichbaren Mikrowellen-Sättigungsparameter zunichte gemacht. Ein ähnlicher Befund zeigte sich auch schon bei den Overhauser-Messungen am Ga_2O_3 im vorigen Kapitel.

Bei der für diese Darstellungen verwendeten RF-Leistung von $p_{RF} = 41$ dBm im X-Band zeigten sich schon deutliche Anzeichen einer Sättigungsverbreiterung, da ein RF-Sättigungsparameter von $s_{RF} = 0,4$ erreicht wird, wie in Abschnitt 5.6 noch bestimmt wird. Deshalb wurde für die folgenden quantitativen Analysen eine Messung mit geringerer RF-Leistung verwendet. Da sich aber das Signal-Rausch-Verhältnis mit abnehmender RF-Leistung drastisch verschlechtert, konnte nur eine Leistungsreduktion von 6 dB auf $p_{RF} = 35$ dBm toleriert werden. Bei dieser Leistung, die einem Sättigungsparameter von $s_{RF} = 0,15$ entspricht, ist nur noch eine vernachlässigbar geringe Sättigungsverbreiterung einzukalkulieren.

Für die Simulationen ergaben sich folgende Werte:

	X-Band, Lorentz	W-Band, Lorentz	X-Band, Lorentz & Gauß	W-Band, Lorentz & Gauß
Quadrupolare Kopplung E_Q/h in kHz	608,3	595,8	603,6	613,5
Lorentzanteil der Zentrallinie in kHz	23,95	22,24	29,9	22,19
Gaußanteil der Zentrallinie in kHz			58,8	41,80
Lorentzanteil der Satelliten in kHz	12,7	18,9	15,8	17,86
Gaußanteil der Satelliten in kHz			99,0	54,2
Lage der Zentrallinie in kHz	-20	-1,3	-20	-1,3

Tabelle 5.1: Ergebnisse der Simulation der Pulverspektren durch vollständige Diagonalisierung des Hamiltonoperators und mit einer unterschiedlichen Anzahl von Anpassungsparametern.

Die quadrupolare Kopplung sollte frequenz- bzw. feldunabhängig sein. Sie ergibt sich in der Simulation aber im Wesentlichen aus der Anpassung an die Satellitenlinien, die im Spektrum als Schultern neben der Zentrallinie sichtbar sind. Da deren Gesamtintensität aber über einen großen Spektralbereich verteilt ist, ist ihre Amplitude vergleichsweise gering und die Unsicherheit der Anpassung entsprechend groß. Darüber hinaus kann das verwendete Modell insbesondere die

Form der Satellitenlinien nicht vollständig reproduzieren, wie auch in den Abbildungen der Spektren inklusive der Simulationen zu erkennen ist. Unter diesen Voraussetzungen ist die Abweichung zwischen den Werten von X- und W-Band vernachlässigbar.

Setzt man nur lorentzförmige Linien zum Aufbau des Spektrums an, dann ergeben sich weitgehend identische Linienbreiten in W- und X-Band. Allenfalls tendenziell ist im X-Band eine größere Linienbreite zur Anpassung nötig. Die Breiten der Satellitenlinien sind, wie bereits weiter oben erwähnt, wahrscheinlich wenig aussagekräftig.

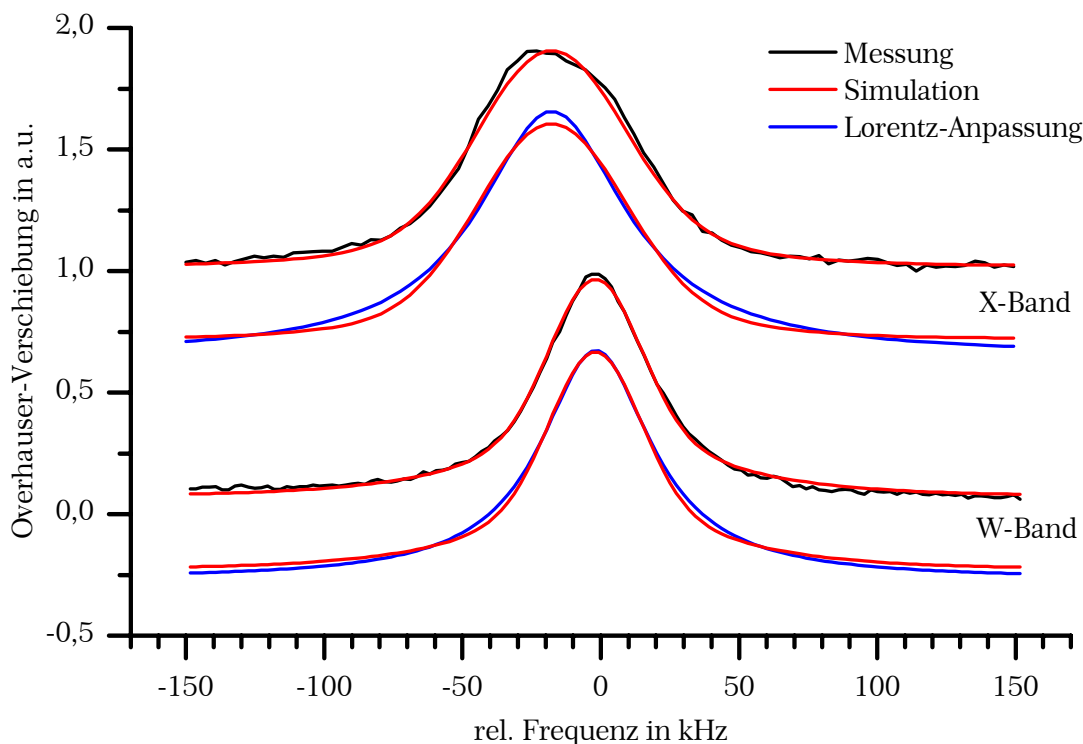


Abbildung 5.12 Vergleich der Zentrallinien in X- und W-Band. Simulation im Vergleich zu den Messwerten und einer Lorentz-Anpassung. Frequenzposition der unverschobenen zentralen Linie jeweils abgezogen.

Um gerade diese Übereinstimmung der Satellitenlinien zu verbessern, wurde versuchsweise auch ein eventuell vorhandener gaußförmiger Beitrag zur Linienbreite berücksichtigt. Dann wird zwar tatsächlich die Übereinstimmung mit dem gemessenen Spektrum etwas besser. Wie anhand der Werte in den beiden rechten Spalten von Tabelle 5.1 aber deutlich wird, sind die Ergebnisse insgesamt aber weniger klar interpretierbar. Fast alle Linienanteile weisen im X-Band eine größere Breite auf als im W-Band, während im W-Band lediglich relativ breite Gaußanteile hinzukommen. Auch ergeben sich geringfügig andere Werte der quadrupolaren Kopplungskonstanten. Alles in Allem scheinen in dieser Anpassung mit insgesamt vier Linienbreiten aber zu viele freie Parameter enthalten zu sein, um bei dem gegebenen Signal-Rausch-Verhältnis zu sinnvollen Aussagen kommen zu

können. Aus diesen Anpassungen folgt somit eine im Wesentlichen lorentzförmige Linienform, man kann also nicht auf eine etwaige gaußförmige Verbreiterung schließen.

In Abbildung 5.12 sind die Zentrallinien dieser Messungen zusammen mit ihren Simulationen in einem vergrößerten Ausschnitt dargestellt. Man erkennt deutlich die größere Linienbreite im X-Band, die durch die quadrupolare Verschiebung der Zentrallinie auf Grund der schlechteren Gültigkeit der Hochfeldnäherung zustande kommt. Diese Verschiebung zu niederen Frequenzen hin ist ebenfalls erkennbar, denn bei beiden Spektren wurde jeweils die aus der Simulation ermittelte Frequenzposition der Zentrallinie, also der reine Zeeman-Anteil, subtrahiert. Im W-Band beträgt die Positionsveränderung meist vernachlässigbare 1,3 kHz, während sie im X-Band mit 20 kHz schon in den Bereich der Linienbreite kommt. Diese Werte sind auch in der untersten Zeile der Tabelle 5.1 angegeben. Zusätzlich ist noch jeweils der Vergleich der Simulation mit einer reinen Lorentz-Anpassung der Messwerte eingezeichnet. Im W-Band stellt eine solche Lorentzlinie eine recht gute Näherung der realen Linienform dar, wobei sich eine noch geringfügig bessere Übereinstimmung durch die Berücksichtigung eines gaußförmigen Linienanteils erzielen ließe. Im X-Band sind die Abweichungen ausgeprägter und die quadrupolare Verschiebung äußert sich ähnlich einer gaußförmigen Verbreiterung. Dennoch ist eine lorentzförmige Anpassung auch im X-Band in manchen Fällen eine zufrieden stellende Näherung, wenn etwa nur die Linienamplitude gesucht wird.

5.5.1 Andere Kernsignale

Außer dem von ^{23}Na scheinen keine weiteren Signale vorhanden zu sein, wie auch ein Übersichtsspektrum über einen großen Spektralbereich bestätigte. Bei einigen der aufgenommenen ^{23}Na -Spektren – wie auch dem in Abbildung 5.13 gezeigten – scheint freilich genau bei der für die ^{27}Al -Resonanz ermittelten Frequenz der Anflug eines Signals sichtbar zu sein. Da dies aber viel zu schwach ist, um eine andere Ursache wie etwa eine Resonanzstruktur des RF-Antennenkreises sicher auszuschließen, wurden an der errechneten Resonanzposition von ^{27}Al mehrere hundert Einzelmessungen durchgeführt. Um mögliche Verbreiterungseffekte auszuschließen und eine gute Langzeitstabilität des Spektrometers ohne Erwärmung des Resonators durch eine hohe RF-Leistung zu gewährleisten, wurde eine nur relativ geringe RF-Leistung verwendet – auch auf die Gefahr hin, mögliche Signalintensität zu verschenken. Der Mittelwert dieser Messungen ist in Abbildung 5.13 zehnfach vergrößert im Vergleich mit einem ^{23}Na -Spektrum dargestellt. Auch diese genauere Messung kann nicht mit Sicherheit die Existenz des Signals belegen, geschweige denn eine genauere Auswertung oder Optimierung der Messparameter zulassen. Dennoch kann dieses Ergebnis zumindest als grobe Abschätzung für eine Obergrenze der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen an der Al-Position dienen. Eine Anpassung mit einer Lorentzlinie ergibt mit der gebotenen Vorsicht und den geschilderten Einschränkungen etwa 3 % des

Wertes der ^{23}Na -Verschiebung bei identischen Messbedingungen, mithin also $\Delta B_{\text{OV}} \approx 0,34 \text{ mG}$.

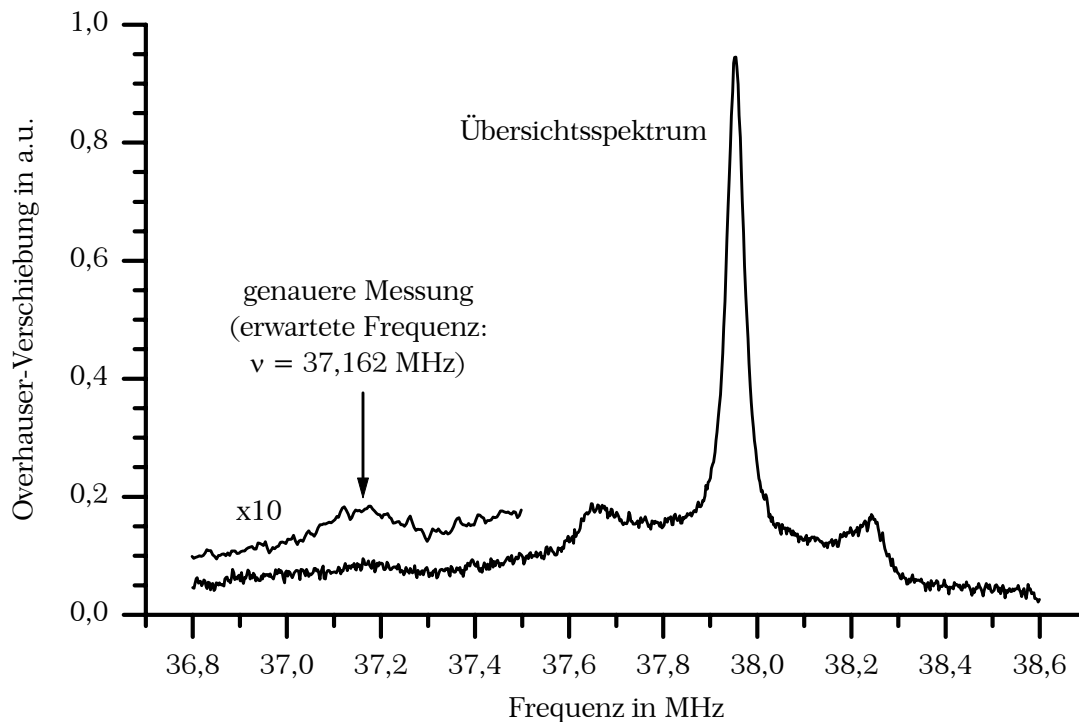


Abbildung 5.13: Mögliches Doppelresonanzsignal von ^{27}Al im Vergleich mit dem Signal von ^{23}Na .

Die Si-Kerne besitzen zwar annähernd denselben Abstand vom zentralen Elektron wie die Al-Kerne, auf Grund der geringen relativen Häufigkeit des Isotops ^{29}Si von weniger als 5 % ist mit den obigen Erfahrungen eine Suche nach dem Doppelresonanzsignal von ^{29}Si illusorisch.

5.6 Overhauser-Verschiebung und thermischer Endwert

Ähnlich wie es sich schon bei der Untersuchung der Ga_2O_3 -Probe im letzten Kapitel verhielt, so decken auch bei dieser Probe die Messungen mit dem X- und dem W-Band Spektrometer unterschiedliche Bereiche der Mikrowellensättigung ab und ergänzen sich somit vortrefflich.

Der gemessene Wert der Overhauser-Verschiebung ist durch die Verwendung der Doppelresonanztechnik direkt abhängig von den Amplituden der beiden Wechselfelder B_1 und B_2 und damit von der eingebrachten Mikrowellen- bzw. RF-Leistung P_{MW} bzw. P_{RF} . Prinzipiell wäre es nötig, in einem zweidimensionalen Experiment beide Parameter unabhängig voneinander in einem weiten Bereich zu variieren, um möglichst viele Informationen über die Probe zu erhalten. Erfreulicherweise sind die Auswirkungen einer Veränderung der beiden Leistungswerte im Wesent-

lichen unabhängig voneinander und damit getrennt betrachtbar, da die durch sie induzierten elektronischen bzw. nuklearen Übergänge auf Zeitskalen vonstatten gehen, die sich um Größenordnungen voneinander unterscheiden. Somit muss nicht der gesamte zweidimensionale Parameterraum durch experimentelle Werte abgedeckt werden. Es genügt vielmehr, zwei eindimensionale Experimente durchzuführen, bei denen entweder die RF-Leistung oder die MW-Leistung den veränderlichen Messparameter darstellt und der jeweils andere Parameter konstant belassen wird. Dies ermöglicht sogar, diesen anderen Parameter jeweils optimal zu wählen, was das erreichbare Signal-Rausch-Verhältnis angeht. Das muss nicht notwendigerweise der maximal apparativ mögliche Leistungswert sein, denn oftmals liefert eine geringere eingebrachte Leistung durch eine entsprechend geringere thermische Belastung auch eine verbesserte Langzeitstabilität des Spektrometers, die den geringeren Verschiebungswert überkompensiert.

Die beiden Leistungswerte P_{MW} und P_{RF} wirken sich nach Abschnitt 2.6 über die zugehörigen Sättigungsparameter s_{MW} und s_{RF} entsprechend

$$B_{\text{OV}}(s_{\text{MW}}, s_{\text{RF}}) = B_{\text{OV}}^0 (1 + V \cdot s_{\text{MW}}) \cdot s_{\text{RF}} \quad (5.2)$$

auf den gemessenen Verschiebungswert B_{OV} aus. Für die beiden Sättigungsparameter gilt mit den jeweils geometrie- und probenabhängigen Skalierungsfaktoren α und β

$$s_{\text{RF}} = \frac{\alpha P_{\text{RF}}}{1 + \alpha P_{\text{RF}}} \quad (5.3)$$

sowie

$$s_{\text{MW}} = \frac{\beta P_{\text{MW}}}{1 + \beta P_{\text{MW}}} \quad (5.4)$$

Der Einfluss der beiden Sättigungsparameter auf die gemessene Overhauser-Verschiebung B_{OV} ist also unterschiedlich, denn für s_{RF} ergibt sich eine rein proportionale Abhängigkeit. Es empfiehlt sich somit, zunächst den vorliegenden RF-Sättigungsparameter über das Sättigungsverhalten der Probe zu bestimmen, wozu bei einer feststehenden Mikrowellenleistung die Overhauser-Verschiebung bei Variation der RF-Leistung bestimmt wird.

Eine solche Messreihe wurde im W-Band bei Zimmertemperatur bei einer Mikrowellendämpfung von 0 dB durchgeführt. Eine Anpassung nach Gl. (5.2) in Kombination mit (5.4) liefert für jeden eingestellten Wert der RF-Leistung den zugehörigen Wert von s_{RF} , womit man dann den Verschiebungswert B_{OV} in Abhängigkeit dieses Parameters auftragen kann, was in Abbildung 5.14 durchgeführt ist.

Auch bei dieser Messung zeigt sich, welche hohe RF-Sättigung mit der einfachen Anordnung der RF-Antenne erzielbar ist. Der höchste Leistungswert entspricht bei einer RF-Leistung von $P_{\text{RF}} = 48 \text{ dBm} = 63 \text{ W}$ einer Sättigung von $s_{\text{RF}} = 0,81$. Für die folgende Messreihe bei variabler Mikrowellenleistung wurde allerdings

eine geringere als diese maximale RF-Leistung gewählt, da sich damit eine bessere Langzeitstabilität des Spektrometers erzielen ließ. Die somit erzielte Verschiebung ist ebenfalls in Abbildung 5.14 eingezeichnet und ergibt den zu verwendenden Wert von $s_{\text{RF}} = 0,523$, um den die in Abbildung 5.15 dargestellten Werte der Messreihe mit variabler Mikrowellenleistung korrigiert wurden.

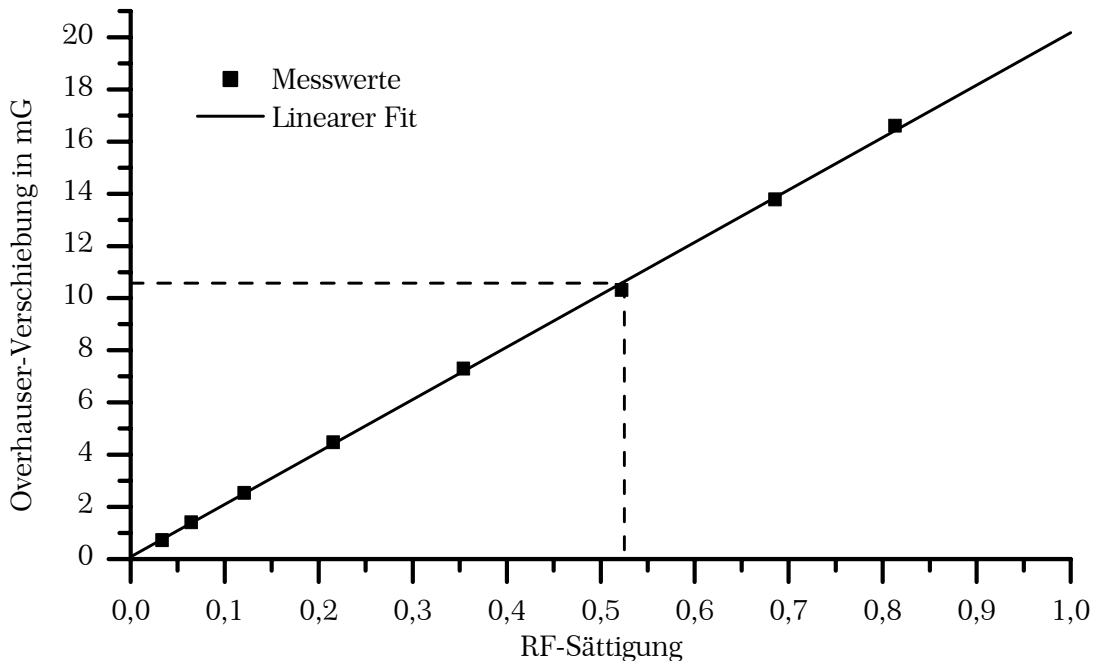


Abbildung 5.14: Bestimmung des RF-Sättigungsparameters s_{RF} der Overhauser-Messung im W-Band.

Im W-Band erreicht man mit der Messung bei kleinen MW-Sättigungen unter Verwendung der Anpassungsfunktion (5.2) mit dem Mikrowellen-Sättigungsparameter (5.4) geringe relative Fehler für den thermischen Endwert B_{OV}^0 und für das Produkt $V \cdot \beta$ aus dem Verstärkungsfaktor V der DNP und dem Skalierungsfaktor β . Dies bedeutet aber keineswegs eine völlige Beliebigkeit von V . Um dies zu zeigen, sind in Abbildung 5.15 mehrere Anpassungen eingezeichnet, bei denen verschiedene Werte von V vorgegeben wurden. Dabei lässt sich $V = 2000$ praktisch nicht von $V = 500$ unterscheiden, aber $V = 100$ ist ganz klar zu klein. Der Dynamikbereich der Messungen ist also ausreichend, um zumindest die Größenordnung von V festzulegen. Als Vorgriff auf die folgenden Überlegungen sei hier schon der Wert von $B_{\text{OV}}^0 = 365 \mu\text{G}$ angegeben.

Diese genauere Eingrenzung erfordert aber die Hinzuziehung der X-Band Messungen. Dies ist im Gegensatz zu den Verhältnissen bei Ga_2O_3 möglich, da die quadrupolare Aufspaltung auch im X-Band im Vergleich zur Zeeman-Energie noch eine relativ kleine – aber in ihrer Auswirkung durchaus noch genauer zu diskutierende – Störung darstellt. Somit sind auch bei den X-Band-Verhältnissen die ungestörten Zeeman-Zustände noch hinreichend gute Näherungen der Ei-

genzustände des untersuchten Systems, weshalb die Ergebnisse unmittelbar mit denen im W-Band vervollständigt werden können.

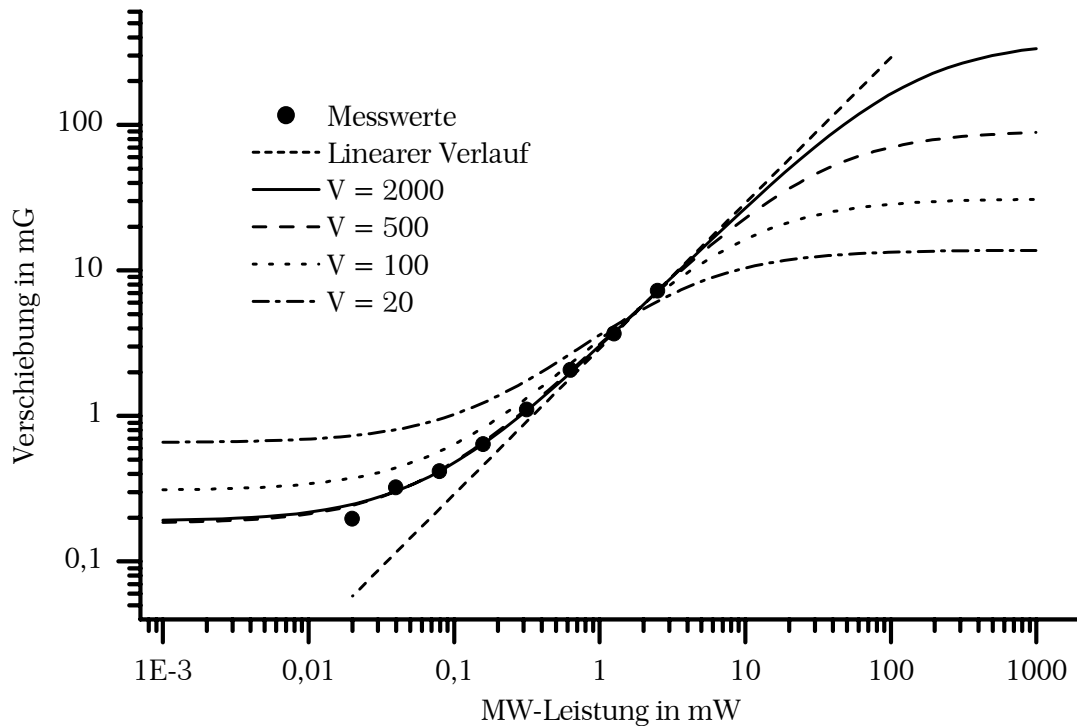


Abbildung 5.15: Bestimmung des thermischen Endwerts im W-Band bei Zimmertemperatur. Die Messwerte sind mit $s_{RF} = 0,523$ korrigiert.

Doch auch in diesem Fall ist es quasi zur Kalibrierung der Messung zunächst nötig, den RF-Sättigungsparameter zu bestimmen. Die entsprechenden Messergebnisse sind in Abbildung 5.16 im linken Teil über der RF-Leistung aufgetragen. Zweckmäßigerweise wird die größtmögliche Mikrowellenleistung bei einer Dämpfung von 0 dB verwendet, um auch bei kleinen RF-Leistungswerten noch ein ausreichendes Signal zu sichern. Dennoch konnte dabei nur ein geringer RF-Leistungsbereich von 14 dB überdeckt werden, da zu geringen RF-Leistungen hin das Signal nur bis zu $P_{RF} = 27 \text{ dBm} = 0,5 \text{ W}$ verfolgt werden konnte. Andererseits durfte die maximale Leistung von $P_{RF} = 41 \text{ dBm} = 12,6 \text{ W}$ nicht überschritten werden, da auf Grund der Erwärmung des Resonators die Langzeitstabilität des Spektrometers abnahm und die Gefahr bestand, dass der Antennendraht durchbrannte und damit den kommerziellen Resonator verschmutzte oder sogar beschädigte.

Eine Anpassung mit den Funktionen (5.2) und (5.3) ergibt bei der maximalen RF-Leistung den RF-Sättigungsparameter $s_{RF} = 0,407$, wie auch in Abbildung 5.16 rechts abgelesen werden kann.

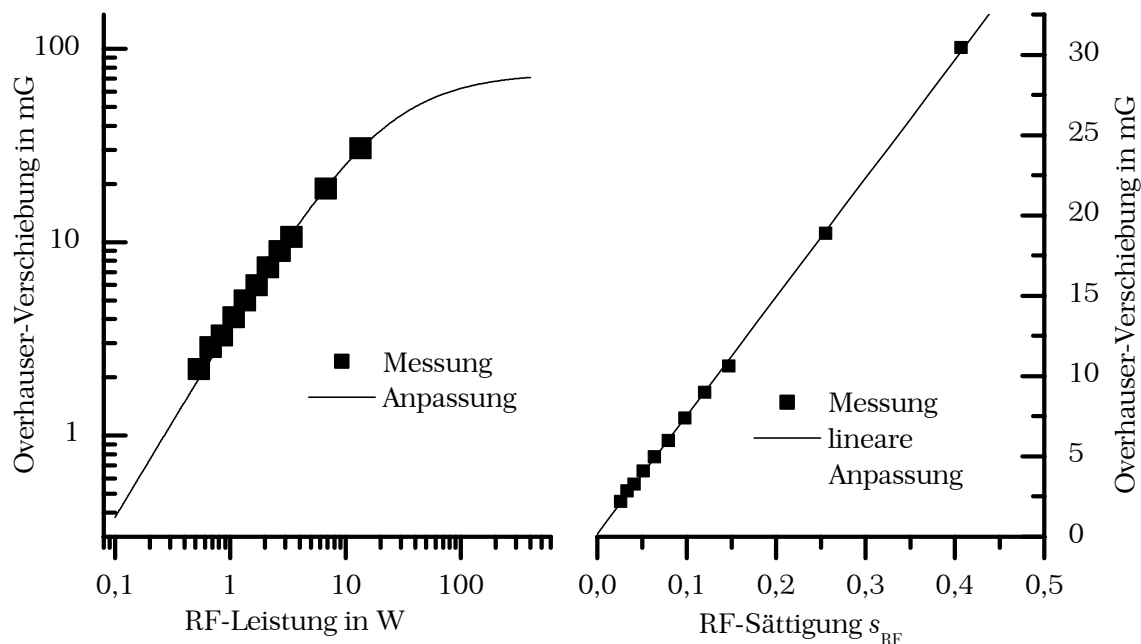


Abbildung 5.16: Bestimmung des RF-Sättigungsverhaltens im X-Band bei Zimmertemperatur. Links: Auftragung von B_{OV} über der RF-Leistung. Rechts: Auftragung von B_{OV} über dem so ermittelten s_{RF} .

Die Messreihe bei variabler Mikrowellenleistung wurde unter Berücksichtigung dieses Ergebnisses skaliert und ist in Abbildung 5.17 dargestellt. Zusätzlich wurde der gemessene thermische Endwert aus dem W-Band mit dem Frequenzverhältnis der Resonanzpositionen der Zentrallinien skaliert und in der Anpassungsfunktion der X-Band-Ergebnisse als fester, nicht zu variierender Wert verwendet. Da die Messergebnisse im X-Band ausschließlich bei hohen Sättigungen s_{MW} erzielt wurden, konnte mit ihnen lediglich das Produkt $B_{OV}^0 \cdot V$ mit großer Genauigkeit bestimmt werden. Die Festlegung von B_{OV}^0 aus den W-Band-Werten ergibt also direkt einen verlässlichen Wert für V , der dann in einem iterativen Prozess als verbesserte Grundlage der Anpassung der W-Band-Daten verwendet werden kann. Dieses Verfahren konvergiert praktisch schon nach einem Durchgang, da in den W-Band-Daten der Wert von B_{OV}^0 nur schwach von V alleine abhängt, solange β als freie Anpassungsvariable zugelassen wird.

Mit dieser Vorgehensweise ergibt sich neben den in Tabelle 5.2 zusammengefassten Ergebnissen auch der Wert von $V = 2440$. Eine Einschätzung dieser Werte wird im folgenden Abschnitt 5.7 durchgeführt.

	Frequenz der Zentrallinie	Thermischer Endwert
W-Band	37,953731 MHz	365 μG (gemessen)
X-Band	3,907319 MHz	37,6 μG (errechnet)

Tabelle 5.2: Skalierung der Ergebnisse aus den W-Band-Messungen.

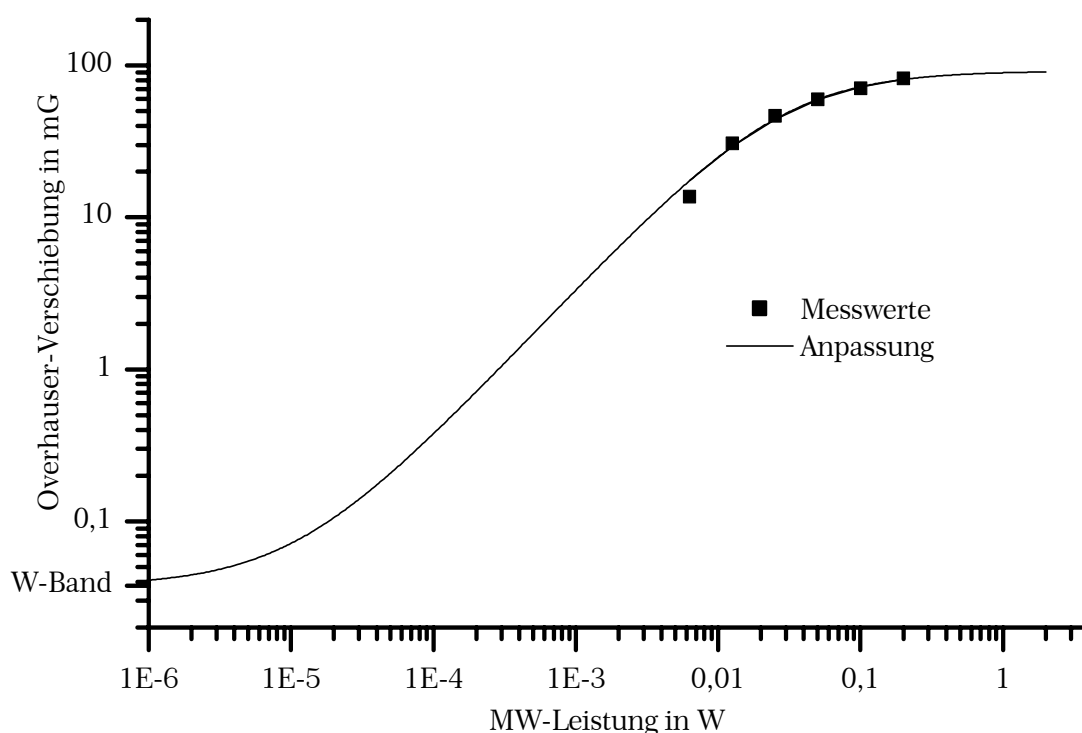


Abbildung 5.17: Bestimmung des thermischen Endwerts und des Verstärkungsfaktors im X-Band bei Zimmertemperatur.

5.6.1 Vergleich mit cw-ESR-Messungen an schwach dotiertem Sodalit

In einer bereits weiter oben erwähnten Arbeit untersuchte McLaughlan [129] die ESR-Spektren und Hyperfeinaufspaltungen von Sodalitderivaten mit verschiedenen zentralen Anionen. Die Na_4^{3+} -Zentren wurden in diesem Fall durch die Bestrahlung mit Röntgen bzw. γ -Strahlung erzeugt und lagen demnach nur in einer geringen Konzentration vor, welche die Ausbildung der Hyperfeinstruktur ermöglichte.

Sodalit-Variante	Gitterparameter in Å	Hyperfeinaufspaltung	
		in G	in MHz
Chlorid	8,880	31,0	89,3
Bromid	8,963	28,3	81,5
Jodid	9,011	24,7	71,1

Tabelle 5.3: Gitterparameter und Hyperfeinaufspaltungen verschiedener Sodalite aus [129].

