

ENERGIETRANSFER DURCH EXZITON-POLARONEN IN RbMnF_3

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaftlichen Fakultät II – Physik
der Universität Regensburg

vorgelegt von

Friedrich Robert Wünsch

aus Hamm

2002

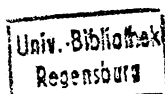
1986

UBR 069016433585



DI 264.43

220/21P 5050 W959



6371414

Promotionsgesuch eingereicht am 14.7.1986

Die Arbeit wurde angeleitet von Prof. Dr. W. Gebhardt

Prüfungsausschuß: Prof. Dr. U. Rößler, Vorsitzender
Prof. Dr. W. Gebhardt, 1. Gutachter
Prof. Dr. W. Prettl, 2. Gutachter
Prof. Dr. D. Strauch, Prüfer

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1. EINLEITUNG	1
2. ZUSTÄNDE VON Mn^{2+} IN $RbMnF_3$	3
2.1 Der Kristall $RbMnF_3$	4
2.2 Elektronische Zustände von Mn^{2+} im kubischen Kristallfeld	5
a) Eigenfunktionen ohne Elektron-Elektron-Wechselwirkung und Kristallfeld	5
b) Wellenfunktionen und Energien des freien Mn^{2+} -Ions	8
c) Kristallfeldterme in Schwachfeld-Näherung	9
d) Wellenfunktionen der Starkfeld-Näherung	13
2.3 Der Jahn-Teller-Effekt des ${}^4T_{1g}$ -Zustandes	17
a) Normalmoden des $(MnF_6)^{4-}$ -Oktaeders	18
b) Hamilton-Operator und Wellenfunktionen	22
c) Der Ham-Effekt	25
2.4 Einfluß von Austauschfeld, Spin-Bahn-Kopplung und uniaxialem Druck	26
a) Austauschfeld	26
b) Uniaxialer Druck	27
c) Spin-Bahn-Kopplung	29
d) Zusammenwirken von H_{SO} und H_{EXCH} beim 4T_1 -Zustand	33
e) Zusätzliche Wirkung von uniaxialem Druck	35
2.5 Delokalisierte Mn^{2+} -Zustände	37
a) Frenkel-Exzitonen	37
b) Polaronen	39
c) Zur Größe des Überlapps J' - Ist Kohärenz möglich?	42
d) Zwei-Teilchen-Prozesse bei optischen Übergängen	43
2.6 Durch Störstellen beeinflusste Mn^{2+} -Ionen als Sensoren für den Energietransfer - ein einfaches Trapmodell	46
a) Ratengleichungen für $T = 0\text{ K}$	47
b) Einfluß der Rückbesetzung	49

	Seite
3, MESSTECHNIK	52
3.1 Kristalle	52
3.2 Apparatur für zeitaufgelöste optische Spektroskopie	53
3.3 Prozeßsteuerung und Meßdatenerfassung	55
3.4 Kryostat und Druckerzeugung	58
3.5 Detektionssystem: gekühlter Photomultiplier mit Gate-Möglichkeit	62
4, EXPERIMENTE ZUM ENERGIETRANSFER IN RbMnF_3	65
4.1 Exziton- und Störlinienspektren in Abhängigkeit von uniaxialem Druck	67
a) Emissions- und Anregungsspektren bei Null-druck	67
b) Druckaufspaltung und Linienverschiebung des Exzitons	68
c) Zur Größe des Jahn-Teller-Effekts	72
d) Spektrale Lage der Störlinien G und R	74
4.2 Experimente und Auswertmethoden zur Emissionsdynamik	76
a) Abklingen des Exzitons	77
b) An- und Abklingverhalten der Störlinien-Emission	81
4.3 Temperatur-Effekte der Emissionskinetiken	82
a) $T \lesssim 4 \text{ K}$	82
b) $4 \text{ K} \lesssim T \lesssim 8.5 \text{ K}$	84
c) $8.5 \text{ K} \lesssim T \lesssim 12 \text{ K}$	85
d) $T > 12 \text{ K}$	86
4.4 Druckabhängige Exziton-Abklingraten	88
4.5 Dynamik der Störstellen-Emission	91
a) Zur Identität der Störlinien G und R	91
b) Besetzungszahlen zum Zeitpunkt $t = 0$	92
c) Zeitliches Verhalten der R-Emission	93
d) Dynamik der G-Emission - Sättigungseffekte	96
4.6 Zusammenfassung der experimentellen Resultate	99

	Seite
5. DISKUSSION DES ENERGIETRANSFERS (ET)	100
5.1 Orbitale Anteile der Mn^{2+} - $4T_{1g}$ -Subniveaus	101
5.2 Energietransfer zwischen Mn^{2+} -Ionen im $4T_{1g}$ -Zustand - Modellauswahl	106
a) Charakteristika des Energietransfers in $RbMnF_3$	106
b) Modelle des Energietransfers im Festkörper	109
c) Energietransfer als Diffusionsprozeß	111
5.3 Analytische und numerische Methoden des Random Walk zur Beschreibung des Energietransfers in zwei und drei Dimensionen	115
a) Grundlegendes zum Random Walk	115
b) Analytische Ergebnisse für zwei und drei Dimensionen	118
c) Numerische Simulationen	120
d) Quasi-zweidimensionaler Random Walk	123
5.4 Random Walk und Experimente	126
a) Energietransfer in $RbMnF_3$ unter $[110]$ -Druck als <u>zweidimensionaler</u> Random Walk	126
b) Übergangsbereich zwischen zwei- und dreidimensionalem Energietransfer	130
5.5 Zusammenfassung der Diskussion	135
6. VIBRONISCHE UND ELEKTRONISCHE KOMPONENTE DES TRANSFER-MATRIXELEMENTS	136
6.1 Definition des Matrixelements	137
6.2 Berechnung des vibronischen Anteils	138
6.3 Elektronische Komponente als Funktion von Ein-Elektron-Orbitalen	143
6.4 Diskussion des Coulomb (C)- und Austausch-terms (A)	147
a) Relative Größen von C und A	147
b) Numerische Integration des Coulomb-Anteils	148
6.5 Zusammenfassung der Rechnungen zum Transfer-Matrixelement	151

	Seite
7. ZUSAMMENFASSUNG	152
8. ANHANG: METHODEN UND ERGEBNISSE DER ELASTIZITÄTS- THEORIE	156
8.1 Grundlagen der anisotropen Elastizitäts- theorie	157
8.2 Die Jahn-Teller-Verzerrung als elastischer Dipol	161
8.3 Deformationstensor und induzierte Ver- zerrung eines Jahn-Teller-Dipols	164
8.4 Wirkung von uniaxialem Druck	170
9. LITERATURVERZEICHNIS	172

1. EINLEITUNG

Der nichtstrahlende Transfer von elektronischer Anregung in kondensierter Materie spielt auf vielen Gebieten der Physik, aber auch der Chemie und Biologie, eine zentrale Rolle. Von besonderer Bedeutung ist der gerichtete Energietransfer in ein oder zwei Dimensionen, der z.B. bei der Photosynthese beobachtet wird.

Als Modellsysteme zum Studium dieser Prozesse bieten sich Manganfluoride und -chloride an. Die Zustände der am Transfer beteiligten Mn^{2+} -Ionen sind hier relativ stark lokalisiert. Aufgrund der Auswahlregeln (Spin und Parität) hat der niedrigste angeregte Mn-Zustand ${}^4\text{T}_1$ eine lange Lebensdauer. Dadurch kann der Transfer mit zeitaufgelöster Spektroskopie bequem beobachtet werden. In den letzten Jahren beschäftigten sich mehrere Arbeitsgruppen mit niederdimensionalen Substanzen wie z.B. CsMnBr_3 , Rb_2MnCl_4 [KAMB2] oder $\text{CsMnCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [JIA], um speziell den gerichteten Transfer zu untersuchen.

Im angeregten Zustand ${}^4\text{T}_1$ koppelt ein Mn-Ion über den Jahn-Teller-Effekt an Schwingungen seiner Umgebung an. Die dreifache elektronische Entartung wird durch eine Lageentartung ersetzt. Äußere Kraftfelder können diese Entartung und damit die Isotropie des ${}^4\text{T}_1$ -Zustandes aufheben. In der vorliegenden Arbeit wird untersucht, welche Auswirkungen die vibronische Kopplung auf die Eigenschaften des Energietransfers hat. Insbesondere soll geklärt werden, ob durch Anlegen von uniaxialem Druck an einen strukturell isotropen Kristall die Dimensionalität des Transfers reduziert werden kann.

Die Untersuchungen wurden an RbMnF_3 durchgeführt. Im Gegensatz zu ähnlichen Systemen wie MnF_2 [DIET] oder CsMnF_3 [MONC2] hat diese Substanz eine sehr einfache Kristallstruktur. Zum Jahn-Teller-Effekt in RbMnF_3 liegen detaillierte Ergebnisse vor, auf die in dieser Arbeit zurückgegriffen werden konnte [SOLO]. Als Sensoren für den Energietransfer dienen Mn^{2+} -Ionen, die durch Fremdatome in ihrer Nachbarschaft beeinflusst sind

und als effiziente Traps wirken. In RbMnF_3 ist die Emission aus zwei solchen lokalisierten Mn-Niveaus gut zu beobachten.

Die Arbeit ist wie folgt aufgebaut:

Zunächst werden wichtige Informationen zu den Mn^{2+} -Zuständen in RbMnF_3 bereitgestellt. Die elektronische Struktur und der Jahn-Teller-Effekt des ${}^4\text{T}_{1g}$ -Zustandes werden beschrieben. Die Wirkung von uniaxialem Druck wird diskutiert. Die Wechselwirkung der Mn-Ionen untereinander führt zum Bild des Frenkel-Exzitons bzw. des kleinen Polarons. Es folgt ein Ratengleichungssystem zur makroskopischen Beschreibung des Energietransfers zu Störstellen.

Kap. 3 gibt einen Überblick über den experimentellen Aufbau der zeitaufgelösten optischen Spektroskopie. Insbesondere wird auf das Photonen-Detektionssystem und die Erzeugung von uniaxialem Druck eingegangen.

In Kap. 4 sind die Meßergebnisse zum Energietransfer in RbMnF_3 zusammengestellt. Untersucht wird die zeitliche Entwicklung der Fluoreszenz aus intrinsischen und lokalisierten Mn^{2+} -Zuständen nach Anregung mit einem Laserpuls. Wichtiger Parameter ist neben der Temperatur uniaxialer Druck in kristallographischer [001]- und [110]-Richtung.

In Kap. 5 werden die Eigenschaften des Energietransfers in RbMnF_3 den Charakteristiken bekannter Modelle gegenüber gestellt. Die am besten geeignete Theorie wird ausgewählt; die Meßergebnisse werden mit den Aussagen des Modells verglichen. An dieser Stelle wird geklärt, ob man aus den experimentellen Beobachtungen auf zweidimensionalen Transfer bei angelegtem Druck schließen kann.

Der theoretische Teil dieser Arbeit (Kap. 6) analysiert das Übergangsmatrixelement einer Anregung zwischen benachbarten Mn-Ionen. Die vibronische und die elektronische Komponente werden ausgewertet, um die mikroskopische Ursache für das beobachtete Verhalten des Transfers zu finden. Die hierfür benötigten elastizitätstheoretischen Rechnungen sind im Anhang beschrieben.

2. ZUSTÄNDE VON Mn^{2+} IN $RbMnF_3$

Der Energietransfer zwischen Mn^{2+} -Ionen in Fluor-Mangan-Verbindungen wie $RbMnF_3$, MnF_2 , $KMnF_3$ wird im wesentlichen bestimmt durch die lokalen Eigenschaften der Mn^{2+} -Ionen. Die Coulomb-Wechselwirkung dieser Ionen untereinander ist klein. Dies kann man aus der geringen Dispersion der Mn^{2+} -Zustände schließen [GREE].

Im folgenden werden daher zunächst die Eigenschaften eines Mn^{2+} -Ions in $RbMnF_3$ ähnlich denen einer Übergangsmetall-Störstelle in einem optisch inerten Kristall behandelt. Das Kristallfeld der Umgebung bewirkt eine Aufspaltung und Verschiebung der elektronischen Niveaus des freien Mn^{2+} -Ions. Relaxationen aus höheren Zuständen erfolgen schnell im Vergleich zum Transfer-Prozeß. Der Energietransfer findet daher immer zwischen Mn^{2+} -Ionen im tiefsten angeregten Zustand statt; das ist hier der $^4T_{1g}$ -Zustand. Der Jahn-Teller-Effekt dieses orbitalen Triplets, $e \times T_1$, führt zu einer starken Elektron-Gitter-Wechselwirkung. Einfluß auf dieses Niveau haben außerdem weitere Effekte wie Spin-Bahn-Kopplung und Austausch-Wechselwirkung sowie äußerer uniaxialer Druck.

Daß die Mn^{2+} -Ionen miteinander wechselwirken und somit Energietransfer stattfindet, manifestiert sich in starker Fluoreszenz von Störstellen, die in sehr geringer Konzentration im Kristall vorhanden sind. Die korrekte Beschreibung des kollektiven Anregungszustandes ist die eines Frenkel-Exzitons bzw. kleinen Polarons. Dies wird im vorletzten Abschnitt dieses Kapitels diskutiert. Abschließend wird ein einfaches Trap-Modell vorgestellt.

2.1 DER KRISTALL RbMnF_3

Von allen Fluor-Mangan-Verbindungen hat RbMnF_3 den einfachsten Aufbau. Es kristallisiert in der kubischen Perovskitstruktur und bleibt im Gegensatz z.B. zu KMnF_3 auch bei tiefen Temperaturen ideal kubisch. Die Mn^{2+} -Ionen selbst bilden ein sc-Gitter mit der Gitterkonstante $a_0 = 4,25 \text{ \AA}$ (s. Abb. 2-1). Jedes Mn^{2+} -Ion ist umgeben von einem Oktaeder aus sechs F^- -Ionen im Abstand von $a_0/2$ und einem Würfel aus acht Rb^+ -Ionen im Abstand $a_0/\sqrt{2}$. Beide ergeben lokale kubische Symmetrie für ein Mn^{2+} -Ion. Die zugehörige Punktgruppe ist O_h .

RbMnF_3 wird bei $T_N = 83 \text{ K}$ antiferromagnetisch [TEAN]. Die Mn^{2+} -Ionen eines magnetischen Untergitters bilden eine fcc-Struktur mit einem Mn-Mn-Abstand von $a_0 \cdot \sqrt{2}$.

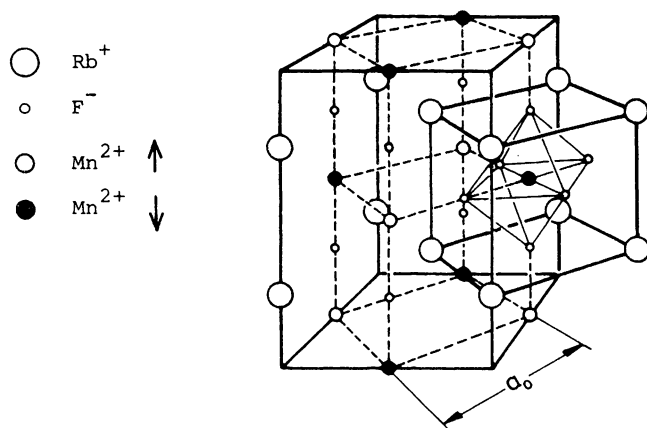


Abb. 2-1 Kristallstruktur von RbMnF_3 ; jedes Mn^{2+} -Ion befindet sich im Zentrum eines Fluor-Oktaeders und eines Rubidium-Würfels.

2.2 ELEKTRONISCHE ZUSTÄNDE VON Mn^{2+} IM KUBISCHEN KRISTALLFELD

Die elektronischen Energien und Wellenfunktionen des Mn^{2+} -Ions in Manganperovskiten werden durch die Ligandenfeldtheorie gut beschrieben (s. z.B. [GRIF]).

Mn^{2+} hat die Elektronenkonfiguration $[Ar]3d^5$. Der Hamilton-operator der fünf d-Elektronen eines Ions in $RbMnF_3$ hat dann die Form

$$H = \sum_{i=1}^5 \underbrace{\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - \frac{Z_{eff} \cdot e^2}{r_i} \right)}_{H_i} + \underbrace{\sum_{i>j=1}^5 e^2/r_{ij}}_{H_{el}} + \underbrace{\sum_{i=1}^5 V_{KF}(\vec{r}_i)}_{V_{KF}} \quad 2.2.1$$

mit

H_i : kinetische und potentielle Energie eines Elektrons im abgeschirmten Kernpotential; Z_{eff} = effektive Ladung

H_{el} : Wechselwirkung der 5 Elektronen untereinander

V_{KF} : potentielle Energie eines Elektrons im Feld der Liganden

Die Spin-Bahn-Kopplung ist kleiner als H_{el} und V_{KF} und wird zusammen mit anderen Effekten gleicher Größenordnung in Kap. 2.4 behandelt.

2.2.a) Eigenfunktionen ohne Elektron-Elektron-Wechselwirkung und Kristallfeld

Eigenfunktionen zu H_i sind wasserstoffähnliche 3d-Einelektronenzustände

$$\psi_i(\vec{r}) = R_{3d}(r) a_i(\theta, \phi) \quad i = 1 \dots 5 \quad 2.2.2$$

Ohne Berücksichtigung von V_{KF} und H_{el} sind sie entartet.

Für die Radialfunktionen $R_{3d}(r)$ können näherungsweise sog. Slaterfunktionen verwendet werden ([GRIF], Kap. 4.8). Sie haben dieselbe Form wie Wasserstoff-Radialfunktionen, der exponentielle Abfall wird jedoch modifiziert und damit die Abschirmung der Kernladung empirisch berücksichtigt. Für die 3d-Elektronen von Mn^{2+} lautet dieser Ansatz:

$$R_{3d}(r) \propto r^2 e^{-1.87r/a} \quad a = \text{Bohrscher Radius} \quad 2.2.3$$

Durch Einbau des Mn^{2+} -Ions in den Kristall ändert sich die Radialfunktion etwas, wie aus den leicht veränderten Racah-Parametern zu ersehen ist (s. unten). Sie ist jedoch in guter Näherung gleich für alle Subniveaus der $3d^5$ -Zustände.

Für die Winkelfunktionen können die Kugelflächenfunktionen $Y_m^2(\theta, \phi)$ benutzt werden. Oft ist aber eine symmetrie-adaptierte Darstellung sinnvoller. Die entsprechenden Linearkombinationen der Y_m^2 sind in Tab. 2-1 zusammengefaßt und in Abb. 2-2 skizziert.

Tab. 2-1 Linearkombination der Kugelflächenfunktionen Y_m^2 , die sich in der Gruppe O_h transformieren wie e_g u. t_{2g} (aus [BALL])

$$\left. \begin{aligned} \epsilon &= \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_2^2 + Y_{-2}^2) \propto (x^2 - y^2)/r^2 \\ \theta &= Y_0^2 \propto (3z^2 - r^2)/r^2 \end{aligned} \right\} e_g\text{-Orbitale}$$

$$\left. \begin{aligned} \zeta &= \frac{1}{i\sqrt{2}}(Y_2^2 - Y_{-2}^2) \propto xy/r^2 \\ \eta &= -\frac{1}{\sqrt{2}}(Y_1^2 - Y_{-1}^2) \propto xz/r^2 \\ \xi &= -\frac{1}{i\sqrt{2}}(Y_1^2 + Y_{-1}^2) \propto yz/r^2 \end{aligned} \right\} t_{2g}\text{-Orbitale}$$

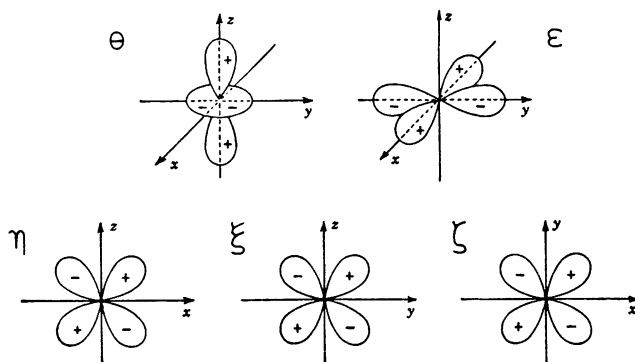


Abb. 2-2 Elektronendichten der Orbitale e_g (oben) und t_{2g} (unten)
(aus [BALL], Kap. 4c)

Fünf-Elektron-Eigenfunktionen zu $\sum_{i=1}^5 H_i$ sind antisymmetrische Produkte der ψ_i , z.B.

$$\left(\prod_{i=1}^5 R_{3d}(r_i) \right) |a_1^+ a_1^- a_3^+ a_4^+ a_5^-| \quad 2.2.4$$

\pm : Spin \uparrow, \downarrow

a_i : Ein-Teilchen-Funktionen Y_m^2 oder Linearkombination aus Tab. 2-1

$| \quad |$ bezeichnet die Slaterdeterminante

Unter Berücksichtigung des Pauli-Prinzips sind 252 solcher sog. Mikrozustände möglich ([SCHL], S. 241).

Wie nun der Einfluß von H_{el} und V_{KF} behandelt wird, hängt von deren relativen Größen ab. Im Falle der Fluor-Mangan-Verbindungen ist

$$V_{KF} < H_{el} \quad 2.2.5$$

Deshalb werden hier zunächst die Terme des freien Mn^{2+} -Ions unter Berücksichtigung von H_{el} betrachtet.

2.2.b) Wellenfunktionen und Energien des freien Mn^{2+} -Ions

Die 5-Elektron-Zustände im freien Ion können nach Gesamt-Spin S und -Bahndrehimpuls L klassifiziert werden (Russel-Saunders-Kopplung). Man erhält insgesamt 16 Multipllett-Terme ^{2S+1}L .

Zu jedem dieser Terme gibt es passende Linearkombinationen von Mikrozuständen, die Eigenfunktionen zu L^2 , L_z , S^2 , S_z sind. Sie werden bezeichnet mit

$$|LM_L SM_S\rangle \quad 2.2.6$$

Diese Funktionen lassen sich für zwei oder drei d-Elektronen relativ leicht bestimmen ([SCHL], Kap. BI.2.6), für fünf d-Elektronen ist das Verfahren jedoch ziemlich kompliziert.

Bei Berücksichtigung der Coulomb-Wechselwirkung H_{el} haben die 16 Terme verschiedene Energie. Die Berechnung verläuft wie folgt: Die Matrixelemente $\langle LM_L SM_S | \sum_{i,j=1}^5 e^2/r_{ij} | LM_L SM_S \rangle$ zerfallen aus Orthogonalitätsgründen in 2-Elektron-Integrale der Form (s. z.B. [BALL], Kap. 2d).

$$\begin{aligned} \langle R \cdot Y_{m_1}^2 \quad R \cdot Y_{m_2}^2 | \frac{1}{r_{12}} | R \cdot Y_{m_3}^2 \quad R \cdot Y_{m_4}^2 \rangle = \\ 2.2.7 \\ = \iint R_{3d}^2(r_1) R_{3d}^2(r_2) Y_{m_1}^*(\vec{r}_1) Y_{m_2}^*(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} Y_{m_3}(\vec{r}_1) Y_{m_4}(\vec{r}_2) d\tau_1 d\tau_2 \end{aligned}$$

Das Coulomb-Potential wird dann nach Kugelflächenfunktionen entwickelt; der winkelabhängige Teil des Integrals kann explizit berechnet werden.

Im radialabhängigen Teil erscheinen die sog. Slater-Condon-Parameter

$$F^K := e^2 \iint R_{3d}^2(r_1) R_{3d}^2(r_2) \frac{r_{<}^k}{r_{>^{k+1}}} r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2 \quad 2.2.8$$

mit $r_{<} = \min(r_1, r_2)$; $r_{>} = \max(r_1, r_2)$.

Da die Radialfunktion R_{3d} zu diesem Zweck nicht mit genügender Genauigkeit bekannt ist, werden üblicherweise die F^K nicht mit einer Funktion wie z.B. 2.2.3 explizit berechnet, sondern als freie Parameter behandelt. Sie werden so angepaßt, daß der energetische Abstand zwischen Grundzustand und den einzelnen Multiplett-Termen ^{2S+1}L mit spektroskopischen Daten übereinstimmt. Für d-Elektronen werden i.a. Linearkombinationen der F^K , die sog. Racah-Parameter A,B,C benutzt.

Gemäß der Hund'schen Regel ist der Grundzustand der 6S -Term. Dieser ist bzgl. der M_S 6-fach entartet. Der erste angeregte Zustand ist der 4G -Term, er ist 4-fach spin- und 9-fach bahn-entartet. Als Funktion der Racah-Parameter ausgedrückt, betragen ihre Energien

$$\begin{aligned} E(^6S) &= 10 A - 35 B \\ E(^4G) &= 10 A - 25 B + 5 C \quad [\text{GRIF}], \text{ Tab. 4.6} \end{aligned} \quad 2.2.9$$

Für das freie Mn^{2+} -Ion sind die Racah-Parameter

$$B = 918 \text{ cm}^{-1} \quad C = 3273 \text{ cm}^{-1} \quad [\text{CURI}] \quad 2.2.10$$

Die Termaufspaltung $^6S-^4G$ im freien Ion beträgt also $10 B + 5 C = 25545 \text{ cm}^{-1}$.

Für Mn^{2+} in RbMnF_3 sind diese Werte durch kovalente Bindungsanteile etwas modifiziert. Sie lauten:

$$B = 840 \text{ cm}^{-1} \quad C = 3080 \text{ cm}^{-1} \quad [\text{MEHR}] \quad 2.2.11$$

2.2.c) Kristallfeld-Terme in Schwachfeld-Näherung

Das Kristallfeld wird an dieser Stelle als Störung eingeführt (weak field approximation). Es ist zu schwach, um verschiedene Multiplett-Terme ^{2S+1}L zu vermischen.

Die Zustände des freien Mn^{2+} -Ions können nach den irreduziblen Darstellungen D_i der vollen Drehgruppe D_3 klassifiziert werden:

$${}^6S = D_0 \quad {}^4G = D_4 \quad 2.2.12$$

Basisfunktion für D_0 ist die Kugelflächenfunktion Y_0^0 , für D_4 sind es die Funktionen Y_m^4 , $m = -4 \dots 4$.

Die Gruppentheorie gibt nun Auskunft darüber, in welche Terme ein Zustand bei Erniedrigung der Symmetrie zerfällt. Das Kristallfeld hat die Symmetrie $O_h \subset D_3$. Reduzierung der Darstellungen D_0 und D_4 nach den irreduziblen Darstellungen der Gruppe O_h liefert:

$$D_0 = A_{1g} \quad D_4 = A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g} \quad 2.2.13$$

(in Mulliken-Bezeichnung; s. [KOST], Tab. 85).

Der Subskript g, der die gerade Parität der Darstellungen bei Inversion kennzeichnet, ist im folgenden meist weggelassen. Die 9-fache M_L -Entartung von 4G wird also aufgehoben. Es resultieren ein Singulett A_1 , ein Dublett E und 2 Triplettzustände T_1 und T_2 , die jedoch noch zufällig entartet sein können.

Die Wellenfunktionen dieser Kristallfeld-Terme können nun prinzipiell wie folgt bestimmt werden (z.B. 4G):

Man ermittelt die Linearkombinationen der Basisfunktionen Y_m^4 , die sich wie die Darstellungen A_1 , E, T_1 , T_2 unter den Symmetrioperationen der Punktgruppe O_h transformieren (s. Tab. 2-2).

Für den 4T_1 -Zustand sind in Tab. 2-3 die 5-Elektronen-Wellenfunktionen als Linearkombinationen der Funktionen $|LM_L S M_S\rangle$ (s. 2.2.6) angegeben.

Tab. 2-2 Linearkombination der Kugelflächenfunktionen y_4^m , klassifiziert gemäß ihren Transformationseigenschaften in O_h (aus [BALL], App. 4II)

G	T_2	$\begin{cases} \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_4^2 - Y_4^{-2}) \\ \sqrt{\frac{7}{8}} Y_4^{-1} - \sqrt{\frac{7}{8}} Y_4^1 \\ \sqrt{\frac{7}{8}} Y_4^1 - \sqrt{\frac{7}{8}} Y_4^{-1} \end{cases}$
	A_1	$\sqrt{\frac{7}{12}} Y_4^0 + \sqrt{\frac{5}{12}} (Y_4^4 + Y_4^{-4}) \frac{1}{\sqrt{2}}$
	E	$\begin{cases} \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_4^2 + Y_4^{-2}) \\ \sqrt{\frac{5}{12}} Y_4^0 - \sqrt{\frac{7}{12}} (Y_4^4 + Y_4^{-4}) \frac{1}{\sqrt{2}} \end{cases}$
	T_1	$\begin{cases} \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_4^4 - Y_4^{-4}) \\ \sqrt{\frac{7}{8}} Y_4^{-1} + \sqrt{\frac{7}{8}} Y_4^1 \\ \sqrt{\frac{7}{8}} Y_4^1 + \sqrt{\frac{7}{8}} Y_4^{-1} \end{cases}$

Tab. 2-3 Wellenfunktionen von ${}^4T_{1g}$ aus der weak-field-Näherung

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (|4 \ 4 \ \frac{3}{2} \ M_S\rangle - |4 \ -4 \ \frac{3}{2} \ M_S\rangle)$$

$$\sqrt{\frac{7}{8}} |4 \ -1 \ \frac{3}{2} \ M_S\rangle + \sqrt{\frac{1}{8}} |4 \ 3 \ \frac{3}{2} \ M_S\rangle$$

$$\sqrt{\frac{7}{8}} |4 \ 1 \ \frac{3}{2} \ M_S\rangle + \sqrt{\frac{1}{8}} |4 \ -3 \ \frac{3}{2} \ M_S\rangle$$

Die Energien der Kristallfeld-Terme, z.B. von 4T_1 , erhält man durch explizites Berechnen des Matrixelementes $\langle {}^4T_1 | V_{KF} | {}^4T_1 \rangle$. Es enthält 1-Elektron-Integrale der Form

$$\int R_{3d}(r) Y_{m_1}^{2*} V_{KF}(\vec{r}) R_{3d}(r) Y_{m_2}^2 d\tau \quad 2.2.14$$

Zur Berechnung wird wieder der Stör-Hamilton-Operator in Kugelflächenfunktionen entwickelt:

$$V_{KF}(\vec{r}) = \sum_{l,m=0}^{\infty} B_{lm}(r) Y_m^l(\theta, \phi) \quad 2.2.15$$

Wegen Orthogonalität der Y_m^1 liefern nur Anteile mit $l = 0, 2, 4$ einen endlichen Beitrag zu 2.2.14.

Die Symmetrie von V_{KF} (6 Liganden auf Oktaederecken) schränkt die nicht-verschwindenden Anteile weiter ein. Übrig bleibt

$$V_{KF}(\vec{r}) = B_{00}(r)Y_0^0 + B_{40}(r)Y_0^4 + B_{44}(r)(Y_4^4 + Y_{-4}^4) \quad 2.2.16$$

Die Koeffizienten sind z.B. in [SCHL], Tab. B20 tabelliert.

Als Ergebnis erhält man die Energien der Kristallfeld-Terme als Funktion der Kristallfeldstärke Dq . Dq ist im Punktladungsmodell gegeben durch

$$Dq = \frac{1}{6} \frac{e^2 \langle r^4 \rangle}{R^5} \quad 2.2.17$$

mit R: Mangan-Ligand-Abstand

r: Ausdehnung der Radialfunktion von Mn^{2+}

Unter Verwendung der Racah-Parameter nach 2.2.11 erhält man das in Abb. 2-3 gezeigte Aufspaltungsmuster.

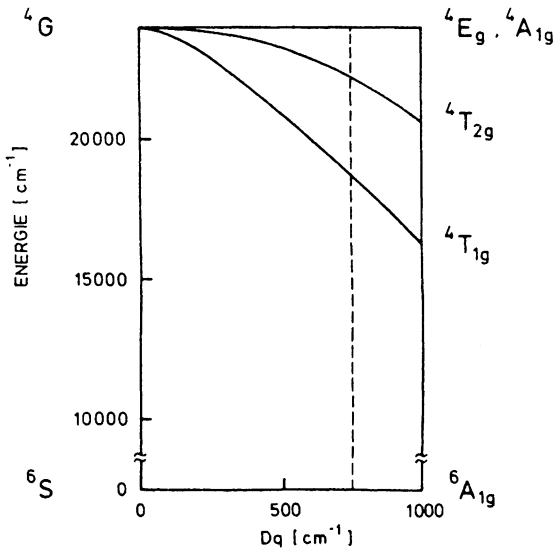


Abb. 2-3 Term-aufspaltung von $4G$ im kubischen Kristallfeld; verwendete Racah-Parameter: $B=840\text{cm}^{-1}$, $C=3080\text{cm}^{-1}$; gestrichelte Linie: Wert von Dq für $RbMnF_3$ (780cm^{-1}); (nach [KÖNI])

Der tiefste, für den Energietransfer relevante Zustand ist also der ${}^4T_{1g}$ -Zustand. Bei einer Kristallfeldstärke von $Dq = 780 \text{ cm}^{-1}$ in RbMnF_3 liegt er 19060 cm^{-1} über dem Grundzustand ${}^6A_{1g}$ [MEHR]. Während alle diese Kristallfeld-Terme im Absorptionsspektrum sichtbar sind, ist Emission nur aus 4T_1 zu beobachten.