Die Gitterkonstante hängt vom zentralen Anion ab und nimmt mit zunehmendem Ionenradius desselben zu. Diese Gitterkonstante wird auch den wenigen Käfigen im Kristallverbund aufgezwungen, in denen das zentrale Anion durch ein Elektron ersetzt wurde. Damit erhöht sich mit der Gitterkonstante auch der Abstand dieses Elektrons von den Kernen seiner vier benachbarten Na-Ionen und entsprechend fällt seine Aufenthaltswahrscheinlichkeit dort ab, wie die gemessene Hyperfeinaufspaltung in Tabelle 5.3 bestätigt. SES besitzt mit seiner Gitterkonstanten von $a = 8,89 \text{ \AA}$ praktisch denselben Wert wie Cl-Sodalit. Mit der aus Gl. (2.21) abgeleiteten Relation

$$\Delta B_{\text{HFS}} = \frac{2}{3} g_l \mu_k |\Psi(0)|^2 m_s \cdot \Delta m_l \quad (5.5)$$

erhält man die Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Kernort. Für die Overhauser-Verschiebung im thermischen Gleichgewicht bei einer gegebenen Temperatur T ergibt sich:

$$\Delta B_{\text{OV}}^0 = \frac{A}{g_e \mu_B} \langle \hat{I}_z^0(T) \rangle \quad (5.6)$$

Die mittlere Kernpolarisation ergibt sich aus den Besetzungszahlen n_l der vier Kernniveaus bei der Temperatur T . Da die energetische Differenz der Kern-Zeemanniveaus auch bei den Magnetfeldern im W-Band von $B_0 = 3,36 \text{ T}$ nur der thermischen Energie bei einer Temperatur von wenigen Millikelvin entspricht, ist bei jeder hier experimentell erreichten Temperatur die Hochtemperaturnäherung anwendbar:

$$n_l(m_l) = \frac{1}{4} \cdot \exp\left(-\frac{g_n \mu_k B_0}{kT} (-m_l)\right) \approx \frac{1}{4} \left(1 + \frac{g_n \mu_k B_0}{kT} m_l\right) \quad (5.7)$$

Für die mittlere Kernpolarisation

$$\langle \hat{I}_z \rangle = \sum_{m_l} n_l(m_l) \cdot m_l = \frac{1}{4} \frac{g_n \mu_k B_0}{kT} \sum_l m_l^2 \quad (5.8)$$

bedeutet dies für $T = 300 \text{ K}$, $g_n = 1,4784$ und $B_0 = 3,36 \text{ T}$ im Vier-Niveau-System mit $I = 3/2$ und $\sum m_l^2 = 5$:

$$\langle \hat{I}_z(300\text{K}) \rangle = 7,572 \cdot 10^{-6} \quad (5.9)$$

Da man in dem hier durchgeführten Experiment nur den zentralen Übergang des Pulverspektrums zwischen den Niveaus mit $m_l = \pm 1/2$ sättigt, kann nicht die gesamte Kernpolarisation auf Null gebracht werden. Vielmehr ist der auch unter optimalen Bedingungen für $s_{\text{RF}} = 1$ erreichbare Messwert geringer als in Gl. (5.9) angegeben. Dies ist eine analoge Situation zu der schon in Abschnitt 4.8 am Beispiel des Ga_2O_3 durchgeführten Betrachtung und ergibt, dass genau 40 % der Gesamtmagnetisierung bei vollständiger RF-Sättigung des Zentralübergangs abge-

baut werden können und folglich als messbares Signal zur Verfügung stehen. Die übrige Kernpolarisation wird von den beiden äußeren Niveaus mit $m_1 = \pm 3/2$ erzeugt, deren Besetzungszahlen nicht die der Gleichbesetzung erreichen. Unberücksichtigt bleibt bei dieser Betrachtung die Auswirkung der quadrupolaren Wechselwirkung auf die energetische Lage der Kern-Zeemanniveaus, welche als kleine Störung angesehen wird.

Unter den genannten Voraussetzungen bedeutet dies einen erreichbaren thermischen Endwert der Overhauser-Verschiebung von

$$\Delta B_{\text{OV}}^0(300\text{K}) = \frac{A}{g_e \mu_B} \frac{4}{10} \langle \hat{I}_z(300\text{K}) \rangle = 31,0\text{ G} \cdot 3,029 \cdot 10^{-6} = 93,9\ \mu\text{G} \quad (5.10)$$

Da diese Verschiebung von einem einzelnen Na-Kern bewirkt wird und das zentrale Elektron im SES mit seinen vier benachbarten Na-Kernen auf äquivalente Weise wechselwirkt, ist dieser Zahlenwert entsprechend zu korrigieren.

$$\Delta B_{\text{OV}}^0(300\text{K}) = 4 \cdot 93,9\ \mu\text{G} = 376\ \mu\text{G} \quad (5.11)$$

Dies ist der bei $T = 300\text{ K}$ zu erwartende thermische Endwert der Overhauser-Verschiebung unter der Voraussetzung rein magnetischer Relaxation. Dem steht der im W-Band gemessene Wert von

$$\Delta B_{\text{OV}}^{0,\text{exp}}(300\text{K}, s_{\text{RF}}=1) = 362\ \mu\text{G} \quad (5.12)$$

gegenüber. Dieser ist der Erwartung entsprechend kleiner als der oben errechnete Wert. Allerdings ist dieser Unterschied mit etwa 4 % nicht signifikant, wenn man die Vielzahl der verschiedenen Experimente berücksichtigt, die durchgeführt werden mussten und deren Einzelfehler auf Grund der Komplexität der Versuchsdurchführungen nur schwerlich abschätzbar ist. Dieses Ergebnis bedeutet im Umkehrschluss aber auch, dass im durchgeführten Experiment beinahe der maximal mögliche, in dem zitierten alternativen Experiment bestimmte Wert erreicht wurde, obwohl es außer dem explizit berücksichtigten RF-Sättigungsverhalten noch andere Ursachen für eine Verringerung des messbaren Wertes für ΔB_{OV}^0 gibt. Diese sollen im nächsten Abschnitt in einer allgemeinen Betrachtung der DNP in einem quadrupolaren System untersucht werden.

5.7 DNP im quadrupolaren System

In einem System mit dominanter Zeeman-Wechselwirkung und im Vergleich dazu kleinerer, aber immer noch bedeutender Quadrupolwechselwirkung stellen diese beiden Wechselwirkungsarten auch gleich die Hauptbeiträge zur Kernrelaxation dar. Dabei unterscheiden sich die beiden Mechanismen in mehrfacher Hinsicht voneinander, was sich besonders in einer Situation wie der Messung der Overhauser-Verschiebung bemerkbar macht. Speziell wenn dabei cw-Methoden

zur Anwendung kommen, ist das sich einstellende dynamische Gleichgewicht entscheidend von diesen Unterschieden geprägt.

Einer dieser Unterschiede betrifft die Möglichkeit von Übergängen mit $\Delta m_1 = \pm 2$, die Konsequenzen für die erzielbare Änderung der Gesamtmagnetisierung bei Sättigung eines beliebigen Kernüberganges hat. Dies wurde schon in Abschnitt 4.8 näher betrachtet und bewirkt im Wesentlichen eine Verringerung des erreichbaren Wertes von ΔB_{OV}^0 . Die genauen Auswirkungen hängen dabei von den relativen Verhältnissen der drei Übergangswahrscheinlichkeiten W_m , W_{Q1} und W_{Q2} ab.

Ein weiterer Unterschied zeigt sich in der Auswirkung auf die DNP, die ja ausschließlich auf der magnetischen Relaxation aufbaut. Die quadrupolare Relaxation macht hingegen nur als Leckpfad auf sich aufmerksam und führt zur Verringerung des Leckfaktors f .

Diese Konsequenzen sollen nun am Beispiel der im vorigen Abschnitt erzielten Ergebnisse quantitativ erfasst werden.

Der experimentell ermittelte Verstärkungsfaktor $V = 2440$ entspricht annähernd dem nach Gl. (2.36) für ^{23}Na maximal erreichbaren Wert $V_{\max} = 2487$. Tatsächlich ist diese Differenz geringer als der absolute Fehler von $\delta V = 80$, den man allein aus der Anpassung der Messwerte in Abbildung 5.17 mit der Methode der geringsten Fehlerquadrate erhält. Dazu kommen noch die systematischen Fehler der einzelnen für diese Anpassung verwendeten Datenpunkte, wobei dem aus dem W-Band übernommenen Wert von B_{OV}^0 eine besondere Bedeutung zukommt, da dieser selbst das Resultat einer Anpassung an eine Mess-Serie darstellt. Insgesamt ist eine quantitative Fehlerbetrachtung nur eingeschränkt möglich, weshalb der Gesamtfehler von V hier nur zu $\delta V/V = 10\%$ abgeschätzt werden soll. Mit dieser Annahme ist damit auch gleich der minimal mit den Messungen verträgliche Wert des Leckfaktors f auf $f = 0,9$ eingegrenzt. Daraus wiederum lässt sich nach Gl. (2.37) eine Obergrenze für den Anteil der nichtmagnetischen, also quadrupolaren Beiträge von ebenfalls 10% an der gesamten Relaxation ermitteln.

Dieser Befund ist konsistent mit dem im vorigen Abschnitt durchgeführten Vergleich des experimentell ermittelten mit dem maximal möglichen Wert des thermischen Endwertes B_{OV}^0 . Auch in diesem Fall ergab sich eine annähernde Übereinstimmung der beiden Werte, was ebenfalls auf einen im Wesentlichen magnetisch dominierten Relaxationsmechanismus hindeutet. Es ist zu betonen, dass diese Schlussfolgerung von den Messungen in W- und X-Band unabhängig voneinander gestützt wird, denn auch die X-Band Messungen allein ergeben in diesem speziellen Fall einen guten Zahlenwert für B_{OV}^0 .

5.8 Temperaturverhalten der Linienbreite

Bei verschiedenen Temperaturen zwischen Raumtemperatur und dem antiferromagnetischen Phasenübergang wurde aus den Overhauserspektren von W- und

X-Band die Linienbreite der Zentrallinie ermittelt und in Abbildung 5.18 dargestellt. Dazu wurde sie mit einer rein lorentzförmigen Funktion angepasst, deren halbe Halbwertsbreite im Folgenden stets angegeben wird. Damit beinhaltet dieses Modell allerdings nicht nur die natürliche Linienbreite, sondern auch die orientierungsabhängige Verschiebung der Position der Zentrallinie, die im Pulvermittel zu einer Linienverbreiterung führt. Im W-Band ist diese Verschiebung vernachlässigbar klein, wohingegen im X-Band die Hochfeldnäherung deutlich schlechter erfüllt ist.

Aber auch aus einer Simulation des Pulverspektrums aus dem X-Band kann die unter dem Pulvermittel verborgene Linienbreite nicht als Anpassparameter ermittelt werden. Vielmehr muss sie für die Simulation mit sinnvollen Werten vorgegeben werden, was aber im Rahmen der Messgenauigkeit der Spektren innerhalb relativ großer Wertebereiche möglich ist.

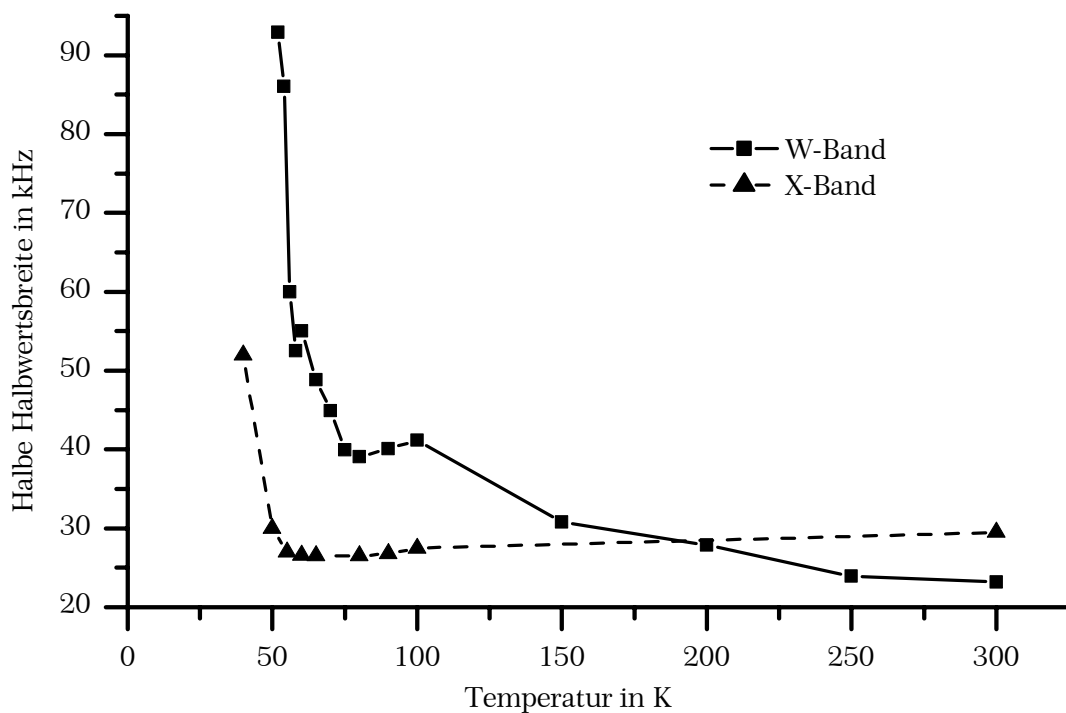


Abbildung 5.18: Temperaturverhalten der Linienbreite der Zentrallinie des SES in X- und W-Band.

Bei Zimmertemperatur ist die Linienbreite im W-Band auf Grund der besser erfüllten Hochfeldnäherung mit $\Delta\nu_W = 23,2$ kHz auch deutlich kleiner als im X-Band mit $\Delta\nu_X = 29,5$ kHz. Zu tiefen Temperaturen zeigt sich aber ein unterschiedliches Verhalten:

Im X-Band nimmt die Linienbreite geringfügig ab, bis im Temperaturbereich um $T \approx 60 \dots 80$ K mit einer Breite von $\Delta\nu_X = 26,5$ kHz der minimale Wert erreicht wird. Dieser Unterschied ist durchaus signifikant, denn jeder in Abbildung 5.18 eingetragene Messpunkt repräsentiert keinesfalls nur eine einzelne Messung,

sondern ist der Mittelwert aus mehreren Messungen, die mit leicht voneinander abweichenden, aber stets geringen Mikrowellenleistungen durchgeführt wurden. Unterhalb dieser Temperatur steigt die Breite zunächst leicht, dann stärker an, um bei $T = 40$ K schon auf den doppelten Wert anzuwachsen. Da gleichzeitig die Intensität abnimmt, ist unterhalb dieser Temperatur eine weitere Bestimmung der Linienbreite nicht sinnvoll möglich.

Im W-Band hingegen nimmt die Linienbreite zunächst bis zu $\Delta\nu_W = 41$ kHz bei etwa $T = 100$ K zu und nimmt dann bis zu einem Minimum von $\Delta\nu_W = 39$ kHz bei etwa $T = 80$ K ab. Erst unterhalb dieser Temperatur nimmt die Breite wieder stark zu, bis sich das Signal im Bereich um $T = 50$ K verliert. Mit wachsender Linienbreite verschmieren die Zentrallinie und die pulvergemittelten Satellitenlinien zunehmend miteinander, was die Separation der einzelnen Linien zur Bestimmung der Breite zunehmend schwerer macht.

Doch dies taugt nicht als Erklärung für die Verringerung der Linienbreite, denn zu tieferen Temperaturen werden die Schwierigkeiten in dieser Hinsicht ja noch größer. Noch ein weiterer Aspekt spricht gegen ein Messartefakt: Das hier untersuchte Temperaturverhalten im W-Band weist dasselbe qualitative Verhalten auf wie die Linienbreite der ^{27}Al -Resonanz der beiden Sodalite SES und PES (Potassium Electron Sodalite), die von H. Tou et al. mit NMR-Messungen bestimmt [142] und ohne weitere Erläuterung präsentiert wurden.

Um die Unterschiede der Linienbreite in W- und X-Band sowie das unterschiedliche Temperaturverhalten besser zu verstehen, sind ergänzende Messungen bei tiefen Temperaturen nötig. Diese werden im nächsten Abschnitt erläutert.

5.9 Overhauserverschiebung bei tiefen Temperaturen

Dieselbe Vorgehensweise wie in Abschnitt 5.6 wurde nun auch bei der Temperatur $T = 60$ K angewandt, um den thermischen Endwert und den Verstärkungsfaktor zu ermitteln. Bei allen Messungen und Auswertungen ist der entsprechende RF-Sättigungsparameter bereits berücksichtigt.

Besonders im W-Band bedeutete die stark angestiegene Linienbreite bei dieser Temperatur eine Erschwernis der Messungen und stellte ein starkes Hindernis dar, bei kleinen Mikrowellenleistungen noch genügend Messpunkte zu erhalten. Um aber zu verdeutlichen, dass auch diese geringe Anzahl von Messwerten noch signifikante Aussagen zulässt, wurde zu der Messreihe in Abbildung 5.19 auch noch ein rein linearer Verlauf angeheftet, von dem sich die Messung klar absetzt. Selbst eine in allen Parametern stabile Anpassung nach Gl. (5.2) ist möglich und ergibt die in Tabelle 5.4 in der ersten Zeile angegebenen Werte. Der so ermittelte thermische Endwert erreicht bei $T = 60$ K tatsächlich bei Erwartung eines reinen Curie-Verhaltens genau den fünffachen Wert wie bei Zimmertemperatur. Allerdings scheint der Verstärkungsfaktor mit $V = 86$ doch sehr klein.

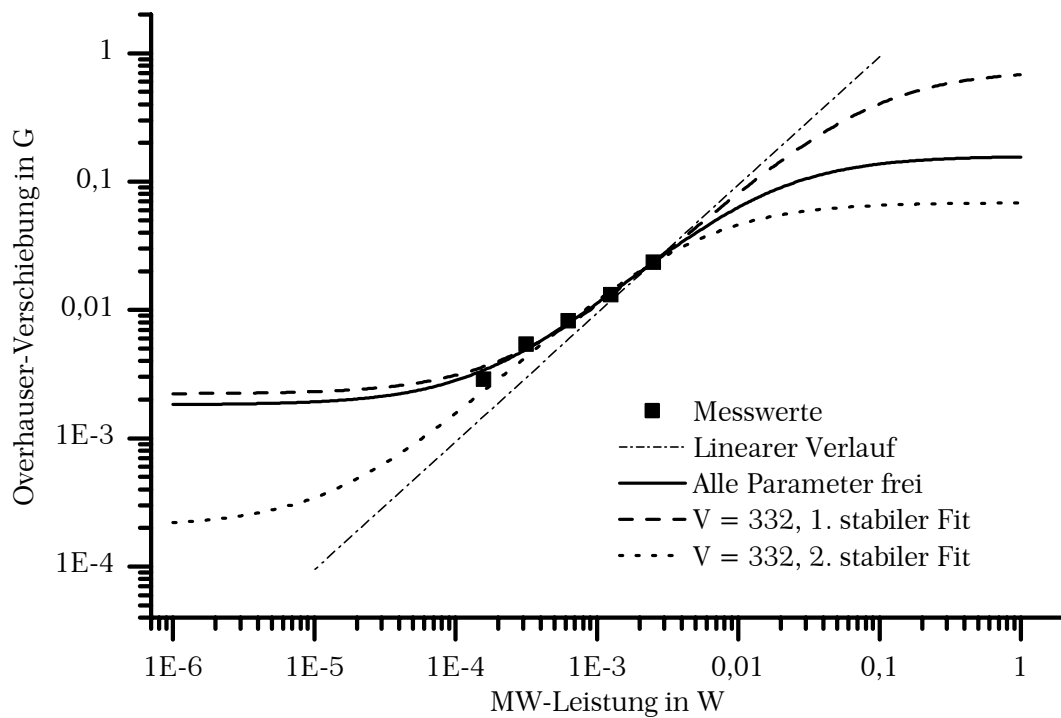


Abbildung 5.19: Messreihe im W-Band bei $T = 60$ K.

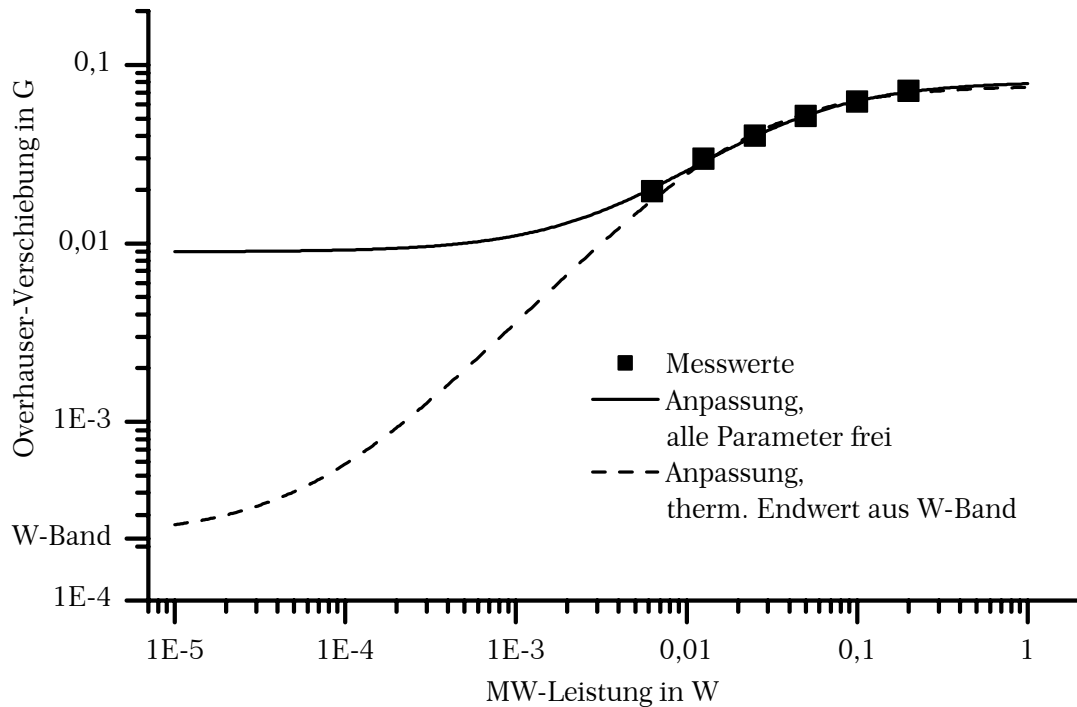


Abbildung 5.20: Messreihe im X-Band bei $T = 60$ K.

Überraschenderweise ist an die X-Band-Messungen in Abbildung 5.20 ebenfalls ein stabiler Fit ohne weitere Vorgaben möglich, doch auch in diesem Fall ergeben sich sehr unrealistische Werte sowohl für B_{OV}^0 als auch für V (Tabelle 5.4). Erst die Kombination beider Messreihen ergibt zuverlässigere Ergebnisse, indem nach dem Schema aus Abschnitt 5.6 der Wert von B_{OV}^0 aus dem W-Band für die X-Band-Anpassung fixiert wird. Mit dem daraus ermittelten V lassen sich aber zwei stabile W-Band-Anpassungen erzielen, die auch beide in Abbildung 5.19 eingezeichnet sind. Somit spalten auch die nun folgenden iterativen Annäherungen an die optimalen Werte in zwei Äste auf. Allerdings ergibt eine dieser Verzweigungen (der blau eingezeichnete, 2. stabile Fit) mit $V \approx 1,5 \cdot V_{\max}$ und $B_{OV}^0 \approx 0,5 \cdot B_{OV}^0(\text{RT})$ offensichtlich unrealistische Zahlenwerte. Auch würde er zu ungewöhnlich hohen MW-Sättigungsparametern im W-Band führen, weshalb er nicht weiter betrachtet wurde. Die Messwerte und -reihen sind somit nur für sich betrachtet als sehr fehlerbehaftet zu betrachten, was die Entstehung solcher Artefakte begünstigt.

	B_{OV}^0	V	β	Fitstrategie und Anmerkungen
W-Band	1,82 mG	85,8	64,1	Alle Parameter frei
	2,22 mG	332	12,0	V fest, 1. stabiler Fit
	0,206 mG	332	204	V fest, 2. stabiler Fit, inkonsistent
X-Band	8,96 mG	8	30	Alle Parameter frei
	0,23 mG	332	46	B_{OV}^0 aus W-Band

Tabelle 5.4: Zusammenfassung der Anpassungsparameter aus Abbildung 5.19 und Abbildung 5.20.

Mit der anderen Anpassung (der grün eingezeichnete, 1. stabile Fit) lassen sich aber durchaus verträgliche Ergebnisse erzielen. Dabei ergibt sich im Vergleich zur reinen W-Band-Anpassung ein etwa 20 % größerer Wert von B_{OV}^0 und damit scheinbar eine entsprechend schlechtere Übereinstimmung mit dem Curie-Verhalten. Dies stellt angesichts der geschilderten Auswertung aber noch keinen Hinweis auf ein andersartiges Temperaturverhalten dar, sondern kann im Rahmen der erzielbaren Genauigkeit eher als eine Bestätigung eines Curie-artigen Temperaturverhaltens gelten. Der Verstärkungsfaktor ist mit $V = 332$ deutlich geringer als bei Zimmertemperatur, bei der $V = 2440$ erreicht wurde.

Um die gute gegenseitige Ergänzung der beiden Messreihen zu verdeutlichen, sind sie in Abbildung 5.21 gemeinsam aufgetragen. Dabei wurden die X-Band-Verschiebungen mit dem Verhältnis der Mikrowellenfrequenzen $\nu_W : \nu_X = 9,626$ auf das Niveau der W-Band-Messungen gebracht. Das Ergebnis der zuvor beschriebenen iterativen Anpassung steckt dabei in der Zuordnung der Verschiebungen zu ihrem jeweiligen Sättigungsparameter, also in der Skalierung der Abszisse.

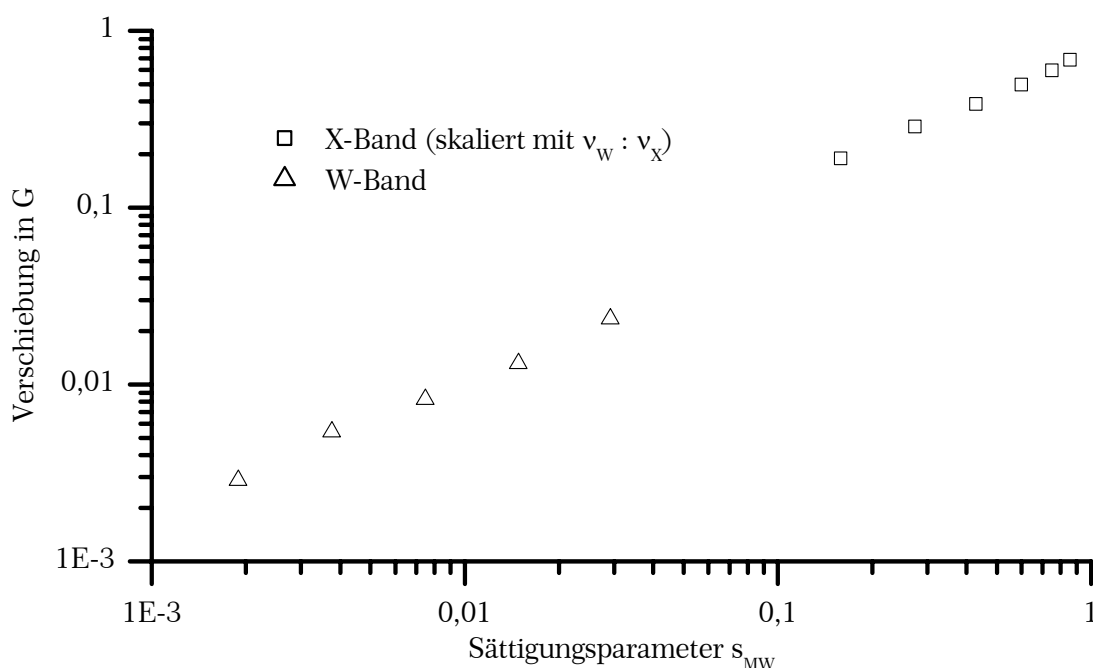


Abbildung 5.21: Vergleichende Darstellung der im X- und W-Band erzielten Sättigungs- und Verschiebungswerte bei $T = 60$ K.

Aufgrund des enormen Messaufwands wurde auf die Bestimmung der vollständigen Temperaturabhängigkeit von V verzichtet, sondern mit $T = 100$ K nur ein weiterer Temperaturwert aufgesucht. Auf die Bestimmung von B_{OV}^0 im W-Band wurde auf Grund der Gültigkeit des Curie-Verhaltens verzichtet und ein interpolierter Wert verwendet. Mit dem beschriebenen Verfahren ergibt sich dann mit $V = 407$ also auch bei dieser Temperatur schon ein stark gegenüber dem Wert bei Zimmertemperatur reduzierter Wert.

Es müssen bei tieferen Temperaturen also neue Relaxationspfade hinzu kommen oder bereits existierende deutlich verstärkt zum Zuge kommen. Ein vergleichbarer Anstieg der Relaxationsrate zu geringeren Temperaturen hin wird auch in [143] bei der ^{27}Al -Relaxation in SES beobachtet, nicht jedoch bei ^{29}Si . Da ^{29}Si mit $I = 1/2$ über kein Kern-Quadrupolmoment verfügt, wird das interessierende Verhalten einer thermisch aktivierten Bewegung zugeschrieben, die Einfluss auf die quadrupolare Relaxation der ^{27}Al -Kerne nimmt. Mit einer Näherungsformel für die quadrupolare Relaxation aus [10] erhält man

$$T_{1q}^{-1} = aA_q^2 \frac{\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2}, \quad (5.13)$$

wobei

$$\tau_c = \tau_0 \cdot e^{\frac{E_A}{k_B T}} \quad (5.14)$$

die Korrelationszeit der thermisch aktivierten Bewegung darstellt. A_q ist die Amplitude, mit der die quadrupolare Kopplung moduliert wird, a ein spinabhängiger Koeffizient und ω die Larmorfrequenz. Es soll hier keinesfalls der Versuch gemacht werden, die fehlenden Parameter aus der Messung zu ermitteln, denn dazu ist die Struktur doch zu wenig ausgeprägt. Vielmehr soll die Plausibilität des Modells verdeutlicht werden, denn eine geeignete Kombination der Parameter kann genau zu dem gewünschten Temperaturverhalten führen, indem die Relaxationsrate bei einer bestimmten Temperatur ein Maximum aufweist und zu höheren und tieferen Temperaturen abnimmt. In diesem Bild ist die Bewegung bei höheren Temperaturen also zunächst zu schnell, um effektiv zur Relaxation beizutragen. Erst wenn die Korrelationszeit τ_c der durch die Bewegung hervorgerufenen Fluktuationen den Bereich der inversen Larmorfrequenz ω^{-1} erreicht, kann ein wirksamer Beitrag zur Relaxation geleistet werden. Ein weiteres Anwachsen von τ_c macht diesen Prozess wieder ineffizienter.

Die thermisch aktivierte Bewegung, welche die Relaxation der ^{27}Al -Kerne beeinflusst, wird in [143] einem Hüpfprozess der Na^+ -Ionen zwischen freien Plätzen innerhalb der β -Käfige zugeschrieben. Die insgesamt möglichen Sprünge der Na^+ -Ionen werden in [128] genauer klassifiziert. Innerhalb eines β -Käfigs gibt es acht Tetraederpositionen, von denen vier von Na-Ionen besetzt sind, während die anderen vier unbesetzt bleiben. Es sind nun zwei Sprungmechanismen denkbar: Innerhalb eines Käfigs von einer besetzten zu einer unbesetzten Tetraedersite oder von einer besetzten Tetraedersite in einem Käfig zu einer unbesetzten Tetraedersite in einem benachbarten Käfig durch den 6-Ring hindurch. Gerade für den letzteren Vorgang gibt es signifikante Möglichkeiten, denn es besteht eine nicht-verschwindende Wahrscheinlichkeit, ein Na-Ion direkt in der Ebene eines 6-Ringes zu finden [146]. Dadurch ergeben sich Diffusionspfade für die Na-Ionen durch das Gittergerüst hindurch, die eine Selbstdiffusion der Na-Ionen innerhalb des Übergitters ermöglichen [147].

Doch es muss sich nicht notwendigerweise um eine thermisch aktivierte Diffusion der Na-Kerne selbst handeln, die zu ihrer Relaxation beitragen. Auch die Si-Atome und besonders die formal Ladung tragenden Al-Ionen im Gittergerüst können durch Schwingungen zu Fluktuationen im elektrischen Feldgradienten am Ort der Na-Kerne führen und eine erhöhte quadrupolare Relaxation bewirken.

5.10 Paramagnetische Verschiebung

Ebenso wie die mittlere Kernpolarisation über ein fiktives Zusatzfeld die spektrale Position der ESR-Linie beeinflusst und zur Overhauser-Verschiebung führt, erfahren auch die Kerne ihrerseits ein Zusatzfeld auf Grund der mittleren Elektronenpolarisation und somit eine Verschiebung ihrer Resonanzposition – die paramagnetische Verschiebung. Es gibt im Wesentlichen zwei Möglichkeiten, die paramagnetische Verschiebung messtechnisch zu erfassen. Für die erste Möglichkeit geht man dabei analog vor wie bei der Overhauser-Verschiebung.

spektroskopie und schaltet das Zusatzfeld quasi ab, indem man den entsprechenden ESR-Übergang sättigt und somit für Gleichbesetzung sorgt. Dies setzt natürlich die Möglichkeit voraus, den Übergang hinreichend stark zu sättigen und bedingt damit die Verfügbarkeit ausreichender Mikrowellenleistung. Damit kommt diese Methode eigentlich nur für das X-Band in Frage, während für das W-Band die zweite Möglichkeit gewählt werden muss. Diese besteht darin, die Linienlage selbst bei verschwindender Mikrowellensättigung auszuwerten. Bei NMR-Messungen wird sie üblicherweise mit der Linienlage der entsprechenden diamagnetischen Verbindung verglichen und die paramagnetische Verschiebung auf diesen Referenzwert bezogen. Für Doppelresonanzmessungen ist dies auf Grund des fehlenden ESR-Signals selbstverständlich kein gangbarer Weg. Also ist der Referenzwert aus dem nuklearen g -Faktor selbst zu berechnen, wobei dann die übrigen Wechselwirkungen wie die Chemische Verschiebung auf andere Weise zu berücksichtigen sind.

5.10.1 W-Band

Im W-Band wurde die Linienlage bei verschiedenen Temperaturen bis zum Verschwinden der Overhauser-Linie bei etwa $T = 50$ K bestimmt. In Abbildung 5.22 ist für Zimmertemperatur und $T = 60$ K ein Vergleich der Linienposition anhand zweier Spektren dargestellt, was schon eine beträchtliche Verschiebung erwarten lässt. Dies bestätigt die Auftragung der kompletten Messreihe in Abbildung 5.23. Für Temperaturen, die mit $T \geq 100$ K hinreichend weit vom antiferromagnetischen Phasenübergang entfernt sind, ergibt eine Anpassung mit einem Curie-Weiß-Verhalten entsprechend den Gln. (2.29) und (2.33)

$$K(T) = \frac{A \langle S_z \rangle}{g_I \mu_k B_0} = \frac{A g_e \mu_B S(S+1)}{g_I \mu_k 3k(T - \theta_W)} = \frac{C}{(T - \theta_W)} \quad (5.15)$$

eine Weiss-Temperatur von $\theta_W = -121$ K. Im Vergleich dazu wurde in [141] durch SQUID-Messungen $\theta_W = -210$ K, durch Auswertung der ESR-Amplitude $\theta_W = -190$ K und mit der Linienverschiebung der ^{27}Al -NMR $\theta_W = -178$ K gemessen. In [143] wurde mit ^{27}Al -NMR und mit ^{29}Si -NMR die identische Weiss-Temperatur von $\theta_W = -168$ K ermittelt. Die experimentell ermittelten Werte weichen also im Extremfall um 42 K voneinander ab, wobei sich insbesondere die mit unterschiedlichen Messverfahren gewonnenen Werte stark unterscheiden. Aber auch Modellrechnungen der Bandstruktur sind noch nicht hinreichend entwickelt, um präzise Aussagen zu ermöglichen. In [148] wird ein Überblick über verschiedene Simulationsergebnisse gegeben, die für θ_W den großen Wertebereich von -84 K bis -209 K überspannen. Allerdings tendieren die neueren – und möglicherweise genaueren – Ergebnisse gegen die betragsmäßig größeren Werte um $\theta_W = -200$ K.

Als weitere Aussage lässt die Anpassung nach Gl. (5.15) mit dem Parameter C auch der Wert der Hyperfeinkonstanten $A = 75,5$ MHz bestimmen.