2.2.d) Wellenfunktionen der Starkfeldnäherung

Obwohl in RbMnF_3 $V_{\text{KF}} < V_{\text{el}}$ ist, konnte gezeigt werden, daß auch die sog. "strong field approximation" korrekte Eigenfunktionen und -Werte liefert [KÖNI]. In dieser Näherung wird zunächst ein d-Elektron im kubischen Kristallfeld behandelt, anschließend wird die Elektron-Elektron-WW als Störung eingeführt. Diese Betrachtungsweise liefert einfachere Ausdrücke für die gestörten Eigenfunktionen als 2.2.6 und wird deshalb hier kurz referiert.

Als Basisfunktionen dienen jetzt die Ein-Elektron-Funktionen $\epsilon, \theta(e_g)$ und $\zeta, \eta, \xi(t_{2g})$ aus Tab. 2-1. In einem kubischen Kristallfeld der Form wie in Gl. 2.2.16 haben diese Funktionen verschiedene Energieeigenwerte:

$$E(e_g) = + 6Dq \quad E(t_{2g}) = -4Dq \quad 2.2.18$$

([BALL], Kap. 4c)

Sind m t_{2g} -Orbitale und n e -Orbitale besetzt ($n+m=5$), so beträgt die Energie dieses 5-Elektron-Zustandes (ohne Elektron-Elektron-WW) einfach

$$\langle t^m e^n | \sum_{i=1}^5 V_{\text{KF}}(\vec{r}_i) | t^m e^n \rangle = (-4m+6n)Dq \quad 2.2.19$$

$|t^m e^n\rangle$ sind natürlich wieder Slaterdeterminanten gemäß 2.2.4.

In der strong field approximation wird an dieser Stelle H_{el} als Störung eingeführt. Im Gegensatz zu Kap. 2.2.c) vermischt der Störoperator die reinen Zustände $|t^m e^n\rangle$, die Matrix $\langle t^{m_1} e^{n_1} | H_{\text{el}} | t^{m_2} e^{n_2} \rangle$ ($m_1+n_1=5=m_2+n_2$) ist nicht diagonal. Diese

Matrizelemente sind z.B. in [GRIF], Tab. A30, aufgelistet. Als Konsequenz sind die Kristallfeldterme 6A_1 , 4T_1 , 4E , 4A_1 , 4T_2 , wie sie aus der Schwachfeldnäherung hergeleitet wurden, als Linearkombination dieser $|t^m e^n\rangle$ zu schreiben.

Allein mit Symmetrieargumenten kann die Anzahl der beteiligten $|t^m e^n\rangle$ -Zustände stark eingeschränkt werden: Die Gesamt-Symmetrie dieser Zustände muß kompatibel sein mit derjenigen der Terme 6A_1 , 4T_1 etc.

Die Zustände $|t^m e^n\rangle$ lassen sich analog zu den Multipllett-Termen $|L M_L S M_S\rangle$ wieder in irreduzible Darstellungen von O_h zerlegen ([GRIF], Tab. A25). Ein Anteil A_1 mit $S = 5/2$ ist nur bei $t^3 e^2$ vorhanden, ein Anteil T_1 mit $S = 3/2$ nur bei $t^4 e^1$, $t^2 e^3$, $t^3 e^2$. Die Wellenfunktionen von 6A_1 (6S) und 4T_1 (4G) lassen sich also durch folgende Starkfeld-Konfigurationen beschreiben:

$$\begin{aligned} |{}^6A_1 ({}^6S)\rangle &= |t^3 e^2\rangle \\ |{}^4T_1 ({}^4G)\rangle &= \alpha |t^4 e\rangle + \beta |t^3 e^2\rangle + \gamma |t^2 e^3\rangle \end{aligned} \quad 2.2.20$$

Zur Bestimmung von α, β, γ muß die Coulomb-Wechselwirkung explizit berechnet werden. Die dazu nötige Auswertung des Matrizelements $\langle {}^4T_1 | \sum_{i,j=1}^5 e^2/r_{ij} | {}^4T_1 \rangle$ verläuft auf gleiche Weise wie in Kap. 2.2.b) für die $|L M_L S M_S\rangle$ -Zustände. Einsetzen der konkreten Werte für die Racah-Parameter und das Kristallfeld von $RbMnF_3$ ergibt für den 4T_1 -Zustand:

$$\alpha = 0.977 \quad \beta = 0.152 \quad \gamma = -0.148 \quad 2.2.21$$

[CHEN]

Der Zustand 4T_1 ist also praktisch nur aus $|t^4 e\rangle$ aufgebaut:

$$|{}^4T_{1g} ({}^4G)\rangle \approx |t^4 e\rangle \quad 2.2.22$$

Die Spins von t^4 können zu $S = 1$ und $S = 0$ koppeln; aus t^4 , $S = 0$ kann aber der Zustand $t^4 e$, $S = 3/2$ nicht aufgebaut werden.

Zu t^4 , $S = 1$ gehören nun die Produkte

$$+|\xi^+\xi^-\eta^+\zeta^+|, \quad -|\xi^+\eta^+\eta^-\zeta^+|, \quad +|\xi^+\eta^+\zeta^+\zeta^-|$$

aus Einteilchen-Orbitalen ([GRIF], Tab. A24).

(\pm : Spin up/down). Unter Beachtung der Kopplungs-Koeffizienten $E \times T_1$ ([GRIF], Tab. A20) lassen sich nun die effektiven 5-Elektron-Wellenfunktionen in einfacher Form angeben [SOLO]:

$$|{}^4T_{1g}({}^4G)(t^4e), X\rangle = 1/2|\xi^+\xi^-\eta^+\zeta^+\theta^+\rangle - \frac{\sqrt{3}}{2}|\xi^+\xi^-\eta^+\zeta^+\epsilon^+\rangle \quad 2.2.23a$$

$$|{}^4T_{1g}({}^4G)(t^4e), Y\rangle = -1/2|\xi^+\eta^+\eta^-\zeta^+\theta^+\rangle - \frac{\sqrt{3}}{2}|\xi^+\eta^+\eta^-\zeta^+\epsilon^+\rangle \quad b$$

$$|{}^4T_{1g}({}^4G)(t^4e), Z\rangle = -|\xi^+\eta^+\zeta^+\zeta^-\theta^+\rangle \quad c$$

Jeder dieser Zustände ist 4-fach spinentartet, die gesamte Entartung des ${}^4T_{1g}$ -Zustandes beträgt also ohne sonstige Einflüsse (s. Kap. 2.4) zwölf.

Wegen $S = 5/2$ müssen im Zustand 6A_1 alle fünf Orbitale $\xi, \eta, \zeta, \theta, \epsilon$ einfach besetzt sein. Es ist daher

$$|{}^6A_1({}^6S)(t^3e^2)\rangle = -|\xi^+\eta^+\zeta^+\theta^+\epsilon^+\rangle \quad 2.2.24$$

X, Y und Z in 2.2.23 bezeichnen die Symmetrieachsen der 4T_1 -Wellenfunktionen. Der Zustand Z z.B. geht aus dem vollsymmetrischen Grundzustand 6A_1 durch Vernichtung des Orbitals ϵ^+ und Erzeugung von ζ^- hervor. Beide Orbitale sind aber invariant unter Spiegelung an der xy -Ebene (s. Tab. 2-1). Angemerkt werden soll auch noch, daß Rotation um die Z -Achse um Winkel $n \cdot \pi/2$ ($n \in \mathbb{N}$) nur das Vorzeichen von ϵ und ζ , also auch von $({}^4T_1, Z)$ beeinflusst.

In diesem Abschnitt wurden also die rein elektronischen Zustände eines Mn^{2+} -Ions in $RbMnF_3$ diskutiert. Durch Elektron-Elektron-Wechselwirkung bilden die fünf d-Elektronen verschiedene Multi-

plett-Terme. Der Grundzustand ist 6S , der erste angeregte 4G . Das kubische Kristallfeld der F^- und Rb^+ -Ionen vermischt diese Terme praktisch nicht, führt aber zur Aufspaltung von 4G in die Kristallfeldzustände 4T_1 , 4T_2 , E und A_1 . Die jeweiligen Energien werden in der Schwachfeldnäherung mit dem Kristallfeld als Störung berechnet. Die zugehörigen Wellenfunktionen sind jedoch nur äußerst umständlich zu bestimmen. Einfache Ausdrücke für diese Funktionen erhält man über die Starkfeldnäherung. Hier wird zunächst ein Elektron im Kristallfeld untersucht, dann die Elektron-Elektron-Wechselwirkung als Störung eingeführt.

2.3 DER JAHN-TELLER-EFFEKT DES ${}^4T_{1g}$ -ZUSTANDES

Im vorherigen Abschnitt wurde nur die elektronische Wechselwirkung eines Mn^{2+} -Ions mit seiner Umgebung in Form des Kristallfeldes der starren Liganden betrachtet. Wesentlichen Einfluß auf die Mn^{2+} -Zustände und den Energietransfer zwischen benachbarten Mn^{2+} -Ionen hat aber auch die Elektron-Gitter-Wechselwirkung. In Abb. 2-4 ist illustriert, wie ein angeregtes Mn^{2+} -Ion seine Umgebung verzerren kann. Beschrieben wird diese Wechselwirkung durch den Jahn-Teller-Effekt (JTE).

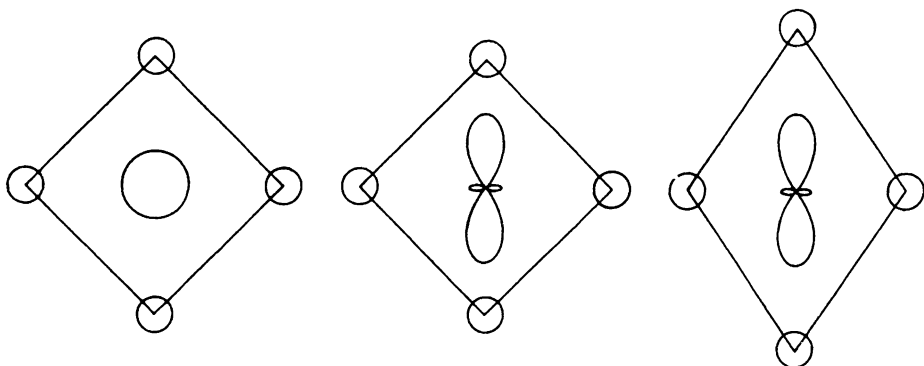


Abb. 2-4 Illustration der Gitterverzerrung, die ein angeregtes Mn^{2+} -Ion in seiner Umgebung bewirkt; wesentlich ist die Anisotropie des elektronischen Zustandes, die mit orbitaler Entartung korreliert ist; links: Elektronenwolken von $F^-(O)$ und Mn^{2+} im Grundzustand; Mitte: Mn^{2+} angeregt, energetisch ungünstige Lage der F^- -Ionen; rechts: durch Auslenkung der F^- -Ionen ist die Energie minimalisiert.

Das Jahn-Teller-Theorem besagt, daß jede symmetrische Koordination eines Ions mit orbitaler Entartung instabil ist gegen Verzerrungen, die diese Entartung in erster Ordnung aufheben (s. z.B. [STUR]).

Wie schon vorne erwähnt, ist ein angeregter Mn^{2+} -Zustand stark lokalisiert. Die wesentlichen Auswirkungen des JTE lassen sich

daher aus einem quasimolekularen Bild herleiten. Betrachtet wird nur ein Mn^{2+} -Ion mit seiner nächsten Umgebung, d.h. ein $(\text{MnF}_6)^{4-}$ -Oktaeder. Für diesen Komplex werden im folgenden diejenigen Verzerrungen bestimmt, die mit dem elektronischen 4T_1 -Zustand wechselwirken können. Der Oktaeder ist jedoch Teil des Kristalles. Dies kann dadurch berücksichtigt werden, daß seine Auslenkungen aus Kristallphononen aufgebaut werden. Die Linearkombinationen aus Kristallmoden $\vec{u}(\lambda, \vec{k})$ (λ : Zweig; \vec{k} : Wellenvektor) sind so zu wählen, daß die Verzerrung an einem Ort lokalisiert bleibt (Cluster-Modell, [SOLO]). Die Frequenz der zugehörigen Normalschwingungen wird also nicht allein durch die lokale Mn-F-Kraftkonstante bestimmt, sondern resultiert aus einer Mittelung über das Phononenspektrum.

2.3.a) Normalmoden des $(\text{MnF}_6)^{4-}$ -Oktaeders

Die Verzerrungen des $(\text{MnF}_6)^{4-}$ -Oktaeders werden zweckmäßigerweise durch Normalkoordinaten Q_i ausgedrückt. Die erweiterten Wellenfunktionen des 4T_1 -Zustandes haben nun die Form

$$|\psi_{\vec{x}}(\vec{r}_1, Q_i)\rangle \quad 2.3.1$$

\vec{r}_1 : Koordinaten der Elektronen, $l = 1 \dots 5$

Q_i : Auslenkungen der Fluor-Kerne, $i = 1 \dots 6$

Der Hamilton-Operator von 2.2.1 ist zu ergänzen durch die potentielle und kinetische Energie der Fluor-Kerne:

$$H_{\text{vib}} = \frac{1}{2} \sum_i (\nu_i \omega_i^2 Q_i^2 + \frac{p_i^2}{\mu_i}) \quad 2.3.2$$

mit

$$\begin{array}{l} \omega_i: \\ \nu_i: \text{effektive(r)} \\ p_i: \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \text{Frequenz} \\ \text{Masse} \\ \text{Impuls} \end{array} \right\} \text{ der } i\text{-ten Normalmode}$$

Außerdem ist V_{KF} zu erweitern durch ein Wechselwirkungspotential

$$V_{el-vib}(Q_i, \vec{r}_1) \quad 2.3.3$$

Es beschreibt die zusätzliche potentielle Energie der Mn^{2+} -Elektronen im Feld der nun beweglichen Fluor-Liganden. Für 3d-Systeme ist eine lineare Näherung von V_{el-vib} ausreichend. Es ist dann

$$V_{el-vib} \approx V_0(\vec{r}_1) + \sum_i \frac{\partial V}{\partial Q_i} \cdot Q_i \quad 2.3.4$$

Zu beachten ist, daß V_{el-vib} auf die 3 entarteten 4T_1 -Zustände x, y, z wirkt. Daher ist

$$\frac{\partial V}{\partial Q_i} = \underbrace{(\langle j | \frac{\partial V}{\partial Q_i} | k \rangle)}_{j,k = x,y,z} \quad 2.3.5$$

3x3-Matrix der Elektron-Vibrations-Wechselwirkung

$V_0(\vec{r}_1)$ ist der Anteil von V_{el-vib} bei unverzerrter Umgebung ($Q_i = 0$ für alle i), d.h.

$$V_0(\vec{r}_1) = V_{KF} \quad 2.3.6$$

Da das Elektronensystem sich adiabatisch auf die jeweiligen F^- -Ionenlagen einstellt, wird explizite Abhängigkeit der $\partial V / \partial Q_i$ von \vec{r}_1 nicht berücksichtigt. Es koppeln die Normalmoden des $(MnF_6)^{4-}$ -Oktaeders an den elektronischen 4T_1 -Zustand an, für die $\partial V / \partial Q_i \neq 0$ ist.

Jede mögliche Normalschwingung Q_i läßt sich einer irreduziblen Darstellung Γ der Punktgruppe des Systems, O_h , zuordnen. Damit die Matrixelemente $\langle j | \partial V / \partial Q_i | k \rangle$ nicht verschwinden, muß Γ im symmetrischen Produkt des elektronischen Zustandes, $[T_1 \times T_1]$ enthalten sein ([STUR], Kap. I.3).

Es ist

$$[T_1 \times T_1] = A_1 + E + T_2 \quad 2.3.7$$

für die Gruppe O_h ([GRIF], Tab. A23).

Werden die Auslenkungen der F^- -Ionen wie in Abb. 2-5 durchnummeriert, so ergeben sich aus 2.3.7 die in Tab. 2-4 angegebenen Normalmoden. Q_A , Q_θ und Q_ϵ sind zusätzlich in Abb. 2-6 skizziert.

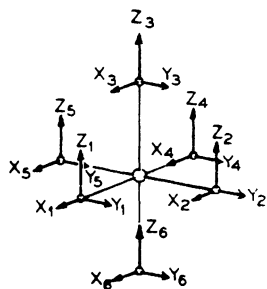


Abb. 2-5 Definition der Fluor-Auslenkungen eines $(MnF_6)^{4-}$ -Oktaeders

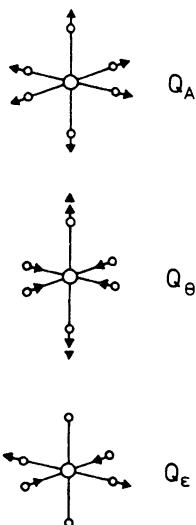


Abb. 2-6 Normalmoden eines $(MnF_6)^{4-}$ -Oktaeders der Darstellung A und E

Den Normalmoden zu T_2 entsprechen Scherungen des Oktaeders. In unserem Fall sind die Kopplungskonstanten $\langle j | \partial V / \partial Q_1 | k \rangle$ an Verzerrungen der Symmetrie T_2 vernachlässigbar. Denn der JTE des 4T_1 -Zustandes wird vor allem durch das ungepaarte e_g -Elektron

verursacht ([STUR], S. 151) (vgl. 2.2.22: $|^4T_1\rangle \approx |t^4e\rangle$). Dieses e_g -Elektron kann aber nur an Verzerrungen vom Typ A_1 oder E an-koppeln; denn es gilt

$$[E \times E] = A_1 + E \quad ([GRIF], \text{Tab. A23}) \quad 2.3.8$$

Tab. 2-4 Normalmoden eines $(MnF_6)^{4-}$ -Oktaeders zur Darstellung A_1, E, T_2 ; Bezeichnung der Kernkoordinaten nach Abb. 2-5; nach [STUR], Tab. 2

Zur Darstellung A_1 ("breathing mode")

$$Q_A = \frac{1}{\sqrt{6}} (x_1 - x_4 + y_2 - y_4 + z_3 - z_6)$$

Zur Darstellung E:

$$Q_\theta = \frac{1}{\sqrt{12}} ((-x_1 + x_4) - (y_2 - y_5) + 2(z_3 - z_6))$$

$$Q_\epsilon = \frac{1}{2} (x_1 - x_4 - (y_2 - y_5))$$

Zur Darstellung T_2 :

$$Q_\xi = \frac{1}{2} (z_2 - z_5 + y_3 - y_6)$$

$$Q_\eta = \frac{1}{2} (x_3 - x_6 + z_1 - z_4)$$

$$Q_\zeta = \frac{1}{2} (y_1 - y_4 + x_2 - x_5)$$

Im weiteren werden daher nur die Moden Q_A , Q_θ und Q_ϵ betrachtet. Für Schwingungsmoden der gleichen Darstellung sind die Eigenfrequenzen identisch:

$$\omega_\epsilon = \omega_\theta =: \omega_E \quad 2.3.9$$

Ebenso sind, bis auf Symmetrie-Vorfaktoren, die Kopplungskonstanten gleich. Letztere werden mit Hilfe des Wigner-Eckart-Theorems bestimmt. Es zeigt sich, daß $\langle j | \partial V / \partial Q_i | k \rangle$ diagonal ist für $i = A, \theta, \epsilon$; die elektronischen Zustände x, y, z werden also durch die vibronische Kopplung nicht vermischt.

2.3.b) Hamilton-Operator und Wellenfunktionen

Die zusätzlichen Terme zum Hamilton-Operator von 2.2.1 lauten nun konkret:

$$\begin{aligned}
 H_{\text{vib}} + (V_{\text{el-vib}} - V_0) = \\
 = \frac{1}{2} \left(\frac{p_A^2}{m} + m\omega_A^2 Q_A^2 \right) + \frac{1}{2} \left(\frac{p_\theta^2 + p_\epsilon^2}{m} + m\omega_E^2 (Q_\theta^2 + Q_\epsilon^2) \right) + \quad 2.3.10 \\
 + A_A \begin{pmatrix} Q_A \\ Q_A \\ Q_A \end{pmatrix} + A_E \begin{pmatrix} -\sqrt{3}/2 \, Q_\epsilon + Q_\theta/2 & +\sqrt{3}/2 \, Q_\epsilon + Q_\theta/2 & -Q_\theta \end{pmatrix}
 \end{aligned}$$

$m = F^-$ -Masse

$$\left. \begin{aligned} A_A &= \langle z | \partial V / \partial Q_A | z \rangle \\ A_E &= -\langle z | \partial V / \partial Q_\theta | z \rangle \end{aligned} \right\} \text{Elektron-Vibrations-Kopplungskräfte}$$

Aus dieser Form des Hamiltonoperators lassen sich nun die Konsequenzen des JTE ablesen. Eine Anregung z.B. im elektronischen 4T_1 -Z-Zustand verzerrt den $(\text{MnF}_6)^{4-}$ -Oktaeder bzgl. der Normalauslenkungen Q_A und Q_θ . Die Größen \tilde{Q}_A bzw. \tilde{Q}_θ dieser JT-Verzerrungen sind gegeben durch

$$\tilde{Q}_i = \frac{A_i}{m\omega_i^2}; \quad i = A, \theta \quad 2.3.11$$

$m\omega_i^2$ ist dabei die Kraftkonstante der Mode Q_i .

Die Energieabsenkung bezogen auf den Fall, daß das Mn^{2+} -Ion sich zwar im Zustand 4T_1 , aber bei $Q_i = 0$ befindet, beträgt

$$E_A = \frac{A_A^2}{2m\omega_A^2} = \frac{1}{2} \cdot \tilde{Q}_A^2 \omega_A^2 \cdot m \quad E_E = \frac{A_E^2}{2m\omega_E^2} = \frac{1}{2} \cdot \tilde{Q}_\theta^2 \omega_E^2 \cdot m := E_{\text{JT}} \quad 2.3.12$$

E_E wird auch als die Jahn-Teller-Energie bezeichnet. In Tab. 2-5 sind für RbMnF_3 die Werte für A, ω, E und \tilde{Q} zusammengestellt. Die Jahn-Teller-Kopplungskräfte können aus Kristallfeldrechnungen [CHEN] oder aus Druckexperimenten (s. Kap. 2.4.b) gewonnen werden. $E_E / \hbar\omega_E$ ist über die Ham-Reduktion der Spin-Bahn-

Kopplung direkt meßbar (s.u.) und beträgt 1.6 ± 0.2 [CHEN].
Daraus erhält man ω_E . ω_A muß abgeschätzt werden [SOLO].

Tab. 2-5 Jahn-Teller-Effekt von $Mn^{2+}-T_{1g}$ in $RbMnF_3$:
Kopplungskonstanten A, Clusterfrequenzen ω ,
Verzerrungsenergien E, Größe der Verzerrungen
 \tilde{Q} für die Schwingungsmoden vom Typ A und E;
Daten aus [SOLO] und [CHEN]

	A_i [N]	$\hbar\omega_i$ [cm ⁻¹]	E_i [cm ⁻¹]	\tilde{Q}_i [Å]
i = A	$-2.23 \cdot 10^{-9}$	400	703	-0.125
i = E	$+1.3 \cdot 10^{-9}$	287	458	+0.14

Die Wechselwirkung mit der vollsymmetrischen Mode Q_A ändert die Symmetrie der Mn^{2+} -Umgebung nicht. Die Mn^{2+} -Elektronen bewegen sich für alle 3 elektronischen Zustände $|^4T_1, x, y, z\rangle$ in einem harmonischen Oszillatorpotential

$$V(Q_A) = \frac{1}{2} m\omega_A^2 (Q_A - \tilde{Q}_A)^2 - \frac{A_A^2}{2m\omega_A^2} \quad 2.3.13$$

Aufgrund der Wechselwirkung mit Q_θ und Q_ϵ sind sie außerdem einem 2-dimensionalen harmonischen Potential $V_2(Q_\epsilon, Q_\theta)$ ausgesetzt. Die Wirkung ist jedoch völlig anders als bei $V(Q_A)$.

$V_2(Q_\epsilon, Q_\theta)$ besteht aus drei separaten Potentialen für die Elektronen im Zustand $(^4T_1, x)$, $(^4T_1, y)$, $(^4T_1, z)$ (s. 2.2.23).

In Abb. 2-7 ist dies veranschaulicht.

Zu beachten ist, daß die 3 Potentialminima ohne weitere Störung entartet sind. Bei $T \lesssim 20$ K ist sicher nur der Schwingungsgrundzustand besetzt ($\hbar\omega_E = 187$ cm⁻¹!). Die elektronischen Zustände x, y, z sind daher jeweils einem der drei Potentiale zuzuordnen. Die kombinierten vibronisch-elektronischen Wellenfunktionen des 4T_1 -Zustandes lassen sich dann als Born-Oppenheimer-Produkte schreiben:

$$\begin{aligned}
 \psi_x &= ({}^4T_{1g}x) \cdot F_A(Q_A - \tilde{Q}_A) \cdot F_\theta(Q_\theta + \frac{1}{2}\tilde{Q}_\theta) F_\epsilon(Q_\epsilon - \frac{\sqrt{3}}{2}\tilde{Q}_\theta) \\
 \psi_y &= ({}^4T_{1g}y) \cdot F_A(Q_A - \tilde{Q}_A) \cdot F_\theta(Q_\theta + \frac{1}{2}\tilde{Q}_\theta) F_\epsilon(Q_\epsilon + \frac{\sqrt{3}}{2}\tilde{Q}_\theta) \\
 \psi_z &= ({}^4T_{1g}z) \cdot F_A(Q_A - \tilde{Q}_A) \cdot F_\theta(Q_\theta - \tilde{Q}_\theta) F_\epsilon(Q_\epsilon)
 \end{aligned}
 \tag{2.3.14}$$

nach [CHEN]

Die F_i sind dabei harmonische Oszillator-Funktionen im Schwingungsgrundzustand; die Ruhelagen sind auf der Q_ϵ - und Q_θ -Achse verschoben.

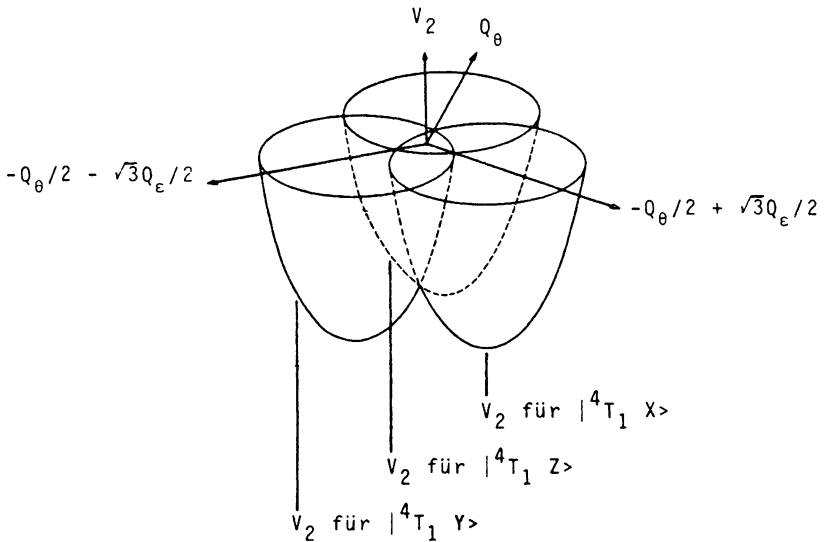


Abb. 2-7 Zweidimensionales harmonisches Oszillator-Potential $V_2(Q_\epsilon, Q_\theta)$; jeweils unterschiedliche Ruhelagen für 4T_1 -Elektronen in den Zuständen x, y, z (nach [STUR])

2.3.c) Der Ham-Effekt

Die Zuordnung der elektronischen Wellenfunktionen x, y, z zu drei separierten Potentialtöpfen hat eine wichtige Konsequenz für Operatoren σ , die diese drei Zustände vermischen: Nicht-Diagonal-Elemente werden um den sogenannten Ham-Faktor R_E reduziert (s. z.B. [GEBH]).

z.B. ist

$$\langle \psi_x | \sigma | \psi_y \rangle = \langle {}^4T_1 x | \sigma | {}^4T_1 y \rangle.$$

$$\cdot \langle F_A(Q_A - \tilde{Q}_A) | F_A(Q_A - \tilde{Q}_A) \rangle + = 1$$

2.3.15

$$\cdot \langle F_\theta(Q_\theta + \frac{1}{2}\tilde{Q}_\theta) | F_\theta(Q_\theta + \frac{1}{2}\tilde{Q}_\theta) \rangle + = 1$$

$$\cdot \langle F_\epsilon(Q_\epsilon - \frac{1}{2}\sqrt{3}\tilde{Q}_\theta) | F_\epsilon(Q_\epsilon + \frac{1}{2}\sqrt{3}\tilde{Q}_\theta) \rangle$$

Der Ausdruck mit F_ϵ ergibt (s. z.B. [IMBU], Gl. 1.46) $e^{-\frac{m\omega_E}{2\hbar} \cdot 3\tilde{Q}_\theta^2}$.
Mit 2.3.12 erhält man

$$R_E = e^{-\frac{3}{2} E_{JT}/\hbar\omega_E} = 0.091 \quad \text{nach Tab. 2-5} \quad 2.3.16$$

Diese Reduktion ist besonders für die Spin-Bahn-Kopplung von Bedeutung (s. Kap. 2.4.c), Abb. 2-10).

Dieser Abschnitt behandelte also die Elektron-Vibrations-Kopplung im Mn^{2+} - 4T_1 -Zustand. Es wurde gezeigt, daß Wechselwirkung praktisch nur mit den Schwingungsmoden Q_A sowie Q_θ und Q_ϵ des $(MnF_6)^{4-}$ -Oktaeders stattfindet. Eine Anregung ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$ verzerrt diesen Oktaeder. Das Potential der vollsymmetrischen Mode A hat gleichen Einfluß auf alle Komponenten von 4T_1 . Im Q_θ - Q_ϵ -Raum wirken jedoch drei gut separierte Potentiale auf die orbitalen Anteile x, y und z . Ohne weitere Störung sind sie energetisch entartet. Matrixelemente zwischen unterschiedlichen Komponenten sind um den Ham-Faktor reduziert.

2.4 EINFLUSS VON AUSTAUSCHFELD, SPIN-BAHN-KOPPLUNG UND UNIAXIALEM DRUCK

Die bisher abgeleiteten Aussagen über die beiden tiefsten Mn^{2+} -Zustände lauten kurz zusammengefaßt:

Der Singulett-Zustand ${}^6\text{A}_1$ zeigt keine Bahnentartung, besitzt aber die Spinkomponenten $m_s = -\frac{5}{2}, -\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}$. Ankopplung an Schwingungsmoden liegt praktisch nicht vor.

Der ${}^4\text{T}_1$ -Zustand hat die Bahn-Komponenten x, y, z , die unterschiedlich an die Schwingungsmoden $Q_A, Q_\theta, Q_\epsilon$ ankoppeln. Die Energien sind gleich. Jede dieser Komponenten ist wegen $S = 3/2$ vierfach spin-entartet.

Austauschfeld, Spin-Bahn-Kopplung und uniaxialer Druck heben die 6- bzw. 12-fachen Entartungen von ${}^6\text{A}_1$ und ${}^4\text{T}_1$ vollständig auf. Die 3 Effekte bewirken Aufspaltungen gleicher Größenordnung bis ca. 100 cm^{-1} . Bei Temperaturen von 1.4 K bis 20 K kann diese Feinstruktur sicher nicht vernachlässigt werden.

Struktur und Wellenfunktionen der Sublevels sind sogar von großer Bedeutung für den Energietransfer. Im folgenden werden die drei Einflüsse zunächst getrennt abgehandelt. Anschließend wird diskutiert, wie sie in der Realität zusammenwirken.

2.4.a) Austauschfeld

Die magnetische Wechselwirkung zwischen den Mn-Ionen führt zur antiferromagnetischen Ordnung bei tiefen Temperaturen. In Molekularfeldnäherung wird sie beschrieben durch ein Magnetfeld \vec{H}_{exch} parallel zur Orientierung der Spins, das auf einen lokalen Mn^{2+} -Spin wirkt. Der Hamilton-Operator lautet:

$$H_{\text{exch}} = -2\mu_B \vec{S} \cdot \vec{H}_{\text{exch}} \quad 2.4.1$$

Die Größe von $\mu_B \cdot H_{\text{exch}}$ in RbMnF_3 beträgt 83 cm^{-1} [TEAN]. Ohne externen Druck zeigt \vec{H}_{exch} in [111]-Richtung. Bei uniaxialen

Drücken über ca. 0.5 kbar richten sich die Spins parallel zur Druckrichtung aus [EAST]. Da H_{exch} keine orbitalen Anteile enthält, wird es durch den JTE nicht beeinflusst. Insbesondere werden die drei orbitalen Komponenten von 4T_1 nicht vermischt. Vielmehr spaltet jeder dieser drei Anteile in 4 Niveaus auf, deren Abstand $\Delta E = 83 \text{ cm}^{-1}$ beträgt (s. Abb. 2-8). Die zugehörigen Wellenfunktionen sind Eigenzustände zu $m_s = -\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{3}{2}$, wenn m_s in Richtung des Austauschfeldes quantisiert ist, sonst sind sie Linearkombinationen davon. Für 6A_1 gilt die gleiche Betrachtung, es resultieren 6 Komponenten; die unterste entspricht $m_s = -\frac{5}{2}$.