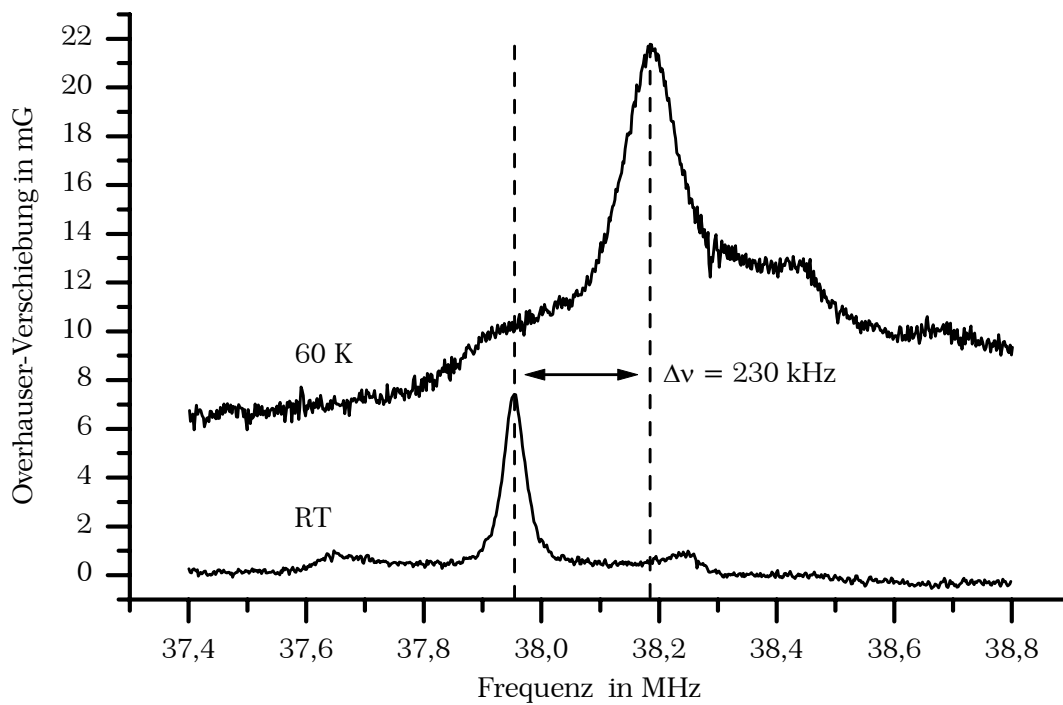


Abbildung 5.22: Linienverschiebung bei zwei ausgewählten Temperaturen im W-Band bei sonst vergleichbaren Messparametern.

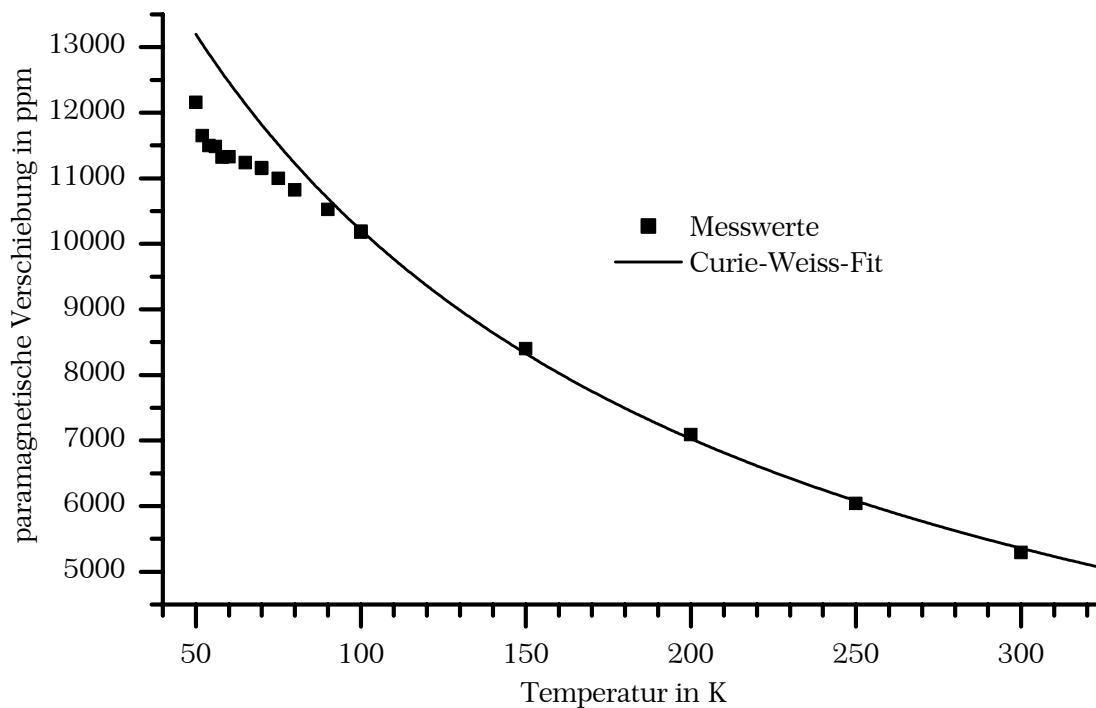


Abbildung 5.23: Paramagnetische Verschiebung der ^{23}Na -Linie im W-Band. Die Anpassung nach dem Curie-Weiss-Gesetz berücksichtigt nur die Messwerte mit $T \geq 100 \text{ K}$.

Die durch Vergleich mit dem Kern- g -Faktor gewonnenen Werte der Linienposition beinhalten neben der paramagnetischen Verschiebung selbstverständlich auch noch alle anderen Effekte, die Auswirkungen auf die Linienposition zeigen. Diese müssen im Einzelnen berücksichtigt werden, was mit den folgenden Überlegungen durchgeführt werden soll:

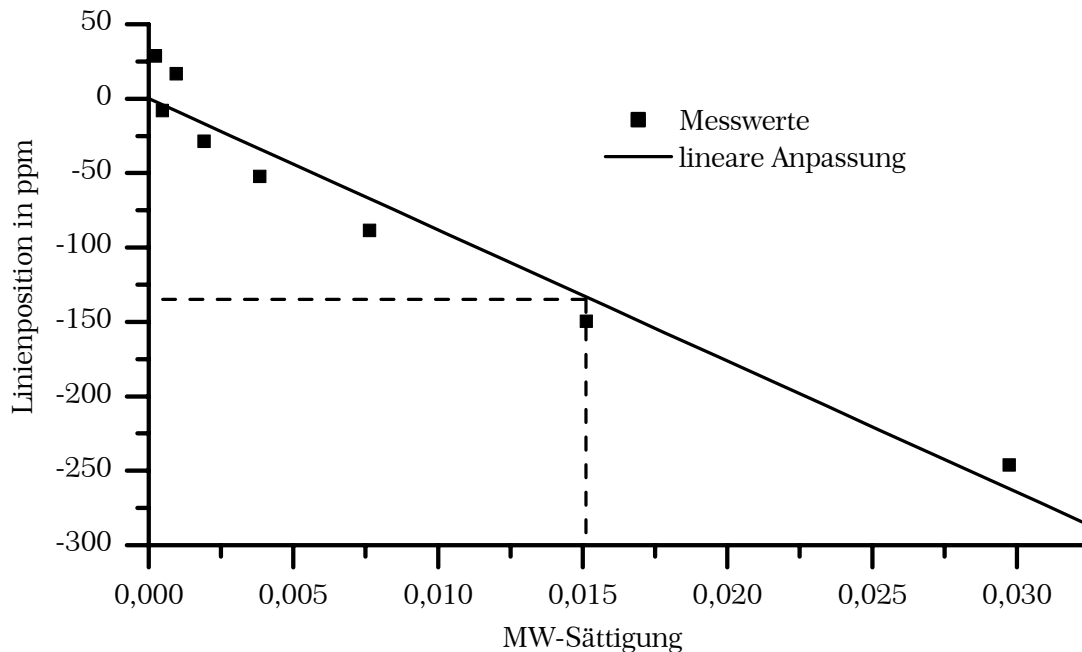


Abbildung 5.24: Linienposition über der erreichbaren Mikrowellensättigung im W-Band bei Zimmertemperatur. Die einzelnen Messpunkte entsprechen Änderungen der Mikrowellendämpfung um je 3 dB, beginnend bei 0 dB Dämpfung bei der größten Sättigung.

Auch im W-Band wird zwar bei kleiner, nicht aber bei komplett verschwindender Mikrowellensättigung gemessen und folglich ist es nötig, diese Auswirkungen quantitativ zu erfassen. Dies ist mit Abbildung 5.24 geschehen, in der die Linienpositionen bei verschiedenen Mikrowellenleistungen über der bei der jeweiligen Leistung erreichten Sättigung aufgetragen ist. Dabei entspricht der Wert bei der größten Sättigung einer Mikrowellendämpfung von 0 dB. Bei dieser Probe konnte also nur eine sehr geringe Mikrowellensättigung von maximal $s_{\text{MW}} = 3\%$ erreicht werden, weshalb letztendlich dieses Verfahren nicht zur genauen Bestimmung der paramagnetischen Verschiebung herangezogen werden kann. Der eingezeichnete lineare Fit ergibt bei Extrapolation bis zu $s_{\text{MW}} = 1$ eine Verschiebung von $K = 8800$ ppm, was im Vergleich zu Abbildung 5.23 aber offensichtlich zu groß ist. Allerdings verdeutlicht dieses Ergebnis, dass die paramagnetische Verschiebung, die mit diesem Experiment ja gerade beeinflusst wird, tatsächlich den Hauptteil der Linienverschiebung ausmacht. Wichtiger aber ist die nötige Korrektur der Messwerte bei der Mikrowellendämpfung von 3 dB, die für alle in diesem Abschnitt ausgewerteten W-Band-Messungen gewählt wurde. Diese Korrektur be-

trägt $\Delta K = 130$ ppm zur Berichtigung der mit $s_{\text{MW}} = 1,5\%$ bei 3 dB erreichten teilweisen Kompensation der paramagnetischen Verschiebung.

Die chemische Verschiebung von ^{23}Na ist in dieser Verbindung noch nicht bestimmt worden, weshalb hier eine kurze Übersicht über in der Literatur verbreitete Werte gegeben werden soll. G. Klösters und M. Jansen [149] berichten von einer isotropen chemischen Verschiebung von $\delta = 55,1$ ppm für ^{23}Na in Na_2O , den sie als den höchsten Wert bezeichnen, von dem sie Kenntnis besitzen. Dies wird unterstützt von einer Vielzahl in [116] und [130] zusammengefassten Werten der chemischen Verschiebung von ^{23}Na in den unterschiedlichsten Verbindungen, darunter auch einige Zeolite. Ihrem Betrag nach sind sie allesamt kleiner als $\delta = 30$ ppm; allerdings kommen beide Vorzeichen vor, was Verschiebungen zu höheren und geringeren Frequenzen entspricht. Dessen ungeachtet wird in [150] für ^{23}Na in mineralischem Sodalit mit $\delta = 95$ ppm ein deutlich größerer Wert angegeben, wobei allerdings unklar bleibt, ob es sich analog zu den obigen Angaben um den isotropen Wert handelt. Der mineralische Sodalit ist dem SES im chemischen Aufbau zwar sehr ähnlich, aber gerade der einzige Unterschied, das zentrale Cl-Ion, wird für den relativ großen Betrag von δ verantwortlich gemacht. Die wichtige Erkenntnis ist in diesem Zusammenhang aber weniger die exakte Größe von δ , sondern vielmehr die Feststellung, dass stets $|\delta| < 100$ ppm, vermutlich sogar $|\delta| < 50$ ppm gilt. Da allerdings das Vorzeichen nicht bekannt ist, kann keine Korrektur durchgeführt werden, sondern allenfalls die Größe des systematischen Fehlers um diesen Wert ergänzt werden.

Auch die quadrupolare Wechselwirkung wirkt sich auf die Linienlage aus. Die Verschiebung der zentralen Linie von ihrer Zeeman-Resonanzlage auf Grund der Abweichung vom idealisierten Hochfeld-Fall beträgt laut Abschnitt 5.5 und Abbildung 5.12 etwa 1,3 kHz, also etwa 30 ppm zu geringeren Frequenzen.

Die elektronische Suszeptibilität der Volumenprobe wurde in [141] und [142] mittels SQUID-Messungen übereinstimmend zu einem Maximalwert von $\chi_{\text{cgs}} = 1,5 \cdot 10^{-3}$ emu/mol = $1,5 \cdot 10^{-3}$ cm³/mol bei $T = 60$ K bestimmt. Mit der molaren Masse von 894 g/mol und der Dichte von 2,14 g/cm³ [151] lässt sich dieser molare Wert in die eigentliche, dimensionslose Suszeptibilität von $\chi_{\text{cgs}} = 3,6 \cdot 10^{-6}$ umrechnen. Ins SI-System übertragen ergibt sich $\chi_e = 4\pi\chi_{\text{cgs}} = 4,5 \cdot 10^{-5}$ und ist damit vergleichbar mit einem schon früher bestimmten Wert von $\chi_e = 3 \cdot 10^{-5}$ [152]. Auch ohne Hyperfeinkopplung bewirkt die statische Suszeptibilität somit ein inneres Zusatzfeld, welches dem äußeren Feld gleichgerichtet ist und die Resonanzposition der Kerne um 30 - 45 ppm zu höheren Frequenzen hin verschiebt. Dabei bleiben allerdings eventuelle geometrieabhängige Entmagnetisierungsfaktoren unberücksichtigt. Andere Einflüsse, wie diamagnetische Korrekturen oder die unkompenzierten Spins an der Oberfläche (siehe Abschnitt 5.4), besitzen laut weiterer Untersuchungen in [141] bei Temperaturen oberhalb von 50 K lediglich vernachlässigbare Auswirkungen.

Die hier beschriebenen Korrekturen bewegen sich allesamt im Bereich um oder gar unter 100 ppm, was nur etwa 1 % der paramagnetischen Verschiebung ent-

spricht. Da sie sich auch noch teilweise gegenseitig kompensieren, ist ihre gesamte Auswirkung auf die Messung in Abbildung 5.23 im Bereich der Messungenauigkeiten anzusiedeln.

5.10.2 X-Band

Mit den im X-Band erzielbaren großen ESR-Sättigungen ist das „Abschalten“ der paramagnetischen Verschiebung deutlich besser möglich. Dazu ist zunächst der Mikrowellen-Sättigungsparameter zu bestimmen, indem die Leistungsabhängigkeit der Overhauser-Verschiebung angepasst wird. Anschließend wird die Linienlage der einzelnen Messungen bei verschiedenen Mikrowellenleistungen über dem zugehörigen MW-Sättigungsparameter aufgetragen und zu den Werten $s_{MW} = 0$ und $s_{MW} = 1$ extrapoliert. Dies entspricht den Fixpunkten der vollständig vorhandenen bzw. vollständig kompensierten paramagnetischen Verschiebung.

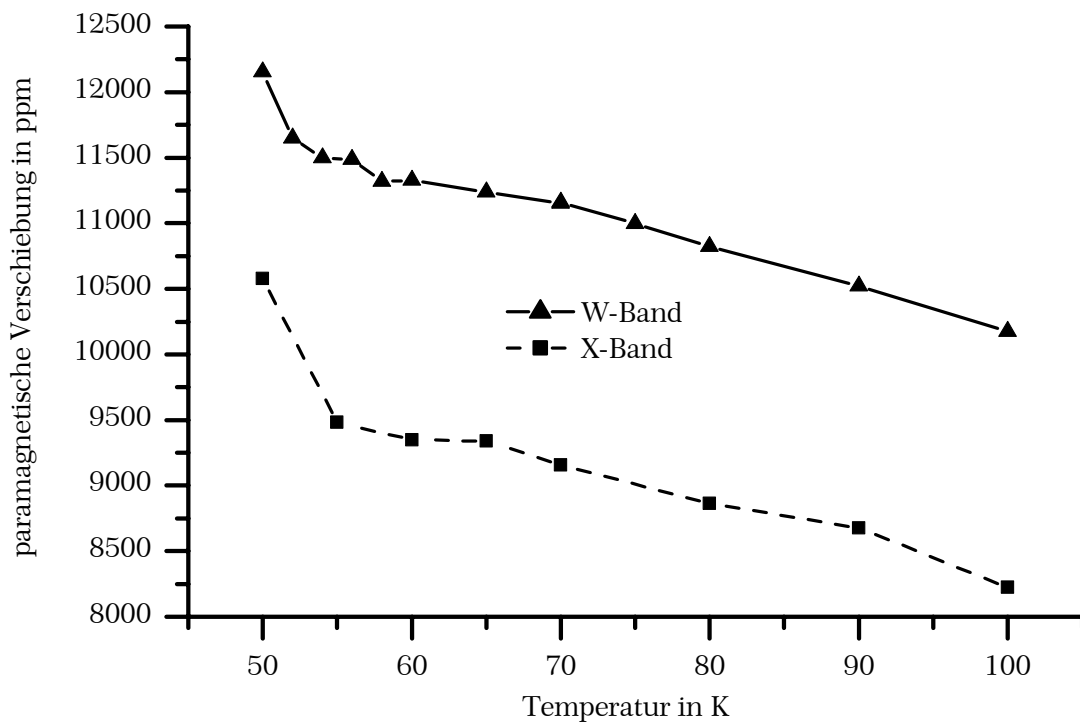


Abbildung 5.25: Im X-Band mit der Relativmethode ermittelte und nicht korrigierte paramagnetische Verschiebung im Vergleich zu den im W-Band erhaltenen Werten.

Durch diese Art der Relativmessung brauchen die anderen Wechselwirkungen im Gegensatz zu der Messreihe im W-Band nicht berücksichtigt werden, da selektiv nur die paramagnetische Verschiebung beeinflusst wird. Die Ergebnisse sind für den untersuchten Temperaturbereich in Abbildung 5.25 im Vergleich mit den im W-Band erhaltenen Werten eingezeichnet. Beide Kurven verlaufen annähernd parallel, wobei die Verschiebung im X-Band allerdings um etwa 2000 ppm geringer ist.

Um diese Diskrepanz näher zu beleuchten, müssen auch messtechnische Probleme untersucht werden. Eine vorhandene Magnetfelddrift während der Messreihe konnte relativ einfach berücksichtigt werden, indem bei jeder Messung der genaue Feldwert von einer Kernresonanzsonde übernommen wurde. Aus der Feldkorrektur konnte eine Frequenzkorrektur für die einzelnen Linienlagen berechnet werden. Doch was ist die Linienlage? Da im X-Band die Hochfeld-Näherung noch nicht sehr gut erfüllt ist, wird auch die Lage der Zentrallinie im Pulvermittel durch die quadrupolare Wechselwirkung beeinflusst. Allerdings ist die quadrupolare Verschiebung und die Auswirkung der Pulvermittlung für jedes der aufgenommenen Spektren bei jeder Temperatur und insbesondere jeder MW-Leistung genau dieselbe, weshalb zwar die absolute Linienposition mit dieser vereinfachten Auswertung nicht exakt bestimmt werden kann, wohl aber die relative Linienverschiebung. Dieser Punkt bedarf also keiner Korrektur.

Ein gewichtigeres Problem stellt die Bestimmung der MW-Sättigung s_{MW} dar, die ja die Abszisse für die Auftragung der paramagnetischen Verschiebung wie in Abbildung 5.24 darstellt und die damit auch wichtig für die Extrapolation bis zu den Werten $s_{MW} = 0$ und $s_{MW} = 1$ ist. Wie aber bereits in Abschnitt 5.9 dargelegt wurde, liefert eine Anpassung der MW-Leistungsabhängigkeit alleine an die X-Band-Daten der Overhauser-Verschiebung zwar einen stabilen, aber auch wenig glaubwürdigen Fit, welcher einen unrealistisch kleinen Verstärkungsfaktor V ergibt. Anschaulich nimmt im Experiment die Overhauser-Verschiebung zu großen MW-Leistungen hin weniger stark zu, als man es von dem System eigentlich erwartet. Dies hat seine Ursache aber nicht notwendigerweise in einer fehlerbehafteten Messung der Verschiebung. Ein solcher Effekt wird auch bewirkt, wenn ein bestimmter, gemessener Verschiebungswert einem zu großen, tatsächlich gar nicht erreichten MW-Leistungswert zugeschrieben wird. Dies resultiert in einer falschen Skalierung der Abszisse des entsprechenden Diagramms und somit einer stärkeren Abflachung der Kurve. Üblicherweise wird zu dieser Skalierung genau der an der Mikrowellenbrücke eingestellte Wert der Mikrowellenleistung verwendet, denn der eingebaute Präzisionsdämpfer besitzt eine für diese Zwecke bei weitem ausreichende Genauigkeit. Wenn aber nicht die volle Mikrowellenleistung dem Probensystem zur Verfügung steht, muss ein Teil der Leistung quasi verloren gehen.

Tatsächlich ergeben sich bei den hohen, für diese Messungen verwendeten Mikrowellen- und RF-Leistungen Seitenbanden in der ESR-Linie, die durch eine Frequenz- bzw. Feldmodulation innerhalb des Resonators hervorgerufen werden. Prinzipiell sollte sich dieser Effekt durch eine korrekte Ausrichtung des RF-Loops senkrecht zum B_0 - und zum Mikrowellenfeld minimieren lassen. Ein völliges Verschwinden lässt sich durch die begrenzten Abmessungen des RF-Loops und die damit verknüpfte Feldinhomogenität freilich nicht erreichen. Letztendlich wird die eingestrahlte MW-Leistung spektral teilweise in die Seitenbanden umverteilt. In der Mittellinie steht demnach entsprechend weniger Leistung für die Overhau-

ser-Verschiebung zur Verfügung, weshalb der zugehörige Verschiebungswert einer zu großen Leistung zugeordnet wird.

Eine Möglichkeit zur Korrektur wäre die Untersuchung des Oberwellenspektrums auf den Anteil der Leistung, der der Mittellinie effektiv zur Verfügung steht. Doch dies soll hier nicht durchgeführt werden. Vielmehr soll abschließend auf anschauliche Weise erläutert werden, dass die unterschiedlichen Ergebnisse auch durchaus durch Eigenschaften der Probe selbst bedingt sein können. So kann das ESR-Signal etwa aus zwei Komponenten bestehen; beispielsweise einer schmalen und einer sehr breiten Teillinie, die unterschiedliche Sättigungseigenschaften aufweisen. Dann führen beide Komponenten zu einer bestimmten paramagnetischen Verschiebung, die mit der Absolutmethode auch vollständig detektiert wird. Allerdings wird bei der Relativmessung nur der Anteil der leicht sättigbaren Komponente kompensiert und folglich eine geringere als die tatsächliche paramagnetische Verschiebung gemessen. Diese Überlegung kann zumindest eine qualitative Erklärung der obigen Diskrepanz liefern, denn bei den vorgestellten Messungen sind die „relativ“ gemessenen X-Band-Werte auch geringer als die „absoluten“ W-Band-Ergebnisse.

Kapitel 6

Das System Si/Si_{1-y}C_y

In diesem letzten experimentellen Kapitel wird mit der direkten ESR ein weniger aufwendiges Messverfahren angewandt als in den beiden letzten Kapiteln. Dies soll jedoch nicht bedeuten, die damit erzielbaren Ergebnisse seien weniger interessant oder wertvoll. Vielmehr lässt sich auch in der konventionellen cw-ESR der Vorteil der größeren spektralen Auflösung des W-Band-Spektrometers unter bestimmten Umständen nutzen, um Ergebnisse zu erzielen, die bei geringeren Magnetfeldern bzw. Frequenzen verwehrt bleiben. Genau dies ist bei dem hier untersuchten Probensystem der Fall, denn es offenbart im W-Band strukturelle Details, die im X-Band verborgen bleiben. Da diese Probe schon Gegenstand eingehender Untersuchungen war, die ausführlich in der Dissertation von C. Weinzierl [153] dargelegt wurden, soll hier besonders auf diese Vorteile der Hochfeld-ESR und dem damit erzielten Informationsgewinn eingegangen werden. Deshalb werden einige Ergebnisse aus dieser Arbeit mit einer knappen Erläuterung wiederholt und nur die neugewonnenen Erkenntnisse ausführlicher beschrieben.

6.1 Einführung in das System und den Probenaufbau

Im Mittelpunkt dieses Kapitels steht eine Probe mit der internen Bezeichnung „S0288“, die uns von K. Eberl und K. Brunner (MPI für Festkörperforschung, Stuttgart) zur Verfügung gestellt wurde und deren grundlegender Aufbau in Abbildung 6.1 (links) dargestellt ist. Es handelt sich um eine Heteroschichtstruktur, bei der sich jeweils eine Silizium-Schicht und eine weitere Schicht abwechseln, in der dem Silizium eine geringe Menge Kohlenstoff beigegeben wird. Zwar ist die natürliche Löslichkeit von C in Si mit 10^{-6} bei 1420 °C sehr gering, weshalb thermodynamisch eigentlich aus SiC bestehende Phasen bevorzugt werden. Mit der Methode der Molekularstrahlepitaxie gelingt es aber bei geeigneten Bedingungen dennoch, eine Si_{1-y}C_y-Legierungsschicht mit einem Kohlenstoffgehalt bis zu etwa $y \leq 6\%$ zu präparieren [154]. In dieser verteilt sich der Kohlenstoff dann statistisch auf Si-Gitterplätze und bewirkt mit zunehmender Konzentration eine Verringerung der Bindungslänge, da diese sowohl von Kohlenstoff in der Diamantstruktur mit 3,567 Å als auch von β -SiC mit 4,358 Å geringer ist als die von reinem Si mit 5,425 Å. Für hinreichend geringe Dicken behält die Si_{1-y}C_y-Legierungsschicht dabei die eigentlich zu große Gitterkonstante des Si-Substrates bei und scheidet sich einkristallin auf diesem ab. Bei dieser pseudomorphen Kristallstruktur steht das Gitter in der Schichtebene unter biaxialer Zugspannung und ist in beiden Richtungen gedehnt. Dies kann beispielsweise in einer TEM-Aufnahme (Transmissions-Elektronen-Mikroskop) wie in Abbildung

6.1 (rechts) sichtbar gemacht werden. Bei einer Vergrößerung der Schichtdicke wird diese Spannung abgebaut, indem die Struktur allmählich durch die Bildung von Kristallversetzungen relaxiert und sich ihrer geringeren, natürlichen Gitterkonstante annähert [155].

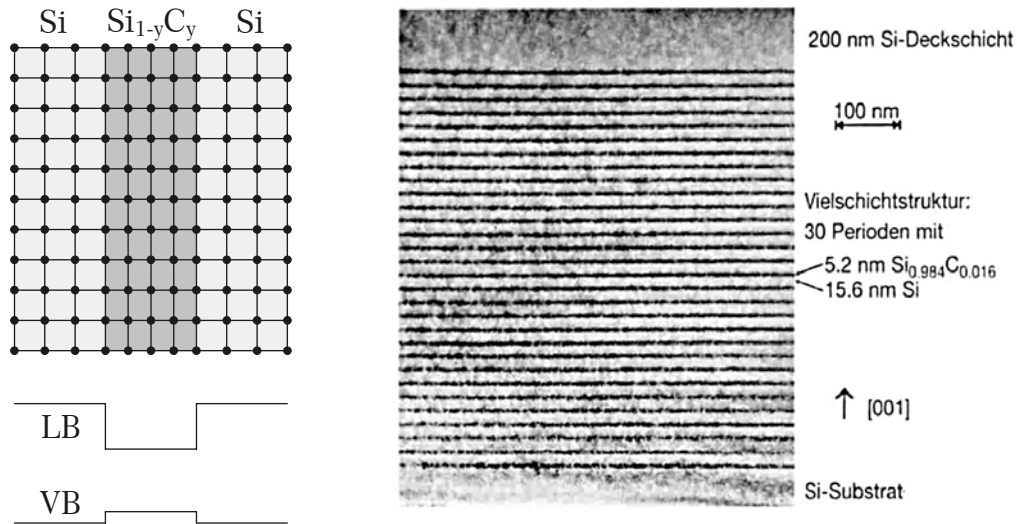


Abbildung 6.1: Links: Schematischer Aufbau einer Si/Si_{1-y}C_y-Struktur mit skizzierter Gitterverspannung sowie deren Auswirkung auf Leitungs- und Valenzband. Rechts: TEM-Aufnahme einer 30-fachen MQW-Struktur [155].

Im Gegensatz zu den Bindungslängen lässt sich die Größe der Bandlücke nicht durch eine einfache Interpolation der Werte von Si (1,17 eV) über β -SiC (2,2 eV) bis hin zu Diamant (5,5 eV) vorhersagen. Tatsächlich wird sie durch die Verspannung sogar verringert, wie durch die Bestimmung der Lage der Bänder durch Lumineszenzmessungen [156, 157 und 158] quantitativ ermittelt werden konnte: Das Leitungsband ist um

$$\Delta E_{\text{LB}} = -y \cdot 52 \frac{\text{meV}}{\%} \quad (6.1)$$

abgesenkt und das Valenzband im Verhältnis dazu weniger stark um

$$\Delta E_{\text{VB}} = y \cdot 13 \frac{\text{meV}}{\%} \quad (6.2)$$

angehoben, wobei y der einlegierte C-Anteil in % ist. Dies ergibt ein tiefes Einsperrpotential zweidimensionaler Struktur, in dem Elektronen gefangen werden können. Ferner zeigte sich zusätzlich noch eine Abhängigkeit der Lumineszenzenergie von der Dicke des QW und bei Vielschichtstrukturen auch noch vom Abstand der einzelnen QWs. Die erste Beobachtung lässt sich einfach durch die zunehmende Quantisierungsenergie der Ladungsträger in einem Kastenpotential mit abnehmender Breite erklären. Dieses Verhalten weist gleichzeitig die Existenz

von Quantenzuständen in der Legierungsschicht nach. Das zweite Resultat wird mit einer stärkeren Kopplung der Zustände in benachbarten Quantentöpfen bei abnehmender Barrierendicke erklärt. Dadurch bilden sich ausgedehnte Übergitterzustände mit reduzierter effektiver Bandlücke aus [155].

Die zur Ausbildung eines zweidimensionalen Elektronengases (2DEG) benötigten Elektronen werden in der untersuchten Probe von zusätzlichen, mit Phosphor dotierten Si-Schichten (Si:P) geliefert, wie die detailliertere Darstellung des Probenaufbaus in Abbildung 6.2 offenbart. Die Donator- und die 2DEG-Schichten werden zusätzlich noch durch nominell undotierte Pufferschichten aus reinem Si separiert. Die gesamte Schichtstruktur ist auf ein Si-Substrat mit einer Schichtdicke von ca. 0,6 mm aufgebracht.

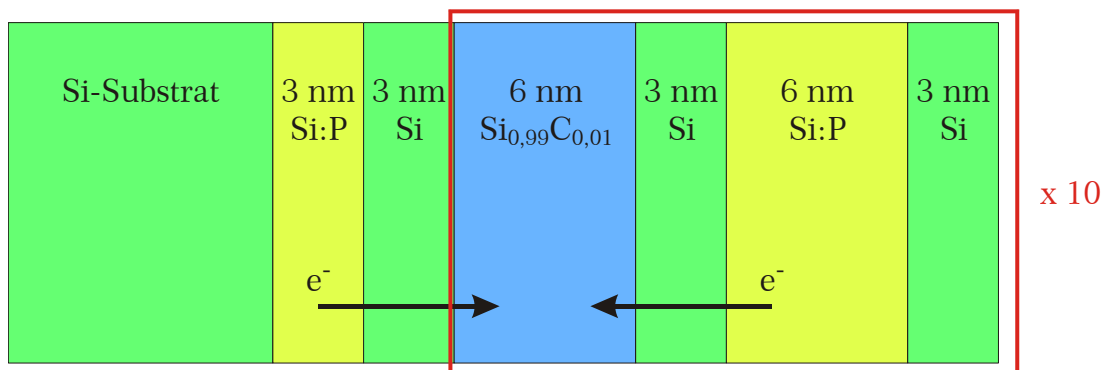


Abbildung 6.2: Detaillierter Aufbau der MQW-Probe S0288 mit 10 QW-Systemen und einer p-Dotierung von $2,4 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$.

Mit den genannten Eigenschaften bietet sich Si_{1-y}C_y geradezu als Ergänzung eines anderen Legierungssystems auf der Basis von Silizium an, welches bereits eine große technische Bedeutung erlangt hat [159, 160]: Das Si/Si_{1-x}Ge_x-Materialsystem. In vielerlei Hinsicht verhalten sich die beiden Systeme komplementär und erlauben durch eine Kombination eine deutliche Erweiterung potentieller Einsatzmöglichkeiten und bieten größere Freiheiten beim Maßschneidern neuer Schichtstrukturen. Die Si_{1-x}Ge_x-Legierung weist eine größere Bindungslänge auf als reines Si und steht deshalb bei pseudomorphem Wachstum unter einer biaxialen Druckspannung. Dies führt zu einer starken Anhebung des Valenzbandes und zu einer nur geringen Absenkung des Leitungsbandes, weshalb sich ein Potentialtopf für Löcher ausbildet. Die Gitterfehlانpassung ist dabei geringer als bei Si_{1-y}C_y, da die Bindungslänge von Ge (5,66 Å) nur wenig größer ist als die von Si (5,43 Å). Ein Einsatz von Si_{1-x}Ge_x und Si_{1-y}C_y in Kombination mit reinen oder dotierten Si-Schichten ermöglicht die flexible Zusammenstellung von Potentialtöpfen für Elektronen und Löcher, deren Bandabstand durch die Verwendung unterschiedlicher C- bzw. Ge-Konzentrationen in weiten Bereichen frei gewählt werden kann [157]. Ein weiterer Designparameter wird durch das ternäre Si_{1-x-y}Ge_xC_y-Legierungssystem gewonnen, in dem sich die gegensätzlichen Verspannungen der

einzelnen C- und Ge-Beimischungen kompensieren lassen [161]. Eine Zugabe von 1 % C vermag einen Ge-Gehalt von 10,8 % vollständig auszugleichen. Dies ermöglicht insbesondere das Wachstum von Schichten mit größerer Dicke, die keine Verspannungsrelaxationen mit Gitterversatz und Fehlstellen aufweisen und dennoch auf Grund der unterschiedlichen Bandlücke zu Si einen Quantentopf für Löcher ausbilden.

Für alle hier vorgestellten W-Band-Messungen wurde ein ca. 5 x 8 mm großes Teilstück der Probe S0288 mit den aktiven Schichten zuunterst direkt auf den unteren Spiegel aufgelegt. Diese Schichten befinden sich auf diese Weise im optimalen Bereich mit maximalen B_1 - und minimalen E_1 -Feld, während das Substrat allerdings weit in den Bereich mit starkem E_1 -Feld hineinragt. Die nichtresonanten Verluste im Substrat verhinderten durch ihre Stärke dann auch eine befriedigende Kopplung des Resonators, weshalb es mechanisch bis auf eine Restdicke von etwa 50 μm abgeschliffen wurde. Zur Kontrolle vor und nach dieser Behandlung durchgeführte X-Band-Messungen ließen keine Auswirkungen auf das untersuchte Signal erkennen.

6.2 Intensität und Lage der ESR-Linie

Die Ausführungen in diesem Abschnitt sind größtenteils bereits in [153] und [162] veröffentlicht und werden hier aus Gründen der Vollständigkeit und Verständlichkeit dargestellt.

Die ESR-Linie der Probe lässt sich schon im X-Band [163] zufrieden stellend nur mit einer Modellfunktion aus zwei Lorentzlinien anpassen, wie es auch in Abbildung 6.3 für das obere Spektrum durchgeführt ist. Doch trotz des guten erreichbaren Signal-Rausch-Verhältnisses sind diese Anpassungen oftmals instabil, was die sinnvolle Auswertung von Messreihen zur systematischen Untersuchung etwa der Intensität oder der Lage der Teillinien in Abhängigkeit der Temperatur deutlich erschwert oder sogar unmöglich macht [153]. Dies liegt natürlich in der Zusammensetzung des ESR-Signals begründet, denn der Abstand der beiden Teillinien ist bei den Magnetfeldstärken im X-Band mit etwa 1 G deutlich kleiner als die Linienbreiten, die sich zu etwa 2,2 G und 4,5 G bestimmen lassen. Ist diese Linienaufspaltung alleine einer Differenz der entsprechenden g -Faktoren zuzuschreiben, so sollte die Vergrößerung des Magnetfeldes um den Faktor 10 beim Übergang vom X- zum W-Band auch diese Aufspaltung um denselben Faktor auf nunmehr 10 G steigern. Dies sollte ausreichen, um die Linien getrennt erfassen zu können, falls nicht magnetfeldabhängige Linienverbreiterungseffekte wirksam werden. Wie in Abbildung 6.3 zu erkennen ist, erfüllt die durchgeführte Messung tatsächlich diese Erwartungen.