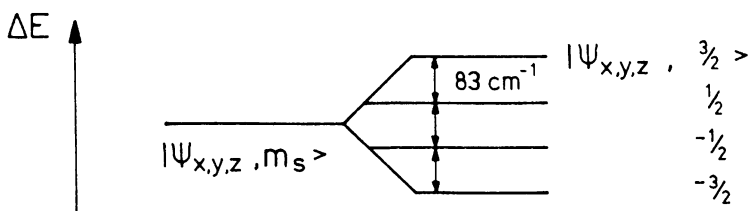


Abb. 2-8 Aufspaltung des 12-fach entarteten 4T_1 -Zustandes in vier Spinkomponenten unter Einfluß des Austauschfeldes

2.4.b) Uniaxialer Druck

Uniaxialer Druck bewirkt Auslenkungen der $(\text{MnF}_6)^{4-}$ -Oktaeder. Auswirkungen auf die elektronischen Zustände haben nur solche Verzerrungskomponenten, die endliche Elektron-Vibrations-Kopplungskonstanten haben. Relevant ist daher hier nur der 4T_1 -Zustand und die Moden Q_A , Q_θ und Q_ϵ . In Kap. 8.4 wird im Zusammenhang mit der Elastizitätstheorie hergeleitet, daß für Druck der Größe p ($p > 0$) folgende Auslenkungen Q_A^* , Q_θ^* und Q_ϵ^* resultieren:

$$Q_A^* = -\sqrt{2/3} R(S_{11} + 2S_{12}) \cdot p \quad 2.4.2$$

für [001]-,
[110]-,
[111]-Druck

$$= -0.85 \cdot 10^{-3} Q_A \text{ p/kbar}$$

$$Q_\epsilon^* = 0$$

$$Q_\theta^* = +1/\sqrt{3} R(S_{11} - S_{12}) \cdot p \cdot f$$

mit $f = -2$ [001]-Druck
 $f = +1$ [110]-Druck
 $f = 0$ [111]-Druck

$$= +1.44 \cdot 10^{-3} Q_A \cdot p / \text{kbar} \cdot f$$

R: Mn-F-Abstand (2.125 Å)

S: elastische Konstanten

Der Druck-Hamilton-Operator H_{stress} koppelt Auslenkungen und elektronische Zustände in gleicher Form wie die lineare Elektron-Phonon-Wechselwirkung. Spin-Abhängigkeit liegt natürlich nicht vor. H_{stress} lautet daher

$$H_{\text{stress}} = -A_A Q_A^* \cdot p \cdot \mathbf{1} + \frac{A_E}{2} Q_\theta^* \cdot p \cdot \begin{pmatrix} 1 & & \\ & 1 & \\ & & -2 \end{pmatrix} \quad 2.4.3$$

mit den Kopplungskräften A aus Tab. 2-5. Der Anteil $A_A \cdot Q_A^*$ verschiebt, da $A_A < 0$ ist, alle drei Zustände ψ_x, ψ_y, ψ_z gleichförmig zu niedrigeren Energien.

Die Verschiebung beträgt

$$E_A(\psi_x, \psi_y, \psi_z) = -9.5 \text{ cm}^{-1} / \text{kbar} \quad 2.4.4$$

Der zweite Teil von H_{stress} ist wieder diagonal; x,y,z werden also durch uniaxialen Druck nicht vermischt. Vielmehr spalten (ψ_x, ψ_y) und ψ_z auf. Einsetzen von A_E liefert

$$\left. \begin{aligned} E_\theta(\psi_x, \psi_y) &= -\frac{19}{2} \text{ cm}^{-1} / \text{kbar} \\ E_\theta(\psi_z) &= +19 \text{ cm}^{-1} / \text{kbar} \end{aligned} \right\} \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ -\frac{1}{2} \\ 0 \end{pmatrix} \quad \begin{aligned} &\cdot 1 \text{ für [001]-Druck} \\ &\text{für [110]-Druck} \\ &\cdot 0 \text{ für [111]-Druck} \end{aligned} \quad 2.4.5$$

Die Kombination der beiden Beiträge ergibt das in Abb. 2-9 gezeigte Aufspaltungsmuster.

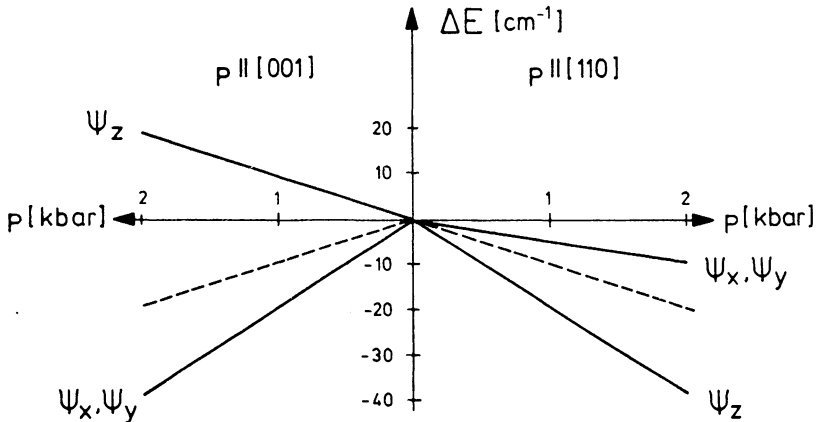


Abb. 2-9 Aufspaltungsmuster von $4T_1$ unter uniaxialem [001]-Druck (links) und [110]-Druck (rechts); gestrichelte Linien: Schwerpunktsverschiebung durch vollsymmetrische Verzerrung Q_A ; Kopplungskräfte aus [CHEN]; unter Ψ_i sind jeweils die spin-entarteten Zustände $|\Psi_i, m_s = -3/2, -1/2, 1/2, 3/2\rangle$ zu verstehen. [111]-Druck bewirkt nur gleichförmige Verschiebung, aber keine Aufspaltung.

2.4.c) Spin-Bahn-Kopplung

Der Singulett-Zustand 6A_1 hat kein effektives Bahnmoment und wird daher hier nicht betrachtet.

Für den 4T_1 -Zustand ist die Spin-Bahn-Kopplung von den drei Störungen am schwierigsten zu behandeln, da durch den Ham-Effekt die Wechselwirkung 1. Ordnung stark reduziert ist. Terme 2. Ordnung haben nun gleiche Größenordnung und müssen auch mit berücksichtigt werden. Der Hamilton-Operator lautet dann [CHEN]

$$H_{SO} = -\lambda (\vec{L} \cdot \vec{S}) + \kappa \cdot (\vec{L} \cdot \vec{S})^2 + p (L_x^2 S_x^2 + L_y^2 S_y^2 + L_z^2 S_z^2) \quad 2.4.6$$

λ, κ und ρ hängen von den Parametern α, β, γ ab (2.2.21). Für den 4T_1 -Zustand werden von [CHEN] folgende Werte angegeben:

$$\lambda = +29\text{cm}^{-1} \quad \kappa = -3\text{cm}^{-1} \quad \rho = +9.1\text{cm}^{-1} \quad 2.4.7$$

Das Aufspaltungsmuster des 12-fach entarteten 4T_1 -Zustandes unter Einfluß der SB-Kopplung läßt sich mit Hilfe der Gruppentheorie qualitativ vorhersagen. In Bethos Doppelgruppenindizierung transformiert ein Spin $S = 3/2$ in der Gruppe O_h wie die 4-dimensionale Darstellung Γ_8 ; 4T_1 entspricht Γ_4 . Es ist

$$\begin{array}{ccccccc} \Gamma_4 \times \Gamma_8 = & \Gamma_6 & + & \Gamma_8 & + & \Gamma_7 & + & \Gamma_8 & \quad \text{[KOST], Tab. 82} & 2.4.8 \\ & | & & | & & | & & | & & \\ & \text{Dublett} & & & & \text{Dublett} & & & & \\ & | & & & & | & & & & \\ & \text{Quartett} & & & & \text{Quartett} & & & & \end{array}$$

Ein Drehimpuls J transformiert in O_h wie ([KOST], Tab. 85).

$$\Gamma_6(J=1/2) \quad \Gamma_8(J=3/2) \quad \Gamma_7 + \Gamma_8(J=5/2) \quad 2.4.9$$

Dies bedeutet, daß sich der 4T_1 -Zustand verhält wie ein Niveau mit dem Bahndrehimpuls $L=1$, obwohl er vom $^4G(L=4)$ -Zustand des freien Ions abgeleitet ist (s. z.B. [BALL], Kap. 4i). Er koppelt mit $S=3/2$ zu einem Dublett ($J=1/2$), Quartett ($J=3/2$) und Sextett ($J=5/2$), die Aufspaltungen können durch die Landé-Intervallregeln angegeben werden:

$$E_J = -\frac{\lambda}{2} [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)] = \begin{array}{l} +5/2 \lambda \quad (J=1/2) \\ + \quad \lambda \quad (J=3/2) \\ -3/2 \lambda \quad (J=5/2) \end{array} \quad 2.4.10$$

Zur Bestimmung der Eigenzustände zu $J = 1/2, 3/2, 5/2$ ist es praktisch, von der Basis Ψ_x, Ψ_y, Ψ_z zu wechseln in eine solche, die aus Eigenfunktionen zu $L = 1$ besteht.

Es ist dies die komplexe Basis

$$|\psi_1, m_s\rangle := -\frac{i}{\sqrt{2}}|\psi_x, m_s\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}|\psi_y, m_s\rangle$$

$$|\psi_0, m_s\rangle := i|\psi_z, m_s\rangle \quad 2.4.11$$

$$|\psi_{-1}, m_s\rangle := +\frac{i}{\sqrt{2}}|\psi_x, m_s\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}|\psi_y, m_s\rangle$$

[SOLO2]; vgl. auch [BALL], Kap. 6d

Mit Hilfe dieser Funktionen läßt sich die (12×12) -Störmatrix

$$\begin{aligned} (\langle \psi_a, m_s | \lambda \vec{L} \cdot \vec{S} | \psi_b, m'_s \rangle) \quad a, b = -1, 0, 1 \\ m_s, m'_s = -3/2 \dots 3/2 \end{aligned} \quad 2.4.12$$

leicht aufstellen.

Rücktransformation in die reelle Basis der $\psi_{x,y,z}$ zeigt, daß bei $\lambda \vec{L} \cdot \vec{S}$ nur nicht-diagonale Elemente (in x, y, z) vorhanden sind:

$$\begin{aligned} \langle \psi_i, m_s | \lambda \vec{L} \cdot \vec{S} | \psi_i, m'_s \rangle = 0 \quad \text{für alle } m_s, m'_s \\ \text{für alle } i = x, y, z \end{aligned} \quad 2.4.13$$

Nicht-Diagonalelemente sind aber um den Ham-Faktor R_E reduziert (s. Kap. 2.3.c). Die effektive Aufspaltung durch SB-Kopplung erster Ordnung zeigt Abb. 2-10.

Mit Hilfe der komplexen Basis wurden von E.I. Solomon [SOLO2] auch die Störmatrizen für die Beiträge 2. Ordnung aufgestellt. $\rho(L_x^2 S_x^2 + L_y^2 S_y^2 + L_z^2 S_z^2)$ gibt die kubische SB-Wechselwirkung 2. Ordnung an. Die Störmatrix ist diagonal in x, y, z , wird also durch den JTE nicht beeinflusst. Dieser Term allein spaltet den 4T_1 -Zustand in zwei Sextetts auf.

$\kappa(\vec{L} \cdot \vec{S})^2$ beschreibt die sphärische SB-Wechselwirkung 2. Ordnung. Für $R_E \rightarrow 1$ (keine Ham-Reduktion) vertauscht dieser Term mit $\lambda(\vec{L} \cdot \vec{S})$, man beobachtet ein zur 1. Ordnung analoges Aufspaltungsmuster in Dublett, Quartett und Sextett. Bei $R_E \rightarrow 0$ (sehr großer

Ham-Effekt) hat $\kappa (\vec{L} \cdot \vec{S})^2$ gleiche Form und Wirkung wie die kubische SB-Wechselwirkung 2. Ordnung. Beide Terme heben (mit $R_E = 0.091$) durch Symmetrieeberniedrigung die Entartung von $\Gamma_7 + \Gamma_8$ auf, die durch die SB-Wechselwirkung 1. Ordnung noch verblieben ist. Das Sextett zerfällt in ein Quartett und in ein Dublett.

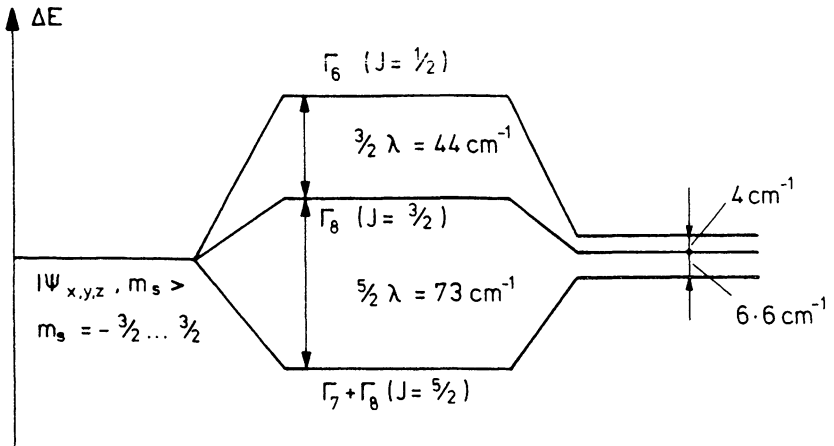


Abb. 2-10 Aufspaltung von $4T_1$ durch Spin-Bahn-Kopplung erster Ordnung; links: ohne SB-Wechselwirkung; Mitte: Aufspaltung in Dublett, Quartett und Sextett ($\lambda = 29 \text{ cm}^{-1}$); rechts: Reduktion durch den Ham-Faktor $R_E = 0.091$.

Der übliche Term der Störungsrechnung 2. Ordnung ("in state"),

$$\sum_{n \neq i} \frac{\langle \Psi_i | \vec{L} | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n | \vec{S} | \Psi_i \rangle}{E_n - E_i} \quad 2.4.14$$

hat nur wenig Einfluß auf die Aufspaltung [CHEN] und wird daher hier nicht weiter betrachtet.

Abschließend soll noch angemerkt werden, daß die SB-Kopplung $\vec{L} \cdot \vec{S}$ einem $4T_1$ -Zustand einen geringen Anteil des Grundzustandes $6A_1$ beimischt (vgl. z.B. [BALL], Gl. 6.52). Der Anteil beträgt nur wenige Prozent [CHEN] und ist an dieser Stelle nicht von Bedeutung. Die Übergangswahrscheinlichkeit $6A_1 \leftrightarrow 4T_1$ der magnetischen Dipolstrahlung wird dadurch jedoch ungleich 0.

2.4.d) Zusammenwirken von H_{SO} und H_{exch} beim 4T_1 -Zustand

Die Konkurrenz von SB-Aufspaltung erster Ordnung und Austauschfeld ist in Abb. 2-11 verdeutlicht. Aufgetragen ist (nicht maßstäblich) das Aufspaltungsmuster für reine SB-Kopplung erster Ordnung (links) und reine Austausch-Wechselwirkung (rechts). Überlagerung beider Effekte hebt jede Entartung auf.

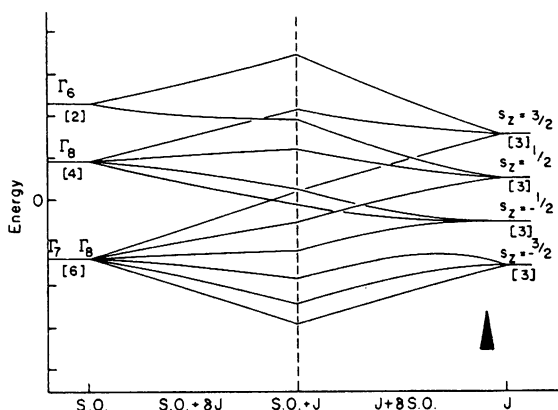


Abb. 2-11 Zusammenwirken von Austauschfeld und Spin-Bahn-Kopplung beim 4T_1 -Zustand; links nur Spin-Bahn-Wechselwirkung ($\lambda > 0$, $k = \rho = 0$), rechts nur Austausch-Wechselwirkung; in Klammern: Entartungsgrad; Berücksichtigung des Jahn-Teller-Effekts bewirkt durch Reduktion der SB-Wechselwirkung eine Verschiebung im Diagramm nach rechts; Pfeil: Situation für $RbMnF_3$ (aus [SOLO]).

Die Quantisierungsrichtung von m_s ist bei verschwindendem Austauschfeld beliebig. Mit H_{exch} als kleiner Störung (links in Abb. 2-11) legt das Austauschfeld die Quantisierungsachse fest. Die Komponenten spalten gemäß ihrer m_s -Anteile auf. Bei verschwindender SB-Kopplung 1. Ordnung (Diagramm ganz rechts) ergeben sich 4 dreifach-entartete Niveaus entsprechend der m_s -Komponenten. Die entarteten Wellenfunktionen sind jeweils

$|^4T_1, X, Y, Z, m_S\rangle$ zu festem m_S . Wird nun noch der JTE berücksichtigt, verliert die SB-Kopplung erster Ordnung an Wirkung; dies entspricht im Diagramm einer Verschiebung nach rechts. Die Situation, wie sie beim 4T_1 -Zustand in RbMnF_3 vorliegt, ist durch den Pfeil markiert.

Chen et al. [CHEN] berechneten die energetische Lage der untersten drei Subniveaus von 4T_1 unter Berücksichtigung des Austauschfeldes und aller vier Beiträge der Spin-Bahn-Kopplung. \vec{H}_{exch} zeigt ohne externe Felder in $[111]$ -Richtung (s. 2.4.a). Schon kleiner uniaxialer Druck orientiert aber die Spins parallel zur Druckrichtung. Deshalb wurden diese Rechnungen für drei Richtungen des Austauschfeldes durchgeführt. In Abb. 2-12 sind die Ergebnisse als Funktion von $E_{JT}/\hbar\omega$ aufgetragen. Zur richtigen Interpretation von Abb. 2-12 werden an dieser Stelle Erkenntnisse herangezogen, die bei der Eigenfunktionsbestimmung für die einzelnen Subniveaus gewonnen wurden (s. Kap. 5.1). Bei diesen Rechnungen zeigte sich, daß bei festem m_S die orbitalen Komponenten ψ_x, ψ_y, ψ_z je nach Richtung des Austauschfeldes unterschiedliche Energien haben.

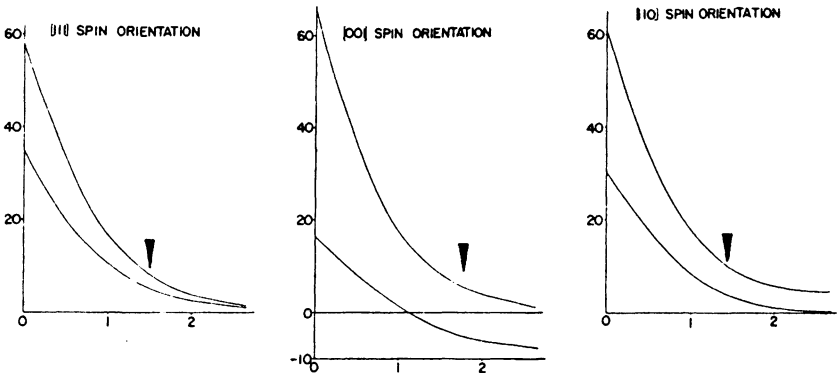
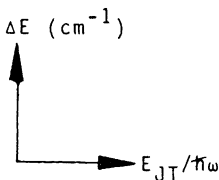


Abb. 2-12 Energetische Lage der untersten drei Subniveaus von 4T_1 als Funktion der Jahn-Teller-Energie; berücksichtigt sind vier Beiträge der SB-Kopplung und das Austauschfeld in $[111]$ - (links), $[001]$ - (Mitte) und $[110]$ -Richtung (rechts); Pfeile: Wert von $E_{JT}/\hbar\omega \approx 1.6$ in RbMnF_3 (aus [CHEN]).



Bei großem JTE sieht man dann in Abb. 2-12 für den Fall

- $\vec{H}_{\text{exch}} \parallel [111]$: Entartung von ψ_x, ψ_y, ψ_z
- $\vec{H}_{\text{exch}} \parallel [001]$: (ψ_x, ψ_y) bilden den entarteten oberen Zustand, ψ_z liegt niederenergetischer
- $\vec{H}_{\text{exch}} \parallel [110]$: ψ_z liegt oberhalb des Dubletts (ψ_x, ψ_y)

Für kleinere Werte von E_{JT} , z.B. für $E_{JT} = 1.6 \hbar\omega$, ist die Situation jedoch komplizierter. Eindeutige Klassifizierung nach (ψ_x, ψ_y) und ψ_z im Fall von $\vec{H}_{\text{exch}} \parallel [001]$ oder $\parallel [110]$ ist nicht mehr möglich. Für $\vec{H}_{\text{exch}} \parallel [111]$ jedoch sind bei beliebigen Werten von E_{JT} alle drei orbitalen Anteile an jedem Subniveau gleich stark beteiligt. Weder \vec{H}_{exch} noch die SB-Kopplung bevorzugen eine Komponente. Die Aufspaltung wird im Gegensatz zu den beiden anderen Richtungen von \vec{H}_{exch} allein durch die SB-Wechselwirkung verursacht. Diese Aussage ist bei der Diskussion des Energietransfers in RbMnF_3 von großer Bedeutung (s. Kap. 5).

2.4.e) Zusätzliche Wirkung von uniaxialem Druck

Die Druckaufspaltung im Bereich 0 bis 2 kbar ist klein gegen die Austausch-Wechselwirkung. Spektroskopisch beobachtbar ist die Aufspaltung des untersten Triplets $|\psi_x, -3/2\rangle, |\psi_y, -3/2\rangle, |\psi_z, -3/2\rangle$.

Für hinreichend großen Druck p ist die SB-Aufspaltung nur noch Störung. Es erfolgt eine in p lineare Aufspaltung in $|\psi_z, -3/2\rangle$ und das Dublett $(|\psi_x, -3/2\rangle, |\psi_y, -3/2\rangle)$.

H_{SO} und H_{exch} belassen das Dublett nicht völlig entartet, der Effekt ist aber unabhängig von der Stärke des Druckes.

In Abb. 2-13 sind Absorptionsmessungen von [CHEN] am Übergang ${}^6A_1(m_s = -\frac{5}{2}) \rightarrow {}^4T_1(m_s = -\frac{3}{2})$ wiedergegeben. Unten ist jeweils das Aufspaltungsmuster des rein elektronischen Überganges angegeben, soweit es auflösbar war, oben das des viel intensiveren Magnonseitenbandes, das gleiches Verhalten zeigen sollte (s. Kap. 2.5.d).

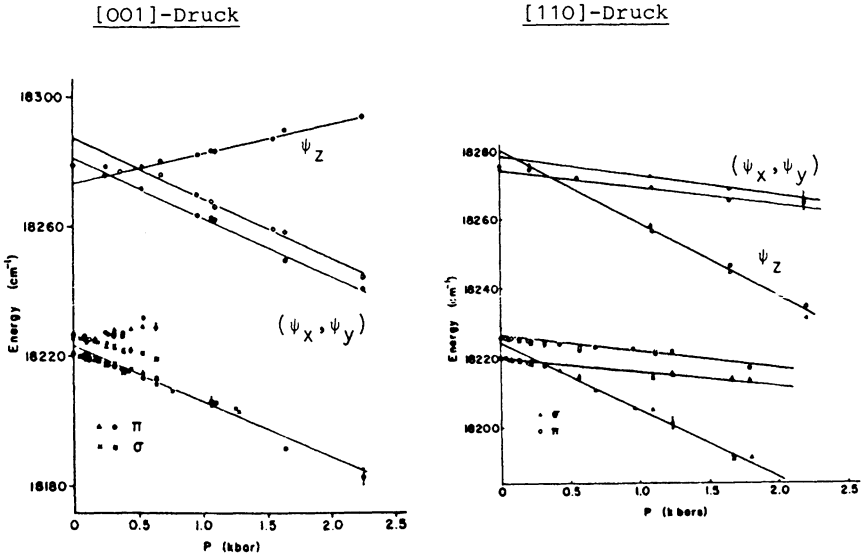


Abb. 2-13 Aufspaltungsmuster des Überganges 6A_1 ($m_S = -5/2$) \rightarrow 4T_1 ($m_S = -3/2$) unter uniaxialem [001]- (links) und [110]-Druck (rechts); jeweils unten: Exziton-Absorption; oben: Magnonseitenbandabsorption; die durchgezogenen Linien beschreiben die Druckaufspaltung für $p \lesssim 0.5$ kbar korrekt (aus [CHEN]).

Die Bereiche für $p \lesssim 0.5$ kbar sind sehr schwierig zu beschreiben. Hier erfolgt Drehung des Austauschfeldes aus der [111]-Richtung heraus parallel zum Druck. Die Basis für die einzelnen Komponenten ändert sich: Zunächst sind die Zustände im wesentlichen nach SB-Komponenten zu klassifizieren, dann nach orbitalen Anteilen. Für [111]-Spinrichtung sind außerdem 4 verschiedene magnetische Domänen möglich, bei $\vec{H}_{\text{exch}} \parallel [110]$ zwei, für $\vec{H}_{\text{exch}} \parallel [001]$ sogar nur eine.

Extrapolation des Aufspaltungsmusters für $p \rightarrow 0$ zeigt, daß sich offenbar die Reihenfolge der Komponenten in diesem Bereich ändert. Dies ist in Übereinstimmung mit Abb. 2-12: Für den hypothetischen Fall $p = 0$, $\vec{H}_{\text{exch}} \parallel [001]$ müßte das Dublett höherenergetisch sein, für $p = 0$, $\vec{H}_{\text{exch}} \parallel [110]$ niederenergetisch.

2.5 DELOKALISIERTE Mn^{2+} -ZUSTÄNDE

Rein elektronische Übergänge ${}^6A_{1g} \leftrightarrow {}^4T_{1g}$ haben eine sehr geringe Oszillatorstärke. Denn es handelt sich um eine Anregung innerhalb der $3d^5$ -Konfiguration von Mn^{2+} , die paritätsverboten ist. Da außerdem der Spin um $\Delta S = 1$ geändert werden muß, ist der Übergang auch spin-verboten. Diese Auswahlregel wird zwar durch die SB-Kopplung etwas abgeschwächt (s. Kap. 2.4.c). Dennoch hat der 4T_1 -Zustand eine lange intrinsische Lebensdauer von ca. 60 ms (s. z.B. [STRA2]). Daraus ergeben sich zwei wichtige Konsequenzen.

- Auch bei sehr geringer Wechselwirkung der Mn^{2+} -Ionen untereinander findet während der langen Lebensdauer Anregungstransfer statt: die Anregung kann als kollektiver Zustand betrachtet werden. Beschrieben wird dieses Quasiteilchen als Frenkel-Exziton, unter Berücksichtigung der Jahn-Teller-Verzerrung als kleines Polaron.
- Paarprozesse (Exziton-Magnon, Exziton-Phonon) gewinnen an Bedeutung; sie haben viel größere Oszillatorstärke als der magnetische Dipolübergang im Elektronensystem allein.

Im folgenden werden diese Aspekte diskutiert, so weit sie für die vorliegende Arbeit von Bedeutung sind.

2.5.a) Frenkel-Exzitonen

Der kollektive Kristallzustand $\Psi(\vec{k})$ wird konstruiert aus lokalen angeregten Zuständen $\Psi(\vec{r}_n)$ an den Orten \vec{r}_n :

$$\Psi(\vec{k}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_n} \Psi(\vec{r}_n) \quad 2.5.1$$

Mit H'_{on} als Wechselwirkungs-Matrixelement zwischen einem Anregungszustand am Ort $\vec{r}_o = 0$ und einem bei \vec{r}_n erhält man ein Energieband $E(\vec{k})$:

$$E(\vec{k}) = E_o + \sum_{n \neq 0} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_n} \cdot H'_{on} \quad 2.5.2$$

E_0 ist der von \vec{k} unabhängige Anteil der Energie. Da der Operator H' elektrostatischer Natur ist (s. Kap. 6), ist bei Vernachlässigung der SB-Kopplung

$$\begin{aligned} H_{n,n+1} &= \langle \psi(\vec{r}_n), m_s = -\frac{3}{2} | H' | \psi(\vec{r}_{n+1}), m_s = +\frac{3}{2} \rangle = \\ &= \langle \psi(\vec{r}_n) | H' | \psi(\vec{r}_{n+1}) \rangle \cdot \underbrace{\langle -\frac{3}{2} | \frac{3}{2} \rangle}_0 = 0 \end{aligned} \quad 2.5.3$$

für direkt benachbarte Mn^{2+} -Ionen n und $n+1$ des Antiferromagneten $RbMnF_3$. Die Anregung bleibt also auf einem Untergitter, die beiden Untergitter-Exzitonen sind entartet (keine Davydow-Aufspaltung beobachtbar) (s. z.B. [PACH], S. 566).

Mit J als Übergangsmatrixelement zwischen benachbarten Mn^{2+} -Plätzen des gleichen Untergitters lautet die Energie in eindimensionaler Schreibweise:

$$E(k) = E_0 + 2J \cos(k \cdot R) \quad 2.5.4$$

R : Abstand zweier Mn^{2+} -Ionen des gleichen Untergitters

$J = H'_{n,n'}$ mit $|r_n - r_{n'}| = R$

Wechselwirkung mit weiter entfernten Nachbarn kann vernachlässigt werden.

Strahlende Übergänge zwischen Grund- und reinem Exziton-Zustand können nur bei $\Delta k \approx 0$ erfolgen. Die Auswahlregeln und Polarisationen der Übergänge sind daher aus dem Einzelionenbild abzuleiten. Unter Berücksichtigung der Richtung des Austauschfeldes ergeben sich unter Druck die in Abb. 2-13 gezeigten Polarisationswegen Mittelung über die verschiedenen Domänen sind bei Nulldruck Absorption und Emission völlig unpolarisiert.

2.5.b) Polaronen

Der elektronische Mn^{2+} -Zustand 4T_1 zeigt über den JTE starke Ankopplung an das Gitter.

Bei der Konstruktion eines kollektiven Zustandes müssen daher Gitterdeformationen mit berücksichtigt werden.

Das Verhältnis von elektronischem Überlapp J und Verzerrungsenergie $E_{JT} + E_A$ bestimmt, welches Modell adäquat ist. Denn J beschreibt den Energiegewinn durch Delokalisierung, die Verzerrungsenergie ist jedoch der Gewinn, wenn das Teilchen an einem Ort bleibt. In unserem Fall beträgt die Verzerrungsenergie ca. 1000 cm^{-1} ; wegen des großen Abstandes zweier äquivalenter Mn^{2+} -Ionen ist kleines J zu erwarten. Es gilt daher sicher

$$J \ll E_{JT} + E_A \quad 2.5.5$$

Neuere Berechnungen belegen [HÖCK], daß in diesem Fall Exziton und Gitterverzerrung nur zusammen durch das Gitter wandern können. Die korrekte Beschreibung des Kristallzustandes ist die eines kleinen Polarons.

In das klassische "small polaron"-Modell von Holstein [HOLS] geht die Frequenz ω_0 einer lokalen Schwingungsmode ein, die an den elektronischen Zustand koppelt. Das daraus aufgebaute Kristallphonon hat die Energie

$$\hbar\omega(\sigma) = \hbar\omega_0 + \hbar \cos(\sigma \cdot R) \quad 2.5.6$$

\hbar : Dispersion des Phonons; $-\frac{\pi}{R} \leq \sigma \leq \frac{\pi}{R}$

Der 4T_1 -Zustand koppelt an die lokalen Moden Q_A , Q_θ und Q_ϵ an. Sie müssen aus optischen Kristallphononen konstruiert werden, die aber relativ geringe Dispersion haben. Zur Abschätzung der Polaron-Effekte wird daher

$$\omega(\sigma) \approx \omega_0 = \omega_E (= 287 \text{ cm}^{-1}) \quad 2.5.7$$

gesetzt (ω_E : Clusterfrequenz der Schwingungsmode vom Type E).

Das Frenkel-Exziton-Bild ist nun wie folgt zu modifizieren:
Im Prinzip bleibt für tiefe Temperaturen die Bandbeschreibung
von Gleichung 2.5.4 gültig. Da $\hbar\omega_E \gg kT$ ist, sind ankoppelnde
Phononenzustände nicht besetzt. Gleichung 2.5.4 ist zu ersetzen
durch:

$$E(k) = E_O + E_{Ph} + 2J \cos(k \cdot R) \cdot e^{-D} \quad 2.5.8$$

E_{Ph} ist die Nullpunktsenergie der Phononen.
Der Reduktionsfaktor D ist in der Näherung von 2.5.7 gerade
gegeben durch: [BALT]

$$D(T=0) = E_{JT}/\hbar\omega_E = 1.6; \quad e^{-D} = 0.2 \quad 2.5.9$$

D nimmt mit steigender Temperatur stark zu, d.h., die Bandbreite
wird noch weiter reduziert:

$$D(T) = D(T=0) \cdot \coth\left(\frac{\hbar\omega_E}{2kT}\right) \quad [BALT] \quad 2.5.10$$

Für $T \lesssim 20$ K kann jedoch diese Temperaturabhängigkeit vernach-
lässigt werden.

Diese Aussagen sollen hier noch unter einem anderen Aspekt zu-
sammengefaßt werden:

Anregungstransfer zwischen zwei benachbarten Mn^{2+} -Ionen wird
bei tiefen Temperaturen beschrieben durch das Übergangsmatrix-
element J' :

$$J' = J \cdot e^{-D} \quad 2.5.11$$

J ist der rein elektronische Anteil, die Wechselwirkung mit Gitter-
schwingungen verlangsamt den Transfer: Die Verzerrung muß mit-
transportiert werden.

e^{-D} wird in Kap. 6 bzw. 8 konkret berechnet. Es zeigt sich dort,
daß die Reduktion noch viel stärker ist als in obiger groben Ab-
schätzung: $e^{-D} \approx 0.035$.

Findet rein kohärenter Transfer mit dem Wellenvektor k gemäß Gleichung 2.5.8 statt, dann läßt sich die Transferzeit t zwischen zwei Nachbarn angeben über

$$v_g(k) = \frac{dE(k)}{dk} = -2J' \sin(k \cdot R) \cdot R \quad 2.5.12$$

v_g : Gruppengeschwindigkeit

$$t = \frac{R}{v_g} = \frac{\pi}{2|J'|} \frac{1}{|\sin(k \cdot R)|} \quad 2.5.13$$

oder

$$t \gtrsim \frac{\pi}{2|J|} e^D \quad 2.5.14$$

Bei tiefen Temperaturen bestimmt also auch bei kohärentem Transfer der Überlapp J bzw. J' die Transferzeit. Einem J' von 0.5 cm^{-1} (s. unten) entspricht bei $k = \pi/(R \cdot 2)$ eine Transferzeit von $\text{ca. } 10^{-10} \text{ sec.}$

Angemerkt sei hier noch, daß für hohe Temperaturen diese Beschreibung nicht mehr richtig ist. In diesem Fall verursacht thermisch aktiviertes hopping den Transfer, der inkohärent sein muß. Die Aktivierungsenergie beträgt $\frac{1}{2}(E_A + E_{JT})$ [BALT]; jetzt bestimmt die Phonon-Frequenz ω_E die Transferzeit:

$$t = \frac{2\pi}{\hbar\omega_E} e^{\frac{(E_{JT} + E_A)}{2kT}} \quad 2.5.15$$

Yamamoto et al. [YAMA] haben in der eindimensionalen Mangan-Verbindung TMMC thermisch aktivierten Energie-Transfer zwischen $\text{Mn}^{2+} - {}^4T_{1g}$ -Zuständen nachgewiesen. Die Aktivierungsenergie stimmt mit der Stärke des Jahn-Teller-Effekts in dieser Substanz überein. Für die vorliegende Arbeit spielt thermisch aktivierter Energietransfer wegen tiefer Temperaturen aber keine Rolle.

2.5.c) Zur Größe des Überlapps J' - Ist Kohärenz möglich?

Dietz et al. haben die effektive Dispersion J' der 4T_1 -Exzitonen in MnF_2 bestimmt: [DIET]

$$J' \lesssim 0.5 \text{ cm}^{-1} \quad 2.5.16$$

In dieser Verbindung mit ähnlichem Jahn-Teller-Effekt wie in $RbMnF_3$ beträgt der Abstand zweier äquivalenter Mn^{2+} -Ionen 3.3\AA , in $RbMnF_3$ jedoch 6\AA . Der elektronische Teil J und damit auch J' wird daher hier noch deutlich geringer sein. Zu vergleichen ist der Wert von J' mit der inhomogenen Linienbreite der 4T_1 -Zustände die in $RbMnF_3 \approx 1.2 \text{ cm}^{-1}$ (in Absorption) ist (s. Kap. 4). Kohärenz über größere Entfernungen und längere Zeiten ist somit nicht möglich. Macfarlane et al. geben für MnF_2 eine Zeit von $1 \mu s$ an, in der der k -Vektor von 4T_1 -Exzitonen zerstört wird [MACF]. In $CsMnF_3$ ist der kürzeste Abstand zweier äquivalenter Mn^{2+} -Ionen so groß wie in $RbMnF_3$ (5.8\AA), hier erfolgt Verlust der Phaseninformation, also der Kohärenz, in $t \lesssim 100 \text{ ns}$ [MONC].

Aus der Größe des effektiven Überlapps J' ergibt sich eine weitere Konsequenz, die für theoretische Überlegungen zum Energietransfer wichtig ist: Es ist

$$J' \ll \hbar\omega_A, \quad \hbar\omega_E \quad 2.5.17$$

ω_E, ω_A : effektive Frequenz der Phononen, die an den 4T_1 -Zustand ankoppeln.

Das Gitter folgt also adiabatisch der Bewegung des Exzitons. Die Verzerrung, die eine Anregung bei $\vec{r}_0 = 0$ an anderen Orten induziert, kann daher quasistatisch berechnet werden. Dies wird in Kap. 8 durchgeführt, um den Einfluß der Gitterverzerrung auf den Energietransfer zu bestimmen.

2.5.d) Zwei-Teilchen-Prozesse bei optischen Übergängen

I. Exziton-Phonon

Da angeregter (4T_1) und Grundzustand (6A_1) von Mn^{2+} verschiedene Gleichgewichtslagen der Umgebung induzieren (s. Kap. 2.3), werden in Absorption und Emission Phononseitenbanden (PSB) beobachtet. Wesentliche Aspekte werden durch ein Konfigurationskoordinaten-Modell beschrieben (s. Abb. 2-14).

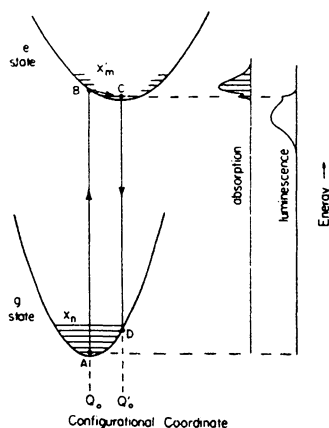


Abb. 2-14 Konfigurationskoordinaten-Modell; Entstehung von Phononseitenbanden in Absorption und Emission, die gegeneinander Stokes-verschoben sind. Bei tiefen Temperaturen erfolgt der elektronische Übergang jeweils aus dem Schwingungsgrundzustand (aus [IMBU2]).

Beschränkt man sich auf eine lokale Gittermode Q , so wird die Form des PSB durch den Huang-Rhys-Faktor S bestimmt:

$$S = \frac{\mu\omega}{2\hbar} [Q_0({}^6A_1) - Q_0({}^4T_1)]^2 \quad 2.5.18$$

μ, ω : effektive Masse und Frequenz der Mode Q .

Die Wahrscheinlichkeit $W(0, n)$ von Übergängen

$$\begin{aligned} ({}^6A_1, n=0) &\rightarrow ({}^4T_1, n) \quad \text{bzw.} \quad n = \text{Besetzungszahl der} \\ ({}^4T_1, n=0) &\rightarrow ({}^6A_1, n) \quad \text{Schwingungsmode } Q \end{aligned}$$

ist in harmonischer Näherung gegeben durch

$$W(0, n) = \frac{S^n}{n!} e^{-S} \quad [\text{IMBU2}] \quad 2.5.19$$

Nach Anregung in Zustände $n \neq 0$ erfolgt schnelle Relaxation in den Schwingungs-Grundzustand. Für RbMnF_3 wird in Emission ein mittleres effektives S von 4.4 angegeben [HEUM], das PSB hat daher eine Form ähnlich wie in Abb. 2-15.

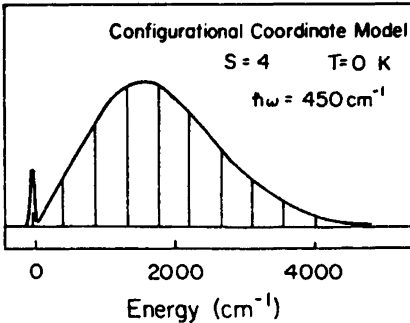


Abb. 2-15 Nullphononlinie (Pfeil) und Phononseitenband im Konfigurationskoordinaten-Modell; Parameter ähnlich wie in RbMnF_3 (aus [IMBU2]).

Aus der Abbildung und aus Gleichung 2.5.19 sieht man, daß der Phonon-unterstützte Übergang eine viel höhere Oszillatorstärke hat als die rein elektronische Nullphononlinie. Bei den meisten Messungen wird daher im PSB angeregt (s. Kap. 4). Wie gezeigt, bauen viele Phononenmoden die lokalen Verzerrungen Q_A , Q_θ , Q_ϵ auf (s. [CHEN]). Anregung mit entsprechend hohen Energien induziert auch Multiphononprozesse. Der Gesamtübergang muß natürlich wieder mit einem Wellenvektor $\Delta k \approx 0$ erfolgen. Das nach Relaxation übrig bleibende Exziton kann jedoch wegen k (Exziton) = $-\Sigma k$ (Phononen) zunächst beliebiges k haben.

II. Exziton-Magnon

Im Grundzustand ${}^6A_{1g}$ der Mn^{2+} -Ionen ist kollektive Anregung des Spinsystems in Form von Magnonen möglich ($\Delta S_{\text{ges}} = 1$). Die Beschreibung entspricht der eines Frenkel-Exzitons, die Dispersion beträgt in RbMnF_3 ca. 70 cm^{-1} . Die Magnon-Zustandsdichte hat ein ausgeprägtes Maximum am Rande der Brillouinzone.

In RbMnF_3 kann als Zweiteilchenprozeß mit der Energie $E({}^4T_1 - {}^6A_1) + 70 \text{ cm}^{-1}$ simultan ein Exziton und eine Spinwelle erzeugt werden (Review z.B. in [PACH]). Der Übergang ist elektrisch dipol-erlaubt und hat daher eine höhere Oszillatorstärke als der rein elektronische Übergang. Magnon und Exziton liegen auf verschiedenen Untergittern des Antiferromagneten, der Gesamtspin bleibt erhalten;

die Absorption ist daher auch spin-erlaubt. Für den Gesamtwellen-vektor bei der Anregung gilt wieder $\Delta K \approx 0$, also ist $K_{\text{Exz.}} =$

$$-K_{\text{Mag.}} \approx \pm \frac{\pi}{R}.$$

Anregung in das Magnonseitenband kann daher benutzt werden, um vorzugsweise Exzitonen am Rande der Brillouin-Zone zu erzeugen.

2.6 DURCH STÖRSTELLEN BEEINFLUSSTE Mn^{2+} -IONEN ALS SENSOREN FÜR DEN ENERGIETRANSFER - EIN EINFACHES TRAPMODELL

Wesentliche Charakteristiken des Energietransfers (ET) lassen sich durch Einbau von Sensor-Ionen in den Kristall untersuchen. Ist die elektronische Anregung in der Nähe des Sensors, kann Energie auf diesen übertragen und die Fluoreszenz aus dieser Störstelle beobachtet werden. MnF_2 [WILS], [FLAH] und $RbMnF_3$ [IVER] wurden z.B. gezielt mit Er^{3+} dotiert, um den Übertragungsmechanismus der Energie aus dem Mn^{2+} -Exzitonband zu der Störstelle zu studieren. Da die Sensoren zwangsläufig statistisch in das Gitter eingebaut sind, mittelt die Störstellenemission über bestimmte Eigenschaften des ET. Kenkre und Wong [KENK] zeigten aber, daß sich im Prinzip sogar die Kohärenz des Exzitonzustandes aus der Quantenausbeute der Sensorfluoreszenz ableiten läßt.

An die Sensor-Ionen werden folgende Anforderungen gestellt:

- die Konzentration muß gering sein, damit der intrinsische Energietransfer nicht gestört wird,
- die Ionen sollten den ungestörten Gitterbausteinen möglichst ähnlich sein, damit nicht der lokale Energieübertragungsprozeß an der Störstelle die Sensorfluoreszenz bestimmt.

Selbst in den reinsten Kristallen der Mangan-Fluoride sind Verunreinigungen durch Ni, Fe, Mg, Ca und Zn in ppm-Konzentrationen vorhanden.

Ni^{2+} und Fe^{2+} haben tiefliegende Anregungszustände; sie sammeln Energie und wirken als nicht-strahlende Zerfallskanäle. Die ersten angeregten Zustände von Ca, Mg und Zn liegen weit im UV, Energie kann nicht auf sie übertragen werden. Sie verzerren jedoch das Gitter und verursachen energetische Aufspaltung des 4T_1 -Niveaus von Mn^{2+} -Ionen in ihrer Umgebung. Diese gestörten Mn^{2+} -Ionen wirken als effiziente Traps und führen zu intensiven Emissionslinien bis zu 800 cm^{-1} unterhalb des Exzitonbandes. Durch gezielte Dotierungsversuche konnte ihre Identität nachgewiesen werden [GREE2].

In RbMnF_3 sind 2 solcher Linien im Emissionsspektrum gut beobachtbar. Im Gegensatz zu anderen Mangan-Fluoriden sind sie hier nicht von Seitenbandenfluoreszenz überdeckt. Ihr energetischer Abstand zur Exzitonlinie beträgt 27 cm^{-1} (G-Linie) bzw. 123 cm^{-1} (R-Linie). Diese Mn^{2+} -Ionen sind also durch das jeweilige Fremdion in ihrer Nachbarschaft relativ gering gestört, die Konzentration ist durch den Anteil an Verunreinigungen vorgegeben und daher auch sehr klein. Obige Bedingungen für einen Sensor sind also erfüllt. Die experimentellen Ergebnisse, besonders die unter uniaxialem Druck, bestätigen ihre Eignung als Sonde für den ET (s. Kap. 4).

2.6.a) Ratengleichungen für $T = 0$

Im folgenden wird ein einfaches Ratengleichungssystem zur makroskopischen Beschreibung des ET zu Störstellen vorgestellt. Mit dessen Hilfe erfolgt die Interpretation der Meßdaten; offensichtliche Abweichungen werden dort diskutiert. Das Modell ist in Abb. 2-16 skizziert.

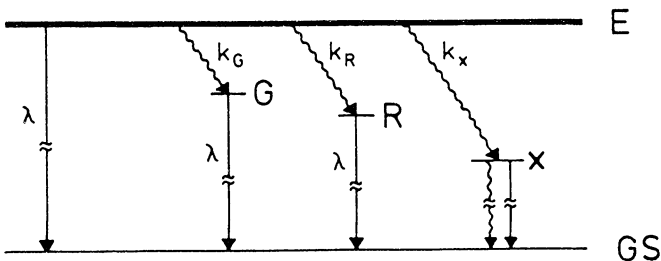


Abb. 2-16 Energietransfer aus dem $\text{Mn}^{2+} - {}^4T_1$ -Exzitonband zu Traps

E: Exzitonband

G,R: gestörte lokale Mn^{2+} -Niveaus vom Typ G bzw. R

GS: Grundzustand

x: sonstige Störstellen, zu denen ET stattfindet

λ : intrinsische Zerfallsrate von E,G,R; da G und R nur gering gestört sind, können diese Raten als gleich angesetzt werden

k_G, k_R, k_x : integrale Transferraten aus dem Exzitonband zu Störstellen vom Typ G,R,x; sie werden hier als konstant betrachtet

† strahlende ‡ nicht-strahlende Zerfallskanäle

Wegen der geringen Konzentration können die verschiedenen Störstellen separat behandelt werden; direkter Transfer von G nach R ist zu vernachlässigen.

Die Ratengleichungen für die Besetzungszahlen n von E, G und R lauten:

$$\frac{dn_E}{dt} = -(\lambda + k_G + k_R + k_X) n_E \quad 2.6.1 \text{ a)}$$

$$\frac{dn_G}{dt} = -\lambda n_G + k_G n_E \quad 2.6.1 \text{ b)}$$

$$\frac{dn_R}{dt} = -\lambda n_R + k_R n_E \quad 2.6.1 \text{ c)}$$

Anregung erfolgt immer mit einem δ -Puls zum Zeitpunkt $t = 0$. Die zeitliche Entwicklung der Besetzungszahlen lautet dann:

$$n_E(t) = n_E^0 e^{-\tilde{\lambda}t} \quad 2.6.2 \text{ a)}$$

$$n_G(t) = (n_G^0 + n_E^0 \cdot \frac{k_G}{\tilde{k}}) e^{-\lambda t} - n_E^0 \cdot \frac{k_G}{\tilde{k}} \cdot e^{-\tilde{\lambda}t} \quad 2.6.2 \text{ b)}$$

$$n_R(t) = (n_R^0 + n_E^0 \cdot \frac{k_R}{\tilde{k}}) e^{-\lambda t} - n_E^0 \cdot \frac{k_R}{\tilde{k}} \cdot e^{-\tilde{\lambda}t} \quad 2.6.2 \text{ c)}$$

$$\text{mit } \tilde{k} = k_G + k_R + k_X \quad \tilde{\lambda} = \lambda + \tilde{k} \quad n^0 = n(t=0)$$

Die Emissionsintensitäten sind gegeben durch

$$I(t) = n(t) \cdot \lambda \quad 2.6.3$$

Die Exziton-Emission zeigt also exponentielles Abklingen mit einer durch den ET zu Traps vergrößerten Rate $\tilde{\lambda}$. Beide Störlinien klingen genau mit dieser Rate $\tilde{\lambda}$ an. Die unterschiedlichen Transferaten von R und G haben nur Einfluß auf die Intensität, nicht aber auf die zeitliche Dynamik.

2.6.b) Einfluß der Rückbesetzung

Die bisherigen Betrachtungen gelten für $T = 0$. Für höhere Temperaturen findet Reaktivierung aus den Traps zurück ins Band statt. Sie kann beschrieben werden durch eine Rückbesetzungsrate k_{ak} :

$$k_{ak} := B \cdot e^{-\Delta E/kT} \quad \Delta E: \text{Traptiefe} \quad 2.6.4$$

B ist dabei nicht die integrale Transferrate zum Trap, also k_G oder k_R . In letzterer ist auch die mittlere Transportzeit der Anregung vom Ursprungs- zum Trapport enthalten, in B jedoch nicht. Als Vorgriff auf Kap. 4 sei hier angemerkt, daß sich experimentell ergibt:

$$B \gg k_G, k_R \quad 2.6.5$$

Durch Hinzufügen des Rückbesetzungsterms wird die Lösung des Differentialgleichungssystems ziemlich unübersichtlich. Es wird daher darauf verzichtet, die vollständige Lösung anzugeben. Gezeigt wird, wie sich die Besetzungszahlen von E und G in dem Temperaturbereich verhalten, in dem G wieder thermisch entleert wird. Wegen $\Delta E(R) \approx 5 \cdot \Delta E(G)$ erfolgt die Reaktivierung von R erst bei viel höheren Temperaturen.

Mathematisch lassen sich beide Besetzungszahlen als Summe von zwei Exponentialfunktionen mit den Raten λ_1 und λ_2 schreiben:

$$\begin{aligned} n_E(t) &= F_E \cdot e^{-\lambda_1 t} + (1-F_E) \cdot e^{-\lambda_2 t} \\ n_G(t) &= F_G \cdot [e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}] \end{aligned} \quad 2.6.6$$

Die Vorfaktoren sind auf $n_E(t=0) = 1$ normiert. Folgende typische Werte der Parameter (vgl. Kap. 4) werden eingesetzt:

$$\begin{aligned} \text{Raten [1/s]: } \lambda &= 16 & k_G &= 5000 & B &= 1.5 \cdot 10^7 \\ & & k_R &= 20000 & K_X &= 0 \\ \Delta E &= 27 \text{ cm}^{-1} \text{ (Tiefe von G)} & n_G(t=0) &= 0 \end{aligned} \quad 2.6.7$$

In Abb. 2-17 ist die Temperaturabhängigkeit der Raten λ_1 und λ_2 sowie der Vorfaktoren F_E und F_G aufgetragen. Eine Übergangstemperatur T_0 wird definiert über

$$F_E(T_0) = 1/2$$

2.6.8

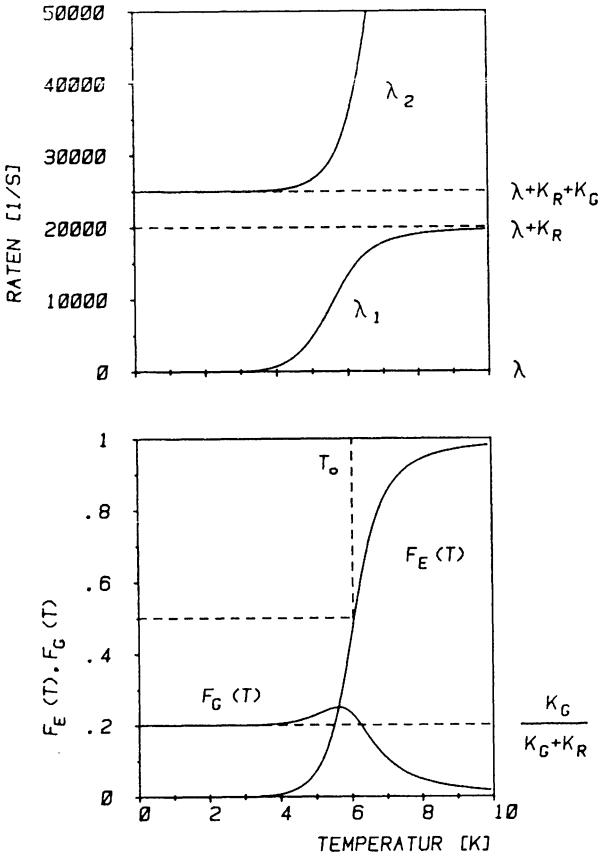


Abb. 2-17 Reaktivierung aus dem Störniveau G; Temperaturabhängigkeit der Raten λ_1 und λ_2 (oben) sowie der Vorfaktoren F_G und F_E ; die auf 1 normierten Besetzungszahlen von Exziton und G werden beschrieben durch
 $n_E(t) = F_E \cdot \exp(-\lambda_1 t) + (1 - F_E) \exp(-\lambda_2 t)$
 $n_G(t) = F_G (\exp(-\lambda_1 t) - \exp(-\lambda_2 t))$
 T_0 wird definiert über $F_E(T_0) = 1/2$ (unteres Bild)

Zu beobachten ist

- Für $T \ll T_0$ verhalten sich Exziton- und G-Emission wie durch 2.6.2 beschrieben.
- Für $T \gg T_0$ klingt das Exziton nun langsamer ab: statt mit der Rate $\lambda + k_R + k_G$ nur noch mit $\lambda + k_R$. Die G-Linie klingt mit der gleichen Rate ab, Anklingen ist unmeßbar schnell. Die Intensität nimmt stark ab. Die Kinetik von Exziton- und R-Emission verhält sich so, als würden Traps vom Typ G nicht existieren.
- Im Bereich um T_0 besteht die Exziton-Emission aus zwei exponentiellen Abklingkomponenten mit den Raten λ_1 und λ_2 ; G klingt mit λ_2 an und mit λ_1 ab.

Nach Gleichung 2.6.6 bestimmt also λ_1 das Abklingverhalten der Störlinie. λ_1 ist bei tiefen Temperaturen identisch mit der strahlenden Übergangsrate λ . Für größeres T gilt:

$$(\lambda_1 - \lambda) = B_G \cdot \exp(-\Delta E/kT) \quad \text{mit} \quad B_G \approx B \quad 2.6.9$$

Anschließend nähert sich λ_1 asymptotisch dem Wert $\lambda + k_R$.

Die Übergangstemperatur T_0 hängt wesentlich von der Reaktivierungskonstante B ab. In obigem Beispiel ist $T_0 \approx 6$ K, obwohl $\Delta E = 27 \text{ cm}^{-1}$ einer Temperatur von 39 K entspricht!

3. MESSTECHNIK

Alle Messungen zum Energietransfer in RbMnF_3 wurden im Labor für zeitaufgelöste optische Spektroskopie am Lehrstuhl Gebhardt, Arbeitsgruppe V. Gerhardt durchgeführt. Wesentliche Komponenten der Apparatur entstanden im Rahmen dieser Arbeit neu oder wurden stark modifiziert. Zunächst wird kurz auf die verwendeten Proben eingegangen. Im Abschnitt 3.2 wird eine Übersicht über die optischen Komponenten des Meßplatzes gegeben. Kapitel 3.3 beschäftigt sich mit Prozeßsteuerung und Meßdatenerfassung. In 3.4 wird der Kryostat mit dem Einsatz zur Erzeugung von uniaxialem Druck auf den Kristall beschrieben. Schließlich wird noch ein neu entwickeltes Photonen-Detektionssystem vorgestellt.

3.1 KRISTALLE

Bis auf Kontrollmessungen wurden alle Untersuchungen an zwei Kristallen vorgenommen, die aus einem ca. $20 \times 20 \times 10$ mm großen Rohstück herausgearbeitet wurden. Es wurde von J. Räuber, Freiburg, aus extrem reinem Ausgangsmaterial in Argon-Schutzgas-Atmosphäre nach dem Czochralsky-Verfahren gezogen. Die Fremdionen-Konzentration liegt in der Größenordnung von einigen ppm. RbMnF_3 spaltet entlang $[001]$ -Flächen. Ausgehend von diesen Flächen wurde eine $[001]$ -Probe ($1.3 \times 1.3 \times 5.5$ mm) und eine $[110]$ -Probe ($1.2 \times 1.5 \times 5$ mm) geschnitten, planparallel geschliffen und poliert. Nur bei sehr sorgfältiger Präparation halten die Proben uniaxialen Druck von bis zu 2.5 kbar aus und zeigen saubere Linienaufspaltung wie in Kap. 2.4 behandelt. Da beide Proben aus dem gleichen Rohstück stammen, war sichergestellt, daß die $[001]$ und die $[110]$ -Druckprobe gleiche Fremdionen- und Störstellen-Konzentration aufwiesen.

3.2 APPARATUR FÜR ZEITAUFGELÖSTE OPTISCHE SPEKTROSKOPIE

Abb. 3-1 zeigt die optischen Komponenten, die in dieser Arbeit verwendet wurden.

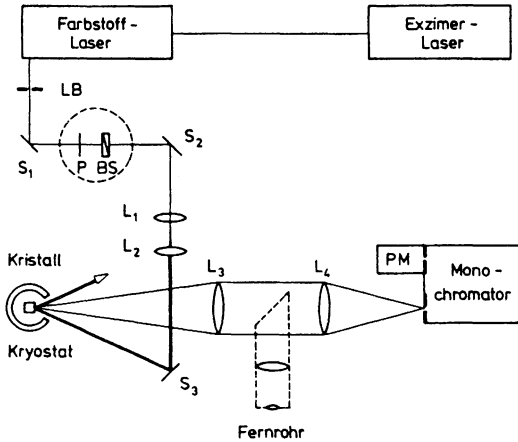


Abb. 3-1 Apparatur zur zeitaufgelösten Spektroskopie:
optischer Aufbau; S: Spiegel PM: Photomultiplier L: Linse P: Polarisator BS: Babinet-Soleil-Kompensator LB: Lochblende

Der Farbstofflaser (FL 2002, Fa. LAMBDA) wurde mit dem Dye Cumarin 153 betrieben. Gepumpt von einem Exzimerlaser (EMG 102, Fa. LAMBDA), liefert er im Bereich um 537 nm 10 ns lange Pulse mit einer Energie von maximal 12 mJ nach Herstellerangaben. Die Linienbreite beträgt 0.2 cm^{-1} . Die Lochblende unterdrückt störende Untergrundfluoreszenz. Das Linsensystem L1 und L2 dient zur Aufweitung des Strahls auf einen Durchmesser von ca. 2 mm. Der Spiegel S3 lenkt den Anregungsstrahl unter einem solchen Winkel auf die Probe, daß Reflexionen von der Kristalloberfläche und von Kryostatfenstern nicht in den Detektionswinkel der Emission fallen. Es zeigte sich, daß durch diese Anregungsgeometrie viel weniger Streulicht zum Detektor gelangt als bei Anregung mit Durchstrahlung oder von unten, die technisch auch möglich wäre.

Die Emission des Kristalls wird durch L3 parallel gebündelt und durch L4 im passenden Öffnungsverhältnis 1:8 auf den Monochromatorspalt abgebildet. Der 1m-Gittermonochromator (SPEX 1704 besitzt eine Auflösung von 8\AA pro mm Spaltbreite; das Licht wird über einen Photomultiplier registriert. Zwischen L3 und L4 kann zu Justierzwecken ein Fernrohr eingeklappt werden.

Die Emission des Farbstofflasers ist im wesentlichen senkrecht zur Ebene von Abb. 3-1 polarisiert (z-Richtung). Für Anregung mit definiertem Polarisationsvektor wurde zwischen den Spiegeln S1 und S2 ein Doppelprismen-Polarisator eingefügt, der nur Licht //z durchläßt. Mit einem dahinter angeordneten Babinet-Soleil-Kompensator konnte dann die Polarisationsrichtung gedreht werden.

Bei allen Messungen wurde eine Laser-Wiederholrate von 3 Hz benutzt. Dadurch war sichergestellt, daß die langlebigen Trapzustände (Lebensdauer ≈ 60 ms) völlig abklingen konnten.

3.3 PROZESS-STEUERUNG UND MESSDATEN-ERFASSUNG

Der elektronische Teil der Apparatur ist in Abb. 3-2 skizziert. Die Prozeßsteuerung, Datenerfassung und -auswertung wird von dem Kleincomputer DIETZ 621/8 übernommen. Er arbeitet im Multiuser - Timesharing - Betrieb und ist mit zwei Plattenlaufwerken (je 4.8 MByte) und einem CAMAC-Prozeßinterface ausgestattet. Ein Arbeitsplatz ist mit einem Graphik-Terminal (HP 2648) und einem Plotter (HP 9872A) ausgestattet und dient zur Off-Line-Auswertung von Meßdaten. Unabhängig davon erfolgt über die zweite Benutzerschnittstelle die Ablaufsteuerung für Messungen. Wesentliche Punkte sind im folgenden am Beispiel "Messung einer Abklingkurve $I(t)$ " kurz beschrieben (s. z.B. Abb. 4-5).

- 1) Die gewünschte Anregungs- und Detektionswellenlänge wird über zwei CAMAC-Schrittmotortreiber (JOERGER SMC-L) eingestellt.
- 2) Der Vielkanalanalysator wird vorbereitet. Er besteht aus den CAMAC-Modulen Clock-Generator (LE CROY 8501) und Histogram-Memory (LE CROY 8810). Die maximal nutzbare Zeitauflösung beträgt 10 Mikrosekunden, verwendet wird eine Tiefe von 256 Kanälen.
- 3) Die Masterclock (HP 8013A), die auf die gewünschte Laser-Repetitionsrate fest eingestellt ist, startet den Clock-Generator. Dieser gibt einen Burst von 256 Pulsen zur Kanal-Fortschaltung an das Histogram-Memory aus; die Frequenz ist direkt programmierbar. Das vom Photomultiplier registrierte Licht wird im Photonenzählverfahren zeitaufgelöst in den Zählkanälen des Histogram-Memory-Moduls registriert.
- 4) Nach Start des Vielkanalzählers wird zeitverzögert (typischer Delay 10 Kanäle) der Exzimerlaser gezündet. Während des Laserpulses ist der Photomultiplier inaktiv geschaltet (s. Abschnitt 3.5).
Im Memory-Modul wird nun der zeitliche Verlauf der Emission aufgenommen. Gleichzeitig liegt auch die effektive Dunkelzählrate in den ersten Kanälen vor. Sie wird für Auswertzwecke unbedingt benötigt.

- 5) Ist ein Durchgang nach 256 Kanälen beendet, setzt der Rechner über einen Interrupt den Kanalzähler wieder zurück. Punkt 3 und 4 werden solange wiederholt, bis die gewünschte Zyklenzahl erreicht ist. Die Zählraten werden dabei durch die Hardware im Memory-Modul aufsummiert.
- 6) Über Direct Memory Access holt der Rechner die gemessene Abklingkurve in seinen Arbeitsspeicher, sichert sie auf Platte und gibt sie über einen CAMAC-Display-Controller (Eigenbau) online zur Kontrolle an einen Oszillographen aus.

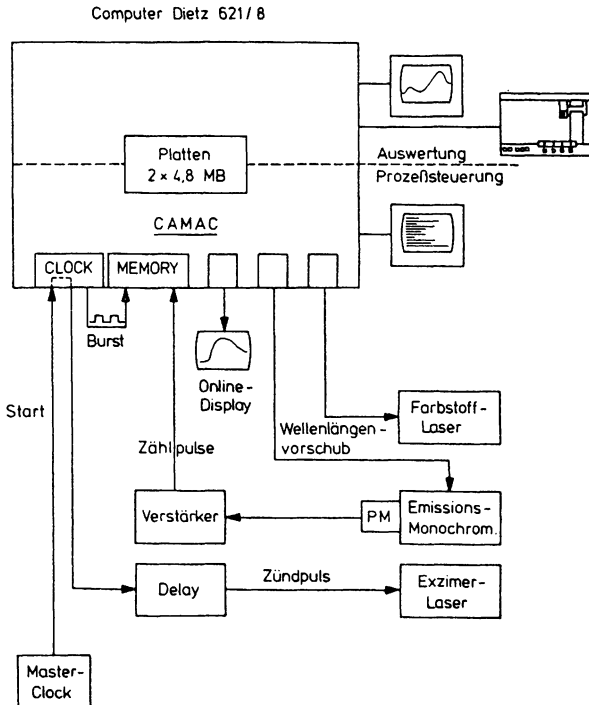


Abb. 3-2 Prozeßsteuerung, Datenerfassung und -auswertung;
näheres s. Text.

Die CAMAC-Peripherie läßt sich nur mit dem Prozeß-Basic-Interpreter BASEX bedienen. Alle zeitkritischen und direkt Hardware-bezogenen Aufgaben wurden jedoch in Form von Assembler-Calls programmiert. Zur Datenaufbereitung wurde ein komplexes Auswertprogramm-Paket entwickelt.

Alternativ zu dem oben beschriebenen Vielkanal-Analysator wurde ein weiteres Gerät eingesetzt (Eigenbau F.S. Heimerl [HEIM]), das höhere Zeitauflösung (≥ 100 ns) erlaubt, allerdings nur mit einer Tiefe von 64 Kanälen. Eine Messung damit verläuft im wesentlichen genauso wie oben geschildert.