Die Herkunft der beiden Signale konnte durch Vergleichsmessungen analog präparierter Proben mit und ohne Quantenfilm in Kombination mit bzw. mit fehlender P-Dotierung [163] bestimmt werden. Nur Proben mit QW und P-Dotierung zeigten ein vergleichbares Signal, weshalb der Ursprung der beiden ESR-

Signalbeiträge dem 2DEG und den Donatoren zugeschrieben werden. Einen ersten Hinweis auf die weitere Zuordnung der Signalbeiträge lieferten elektrische Messungen [164], die einen Ionisationsgrad der Donatoren von ca. 80 % ergaben. Die Mehrzahl der Elektronen befindet sich also im Quantentopf, und das Signal mit der größeren Intensität wird folglich dem 2DEG zugeschrieben.

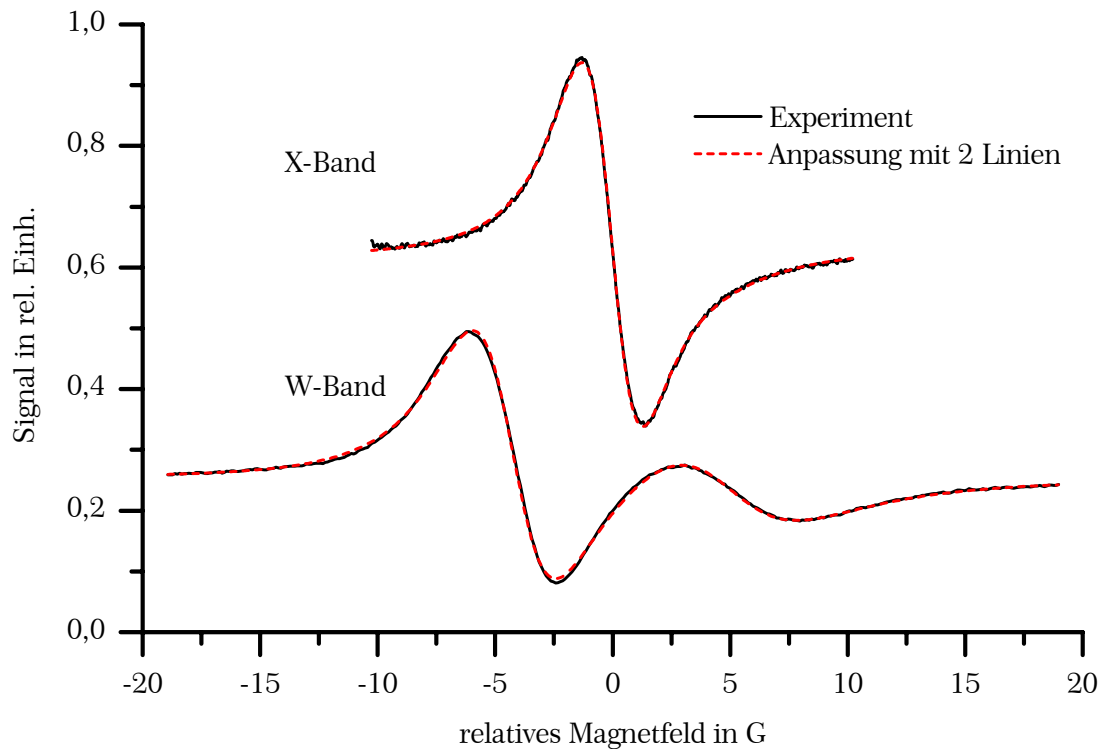


Abbildung 6.3: Typische ESR-Spektren der Probe S0288 in X- und W-Band.

Die spektrale Trennung erlaubt es nun, die zwei Linienbestandteile systematisch getrennt zu untersuchen und so die zunächst provisorische Zuordnung zu den entsprechenden Spinsystemen abzusichern. Interessant ist dabei besonders die Temperaturabhängigkeit der ESR-Signalintensität und der Lage der Teillinien, die in den beiden folgenden Abschnitten genauer untersucht werden.

6.2.1 Die Temperaturabhängigkeit des g -Faktors

Die ESR-Spektren der Probe S0288 in Abbildung 6.4 weisen im dargestellten Temperaturbereich zwischen 27 K und 40 K ein Verhalten auf, das im X-Band nicht beobachtet werden konnte. Die beiden Linien verbreitern mit ansteigender Temperatur zunächst, bewegen sich dann auf den gemeinsamen, auf die Intensität bezogenen Schwerpunkt zu und vereinigen sich zu einer einzigen Linie, deren Breite zu höheren Temperaturen hin wieder abnimmt. Dieses in Abbildung 6.5 verdeutlichte Verhalten ist aus der NMR wohlbekannt [10] und beruht hier auf dem thermisch aktivierten Austausch der Magnetisierung von zwei durch eine Potentialbarriere ΔE_a getrennte Spin-Subsysteme mit unterschiedlichen g -

Faktoren. Bei wachsender Temperatur T kommt die Austauschrate $k(T)$ der Magnetisierung in den Bereich der Linientrennung von $\Delta B = 10$ G (entsprechend $\Delta\omega = 30$ MHz) und bewirkt eine Aufhebung der spektralen Separation der Linien.

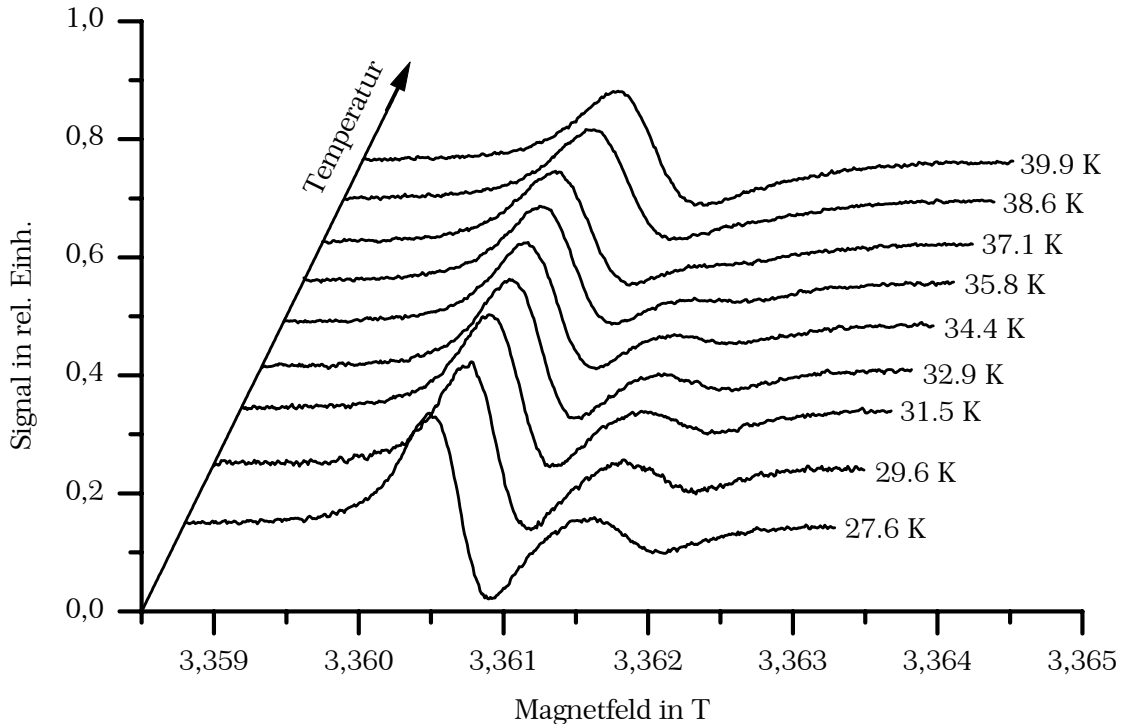


Abbildung 6.4: ESR-Spektren der Probe S0288 bei ansteigender Temperatur.

Mit einem Ansatz nach dem Modell des „chemical exchange“ kann das ESR-Signal $I(\omega = g \cdot B_0)$ der beiden Subsysteme 1 und 2 mit den Linienschwerpunkten δ_1 und δ_2 gemeinsam analytisch angegeben werden [165]:

$$I(\omega) = \frac{[p_1 \cdot (\omega - \delta_2) + p_2 \cdot (\omega - \delta_1)] I_2(\omega) + [\tau_1^{-1} p_2 + \tau_2^{-1} p_1 + k_{12} + k_{21}] I_1(\omega)}{I_1(\omega)^2 + I_2(\omega)^2} \quad (6.3)$$

Dabei bedeutet

$$I_1(\omega) = (\tau_1^{-1} + k_{12}) \cdot (\tau_2^{-1} + k_{21}) - (\omega - \delta_1) \cdot (\omega - \delta_2) - k_{12} \cdot k_{21} \quad (6.4)$$

und

$$I_2(\omega) = (\omega - \delta_1) \cdot (\tau_2^{-1} + k_{21}) + (\omega - \delta_2) \cdot (\tau_1^{-1} + k_{12}), \quad (6.5)$$

wobei p_1 und p_2 die normierten ($p_1 + p_2 = 1$) relativen Polarisierungen der beiden Systeme sind und k_{12} die Austauschrate der Magnetisierung von 1 nach 2 bezeichnet; entsprechend steht k_{21} für die Rate der Gegenrichtung. Im Gleichgewicht muss also $p_1 \cdot k_{12} = p_2 \cdot k_{21} = k(T)$ gelten. Die thermisch aktivierte Austauschrate $k(T)$ folgt der Relation

$$k(T) = k_0 \cdot \exp\left(\frac{-\Delta E_a}{k_B T}\right) \quad (6.6)$$

mit der Grundrate k_0 und der Aktivierungsenergie ΔE_a .

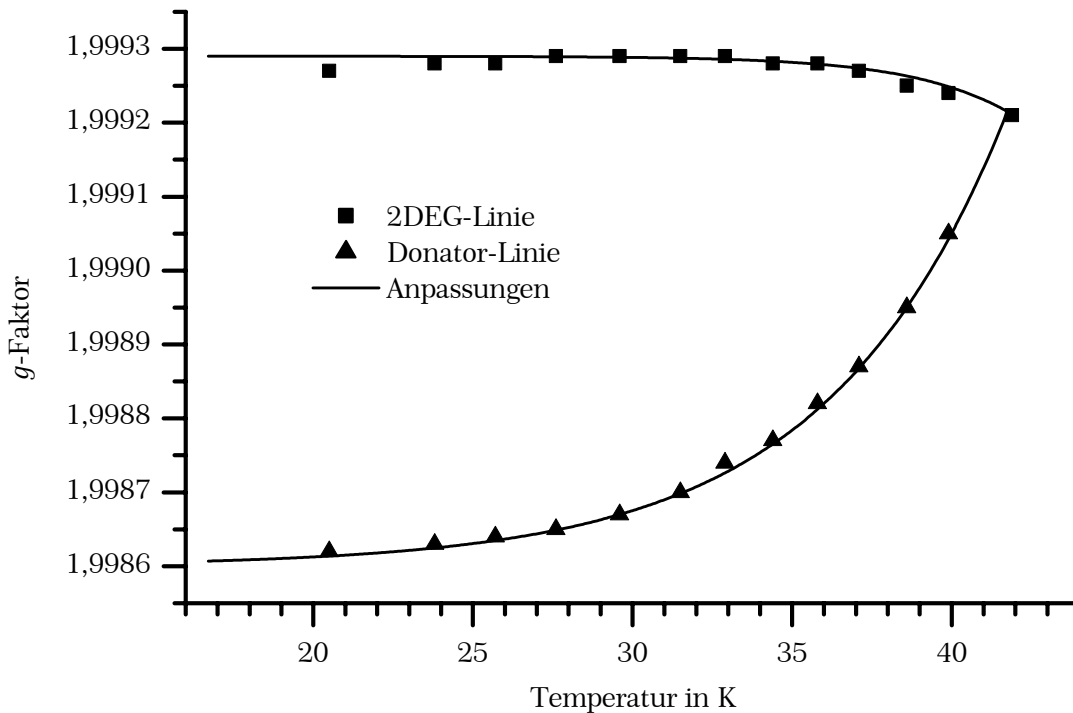


Abbildung 6.5: Temperaturabhängigkeit der g -Faktoren der 2DEG- sowie der Si:P-Linie der Probe S0288. Anpassungen siehe Text.

Eine direkte Anpassung der gemessenen Spektren mit Gl. (6.3) ist aber nicht möglich, da diese auf einer nichtdispersiven lorentzförmigen Linie aufbaut, während die Messungen stets auch einen dispersiven Signalanteil enthalten. Da aber nicht die genaue Linienform, sondern nur deren Position von Interesse ist, wurde die gesuchte Relation zwischen Temperatur und Austauschrate auf andere Weise ermittelt: Mit Gl. (6.3) wurde das Signal für diverse Austauschraten simuliert, wobei die relativen Intensitäten und die anfängliche Linientrennung der Messung bei $T = 27,6$ K entnommen wurden. Die Parameter τ_1 und τ_2 werden mit den transversalen Relaxationszeiten identifiziert und aus den entsprechenden Breiten der homogenen Linien entnommen. Das Ergebnis in Abbildung 6.6 zeigt mit zwei ineinanderlaufenden Linien ein identisches Verhalten wie die Messungen in Abbildung 6.4.

Beide Datensätze – also die Messungen und die Simulationen – werden nun mit demselben Modell angepasst, also zwei Lorentzlinien mit identischem Dispersionsanteil. Dies ergibt zum Einen den Zusammenhang zwischen Temperatur und Linienlage (Messung) und zum Anderen zwischen Austauschrate und Linienlage (Simulation). Der Vergleich der Ergebnisse in Tabelle 6.1 setzt die Austauschrate

in direkte Relation zur Temperatur. Aus der Simulation kann man aber auch die Absolutlage der Linien entnehmen. Damit ergeben sich die durchgezogenen Linien in Abbildung 6.5, die gut mit den Messdaten übereinstimmen.

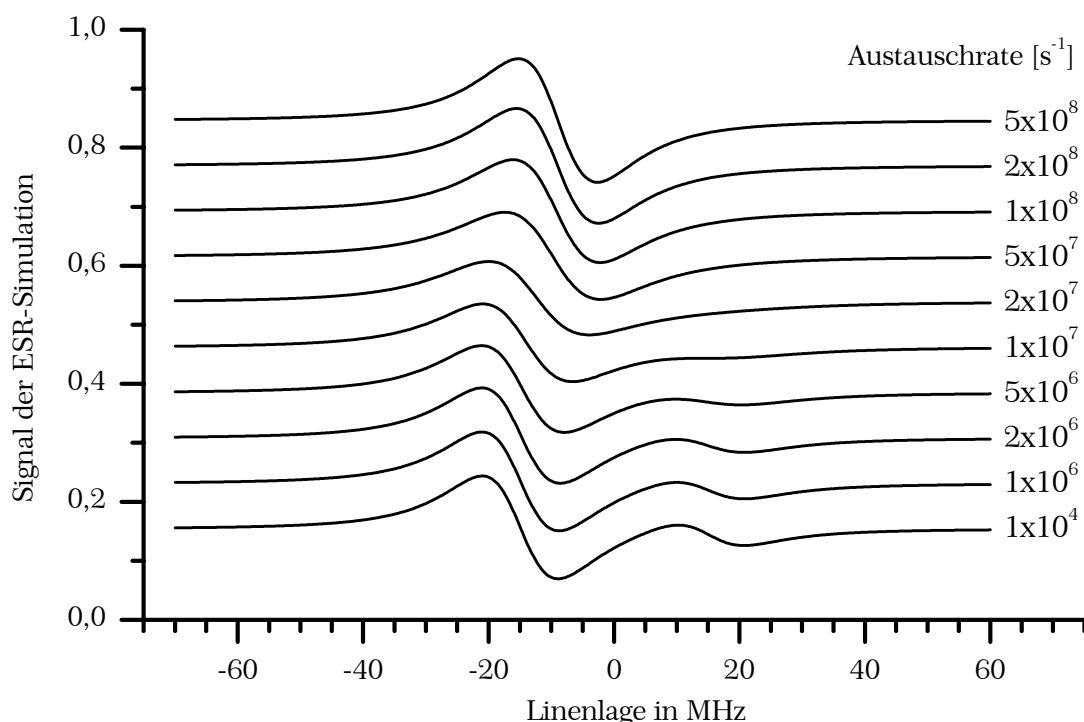


Abbildung 6.6: Simulation des ESR-Signals der beiden austauschenden Systeme.

Temperatur in K	25	30	32	34	35	36	37	38	39	40
Trennung in MHz	30,5	29,0	27,0	24,8	23,0	21,3	19,0	16,5	12,5	9,0
Rate k in 10^6 s^{-1}	0,87	2,80	5,04	7,32	9,19	10,8	13,9	17,4	25,3	35,3

Tabelle 6.1: Ergebnisse der Anpassung von Simulation und Messung.

Trägt man aber wie in Abbildung 6.7 die Austauschrate logarithmisch gegen die inverse Temperatur auf, so ergibt eine lineare Anpassung eine Aktivierungsenergie von $\Delta E_a = 19 \text{ meV}$, die als die zu überwindende Barrierenhöhe anzusehen ist. Diese Barrierenhöhe lässt sich auch mit einer anderen Vorgehensweise abschätzen. Dazu sind in Abbildung 6.8 die Zustandsdichten der beiden Systeme zusammen mit der trennenden Barriere schematisch dargestellt. Die Zustandsdichte des Störstellenbandes der Si:P-Donatorschicht entstammt dabei einer Rechnung aus [166] und wurde graphisch für die vorliegende Flächendichte der Elektronen aus den dort explizit angegebenen Lösungen interpoliert. Die Lage des QW-Grundzustandes ergibt sich aus Gl. (6.1) zuzüglich der Grundzustandsenergie eines Teilchens im Rechteckpotential mit entsprechender Breite. Füllt man nun rechnerisch die Gesamtzahl aller Donatorelektronen in das System, so ergibt sich der angegebene Wert der gemeinsamen Fermienergie bezüglich der Leitungs-

bandkante der Si-Barriere zu $E_F = -34$ meV. Für die Aufteilung der Elektronen auf die zwei Subsysteme zeigt sich, dass sich 65 % aller Elektronen im QW aufhalten.

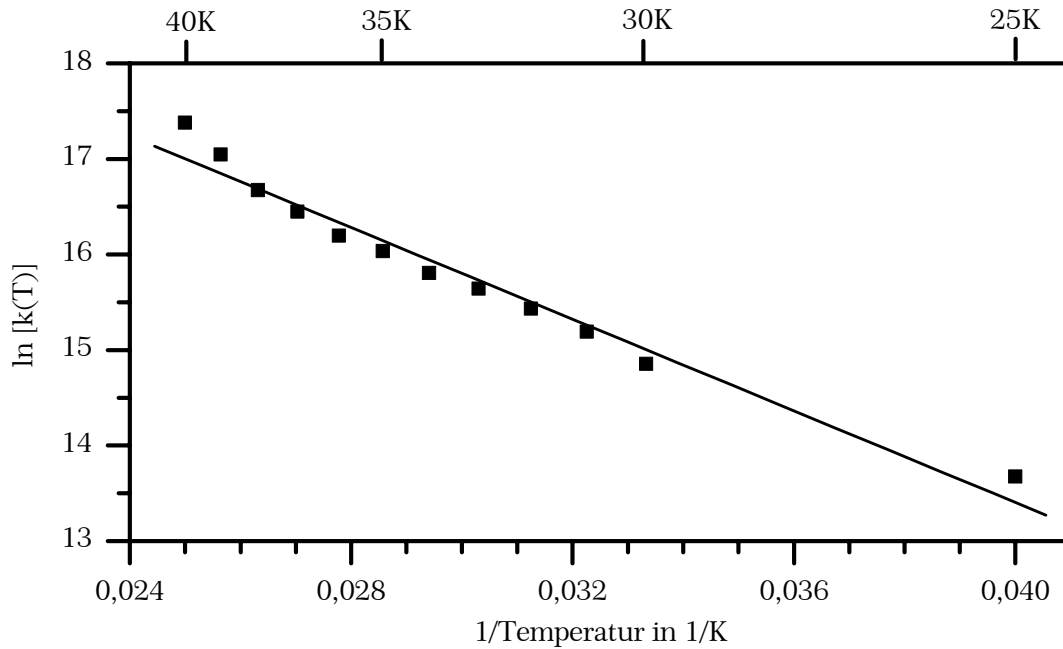


Abbildung 6.7: Die ermittelte Zuordnung zwischen der Austauschrate und der Temperatur mit einer linearen Anpassung zur Bestimmung der Aktivierungsenergie.

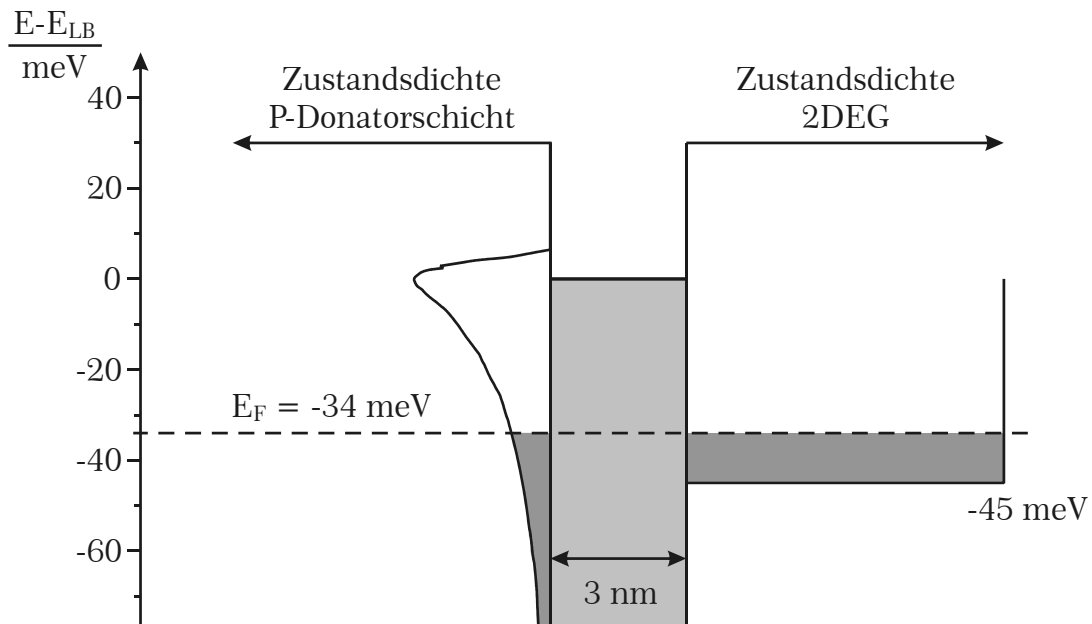


Abbildung 6.8: Energieniveau-Schema der beiden Subsysteme 2DEG und Si:P.

Die Diskrepanz zwischen der Barrierenhöhe $\Delta E_a = 19$ meV und der Fermienergie $E_F = -34$ meV weist auf Unzulänglichkeiten der Modellannahmen hin, die kritisch hinterfragt werden müssen. Die Berechnungen der Zustandsdichte in [166] setzen eine homogene Dotierung voraus. In der untersuchten Probe gibt es hingegen Bereiche hoher P-Dotierung, von denen die Donatorelektronen jedoch teilweise in den Quantentopf abgewandert sind. Es ist also effektiv eine geringere Elektronendichte zu berücksichtigen, was laut [166] auch die entsprechende Zustandsdichte verringert. Dies bewirkt über die größere Füllhöhe eine Anhebung der Fermienergie und eine Reduktion der Barrierenhöhe. Auch stellt die Annahme eines Rechteckpotentials für den Quantentrog eine Idealisierung dar, was einen Vergleich der beiden Barrierenhöhen erschwert und auch den oben angegebenen Besetzungsgrad des Quantenfilms ungenau erscheinen lässt. Über diese Aufteilung der Elektronen auf die beiden Subsysteme können die Messreihen, die im nächsten Abschnitt präsentiert werden, besseren Aufschluss geben.

6.2.2 Die Temperaturabhängigkeit der Signalamplitude

Das Temperaturverhalten der Magnetisierung der beiden Linien sollte ihrer Herkunft entsprechend für die lokalisierten Donatoren ein reines Curie-Verhalten und für die 2DEG-Elektronen entsprechend ein Pauli-Verhalten aufweisen, wie es auch für Metalle auftritt. Bei diesen ist die Fermitemperatur T_F im Allgemeinen aber viel größer als die hier betrachteten Temperaturen, weshalb die Magnetisierung als temperaturunabhängig angesehen werden kann. Diese Näherung gilt für die Elektronen im Quantentopf laut den Ergebnissen im letzten Abschnitt mit $E_F = k_B \cdot T_F \approx 20 \dots 30$ meV nicht mehr, weshalb das Temperaturverhalten der Magnetisierung eines 2DEG betrachtet werden muss. Das Ergebnis stammt aus [163] und wird hier ohne weitere Herleitung direkt übernommen – eine solche findet sich in aller Ausführlichkeit in [153]:

$$M_{2D}(T) = \frac{M_x m^*}{2\pi\hbar^2} (g\mu_B m_s) \left\{ kT \ln \left[\exp\left(\frac{E_F}{kT}\right) - 1 + \exp\left(\frac{-g\mu_B B}{2kT}\right) \right] - kT \ln \left[\exp\left(\frac{E_F}{kT}\right) - 1 + \exp\left(\frac{g\mu_B B}{2kT}\right) \right] + g\mu_B B \right\} \quad (6.7)$$

Dem Problem angepasst handelt es sich um eine Flächendichte der Magnetisierung, und es ist beachtenswert, dass sie nicht von der Flächendichte der Elektronen im Potentialtopf abhängt. Dies liegt in der konstanten Zustandsdichte begründet, die bereits in Abbildung 6.8 angedeutet wurde. So entscheidet nicht die „Füllhöhe“, also die Lage des Fermienergielevels, über die Magnetisierung, sondern lediglich die energetische Verschiebung der beiden Spineinstellungen im Magnetfeld. Das Verhalten von M_{2D} ist in Abbildung 6.9 für verschiedene Werte von E_F dargestellt, wobei für die anderen Parameter die für diese Situation passenden Werte eingesetzt wurden: $M_x = 2$ ist die Anzahl der zu berücksichtigenden Leitungsbandminima – eine nähere Erläuterung dazu wird in Abschnitt 6.4.4 gege-

ben. Ferner erstreckt sich der Quantenfilm in der x-y-Ebene, weshalb die transversale effektive Masse $m_t^* = 0,19 \cdot m_0$ dieser Minima für die physikalischen Eigenschaften relevant ist.

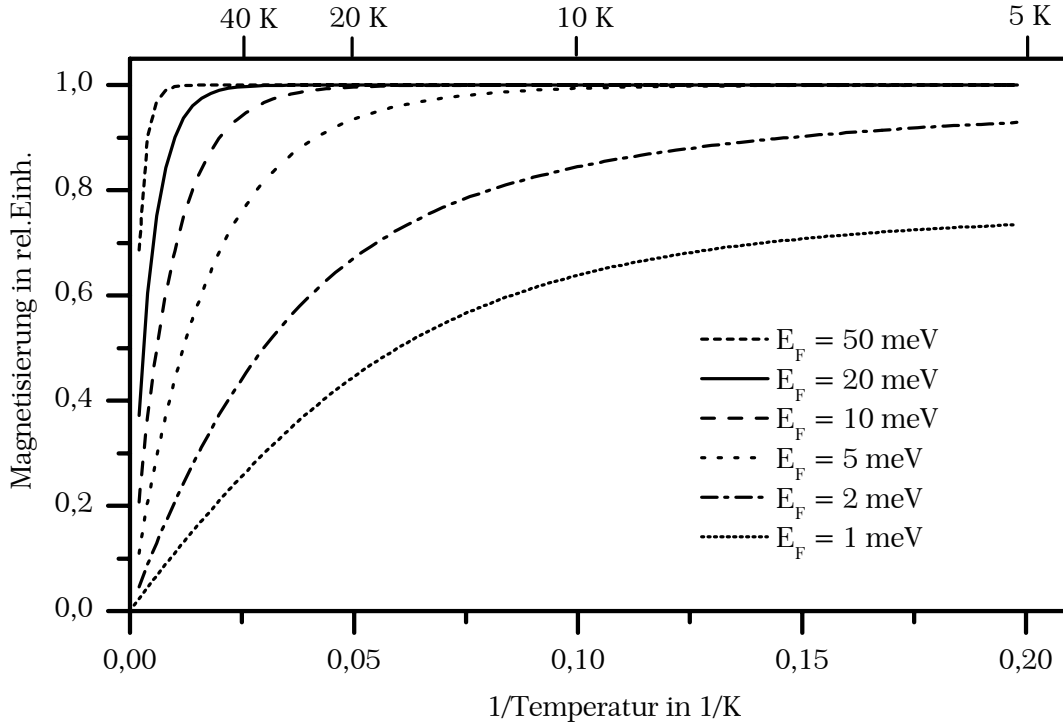


Abbildung 6.9: Graphische Darstellung der Magnetisierung eines 2DEG als Funktion der inversen Temperatur und für verschiedene Werte der Fermienergie E_F .

Bei tiefen Temperaturen ergibt sich eine konstante Magnetisierung, während sie für hohe Temperaturen komplett verschwindet. Dieser Effekt wird bei umso niedrigeren Temperaturen sichtbar, je geringer die Fermienergie ist. Ausschlag gebend hierfür ist die Relation der Fermienergie E_F zur Zeeman-Energie $E_Z = g\mu_B B_0$, die beide in den Exponentialfunktionen in Gl. (6.7) annähernd gleichwertig vorkommen. Für die Krümmung ist somit gerade die relativ kleine Fermienergie verantwortlich, weshalb sich aus diesem Teil des Kurvenverlaufes auch der Wert von E_F quantitativ bestimmen lässt. Für das Magnetfeld von $B_0 = 3,36$ T im W-Band ergibt sich mit $E_Z = 0,39$ meV etwa der zehnfache Wert im Vergleich zum X-Band, was dann auch einen anderen Temperaturverlauf von M_{2D} bedingt.

Nach diesen Vorüberlegungen sollen nun die Messergebnisse interpretiert werden. Die Linienintensitäten in Abbildung 6.10 konnten bis zu einer Temperatur von 40 K getrennt durch eine Anpassung mit zwei Lorentzlinien mit absorptivem und dispersivem Anteil ermittelt werden, darüber war nur eine Anpassung mit einer Linie möglich, deren Intensität dem 2DEG zugeschlagen wurde. Das schwächere Donatorsignal zeigt denn auch klar das vorausgesagte Curie-Verhalten, lediglich im Übergangsbereich der Linienverschmelzung zeigen sich geringe Ab-

weichungen. Für das intensivere 2DEG-Signal ergibt sich dagegen qualitativ ein anderer als der erwartete Verlauf. Es weist zu geringen Temperaturen hin mitnichten eine konstante Magnetisierung auf, sondern wartet bei Auftragung über der inversen Temperatur mit einem annähernd linearen Anstieg auf. Extrapoliert man dieses lineare Verhalten zu höheren Temperaturen, so bleibt eine Restmagnetisierung bestehen.

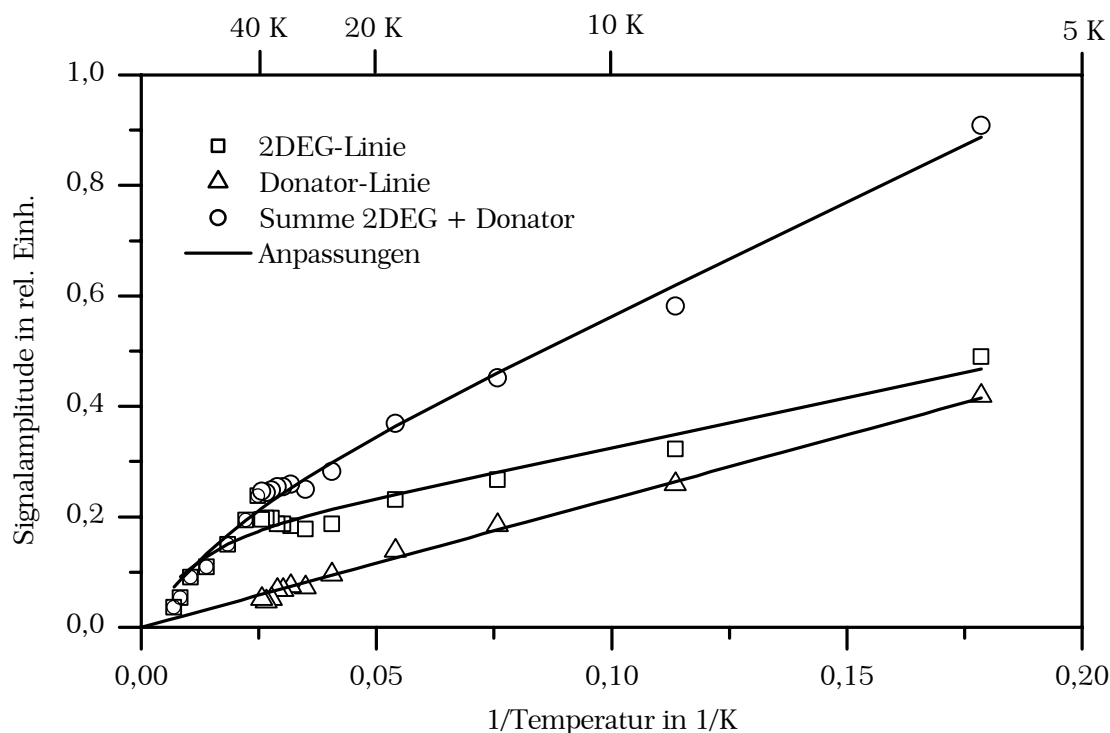


Abbildung 6.10: Die Temperaturabhängigkeit der einzelnen Signalbeiträge.

Auch dem 2DEG-Signal scheint also ein Curie-Verhalten innezuwohnen, das dem oben beschriebenen, eigentlich erwarteten Pauli-Verhalten überlagert ist. Die eingezeichnete Anpassung ist dementsprechend die Summe eines Pauli-Verhaltens entsprechend Gl. (6.7) sowie eines Curie-Verhaltens und folgt damit dem Ausdruck $A \cdot M_{2D} + B/T$. Neben den Gewichtsfaktoren A und B ist die Fermienergie E_F in M_{2D} der einzige freie Anpassungsparameter, der sich zu $E_F = 7,8$ meV bestimmen lässt. Allerdings ist dieser Wert als stark fehlerbehaftet anzusehen, denn nur die Abweichung vom linearen Verhalten, also der Bereich der Krümmung bei hohen Temperaturen liefert Informationen über E_F . Genau dort ist aber die Signalintensität und auch das Signal-Rausch-Verhältnis relativ gering und dort befindet sich ebenfalls der Übergang von der 1-Linien- zur 2-Linien-Anpassung.

Ebenfalls eingezeichnet ist die Summe beider Einzelintensitäten sowie eine Anpassung mit demselben Modell. Diese Werte werden für den Vergleich mit den X-Band-Messungen in Abschnitt 3.7.2 benötigt und bestätigen, dass auch mit die-

sem Resonatorsystem die Linienintensitäten temperaturabhängig bestimmt werden können.