3.4 KRYOSTAT UND DRUCKERZEUGUNG

Der verwendete Metallkryostat (Fa. LEYBOLD) läßt sich im Bad- oder Durchflußbetrieb nutzen. Für Temperaturen < 4.2 K wurde nach Einfüllen des Heliums zunächst stark abgepumpt, bis der Lambda-Punkt unterschritten war. Anschließend wurde die Abpump-rate so eingestellt, daß die gewünschte Temperatur erreicht wurde. Ein Regelsystem für die Pumprate hielt nun die Temperatur konstant. Das leichte Sprudeln des Heliums bei $T > 2.2$ K verminderte zwar die verwertbare Intensität von Anregung und Emission, war aber sonst weiter nicht störend. Für Temperaturen > 5.5 K floß ständig flüssiges Helium aus einem separaten Vorratsbehälter in den Probenraum nach. Eine an einen Regelkreis angeschlossene Heizung stellte die Solltemperatur ein.

Die Temperatur wurde mit einem geeichten Kohle-Glas-Widerstand bestimmt (Fa. LAKE SHORE CRYOTRONIC, Modell CGR-1-1000). Er war im Kryostat direkt neben der Probe befestigt und wurde von einer Konstantstromquelle (1 bis $100 \mu\text{A}$ nach Herstellervorschrift) versorgt. Die Genauigkeit der Temperaturmessung für $T \leq 4.2$ K ist besser als 0.05 K. Im Gasstrom für $T > 4.2$ K schwankte die Temperatur etwas; die Messung ist hier auf ca. 0.3 K genau.

W. Pfab entwarf eine Aufhängung für den Kryostat, die motorbetriebene Verschiebung in alle drei Raumrichtungen ermöglicht. Zusammen mit dem Justierfernrohr und einer fernbedienbaren Feinverstellung des Umlenkspiegels S3 (s. Abb. 3-1) ist somit eine exakte Abbildung des Laserstrahls auf den Kristall und der Emission auf den Monochromator-Eintrittsspalt möglich.

Mit Unterstützung von H. Krause und V. Gerhardt wurde ein Kristallhalter für den Kryostaten entwickelt, der es ermöglicht, durch Anwendung einer äußeren Kraft uniaxialen Druck von einigen kbar auf den Kristall auszuüben. Er ist in Abb. 3-3 und 3-4 skizziert. Die nötige Kraft wird außerhalb des Kryostaten durch Verstellen einer Mikrometerschraube erzeugt, die zwei Federstahlwellen durchbiegt. Über eine vakuumdichte Bohrung wird

sie über eine Zugstange auf den Kristall übertragen. Der Gegendruck wird über ein Rohr aufgenommen, das wie die Stange aus V2A-Stahl gefertigt ist, um für gleiche Wärmeausdehnung und schlechte Wärmeleitung zu sorgen.

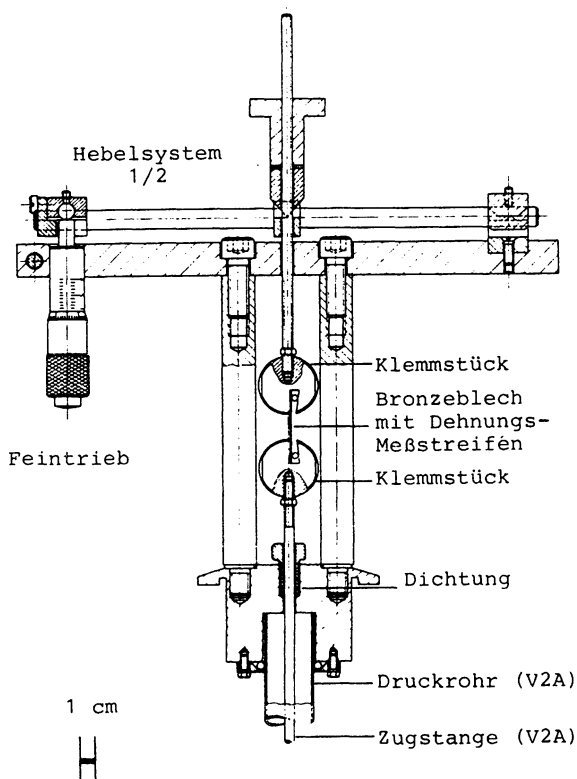


Abb. 3-3 Kristallhalter mit Druckvorrichtung; Teil a: Erzeugung einer Zugkraft durch ein Hebelsystem außerhalb des Kryostaten; Kraftmessung über Dehnungsmeßstreifen.

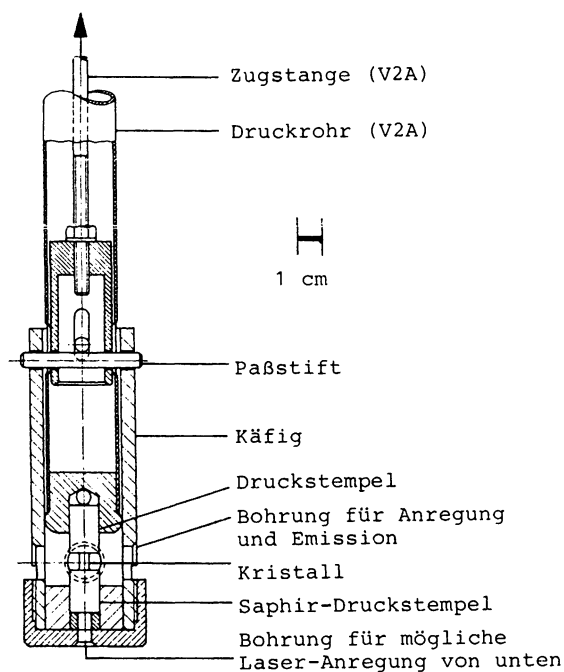


Abb. 3-4 Kristallhalter mit Druckvorrichtung; Teil b: Druck-einsatz im Heliumbad; der Käfig ist über zwei Paßstifte mit der Zugstange verbunden und überträgt die Kraft von unten her verdrillungsfrei auf den Kristall; der Gegendruck wird über das Druckrohr aufgenommen.

Als Druckstempel am Kristall selbst dienen ein Saphir- und ein gehärteter Edelstahlzylinder. Das Konstruktionsprinzip verhindert, daß der Kristall durch Scher- oder Drillkräfte zerstört oder inhomogenem Druck ausgesetzt wird.

Die Druckmessung erfolgt über einen Dehnungsmeßstreifen. Er ist auf ein Bronzeblech geklebt, über das die Kraft von den Federwellen auf den Zugstab übertragen wird (s. Abb. 3-3). An gleicher Stelle ist ein weiteres Bronzeblech mit einem zweiten Meßstreifen montiert, das jedoch nicht der Zugkraft ausgesetzt ist. Es dient als Referenz, um Temperatureinflüsse zu kompensieren. Der Widerstand des Streifens wird über eine Meßbrücke bestimmt. Durch Anlegen von definierten Kräften an die Zugstange und Messung der resultierenden Widerstandsänderung ΔR wurde die Druckeichung durchgeführt. Es ergab sich ein absolut linearer Zusammenhang: Die Druckmeßeinrichtung ist sehr empfindlich: $p = 1 \text{ kbar}$ bei einer Kristallfläche von 1 mm^2 entspricht einem ΔR von 1600 Ohm . Der erzeugt Druck ist außerdem im gesamten benutzten Bereich proportional zur Auslenkung der Federwellen an der Mikrometerschraube.

3.5 DETEKTIONSSYSTEM: GEKÜHLTER PHOTOMULTIPLIERT MIT GATE-MÖGLICHKEIT

Die Verwendung des Exzimer-gepumpten Farbstofflasers als Anregungslichtquelle stellt hohe Anforderungen an das Photonen-Detektionssystem. Während des intensiven 10 ns-Lichtpulses wird der Photomultiplier trotz aller Maßnahmen zur Streulichtunterdrückung überbelichtet. Außerdem ist die Intensität der Emission, vor allem aus dem Exzitonband, sehr schwach. Das Signal-Rausch-Verhältnis mußte daher unbedingt optimiert werden, um brauchbare Meßergebnisse zu erhalten.

Aus diesen beiden Gründen wurde unter Mithilfe von W. Eisfeld und F. Koch ein neues Detektionssystem konzipiert und aufgebaut. Es umfaßt einen gekühlten Photomultiplier (HAMAMATSU R1463), der während eines Laserpulses abgeschaltet wird, sowie die zugehörigen Steuer- und Versorgungselektronik (s. Blockschaltbild in Abb. 3-5).

Die Multipliekathode liegt auf einem Potential V_K von ca. -100 V, die erste Dynode D1 im Normalbetrieb auf Masse, D2 auf +100 V. Der Exzimerlaser liefert ca. 800 ns vor einer Zündung einen Synchronisationspuls. Dieser wird benutzt, um über einen V-FET D1 innerhalb von 500 ns auf +160 V zu schalten. Durch den Laserblitz aus der Photokathode freigesetzte Elektronen können nun nicht mehr zu D2 gelangen, da $V(D2) < V(D1)$ ist, sondern werden über D1 abgesaugt. Dadurch konnte im praktischen Betrieb der Einfluß von Störlicht um einen Faktor ≥ 100 reduziert werden. Nach einer einstellbaren Zeitkonstante wird D1 mit einer Flankensteilheit von 25 ns wieder auf Masse gelegt, der Photomultiplier ist dann nach ca. 1 μ s wieder voll betriebsfähig.

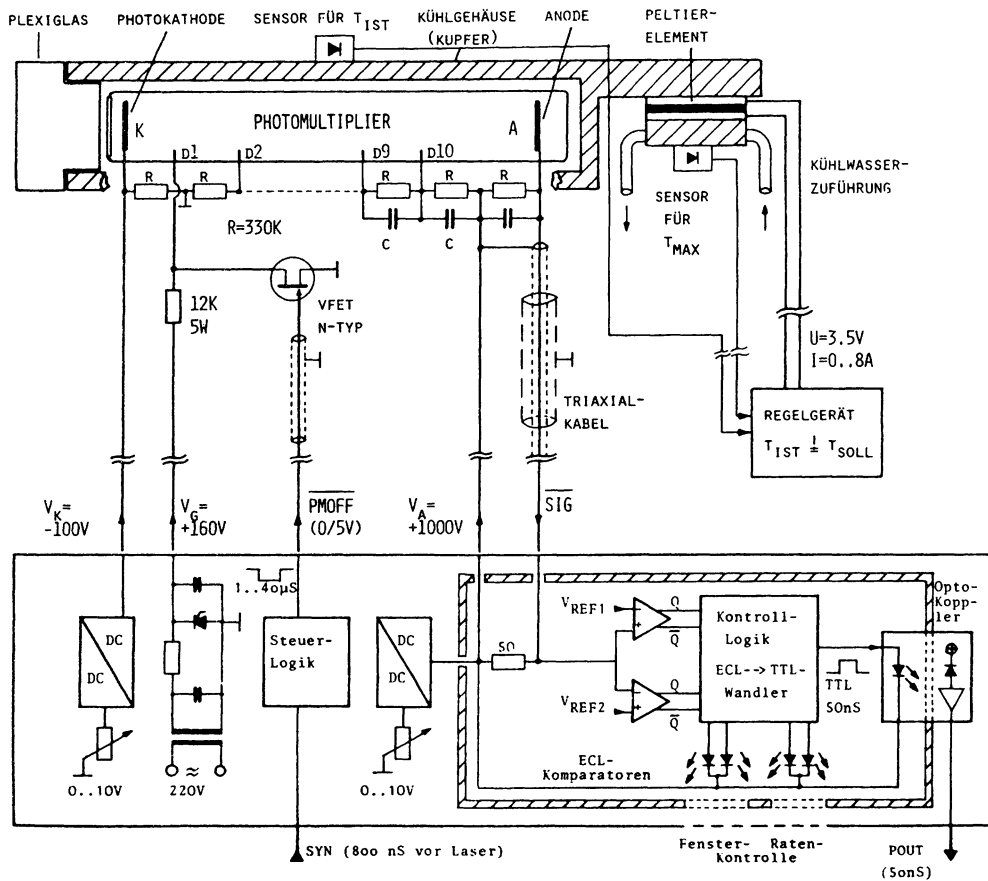
Das durch die Photoelektronen induzierte Signal an der Anode (4 ns-Pulse, Höhe ca. -10 mV) wird mit Hilfe von zwei schnellen Komparatoren und nachgeschalteter Kontroll-Logik (ECL-Technik) für Photonenzählbetrieb aufbereitet. Durch die Schaltung ist ein

Abb. 3-5 Blockschaltbild
Photonen-Detek-
tionssystem;

oben: gekühlter Photo-
multiplier;
Gate-Möglichkeit
durch Schalten
der Dynodenspan-
nung D1

unten: Steuergerät;
Verstärkerlogik
auf Anodenpoten-
tial im Schutz-
rahmen (rechts)

Erläuterungen s. Text



Fensterdiskriminator realisiert, Schwelle (V_{REF1}) und Breite ($V_{REF1} - V_{REF2}$) sind einstellbar. Ein separater Verstärker erübrigt sich, gültige Eingangspulse liegen am Ausgang der Komparatoren als digitales Signal vor. Es wird auf die von handelsüblichen Zählern verarbeitbare Form von 50 ns langen TTL-Pulsen gebracht. Integriert wurde eine Zählratenüberwachung, die anspricht, wenn der Multiplier mehr Signale pro Zeiteinheit liefert als in diskrete 50 ns-Ausgangspulse umsetzbar sind.

Zu beachten ist, daß diese Schaltung zur Verarbeitung der Photomultiplier-Signale vollständig auf Anodenpotential $V_A = 1000$ V liegt (s. Schutzrahmen in Abb. 3-5). Über einen Optokoppler werden die Ausgangspulse auf Erdpotential transformiert.

Der Multiplier selbst befindet sich in einer Kupferröhre, die über ein wassergekühltes Peltierelement auf Temperaturen bis zu -10°C gekühlt werden kann. Die Dunkelzählrate beträgt damit weniger als 1 s^{-1} .

4. EXPERIMENTE ZUM ENERGIETRANSFER IN RbMnF_3

In diesem Kapitel wird der Energietransfer in RbMnF_3 bei tiefen Temperaturen experimentell untersucht. Der niedrigste angeregte Zustand der Mn^{2+} -Ionen, 4T_1 , ist ohne externe Felder dreifach orbital entartet. Uniaxialer Druck in $[001]$ - und $[110]$ -Richtung hebt jedoch diese Entartung auf. Gleichzeitig beobachtet man eine Reduktion der Energietransfer-Rate aus dem Exzitonband zu Störstellen. Der Zusammenhang zwischen Druck und Reduktion des Transfers wird im folgenden systematisch untersucht. Insbesondere soll geklärt werden, ob unter Druck der Transfer anisotrop wird. Experimente mit $[111]$ -Druck wurden nicht durchgeführt, da dieser Druck den 4T_1 -Zustand nicht aufspaltet. Man beobachtet in diesem Fall auch keinen Einfluß auf den Energietransfer [STRA3].

Der Transfer wird aus der Dynamik von Exziton- und Störlinienemission nach δ -Puls-Anregung des Exzitonbandes bestimmt. Diese Methode ist viel zuverlässiger als die Beobachtung der Emissionsintensität, die im Prinzip dieselbe Information liefert (s. Kap. 2.6): Die Dynamik wird durch Schwankungen der Anregungsintensität nicht beeinflusst; Intensitätsvergleiche von Messungen an verschiedenen Kristallen sind in der Praxis mit hinreichender Genauigkeit nur sehr schwer möglich. Auch physikalische Effekte, die nicht mit dem Energietransfer zusammenhängen, verändern die Intensitäten, nicht jedoch den zeitlichen Verlauf der Emission. Z.B. können Exziton und lokalisierte Mn^{2+} -Zustände unterschiedlich starke Phononseitenbandemission zeigen. Durch die δ -Pulsanregung mit geringer Wiederholrate (3 Hz) ist außerdem die mittlere Energie, die dem System zugeführt wird, sehr gering. Dies ist von großer Bedeutung, da schon eine kleine Temperaturerhöhung Einfluß auf den Transfer hat (s. Abschnitt 4.3).

Teil 1 dieses Kapitels zeigt das spektrale Verhalten von Exziton und Störlinien unter Druck; die durch den JTE induzierten Aufspaltungen werden bestimmt und mit bekannten Daten [CHEN] verglichen. In Teil 2 werden typische Messungen zur Dynamik von Ex-

ziton- und Störlinienemission gezeigt und Auswertmethoden vorgestellt. Teil 3 beschäftigt sich mit dem Einfluß der Temperatur auf diese Dynamik. Im vierten Abschnitt schließlich werden die wesentlichen experimentellen Daten über die Reduktion des Energietransfers unter Druck dargestellt. Sie werden aus der Exziton-Emission gewonnen; hier ist die Dynamik besser zugänglich als bei der Trap-Emission. Der letzte Abschnitt dieses Kapitels untersucht, wie weit diese Daten mit Messungen der Emission aus den Störlinien G und R übereinstimmen.

4.1 EXZITON- UND STÖRLINIENSPEKTREN IN ABHÄNGIGKEIT VON UNIAxiaLEM DRUCK

4.1.a) Emissions- und Anregungsspektren bei Nulldruck

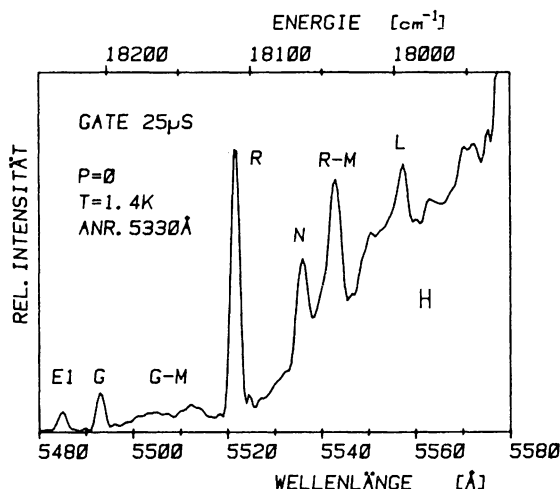


Abb. 4-1 Zeitaufgelöstes Emissionsspektrum von RbMnF₃ im spektralen Bereich der intrinsischen Nullphononlinie (E1); G,R,N,L: Emission aus lokalisierten Mn²⁺-Zuständen (Störlinien); zu G und R ist auch Magnonseitenbandemission zu beobachten (G-M, R-M); H kennzeichnet die spektrale Auflösung; Zeitfenster: 25µs nach der Anregung; kein Druck angelegt; Anregung im Phononseitenband (5330Å).

Abb. 4-1 zeigt das Emissionsspektrum des Kristalls ohne externen Druck bei tiefen Temperaturen. Dargestellt ist nur der spektrale Bereich um die Exziton-Emission ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$, der für diese Arbeit von Bedeutung ist. Zu niedrigeren Energien schließt sich die sehr intensive Phononseitenbandemission an, die in früheren Arbeiten ausführlich untersucht wurde [HEUM], [STRA].

Das Zeitfenster in Abb. 4-1 betrug $25 \mu\text{s}$ vom Anregungspuls gerechnet, das Exziton E_1 ist noch deutlich zu erkennen. G und R sind die beiden Störlinien im Abstand von 27 bzw. 123 cm^{-1} zu E_1 , deren Dynamik zusammen mit der von E_1 untersucht wurde. Die Magnonseitenbanden zu diesen Linien, sowie zwei weitere Störlinien (N,L) zeigen eine Dynamik, die aus mehreren nicht trennbaren Komponenten besteht. Sie wurden daher nicht näher betrachtet. Emission aus den beiden höheren Exziton-Zuständen konnte nicht beobachtet werden. Von dort erfolgt offenbar schnelle Relaxation nach E_1 . Die Linienbreiten der E_1 -, G- und R-Emission waren i.a. durch die Monochromatorauflösung bestimmt. Für die E_1 -Linie wird eine Breite von 1.5 cm^{-1} angegeben [STRA]; G und R sind wahrscheinlich noch schmaler. Temperatur und/oder Druck hatten keinen meßbaren Einfluß auf die Linienbreiten. Sowohl G als auch R zeigen einige schwache Nebenlinien.

Im Anregungsspektrum (Abb. 4-2) erkennt man im Bereich der Exzitonen die erwartete Gruppe aus drei Linien. E_1 hat gleiche spektrale Lage wie die Exziton-Emission, E_2 liegt 4.7 cm^{-1} darüber, die sehr schwache Absorption von E_3 um 3 cm^{-1} über E_2 .

4.1.b) Druckaufspaltung und Linienverschiebung des Exzitons

Mit Hilfe der intensiven Anregungslichtquelle konnte die Druckaufspaltung und -verschiebung der Liniengruppe E_1 , E_2 , E_3 trotz ihrer geringen Oszillatorstärke (s. Abb. 4-2a) sehr genau beobachtet werden.

Abb. 4-3 zeigt als Beispiel die Anregungsspektren unter $[110]$ -Druck. Die Messungen sind für zwei Polarisierungen des Lasers, $\vec{E} \parallel \vec{z}$ und $\vec{E} \perp \vec{z}$ aufgetragen. Man erkennt das Auseinanderlaufen der Zustände ψ_z und (ψ_x, ψ_y) mit zunehmendem Druck. (ψ_x, ψ_y) spaltet auf, die beiden Komponenten vertauschen im Bereich um 1.5 kbar ihre hauptsächliche Polarisation (s. auch Kap. 5.1).

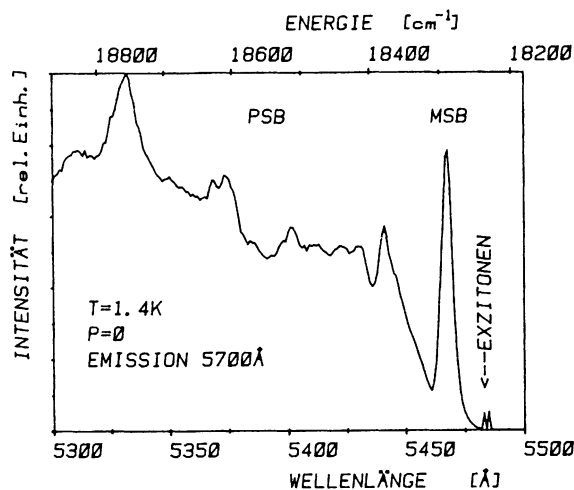


Abb. 4-2a)

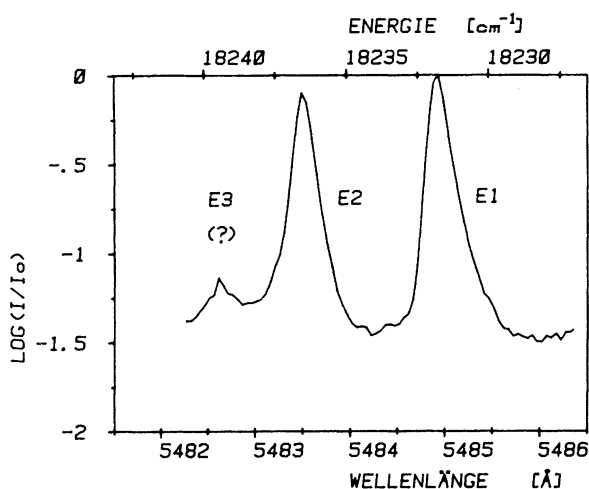
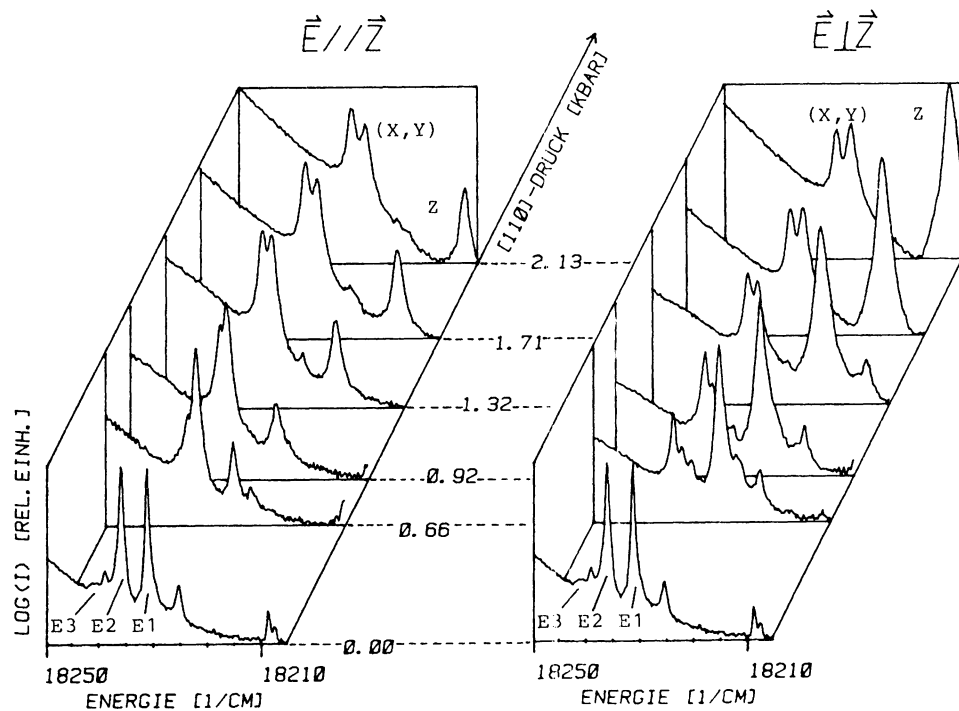


Abb. 4-2b)

- Abb. 4-2 Anregungsspektren von RbMnF_3 im Bereich der Absorption ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{T}_1$; $T=1.4\text{K}$, Nulldruck; Detektion im Phononseitenband (5700\AA);
- a) Übersicht 5300\AA bis 5500\AA ; starke Phonon- und Magnonseitenband-Absorption sichtbar, die Exzitonen sind gerade noch zu erkennen;
 - b) Bereich der Exziton-Absorption 40-fach gespreizt; logarithmische Skala zur Verdeutlichung der Linie E3.

Abb. 4-3 Polarisierte Anregungsspektren im Bereich der Exziton-Absorption $6A_1 \rightarrow 4T_1$ für unterschiedlich großen $[110]$ -Druck; logarithmische Skala zur Verdeutlichung der Strukturen; bei Nulldruck: Klassifizierung nach Spin-Bahn-Komponenten E_1, E_2, E_3 ; mit Druck: Aufspaltung in orbitale Anteile (x,y) und z .



In Absorption beträgt die Halbwertsbreite der Exzitonlinien bei Nulldruck 0.6 cm^{-1} , für $p > 0 \approx 1.2 \text{ cm}^{-1}$. Emission konnte auch unter Druck nur aus dem niedrigsten Subniveau der Exzitonon beobachtet werden. Die Strukturen bei niedrigeren Energien als E1 bzw. Z in Abb. 4-3 rühren von unbekannten Störabsorptionen her, eine zugehörige Emission bei diesen Energien konnte nicht beobachtet werden.

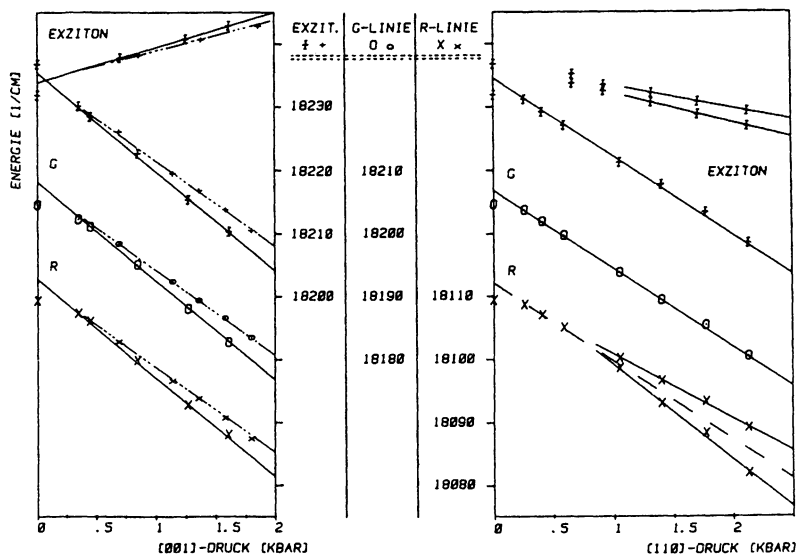


Abb. 4-4 Linienverschiebung und -aufspaltung der Exzitonon und der Störlinien G und R unter uniaxialem Druck p ; links [001]-Druck, rechts [110]-Druck; große Symbole: Peaklagen, sofort nach Anlegen des entsprechenden Druckes gemessen; links zusätzlich eingetragen: Werte für relaxierten Kristall (kleine Symbole); zu beobachten ist lineare Verschiebung mit dem Druck für $p \gtrsim 0.4 \text{ kbar}$, die spektralen Abstände E1-G-R bleiben gleich.

In Abb. 4-4 sind die Peaklagen der Exzitonon als Funktion von [001]- und [110]-Druck zusammen mit den Energien der G- und R-Emission aufgetragen. Die Daten für die Exzitonon wurden aus Anregungs- und Emissionsspektren ermittelt. Bei [001]-Druck ist

ca. 6 cm^{-1} oberhalb der niederenergetischen Exzitonlinie eine weitere schwache Absorption zu beobachten. Sie entspricht wahrscheinlich der zweiten etwas abgespaltenen Komponente von (Ψ_x, Ψ_y) (vgl. Abb. 2-13). Ihr Verlauf konnte aber wegen Überschneidung mit Störabsorptionen nicht verfolgt werden.

Die Werte auf den durchgezogenen Linien (große Symbole) in Abb. 4-4 ergaben sich, wenn sofort nach Hochfahren des Druckes von $p = 0$ auf den angegebenen Wert die Linienposition bestimmt wurde. Im Zeitbereich von ca. 1/2 Stunde änderten sich Peaklagen und Dynamik von Exziton und Störlinien. Die Eigenschaften des Kristalls entsprachen dann völlig einer um ca. 10% weniger gedruckten Probe und blieben anschließend beliebig lange konstant. Der Effekt trat in gleicher Stärke bei [001]- und [110]-Druck auf. In Abb. 4-4 sind im linken Diagramm zusätzlich die Energien von Exzitonen, G und R eingetragen, wie sie sich aus unabhängigen Messungen im stationären Fall ergaben (kleine Symbole auf den gestrichelten Linien). Eine Relaxation der Druckmechanik kann mit großer Sicherheit ausgeschlossen werden. Viel wahrscheinlicher ist es, daß der Kristall unter Druck an Versetzungen etwas gleitet. Der effektive, in der Probe herrschende Druck wird dadurch etwas geringer. Alle folgenden Untersuchungen wurden am relaxierten Kristall unter stabilen Druckverhältnissen vorgenommen. Angegeben ist immer der echte Druck im Kristall, bestimmt aus der Linienposition gemäß Abb. 4-4 (durchgezogene Geraden).

4.1.c) Zur Größe des Jahn-Teller-Effekts

Zur Diskussion des Jahn-Teller-Effekts wird die direkte Reaktion des Kristalls auf den angelegten Druck herangezogen. Aus den Steigungen der durchgezogenen Geraden in Abb. 4-4, die die Linienpositionen für $p \geq 0.4 \text{ kbar}$ gut beschreiben, ergeben sich die in Tab. 4-1 zusammengestellten Verschiebungen der Exzitonlinien:

Tab. 4-1 Gemessene Druckverschiebung der Exzitonlinien für $p \geq 0.4$ kbar.

Zustand	Verschiebung unter	
	[001]-Druck	[110]-Druck
(Ψ_x, Ψ_y)	$-15.7 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$	$-3.6 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$
		$-4.6 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$
(Ψ_z)	$+ 5.6 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$	$-12.4 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$

Betrachtet man jeweils die Differenz der Verschiebung, dann betragen die Aufspaltungen ΔE :

$$\Delta E [001] = 21.3 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar} \quad \Delta E [110] = 8.3 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$$

Aus diesen Daten errechnet sich (s. Kap. 2.4.b) eine Schwerpunktsverschiebung E_A :

$$E_A [001] = -8.6 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar} \quad E_A [110] = -6.9 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$$

Der Einfluß des Druckes allein sollte gleiche Schwerpunktsverschiebung für beide Druckrichtungen sowie eine Aufspaltung $\Delta E [001] = 2 \cdot \Delta E [110]$ bewirken (s. Kap. 2.4.b). Bei [110]-Druck erfolgt die Entmischung der orbitalen Anteile (x,y) und z erst bei viel höheren Druckwerten als bei [001]-Druck (s. Kap. 5.1). Erst dann ist aber die Druckeinfluß getrennt beobachtbar. Die zuverlässigen Werte von ΔE und E_A sind daher dem [001]-Aufspaltungsmuster zu entnehmen. In Tab. 4-2 sind sie Meßwerten und aus Kristallfeldrechnungen bestimmten Daten aus [CHEN] gegenübergestellt.

Tab. 4-2 Aufspaltung ΔE und Schwerpunktsverschiebung E_A des Exzitons unter [001]-Druck

	$\Delta E [001]$	$E_A [001]$
eigene Messungen	$21.3 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$	$-8.6 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$
Messungen [CHEN]	$28 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$	$-9.5 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$
Theorie [CHEN]	$21.6 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$	$-5.9 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$

Der in dieser Arbeit gemessene Wert der Druckaufspaltung stimmt also sehr genau mit der Rechnung aus [CHEN] überein. Die absoluten Größen von ΔE und E_A haben offenbar je nach verwendeter Probe einen etwas anderen Wert, was auch durch weitere vorliegende Messungen bestätigt wird [STRA]. Auch der Abstand von E_1 zu E_2 bei Nulldruck weicht mit 4.7 cm^{-1} etwas von dem von [CHEN] angegebenen Wert von 6 cm^{-1} ab. Über den Ham-Effekt ist dieser Abstand aber korreliert mit $E_{JT}/\hbar\omega_E$. Vermutlich variieren etwas, je nach Zuchtmethode, die Zahl der Störstellen, Versetzungen und Punktdefekte und dadurch die Clusterfrequenzen ω . Auch aus diesem Grund war es unbedingt nötig, [001]- und [110]-Druckprobe aus einem Rohstück zu verwenden, damit solche Effekte den Vergleich der Meßdaten der beiden Proben nicht beeinflussen. Für die später gewonnenen Aussagen haben die Schwankungen von ΔE und E_A keine prinzipielle Bedeutung. Insbesondere können die in Tab. 2-5 angegebenen Werte \tilde{Q}_i für die Größe der Jahn-Teller-Verzerrung weiterverwendet werden, da sie wegen

$$\tilde{Q}_A \propto E_A^{-1/3} \quad \tilde{Q}_\theta \propto \Delta E^{-1/3} \quad (\text{s. Gleichung 2.3.11 und 12})$$

nur relativ schwach von E_A bzw. ΔE abhängen.

4.1.d) Spektrale Lage der Störlinien G und R

In Abb. 4-4 ist zusätzlich auch die Emissionsenergie der Störlinien G und R aufgetragen. Man sieht, daß die Tiefe, also der energetische Abstand zur Exzitonemission, völlig unabhängig vom Druck ist. Dies ist von großer Bedeutung für die Eignung als Sensor-Ion. Die R-Linie zeigt bei Nulldruck eine leichte Schulter auf der hochenergetischen Seite, die unter Druck als separater Peak sichtbar ist. Unter [001]-Druck hat diese Nebenlinie einen festen Abstand von ca. 5 cm^{-1} zur Hauptlinie. [110]-Druck bewirkt lineare Aufspaltung mit $4.8 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$. Unter keinen Bedingungen konnte R oder G direkt resonant angeregt werden. Die Konzentration ist viel zu gering, um meßbare Absorption hervorzurufen.

Abschließend sei noch angemerkt, daß alle Anregungsspektren gleiche Form hatten, unabhängig davon, ob im Phononseitenband, im Exziton oder in einer der Störlinien detektiert wurde. Ebenso waren die Emissionsspektren unabhängig von der Anregungswellenlänge. Anregung im Magnonseitenband oder resonant im Exziton hatte nur ein geringeres Signal-Rausch-Verhältnis als Phononseitenbandanregung zur Folge.

4.2 EXPERIMENTE UND AUSWERTMETHODEN ZUR EMISSIONSDYNAMIK

Bei den Messungen zur Dynamik wurde i.a. mit Monochromatorspalten von $200\text{ }\mu\text{m}$ gearbeitet, die spektrale Auflösung beträgt hier 5.3 cm^{-1} . Für eine Meßkurve wurde über 2500 Laserpulse integriert.

Bei allen hier und in den folgenden Abschnitten vorgestellten Messungen wurde wegen der viel größeren Oszillatorstärke nicht-resonant ins Phononseitenband angeregt ($5330\text{ }\text{\AA}$), die erzeugten Exzitonen haben beliebigen k-Vektor. Ein Anklingen der Exzitonemission wurde nie beobachtet, die Relaxation in den Nullphonon-Zustand erfolgt sehr schnell (vgl. Kap. 2.5.d).

Bei mehreren Temperatur- und Druckwerten wurde aber auch kontrolliert, ob die Dynamik von der Art der Anregung abhängig ist. Durch Magnonseitenband-Anregung wurden gezielt Exzitonen mit $|k| \approx \frac{\pi}{a}$ erzeugt (s. Kap. 2.5.d). Die Kinetik von Exziton- und Störlinienemission zeigte jedoch keine signifikanten Unterschiede zu den Messungen, bei denen im Phononseitenband angeregt wurde. Gleiches gilt für die G- und R-Dynamik bei resonanter Anregung direkt ins Exziton. Die in den An- und Abklingkurven beobachtbaren Effekte sind also unabhängig vom Wellenvektor der erzeugten Exzitonen; der Verlust der Phaseninformation bei Anregung mit definiertem \vec{k} erfolgt in Zeiten, die klein gegen die Zeitauflösung des Experiments sind. Kohärenzeffekte sind also bei diesen Messungen nicht von Bedeutung (vgl. Kap. 2.5.c).

Es ist bekannt, daß in KMnF_3 hohe Anregungsdichten zu einer Exziton-Exziton-Wechselwirkung führen [STRA4]. Der Zerfall des Exzitons ist dann nichtexponentiell. Dieser Effekt wurde auch in RbMnF_3 beobachtet. Die Anregungsintensität pro Volumenelement des Kristalls wurde daher durch Aufweiten des Lasers so stark reduziert, daß mit Sicherheit biexzitonische Prozesse auszuschließen waren.

4.2.a) Abklingen des Exzitons

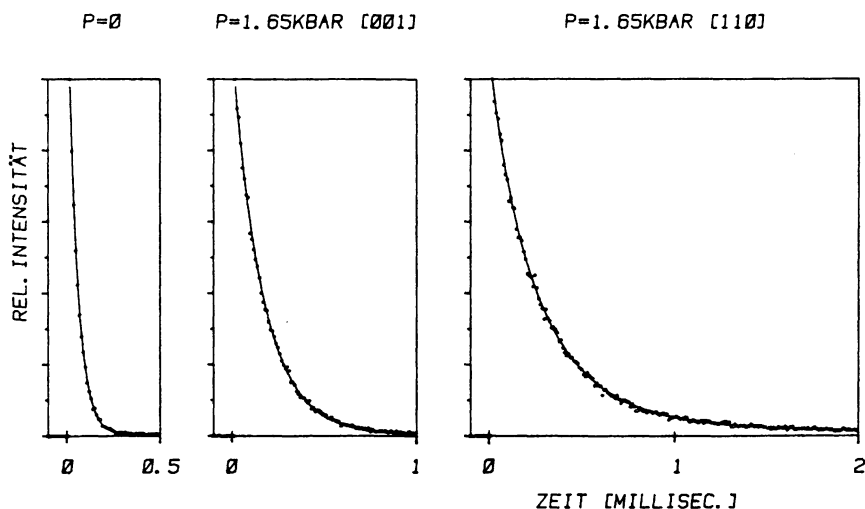


Abb. 4-5 Abklingen des Exzitons nach δ -Puls-Anregung: links: $p=0$, Mitte und rechts: uniaxialer Druck von 1.65kbar in $[001]$ - bzw. $[110]$ -Richtung angelegt; $T=1.4\text{K}$, Anregung bei 5530\AA ; durchgezogene Linien: links und Mitte Exponentialanpassung, rechts durch Gleichung 4.2.4.

Abb. 4-5 zeigt das Abklingen der Exzitonenemission nach Anregung durch einen Laserpuls ins Phononseitenband. Gegenübergestellt sind Messungen bei $T = 1.4\text{ K}$ ohne und mit angelegtem $[001]$ - und $[110]$ -Druck gleicher Größe. Die Abklingzeit unter Druck ist bedeutend länger. Außerdem ist ersichtlich, daß der Einfluß von $[110]$ -Druck viel stärker ist als der von $[001]$ -Druck, obwohl im ersteren Fall die Druckaufspaltung nur ungefähr halb so groß ist (vgl. Abb. 4-4).

Da bei Drücken $\lesssim 0.5\text{ kbar}$ Effekte wie Domänenausrichtung stattfinden, ist die Dynamik für Nulldruck von der Vorgeschichte des Kristalls abhängig. Die im folgenden angegebenen Daten gelten für den Fall, daß der Kristall ohne Druck und ohne zusätzliche

Verspannung abgekühlt wurde. Wird unter leichtem Vordruck abgekühlt und dann der Druck zurückgenommen, bleibt die Domänenausrichtung längere Zeit erhalten. Man mißt die gleiche Dynamik, als ob der Vordruck weiter anliegen würde.

Im einfachen Trapmodell (s. Kap. 2.6) ist die Zerfallsrate $\tilde{\lambda}$ des Exzitons gegeben durch

$$\tilde{\lambda} = \lambda_E + \tilde{k}$$

λ_E : strahlende Zerfallsrate
 \tilde{k} : integrale Transferrate zu Störstellen

Für alle Temperaturen und Drucke klingen beide Störlinien mit der gleichen Rate

$$\lambda_G = \lambda_R = 16 \text{ 1/s} \quad 4.2.1$$

ab, solange keine Reaktivierung stattfindet. Ungestörte Mn^{2+} -Zustände können höchstens noch langsamer abklingen. $\tilde{\lambda}$ liegt im Bereich $10^3 \dots 10^6 \text{ 1/s}$ (s. Abschnitt 4.3 und 4.4). In guter Näherung kann daher

$$\tilde{\lambda} \approx \tilde{k} \quad 4.2.2$$

gesetzt werden.

Bis auf zwei Ausnahmen konnte keine Abweichung vom exponentiellen Zerfall des Exzitons festgestellt werden. Die Abklingkonstanten und damit die integralen Transfer-Raten \tilde{k} konnten daher direkt aus einem logarithmischen Plot abgelesen werden. Die Ausnahmen waren:

- der Temperaturbereich der G-Entleerung (≈ 4 bis 8.5 K , s. Kap. 4.3) bei beliebigem Druck
- Drücke $\gtrsim 0.75 \text{ kbar}$ nur in $[110]$ -Richtung und nur bei $1.4 \text{ K} \leq T \leq 2.2 \text{ K}$.

Die Abweichung vom exponentiellen Abklingen bei $[110]$ -Druck und tiefen Temperaturen ist drastisch (s. Abb. 4-6).

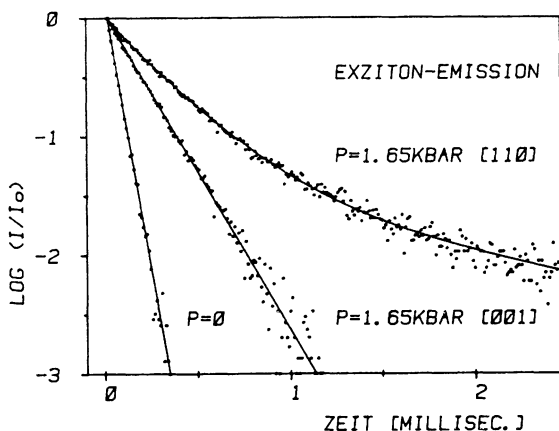


Abb. 4-6 Logarithmische Darstellung der Abklingkurven aus Abb. 4-5; deutlich zu erkennen ist die Abweichung vom exponentiellen Zerfall bei angelegtem [110]-Druck; Anpassung mit Gleichung 4.2.4; für Null- und [001]-Druck ist das Abklingverhalten exponentiell.

Hier ist das einfache Trapmodell nun nicht mehr gültig, die Transferrate \tilde{k} ist nicht mehr konstant, sondern zeitabhängig. Die Auswertung dieser Abklingkurven wurde unter dem Aspekt durchgeführt, ob die Dynamik mit anisotropem Energietransfer zusammenhängt. Für die Überlebenswahrscheinlichkeit einer Anregung, die einen Nächsten-Nachbar-Random-Walk macht, wird als asymptotisches Verhalten für $t \rightarrow \infty$ angegeben:

$$\phi(t) \propto \exp[-ct^\alpha], \quad \alpha = d/(d+2) \quad 4.2.3$$

mit c : Konstante, abhängig von Trapkonzentration

d : Dimensionalität des Transfers [GRAS], [KAYS]

Für $d = 2$ wäre also $\alpha = 0.5$ (vgl. Kap. 5). Das Kurzzeitverhalten von ϕ , besonders für isotropen Transfer, ist aber i.a. rein exponentiell (s. Kap. 5). Ein Ansatz für die Emissionsintensität

mit $I(t) = I_0 e^{-t/\tau - \beta\sqrt{t}}$, führte zu keiner guten Anpassung. Alle nicht-exponentiellen Abklingkurven bei [110]-Druck konnten jedoch im Zeitbereich ab 30 μ s nach dem Laserpuls mit

$$I(t) = I_0 e^{-t/\tau} + I_1 e^{-\beta\sqrt{t}} \quad 4.2.4$$

sehr gut beschrieben werden (s. durchgezogene Linie in Abb. 4-5 und 4-6). Mit Hilfe eines least-square-Fits wurden die Werte von I_0 , I_1 , τ und β bestimmt (s. Tab. 4-4). Der \sqrt{t} -Anteil bewirkt, daß zu Zeiten, bei denen kein exponentieller Zerfall mehr stattfindet, immer noch Emission zu beobachten ist.

Für den nicht-exponentiellen Zerfall nach 4.2.4 wird $\tilde{\kappa}$ als die mittlere Transfer-Rate definiert über

$$\tilde{\kappa} := \frac{1}{\langle \tau \rangle} \text{ mit } \langle \tau \rangle = \frac{\int_0^\infty t \cdot I(t) dt}{\int_0^\infty I(t) dt} \quad 4.2.5$$

Ist der \sqrt{t} -Anteil in 4.2.4 vernachlässigbar, so ist gerade $\tilde{\kappa} = 1/\tau$.

Bei der praktischen Anwendung dieses Verfahrens ergaben sich folgende Schwierigkeiten:

- Der starke Anstieg von $e^{-\beta\sqrt{t}}$ für $t \rightarrow 0$ ist durch keine physikalischen Gründe gerechtfertigt. Für die ersten 30 μ s wurde daher $I(t)$ durch eine einfache Exponentialfunktion angepaßt.
- Der Verlauf von $I(t)$ für $t \rightarrow \infty$ (d.h. z.B. für $t > 2.5$ ms bei $p = 1.3$ kbar) ist wegen des geringen Signals experimentell nicht mehr zugänglich, für die Bestimmung von $\tilde{\kappa}$ aber von Bedeutung. $I(t)$ wurde daher in diesem Bereich nach unten durch eine reine Exponentialfunktion, nach oben mit einem $e^{-\beta\sqrt{t}}$ -Zerfall abgeschätzt.

Anschließend wurden die Integrale über diese dreiteilige Fit-funktion berechnet. In Abb. 4-8, 4-10 und 4-11 sind jeweils die Mittelwerte von $\tilde{\kappa}$ eingetragen, die sich aus dem Einsetzen der beiden Fortsetzungsfunktionen für $I(t)$ ergaben. Die dadurch bedingte Unsicherheit in der Bestimmung von $\tilde{\kappa}$ beträgt $\pm 1\%$ (0.78 kbar, $T = 1.4$ K) bis max. $\pm 15\%$ (2.15 kbar, $T = 1.4$ K).

4.2.b) An- und Abklingverhalten der Störlinienemission

Nach dem einfachen Trapmodell sollte die Störlinienemission mit der gleichen Rate $\tilde{\kappa}$ anklngen, mit der das Exziton abklingt. Sowohl R (s. Abb. 4-7) als auch G zeigen viel langsames Anklngen unter uniaxialem Druck, der Einfluß von [110]-Druck ist wieder viel stärker als der von [001]-Druck. Über einen least-square-Fit wurde die Funktion

$$I(t) = -I_0 e^{-\tilde{\kappa}t} + (I_0 + UG)e^{-\lambda t} \quad 4.2.6$$

an die Anklingkurve im Bereich $t = 0$ bis zum Maximum angepaßt. λ ist wieder die feste Abklingrate der Störlinien. Auf die speziellen Eigenschaften der Störlinienemission wird im Abschnitt 4.5 näher eingegangen.

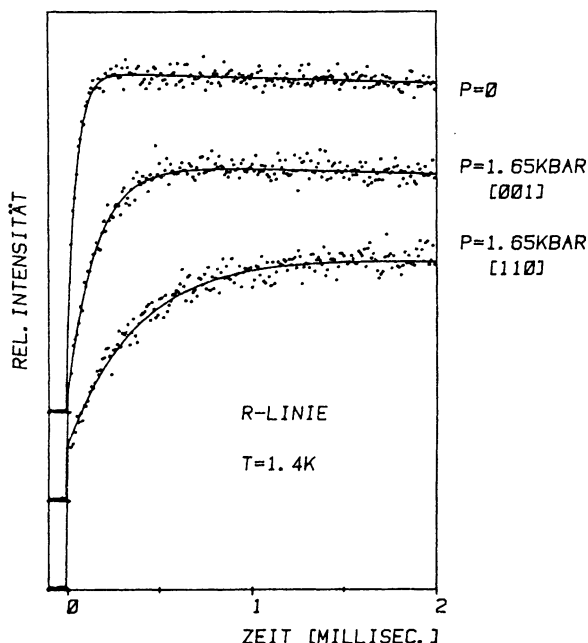


Abb. 4-7 Dynamik der Störlinienemission R nach δ -Puls-Anregung (5530Å) ohne (oben) und mit uniaxialem Druck von 1.65kbar in [001]- bzw. [110]-Richtung; durchgezogene Linien: Anpassung durch Gleichung 4.2.6.

4.3 TEMPERATUREFFEKTE DER EMISSIONSKINETIKEN

Die spektralen Lagen von Exziton und G- und R-Linie sind unabhängig von der Temperatur im untersuchten Bereich 1.4 bis 20 K. Die Emissionskinetik reagiert jedoch sehr empfindlich auf Temperaturschwankungen. Auf solche Effekte wird in diesem Abschnitt eingegangen. Sie werden soweit diskutiert, wie es für eine korrekte Interpretation der Experimente zum Energietransfer nötig ist. Vier Temperaturbereiche sind zu unterscheiden.

4.3.a) $T \lesssim 4$ K

In diesem Bereich tritt noch keine thermische Entleerung von G oder R auf, beide klingen mit $\lambda = 16$ 1/s ab.

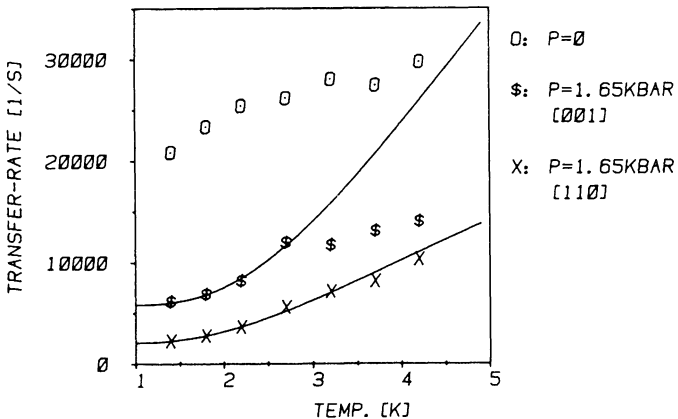


Abb. 4-8 Temperaturabhängigkeit der Transfer-Raten $\tilde{\kappa}$ für drei Druckwerte; Daten aus der Exziton-Dynamik; durchgezogene Linien: korrekte Beschreibung von $\tilde{\kappa}(T)$ durch $\tilde{\kappa}(T) = \tilde{\kappa}(T=0) + k_0 \cdot \exp(-\Delta E/kT)$ im Bereich 1.4K bis 2.7K.

Abb. 4-8 zeigt die Transfer-Raten in diesem Temperaturbereich, wie sie aus dem Exziton-Anklingen für drei Druckwerte gewonnen wurden. Das Abklingen der Störlinien R und G zeigt ähnliches Verhalten.

Die durchgezogenen Linien ergeben sich aus einer Anpassung der Transfer-Raten $\tilde{k}(T)$ im Bereich 1.4 bis 2.7 K gemäß

$$\tilde{k}(T) = \tilde{k}(T=0) + k_0 e^{-\Delta E/kT} \quad 4.3.1$$

Die entsprechenden Werte sind in Tab. 4-3 zusammengestellt.

Tab. 4-3 Tieftemperatur-Verhalten ($T < 3K$) der Transfer-Raten \tilde{k} bei [001]- und [110]-Druck; Parameter aus $\tilde{k}(T) = \tilde{k}(T=0) + k_0 \cdot \exp(-\Delta E/kT)$.

	p=1.65 kbar [001]	p=1.65 kbar [110]
$\tilde{k}(T=0)$ [1/s]	5980	2060
k_0 [1/s]	$2.51 \cdot 10^5$	$5.9 \cdot 10^4$
ΔE [cm ⁻¹]	7.1	5.5

Für Nulldruck ist eine solche Anpassung nicht möglich, der Verlauf von $\tilde{k}(T)$ ähnelt aber dem für [001]-Druck: bei ca. 3.2 K ist hier deutliches Abweichen von der exponentiellen Aktivierung erkennbar. Bei [110]-Druck liegen die Werte der Transfer-Rate auch für $T > 2.7$ K in etwa auf dieser Kurve. Ausgehend von diesen Daten wurden bei $T = 1.4$ K und $T = 3.2$ K [001]- und [110]-Druck-scans gefahren (s. Kap. 4.4, 4.5).

Zur Erhöhung der Transfer-Rate im Bereich bis 4 K tragen sicher mehrere Effekte bei:

- Kleine Energieunterschiede zwischen benachbarten Mn^{2+} -Ionen werden bei erhöhter Temperatur leichter überwunden. Die inhomogene Linienbreite (0.6 bis 1.2 cm⁻¹) der Exzitonabsorption ist allerdings eine Größenordnung kleiner als die hier festgestellte Aktivierungsenergie von 5.5 bzw. 7.1 cm⁻¹.
- Bei Nulldruck und [110]-Druck ist der Kristall mehrdomänig. Der Transfer der Anregung über Domänengrenzen erfordert eine gewisse Aktivierungsenergie.

- Auch für den Einfang einer Anregung am Ort der Trap-Ionen wird eine bestimmte Aktivierungsenergie benötigt (s. Abschnitt 4.3.b).
- Für 0 K erfolgt der Energietransfer nur im untersten 4T_1 -Subniveau; bei endlichen Temperaturen tragen jedoch auch höher-energetische Zustände zum Transfer bei. Bei Nulldruck liegen die Spin-Bahn-Komponenten E2 und E3 um 4.7 bzw. 7.7 cm^{-1} über der Exzitonlinie E1. Unter [001]-Druck (1.65 kbar) war die abgespaltene Komponente des Exzitons (ψ_x, ψ_y) ca. 6 cm^{-1} oberhalb der Emissionslinie zu erkennen, während der Zustand ψ_z 33 cm^{-1} darüber liegt und hier kaum eine Rolle spielt. Bei [110]-Druck beträgt der Abstand zwischen dem unteren Zustand ψ_z und den beiden Komponenten (ψ_x, ψ_y) bei 1.65 kbar 15 bzw. 16.9 cm^{-1} .

Diese Diskussion wird in folgenden Abschnitten und in Kap. 5 fortgesetzt.

4.3.b) 4 K \lesssim T \lesssim 8.5 K

Hier erfolgt schon thermische Entleerung der Störline G, die 27 cm^{-1} (Δ 39 K) unterhalb des Exzitonbandes liegt. Das Abklingen der G-Emission kann beschrieben werden durch die Rate

$$\lambda_G(T) = \lambda_E + B_G e^{-\Delta E_G/kT} \quad \text{mit } \lambda_E = 16 \text{ 1/s} \quad 4.3.2$$

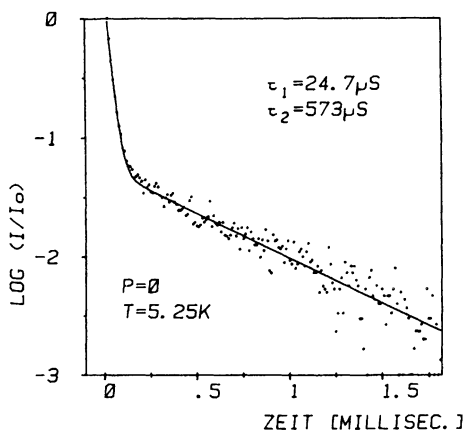
Für Nulldruck und für Druck von 1.65 kbar in [001]- oder [110]-Richtung erhält man:

$$\Delta E_G = 37 \pm 3 \text{ cm}^{-1}; \quad 10^7 \text{ 1/s} \lesssim B_G \lesssim 2 \cdot 10^7 \text{ 1/s} \quad 4.3.3$$

Der Wert von ΔE_G ist damit um 30% größer als die Trap-Tiefe. Diese Differenz entspricht wahrscheinlich einer Energiebarriere für den Übergang zwischen Exziton-Niveau und G-Störstelle. Eine Abhängigkeit von Druckeffekten konnte nicht festgestellt werden.

Das Abklingen des Exzitons (s. Abb. 4-9) und auch das Anklingen der R-Linie zeigen in diesem Temperaturbereich zwei exponentielle Komponenten, die sich additiv überlagern (gemäß Gleichung 2.6.6).

Abb. 4-9 Exziton-Dynamik im Temperaturbereich der Reaktivierung von G ($T=5.25\text{K}$); durchgezogene Linie: Anpassung durch Summe von zwei Exponentialfunktionen (s. Gl. 2.6.6).



4.3.c) $8.5\text{ K} \lesssim T \lesssim 12\text{ K}$

Ab ca. 8.5 K nimmt die gemessene Abklingrate $\tilde{\lambda}$ des Exzitons exponentiell mit der Temperatur zu, ebenso das Anklingen der R-Linie. Bei 10 K beträgt die Rate schon $\approx 100\,000\text{ 1/s}$. Es wurden keine signifikanten Unterschiede zwischen Nulldruck-Messungen und solchen unter uniaxialem Druck festgestellt. Die thermische Aktivierung erfolgt gemäß

$$\tilde{\lambda}(T) = \tilde{\lambda}(8.5\text{ K}) + B_E \cdot e^{-\Delta E_E/kT} \quad 4.3.4$$

mit $\Delta E_E = 40 \pm 5\text{ cm}^{-1}$; $2 \cdot 10^7\text{ 1/s} \lesssim B_E \lesssim 5 \cdot 10^7\text{ 1/s}$.

In gleichem Maße nimmt die Emissionsintensität des Exzitons unter cw-Anregung ab. Die Intensität I_0 der R-Linie nach Puls-

anregung und auch deren Abklingrate λ_R bleiben aber in diesem Temperaturbereich konstant.

Es ist

$$I_O \propto \frac{k_R}{\bar{k}}$$

k_R : Transfer-Rate vom Exziton zum R-Trap
 \bar{k} : Transfer-Rate vom Exziton zu allen
 (auch nicht-strahlenden) Störstellen

(vgl. 2.6.2 u. 3)

Dies bedeutet folgendes:

- Die Aktivierung erfolgt in ein höherliegendes Niveau, das delokalisiert sein muß. Dort findet schneller Energietransfer statt. Die Abnahme der Exzitonintensität in diesem Temperaturbereich wird nicht durch Beschickung zusätzlicher Störstellen verursacht.
- Die Aktivierungsenergie ist unabhängig vom angelegten Druck, d.h. von der Aufspaltung der Subniveaus des (4T_1 , $m_s = -3/2$)-Zustandes. Daraus ist zu schließen, daß das höherliegende Niveau nichts mit dem intrinsischen 4T_1 -Zustand zu tun hat, es spielt für die Betrachtung des Energietransfers bei tiefen Temperaturen ($T \lesssim 4$ K) keine Rolle.

Eine ähnliche thermische Aktivierung und damit ein Verschwinden der Exziton-Emission in cw-Experimenten wurde auch in $KMnF_3$ und MnF_2 beobachtet. In $KMnF_3$ wird eine Aktivierungsenergie von $6.4 \pm 0.2 \text{ cm}^{-1}$ angegeben [RIED], in MnF_2 ein Wert von $11.5 \pm 0.2 \text{ cm}^{-1}$ [WILS] (jeweils bei Nulldruck). Für MnF_2 wird vorgeschlagen [WILS] daß für den schnellen Transfer das intrinsische Exziton-Niveau E2 verantwortlich ist, das wegen der Nähe zu E1 Lebensdauer-verbreitert ist. Für $RbMnF_3$ trifft diese Erklärung wegen des gemessenen großen ΔE_E und der Unabhängigkeit des Effekts von der Aufspaltung der Subniveaus nicht zu.

4.3.d) $T > 12$ K

Ab 12 K wird die Abklingzeit der R-Emission kleiner, auch R wird jetzt thermisch entleert. Die Daten lassen sich wieder gut beschreiben durch

$$\lambda_R(T) = 16 \text{ 1/s} + B_R e^{-\Delta E_R/kT} \quad 4.3.5$$

Im Rahmen der Fehlergrenzen lassen sich auch hier keine Unterschiede zwischen Druck- und Nulldruckmessungen feststellen; es sind

$$\Delta E_R = 150 \pm 15 \text{ cm}^{-1}; \quad 10^{10} \text{ 1/s} \lesssim B_R \lesssim 5 \cdot 10^{10} \text{ 1/s} \quad 4.3.6$$

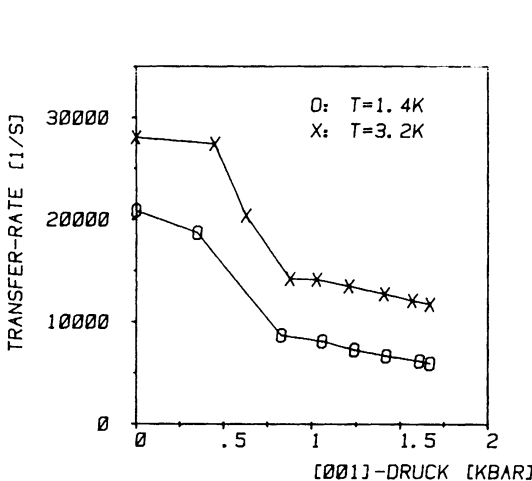
Der hier ermittelte Wert von ΔE_R ist auch wieder etwas größer als die Trap-Tiefe von 123 cm^{-1} . Dies dürfte allerdings einen anderen Grund haben als bei der G-Aktivierung. Es ist nämlich $150 \pm 15 \text{ cm}^{-1} = \Delta E_R \approx \text{Trap-Tiefe} + \Delta E_E = 163 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$. Die beobachtete Reaktivierung erfolgt also wahrscheinlich direkt in das 40 cm^{-1} über dem Exziton liegende Niveau.

Zum Abschluß dieses Abschnittes soll eine sehr wichtige Konsequenz herausgestellt werden. Die Transfer-Raten \tilde{k} bewegen sich bei $T \lesssim 4 \text{ K}$ im Bereich zwischen $2 \cdot 10^3$ und $3 \cdot 10^4 \text{ 1/s}$ (s. Abb. 4-8). Die lokale Übergangsrate B_G am Trap-Ort G liegt jedoch bei $B_G \gtrsim 10^7 \text{ 1/s}$. B_R kann wegen der Reaktivierung in das höherliegende Niveau nicht direkt zum Vergleich herangezogen werden. B_R ist aber um zwei bis drei Zehnerpotenzen größer als die Übergangsrate B_E zwischen Exzitonband und dem oberen Niveau.

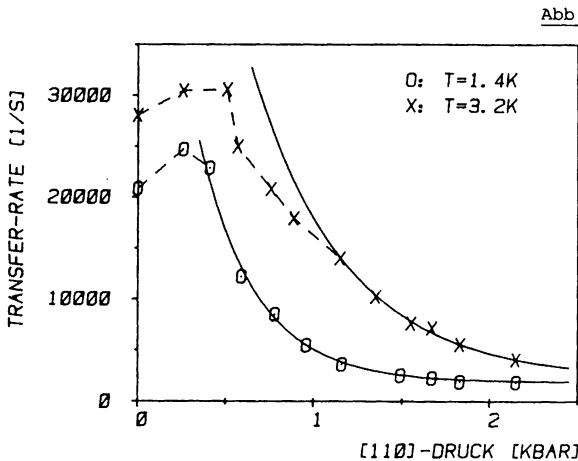
Man kann also davon ausgehen, daß die lokalen Übergangsraten groß sind gegen die effektiven Transfer-Raten \tilde{k} , die die Experimente bei tiefen Temperaturen liefern. Dies ist aber eine notwendige Voraussetzung dafür, daß die Raten \tilde{k} tatsächlich den räumlichen Transport der Anregung widerspiegeln, nicht nur lokale Einfangeffekte am Ort der Störstelle.

4.4 DRUCKABHÄNGIGE EXZITON-ABKLINGRATEN

In diesem Abschnitt sind die integralen Energietransfer-Raten zu Störstellen zusammengestellt, die aus der Exziton-Abklingdynamik bestimmt wurden. Abb. 4-10 ([001]-Druck) und Abb. 4-11 ([110]-Druck) zeigen die druckabhängigen Raten für die Temperaturen 1.4 K und 3.2 K.



Energietransfer-Raten bei [001]-Druck; die Daten wurden aus der exponentiellen Zerfallsrate des Exzitons bestimmt.



Energietransfer-Raten bei [110]-Druck; Daten aus der Abklingdynamik des Exzitons, Auswertung nach Kap. 4.2; durchgezogene Linien: Beschreibung durch exponentielle Druckabhängigkeit nach Gl. 4.4.2 im Bereich $p \geq 0.5$ kbar ($T=1.4$ K) bzw. $p \geq 1.2$ kbar ($T=3.2$ K).

Zwischen [001]- und [110]-Druckkurven bestehen signifikante Unterschiede.

a) [001]-Druck

Temperaturerhöhung von 1.4 auf 3.2 K bewirkt eine über den ganzen Druckbereich ungefähr konstante Erhöhung der Transfer-Rate $\tilde{\kappa}$.

Im Bereich von 0.4 bis 0.8 kbar geht $\tilde{\kappa}$ für beide Temperaturen stark zurück, und zwar bei 1.4 K von 21000 1/s auf 8500 1/s, bei 3.2 K von 28000 auf 14000 1/s.