Die weitere Möglichkeit zur Bestimmung der Fermienergie und der Verteilung der Elektronen auf die einzelnen Teilsysteme besteht nun darin, wie in Abbildung 6.11 erläutert, bei einer festen Temperatur die relativen Intensitäten der einzelnen unterscheidbaren Magnetisierungsbeiträge zu ermitteln:

M_{QW}	\Leftrightarrow	Gesamte Magnetisierung des QW
$M_{\text{QW,2D}}$	\Leftrightarrow	2D-Pauli-Anteil der QW-Magnetisierung
$M_{\text{QW,C}}$	\Leftrightarrow	Curie-Anteil der QW-Magnetisierung
M_{D}	\Leftrightarrow	Magnetisierung der Donatoren

Die gewählte Temperatur T_{M} muss dabei hinreichend gering sein, um einen konstanten Wert von $M_{\text{QW,2D}}$ zu gewährleisten – die rote und die schwarze Linie in Abbildung 6.11 dürfen nicht mehr unterscheidbar sein.

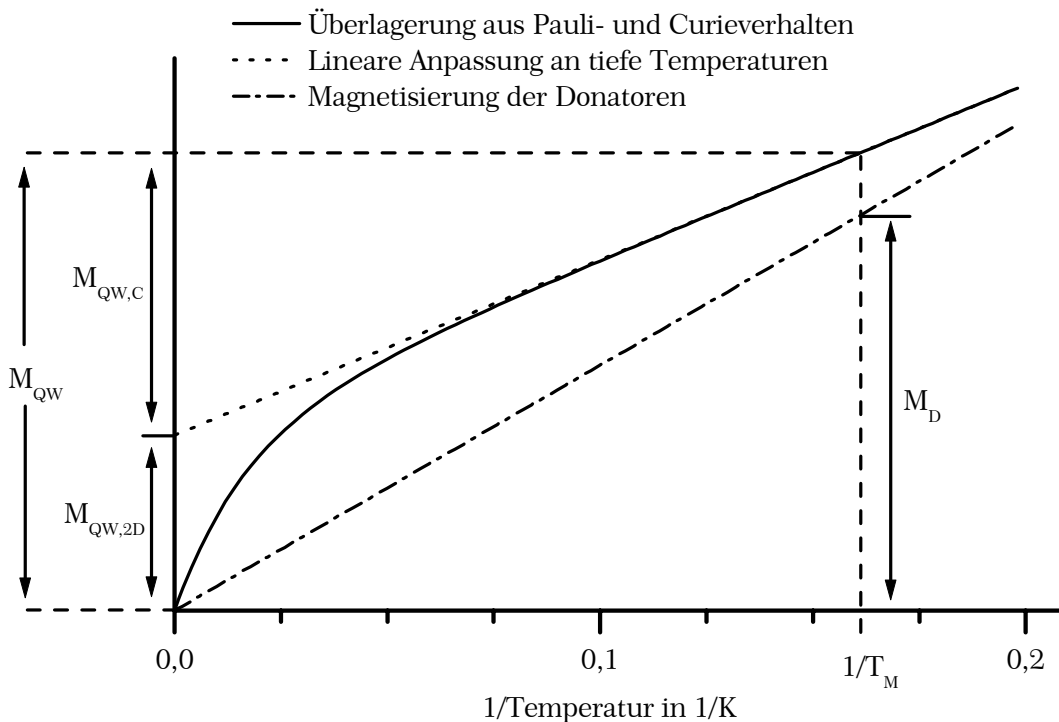


Abbildung 6.11: Zur Ermittlung der vier Beiträge der Magnetisierung.

Eine detaillierte Rechnung aus [153] ergibt für $T_{\text{M}} = 5$ K:

Die Elektronen verteilen sich zu 90 % auf den QW und zu 10 % auf die Donatorschicht. 81 % aller Elektronen sind im QW und zeigen Pauli-Magnetisierung, die restlichen 9 % besitzen im QW eine Curie-Magnetisierung. Zusammen mit den Elektronen in der Donatorschicht weisen insgesamt 19 % aller Elektronen eine Curie-Magnetisierung auf.

Damit lassen sich auch Details der Messung befriedigend erklären: Die Steigungen der Signalamplituden der beiden Teillinien in Abbildung 6.10 sind unterschiedlich, wobei das 2DEG-Signal etwas flacher verläuft als das der Si:P-Donatoren. Dies liegt in der mit 9 % um 1 % geringeren Anzahl der Curie-artigen Elektronen im 2DEG im Vergleich zur Donatorschicht begründet. Obwohl die weitaus meisten Elektronen Pauli-Magnetisierung besitzen, ist bei entsprechend tiefen Temperaturen ihr Beitrag sowohl zum Gesamtsignal als auch zum Signal des 2DEG selbst nur gering. Deshalb ist auch das 2DEG-Signal nicht entscheidend intensiver als das Donatorsignal – und dies bei einer neunfachen Elektronenanzahl. Nur der kleine Bruchteil der Elektronen an der Fermikante trägt zur Magnetisierung bei, der Rest füllt lediglich den „Fermi-See“ auf und bestimmt im Wesentlichen die energetische Lage des Fermi-Niveaus.

Doch warum gibt es überhaupt Elektronen im QW, die eine Curie-artige Magnetisierung aufweisen? Dies lässt einen weiteren Austauschprozess vermuten, der im Gegensatz zu dem in Abschnitt 6.2.1 beschriebenen, thermisch aktivierten Vorgang aber unabhängig von der Temperatur sein muss. Auch muss eine hinreichend geringe Austauschrate gewährleistet sein, um die Linientrennung von 10 G bei tiefen Temperaturen zu ermöglichen. Mit den Werten aus Tabelle 6.1 entspricht dies einer oberen Grenze von etwa 10^{-6} s^{-1} . Die Darstellung des Systems in Abbildung 6.8 lässt erahnen, dass die Elektronen die Potentialbarriere nicht nur mittels thermischer Aktivierung überqueren können, sondern als quantenmechanische Teilchen auch in der Lage sind, sie zu durchtunneln. Da im stationären Fall die Tunnelrate der Teilchenzahl in beide Richtungen durch die Barriere dieselbe ist, wird nur dann Magnetisierung übertragen, wenn sich die Polarisierungen P , also die relative Magnetisierung pro Einzelspin, der beiden Subsysteme unterscheiden. Dieser Zustrom von Spins mit differierender Polarisation bewirkt im betreffenden Subsystem eine Abweichung vom thermischen Gleichgewicht, ganz so, wie es auch bei der Einstrahlung von elektromagnetischen Wellen geschieht. Setzt man voraus, dass die Polarisation durch den Tunnelprozess selbst nicht beeinflusst wird, dann relaxieren die getunnelten Elektronen anschließend mit der longitudinalen T_1 -Zeit des Zielsystems. Ein merklicher Effekt ergibt sich also, wenn Tunnel- und Relaxationsrate in einem geeigneten Verhältnis stehen. Für das hier betrachtete System wird in [153] mit X-Band-Messungen aus der Sättigungsverbreiterung der ESR-Linie ein Wert von $T_1 = 131 \text{ ns}$ für den QW bestimmt, was viel größer ist als die Relaxationszeit des Si:P-Systems, die sich laut [45] aus der natürlichen Linienbreite des Si:P-Systems ermitteln lässt und $T_1 \approx T_2 = 12 \text{ ns}$ beträgt. Die Curie-artige Magnetisierung im QW wird also von den frisch durch die Tunnelbarriere hinzugekommenen Spins getragen, denn deren Polarisation entspricht bis zum Einsetzen der Relaxation genau derjenigen des Ausgangssystems, also der Si:P-Donatorschicht. In umgekehrter Richtung tragen die Spins zwar auch Pauli-Magnetisierung vom QW zur Donatorschicht, diese relaxiert aber viel zu schnell, als dass messbare Auswirkungen erzielt werden könnten.

6.3 Einfluss des elektrischen Mikrowellenfeldes

Bei einigen der im Zylinderresonator (siehe Abschnitt 6.4) durchgeführten Messungen zeigten sich zusätzliche Signalbeiträge, die mit einer zu großen Systematik auftraten, um nur rein zufällige Mess-Störungen zu sein. Zunächst werden alle Beobachtungen hierzu gesammelt und anschließend eine Erklärungsmöglichkeit präsentiert.

Besonders die in Abbildung 6.12 mit einem Pfeil gekennzeichnete Struktur ist sehr markant und hebt sich in seiner Intensität doch deutlich gegenüber den sonstigen Instabilitäten der Messung ab. Im Gegensatz zu den punktsymmetrischen ESR-Signalen handelt es sich um ein achsensymmetrisches Signal. Auch bei höheren Magnetfeldern scheinen sich noch weitere, ähnlich geformte Strukturen abzuzeichnen. Da diese jedoch weit weniger intensiv sind, werden sie zunächst nicht weiter berücksichtigt.

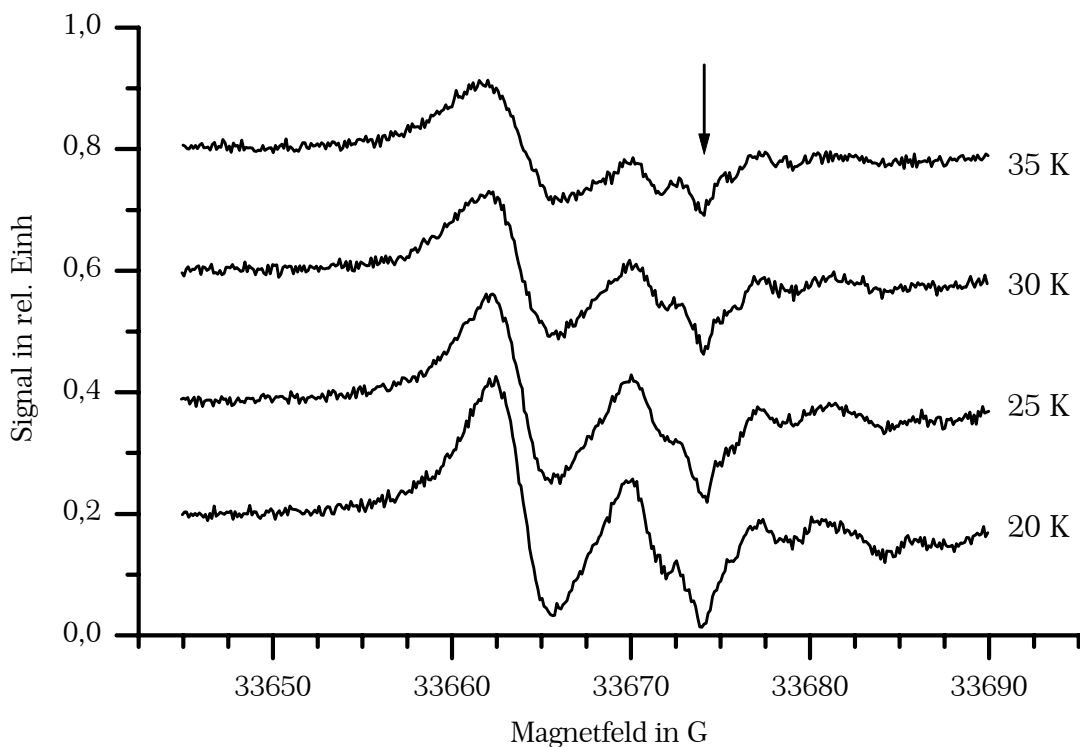


Abbildung 6.12: Genauere Analyse der Linienformen im W-Band (Markiertes Signal: Siehe Text).

Um Einflüsse der besonderen Probenpräparation auszuschließen, wurde von dem nicht abgeschliffenen Teil der Probe S0288 ein hinreichend kleines Stück entfernt. Dies besaß selbstverständlich eine noch kleinere aktive Schicht als die hier ansonsten untersuchte, abgeschliffene Probe und zusätzlich eine vergleichsweise große Substratmenge. Entsprechend war auch die Signalintensität erheblich ge-

ringer und es wurde nicht für weitere Messungen verwendet, aber dennoch konnten auch dort ähnliche Strukturen erkannt werden.

Die Intensität dieses Signalanteils ist nach einem Aus- und erneutem Einbau der Probe oftmals verändert, scheint also schlecht reproduzierbar zu sein. In der Messreihe aus Abbildung 6.13 etwa sind diese Anteile überhaupt nur sehr schwach erkennbar. Ein besonders starker Hinweis ist aber die Messung im selbstgebauten Fabry-Perot-Resonator (Abbildung 6.3), denn bei dieser ist bei erheblich besserem Signal-Rausch-Verhältnis in keinem Fall ein solches achsensymmetrisches Signal beobachtet worden. Bei diesem Resonator ist am Ort der Probe direkt auf dem Reflexionsspiegel ein Knoten der E -Feldamplitude lokalisiert, die Probe also reproduzierbar keinem E -Feld ausgesetzt. Bei dem Zylinderresonator des Bruker-Systems verschwindet das elektrische Feld hingegen nur genau auf der Zylinderachse, wächst aber mit zunehmenden Abstand von dieser stark an. Die räumlich ausgedehnte Probe ragt also in jedem Falle in einen Bereich nichtverschwindenden E -Feldes hinein, und schon eine leichte Veränderung der Position auf Grund von Toleranzen beim Einbau setzt die Probe einem stark veränderten E -Feld aus.

Bei der konventionellen ESR führt dieses E -Feld zu dielektrischer Absorption und Verlusten durch die Leitfähigkeit der Probe. Diese sind zwar besonders bei hohen Mikrowellenfrequenzen oftmals beträchtlich, weisen aber keine Resonanz bezüglich des Magnetfeldes auf. Bei zweidimensionalen Elektronengasen hingegen beeinflusst die elektrische Komponente des Mikrowellenfeldes das ESR-Signal. C. Weinzierl beschreibt diese Auswirkungen in [153] ausführlich anhand einer heterostrukturierten SiGe/Si-Probe. Bei hoher ESR-Leistung weist diese ein rein absorptives, also punktsymmetrisches Signal auf, dem zu geringen Mikrowellenleistungen hin mit wachsendem Anteil ein dispersives, also achsensymmetrisches Signal beigemischt wird. Bei den geringsten vorgestellten Leistungswerten beträgt dieser Anteil 90 %, das Signal ist also fast „vollständig dispersiv“. In einer Arbeit von Wilamowski und Jantsch [167] wird dies bestätigt, indem das ESR-Signal in drei Anteile verschiedenen Ursprungs und verschiedener Leistungsabhängigkeit separiert wird. Bei geringen Leistungen dominiert das Dispersionssignal, während bei mittleren Leistungen eine allgemeine Superposition der drei Bestandteile auftritt. Bei hohen Leistungen überwiegt ein punktsymmetrisches Signal, das aber nicht der magnetischen Resonanzabsorption zugeschrieben wird. Vielmehr wird es wie auch das Dispersionssignal mit einer Änderung der elektrischen Leitfähigkeit der Probe bedingt durch die magnetische Resonanz erklärt.

Diese zitierten Arbeiten wurden allesamt im X-Band durchgeführt und die Leistungsangaben „gering“, „mittel“ und „hoch“ beziehen sich auf den Dynamikumfang üblicher X-Band-Spektrometer. Da üblicherweise keine Angaben über die zugehörigen und eigentlich relevanten B_1 -Amplituden gemacht werden, muss der Vergleich anhand von Erfahrungswerten geschehen. Im W-Band ist aber bei den apparativ maximal möglichen Mikrowellenleistungen nur eine geringe ESR-Sättigung erzielbar, weshalb dieser Leistungsbereich mit dem oben beschriebenen

Übergangsbereich zu vergleichen ist. In diesem besitzen das magnetische Absorptionssignal und das vom E -Feld hervorgerufene Dispersionssignal eine vergleichbare Amplitude und dieselbe Leistungsabhängigkeit [167]. Es scheint also gerechtfertigt, die in Abbildung 6.12 markierte Struktur diesem Dispersionssignal zuzuordnen. Der g -Faktor deutet darauf hin, dass es sich um Elektronen handelt, die noch an die P-Donatoren gebunden sind. Auf Grund der Art der Modulationsdotierung befinden sich davon auch eine gewisse Anzahl in der 2DEG-Schicht, weshalb sie deren elektrische Leitfähigkeit etwa durch spinabhängige Streuprozesse beeinflussen können.

Leider erlaubt das schlechte Signal-Rausch-Verhältnis der hier abgebildeten Messungen kaum weitergehende, systematische Untersuchungen. Schließlich wurden sie bei der maximal möglichen Mikrowellenleistung von ca. 5 mW, also bei einer Dämpfung von 0 dB durchgeführt und sie stellen das Ergebnis einer Summation über 22 einzelne Magnetfeldsweeps dar. Diese Betrachtungen müssen also qualitativer Art bleiben und dienen hauptsächlich dazu, das entwickelte Bild abzurunden.

6.4 Die Anisotropie des g -Faktors

In dem Eigenbauresonator in Fabry-Perot-Ausführung können keine winkelabhängigen Messungen durchgeführt werden. Dies ist nicht nur im Fehlen einer entsprechenden Drehvorrichtung für die Probe begründet, sondern wäre durch die gewählte Geometrie des Mikrowellenfeldes auch nur für kleinste Proben überhaupt möglich. Genau solche Messungen aber ermöglicht das zweite im Institut verfügbare, komplett von Bruker gefertigte W-Band-Spektrometer. Dieses besitzt einen Zylinderresonator und erlaubt die Drehung der Probe um eine Achse senkrecht zum Magnetfeld B_0 . Allerdings besitzen die zu verwendenden Probenröhrchen einen Innendurchmesser von nur 0,5 mm, weshalb selbst die abgeschliffene Probe nicht komplett eingebaut werden kann. Von dieser wurde ein mit 0,4 mm x 3,0 mm x 0,05 mm in den Abmessungen hinreichend kleines Stück entfernt und in ein Probenröhrchen eingebracht. Die damit durchgeführten ESR-Messungen sind in Abbildung 6.13 dargestellt. Das Magnetfeld wurde in einer separaten Messung mit einer Li:LiF-Standardprobe kalibriert.

Die in Abbildung 6.13 gewählte Auftragung über dem linear abfallenden g -Faktor ist etwas ungewöhnlich, liefert aber im Wesentlichen dieselbe Form der Spektren wie eine Auftragung direkt über dem Magnetfeld. Insbesondere bleibt die Abfolge der beiden ESR-Linien dieselbe wie in den üblicherweise gezeigten Spektren mit dem Magnetfeld als Abszisse.

Um nun den g -Faktor der beiden Linien zu extrahieren, wurden die Spektren im Bereich zwischen 60° und 120° mit zwei Lorentzlinien angepasst. Bei den restlichen Messungen konnte zur Anpassung nur eine einzige lorentzförmige Linie verwendet werden. Um die Asymmetrie durch das teilweise Ineinanderlaufen der beiden Linien zu berücksichtigen, wurde bei dieser Linie ein Absorptions- und ein

Dispersionsanteil zugelassen. Die Position dieser Linie wurde als die Position der 2DEG-Linie angesehen, da diese die weitaus größere Intensität aufweist. Im Zwischenbereich wurden beide Anpassungsmodelle verwendet, um die Gültigkeit dieser Auswertung zu kontrollieren.

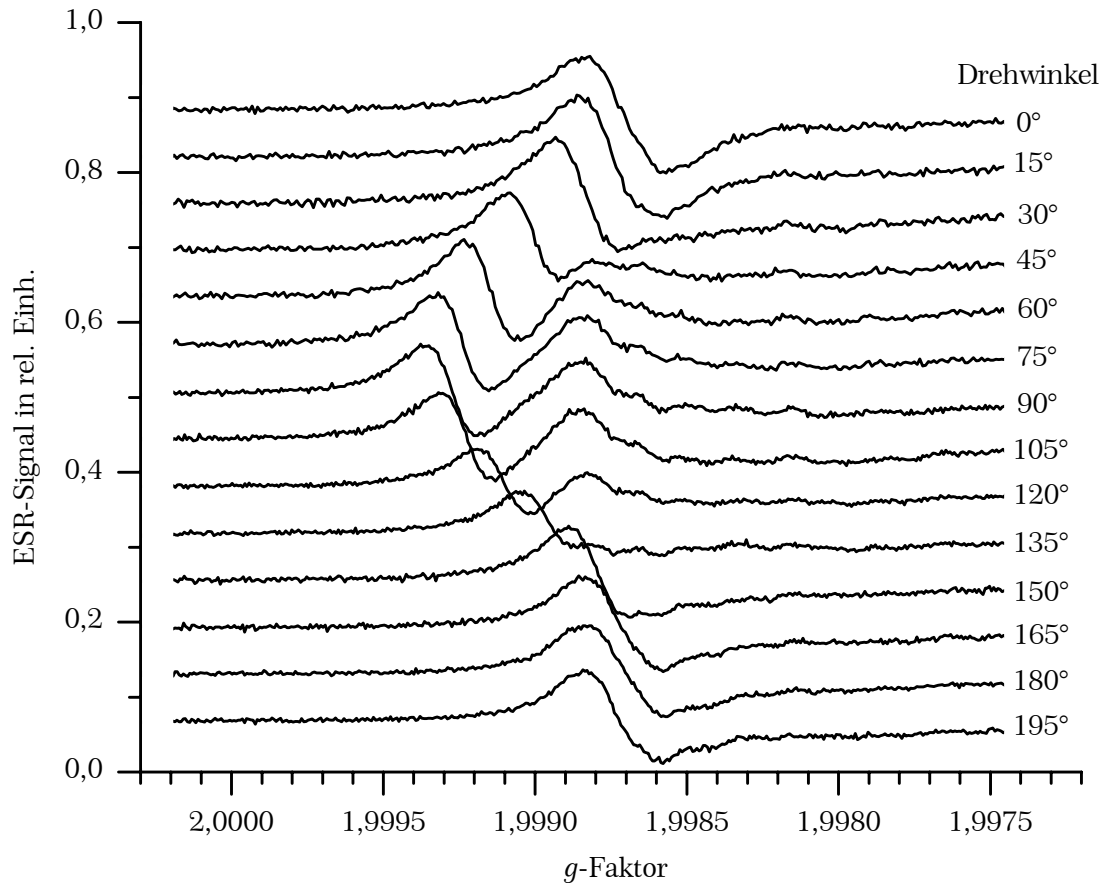


Abbildung 6.13: ESR-Spektren der Probe S0288 bei variiertem Winkel zwischen Magnetfeld und Probenebene. Zur Auftragung siehe Text.

Für die Position der Donatorlinie lassen sich somit nur für wenige Winkelpositionen überhaupt Werte gewinnen, die in Abbildung 6.14 eingetragen sind. Zwar scheint sich ein Trend zu einer geringfügigen Winkelabhängigkeit zu zeigen, die derjenigen der 2DEG-Linie entgegengesetzt ist, allerdings ist diese Aussage auf Grund der geringen Intensität dieser Linie nicht sehr signifikant. Deshalb wird auf eine eingehende Analyse verzichtet und der g -Faktor der Donatorlinie im Rahmen der Messgenauigkeit als konstant angesehen. Aus dem Mittelwert der Messwerte ergibt sich $g_{\text{Don}} = 1,99863$. Dennoch bleibt als Ergebnis festzuhalten, dass eindeutig ein unterschiedliches Verhalten der beiden Linienkomponenten in Bezug auf die relative Orientierung des Magnetfeldes aufgezeigt werden konnte.

Abbildung 6.14 zeigt ferner den extrahierten g -Faktor der intensiveren 2DEG-Linie zusammen mit einer Anpassung nach

$$g^2(\varphi) = g_{\parallel}^2 \cdot \cos^2 \varphi + g_{\perp}^2 \sin^2 \varphi. \quad (6.8)$$

Die g -Faktoren g_{\parallel} und g_{\perp} sind dabei der in [153] angegebenen Konvention folgend nach der Orientierung des Normalenvektors der 2DEG-Ebene zum Magnetfeld benannt. Zum Winkel $\varphi = 0^\circ$ gehört demgemäß der Wert g_{\perp} .

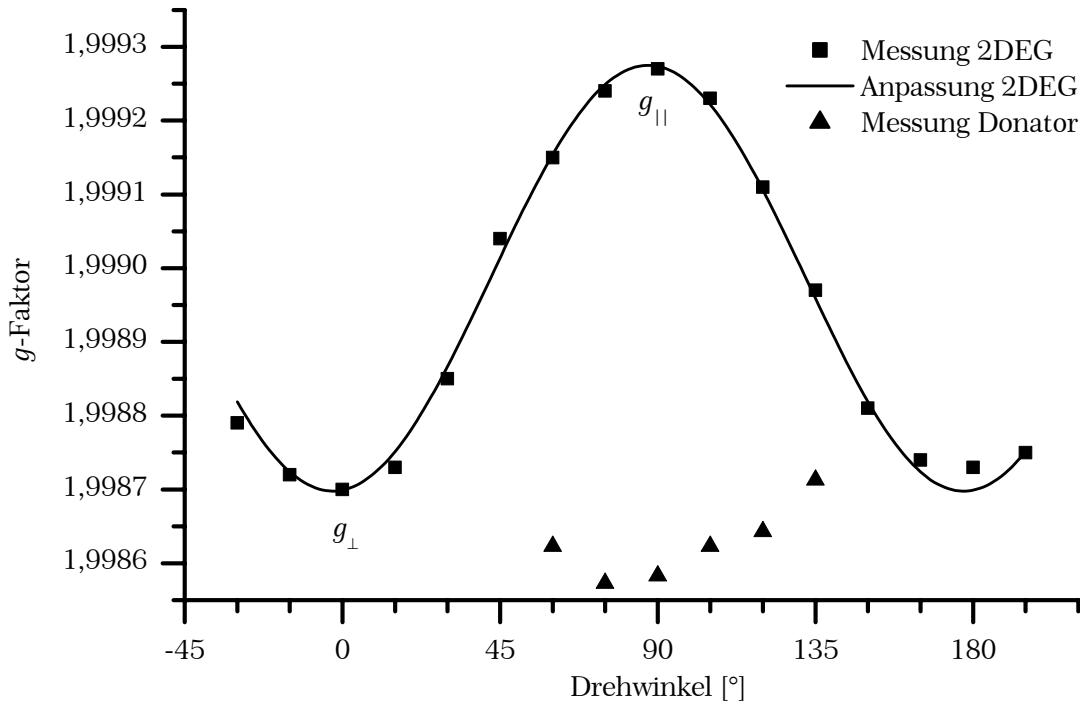


Abbildung 6.14: Abhängigkeit des g -Faktors der 2DEG-Linie (S0288) vom Winkel zwischen Magnetfeld und Probenebene.

Zusammen mit dem mittleren g -Faktor

$$g_{\text{av}} = \frac{1}{3} g_{\parallel} + \frac{2}{3} g_{\perp} \quad (6.9)$$

ergeben sich die in Tabelle 6.2 angegebenen Werte.

Die dort zum Vergleich aufgeführten X-Band-Messungen wurden von C. Weinzierl in [153] mit einem anderen Teilstück derselben Probe S0288 durchgeführt. Auf Grund der nicht möglichen spektralen Trennung wurde die ESR-Linie im gesamten Winkelbereich mit einer einzigen Lorentzfunktion angepasst. Wie in Abschnitt 2.8 bei der Beschreibung eines Pulverspektrums erläutert wurde, ergibt eine Überlagerung aus zwei geringfügig verschobenen ESR-Linien im Wesentlichen eine einzige ESR-Linie mit annähernd gleicher Form. Deren Position hängt von den Teilintensitäten und der Linienaufspaltung ab, befindet sich jedoch stets zwischen den beiden Ausgangslinien. Somit wäre mit dieser Vereinfachung eher eine im Vergleich zum realen Wert geringfügig zu klein bestimmte g -Anisotropie zu erwarten. Eine Korrektur dieses systematischen Fehlers würde also eine weite-

re Vergrößerung des in Tabelle 6.2 angegebenen Wertes für das X-Band bewirken. Bei den W-Band Messungen kommt diese Ungenauigkeit hingegen nur bei der Bestimmung von g_{\perp} zu tragen, da sich die Linien überlagern. Die beobachtete Anisotropie und die Linienaufspaltung skaliert also nur teilweise mit dem Feld, und es ist zusätzlich noch ein feldunabhängiger Beitrag anzunehmen. Die möglichen Ursachen hierfür sollen in den folgenden Abschnitten genauer untersucht werden.

	W-Band	X-Band aus [153]	φ in Abbildung 6.14
g_{\parallel}	1,99928	1,99950	90°
g_{\perp}	1,99870	1,99878	0°
$g_{\parallel} - g_{\perp}$	0,00058	0,00072	
g_{av}	1,99889	1,99902	
g_{Don}	1,99863	–	

Tabelle 6.2: Ergebnisse der winkelabhängigen Messungen im Vergleich mit entsprechenden X-Band-Messungen.

6.4.1 Die Spin-Bahn-Kopplung

Die Anisotropie sowie allgemein die Abweichung des g -Faktors im Festkörper vom Wert des freien Elektrons liegt in Wechselwirkungen begründet, die in Analogie zu den Verhältnissen in Atomen und Molekülen als Spin-Bahn-Kopplung bezeichnet werden. Im Grunde ist diese Spin-Bahn-Wechselwirkung die Folge der nötigen relativistischen Transformation der elektromagnetischen Felder beim Übergang von einem ruhenden Bezugssystem K in ein bewegtes Bezugssystem K' . Bewegt sich ein Elektron in K mit der Geschwindigkeit \boldsymbol{v} in einem elektrischen Feld \boldsymbol{E} und einem Magnetfeld \boldsymbol{B} , so müssen für die Feldkomponenten senkrecht zu \boldsymbol{v} beim Wechsel in das mit dem Elektron mitbewegte System K' die Lorentz-Transformationen

$$\boldsymbol{E}'_{\perp} = \frac{(\boldsymbol{E} + \boldsymbol{v} \times \boldsymbol{B})_{\perp}}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \quad \boldsymbol{B}'_{\perp} = \frac{\left(\boldsymbol{B} - \frac{\boldsymbol{v} \times \boldsymbol{E}}{c^2}\right)_{\perp}}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \quad (6.10)$$

berücksichtigt werden, während die Parallelkomponenten unverändert bleiben. Insbesondere ergibt sich für den Fall $\boldsymbol{B} = 0$ (im Laborsystem K) sehr wohl ein Magnetfeld \boldsymbol{B}' im mitbewegten System K' , sofern sich das Elektron nicht parallel zu den elektrischen Feldlinien bewegt. Für kleine Geschwindigkeiten $|\boldsymbol{v}| \ll c$ kann man die Wurzel in Gl. (6.10) vernachlässigen, die sich dann zu

$$\mathbf{B}' = \mathbf{B} - \frac{\mathbf{v} \times \mathbf{E}}{c^2} \quad (6.11)$$

vereinfacht. In diesem Feld erfährt das magnetische Moment $\boldsymbol{\mu} = -g \cdot \mu_B \cdot \mathbf{S}$ des Elektrons die potentielle Energie

$$W_{\text{pot}} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}' = -\frac{g\mu_B}{c^2} \mathbf{S} \cdot (\mathbf{v} \times \mathbf{E}) = \frac{g\mu_B}{c^2} (\mathbf{E} \times \mathbf{v}) \cdot \mathbf{S}. \quad (6.12)$$

Beim Übergang auf den Impuls $\mathbf{p} = m \cdot \mathbf{v}$ und die entsprechenden Operatoren erhält man den Hamilton-Operator dieser Kopplung mit

$$\hat{H} = \frac{g\mu_B}{mc^2} (\mathbf{E} \times \hat{\mathbf{p}}) \cdot \hat{\mathbf{S}} = \frac{g\mu_B}{mc^2} \hat{\mathbf{S}} \cdot (\nabla V \times \hat{\mathbf{p}}), \quad (6.13)$$

falls das elektrische Feld \mathbf{E} das Potential V besitzt. Betrachtet man den Spezialfall eines Elektrons im zentralsymmetrischen Potential $V(\mathbf{r}) = V(r)$, dann lässt sich mit

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = -\nabla V(\mathbf{r}) = -\frac{dV(r)}{dr} \cdot \frac{\mathbf{r}}{|\mathbf{r}|} = -\frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} \cdot \mathbf{r} \quad (6.14)$$

der Hamilton-Operator auf die Form

$$\hat{H}_{\text{so}} = -\frac{g\mu_B}{mc^2} \left(\frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} \cdot \underbrace{\mathbf{r} \times \hat{\mathbf{p}}}_{\hat{\mathbf{L}}} \right) \cdot \hat{\mathbf{S}} = -\frac{g\mu_B}{mc^2} \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} \cdot \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}} \quad (6.15)$$

bringen, die linear vom Skalarprodukt aus Spin \mathbf{S} und dem Bahndrehimpuls \mathbf{L} abhängt und deshalb Spin-Bahn-Wechselwirkung (spin orbit coupling) genannt wird.

Prinzipiell führen in einem Festkörper aber auch beliebige andere, sowohl mikroskopische als auch makroskopische elektrische Felder, in denen sich das Elektron bewegt, zu dem zusätzlichen Beitrag in der potentiellen Energie. Dieser äußert sich demnach auch bei Abwesenheit eines Magnetfeldes im Laborsystem in einer Nullfeldaufspaltung und wird ungeachtet der Herkunft auf Grund der formalen Analogie zu Gl. (6.15) als Spin-Bahn-Wechselwirkung bezeichnet.

6.4.2 Die Inversions-Asymmetrie des Volumenmaterials

Einer dieser Beiträge wird von einer Inversions-Asymmetrie des Volumenmaterials der Probe selbst hervorgerufen, wie von G. Dresselhaus anhand der Zinkblende-Struktur dargelegt wurde [168]. Dabei handelt es sich quasi um mikroskopische Felder, deren Auswirkungen sich durch die reduzierte Symmetrie des Kristallgitters nicht kompensieren und deshalb auch zur Bezeichnung „bulk inversion asymmetry“ führen. Der Energiebeitrag skaliert mit dem Wellenvektor k entsprechend

$$W_{\text{pot}} \propto k^3 \quad (6.16)$$

und weist damit auch nichtparabolische Anteile in der Dispersionsrelation auf. Dieser ursprünglich reine Volumenbeitrag kann allerdings durch ein Einsperrpotential modifiziert werden [169], da für diese Situation der Wellenvektor an der Fermikante von der Ladungsträgerdichte abhängt [170] und damit durch den spezifischen Aufbau des betrachteten QW wie beispielsweise von seiner Breite beeinflusst werden kann. Da Si in der Diamantstruktur vorliegt und folglich kubische Symmetrie aufweist, besitzt dieser Beitrag keine Auswirkungen und muss nicht weiter betrachtet werden.

6.4.3 Die strukturelle Inversions-Asymmetrie (Rashba-Effekt)

Ein weiterer Beitrag wird durch den Rashba-Effekt [171] geliefert, der eine strukturelle Inversions-Asymmetrie des Quantentopfes beschreibt. Die Änderung des Potentialverlaufs an den Grenzflächen ist gleichbedeutend mit einem elektrischen Feld an dem Interface zwischen den verschiedenen Schichten der Struktur. Ist dieser Potentialverlauf bzw. das elektrische Feld nicht inversionssymmetrisch, dann ergeben resultierende Beiträge einen Hamiltonoperator, der meist in der Form

$$\hat{H}_{\text{R}} = \alpha (\mathbf{k} \times \hat{\mathbf{e}}_z) \cdot \mathbf{S} \quad (6.17)$$

angegeben wird. Die Richtung des elektrischen Feldes wird in Form des Einheitsnormalenvektors $\hat{\mathbf{e}}_z$ der Schichtebene berücksichtigt und weist in die Wachstumsrichtung der Schicht. Der Betrag des elektrischen Feldes aus Gl. (6.12) wird dagegen in den Skalierungsparameter α einbezogen, wobei diese implizite Angabe allerdings die Feldabhängigkeit etwas verschleiert. Da die betreffende Feldstärke aber nicht unabhängig bestimmt werden kann und vom tatsächlichen Aufbau der individuellen Probe abhängt, werden insofern gewisse material- bzw. probenspezifische Parameter in α zusammengefasst. Auch scheint sich die lineare Feldabhängigkeit, wie sie durch Gl. (6.12) gegeben ist, nur für zweidimensionale Elektronensysteme bestätigen zu lassen, während für Löchersysteme eine andere, teilweise sogar inverse Relation berichtet wird [172]. Eine rechnerische Bestimmung von α ist zwar ausgehend von der Bandstruktur unter gewissen Modellannahmen gelungen, liefert aber einen sehr komplexen und für praktische Anwendungen eher ungeeigneten Ausdruck [173].

Im Unterschied zum Volumenterm ergibt sich also eine lineare Abhängigkeit vom Wellenvektor, dessen Orientierung durch die Schichtgeometrie im Wesentlichen auf laterale Richtungen beschränkt ist. Die Wirkung des Rashba-Terms entspricht also einem in der Schichtebene senkrecht zu \mathbf{k} liegenden Magnetfeld und führt zu einer Nullfeldaufspaltung bzw. in Kombination mit einem zusätzlichen äußeren Magnetfeld zu einer Anisotropie.

Dieser Rashba-Term wird bis in die jüngste Zeit noch kontrovers diskutiert [174], da die übliche Methode zur experimentellen Bestimmung der Nullfeldaufspaltung über die Auswertung von Schwebungen in Shubnikov-de Haas-Oszillationen führt. Diese sind aber häufig nur mühevoll zu interpretieren, da sie relativ große Fehlertoleranzen aufweisen und auch andere Phänomene ein vergleichbares Muster generieren. Besondere Probleme ergeben sich bei kleinen Aufspaltungen, bei denen sich die Schwebungsstruktur über einen experimentell nicht abdeckbaren Magnetfeldbereich erstreckt. Aber auch vom theoretischen Standpunkt sind noch nicht alle Fragen geklärt. Ein früher Einwand (bekannt unter der Bezeichnung „Ando’s Argument“) postulierte, dass der Effekt nur sehr klein sein sollte, da sich die elektrischen Felder über den gesamten QW zu Null ausmitteln und die eingesperrten Elektronen keine resultierende Kraft erfahren sollten [175]. Dies stellte aber eine zu starke Vereinfachung dar, da beispielsweise die effektive Masse quer zum Interface nicht konstant ist und auch die aus Gl. (6.12) folgernde Linearität zum elektrischen Feld nicht streng erfüllt ist [175].

Obwohl also noch die letzte Klarheit fehlt, konnte mit der Abhängigkeit von der Asymmetrie doch ein grundlegender Zusammenhang experimentell verifiziert werden. So lieferte die Untersuchung einer Probenserie mit zufälligen Produktionsschwankungen ein entsprechendes Ergebnis [169]. Des weiteren konnte durch eine gezielte Präparation von 2DEG-Proben mit Donatorschichten, die zu beiden Seiten des QW unterschiedlich dotiert wurden, eine Probenserie mit verschiedenen, aber bekannten asymmetrischen Potentialverläufen hergestellt werden [174]. Die ermittelten Werte des Kopplungsparameters α lagen in guter Übereinstimmung mit dieser aufgeprägten Asymmetrie. Die Möglichkeiten zur Modellierung des Potentials gehen sogar so weit, dass sich bei geeignet gewählter Symmetrie ganz analoge Verhältnisse für die Spin-Bahn-Kopplung wie im Atom selbst (Gl. (6.15)) erzielen lassen. Dies konnte in [176] für Quantenpunkte mit zylindrischer Symmetrie und einer parabolischen Form des Einsperrpotentials gezeigt werden. Große Werte für α lassen sich auch in dreieckigen Potentialtöpfen erzielen, wie sie an der Grenzschicht von Heterostrukturen entstehen können [177] und die inhärent starke Asymmetrien aufweisen.

Ungeachtet aller noch zu klärenden Punkte ist der Rashba-Effekt gerade in jüngster Vergangenheit Gegenstand verschiedener experimenteller und theoretischer Betrachtungen im Zusammenhang mit dem Thema, das als „Spintronic“ bezeichnet wird. Angestoßen wurden diese Bemühungen durch den Vorschlag eines „Spin-Transistors“ von Datta und Das [178], der mittels der gezielten Manipulation des Spin-Freiheitsgrades der Elektronen überlegene Eigenschaften etwa im Hinblick auf schnelle Schaltzeiten erhoffen lässt. Dazu soll ein extern angelegtes und regelbares elektrisches Feld die Spineinstellung von polarisierten Elektronen derart beeinflussen, dass sie einen nachgeschalteten Spinfilter passieren können oder von diesem abgewiesen werden. Zumindest ein Teilaspekt, nämlich die Möglichkeit zur Variation der Nullfeldaufspaltung mit einem externen Feld, konnte experimentell verifiziert werden [173, 179]. Dazu wurden an 2DEG-Proben zu-

sätzliche Gate-Elektroden aufgebracht, womit dann die Spin-Bahn-Kopplungskonstante α abhängig von der angelegten Gate-Spannung variiert werden konnte.

6.4.4 Die g -Anisotropie des 2DEG in Si/Si_{1-y}C_y

Die bisher betrachteten Effekte führen zu einer Nullfeldaufspaltung, indem elektrische Felder durch die Bewegung des Elektrons in magnetische Felder in seinem Bezugssystem transformiert werden. Ist diese Bewegung darüber hinaus auch noch mit einem Bahndrehimpuls und damit einem resultierenden magnetischen Moment verknüpft, so ergibt sich in einem äußeren Magnetfeld ein zusätzlicher Beitrag in der potentiellen Energie, der proportional zu dem äußeren Feld ist. Ganz analog zu den Verhältnissen in der Atomhülle bewirkt dies auch im Festkörper eine Abweichung des g -Faktors vom Wert des freien Elektrons. Dieser Volumenwert kann in einem QW durch die Beschränkung auf zwei Dimensionen („confinement“) und die Gitterverspannung weiter modifiziert und mit einer zusätzlichen Anisotropie versehen werden. Im Falle des Si wurde der letzte Effekt von Wilson und Feher [180] für eine uniaxiale Verspannung anschaulich beschrieben. Das Leitungsband in Si weist sechs energetisch entartete Täler entlang der [100]-Richtungen auf, deren Fermiflächen sich durch in die entsprechende \mathbf{k} -Richtung orientierte Rotationsellipsoide darstellen lassen. Ein uniaxialer Druck beispielsweise in z -Richtung senkt die beiden Täler in k_z -Richtung soweit ab, bis bei hinreichend großem Druck praktisch nur noch diese Täler besetzt sind. Mit einem äußeren Magnetfeld \mathbf{B} bewegen sich die Elektronen auf geschlossenen Extremalbahnen senkrecht zur Orientierung von \mathbf{B} auf der Oberfläche nur dieser beiden Ellipsoide. Wird \mathbf{B} nun aus der z -Richtung in die Schichtebene gedreht, so ändert sich die Form dieser Bahn und mit dem Drehimpuls auch der g -Faktor nach Gl. (6.8). Die unterschiedliche Feldabhängigkeit der beiden Beiträge zur Anisotropie erlaubt in ESR-Experimenten auch ihre Separation durch Messung bei verschiedenen Magnetfeldern. Ist dies nicht möglich, dann bleibt nur die Bestimmung über indirekte Methoden wie der anisotropen Linienverbreiterung [181].

6.4.5 Zusammenfassung der Ergebnisse

In der untersuchten Probe lassen sich im spinabhängigen Anteil des Hamiltonoperators analog der Betrachtung in [181] also hauptsächlich vier Anteile unterscheiden, die sich wie folgt auswirken:

- Der g -Faktor des Volumenmaterials: $g_{\text{Don}} = g_{\text{Bulk}} = 1,99863$
- Die Abweichung des mittleren g -Faktors durch das confinement im Quantentopf: $\Delta g_{\text{con}} = g_{\text{Bulk}} - g_{\text{Av}} = 1,99889 - 1,99863 = 0,00026$
- Die g -Anisotropie durch die Verspannung: $g_{\parallel} - g_{\perp} = 0,00058$
- Mit den Daten aus Tabelle 6.2 ergibt sich eine Nullfeldaufspaltung durch den Rashba-Term von $B_{\text{R}} = 0,263$ G.

Der Rashba-Term trägt demnach nur zu einem geringen Teil zur Aufspaltung im W-Band bei, die von der g -Anisotropie auf Grund der Verspannung dominiert wird. Da die Probe laut Abbildung 6.2 grundsätzlich symmetrisch aufgebaut ist, können auch nur Abweichungen von dieser Symmetrie zur Ausbildung des Rashba-Effekts führen. Handelt es sich dabei vorwiegend um zufällige Abweichungen, so fallen sie für jeden der insgesamt zehn Quantentöpfe der Probe unterschiedlich aus und es sollte sich eine inhomogene und ebenfalls anisotrope Linienverbreiterung ergeben. Diese kann aber ebenfalls nur im Bereich des oben angegebenen Wertes von B_R liegen, da eine stärkere Anisotropie mit den vorliegenden Messungen nicht vereinbar ist.

Kapitel 7

Zusammenfassung

Eine aktuelle Entwicklung in der ESR-Spektroskopie besteht im Übergang zu immer größeren Magnetfeldern und zugehörigen Mikrowellenfrequenzen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde diesem Trend Rechnung getragen und ein funktionsfähiges Spektrometer aufgebaut, mit dem ESR- und Kern-Elektron-Doppelresonanz-Experimente bei einer Mikrowellenfrequenz von 94 GHz und einem Magnetfeld bis zu 8 T durchgeführt werden können. Dabei wurde mit dem Mikrowellenresonator ein zentraler Bestandteil selbst entworfen und am Institut gefertigt. Er ist mit seiner Bauweise in Fabry-Perot-Konfiguration für die Messung von flachen, planaren Proben optimiert, die aber durchaus große laterale Dimensionen im Bereich mehrerer mm bis cm aufweisen dürfen. Dies entspricht somit genau der Geometrie von epitaktisch hergestellten Probensystemen. Eine unkomplizierte Erweiterung auf eine breitbandige Einspeisung von Radiofrequenz-Strahlung ermöglichte die Durchführung von Overhauser-Verschiebungsmessungen. Der Resonator eignet sich für Messungen bei tiefen Temperaturen bis hinab zu 5 K und lässt dabei durch die gewählte überkritische Kopplung sogar eine quantitative Bestimmung des Temperaturverhaltens der ESR-Intensität zu.

Mit diesem Spektrometer wurden mit den Methoden der direkten ESR und der Overhauser-Verschiebungsspektroskopie drei verschiedene Probensysteme untersucht, die allesamt auf verschiedene Weise von den Vorteilen der Hochfeld-Spektroskopie profitieren. Diese Probensysteme und die Ergebnisse sollen nun im Folgenden zusammengefasst werden.

7.1 Das System Ga_2O_3

$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ist ein Isolator mit einer Bandlücke von 4,5 eV, in den bei Herstellung unter reduzierenden Bedingungen gezielt Sauerstoff-Fehlstellen mit einer Konzentration von etwa 10^{19} cm^{-3} eingebracht werden können. Die zwei zur Ladungskompensation benötigten Elektronen bilden in der Bandlücke flache Donatorzustände aus. Die starke Hyperfeinkopplung an die umgebenden Gallium-Kerne ist auf Grund einer ausgeprägten Delokalisation der Elektronen allerdings gemittelt, und so ergibt sich bei Zimmertemperatur eine verschmälerte ESR-Linie. Die zwei stabilen Isotope ^{69}Ga und ^{71}Ga besitzen einen Kernspin von jeweils $I = 3/2$ und dementsprechend auch ein Quadrupolmoment. Im nichtkubischen Kristallgitter nimmt Gallium ferner zwei inäquivalente Positionen mit differierenden Feldgradienten ein.

An einer einkristallinen $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -Probe konnten im W-Band erfolgreich Messungen mit der Technik der Overhauser-Verschiebungsspektroskopie durchgeführt werden. Dabei konnten alle 24 möglichen Linien des quadrupolar aufgespaltenen Kernsystems beobachtet und eindeutig den entsprechenden Isotopen, Kristallpositionen und Übergängen zugeordnet werden. Im Vergleich zum X-Band ermöglicht das zehnfach größere externe Magnetfeld B_0 eine bessere Annäherung an den idealisierten Hochfeld-Fall, indem die Zeeman-Energie gegenüber den inneren Wechselwirkungen dominiert und die Zustände besser den Eigenzuständen des ungestörten Hamiltonoperators der reinen Zeeman-Wechselwirkung entsprechen. Das gute erreichte Signal-Rausch-Verhältnis erlaubte die Durchführung von Messreihen mit variiertem Mikrowellenleistung zur Bestimmung des thermischen Endwertes der Overhauser-Verschiebung B_{OV}^0 . Insbesondere konnte das Signal zu solch geringen Mikrowellen-Sättigungsparametern verfolgt werden, bei denen die Verschiebung schon deutlich vom linearen Leistungsverhalten abweicht und klar einem konstanten Wert entgegenstrebt. Auch konnte dieser thermische Endwert B_{OV}^0 direkt aus einer Anpassung an die Messreihen bestimmt werden, während typische X-Band-Messungen lediglich das weniger aussagekräftige Produkt aus B_{OV}^0 und Verstärkungsfaktor V liefern. Das Sättigungsverhalten der Kerne bezüglich der RF-Leistung ergab hingegen keinen verwendbaren Zahlenwert für den Sättigungsparameter, sondern vielmehr einen Hinweis auf eine Verteilung der Stärke der Hyperfeinkopplung zwischen den beteiligten Kernen und den Elektronen. Mit der Methode der adiabatischen Inversion konnte die Kernpolarisation dennoch auf einen definierten Wert gebracht werden und als Referenz zur Kalibrierung der Overhausermessungen und des thermischen Endwertes verwendet werden. Für alle untersuchten Übergänge wurde innerhalb der Fehlergrenzen mit $A \approx 1,3$ GHz eine identische Hyperfeinkopplungskonstante bestimmt. Insbesondere ergab sich als Konsequenz daraus auch kein Unterschied in der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen an den Kernorten in den beiden inäquivalenten kristallografischen Positionen, also den oktaedrisch bzw. tetraedrisch koordinierten Gitterplätzen. Der Vergleich der adiabatischen Inversion mit den cw-Messungen gestattete auch eine Abschätzung der relativen Stärke des magnetischen und der beiden quadrupolaren Beiträge zur Relaxation.

Eine genaue Untersuchung von Form und Intensität der nuklearen Overhauser-Verschiebungslinien offenbarte eine systematisch auftretende Substruktur, die auf mikroskopische Ursachen zurückgeführt werden konnte. Eine modellhafte Erklärung setzt auf der theoretisch vorhergesagten Positionsänderung derjenigen Kerne auf, die der Sauerstoff-Fehlstelle und damit dem Zentrum der elektronischen Wellenfunktion direkt benachbart sind. Somit sind diese Kerne gegenüber den anderen, auf ihren angestammten Gitterposition verbleibenden Kernen ausgezeichnet, denn sie erfahren auf Ihren neuen Koordinaten auch einen modifizierten elektrischen Feldgradienten. Dieser wiederum bedingt eine Änderung der potenziellen Energie des Quadrupolmomentes und damit auch eine Verschiebung desjenigen Teils der Spektrallinie, der von diesen Kernen erzeugt wird. Eine rechnerische Simulation der Variation des Feldgradienten an der verschobenen

Gitterposition kann diese Linienverschiebung qualitativ bestätigen, wenn sich auch gewisse Schwierigkeiten des verwendeten, einfachen Punktladungsmodells in der genauen quantitativen Wiedergabe einstellen. Die Nachbarkerne sind durch ihren geringen Abstand zum Elektron neben der quadrupolaren auch einer besonders starken Hyperfeinwechselwirkung ausgesetzt, wohingegen bei den restlichen Kernen die quadrupolare Wechselwirkung dominiert. Dieses Verhältnis spiegelt sich auch im Relaxationsverhalten wider, das sich experimentell im transienten Signal nach dem Ende einer cw-Sättigung ausschließlich der betrachteten Subkomponente zeigt. So überwiegt im Linienanteil der Restkerne ein monoexponentielles Abklingen, was auf eine Dominanz eines quadrupolaren Relaxationsmechanismus hindeutet, der auf nahezu gleichwertigen Übergangswahrscheinlichkeiten für Übergänge mit $\Delta m = \pm 1$ und $\Delta m = \pm 2$ beruht. Zur Beschreibung des Nachbarkern-Signals muss hingegen eine biexponentielle Relaxation angesetzt werden, wie sie für eine stark magnetisch dominante Relaxation zu erwarten ist. Über das Verhältnis der Teilintensitäten der Substruktur kann die Ausdehnung der elektronischen Wellenfunktion abgeschätzt werden. Da die Nachbarkerne trotz ihrer geringen Anzahl in Relation zu den restlichen Kernen ein vergleichsweise intensives Signal liefern, müssen sie hinreichend stark an die Elektronen gekoppelt sein. Die getrennte Analyse dieses Sachverhaltes bezüglich der beiden Gallium-Sites ergibt eine ungleiche Verteilung der Störstellen auf die verschiedenen inäquivalenten Kristallpositionen des Sauerstoffs mit einer deutlichen Bevorzugung der O(II)-Positionen. Die so gewonnenen Ergebnisse sind auch weitgehend konsistent mit der für flache Donatoren in Halbleitern sehr erfolgreichen Effektiven Massen Theorie (EMT), wenn eine Bindungsenergie von 40 meV und ein effektiver Bohrscher Radius von $2,8 \text{ \AA}$ angesetzt wird.

Die Substruktur ist aber nur für wenige Linien hinreichend aufgelöst, weshalb die Bestimmung der Relaxationsraten für die 12 Übergänge mit $\Delta m = \pm 1$ nur integral über die gesamte Linie erfolgen konnte. Dabei ergab sich stets ein biexponentielles Abklingen mit den zwei Raten $R_S = 0,8 \dots 1,4 \text{ s}^{-1}$ und $R_L = 5 \dots 7 \text{ s}^{-1}$. Die Variation dieser Werte zwischen den Übergängen konnte im Rahmen des Skalierungsverhaltens der quadrupolaren und magnetischen Wechselwirkung entsprechend den Eigenschaften von Gitterplatz und Isotop befriedigend erklärt werden.

7.2 Das System SES

Hier soll das wichtigste Ergebnis gleich zu Beginn herausgestellt werden: Bei der Untersuchung dieses Probensystems konnte mit dem Na-Kernsignal unseres Wissens nach erstmalig ein Pulverspektrum mit der Overhauser-Spektroskopie in Doppelresonanz direkt gemessen werden. Frühere Messungen an anderen Zeoliten blieben dagegen erfolglos.

Die Probe entstammt der weitverzweigten Materialklasse der Zeolite, das sind auf atomarer Größenskala poröse Substanzen. Mit SES (Sodium Electro Sodalite) wurde ein in mehrfacher Hinsicht bemerkenswerter Vertreter untersucht, denn

in zentraler Position innerhalb der konstituierenden Basiskäfige aus Al-, Si- und O-Atomen befindet sich ein einzelnes, zur Ladungskompensation benötigtes Elektron. Es hält sich in einem s-artigen Zustand innerhalb des Feldes von vier tetraedrisch umgebenden Na^+ -Ionen auf und bildet mit diesen zusammen eine als Na_4^{3+} -Cluster bezeichnete Konfiguration. Diese Elektronen erfahren unterhalb einer kritischen Temperatur von etwa 52 K einen antiferromagnetischen Phasenübergang und weisen auch bei darüber liegenden Temperaturen eine hinreichend große Austauschkopplung auf, um die starke Hyperfeinkopplung an die umgebenden Na-Kerne auszumitteln. Dies äußert sich deutlich in den ESR-Messungen, für die dieses paramagnetische Elektron in hervorragender Weise zugänglich ist. Es ergibt sich ein mit einer Breite von 1,6 G schmales ESR-Signal bei $g = 2,001201$, also sehr nahe dem Wert des freien Elektrons, und ist durch die hohe Anzahldichte auf Grund der Besetzung eines jeden Basiskäfigs sehr intensiv. Die hohe Aufenthaltswahrscheinlichkeit an den umgebenden Na-Kernen schafft gleichzeitig gute Voraussetzungen zur Anwendung der Overhauser-Spektroskopie. So konnte denn auch das Signal der Na-Kerne detektiert werden, das auf Grund ihres Quadrupolmoments und des nichtverschwindenden elektrischen Feldgradienten am Kernort prinzipiell aus drei Linien besteht. Entsprechend der Form der vorliegenden Probe als Pulver ergibt sich für das Spektrum eine entsprechende Winkelverteilung, die durch eine rechnerische Simulation gut reproduziert werden konnte und mit der die quadrupolare Kopplung zu $\nu_Q = 600$ kHz festgelegt werden konnte. Von anderen Kernsignalen wie das von Al konnten hingegen allenfalls Spuren nachgewiesen werden. Damit ergänzt die Overhauser-Spektroskopie die in dieser Hinsicht komplementären, an dieser Probe durchgeführten NMR-Messungen, die stets intensive Al-Signale lieferten, nicht aber die Na-Kerne nachweisen konnten.

Bei den Magnetfeldwerten des W-Bandes beträgt die Kernpolarisation im thermischen Gleichgewicht den zehnfachen Wert im Vergleich zum X-Band. Dies ermöglicht es, die Overhauser-Signale bis zu solch geringen Mikrowellen-Sättigungen zu verfolgen, bei denen der thermische Endwert mit hoher Sicherheit aus einer Anpassung extrahiert werden kann. Die Stärke der Hyperfeinkopplung lässt sich auf diese Weise indirekt doch bestimmen, obgleich sie im direkt detektierten Spektrum auf Grund der Ausmittelung überhaupt nicht erkennbar ist. Mit ihrem Wert von $A = 86$ MHz entspricht sie gut der im chemisch sehr ähnlichen Cl-Sodalit mit der direkten ESR an weitgehend isolierten Clustern ermittelten Kopplung. Schon bei diesen Messungen bei Zimmertemperatur ist es zur verlässlichen Auswertung nötig, die Ergebnisse aus W- und X-Band zu kombinieren, da diese für unterschiedliche Bereiche der Sättigungsabhängigkeit sensitiv sind. Dies gilt aber in besonderem Maße für die Messreihen bei tiefen Temperaturen, bei denen ein stark abnehmender Verstärkungsfaktor die auf Grund des Curie-Verhaltens ansteigende Signalintensität zunichte macht. Der hierfür nötige Relaxationspfad wird in einem einfachen Modell einer verstärkten quadrupolaren Relaxation zugeschrieben, die ebenfalls für eine Vergrößerung der Linienbreite im W-Band mit abfallender Temperatur verantwortlich ist.

Eine weitere Auswirkung der Hyperfeinkopplung ist die paramagnetische Verschiebung, die mit bis zu 12000 ppm bei tiefen Temperaturen sehr große Werte annimmt. Ihr Temperaturverhalten gehorcht einer Curie-Weiss-Relation, deren Weiss-Temperatur von $\theta_w = -121$ K betragsmäßig geringer ist als die mit anderen Messverfahren in der Literatur berichteten Werte.

7.3 Das System Si/Si_{1-y}C_y

Gegenstand der Untersuchungen war die in Abbildung 6.2 dargestellte, epitaktisch aufgebaute Hetero-Schichtstruktur, in der eine 6 nm dicke Si_{1-y}C_y-Schicht beidseitig durch zwei 3 nm dicke Si-Pufferschichten von 6 nm dicken Si:P-Schichten separiert wird. Die Einlegierung von Kohlenstoff in Si_{1-y}C_y mit einer Konzentration von wenigen Prozent senkt das Leitungsband ab und kreierte so einen Quantentopf, in dem sich ein zweidimensionales Elektronengas (2DEG) ausbildet. Die Elektronen werden von der Si:P-Schicht mit ihrer P-Dotierung von $2,4 \cdot 10^{24} \text{ cm}^{-2}$ geliefert. Die Fehlanpassung des Mischsystems an das Gitter des Si-Substrats bewirkt über die resultierende Verspannung eine weitere, allerdings anisotrope Absenkung der Leitungsbandtöler.

Die vorzügliche Eignung des Fabry-Perot-Resonators gerade für derartige lateral ausgedehnte, ebene und flache Proben erlaubte die Detektion des direkten ESR-Signals mit einem guten Signal-Rausch-Verhältnis. Bei dem hohen Magnetfeld im W-Band konnte das Signal in zwei Anteile separiert werden, welche jeweils mit einer Überlagerung aus dispersiven und absorptiven Lorentzlinien angepasst werden konnten. Das intensivere Signal bei $g = 1,9993$ wird den Elektronen im QW zugeordnet, während die in der Si:P-Schicht verbliebenen Donatorelektronen $g = 1,9986$ aufweisen.

Die spektrale Trennung ist allerdings nur bei hinreichend tiefen Temperaturen unterhalb von 25 K zu beobachten. Mit ansteigender Temperatur verbreitern die Einzellinien und bewegen sich aufeinander zu, um sich oberhalb von etwa 40 K zu einem einzigen Signal bei $g = 1,992$ zu vereinigen. Dieses Verhalten entspricht dem eines thermisch aktivierten Spinaustausches zwischen zwei durch eine Potentialbarriere getrennten Subsystemen und kann rechnerisch nachgebildet werden, indem das aus der NMR bekannte Modell des „chemical exchange“ als Grundlage dient. Dementsprechend tauschen die beiden elektronischen Systeme im QW und in der Donatorschicht durch einen Hüpfprozess Magnetisierung aus. Die aus dem Modellansatz ermittelten Austauschraten liegen mit Werten zwischen 10^6 s^{-1} und 10^8 s^{-1} im Bereich der Aufspaltung von 30 MHz und somit in der richtigen Größenordnung, um diesen Prozess mit der Methode der magnetischen Resonanz beobachtbar zu machen.

Die getrennte Detektierbarkeit der beiden Einzellinien ermöglicht auch die Bestimmung des Temperaturverlaufes ihrer Signalamplituden. Aus diesem lässt sich ein weiterer, allerdings temperaturunabhängiger Austauschprozess erschließen, der durch einen Tunnelvorgang durch die Barriere zwischen dem QW und der

Si:P-Donatorschicht vermittelt wird. Denn während die Linie des Si:P wie erwartet ein reines Curie-Verhalten aufweist, ist der bei tiefen Temperaturen eigentlich als konstant erwarteten Magnetisierung des 2DEG ebenfalls ein Curie-Verhalten überlagert. Dies lässt sich korrekt mit Ratengleichungen für einen Tunnelaustausch unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Relaxationszeiten der Elektronen in den entsprechenden Teilbereichen begründen.

Mit der Kombination winkelabhängiger Messungen in W- und X-Band konnten die verschiedenen Beiträge zum g -Faktor der Elektronen im QW bzw. zu dessen Abweichung vom Wert des freien Elektrons klassifiziert und quantitativ bestimmt werden. Es waren vier Anteile zu berücksichtigen: Der g -Faktor des Volumensmaterials selbst ($g_{\text{Bulk}} = 1,99863$), seine Änderung durch die räumliche Begrenzung im QW ($\Delta g_{\text{con}} = 0,00026$), seine Anisotropie durch die Gitterverspannung ($g_{\parallel} - g_{\perp} = 0,00058$) und die Nullfeldaufspaltung durch den Rashba-Term ($B_{\text{R}} = 0,263 \text{ G}$).

Jedes dieser drei grundlegenden Experimente bestätigt darüber hinaus schon jeweils für sich alleine betrachtet vorzüglich die Eingangs ohne Begründung angegebene Zuordnung der Teillinien zu den Probenbereichen.

Mit der Beeinflussung des ESR-Signals durch die elektrische Komponente des Mikrowellenfeldes konnte abschließend ein weiteres Charakteristikum der ESR an 2DEGs nachgewiesen werden, dies allerdings nur in qualitativer Hinsicht.

Kapitel 8

Anhang

8.1 Allgemeines zu Resonatoren

In diesem Abschnitt sollen einige grundlegende elektrodynamische Zusammenhänge angegeben werden, die zwar für den Einsatz von Mikrowellenresonatoren in der ESR relevant sind, den Lesefluss im Hauptteil jedoch unnötig unterbrechen würden.

8.1.1 Metalle im Mikrowellenfeld

Hochfrequente Wechselströme werden nicht mehr im Volumen eines leitfähigen Materials transportiert, sondern sind durch die innere Selbstinduktion an der Oberfläche konzentriert. Bei der Frequenz ν ist die Stromdichte innerhalb der Skin-Tiefe oder Eindringtiefe

$$\delta = \sqrt{\frac{\rho_0}{\pi \mu_0 \mu_r \nu}} = \sqrt{\frac{1}{\pi \mu_0 \mu_r \nu \sigma_0}} \quad (7.1)$$

auf $1/e$ des Wertes an der Oberfläche abgesunken [182]. Für den Geltungsbereich dieser Beziehung ist σ_0 bzw. ρ_0 die spezifische Gleichstromleitfähigkeit bzw. der spezifische Gleichstromwiderstand. Der Oberflächenwiderstand R_s fällt deshalb nur mit der Quadratwurzel aus ρ_0 ab, da ein Teil der Widerstandsverringerng durch den geringeren zur Verfügung stehenden Querschnitt kompensiert wird:

$$R_s = \frac{\rho_0}{\delta} = \sqrt{\pi \mu_0 \mu_r \nu \rho_0} \quad (7.2)$$

8.1.2 Dielektrika im Mikrowellenfeld

Mittelt man die elektrischen Dipolmomente in nichtleitfähigen Materialien über das Volumen, so erhält man für die Polarisierung \mathbf{P} und die dielektrische Verschiebung \mathbf{D} die Materialgleichungen:

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \mathbf{E} = \varepsilon_0 (1 + \chi_e) \mathbf{E} \quad (7.3)$$

Dies definiert gleichzeitig die Dielektrizitätszahl ε_r und die elektrische Suszeptibilität χ_e , die beide im Falle eines linearen isotropen Mediums von der Feldstärke E unabhängige Skalare sind. Im Allgemeinen hängen $\varepsilon_r(\omega)$ und $\chi_e(\omega) = \varepsilon_r(\omega) - 1$ als komplexwertige Funktionen von der Frequenz ab. Über den Brechungsindex

$$n(\omega) = \sqrt{\varepsilon_r(\omega)} \quad (7.4)$$

erhält auch die Wellenzahl k einen imaginären Anteil, der die Absorption beschreibt. Allgemein gebräuchlich zur Beschreibung der Verluste eines Dielektrikums im elektrischen Feld ist aber der folgendermaßen definierte Verlustwinkel δ :

$$\tan \delta = \frac{\operatorname{Im} \varepsilon_r}{\operatorname{Re} \varepsilon_r} = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \approx \delta \quad (7.5)$$

Er besitzt die physikalische Bedeutung des dimensionslosen Verhältnisses aus Leitungsstrom zu Verschiebungsstrom [8].

Zur Verringerung der dielektrischen Absorption muss der Resonator die räumliche Trennung der elektrischen und magnetischen Felder sicherstellen. Dies gilt um so mehr, als die dielektrische Absorption nicht nur zu $\tan \delta$, sondern auch zu E^2 proportional ist und nur die Empfindlichkeit des Spektrometers reduziert, ohne ein erwünschtes Resonanzsignal zu liefern. Besonders bei den hohen Frequenzen im W-Band sind die Verluste für viele Proben größer als etwa im X-Band.

8.1.3 Die Empfindlichkeit S

Die gesamte Empfindlichkeit S eines Spektrometers wird zum Beispiel in [8], [28] oder [183] behandelt und kann durch folgende Abhängigkeiten beschrieben werden:

$$S \sim \eta Q \chi_m'' \sqrt{p_G} \quad (7.6)$$

Bei vorgegebener Mikrowellenleistung p_G wird die Empfindlichkeit in gleicher Gewichtung durch die Güte Q und den Füllfaktor η beeinflusst. Bei der Auslegung von Resonatoren muss man daher beide Parameter beachten und optimieren, um auch schwache Proben mit geringer Absorption χ_m'' untersuchen zu können.

8.1.4 Die Güte Q

Diese wichtige Kenngröße eines Resonators, im Englischen Quality-Factor oder kurz Quality genannt, ist wie folgt definiert:

$$Q \equiv 2\pi \frac{W}{\Delta W} = \frac{W \cdot \omega_R}{p} \cong \frac{\nu_R}{\Delta \nu_R} \quad (7.7)$$

Dabei ist W die im Resonator gespeicherte Energie, ΔW die pro Periodendauer T verlorene Energie, $\omega_R = 2\pi \nu_R$ die Kreisfrequenz in der Resonanz und p die Verlustleistung. Die letzte Relation ist nur für genügend große Güten erfüllt. Dann kann man die Güte auch aus der Resonanzfrequenz ν_R und der Halbwertsbreite $\Delta \nu_R$ des Leistungs- bzw. Energiespektrums des frei ausschwingenden Resonators bestimmen. Für den Zeitverlauf des E -Feldes bzw. der Energie W gilt dann:

$$E(t) \sim \exp\left(-\frac{\omega_1}{2Q}t\right), \quad W(t) \sim \exp\left(-\frac{\omega_1}{Q}t\right) \quad (7.8)$$

ν_R und $\Delta\nu_R$ kann auch aus dem Reflexionsspektrum, also dem Modenbild, ermittelt werden, welches im Wesentlichen der Fouriertransformierten des abklingenden Signals entspricht.

Die Güte ist also ein Maß für die relativen Verluste des Resonators. Es gibt mehrere Möglichkeiten, die Güte zu erhöhen:

- Da die Verluste durch die induzierten Ströme direkt von der Magnetfeldstärke an der Oberfläche abhängen, ist die Verwendung einer geeigneten Mode mit dort schwachem Feld wichtig.
- Da die Güte im Wesentlichen das Verhältnis von Volumen zu Oberfläche widerspiegelt, wäre eine Kugel der ideale Resonator. Ferner erhöht eine Vergrößerung des Resonators die Güte.
- Offensichtlich führt eine Verringerung der Verluste zum Erfolg.

Den ersten beiden Punkten sind einsichtigerweise enge Grenzen zur Verwirklichung gesetzt. Nicht jede Mode und Resonatorgeometrie ist für die ESR geeignet und auch die Größe des Resonators ist oft durch äußere Umstände wie ein Kryostatsystem begrenzt. Einen wichtigen Ansatzpunkt liefert dagegen der letzte Punkt, wobei die Gesamtgüte Q_{ges} hauptsächlich durch die folgenden Verluste beeinflusst wird: Die endliche Leitfähigkeit metallischer (oder supraleitender) Wände (Q_L), Verluste in Dielektrika (Q_D), Abstrahlung durch offene Strukturen (Q_{rad}), Energieabgabe (gewollt!) an die Probe (Q_P) und Energieabgabe an die äußere, angekoppelte Schaltung (Q_{ext}). Dies ergibt:

$$\frac{1}{Q_{\text{ges}}} = \frac{1}{Q_L} + \frac{1}{Q_D} + \frac{1}{Q_{\text{rad}}} + \frac{1}{Q_P} + \frac{1}{Q_{\text{ext}}} \quad (7.9)$$

$$= \frac{1}{Q_0}$$

Q_0 ist also die Güte des leeren, geschlossenen, ungekoppelten Resonators.

8.1.5 Die Kopplung

Die Güte Q_k des gekoppelten Resonators ergibt sich mithin zu

$$\frac{1}{Q_k} = \frac{1}{Q_0} + \frac{1}{Q_{\text{ext}}} = \frac{1}{Q_0} + \frac{k}{Q_0}, \quad (7.10)$$

wobei der Koppelfaktor k durch

$$k = \frac{Q_0}{Q_{\text{ext}}} = \frac{p_{\text{ext}}}{p_0} = \frac{Z_{\text{ext}}}{Z_0} \quad (7.11)$$

definiert ist. Hier ist p_0 der Leistungsverlust im Resonator und p_{ext} derjenige durch die Kopplung. Entsprechend sind Z_0 und Z_{ext} die Impedanzen des Resonators und des äußeren, angekoppelten Schaltkreises.