Für $p \gtrsim 0.75$ kbar laufen 1.4 K- und 3.2 K-Kurve absolut parallel, es ist in diesem Bereich

$$\tilde{\kappa}_{[001]}(T=3.2 \text{ K}) = \tilde{\kappa}_{[001]}(T=1.4 \text{ K}) + 5800 \text{ 1/s} \quad 4.4.1$$

Beide Raten nehmen hier noch mit 3250 1/s pro kbar ab.

b) [110]-Druck

Die Rate nimmt für beide Temperaturen bis ca. 0.6 kbar sogar noch zu; offenbar begünstigt die in diesem Druckbereich entstehende Eindomänenstruktur des Kristalls den Transfer (s. Kap. 2.4.e), die Anregung kann weiter laufen und wird nicht an Domänengrenzen reflektiert.

Für $p \gtrsim 0.6$ kbar nimmt die Transfer-Rate ab, bei $T = 3.2 \text{ K}$ jedoch langsamer als bei 1.4 K.

Das Verhalten läßt sich gut beschreiben durch

$$\begin{aligned} \tilde{\kappa}_{[110]}(T=1.4 \text{ K}, p) &= 1900 \text{ 1/s} + 7 \cdot 10^4 \exp\left(-3.10 \cdot \frac{p}{\text{kbar}}\right) \\ &\text{für } 0.5 \text{ kbar} \lesssim p \leq 2.2 \text{ kbar} \\ &4.4.2 \\ \tilde{\kappa}_{[110]}(T=3.2 \text{ K}, p) &= 2300 \text{ 1/s} + 1.05 \cdot 10^5 \exp\left(-1.90 \cdot \frac{p}{\text{kbar}}\right) \\ &\text{für } 1.2 \text{ kbar} \lesssim p \leq 2.2 \text{ kbar} \end{aligned}$$

Während bei $T = 1.4 \text{ K}$ $\tilde{\kappa}(p)$ bei ca. 2 kbar sein Minimum schon erreicht hat, ist dies bei $T = 3.2 \text{ K}$ bis zu 2.15 kbar noch nicht der Fall. Ob beide Kurven für $p \rightarrow \infty$ gegen den gleichen Grenzwert gehen, kann nicht eindeutig ausgesagt werden. Je-

doch ist der Unterschied bei großem [110]-Druck mit Sicherheit viel kleiner als bei Nulldruck oder [001]-Druck gleicher Stärke. Bei hinreichend hohem [110]-Druck (≥ 0.8 kbar bei 1.4 K, ≥ 1.2 kbar bei 3.2 K) ist der Transfer zu Störstellen deutlich stärker reduziert als bei entsprechendem [001]-Druck.

Zusätzlich tritt nur bei [110]-Druck die schon in Kap. 4.2 erwähnte nicht-exponentielle Exzitonemission bei $T \lesssim 2.2$ K auf. In Tab. 4-4 sind die Werte für I_0/I_1 , τ und β zusammengestellt, die sich aus einem least-square-Fit der Abklingkurven mit $I_0 \cdot \exp(-t/\tau) + I_1 \cdot \exp(-\beta\sqrt{t})$ ergaben.

Tab. 4-4 Anpassung der nichtexponentiellen Exziton-Abklingdynamik mit einem Ansatz nach Gleichung 4.2.4; resultierende Werte für $I_0/I_1, \tau, \beta$.

[110]-Druck [kbar]	T[k]	I_0/I_1	$\tau[\mu s]$	$\beta[1/\sqrt{\mu s}]$
0.78	1.4	3.50	84	157
0.96	1.4	1.28	106	142
1.16	1.4	1.75	142	107
1.49	1.4	2.16	226	85
1.65	1.4	2.30	261	78.1
1.83	1.4	2.68	298	67.9
2.15	1.4	1.10	335	79.6
1.65	1.4	2.30	261	78.1
1.65	1.8	2.43	262	91.6
1.65	2.2	3.90	236	108.7

4.5 DYNAMIK DER STÖRSTELLENEMISSION

Im vorherigen Abschnitt wurden wesentliche Beobachtungen zum Tieftemperatur-Energietransfer in RbMnF_3 aus dem Abklingverhalten des intrinsischen Exzitons hergeleitet. Sie sind aus zwei Gründen aussagekräftiger als solche, die aus der Störstellenemission allein hergeleitet werden:

- Das Signal-Rausch-Verhältnis erlaubt eine genauere Bestimmung der Transfer-Raten als aus der Trap-Emission (vgl. z.B. Abb. 4-5 und 4-7).
- Im Abklingverhalten wird über lokale Effekte am Ort der verschiedenen Störstellen gemittelt.

In diesem Abschnitt werden Messungen zur Störlinien-Emission vorgestellt. Die hieraus gewonnenen Transfer-Raten werden mit denjenigen aus Kap. 4.4 verglichen und wesentliche Unterschiede diskutiert.

4.5.a) Zur Identität der Störlinien G und R

Die Emissionslinien der gestörten Mn^{2+} -Ionen vom Typ G [STRA] und R spalten unter [001]- und [110]-Druck auf. Die Fremdionen, die die Störung verursachen, bewirken am Ort der betreffenden Mn^{2+} -Ionen ein tetragonales Feld; es muß deshalb geschlossen werden, daß sie auf einem Mn^{2+} -Platz sitzen [STRA]. Sind die Transfer-Raten zu den Störionen, K_G und K_R , allein durch die Diffusionszeit der Anregung bestimmt und nicht durch unterschiedliche Einfangraten am Traport, so gibt K_G/K_R direkt das Konzentrationsverhältnis wieder.

Gezielte Dotierungsversuche an MnF_2 [GREE2] zeigen, daß dies angenommen werden kann: Die Intensität der charakteristischen Fluoreszenz war proportional zur Störstellenkonzentration (vgl. Gleichung 2.6.3). Die apparativ bedingt recht ungenauen Intensitätsmessungen in RbMnF_3 ergaben ein Verhältnis

$$K_G/K_R \approx 3 \dots 5$$

4.5.1

Aus dem Vergleich von Exziton- und Störlinienintensitäten zeigte sich, daß die Beziehung

$$\tilde{K} \approx K_G + K_R \quad 4.5.2$$

gilt. Sonstige (strahlende oder nichtstrahlende) Traps dürften also nur eine geringe Rolle spielen.

Mn²⁺-Ionen vom G-Typ sind weniger stark gestört als solche vom R-Typ. Zunächst ist die Tiefe viel geringer (27 cm⁻¹ gegenüber 123 cm⁻¹). Man beobachtet, daß das zu G gehörige MSB (s. Abb. 4-1) gleiche Form wie ein berechnetes MSB zum intrinsischen Exziton, hat die Linie R-M jedoch nicht [STRA]. Analog zur Zuordnung in MnF₂ [MISE] kann daraus geschlossen werden, daß das Mn²⁺-Ion vom Typ G auf einem dritt-nächsten Nachbarplatz zum Fremdion, z.B. zu einem Mg²⁺-Ion, sitzt. Das zu R gehörige Mn²⁺ ist ein nächster oder übernächster Nachbar, evtl. zu einem Ca²⁺-Ion. Eine eindeutige Zuordnung der Linien zu bestimmten Fremdionen kann nicht gemacht werden, ist für diese Arbeit aber auch nicht von Bedeutung.

4.5.b) Besetzungszahlen zum Zeitpunkt t = 0

Für alle Anklingkurven gilt, daß der Untergrund (s. Gleichung 4.2.6), entsprechend der Besetzungszahl zum Zeitpunkt t = 0, relativ hoch ist (s. z.B. Abb. 4-7). Er erreicht Werte zwischen 0.2 bis ca. 10 I₀. Das bedeutet, daß schon zu Zeiten, die kurz gegen die Zeitauflösung des Experiments (5 - 10 µs) sind, die Störstellen relativ stark besetzt sind. Der Grund hierfür ist, daß während des 10 ns-Anregungspulses der Kristall nicht im thermischen Gleichgewicht mit dem Heliumbad ist.

In dieser Zeit erfolgt schneller Energietransfer zu Störstellen über das 40 cm⁻¹ über dem Exziton liegende Niveau (vgl. Kap. 4.3). Zu experimentell zugänglichen Zeiten ist dieser Transfer bereits abgeschlossen, das thermische Gleichgewicht hat sich wieder eingestellt. Das anschließende Anklingen der Störlinienemission

ist i.a. rein exponentiell und diesem Untergrund überlagert. Der Effekt tritt auch bei resonanter Anregung direkt ins Exziton auf. Qualitativ wurde beobachtet, daß uniaxialer Druck auch diesen Untergrund und damit den Transfer über das obere Niveau reduziert.

4.5.c) Zeitliches Verhalten der R-Emission

Aus Abb. 4-12 und 4-13 ist ersichtlich, daß die Dynamik der R-Emission i.a. nur wenig von der des Exzitons abweicht. Bei Nulldruck ist die Transfer-Rate etwas geringer als die pauschale Rate aus der Exzitonemission, bei mittlerem Druck manchmal etwas höher.

Lokale Effekte am Ort des Traps beeinflussen offenbar etwas das Anklingverhalten von R. Die wesentlichen Merkmale des Druckeinflusses auf die integrale Transfer-Rate sind jedoch auch in der Dynamik dieses Sensors zu erkennen.

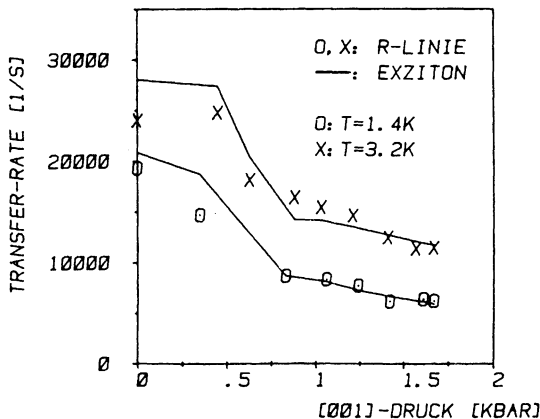


Abb. 4-12 Transfer-Raten unter [001]-Druck, bestimmt aus dem Anklingverhalten der Störlinie R (Symbole O und X); zum Vergleich: Raten aus dem Exziton-Abklingen nach Abb. 4-10 (durchgezogene Linien).

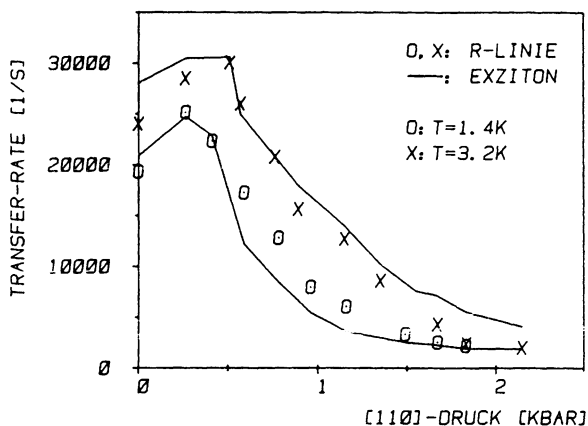


Abb. 4-13 Transfer-Raten unter [110]-Druck, bestimmt aus dem Anklingverhalten der Störlinie R (O,X); zum Vergleich: Raten aus dem Exziton-Abklingen nach Abb. 4-11 (durchgezogene Linien).

Unter [110]-Druck ergibt sich eine Komplikation, die eine Beobachtung des nicht-exponentiellen Verhaltens wie beim Exziton leider erschweren. Die R-Linie spaltet hier mit $4.8 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ auf (s. Abb. 4-4). Die beiden Komponenten zeigen unterschiedliches Zeitverhalten der Emission (s. Abb. 4-14). Offenbar werden sie nicht unabhängig voneinander aus dem Exzitonband bevölkert. Vielmehr wird die niederenergetische Komponente über die höherliegende besetzt.

In Abb. 4-13 sind die Raten aus einer besten Anpassung für exponentielles Anklingen gemäß 4.2.6 angegeben. Gemessen wurde mit einer solchen spektralen Auflösung, daß über beide Komponenten integriert wurde.

Ab ca. 1.5 kbar werden Abweichungen vom exponentiellen Verhalten sichtbar, und zwar stärker bei 1.4 K als bei 3.2 K. Es ist nicht klar zu unterscheiden, ob die Abweichungen bestimmt werden durch das nicht-exponentielle Abklingen des Exzitons oder durch

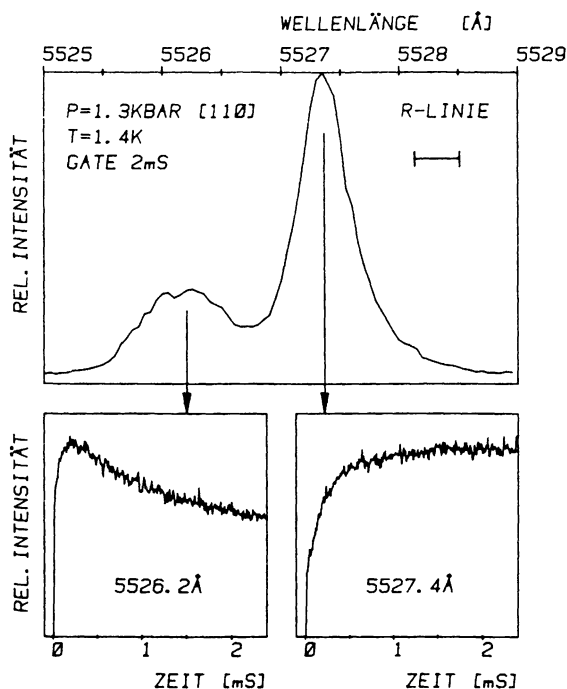


Abb. 4-14 Aufspaltung der R-Linie unter [110]-Druck; oben: zeit-aufgelöstes Emissionsspektrum, Zeitfenster 2ms nach der Anregung; unten: Unterschiedliche Emissionsdynamik der beiden Komponenten.

diese Umverteilungseffekte. Bei kleineren Druckwerten war das Anklingen durch eine Exponentialfunktion gut beschreibbar, doch aufgrund des schlechteren Signal-Rausch-Verhältnisses ist hier die Beobachtung der analogen Dynamik wie beim Exziton nicht möglich. Unter [001]-Druck zeigen übrigens beide Komponenten von R (vgl. Kap. 4.1) gleiches Zeitverhalten.

4.5.d) Dynamik der G-Emission - Sättigungseffekte

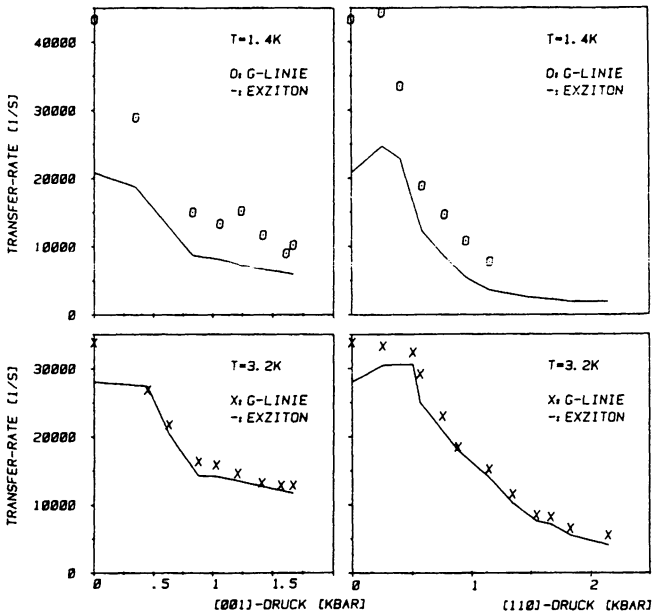


Abb. 4-15 Transfer-Rate unter [001]-Druck (linke Spalte) und [110]-Druck (rechts), abgeleitet aus dem Anklingen der G-Emission; Bestimmung der Raten durch Anpassung mit Gleichung 4.2.6 im Zeitbereich $t=0$ bis zum Maximum der Intensität; durchgezogene Linien: Transfer-Rate aus Exziton-Abklingen (Abb. 4-10 und 4-11).

In Abb. 4-15 sind die Transfer-Raten aufgetragen, die aus dem Anklingverhalten der G-Linie bestimmt wurden. Für 3.2 K liegt recht gute Übereinstimmung mit den Daten aus der Exziton-Dynamik vor. Signifikante Abweichungen zeigen sich bei 1.4 K. Die Anklingrate ist bei kleinem Druck ca. doppelt so groß wie die von R oder beim Abklingen des Exzitons. Für größeren Druck zeigt die Rate eine Reduktion um ähnliche Faktoren wie beim

Exziton, sie ist jedoch immer noch deutlich größer als dort. Die Intensität nimmt besonders bei [110]-Druck und 1.4 K stark mit dem Druck ab, für $p \geq 1.5$ kbar ist kein aussagekräftiger Wert von \tilde{K} mehr angebar.

Die viel zu große Rate steht im Zusammenhang mit der Form des Intensitätsverlaufes $I_G(t)$ (s. Abb. 4-16).

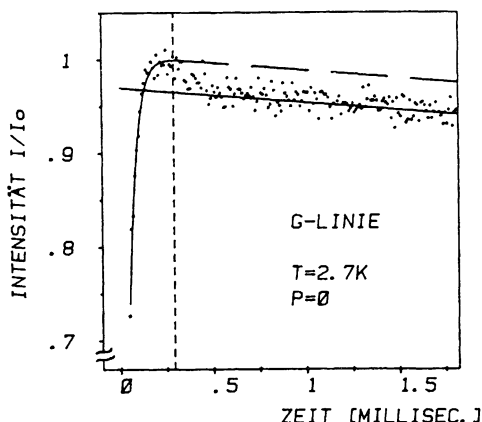


Abb. 4-16 Überschwingen der G-Linien-Emission; $p=0$, $T=2.7K$; Anpassung mit Gleichung 4.2.6 bis zum Intensitätsmaximum ($t \approx 0.3ms$) liefert die durchgezogene Anklingskurve, die jedoch das Verhalten für $t > 0.3ms$ nicht mehr korrekt wiedergibt. Das Überschwingen ist bei $t \approx 0.5ms$ beendet, es erfolgt exponentielles Abklingen mit der Rate $\lambda = 16 \text{ 1/s}$ (parallelverschobene Linie).

$I_G(t)$ zeigt häufig ein Überschwingen bei kurzen Zeiten, erst dann erfolgt exponentielles Abklingen mit $\lambda_G = 16 \text{ 1/s}$. Der Effekt ist wegen des geringen Nutzsignals leider nicht quantitativ faßbar. Deshalb wurde die Auswertmethode - Beschreibung durch exponentielles Anklängen bis zum Maximum - beibehalten. Es zeigte sich die Tendenz, daß die so bestimmte Rate \tilde{K} umso mehr von der aus der Exziton- oder R-Dynamik bestimmten abwich.

je größer das Überspringen war. Beide Effekte waren also besonders bei kleinem Druck und tiefen Temperaturen von Bedeutung. Sie wurden außerdem - soweit erkennbar - kleiner, wenn die Laserleistung weiter reduziert wurde.

Als Erklärung bietet sich folgende Überlegung an. Es tritt eine Sättigung der G-Traps auf. Zunächst werden sie mit der üblichen Rate \tilde{K} besetzt, $n_G(t)$ steigt exponentiell an. Ist keine freie Störstelle mehr vorhanden, bleibt die Besetzungszahl konstant. Die Kurve $I_G(t)$ knickt ab, es wird ein viel schnelleres Anklingen vorgetäuscht. Der Effekt ist in der Exziton-Dynamik nicht ersichtlich, da sie in viel stärkerem Maße vom Transfer zu R-Traps bestimmt ist. Diese sind in höherer Konzentration vorhanden (vgl. 4.5.1) und zeigen weder ein Überspringen noch eine starke Abweichung von \tilde{K} bzgl. dem Exzitonwert.

Sättigung bedeutet aber, daß von den acht nnn-Mn^{2+} -Nachbarn des Fremdions vom Typ G viele oder alle besetzt sind. Am Ort dieser schwach gestörten Mn^{2+} -Ionen können dann biexzitonische Zerfallsprozesse stattfinden, wie sie vom freien Exziton bei viel höheren Anregungsdichten bekannt sind (s. Kap. 4.2). Ein Überspringen der Emissionsintensität wie in Abb. 4-16 ist aber charakteristisch für biexzitonischen Zerfall (s. z.B. [MÜLL]). Die Sättigung tritt vor allem bei tiefen Temperaturen auf, bei denen die Anregung Domänengrenzen des Kristalls nicht überwinden kann (vgl. Kap. 4.3). Auch Anlegen von Druck reduziert den Sättigungseffekt, da die integrale Transfer-Rate zurückgeht. Der Transfer wird langsamer, viele Anregungen zerfallen, bevor sie zu G-Störstellen gelangen können.

4.6 ZUSAMMENFASSUNG DER EXPERIMENTELLEN RESULTATE

Die wesentlichsten Aussagen, die aus den experimentellen Resultaten in diesem Kapitel herausgearbeitet wurden, sind hier kurz zusammengefaßt.

Uniaxialer Druck reduziert den Energietransfer aus dem Exzitonband zu Störstellen. Der Effekt unterscheidet sich qualitativ und quantitativ für [001]- und [110]-Druck. Bei [110]-Druck und tiefen Temperaturen weicht der Exziton-Zerfall deutlich vom exponentiellen Verhalten ab, die Transfer-Rate ist nicht mehr konstant, sondern zeitabhängig. Die Reduktion ist ab $p \gtrsim 1.2$ kbar deutlich stärker bei [110]-Druck als bei [001]-Druck. Es kann als gesichert angesehen werden, daß in der Dynamik von Exziton- und Störlinienemission der räumliche Transfer der Anregung direkt beobachtbar ist.

5. DISKUSSION DES ENERGIETRANSFERS (ET)

Kapitel 4 zeigte, wie die Energietransfer-Rate zu Störstellen in RbMnF_3 durch Anlegen von uniaxialen Druck reduziert werden kann. In diesem Kapitel wird der Zusammenhang mit der Transfer-Anisotropie herausgearbeitet. Es wird gezeigt, daß unter großem [110]-Druck echt 2-dimensionaler ET zu beobachten ist.

Dazu wird zunächst die komplette elektronische Störmatrix des 4T_1 -Zustandes von Mn^{2+} für variablen [001]- und [110]-Druck diagonalisiert. Es interessieren v.a. die Eigenfunktionen, d.h. konkret, welche orbitalen Anteile x, y und z die einzelnen Subniveaus des 4T_1 - ($m_s = -3/2$)-Zustandes aufbauen. Der nächste Teil faßt wesentliche Aussagen zum ET in RbMnF_3 zusammen. Der Vergleich mit bekannten ET-Modellen läßt den Random-Walk-Prozeß als das geeignete Modell zur Beschreibung erscheinen. Methoden und Aussagen des Random Walks werden in Abschnitt 5.3 geschildert. Der letzte Teil dieses Kapitels diskutiert die Meßergebnisse in diesem Bild.

5.1 ORBITALE ANTEILE DER $Mn^{2+}-4T_{1g}$ -SUBNIVEAUS

Bei Nulldruck bestimmen die Beiträge der Spin-Bahn-Kopplung sowie das Austauschfeld in [111]-Richtung die Aufspaltung des $4T_1$ -Zustandes. Allein schon aus Symmetriegründen müssen die einzelnen Subniveaus orbitale Anteile x, y und z in gleicher Stärke enthalten (s. Kap. 2.4.d). Für großen uniaxialen Druck sind die Subniveaus jedoch eindeutig nach (x,y) bzw. z zu klassifizieren (vgl. Kap. 2.4.e). Offenbar hängt die Reduktion der Transfer-Rate zu Störstellen zusammen mit der Entmischung dieser orbitalen Komponenten (vgl. Einleitung Kap. 4). In diesem Abschnitt werden daher die orbitalen Anteile der untersten drei Subniveaus des $4T_1$ -Zustandes bestimmt. Dazu wird für Druckwerte zwischen 0 und 2 bzw. 2.5 kbar in [001]- und [110]-Richtung die vollständige 12 x 12-Störmatrix des $4T_1$ -Zustandes diagonalisiert. Die 6 Beiträge sind (vgl. Kap. 2.4):

- Spin-Bahn-Kopplung 1. Ordnung; $\lambda = +29 \text{ cm}^{-1}$
- Spin-Bahn-Kopplung 2. Ordnung sphärisch; $\kappa = -3 \text{ cm}^{-1}$
- Spin-Bahn-Kopplung 2. Ordnung hexagonal; $\rho = 9.1 \text{ cm}^{-1}$
- Spin-Bahn-Kopplung 2. Ordnung "in state"
- Austauschfeld; $\mu_B \cdot H_{\text{exch}} = 83 \text{ cm}^{-1}$
- Uniaxialer Druck; gemäß Tab. 4-2:
 - Aufspaltung ΔE [001] = $21.3 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$
 - Verschiebung E_A = $-8.6 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$

Der Ham-Reduktionsfaktor wurde zu $R_E = 0.091$ angesetzt (siehe 2.3.16). Die Form der Störmatrizen konnte (nach Bereinigung von Druckfehlern) aus [SOLO2] entnommen werden. Zur Verfügung stand das Matrix-Eigensystem-Programmpaket EISPACK [SMIT] auf dem Computer VAX 11/750. Benutzt wurden die Routinen HTRIDI, TQL2 und HTRIBK zur Bestimmung aller Eigenwerte und -funktionen einer komplexen hermiteschen Matrix. Für $0 \leq p < 0.5$ kbar zeigte das Austauschfeld in [111]-Richtung, bei 0.5 kbar wurde es parallel zum Druck ausgerichtet. Es resultierten analog zu Kap. 2.4.e) immer 4 Gruppen zu je 3 Eigenwerten entsprechend den m_s -Komponenten $-3/2$ bis $3/2$ (bei Quantisierung des Spins in Richtung des Austauschfeldes).

In Abb. 5-1 sind die Ergebnisse für die relevante Liniengruppe mit der niedrigsten Energie dargestellt. Die unteren zwei Bilder zeigen die Energieeigenwerte, die Skalierung bezieht sich auf die Lage des 4T_1 -Zustandes ohne Berücksichtigung der 6 Störbeiträge. Man sieht bei Nulldruck die drei Linien innerhalb von 8 cm^{-1} . Die Bezeichnung E1, E2, E3 wurde auch für $p \neq 0$ beibehalten. Das Aufspaltungsmuster ist in Übereinstimmung mit den Experimenten (s. Abb. 2-13 und 4-4).

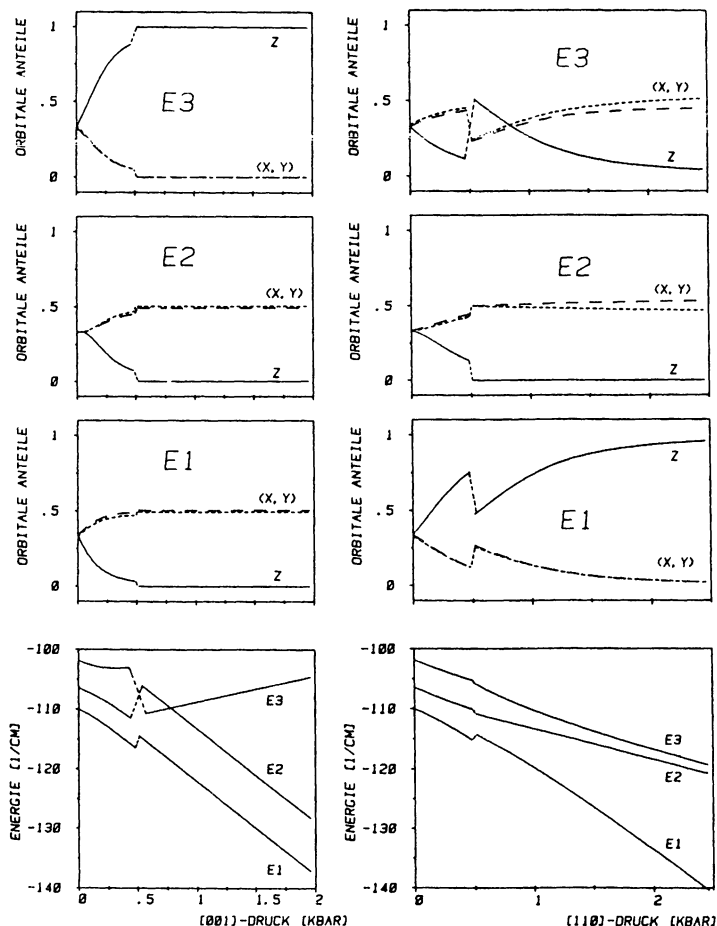


Abb. 5-1 Diagonalisierung der vollständigen ${}^4T_{1g}$ -Störmatrix bei uniaxialem Druck in [001]- (linke Spalte) und [110]-Richtung (rechts). Bei 0.5 kbar wurde das Austauschfeld in Druckrichtung gedreht. Jeweils unten: Energieeigenwerte des untersten Triplettts; oben: orbitale Anteile der Linien E1,E2,E3.

Unter [001]-Druck laufen die unteren beiden Linien parallel, [110]-Druck erzeugt ein Dublett bei höheren Energien. Die rein druckbestimmte lineare Aufspaltung wird bei [110]-Druck erst später erreicht als bei [001]-Druck. Während bei $\vec{p} \parallel [110]$ die Reihenfolge der Niveaus fest bleibt, kreuzen sie sich bei $\vec{p} \parallel [001]$ im Bereich des Spin-Umklappens bei 0.5 bis 0.8 kbar. In den oberen 6 Bildern sind die zu E1, E2 und E3 gehörigen orbitalen Anteile C_x , C_y , C_z aufgetragen. Sie sind folgendermaßen definiert: Wird die Wellenfunktion φ eines Niveaus geschrieben als

$$\varphi = \sum_{m_s=-3/2}^{3/2} [\alpha_{m_s} |^4T_1, x, m_s\rangle + \beta_{m_s} |^4T_1, y, m_s\rangle + \gamma_{m_s} |^4T_1, z, m_s\rangle \quad 5.1.1$$

(S in z-Richtung quantisiert)

dann ist

$$C_x := \sum_{m_s} |\alpha_{m_s}|^2 \quad C_y := \sum_{m_s} |\beta_{m_s}|^2 \quad C_z := \sum_{m_s} |\gamma_{m_s}|^2 \quad 5.1.2$$

$$\text{mit } C_x + C_y + C_z = 1$$

C_x ist also die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Anregung im Zustand $|^4T_1, x\rangle$ mit beliebigem m_s .

Wie zu erwarten war, sind für Nulldruck die drei Beiträge gleich, es gilt $C_x = C_y = C_z = 1/3$ für E1, E2 und E3. Die Entmischung geht aber für [001]- und [110]-Druck völlig unterschiedlich vor sich.

Bei [001]-Druck sind schon vor dem Umklappen der Spins ($p = 0.48$ kbar) E1, E2 und E3 gut nach den orbitalen Anteilen klassifizierbar; der Anteil von z an E1 beträgt noch 3%, der an E2 ca. 8%. E3 ist zu 90% aus z aufgebaut. Wird bei $p = 0.5$ kbar $\vec{H}_{\text{exch}} \parallel [001]$, so ist die Entmischung komplett, weitere Druckerhöhung hat darauf keinen Einfluß mehr. Ab ca. 0.8 kbar sind dann die Niveaus E1, E2 und E3 auch energetisch sauber getrennt.

[110]-Druck entmischt, da die Druckaufspaltung hier nur die Hälfte beträgt (s. Gl. 2.4.5), nicht so stark. Bei 0.48 kbar be-

trägt der Anteil von z an E1 erst 76%, an E2 und E3 ist z noch zu 12% beteiligt. Ausrichtung der Spins bei 0.5 kbar sorgt nur bei E2 für völlige Entmischung, bei E1 und E3 wird der umgekehrte Effekt beobachtet. Der tiefste Zustand E1 besteht bei 0.5 kbar nur zu 48% aus z; dieser Anteil wächst an auf 96% bei 2.5 kbar. Formal kann dies im Bereich 0.7 bis 1.5 kbar beschrieben werden durch

$$C_z(E1) \approx [1 - \exp(-1.51 \cdot \frac{p}{\text{kbar}})] \quad 5.1.3$$

Für größere Drucke nimmt C_z noch langsamer zu.

Interessant ist auch das Verhalten der oberen Linien E2 und E3 unter [110]-Druck. Bei 0.5 kbar beträgt $C_z(E3) \approx 0.5$, $C_x(E3) \approx C_y(E3) \approx 0.25$, anschließend fällt $C_z(E3)$ langsam auf Null ab. Dagegen ist $C_z(E2) = 0$ über den ganzen Bereich ≥ 0.5 kbar. Dieses Verhalten ist in Übereinstimmung mit den polarisierten Anregungsspektren aus Abb. 4-3. Für kleinen Druck ist die höchst-energetische Linie E3 bei $\vec{E} \parallel \vec{z}$ kaum zu erkennen, E2 ist jedoch sehr intensiv. Die Intensität von E3 in dieser Polarisationsrichtung wächst mit dem Druck stark an. Bei 2.13 kbar sind beide Linien (relativ zum Untergrund) gleich hoch.

Angemerkt sei hier noch, daß bei diesen Rechnungen erst die in-state-Spin-Bahn-Kopplung 2. Ordnung die völlige Äquivalenz von x- und y-Beiträgen aufhebt (s. E2 und E3 bei [110]-Druck). Der Effekt wird aber erst dort deutlich, wo E2 und E3 energetisch dicht benachbart sind.