Wie erreicht man nun die beste Kopplung, bei der die gesamte, in den Resonator eingebrachte Mikrowellenleistung dort auch absorbiert und nichts reflektiert wird? Dazu betrachtet man einen Wellenleiter, den man reflexionsfrei abschließen will. Dies erreicht man mit einem Abschlusswiderstand, der genau dieselbe Impedanz aufweisen muss wie der Wellenleiter selbst. Diesem Abschlusswiderstandes entspricht nun der Resonator und man passt umgekehrt die Impedanz des äußeren Schaltkreises Z_{ext} an die Impedanz Z_0 des Resonators an, indem man den Koppelfaktor k variiert. Für $k = 1$ wird folglich keine mit der Resonanzfrequenz des Resonators eingestrahlte elektromagnetische Welle reflektiert. Diese Art der Ankopplung wird auch „kritische Kopplung“ genannt und der Resonator wird als „angepasst“ bezeichnet. Für $k > 1$ – der Fall der „überkritischen Kopplung“ – überwiegen die Verluste durch den Koppelmechanismus und die Gesamtgüte nimmt ab. Den entgegengesetzten Fall mit erhöhter Güte, $k < 1$, nennt man „unterkritische Kopplung“.

Bei kritischer Kopplung ist infolgedessen die Resonatorgüte genau halb so groß wie die Güte des ungekoppelten Resonators. Durch das Einbringen einer Probe vergrößern sich aber die Verluste im Resonator und die ungekoppelte Güte nimmt ab. Dies erfordert eine Änderung der Kopplung, bis die obige Bedingung der kritischen Kopplung wieder erfüllt ist. Der Reflexionskoeffizient r in der Nähe der Resonanzfrequenz ergibt sich zu [184]

$$r = \frac{1 - k + i \cdot a}{1 + k + i \cdot a} \quad \text{mit} \quad a = 2 \frac{(\nu - \nu_R)}{\Delta \nu_R}, \quad (7.12)$$

wobei auch dies einer lorentzförmigen Absorptionslinie entspricht. In Resonanz, d.h. für $(\nu - \nu_R) = 0$, ist $r = 0$ nur für $k = 1$ zu erreichen. Am Modenbild muss somit die Absorptionslinie des Resonators bis zur Nulllinie herabreichen, damit nichts reflektiert wird.

8.1.6 Der Füllfaktor η

Prinzipiell kann man die Güte erhöhen, indem man einfach den Resonator vergrößert. Dann nimmt aber der Füllfaktor η ab, der beschreibt, wie groß der Anteil der Probe an der im Resonator gespeicherten magnetischen Feldenergie ist:

$$\eta = \frac{\int_{\text{Probe}} B_1^2 dV}{\int_{\text{Resonator}} B_1^2 dV} \quad (7.13)$$

Je größer der Füllfaktor, desto mehr Leistung wird von der Probe in magnetischer Resonanz absorbiert. Dies wiederum erhöht die Empfindlichkeit, da der Anteil der

Probe an den Gesamtverlusten steigt, sofern noch keine Sättigungseffekte auftreten. Für die Gütenbilanz in Abschnitt 8.1.4 ergibt sich für die Güte der Probe

$$Q_p = \frac{1}{\chi_m'' \eta}. \quad (7.14)$$

8.2 Sweepen eines supraleitenden Magneten

Im Rahmen dieses Projektes war es wünschenswert und nötig, auch größere als von den eingebauten Sweepspulen ermöglichte Magnetfeldsweeps (also mehr als ± 800 G) durchführen zu können. Zwar beinhaltet die Steuersoftware des verwendeten Netzteils Lake Shore 623 bei Verwendung als Stand-Alone-Gerät auch die Funktion einer linearen Stromrampe, jedoch ist diese eigentlich nur zum Setzen des Magnetfeldes auf einen neuen Wert vorgesehen. Deren Verwendung führt bei einer ESR-Messung nur zu sehr unbefriedigenden Ergebnissen, da keine lineare Zuordnung des vom Netzgerät vorgegebenen Stromes zum Magnetfeld am Probenort möglich ist. Das Magnetsystem besteht eben aus mehr als nur einer reinen Induktivität mit verschwindendem Ohmschen Widerstand: In erster Näherung betrachtet man eine Parallelschaltung aus einer reinen Induktivität L_s – der supraleitenden Feldspule – und einem rein Ohmschen Widerstand R_Ω – der durch Erwärmung normalleitende Abschnitt der ansonsten supraleitenden Spule, der sich zwischen den Stromzuführungen des Netzteils befindet, also der Switch. Somit führt eine lineare Erhöhung des vom Netzteil gelieferten Stromwertes $I_N(t) = I_{N,0} + \dot{I}_N \cdot t$ nicht zu einer linearen Stromänderung \dot{I}_s in der Feldspule, sondern zunächst nur zu einem Stromfluss durch den zu $t = t_{\text{start}}$ noch stromlosen, aber schon normalleitenden Switch. Erst die an R_Ω abfallende Spannung U_Ω liegt auch an der Feldspule an und bewirkt nach $U_s = L_s \cdot \dot{I}_s = R_\Omega \cdot I_\Omega$ eine Änderung des Feldspulenstromes.

Es fließt also nicht der gesamte Strom durch den Magneten, was zum Auftreten einer Hysterese zwischen den Auf- und Abwärtssweeps führt. Eine Spektrallinie erscheint abhängig von der Sweeprichtung demnach bei unterschiedlichen Positionen, wenn man die vom Netzteil gelieferte Stromstärke direkt als Abszisse verwendet. Bei einer linear vorgegebenen Stromrampe kann diese Abweichung mehr als 1000 G betragen, denn bei der maximal eingesetzten Sweeprate von 42 G/s fließt bei einer induzierten Spannung von $U_s = 2,2$ V ein Strom von $I_\Omega \approx 0,6$ A durch den normalleitenden Switch, was einem Feld von etwa 500 G entspricht.

Ist nun eine lineare Änderung des Spulenstromes erwünscht, so muss die Spannung $U_s = L_s \cdot \dot{I}_s$ instantan bei $t = t_{\text{start}}$ anliegen, was einen Sprung des vom Netzteil gelieferten Stromes um

$$\Delta I_N = \frac{U_s}{R_\Omega} = \frac{L_s \cdot \dot{I}_s}{R_\Omega} \quad (7.15)$$

erfordert. Für praktische Fälle ist ein solcher instantaner Sprung mit der Stromregelung des Netzgerätes natürlich nicht zu erzielen, sodass man sich in Anlehnung an die „Current-Jump-Technique“ von Bruker [22] auf eine lineare Rampe mit verhältnismäßig schneller Stromänderung beschränkt. Diese Rampe führt letztlich zum Aufbau der Spannung U_S in annehmbarer Zeitspanne und kann sozusagen als „Beschleunigungsvorgang“ bezeichnet werden. Die lineare Spannungsänderung bewirkt in guter Näherung eine ebenfalls lineare Änderung von \dot{I}_S und damit eine quadratische Zeitabhängigkeit von I_S selbst. An diese „schnelle Rampe“ schließt sich die mit der eigentlich gewünschten Rate betriebene lineare Rampe an. Aufgrund der parabolischen Stromänderung während Δt_{Start} und Δt_{End} ist die tatsächliche Sweeprate allerdings auch während dieser linearen Rampe geringfügig geringer als die vom Netzteil vorgegebene Rate. Dieser Fehler reduziert sich aber, wenn diese Rampe zeitlich den Hauptteil des gesamten Sweepvorganges ausmacht

Auch das Ende des Sweepvorganges muss eingehender betrachtet werden: Ein schlichtes Beenden der vom Netzteil gelieferten linearen Stromrampe bei dem gewünschten Strom I_{End} ist nicht ausreichend. Der Spulenstrom weicht zu diesem Zeitpunkt noch um ΔI_N vom Zielwert I_{End} ab und nähert sich diesem nur exponentiell mit einer Zeitkonstanten von $\tau = L_S / R_\Omega$ an (Parallelschaltung aus Induktivität L_S und Ohmschen Widerstand R_Ω).

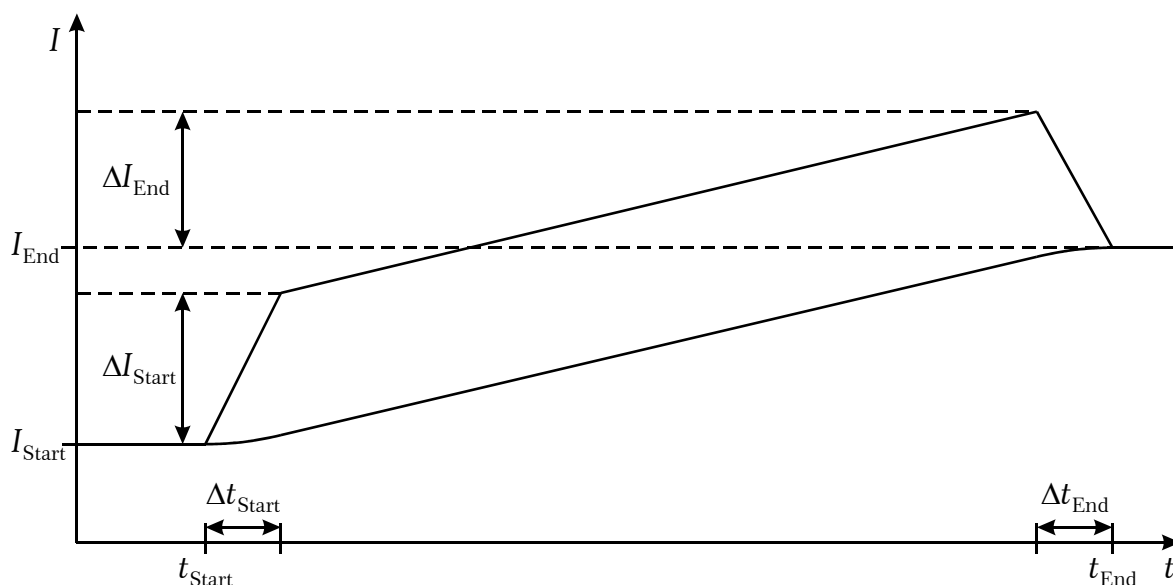


Abbildung 8.1: Darstellung der Stromrampe.

Als Lösung führt man die lineare Rampe zunächst über den eigentlich gewünschten Wert I_{End} hinaus fort, um dann in einer Art „Bremsvorgang“ durch eine lineare Rampe mit großer Stromrate und umgekehrtem Vorzeichen schließlich I_{End} zu erreichen. Aus Symmetriegründen ist anzustreben, dass „Beschleunigungs-“ und „Bremsvorgang“ die gleiche Zeitdauer $\Delta t_{\text{Start}} = \Delta t_{\text{End}}$ benötigen, was aber betrags-

mäßig unterschiedliche Rampenraten erfordert. Falls etwa eine 10-fach größere Rate während des Beschleunigungsvorganges erwünscht ist, führt dies zu einer Rate von $9 \cdot I_0$ beim Bremsvorgang und entsprechend zu $\Delta I_{\text{End}} = 0,9 \cdot \Delta I_{\text{Start}}$.

Mit dieser Strategie lässt sich schon eine beträchtliche Verringerung der Hysterese erzielen. In ungünstigsten Fall bei maximaler Sweeprate reduziert sie sich um eine Größenordnung auf etwa 100 G. Eine mögliche weitere Verbesserung muss etwa die Hysterese-Eigenschaften des supraleitenden Drahtes der felderzeugenden Spule selbst berücksichtigen, denn dieser Typ-2-Supraleiter ist mit Flusslinien durchsetzt, die an Haftzentren angeheftet werden können und so einer Feldänderung nur verzögert folgen. Dies erfordert eine empirisch zu ermittelnde, sweepratenabhängige Korrektur des aufgeprägten Stromes, in die auch die Sweepweite einbezogen werden muss.

8.3 Weiteres zu Ga₂O₃

8.3.1 Koordinaten in der Einheitszelle von β -Ga₂O₃

Für Simulationsrechnungen, benötigt man oft die Positionen der Atome innerhalb der Einheitszelle in kartesischen Koordinaten sowie die Zuordnung zu den Sites.

x in Å	y in Å	z in Å	Site	Nr.	Bildungsregel
0,0041	0,0000	4,4736	O(II)	2	$ua+vb+wc$
1,5026	1,5186	1,7679	Ga _{IV}	4	
1,8570	0,0000	0,6182	O(I)	1	
1,3361	0,0000	3,1708	Ga _{VI}	6	
-0,4057	1,5186	1,4447	O(III)	3	
4,7169	1,5186	1,1564	O(III)	3	$(\frac{1}{2}-u)a+(\frac{1}{2}-v)b+(1-w)c$
3,2184	0,0000	3,8621	Ga _{VI}	6	
2,8640	1,5186	5,0118	O(I)	1	
3,3849	1,5186	2,4592	Ga _{IV}	4	
5,1267	0,0000	4,1853	O(II)	2	
6,1111	1,5186	4,4736	O(II)	2	$(\frac{1}{2}+u)a+(\frac{1}{2}-v)b+wc$
7,6096	0,0000	1,7679	Ga _{IV}	4	
7,9640	1,5186	0,6182	O(I)	1	
7,4431	1,5186	3,1708	Ga _{VI}	6	
5,7013	0,0000	1,4447	O(III)	3	

10,8239	0,0000	1,1564	O(III)	3	$(1-u)\mathbf{a}+v\mathbf{b}+(1-w)\mathbf{c}$
9,3254	1,5186	3,8621	Ga _{VI}	6	
8,9710	0,0000	5,0118	O(I)	1	
9,4919	0,0000	2,4592	Ga _{IV}	4	
11,2337	1,5186	4,1853	O(II)	2	

Tabelle 8.1: Atompositionen in der Einheitszelle von $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$.

Kristallparameter: $a=12,214(3) \text{ \AA}$, $b=3,0371(9) \text{ \AA}$, $c=5,7981(9) \text{ \AA}$ und $\beta=103,83(2)^\circ$

Die Koordinaten wurden mit den relativen Atomkoordinaten (u,v,w) der ersten 5 Atome aus [52] entsprechend den oben angegebenen Bildungsregeln ermittelt. Die Bildungsvektoren der Einheitszelle lauten in kartesischen Koordinaten:

$$\mathbf{a} = \begin{pmatrix} 12,214 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \text{ \AA}, \quad \mathbf{b} = \begin{pmatrix} 0 \\ 3,307 \\ 0 \end{pmatrix} \text{ \AA}, \quad \mathbf{c} = \begin{pmatrix} -1,386 \\ 0 \\ 5,630 \end{pmatrix} \text{ \AA}$$

8.3.2 Komplettes Übersichtsspektrum im W-Band

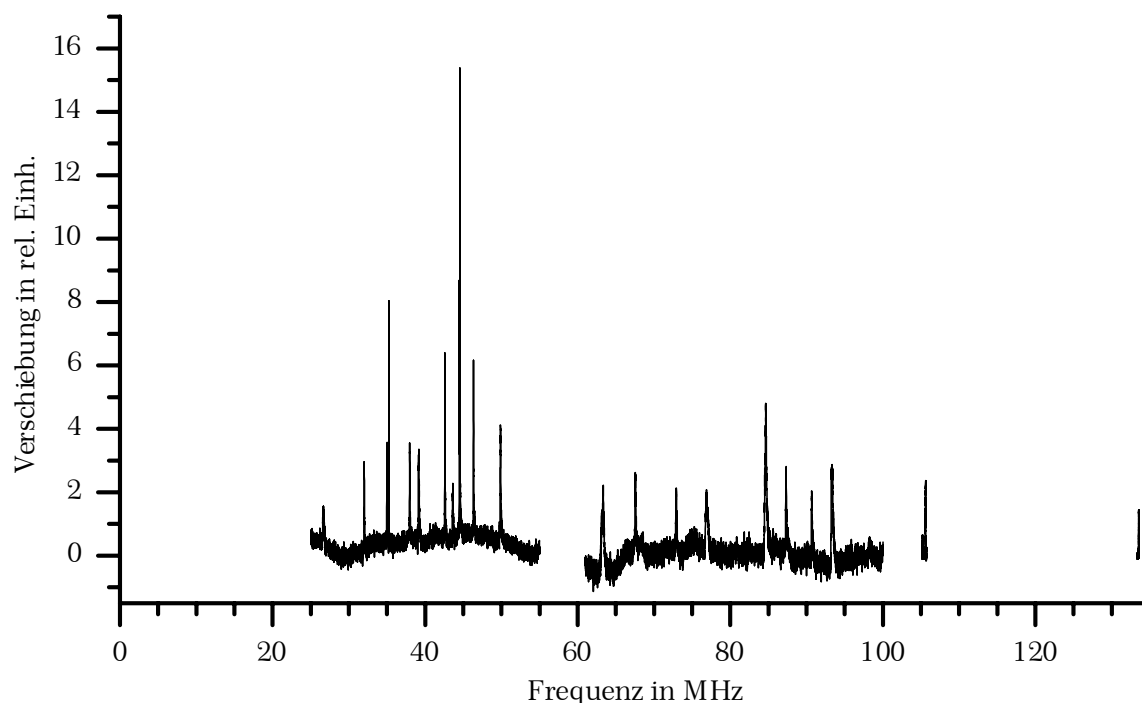


Abbildung 8.2: Die in Abschnitt 4.3 vorgestellten Einzelmessungen zur besseren Übersicht in ein einziges Diagramm eingezeichnet.

8.4 Overhauser-Messung ohne Linien-Lock-Regelung

Zur Bestimmung der Overhauser-Verschiebung wird das externe Magnetfeld B_0 auf den Nulldurchgang des ESR-Signals justiert, das weiterhin wie bei einer gewöhnlichen cw-ESR-Messung mit Feldmodulation differenziert detektiert wird. Beim Überfahren der Kernresonanz mit der RF-Frequenz wird das probeninterne Zusatzfeld modifiziert und die Position der ESR-Linie verschiebt sich relativ zum unveränderten äußeren Feld. Damit entfernt sich die Linie aus dem Nulldurchgang, was nach Lock-In-Detektion zu einem resultierenden Signal führt. Dies ist im Wesentlichen schon das Overhauser-Verschiebungssignal, das nur noch mit der Tangentensteigung des ESR-Signals von den – meist willkürlichen und nicht kalibrierten – Intensitätseinheiten des ESR-Spektrums in Feldeinheiten umgerechnet werden muss.

Mit dieser einfachen Methode ist die Messung aber nur für Verschiebungen durchführbar, die hinreichend klein im Vergleich zur Linienbreite sind: Zum einem verlässt man die Resonanzposition und nimmt eine Verringerung der Kernpolarisation über die DNP in Kauf. Zum anderen lässt sich nur unter dieser Voraussetzung die Tangentensteigung im Ursprung der ESR-Linie überhaupt zur Umskalierung verwenden. Für große Verschiebungen muss ansonsten die genaue Linienform der ESR-Linie berücksichtigt werden, was die Auswertung erheblich erschwert. Im Extremfall kann die Verschiebung derart große Werte annehmen, dass sogar das Maximum der ESR-Linie überschritten wird und somit die gemessene Signalintensität wieder abfällt.

Dies kann mit der Verwendung eines Linien-Lock-Systems vermieden werden, mit dem das von außen angelegte Magnetfeld derart nachgeregelt wird, dass die ESR-Linie auch während der Overhauser-Messung stets an derselben Magnetfeldposition verbleibt. Dazu wird das ESR-Signal nach Lock-In-Detektion als Regelsignal verwendet, da es der Abweichung der ESR-Linie von der Ausgangsposition proportional ist und auch deren Richtung wiedergibt. Das Zusatzfeld kann beispielsweise mittels eines Gleichstromes in den Modulationsspulen erzeugt werden, der dem Wechselstrom für die Feldmodulation überlagert wird. Die Größe des Korrekturfeldes gibt über die benötigte Stromstärke ein direktes Maß für die Overhauser-Verschiebung. Unabhängig von der Form und Steigung der ESR-Linie ist nur eine einmalige Kalibrierung nötig, indem man eine bekannte Magnetfeldänderung vorgibt und das gemessene Signal damit vergleicht.

Die weitaus häufigsten in dieser Arbeit vorgestellten Overhauser-Messungen wurden aber ohne dieses Linien-Lock-Regelsystem durchgeführt, denn jedes zusätzlich in den Signalpfad eingebaute Gerät verschlechtert tendenziell das nach Filterung erreichbare Signal-Rausch-Verhältnis. Weiter erhöht ein solches Regelsystem mit seinen mehreren einstellbaren Zeitkonstanten den Justage- und damit den gesamten Messaufwand, da es für normale ESR-Messungen unbedingt abgeschaltet werden muss.

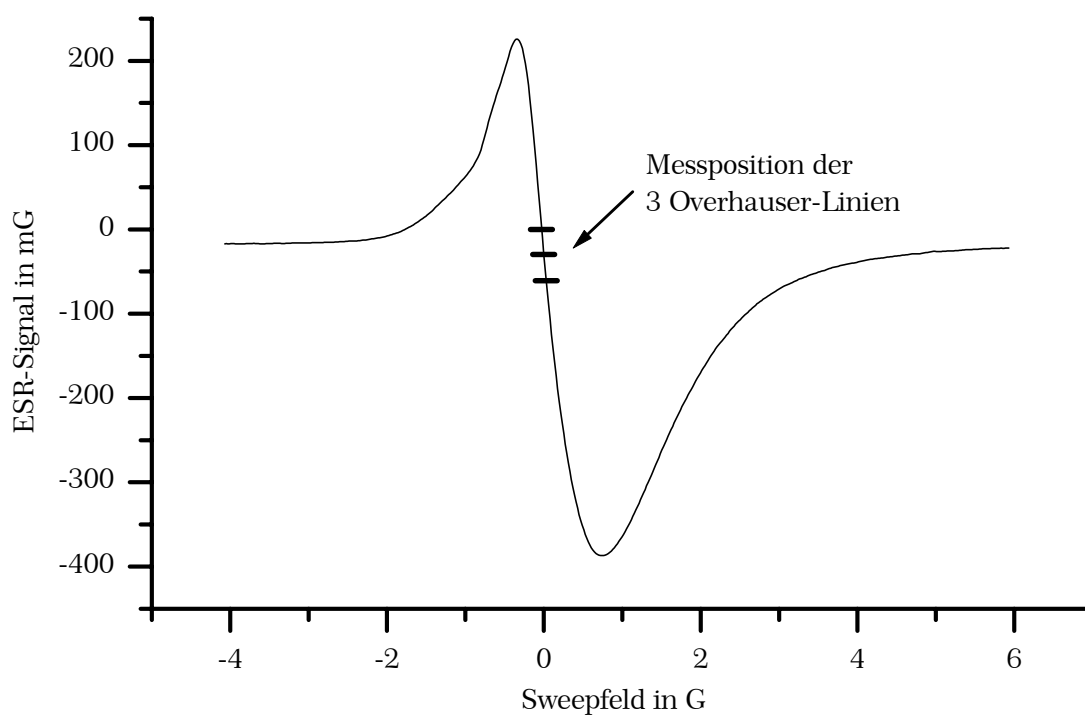


Abbildung 8.3: Messposition für die 3 Overhauser-Messungen. Y-Achse vergleichbar zur RF-Messung skaliert, siehe Text.

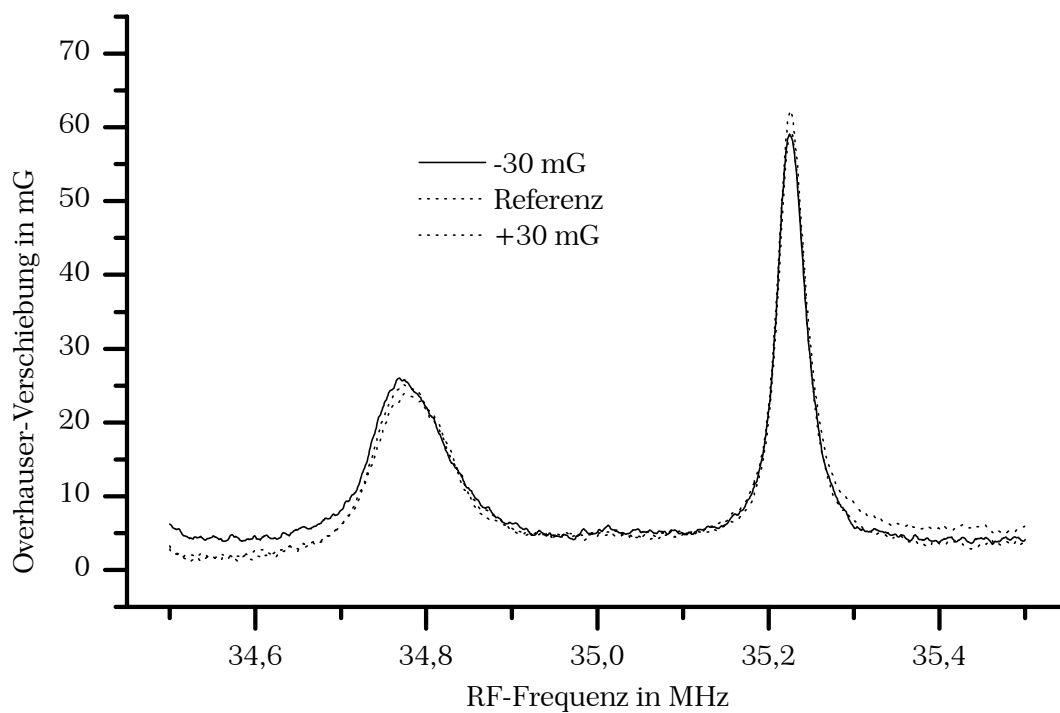


Abbildung 8.4: Auswirkung der nichtidealen Messpositionen auf das gemessene Overhauser-Signal.

Nach den obigen Erläuterungen muss dann aber die erreichbare Overhauser-Verschiebung deutlich geringer als die Peak-to-Peak-Linienbreite der ESR sein. Dies ist im Falle des Ga_2O_3 immer erfüllt: Die maximal ermittelte Overhauserverschiebung war bei Raumtemperatur geringer als 100 mG, verglichen mit einer Peak-to-Peak-Breite der ESR-Linie von 860 mG. Bei tiefen Temperaturen war diese Bedingung in Folge der stark anwachsenden Linienbreite des Ga_2O_3 noch besser erfüllt. Dennoch wurde die Auswirkung einer fehlenden Lageregelung untersucht. Dazu wurde das Magnetfeld absichtlich auf „falsche“ Werte nahe bei der ESR-Resonanz gesetzt und anschließend eine Overhauser-Messung durchgeführt.

8.5 Kalium-Bromid Pellet-Presstechnik

Üblicherweise werden pulverförmige Proben für ESR-Experimente in Probenröhrchen aus Glas abgefüllt und ins Spektrometer eingebracht. Dies ist für kommerzielle X- und Q-Band-Spektrometer und für das seit einigen Jahren von Bruker erhältliche W-Band Spektrometer das gebräuchliche Verfahren. Der in dieser Arbeit eingesetzte Eigenbauresonator ist jedoch nicht für die Aufnahme von derartigen Probenbehältern ausgelegt. Zwar könnte man die Probe direkt auf den unteren Reflektionsspiegel aufbringen, doch weist gerade ein Pulver eine extrem große Oberfläche auf. Ein solcher „offener“ Gebrauch hätte somit bestenfalls eine Verschmutzung, speziell beim Probenwechsel aber wohl den Verlust der Probe zur Folge. Dies gilt insbesondere für die untersuchten Zeolite, denn eine charakteristische Eigenschaft ist ja gerade die Fähigkeit, durch ihre poröse Struktur andere Stoffe zu absorbieren.

Aus diesen Gründen wurde mit der KBr-Presstechnik eine in der ESR-Spektroskopie weniger gebräuchliche Präparationsmethode eingesetzt. Schon in den fünfziger Jahren des vergangenen Jahrhunderts von Schiedt [185, 186] und Stimson [187] entwickelt, ist sie in der Infrarot-Spektroskopie seit Jahrzehnten als Standardverfahren etabliert. Dabei wird wie folgt vorgegangen: Das zu untersuchende Probenmaterial wird beispielsweise in einem Mörser auf eine Korngröße von möglichst nur wenigen μm Größe zermahlen und je nach gewünschter Konzentration mit etwa der 100-fachen Menge an trockenem KBr verdünnt. Dies wird in dem Mörser gut vermengt, bis eine möglichst homogene Mischung erreicht ist. Mit einem speziellen Presswerkzeug, das in [186] eine detaillierte Beschreibung erfährt, wird diese Mischung einem Druck von 100 – 150 kN/cm^2 (dies entspricht etwa 10 – 15 t/cm^2) ausgesetzt, wobei das plastisch verformbare Alkali-Halogenidsalz zu einer IR-transparenten Scheibe zusammensintert. Als Ergebnis erhält man einen farblosen und milchglasartigen Pressling. Dessen Eintrübung rührt von eingeschlossener Luft her, die am Rande der Probe meist noch entweichen kann, im Zentrum der gepressten Scheibe das Zusammensintern der Salzkristalle jedoch verhindert. Stattet man das Presswerkzeug mit einer Vorrichtung zum Absaugen der Luft aus, so kann der Pressvorgang im Vakuum stattfinden und die Transparenz optimiert werden. Um auch an der Probenoberfläche möglichst geringe Reflektionen zu erhalten, sind die Oberflächen der Pressformen auf die

Qualität eines optischen Spiegels poliert. Dies und die Absaugung der Luft sind für ESR-Anwendungen freilich weniger wichtig. Die so gefertigten Presslinge weisen eine hinreichende mechanische Stabilität auf, um sie mit den üblichen Hilfsmitteln wie Pinzette oder Spatel auf die Probenhalter zu montieren bzw. in die Probenröhrchen einzubringen. Dennoch lassen sie sich auf einfache Weise mit einem Messer auf die gewünschte Größe zuschneiden.

Prinzipiell können auch andere Salze wie NaCl, NaBr, KCl, KI oder AgCl verwendet werden, allerdings liefert das zumeist bevorzugte KBr bei einem gegebenen Druck in der kürzesten Zeit Scheiben mit der vergleichsweise besten Transparenz [185]. Dazu muss das Salz gegebenenfalls bei maximal 110 °C einige Stunden getrocknet werden.

Einige der vielen Vorzüge, die diese Präparationsmethode in der IR-Spektroskopie auszeichnet [188], sind auch für die ESR bedeutend:

Durch die Einbettung in KBr wird die Probe bis zu einem gewissen Maße auch vor Feuchtigkeit geschützt, denn unterhalb einer relativen Luftfeuchtigkeit von 57 % wird kein Wasser aufgenommen. Prinzipiell könnte dieser Schutz noch besser sein, da einkristallines KBr erst ab 84 % relativer Feuchte Wasser absorbiert. Die Abweichung wird auf kleine Risse im gepressten KBr zurückgeführt. Durch diese kann die Feuchtigkeit schon bei geringeren Werten eindringen und zur Probe gelangen, was besonders bei wasserlöslichen Proben zu Veränderungen führen kann. Das Wasser wird jedoch in trockener Atmosphäre oder bei Erwärmung teilweise wieder abgegeben [189]. Es gibt auch weiter entwickelte Methoden, die das Probenmaterial komplett mit reinem KBr umgeben und so die Schutzfunktion gegen Luftfeuchtigkeit verbessern [190].

KBr weist von den vergleichbaren Alkali-Halogenid-Salzen die geringste IR-Absorption auf. Auch bei Mikrowellenfrequenzen zeigen sich extrem geringe dielektrische Verluste, was besonders für die Anwendung im W-Band einen nicht zu unterschätzenden Vorteil darstellt. Dies soll ein Beispiel veranschaulichen: Ein Pellet mit einem Durchmesser von 15 mm und einer Höhe von über 2 mm konnte in den W-Band-Resonator eingebaut werden, ohne dass sich die Resonatorgüte oder die Koppeleigenschaften merklich veränderte. Dies ist beachtlich, da sich die Probe längs der Resonatorachse über mehr als eine halbe Wellenlänge erstreckt und sich somit mindestens ein Maximum der elektrischen Feldkomponente der Mikrowellen im Innern des KBr befindet. Dies zeigt zugleich, dass in das untersuchte Pellet nur eine sehr geringe Wassermenge eingedrungen sein kann, da Wasser zu sehr starken dielektrischen Verlusten führt. Der kleine Brechungsindex von $n = 1,559$ bewirkt im Übrigen nur eine geringe Änderung der Feldverteilung im Resonator.

Aber auch die Handhabung von intensiven Proben wird durch die Mischung mit KBr erleichtert. Auf Grund der hohen Dichte von paramagnetischen Elektronen benötigt man nur geringste Mengen an SES, die mit bloßem Auge oft kaum mehr sichtbar sind. Dies erschwert die Dosierung der Menge und auch die weitere

Handhabung deutlich, denn beim Einbringen in ein Probenröhrchen bleibt oftmals ein unkontrollierbarer Teil des Probenmaterials durch die starken Adhäsionskräfte bedingt an der Wand hängen und gelangt gar nicht bis auf den Boden des Probenröhrchens. Dies gilt in besonderer Weise für die nur 0,5 mm durchmessenden Röhrchen für das kommerzielle W-Band-Spektrometer. Um den Umgang mit der Probe zu erleichtern, genügt oft schon ein inniges Vermischen mit KBr, das dann als festes Lösungsmittel dient. Die dann effektiv vergrößerte Gesamtmenge des Pulvers erleichtert die Dosierung und das Einfüllen in Probenröhrchen erheblich.

Allerdings muss auch ein möglicher Einfluss der Präparation auf die zu untersuchende Probe selbst beachtet werden. Der Pressvorgang kann beispielsweise zu einer Umwandlung zwischen unterschiedlichen Modifikationen einer kristallinen Probe führen, aber auch andere Substanzveränderungen sind möglich [188]. Im Falle des untersuchten SES wurden im X-Band mehrere Spektren der reinen Pulverprobe mit der in KBr eingepressten verglichen und keine Unterschiede festgestellt.

Literaturverzeichnis

- [1] H. Pemberton, *A view of Sir Isaac Newton's philosophy*, London, Printed by S. Palmer, (1728)
- [2] F. Bloch, W. W. Hansen, M. Packard, *The Nuclear Induction Experiment*, *Physical Review* **70**, 474 (1946)
- [3] G. Feher, *Electron Spin Resonance Experiments on Donors in Silicon. I. Electronic Structure of Donors by the Electron Nuclear Double Resonance Technique*, *Physical Review* **114**, 1219 (1959)
- [4] A. W. Overhauser, *Polarization of Nuclei in Metals*, *Physical Review* **92**, 411 (1953)
- [5] T. R. Carver, C. P. Slichter, *Experimental Verification of the Overhauser Nuclear Polarization Effect*, *Physical Review* **102**, 975 (1956)
- [6] L. R. Becerra et al., *A Spectrometer for Dynamic Nuclear Polarization and Electron Paramagnetic Resonance at High Frequencies*, *Journal of Magnetic Resonance A* **117**, 28 (1995)
- [7] C. T. Farrar, D. A. Hall, G. J. Gerfen, S. J. Inati, R. G. Griffin, *Mechanism of dynamic nuclear polarization in high magnetic fields*, *Journal of Chemical Physics* **114**, 4922 (2001)
- [8] C. P. Poole, H. A. Farach, *The Theory of Magnetic Resonance*, J. Wiley and Sons, Inc., New-York (1972). (Quadrupolare Wechselwirkung: S. 207 ff., Rechteckhohlleiter: S. 39ff.)
- [9] C. P. Slichter, *Principles of Magnetic Resonance*, Springer Verlag, Berlin (1990). (Quadrupolare Wechselwirkung: S. 485 ff.)
- [10] A. Abragam, *The Principles of Nuclear Magnetism*, Clarendon Press, Oxford (1962). (Quadrupolare Wechselwirkung: S. 232 ff., Chemical Exchange: S. 501 ff.)
- [11] E. R. Andrew, D. P. Tunstall, *Spin-Lattice Relaxation in Imperfect Cubic Crystals and in Non-cubic Crystals*, *Proceedings of the Physical Society* **78**, 1 (1961)
- [12] D. G. Hughes, *Non-exponential magnetic relaxation of $I = 3/2$ nuclear spins in solids*, *Journal of Physics: Condensed Matter* **5**, 2025 (1993)
- [13] A. F. McDowell, *Magnetization-Recovery Curves for Quadrupolar Spins*, *Journal of Magnetic Resonance A* **113**, 242 (1995)
- [14] D. Gourier, E. Aubay, J. Guglielmi, *Bistable switching of nuclear polarization in gallium oxide*, *Physical Review B* **50**, 2941 (1994)
- [15] L. Binet, D. Gourier, *Bistable Magnetic Resonance of Conduction Electrons in Solids*, *Journal of Physical Chemistry* **100**, 17630 (1996)

- [16] Y. S. Lebedev, *High-Frequency Continuous-Wave Electron Spin Resonance*, in: L. Kevan, M. K. Borman, *Modern Pulsed and Continuous-Wave Electron Spin Resonance*, John Wiley & Sons, New York, 1990
- [17] E. Haindl, K. Möbius, H. Oloff, *A 94 GHz Spectrometer with Fabry-Perot Resonator*, *Zeitschrift für Naturforschung*, **40 a**, 169 (1985)
- [18] R. T. Weber, J. A. J. M. Disselhorst, L. J. Prevo, J. Schmidt, W. Th. Wenckebach, *Electron Spin-Echo Spectroscopy at 95 GHz*, *Journal of Magnetic Resonance* **81**, 129 (1989)
- [19] O. Burghaus, A. Toth-Kischkat, R. Klette, K. Möbius, *Proton ENDOR at a Microwave Frequency of 97 GHz*, *Journal of Magnetic Resonance* **80**, 383 (1988)
- [20] J. A. J. M. Disselhorst, H. van der Meer, O. G. Poluektov, J. Schmidt, *A Pulsed EPR and ENDOR Spectrometer Operating at 95 GHz*, *Journal of Magnetic Resonance A* **115**, 183 (1995)
- [21] D. Schmalbein, G. G. Maresch, A. Kamlowksi, P. Höfer, *The Bruker High-Frequency-EPR System*, *Applied Magnetic Resonance* **16**, 185 (1999)
- [22] Bruker Analytik GmbH, *High-Frequency EPR, E600/680, ELEXSYS System Description*, 1997
- [23] W. B. Lynch, K. A. Earle, J. H. Freed, *1-mm wave ESR spectrometer*, *Review of Scientific Instruments* **59**, 1345 (1988)
- [24] M. R. Fuchs, T. F. Prisner, K. Möbius, *A high-field/high-frequency heterodyne induction-mode electron paramagnetic resonance spectrometer operating at 360 GHz*, *Review of Scientific Instruments* **70**, 3681 (1999)
- [25] J. Allgeier, J. A. J. M. Disselhorst, R. T. Weber, W. T. Wenckebach, J. Schmidt, *High-Frequency Pulsed Electron Spin Resonance*, in: L. Kevan, M. K. Borman, *Modern Pulsed and Continuous-Wave Electron Spin Resonance*, John Wiley & Sons, New York, 1990
- [26] T. F. Prisner, *Pulsed High-Frequency / High-Field EPR*, *Advances in Magnetic and Optical Resonance* **20**, 245 (1997)
- [27] K. A. Earle, D. E. Budil, J. H. Freed, *Millimeter Wave Electron Spin Resonance Using Quasioptical Techniques*, *Advances in Magnetic and Optical Resonance* **19**, 253 (1996)
- [28] F. Schneider, P. Plato, *Elektronenspinresonanz*, K. Thiemig, München (1971)
- [29] K. Mizoguchi, *ESR Study of Advanced Materials with New Parameters: Frequency and Pressure*, *Journal of the Korean Physical Society* **36**, 360 (2000)
- [30] M. Glöckle, K. Hübler, H.-J. Kümmerer, G. Denninger, W. Kaim, *Dicopper(I) Complexes with Reduced States of 3,6-Bis(2'-pyrimidyl)-1,2,4,5-tetrazine: (...)*, *Inorganic Chemistry* **40**, 2263 (2001)

- [31] S. Frantz, H. Hartmann, N. Doslik, M. Wanner, W. Kaim, H.-J. Kümmerer, G. Denninger, A.-L. Barra, C. Duboc-Toia, J. Fiedler, I. Ciofi, C. Urban, M. Kaupp, *Multifrequency EPR Study and Density Functional g -Tensor Calculations of Persistent Organorhenium Radical Complexes*, Journal of the American Chemical Society **124**, 10563 (2002)
- [32] G. R. Eaton, S. S. Eaton, *High-Field and High-Frequency EPR*, Applied Magnetic Resonance **16**, 161 (1999)
- [33] H.-J. Kümmerer, Diplomarbeit, Universität Stuttgart (1996)
- [34] M. Rohrer, J. Krzystek, V. Williams, L.-C. Brunel, *Fabry-Perot Resonator for high-field multi-frequency ESR at millimetre and submillimetre wavelengths*, Meas. Sci. Technol. **10**, 275 (1999)
- [35] O. Burghaus, M. Rohrer, T. Götzinger, K. Möbius, *A novel high-field/high-frequency EPR and ENDOR spectrometer operating at 3 mm wavelength*, Meas. Sci. Technol. **3**, 765 (1992)
- [36] T. F. Prisner, S. Un, R. G. Griffin, Israel Journal of Chemistry **32**, 357 (1992)
- [37] H. Kogelnik, T. Li, *Laser Beams and Resonators*, Proceedings of the IEEE **54**, 1312 (1966)
- [38] G. D. Boyd, J. P. Gordon, *Confocal Multimode Resonator for Millimeter Through Optical Wavelength Masers*, The Bell System Technical Journal **40**, 489 (1961)
- [39] Programmpaket MAFIA, Version 3.220, The MAFIA Collaboration, 1994
- [40] P. Goy, in *Infrared and Millimeter Waves*, edited by K. Fulton, Academic Press, New York (1983), S. 359
- [41] C. P. Poole, Jr., *Electron Spin Resonance*, J. Wiley and Sons, Inc., New York (1983). (Kopplung: S. 143 ff.)
- [42] RS Components, Produktinformation
- [43] D. Reiser, *Magnetische Resonanz in den Verbindungshalbleitern Galliumnitrid, Zinkoxid und Siliziumkarbid an flachen Donatoren zwischen Lokalisation und Delokalisation*, Dissertation, Shaker Verlag, Aachen (1998)
- [44] M. Vidal, laufende Dissertation, Universität Stuttgart
- [45] K. Hüftle, Diplomarbeit, Universität Stuttgart (1998)
- [46] A. Weiser, *Doppelresonanz bei 24 GHz, Aufbau und Messungen*, Diplomarbeit, Universität Stuttgart (1995)
- [47] Y. W. Kim, R. Kaplan, P. J. Bray, *Electron-Spin Paramagnetic Resonance Studies of Metallic Lithium in Neutron-Irradiated LiF*, Physical Review **117**, 740 (1960)
- [48] A. F. Pasquevich, M. Uhrmacher, L. Ziegeler, K. P. Lieb, *Hyperfine interactions of ^{111}Cd in Ga_2O_3* , Physical Review **48**, 10052 (1993)

- [49] Z. Hajnal, J. Miró, G. Kiss, F. Réti, P. Deák, R. C. Herndon, J. M. Kuperberg, *Role of oxygen vacancy defect states in the n-type conduction of β -Ga₂O₃*, Journal of Applied Physics **86**, 3792 (1999)
- [50] Z. Hajnal, Á. Gali, J. Miró, P. Deák, *Theoretical Investigation of the Oxygen Vacancies in β -Ga₂O₃*, Phys. Stat. Sol. (a) **171**, R5 (1999)
- [51] S. Geller, *Crystal Structure of β -Ga₂O₃*, The Journal of Chemical Physics **33**, 676 (1960)
- [52] J. Åhman, G. Svensson, J. Albertsson, *A Reinvestigation of β -Gallium Oxide*, Acta Crystallographica Section C **52**, 1336 (1996)
- [53] L. Binet, D. Gourier, C. Minot, *Relation between Electron Band Structure and Magnetic Bistability of Conduction Electrons in β -Ga₂O₃*, Journal of Solid State Chemistry **113**, 420 (1994)
- [54] L. Binet, D. Gourier, *Optical Evidence of intrinsic quantum wells in the transparent conducting oxide β -Ga₂O₃*, Applied Physics Letters **77**, 1138 (2000)
- [55] Bruker, Almanac 1999, Bruker Analytik GmbH
- [56] R. M. Sternheimer, *Quadrupole Shielding and Antishielding Factors for Several Atomic Ground States*, Physical Review A **6**, 1702 (1972)
- [57] M. Pernpointner, P. Schwerdtfeger, *Accurate nuclear quadrupole moments of the gallium isotopes ⁶⁹Ga and ⁷¹Ga within the PCNQM model*, Chemical Physics Letters **295**, 347 (1998)
- [58] M. Tokman, D. Sundholm, P. Pyykkö, *Nuclear quadrupole moments of gallium isotopes obtained from finite-element MCHF calculations on the 4p²P_{3/2} state of Ga*, Chemical Physics Letters **291**, 414 (1998)
- [59] M. Pernpointner, L. Visscher, *Nuclear quadrupole moments for ²⁷Al and ⁶⁹Ga derived from four-component molecular coupled cluster calculations*, Journal of Chemical Physics **114**, 10389 (2001)
- [60] M. Ueltzen, *The Verneuil flame fusion process: Substances*, Journal of Crystal Growth **132**, 315 (1993)
- [61] R. D. Shannon, C. T. Prewitt, *Synthesis and Structure of Phases in the In₂O₃-Ga₂O₃ System*, Journal of inorganic nuclear Chemistry **30**, 1389 (1968)
- [62] S. Iijima, *Helical microtubes of graphitic carbon*, Nature **354**, 56 (1991)
- [63] G.-S. Park, W.-B. Choi, J.-M. Kim, Y. C. Choi, Y. H. Lee, C.-B. Lim, *Structural investigation of gallium oxide (β -Ga₂O₃) nanowires grown by arc-discharge*, Journal of Crystal Growth **220**, 494 (2000)
- [64] Y. C. Choi, W. S. Kim, Y. S. Park, S. M. Lee, D. J. Bae, Y. H. Lee, G.-S. Park, W. B. Choi, N. S. Lee, J. M. Kim, *Catalytic Growth of β -Ga₂O₃ Nanowires by Arc Discharge*, Advanced Materials **12**, 746 (2000)
- [65] M. Ogita, K. Higo, Y. Nakanishi, Y. Hatanaka, *Ga₂O₃ thin film for oxygen sensor at high temperature*, Applied Surface Science **175-176**, 721 (2001)

- [66] G. A. Battiston, R. Gerbasi, M. Porchia, R. Bertoncetto, F. Caccavale, *Chemical vapour deposition and characterization of gallium oxide thin films*, Thin Solid Films **279**, 115 (1996)
- [67] V. I. Vasylytsiv, Ya. I. Rym, Ya. M. Zakharko, *Optical Absorption and Photoconductivity at the Band Edge of β -Ga_{2-x}In_xO₃*, Physica Status Solidi (b) **195**, 653 (1996)
- [68] Y. Tomm, J. M. Ko, A. Yoshikawa, T. Fukada, *Floating zone growth of β -Ga₂O₃: A new window material for optoelectronic device applications*, Solar Energy Materials & Solar Cells **66**, 369 (2001)
- [69] Y. Tomm, P. Reiche, D. Klimm, T. Fukada, *Czochralski grown Ga₂O₃ crystals*, Journal of Crystal Growth **220**, 510 (2000)
- [70] G. Garton, S. H. Smith, B. M. Wanklyn, *Crystal Growth from the Flux Systems PbO-V₂O₅ and Bi₂O-V₂O₅*, Journal of Crystal Growth **13/14**, 12 (1972)
- [71] T. Matsumoto, M. Aoki, A. Kinoshita, T. Aono, *Absorption and Reflection of Vapor Grown Single Crystal Platelets of β -Ga₂O₃*, Japanese Journal of Applied Physics **13/10**, 1578 (1974)
- [72] K. Bernhardt, M. Fleischer, H. Meixner, *Neue Sensormaterialien erschließen neue Märkte*, Siemens Components **33**, 135 (1995)
- [73] R. Bene, Z. Pintér, I. V. Perczel, M. Fleischer, F. Réti, *High-temperature semiconductor gas sensors*, Vacuum **61**, 275 (2001)
- [74] M. Orita, H. Ohta, M. Hirano, H. Hosono, *Deep-ultraviolet transparent conductive β -Ga₂O₃ thin films*, Applied Physics Letters **77**, 4166 (2000)
- [75] E. G. Villora, T. Atou, T. Sekiguchi, T. Sugawara, M. Kikuchi, T. Fukada, *Cathodoluminescence of undoped β -Ga₂O₃ single crystals*, Solid State Communications **120**, 455 (2001)
- [76] G. Patzke, M. Binnewies, *Investigations in the β -Ga₂O₃/In₂O₃ system: crystal growth of solid solutions*, Solid State Sciences **2**, 689 (2000)
- [77] Z. Li, C. de Groot, J. H. Moodera, *Gallium oxide as an insulating barrier for spin-dependent tunneling junctions*, Applied Physics Letters **77**, 3630 (2000)
- [78] S. Pal, S. K. Ray, S. K. Lahiri, D. N. Bose, *Ga₂O₃(Gd₂O₃) film as high-k gate dielectric for SiGe MOSFET devices*, Electronics Letters **36**, 2044 (2000)
- [79] S. Pal, S. K. Ray, B. R. Chakraborty, S. K. Lahiri, D. N. Bose, *Gd₂O₃, Ga₂O₃(Gd₂O₃), Y₂O₃ and Ga₂O₃ as high-k gate dielectrics on SiGe: A comparative study*, Journal of Applied Physics **90**, 4103 (2001)
- [80] L. Binet, D. Gourier, *General information about the samples of β -Ga₂O₃*, Persönliche Mitteilung
- [81] K. Baldenhofer, Diplomarbeit, Universität Stuttgart (1999)
- [82] H.-J. Ruck, Diplomarbeit, Universität Stuttgart (1999)

- [83] E. Aubay, D. Gourier, *Magnetic bistability and Overhauser shift of conduction electrons in gallium oxide*, Physical Review B **47**, 15023 (1993)
- [84] E. Aubay, D. Gourier, *Bistability of the Magnetic Resonance of Conduction Electrons in Gallium Oxide*, Journal of Physical Chemistry **96**, 5513 (1992)
- [85] G. Denninger, K. Baldenhofer, R. Geßler, L. Binet, D. Gourier, *Site-Selective Electron Nuclear Double Resonance in the Exchange-Narrowed Regime of the ESR in Conducting Solids*, Journal of Magnetic Resonance **148**, 248 (2001)
- [86] M. Vidal, Diplomarbeit, Universität Stuttgart (1997)
- [87] J. Baum, R. Tycko, A. Pines, *Broadband and adiabatic inversion of a two-level system by phase-modulated pulses*, Physical Review A **32**, 3435 (1985)
- [88] F. Digeser, Diplomarbeit, Universität Stuttgart (2002)
- [89] E. Van Veenendaal, B. H. Meier, A. P. M. Kentgens, *Frequency stepped adiabatic passage excitation of half-integer quadrupolar spin systems*, Molecular Physics **93**, 195 (1998)
- [90] J. Haase, M. S. Conradi, C. P. Grey, A. J. Vega, *Population Transfers for NMR of Quadrupolar Spins in Solids*, Journal of Magnetic Resonance A **109**, 90 (1994)
- [91] G. M. Wolten, A. B. Chase, *Determination of the Point Group of β -Ga₂O₃ from Morphology and Physical Properties*, Journal of Solid State Chemistry **16**, 377 (1976)
- [92] J. Seliger, R. Blinc, *Orientation dependences of quadrupolar spin-lattice relaxation rates of spin-3/2 nuclei subject to a random two-site exchange in a high magnetic field: a theoretical study*, Journal of Physics: Condensed Matter **5**, 9401 (1993)
- [93] P. A. Spencer, D. G. Hughes, *Experimental study of the orientation dependence of the ²³Na spin-lattice relaxation in sodium nitrate*, Journal of Physical Chemistry **11**, 183 (1978)
- [94] D. G. Hughes, P. A. Spencer, *Orientation dependence of the ²³Na nuclear quadrupole spin-lattice relaxation in sodium nitrite*, Journal of Physical Chemistry **11**, 183 (1978)
- [95] H. H. Tippins, *Optical Absorption and Photoconductivity in the Band Edge of β -Ga₂O₃*, Physical Review **140**, A 316 (1965)
- [96] A. F. Pasquevich, Hyperfine Interactions **60**, 791 (1990)
- [97] J. Shitu, A. F. Pasquevich, *Electric quadrupole interactions at ¹⁸¹Ta nuclei in monocryalline β -Ga₂O₃*, Journal of Physics: Condensed Matter **9**, 6313 (1997)
- [98] I. G. Kim, T. H. Yeom, S. H. Lee, Y. M. Yu, H. W. Shin, S. H. Choh, *Electron paramagnetic resonance studies of Mn²⁺ ions in β -Ga₂O₃ single crystal*, Journal of Applied Physics **89**, 4470 (2001)

- [99] J. M. Luttinger, W. Kohn, *Motion of Electrons and Holes in Perturbed Periodic Fields*, Physical Review **97**, 869 (1955)
- [100] W. Kohn, J. M. Luttinger, *Theory of Donor States in Silicon*, Physical Review **98**, 915 (1955)
- [101] K. W. Böer, *Survey of Semiconductor Physics*, Van Nostrand Reinhold, New York (1990). (EMT: S. 531 ff.)
- [102] R. D. Shannon, M. A. Subramanian, T. H. Allik, H. Kimura, M. H. Randles, G. R. Rossman, *Dielectric constants of yttrium and rare-earth garnets, the polarizability of gallium oxide, and the oxide additivity rule*, Journal of Applied Physics **67**, 3798 (1990)
- [103] N. Ueda, H. Hosono, R. Waseda, H. Kawazoe, *Anisotropy of electrical and optical properties in β -Ga₂O₃ single crystals*, Applied Physics Letters **71**, 933 (1997)
- [104] S. Gerardin Jayam, K. Navaneethakrishnan, *Central-cell corrections and shallow donor states in strong magnetic fields*, Journal of Applied Physics **89**, 6198 (2001)
- [105] L. Binet, D. Gourier, *Origin of the blue luminescence of β -Ga₂O₃*, Journal of Physics and Chemistry of Solids **59**, 1241 (1998)
- [106] R. Geßler, Lehramtsarbeit, Universität Stuttgart (1998)
- [107] J. Ehmman, M. Fähnle, *Influence of the electronic core polarization on the electric field gradients in solids*, Physical Review B **55**, 7478 (1997)
- [108] V. D. Doroshev, V. A. Klochan, N. M. Kovtun, V. N. Seleznev, *Hyperfine Magnetic Fields and Electric Field Gradient at the Nuclei of Diamagnetic Gallium Ions in Lithium Ferrite Gallates*, Physica Status Solidi (a) **26**, 77 (1974)
- [109] P. Blaha, K. Schwarz, P. H. Dederichs, *First-principles calculation of the electric-field gradient in hcp metals*, Physical Review B **37**, 2792 (1988)
- [110] A. C. Beri, T. Lee, T. P. Das, R. M. Sternheimer, *First-principles theory of antishielding effects in the nuclear quadrupole interaction in ionic crystals: Application to ^{57m}Fe in Fe₂O₃*, Physical Review B **28**, 2335 (1983)
- [111] S.-H. Wei, A. Zunger, *Point-ion versus density functional calculations of electric field gradients in ordered GaInP₂*, Journal of Chemical Physics **107**, 1931 (1997)
- [112] D. Mao, P. C. Taylor, S. R. Kurtz, M. C. Wu, W. A. Harrison, *Average Local Order Parameter in Partially Ordered GaInP₂*, Physical Review Letters **76**, 4769 (1996)
- [113] K. D. Sen, P. T. Narasimhan, *Sternheimer antishielding factors for core electrons in metals: Comparison with free-ion results*, Physical Review A **16**, 1786 (1977)
- [114] S. K. Padhi, N. C. Mohapatra, *Position-dependent antishielding factors for the trivalent gallium ion*, Physical Review B **29**, 5199 (1984)

- [115] T. J. Bastow, S. N. Stuart, *NMR Study of the Zinc Chalcogenides (ZnX, X = O, S, Se, Te)*, *Physica Status Solidi (B)* **145**, 719 (1998)
- [116] H. Koller, G. Engelhardt, A. P. M. Kentgens, J. Sauer, *²³Na NMR Spectroscopy of Solids: Interpretation of Quadrupole Interaction Parameters and Chemical Shifts*, *Journal of Physical Chemistry* **98**, 1544 (1994)
- [117] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd ed., Cornell University Press, New York, 1960
- [118] I. D. Brown, R. D. Shannon, *Empirical Bond-Strength-Bond-Length Curves for Oxides*, *Acta Crystallographica A* **29**, 266 (1973)
- [119] I. D. Brown, D. Altermatt, *Bond-Valence Parameters Obtained from a Systematic Analysis of the Inorganic Crystal Structure Database*, *Acta Crystallographica B* **41**, 244 (1985)
- [120] T. Vosegaard, I. P. Byriel, L. Binet, D. Massiot, H. J. Jakobsen, *Crystal Structure Studies by Single-Crystal NMR Spectroscopy. ⁷¹Ga and ⁶⁹Ga Single-Crystal NMR of β -Ga₂O₃ Twins*, *Journal of the American Chemical Society* **120**, 8184 (1998)
- [121] M. Minier, R. Andreani, C. Minier, *Quadrupolar nuclear resonance in electron-irradiated aluminium: Electric field gradients around vacancies and interstitials*, *Physical Review B* **18**, 102 (1978)
- [122] K. K. Prasad Rao, N. C. Mohapatra, S. Hafizuddin, *Electric-field-gradient tensor in cubic crystals with dilute concentration of vacancies: Application to Al*, *Physical Review B* **24**, 1941 (1981)
- [123] G. Cartledge, R. L. Havill, J. M. Titman, *Nuclear magnetic relaxation in liquid gallium*, *Journal of Physics F: Metal Physics* **3**, 213 (1972)
- [124] G. Seewald, E. Zech, H. J. Körner, D. Borgmann, M. Dietrich, *Electric Quadrupolar Contribution to the Nuclear Spin-Lattice Relaxation of Ir in Fe*, *Physical Review Letters* **88**, 057601-1 (2002)
- [125] A. Suter, M. Mali, J. Roos, D. Brinkmann, *Mixed magnetic and quadrupolar relaxation in the presence of a dominant static Zeeman Hamiltonian*, *Journal of Physics: Condensed Matter* **10**, 5977 (1998)
- [126] <http://www.zeolith.de/q-zeolith.html>
- [127] W. Loewenstein, *The distribution of aluminium in the tetrahedra of silicates and aluminates*, *The American Mineralogist* **39**, 92 (1954)
- [128] M. Fechtorkord, *Influence of Sodium Ion Dynamics on the ²³Na Quadrupolar Interaction in Sodalite: A High-Temperature ²³Na MAS Study*, *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* **18**, 70 (2000)
- [129] S. D. McLaughlan, D. J. Marshall, *Paramagnetic resonance of F-type centres in Photochromic sodalites*, *Physics Letters* **32A**, 343 (1970)
- [130] G. Engelhardt, H. Koller, P. Sieger, W. Depmeier, A. Samoson, *²⁷Al and ²³Na double-rotation NMR of sodalites*, *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* **1**, 127 (1992)

- [131] M. R. Harrison, P. P. Edwards, J. Klinowski, D. C. Johnson, C. J. Page, *Ionic and Metallic Clusters of the Alkali Metals in Zeolite Y*, Journal of Solid State Chemistry **54**, 330 (1984)
- [132] L. Pauling, *The Structure of Sodalite and Helvite*, Zeitschrift für Kristallographie **74**, 213 (1930)
- [133] J. Löns, H. Schulz, *Strukturverfeinerung von Sodalith, Na₈Si₆Al₆O₂₄Cl₂*, Acta Crystallographica **23**, 434 (1967)
- [134] <http://www.museum.kyushu-u.ac.jp/SPECIMEN/KOUHYOUHON/07/090-sodalite-1.JPG>
- [135] P. H. Kasai, *Electron Spin Resonance Studies of γ - and X-Ray-Irradiated Zeolites*, Journal of Chemical Physics **43**, 3322 (1965)
- [136] J. A. Rabo, C. L. Angell, P. H. Kasai, V. Schomaker, *Studies of Cations in Zeolites: Adsorption of Carbon Monoxide; Formation of Ni ions and Na₄³⁺ centres*, Discussions of the Faraday Society **41**, 328 (1965)
- [137] R. M. Barrer, J. F. Cole, *Interaction of sodium vapour with synthetic sodalite: sorption and formation of colour centres*, Journal of Physics and Chemistry of Solids **29**, 1755 (1968)
- [138] V. I. Srdanov, K. Haug, H. Metiu, G. D. Stucky, *Na₄³⁺ Clusters in Sodium Sodalite*, Journal of Physical Chemistry **96**, 9039 (1992)
- [139] J. Felsche, S. Luger, *Structural Collapse or Expansion of the Hydro-Sodalite Series Na₈[AlSiO₄]₆(OH₂)·nH₂O and Na₆[AlSiO₄]₆·nH₂O Upon Dehydration*, Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie **90**, 731 (1986)
- [140] A. Stesmans, G. Van Gorp, *Novel method für accurate g measurements in electron-spin-resonance*, Review of Scientific Instruments **60**, 2949 (1989)
- [141] V. I. Srdanov, G. D. Stucky, E. Lippmaa, G. Engelhardt, *Evidence for an Antiferromagnetic Transition in a Zeolite-Supported Cubic Lattice of F Centers*, Physical Review Letters **80**, 2449 (1998)
- [142] H. Tou, Y. Maniwa, K. Mizoguchi, L. Damjanovic, V. I. Srdanov, *NMR studies on antiferromagnetism in alkali-electro-sodalite*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **226 – 230**, 1098 (2001)
- [143] I. Heinmaa, S. Vija, E. Lippmaa, *NMR study of antiferromagnetic black sodalite Na₈(AlSiO₄)₆*, Chemical Physics Letters **327**, 131 (2000)
- [144] K. Mizoguchi, K. Ichikawa, H. Sakamoto, L. J. Damjanovich, V. I. Srdanov, *Phase transition in alkali-elektro-sodalite studied by ESR*, Synthetic Metals **103**, 1877 (1999)
- [145] O. Ege, S. Hamai, H. Negita, *Powder Zeeman NQR study on the absorption forms for a nuclear spin of 3/2: dependence on the angle between the directions of an oscillating magnetic field and a static magnetic field, and observation of large η* , Journal of Molecular Structure **345**, 139 (1995)

- [146] R. K. McMullan, S. Ghose, N. Haga, V. Schomaker, *Sodalite, Na₄Si₃Al₃O₁₂Cl: Structure and Ionic Mobility at High Temperatures by Neutron Diffraction*, Acta Crystallographica **B52**, 616 (1996)
- [147] H. W. Levi, W. Lutze, *Sodium Self-Diffusion in Sodalite by Heterogeneous Isotopic Exchange*, Physica Status Solidi A **5**, K159 (1971)
- [148] R. Windiks, J. Sauer, *Electronic structure and magnetic coupling in sodium electro sodalite: All-electron density functional calculations*, Journal of Chemical Physics **113**, 5466 (2000)
- [149] G. Klösters, M. Jansen, *Determination of the (Na⁺) Sternheimer antishielding factor by ²³Na NMR spectroscopy on sodium oxide chloride, Na₃OCl*, Solid State Nuclear Magnetic Resonance **16**, 279 (2000)
- [150] S. Ding, C. A. McDowell, *High resolution ²³Na and ²⁷Al NMR satellite transition spectroscopy (SATRAS) of natural sodalite (Na₈Cl₂(AlSiO₄)₆) under magic-angle-spinning*, Chemical Physics Letters **333**, 413 (2001)
- [151] G. K. H. Madsen, C. Gatti, B. B. Iversen, L. Damjanovic, G. D. Stucky, V. I. Srdanov, *F center in sodium electrosodalite as a physical manifestation of a non-nuclear attractor in the electron density*, Physical Review B **59**, 12359 (1999)
- [152] N. P. Blake, V. I. Srdanov, G. D. Stucky, H. Metiu, *An investigation of the electronic and optical properties of dehydrated sodalite fully doped with Na*, Journal of Chemical Physics **104**, 8721 (1996)
- [153] C. Weinzierl, *Magnetische Resonanz an zweidimensionalen Elektronengasen in Halbleiterstrukturen*, Dissertation, Shaker Verlag, Aachen (2001)
- [154] S. S. Iyer, K. Eberl, M. S. Goorsky, F. K. LeGoues, J. C. Tsang, *Synthesis of Si_{1-y}C_y alloys by molecular beam epitaxy*, Applied Physics Letters **60**, 356 (1992)
- [155] K. Brunner, W. Winter, K. Eberl, *Si_{1-y}C_y-Legierungsschichten – ein neuartiges Halbleitermaterial*, Physikalische Blätter **52**, 1237 (1996)
- [156] K. Brunner, K. Eberl, W. Winter, *Near-Band-Edge Photoluminescence from Pseudomorphic Si_{1-y}C_y/Si Quantum Well Structures*, Physical Review Letters **76**, 303 (1996)
- [157] K. Brunner, W. Winter, K. Eberl, *Spatially indirect radiative recombination of carriers localized in Si_{1-x-y}Ge_xC_y/Si_{1-y}C_y double quantum well structure on Si substrates*, Applied Physics Letters **69**, 1279 (1996)
- [158] R. L. Williams, G. C. Aers, N. L. Rowell, K. Brunner, W. Winter, K. Eberl, *Band alignment in Si_{1-y}C_y/Si(001) heterostructures*, Applied Physics Letters **72**, 1320 (1998)
- [159] D. L. Harame et al., *Surrent Status and Future Trends of SiGe BiCMOS Technology*, IEEE Transactions on Electron Devices **48**, 2575 (2001)
- [160] H. Lemme, *Fochfrequenz-ICs: „Unmögliches“ wird möglich gemacht*, Elektronik **16**, 50 (2002)

- [161] K. Eberl, S. S. Iyer, S. Zollner, J. C. Tsang, F. K. LeGoues, *Growth and strain compensation effects in the ternary $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$ alloy system*, Applied Physics Letters **60**, 3033 (1992)
- [162] H.-J. Kümmerer, K. Hüftle, C. Weinzierl, G. Denninger, N. Nestle, K. Eberl, *Spin exchange between a quantum well and the donor layer in $\text{Si}/\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$* , Physical Review B **59**, 12568 (1999)
- [163] N. Nestle, G. Denninger, M. Vidal, C. Weinzierl, K. Eberl, K. von Klitzing, *Electron spin resonance on a two-dimensional electron gas*, Physical Review B **56**, R4359 (1997)
- [164] K. Eberl, persönliche Mitteilung, Probendokumentation.
- [165] G. Zimmer, K. F. Thier, M. Mehring, F. Rachdi, J. E. Fischer, *^{87}Rb NMR and the T^* problem in Rb_3C_{60}* , Physical Review B **53**, 5620 (1996)
- [166] B. Radjenovich, D. Tjapkin, *The Influence of Hybridization of the Impurity and the Conduction Bands on the Density of States of Doped Semiconductors*, Physica Status Solidi (b) **156**, 487 (1989)
- [167] Z. Wilamowski, W. Jantsch, *Spin resonance properties of the two-dimensional electron gas*, Physica E **10**, 17 (2001)
- [168] G. Dresselhaus, *Spin-Orbit Coupling Effects in Zinc Blende Structures*, Physical Review **100**, 580 (1955)
- [169] J. Luo, H. Munekata, F. F. Fang, P. J. Stiles, *Effects of inversion asymmetry on electron energy band structures in $\text{GaSb}/\text{InAs}/\text{GaSb}$ quantum wells*, Physical Review B **41**, 7685 (1990)
- [170] P. Ramvall, B. Kowalski, P. Omling, *Zero-magnetic-field spin splittings in $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ heterojunctions*, Physical Review B **55**, 7160 (1997)
- [171] Y. A. Bychkov, E. I. Rashba, *Oscillatory effects and the magnetic susceptibility of carriers in inversion layers*, Journal of Physics C: Solid State Physics **17**, 6039 (1984)
- [172] R. Winkler, H. Noh, E. Tutuc, M. Shayegan, *Anomalous Rashba spin splitting in two-dimensional hole systems*, Physical Review B **65**, 155303 (2002)
- [173] T. Schäpers, G. Engels, J. Lange, T. Klocke, M. Hollfelder, H. Lüth, *Effect of the heterointerface on the spin splitting in modulation doped $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{InP}$ quantum wells for $B \rightarrow 0$* , Journal of Applied Physics **83**, 4324 (1998)
- [174] T. Koga, J. Nitta, T. Akazaki, H. Takayanagi, *Rashba Spin-Orbit Coupling Probed by the Weak Antilocalisation Analysis in $\text{InAlAs}/\text{InGaAs}/\text{InAlAs}$ Quantum Wells as a Function of Quantum Well Asymmetry*, Physical Review Letters **89**, 046801 (2002)
- [175] E. A. de Andrada e Silva, G. C. La Rocca and F. Bassani, *Spin-orbit splitting of electronic states in semiconductor asymmetric quantum wells*, Physical Review B **55**, 16293 (1997)

- [176] O. Voskoboynikov, C. P. Lee, O. Tretyak, *Spin-orbit splitting in semiconductor quantum dots with a parabolic confinement potential*, Physical Review B **63**, 165306 (2001)
- [177] E. A. de Andrada e Silva, G. C. La Rocca, F. Bassani, *Spin-split subbands and magneto-oscillations in III-V asymmetric heterostructures*, Physical Review B **50**, 8523 (1994)
- [178] S. Datta, B. Das, *Electronic analog of the electro-optic modulator*, Applied Physics Letters **56**, 665 (1989)
- [179] D. Grundler, *Large Rashba Splitting in InAs Quantum Wells due to Electron Wave Function Penetration into the Barrier Layers*, Physical Review Letters **84**, 6074 (2000)
- [180] D. K. Wilson, G. Feher, *Electron Spin Resonance Experiments on Donors in Silicon. III.*, Physical Review **124**, 1068 (1961)
- [181] Z. Wilamowski, W. Jantsch, *ESR studies of the Bychkov-Rashba field in modulation doped Si/SiGe quantum wells*, Physica E **12**, 439 (2002)
- [182] A. F. Harvey, *Microwave Engineering*, Academic Press, London (1963), S. 256 ff.
- [183] R. S. Alger, *Electron Paramagnetic Resonance*, John Wiley & Sons, New York (1968)
- [184] M. Kummer, *Grundlagen der Mikrowellentechnik*, VEB Verlag Technik, Berlin (1986)
- [185] U. Schiedt, H. Reinwein, *Zur Infrarot-Spektroskopie von Aminosäuren, I. Mitt.*, Zeitschrift für Naturforschung **7b**, 270 (1952)
- [186] U. Schiedt, *Zur Infrarot-Spektroskopie von Aminosäuren, II. Mitt.*, Zeitschrift für Naturforschung **8b**, 66 (1953)
- [187] M. Stimson, J. O'Donnel, *The Infrared and Ultraviolet Absorption Spectra of Cytosine and Isocytosine in the Solid State*, Journal of the American chemical Society **74**, 1805 (1952)
- [188] H. Röpke, W. Neudert, *Über die Vorzüge und Grenzen der KBr-Präpariermethode in der IR-Spektrographie*, Zeitschrift für Analytische Chemie **170**, 78 (1959)
- [189] J. H. van der Maas, A. Tolck, *The influence of moisture on potassium bromide disks used in infrared spectrometry*, Spectrochimica Acta **18**, 235 (1961)
- [190] T. Nortia, E. Kontas, *An improved potassium bromide pellet method for the measurement of i.r. spectra of hygroscopic compounds*, Spectrochimica Acta **29A**, 1493 (1972)