Aus dem Vergleich dieser Rechnungen mit den Messungen aus Kap. 4 können folgende Schlußfolgerungen gezogen werden: Die Reduktion des Energietransfers im 4T_1 -Zustand ist eindeutig korreliert mit der Entmischung der orbitalen Anteile. [001]-Druck erlaubt eindeutige Klassifizierung der Subniveaus nach (x,y) und z-Anteilen schon bei $p \gtrsim 0.8$ kbar. Unter [110]-Druck erfolgt diese Entmischung nur langsam. Ein genau entsprechendes Verhalten zeigen die experimentellen Transfer-Raten (s. Abb. 4-10 und 4-11).

Unter [001]-Druck nimmt ab 0.8 kbar die Transfer-Rate noch leicht mit dem Druck ab. Dieses Verhalten kann mit obigen Betrachtungen nicht geklärt werden und muß offen bleiben. Viel wichtiger ist jedoch die Frage, warum unterschiedliche orbitale Anteile an einem Zustand den Energietransfer in diesem Niveau so stark beeinflussen. Im Zusammenhang damit ist die Tatsache zu sehen, daß großer [110]-Druck den Transfer viel stärker reduziert als [001]-Druck. Diese Fragestellungen werden in den folgenden Abschnitten behandelt.

5.2 ENERGIETRANSFER ZWISCHEN Mn^{2+} -IONEN IM ${}^4T_{1g}$ -ZUSTAND - MODELLAUSWAHL

Eine allgemein gültige Theorie zum ET zu statistisch verteilten Sensorionen existiert (noch) nicht (s. z.B. [CHOW]). Je nach den spezifischen Problemen und deren Wichtung sind unterschiedliche Modelle adäquat. Eine sehr aktuelle Übersicht zu diesem Thema ist in dem Review-Artikel von D. Huber zu finden [HUBE]. Weitere Aspekte des ET im Festkörper werden in [DIBA] behandelt, wo die wesentlichen Arbeiten auf diesem Gebiet bis inklusiv 1983 zusammengefaßt sind. Bevor aus der Fülle der vorhandenen Theorien das geeignete Modell ausgewählt werden kann, muß zunächst darüber Klarheit herrschen, welche Kriterien für $RbMnF_3$ wesentlich sind. Im folgenden sind deshalb wichtige Aussagen zum ET zwischen Mn^{2+} -Ionen im 4T_1 -Zustand zusammengefaßt. Die hier bereitgestellten Informationen werden außerdem für die Diskussion in den Abschnitten 3 und 4 benötigt. Bei dem anschließenden Vergleich mit den wichtigsten Modellansätzen und -aussagen zum ET werden sich zwei Theorien als nützlich erweisen: Neben der Diffusion ist der Random-Walk-Prozeß am besten geeignet, den Transfer in $RbMnF_3$ zu beschreiben.

Bei der Diskussion ist nur die integrale Transfer-Rate $\tilde{K} = K_G + K_R + K_X$ von Interesse, sie wird im folgenden nur noch mit K bezeichnet.

5.2.a) Charakteristika des ET in $RbMnF_3$

- 1) Der Transfer findet zwischen Mn^{2+} -Ionen eines antiferromagnetischen Untergitters statt (s. Gleichung 2.5.3). Das Gitter ist vom Typ fcc. Der Begriff "nächster Nachbar" bezieht sich im folgenden immer auf Mn^{2+} -Ionen eines Untergitters im Abstand von 6 \AA .
- 2) Der elektronische Überlapp zwischen diesen Mn^{2+} -Ionen ist entsprechend der Bandbreite des 4T_1 -Zustandes gering (siehe 2.5.16). Es reicht aus, die Wechselwirkung eines Ions mit

seinen 12 nächsten Mn^{2+} -Nachbarn zu betrachten. Langreichweitige Multipolwechselwirkung braucht nicht berücksichtigt werden.

- 3) Der räumliche Transport der Anregung vom Anregungsort zu den Sensorionen bestimmt den Transfer, lokale Einfangeffekte sind von sekundärer Bedeutung. (Die Sensoren sind Mn^{2+} -Ionen, die durch Fremdionen nur schwach gestört sind; s. Kap. 2.6, Kap. 4.6). Die Zeit für den Übergang einer Anregung von einem ungestörten Mn^{2+} -Ion zu einem benachbarten Sensor kann näherungsweise der Transferzeit zwischen zwei intrinsischen Mn-Ionen gleichgesetzt werden.
- 4) Kohärenter Anregungsort spielt keine wesentliche Rolle (die Breite des 4T_1 -Bandes ist kleiner als die inhomogene Linienbreite, s. Kap. 2.5.c), 4.2).
- 5) Typische zeitliche und räumliche Größenordnungen für den Anregungstransfer können wie folgt angegeben werden: Die Transferzeit τ_H zwischen benachbarten Mn^{2+} -Ionen ist sicher

$$\tau_H \gtrsim 10^{-10} \text{ s} \quad (\text{vgl. 2.5.14})$$

Die Störstellenkonzentration p liegt in der Größenordnung von einigen ppm (s. Kap. 3.1). Das Verhältnis

$$\frac{\tau_H}{p} \approx 10^{-4} \text{ s} \quad 5.2.1$$

wird in Kap. 5.3 weiter verwendet. Im Vorgriff auf Abschnitt 3 wird für diesen Fall die mittlere Zeit τ angegeben, in der eine Anregung an ein Trap gelangt. Sie beträgt für isotropen Transfer

$$\tau = 133 \text{ } \mu\text{s} \quad \text{entsprechend einer Transfer-Rate } K \text{ von}$$

$$K = 7491 \text{ 1/s} \quad 5.2.2$$

(fcc-Random-Walk, Gleichung 5.3.2, 5.3.8 und 5.3.14).

Im Diffusionsbild (s.u.) beträgt der mittlere quadratische Abstand vom Ursprung, den die Anregung in dieser Zeit erreicht: [BLUM]

$$\langle r^2 \rangle = 6D\tau = 2 \cdot \frac{\tau}{\tau_H} \cdot R^2 \approx (6.5 \cdot 10^3 \text{ \AA})^2 \quad 5.2.3$$

R: Mn^{2+} -Gitterkonstante (sc-Gitter); $R = 4 \text{ \AA}$

- 6) Der Einfluß von uniaxialem Druck auf den Transfer ist eindeutig korreliert mit der Entmischung der orbitalen Komponenten des 4T_1 -Zustandes (s. Kap. 5.1). Der direkte Einfluß des Druckes - die Änderung des Abstandes benachbarter Mn^{2+} -Ionen - kann vernachlässigt werden. Denn 1 kbar Druck || [001] bewirkt eine Kompression des Kristalls von nur ca. 1% in z-Richtung, die lineare Ausdehnung in x- oder y-Richtung nimmt um ca. 1/4% zu (mit den elastischen Konstanten nach [MELC]).
- 7) Unter [110]-Druck findet der Transfer im orbitalen Zustand ψ_z statt. Aus Symmetriegründen muß der Überlapp zu allen 4 Nachbarn eines Mn^{2+} -Ions in der xy-Ebene gleich sein, ebenso der zu den 8 Nachbarn ober- bzw. unterhalb dieser Ebene. Die betreffenden Übergangswahrscheinlichkeiten werden mit T_{xy} bzw. T_z bezeichnet. Als Grenzfälle ergeben sich für
 - $T_z = 0$: Der Transfer findet auf einem einfach-quadratischen Gitter statt (sq) (s. Abb. 5-2a)
 - $T_{xy} = 0$: Das für den Transfer relevante Gitter hat bcc-Struktur (s. Abb. 5-2b).
 Der Transfer kann also nicht weiter als auf zwei Dimensionen reduziert werden, eindimensionaler ET ist nicht möglich.
- 8) Unter [001]-Druck sind ψ_x und ψ_y die relevanten orbitalen Komponenten. Sie sind energetisch entartet, die zugehörige Jahn-Teller-Verzerrung hat jedoch unterschiedliche Vorzugsachsen (s. Kap. 2.3). Da aber die Anregung lange an einem Ort lokalisiert ist ($J' < \hbar\omega_A, \hbar\omega_E$, s. 2.5.17), bleibt eine eventuell mögliche Klassifizierung nach ψ_x oder ψ_y bis zum nächsten Transferschritt sicher nicht gültig. Die für die

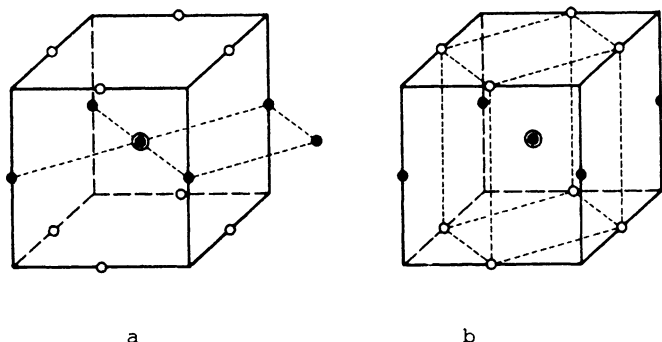


Abb. 5-2 Einheitszelle des einfach quadratischen (a) und des bcc-Gitters, gebildet aus Mn^{2+} -Ionen eines antiferromagnetischen Untergitters

Berechnung des Überlapp-Integrals zu Nachbarn maßgebliche Wellenfunktion muß eine Linearkombination aus gleichen Anteilen von ψ_x und ψ_y sein. Für die unter 7) angeführten Grenzfälle ergeben sich dann die in Tab. 5-1 zusammengestellten Transfer-Topologien. Der Transfer unter $[001]$ -Druck muß also stets dreidimensional sein.

Tab. 5-1 Mögliche Topologien des Energietransfers unter $[110]$ - und $[001]$ -Druck für die beiden Grenzwerte des Überlapp-integrals im Zustand $(^4T_1, z)$ (s. Punkt 6)

	<u>$[110]$-Druck</u>	<u>$[001]$-Druck</u>
$T_z = 0$	2D-sq	3D-bcc
$T_{xy} = 0$	3D-bcc	3D-fcc

5.2.b) Modelle zum ET im Festkörper

Um 1950 erschienen die ersten Arbeiten zum nicht-strahlenden Energieübertrag von angeregten Ionen ("donors", "sensitizers", Abk.: D) zu benachbarten Ionen im Grundzustand ("acceptors", "activators", Abk.: A).

Sie beschäftigen sich hauptsächlich, wie z.B. die klassischen Arbeiten von Förster [FÖRS] und Dexter [DEXT] mit dem Fall, daß nur Multipol-Wechselwirkung zwischen D und A stattfindet, aber kein Transfer zwischen den Donatoren. Die Theorie des (nicht-resonanten) Überganges $D \rightarrow A$ wurde in den letzten Jahren stark verfeinert, die Wechselwirkung mit Phononen, die diesen 2-Teilchen-Prozeß beeinflußt, detailliert behandelt (Review: [HOLS2]). Für ET, der durch den räumlichen Transport zu Akzeptoren bestimmt ist, die sich nur sehr wenig von den Donor-Ionen unterscheiden, sind diese Effekte von untergeordneter Bedeutung (s. Punkt 2 und 3).

D.L. Huber [HUBE2] entwickelte eine Theorie, die den lokalen Energieübertragungsprozeß $D \rightarrow A$ kombiniert mit dem Transfer zwischen Donatoren. Sie deckt prinzipiell den gesamten Bereich zwischen zwei Grenzfällen ab, die durch die Transferzeiten $\tau_{DA}(D \rightarrow A)$ und $\tau_{DD}(D \rightarrow D)$ definiert sind:

- $\tau_{DD} \gg \tau_{DA}$: kein räumlicher Transfer, nur direkte D-A-Wechselwirkung
- $\tau_{DD} \ll \tau_{DA}$: sehr schneller Transfer innerhalb des Donorsystems; in der Zeit τ_{DA} ist die Anregung völlig delokalisiert.

Der hier angewandte Formalismus der "average T-matrix approximation" (ATA) führt zu einem allgemeinen Ausdruck für die Laplace-Transformierte $I(s)$ der Donoremission $I(t)$. Eine geschlossene Lösung läßt sich nur für obige Grenzfälle angeben. Für den Fall von RbMnF_3 , wo man $\tau_{AD} \approx \tau_{DD} (= \tau_H)$ ansetzen muß (s. Punkt 3) können Aussagen, die sich mit den Experimenten korrelieren lassen, nur schwer gewonnen werden.

Eine Theorie, die hauptsächlich die Eigenschaften des räumlichen Transfers behandelt, ist die v.a. von V.M. Kenkre entwickelte Methode der "generalisierten Mastergleichung" (GME) (Review: [KENK2]). Diese Methode kombiniert das Ratengleichungssystem für die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten $P_n(t)$ einer Anregung am Ort n mit sogenannten Memory-Funktionen, die eine Phaseninformation enthalten. Nützlich ist diese Theorie vor allem, wenn Kohärenzphäno-

mene eine wichtige Rolle spielen. Ein ähnlicher Ansatz liegt dem Haken-Strobl-Reineker-Modell zugrunde [HAKE]. Einführung von Fluktuationen in das Frenkel-Exziton-Bild erlauben Aussagen zum räumlichen ET zwischen den Grenzfällen "rein kohärent" und "rein diffusiv". Diese und weitere ähnliche Modelle (z.B. Grover-Silbey [SILB]) finden v.a. bei Molekülkristallen Anwendung (s. z.B. [AGRA], [ZEWA]).

Direkte Kohärenzeffekte konnten jedoch in RbMnF_3 nicht beobachtet werden (s. Punkt 4). Der diffusive Grenzfall ist in obigen Theorien zwar enthalten; Modelle, die nur inkohärenten Transfer beschreiben, liefern aber einfachere, direkt mit den Experimenten vergleichbare Aussagen.

Zur Beschreibung des räumlichen, inkohärenten ET zu Störstellen wurden im wesentlichen 2 Modelle entwickelt, die beide für RbMnF_3 geeignet sind. Die aus einem Kontinuums-Ansatz abgeleitete Diffusionstheorie wurde v.a. von Z.G. Soos und R.C. Powell stark verfeinert (Review: [CHOW]). Die Methode des Random-Walk dagegen geht vom mikroskopischen Transferprozeß aus, der von Zufallsvariablen gesteuert wird. Trotz der unterschiedlichen Ansätze liefern beide Theorien im Grenzfall $t \gg \tau_H$ naturgemäß die gleichen Resultate (s. z.B. [DIBA2], Abschnitt V). Im Gegensatz zur Diffusion lassen sich beim Random-Walk aber viel leichter die Auswirkungen beobachten, die Modifikationen am mikroskopischen Prozeß auf makroskopische Observable haben. In diesem Abschnitt werden daher nur kurz die Ergebnisse für zwei- und dreidimensionale Diffusion referiert. Die nächsten beiden Abschnitte beschäftigen sich detaillierter mit dem Random-Walk und der Interpretation der Meßergebnisse in diesem ET-Modell.

5.2.c) Energietransfer als Diffusionsprozeß

I) dreidimensional s. [DIBA2], Abschnitt V

Die Diffusionsgleichung für den isotropen Fall lautet:

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = D \left[\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} \right] = D \nabla^2 \Psi \quad 5.2.4$$

Die Lösung $\Psi(\vec{r}, t)$ für die Anfangsbedingung

$$\Psi(\vec{r}, t=0) = \delta(\vec{r}) \quad 5.2.5$$

ist

$$\Psi(\vec{r}, t) = e^{-r^2/4Dt} / (4\pi Dt)^{3/2} \quad 5.2.6$$

Der mittlere quadratische Abstand der Anregung vom Ursprungs-ort zum Zeitpunkt t ist gegeben durch:

$$\langle r^2(t) \rangle = \int_0^\infty 4\pi r^4 \Psi(r, t) dr = 6Dt \quad 5.2.7$$

In Anwesenheit von Traps ist Gleichung 5.2.4 zu erweitern, sie lautet nun:

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = [D\nabla^2 - \sum_{j=1}^{N_A} W_{DA}(|\vec{r} - \vec{r}_j|)] \Psi(r, t) \quad 5.2.8$$

N_A : Zahl der Akzeptoren (Traps)

W_{DA} : Donor-Akzeptor-Übergangsrate

Die Überlebenswahrscheinlichkeit einer Anregung (ohne strahlenden Zerfall), $\phi(t)$, hängt mit Ψ zusammen über:

$$\phi(t) = \frac{1}{N_D} \int \Psi(\vec{r}, t) dV \quad 5.2.9$$

N_D : Zahl der Donatoren

$\phi(t)$ ist exponentiell für Zeiten, in denen der räumliche Transferprozeß eine Rolle spielt:

$$\phi(t) = e^{-Kt}; \quad K = \text{const} \quad 5.2.10$$

Das einfache Trapmodell aus Abschnitt 2.6 ist dann gültig, die Emission aus den Donatoren erfolgt exponentiell mit einer Rate

$$\tilde{\lambda} = \lambda + K$$

λ : strahlende Zerfallsrate

K : Transferkonstante zu Traps

Es ist

$$K \propto D C_A \quad 5.2.11$$

mit $C_A = N_A / (N_A + N_D)$ (Trapkonzentration).

II) zweidimensional

Obiger Ansatz gilt analog. Es zeigt sich jedoch, daß $\phi(t)$ nicht mehr exponentiell ist; der Zerfall der angeregten Donatoren zeigt somit auch nichtexponentielles Verhalten. Die folgenden Aussagen gelten jeweils für kleine Trapkonzentrationen (typisch: $C_A \lesssim 1\%$).

Für $t \rightarrow \infty$ gibt [KAYS] an:

$$\phi(t) \propto \exp[-\text{const} \cdot \sqrt{D \cdot C_A \cdot t}] \quad 5.2.12$$

Die Form des nichtexponentiellen Verhaltens von $\phi(t)$ ist jedoch umstritten. Ghosh und Huber [GHOS] erhalten nach der ATA-Methode (s. oben) für den diffusiven Grenzfall und $t \rightarrow \infty$ ein Gesetz

$$\phi(t) \propto \frac{1}{t} \quad 5.2.13$$

Klafter et al. [KLAF] vergleichen das \sqrt{t} -Verhalten aus [KAYS] mit Simulationen zum Random-Walk. Sie schließen, daß das \sqrt{t} -Verhalten zu experimentell zugänglichen Zeiten wahrscheinlich nicht erreicht werden kann.

Sie geben ein Langzeitverhalten von

$$\phi(t) \propto \exp[-\text{const} \cdot t^\alpha] \text{ mit } \alpha \approx 0.8 \quad 5.2.14$$

an. Schließlich zeigen Zumofen und Blumen, daß für endliche Zeiten ($t/\tau_H \lesssim 2 \cdot 10^5$) gilt

$$\phi(t) \propto \exp\left[\frac{-c_1 t}{\ln(c_2 \cdot t)}\right] \quad 5.2.15$$

Dieses Ergebnis wurde zwar aus einem Random-Walk-Modell abgeleitet (Rosenstock-Näherung, s. Abschnitt 3), in [ZUMO] wird aber nachgewiesen, daß es auch aus einem Diffusionsansatz zu erhalten wäre. Das Verhalten von $\phi(t)$ nach 5.2.15 erscheint am brauchbarsten, da es von einem leicht durchschaubaren Modell abgeleitet wird und für einen klar ersichtlichen Zeitbereich gültig ist. Bei den anderen Modellen wird nicht deutlich, wann der Grenzfall $t \rightarrow \infty$ erreicht wird, für den die obigen Aussagen gelten. Zur formalen Beschreibung des nicht-exponentiellen Exziton-Abklingens erwies sich jedoch ein Anteil mit $e^{-c\sqrt{t}}$ als nützlich (s. Kap. 4.2), da 5.2.15 nicht direkt anwendbar ist (vgl. Kap. 5.3.d).

5.3 ANALYTISCHE UND NUMERISCHE METHODEN DES RANDOM-WALK ZUR BESCHREIBUNG DES ENERGIETRANSFERS IN ZWEI UND DREI DIMENSIONEN

5.3.a) Grundlegendes zum Random-Walk

Mit der Methode des Random-Walk werden heute viele Probleme der Festkörperphysik, aber auch aus der physikalischen Chemie und Biologie behandelt (Beispiele in [WEIS]). Ein Random-Walk (in diskreten Zeiten t_n) ist beschrieben durch den Ortsvektor \vec{R}_N eines Punktes bzw. einer Anregung:

$$\vec{R}_N = \sum_{n=1}^N \vec{r}_n \quad 5.3.1$$

\vec{r}_n ist dabei der Vektor, um den die Anregung zum Zeitpunkt t_n ausgelenkt wird. Die \vec{r}_n stellen Zufallsvariable dar. Zur Beschreibung des inkohärenten Energietransfers in einem Kristall mit zufällig verteilten Traps wird das Modell wie folgt definiert (s. z.B. [ZUMO2]):

Die Gitterplätze des Kristalls werden mit der Wahrscheinlichkeit p von einem Trap besetzt, sonst enthalten sie ungestörte Ionen. p entspricht gerade der Trapkonzentration. Zur Zeit $t=0$ wird die Anregung auf einen beliebigen Platz gesetzt, der nicht Traport ist. Im einfachsten Fall bewegt sie sich zu jedem Zeitschritt τ_H zu einem zufällig ausgewählten Nachbarn. Erreicht sie einen Traport, so ist der Walk beendet. Für das zeitliche Verhalten der Emission der ungestörten Ionen gilt dann:

$$I(t_n) \propto e^{-\lambda \cdot n \cdot \tau_H} \cdot \phi_n \quad 5.3.2$$

mit $t_n = n \cdot \tau_H$

λ : strahlende Zerfallsrate

ϕ_n : mittlere Wahrscheinlichkeit, daß die Anregung nach n Schritten noch kein Trap erreicht hat

=: Überlebensrate

Der exponentielle Faktor, der den strahlenden Zerfall beschreibt, ist absepariert.

ϕ_n ist zu unterscheiden von der Wahrscheinlichkeit F_n^α , mit der eine Anregung für eine spezielle Realisierung α des Walks bis zum Schritt n überlebt. F_n^α ist korreliert mit der Zahl der verschiedenen Gitterplätze R_n^α , die während des Walks α (auf einem Trap-freien Gitter) bis zum Zeitpunkt t_n besucht werden:

$$F_n^\alpha = (1-p)^{R_n^\alpha - 1} \quad 5.3.3$$

Die Überlebensrate ϕ_n stellt die Mittelung von F_n^α über alle Realisierungen α dar:

$$\begin{aligned} \phi_n &= \langle (1-p)^{R_n^\alpha - 1} \rangle_\alpha = e^\rho \langle e^{-\rho R_n^\alpha} \rangle_\alpha \\ &=: e^\rho \tilde{\phi}_n \end{aligned} \quad 5.3.4$$

mit

$$\rho = -\ln(1-p) \quad 5.3.5$$

Üblicherweise wird $\tilde{\phi}_n$ in sogenannten Kumulanten entwickelt:

$$\tilde{\phi}_n = \langle e^{-R_n^\alpha} \rangle_\alpha = \exp\left(\sum_{j=1}^{\infty} K_{j,n}(-\rho)^j / j!\right) \quad 5.3.6$$

Die $K_{j,n}$ sind dabei die Kumulanten der Verteilung R_n . Es ist

$$\begin{aligned} K_{1,n} &= \langle R_n \rangle = S_n \quad \text{Mittelwert von } R_n \\ K_{2,n} &= \langle R_n^2 \rangle - \langle R_n \rangle^2 = \sigma_n^2 \quad \text{Varianz von } R_n \end{aligned} \quad 5.3.7$$

Wird nur die erste Kumulante berücksichtigt, so ist

$$\phi_n = e^\rho \cdot \exp(-\rho \cdot S_n) \quad (\text{Rosenstock-Näherung}) \quad 5.3.8$$

Wird außerdem angesetzt, daß die mittlere Zahl der verschiedenen besuchten Gitterplätze, S_n , linear von der Zeit abhängt:

$$S_n = \text{const} \cdot n \quad 5.3.9$$

dann ist

$$\phi_n = e^{\rho} \cdot \exp(-\rho \cdot \text{const} \cdot n) \quad 5.3.10$$

Nur unter diesen beiden Voraussetzungen erhält man das in Abschnitt 2.6 angegebene exponentielle Abklingen der intrinsischen Emission:

$$I(t) \propto e^{-\lambda t} \cdot e^{-Kt} \quad \text{mit} \quad K = \text{const} \frac{\rho}{\tau_H} \quad 5.3.11$$

Dies ist z.B. bei 2-dimensionalem Random-Walk nicht der Fall, s.u. Es reicht hier aber aus, die ersten beiden Kumulanten zu berücksichtigen, also ist

$$\phi_n = e^{\rho} \cdot \exp[-\rho S_n + \rho^2 \sigma_n^2 / 2] \quad 5.3.12$$

Frühere Arbeiten (z.B. [MONT]) beschäftigten sich hauptsächlich mit der analytischen Bestimmung von S_n . Über den sogenannten "generating function formalism" und andere analytische Methoden läßt sich S_n für einfache Gitter relativ leicht bestimmen, besonders, wenn v.a. das asymptotische Verhalten für $n \rightarrow \infty$ interessiert (s. Review in [WEIS]). Oft ist allerdings eine aufwendige numerische Integration der auftretenden Integrale nötig. Für kompliziertere Gitter (z.B. Fraktale) oder speziellere Eigenschaften des Walks selbst (z.B. langreichweitige Wechselwirkung, anisotrope Übergangsraten) ist diese Methode viel zu aufwendig, oft sogar unmöglich. Hier und vor allem auch bei statistisch besetzten Gittern in Mischkristallen werden Computersimulationen durchgeführt (s. z.B. CdMnTe [KETT]). In der vorliegenden Arbeit finden beide Methoden Anwendung. Zunächst werden die Ergebnisse aus analytischen Rechnungen geschildert.

5.3.b) Analytische Ergebnisse für 2 und 3 Dimensionen

In den folgenden Gleichungen sind einige wichtige Resultate des "generating function formalism" zusammengestellt. Sie gelten für einen Nearest-Neighbor-Random-Walk auf einem 3-dimensionalen fcc- oder bcc- und auf einem quadratischen sq-Gitter:

$$S_n^{\text{bcc}} = 0.716 \cdot n + 0.537 \sqrt{n} + 0.509 \quad 5.3.13$$

[BLUM], Table II

$$S_n^{\text{fcc}} = 0.749 \cdot n + 0.426 \sqrt{n} + 0.661 \quad 5.3.14$$

$$S_n^{\text{sq}} = \frac{\pi n}{\ln(5.52n)} - 0.5$$

[ZUMO], Table IV

5.3.15

$$\sigma_n^2(\text{sq}) = \frac{13.1 n^2}{\ln^4(5.52n)}$$

Das Verhalten von S_n^{sq} ist mindestens gültig bis zu einer Schrittzahl von $n = 2 \cdot 10^5$ [ZUMO].

Für drei Dimensionen und Trapkonzentrationen $\lesssim 3\%$ ist nach [ZUMO2] die Rosenstock-Näherung i.a. ausreichend, es ergibt sich quasiexponentieller Zerfall. Der \sqrt{n} -Term in S_n fällt nämlich wenig ins Gewicht, falls n nicht sehr klein ist. Dieses Ergebnis ist also in Übereinstimmung mit den Aussagen der Diffusionstheorie.

In Abb. 5-3 ist die Überlebensrate ϕ_n für 3-dimensionalen Random-Walk auf einem fcc- und bcc-Gitter zusammen mit einem 2D-sq-Walk aufgetragen. Für den dreidimensionalen Fall wurde $\tau_H = 10^{-8}$ s und $p = 10^{-4}$ gewählt. Man sieht deutlich den praktisch exponentiellen Verlauf. bcc- und fcc-Werte unterscheiden sich nur wenig. Unterschiede in der gleichen Größe treten auf, wenn τ_H bei konstantem Verhältnis $\tau_H/p = 10^{-4}$ s (s. 5.2.1) um zwei Größenordnungen erhöht oder erniedrigt wird.

Völlig anders verhält sich die Überlebensrate für den zweidimensionalen Fall. Aufgetragen sind hier bei festem $\tau_H/p = 10^{-4}$ s die

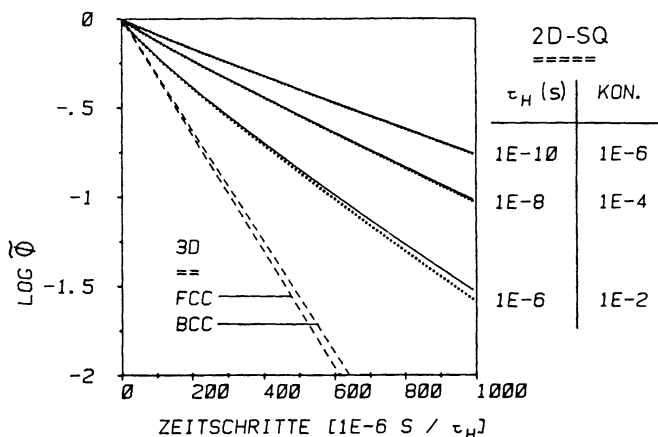


Abb. 5-3 Überlebensrate ϕ_n aus analytischen Lösungen des Random-Walk; $\tau_H/p=10^{-4}s$. ϕ_n ist für 3D-Walk praktisch exponentiell und unabhängig von τ_H , Rosenstock-Näherung ist ausreichend. Für 2D-Walk gelten diese 3 Aussagen nicht mehr; hierfür: ...: Rosenstock-Näherung; —: 2 Kumulanten berücksichtigt.

Überlebensraten für $(\tau_H = 10^{-10} s, p = 10^{-6})$, $(\tau_H = 10^{-8} s, p = 10^{-4})$ und für $(\tau_H = 10^{-6} s, p = 10^{-2})$.

Zunächst sieht man, daß die Rosenstock-Näherung für geringe Konzentrationen ausreicht. Erst bei $p = 1\%$ werden Abweichungen besonders für längere Zeiten deutlich. Dennoch wird der Verlauf im betrachteten Zeitbereich im wesentlichen von S_n bestimmt, also durch

$$\phi \propto \exp(-c_1 t / \ln(c_2 t)) .$$

Die Kurven sind dadurch deutlich nicht-exponentiell, v.a. für höhere Konzentrationen. Die Überlebensrate nimmt bei 2-dimensionalem ET viel langsamer ab als bei 3-dimensionalem; der Unterschied ist aber von der Störstellenkonzentration abhängig.

5.3.c) Numerische Simulationen

Numerische Simulationen wurden für die Fälle durchgeführt, wo analytische Ergebnisse nicht vorlagen. Es interessierte v.a. das Verhalten der Überlebensrate zwischen den beiden Grenzfällen "3-dimensionaler Walk" und "2-dimensionaler Walk". Das Verfahren ist hier kurz beschrieben.

Für jede Realisierung des Walks wurde ein Gitter aus $40 \times 40 \times 40$ Punkten statistisch mit 1% Traps besetzt. Ein zufälliger Anregungs-ort wurde ausgesucht. Anschließend wanderte zu jedem Zeittakt die Anregung zu einem nächsten Nachbarn auf dem gleichen antiferro-magnetischen Untergitter. Die Übergangswahrscheinlichkeit zu den 4 Nachbarn in der xy-Ebene, T_{xy} , sowie zu den 8 Nachbarn ober-oder unterhalb, T_z , wurden unter der Randbedingung

$$4T_{xy} + 8T_z = 1 \quad 5.3.16$$

variiert. An den Grenzen des Modellkristalls galten periodische Randbedingungen. Die Parameter waren so eingestellt, daß unter allen Umständen sich weniger als 1% der Anregungen weiter als 50 Gitterkonstanten vom Anregungsort entfernten. Wenn die Anregung das Modellgitter mehrmals durchlaufen kann, entsteht eine Periodizität, die nicht der Realität entspricht und die Ergebnisse verfälschen würde. Die Zahl der Schritte, bis die Anregung einen Traport erreicht hat, wurde histogrammiert. Abbruch erfolgte nach spätestens 1024 Schritten. Bis zu diesem Zeitpunkt hatten 97% (2D) bis 99.95% (3D) der Anregungen ein Trap erreicht. Nach 10000 Anregungen wurde aus dem Histogramm für die Trapzeit die mittlere Überlebensrate ϕ_n gemäß

$$\phi_n = \frac{10000 - \sum_{i=1}^n N_n}{10000} \quad \text{berechnet.} \quad 5.3.17$$

N_n : Zahl der Anregungen, die beim Schritt n einen Traport erreichten.

Die Simulationen wurden in FORTRAN auf dem Computer VAX 11/750 des URRZ programmiert. Ein Lauf mit 10000 Anregungen benötigte max. 40 Minuten CPU-Zeit. Als Zufallszahlengenerator diente die eingebaute

Funktion RAN; die Folge der Pseudozufallszahlen $\{z_m\}$ wurde aus 32-Bit-Integer-Multiplikationen gewonnen gemäß

$$z_m = \text{Float}(I_m)$$

5.3.18

$$I_{m+1} = 69069 * I_m + 1 \quad (\text{MOD } 2^{**}32)$$

Es erfolgte sorgfältige Prüfung auf Zuverlässigkeit. Für die verschiedenen Zufallsprozesse des Modells wurden sieben unabhängige Generatoren benutzt.

Die zur Verfügung stehende Rechenzeit und Speicherkapazität legten die Modellgröße fest. So war z.B. eine Erweiterung auf geringere Störstellenkonzentrationen in diesem Rahmen nicht möglich. Dennoch liefern die Simulationen wesentliche Aussagen zum Energietransfer im Übergangsbereich zwischen 2 und 3 Dimensionen.

In Abb. 5-4 sind zunächst die Ergebnisse der Simulationen verglichen mit den analytischen Lösungen, die ja nur für rein 2- oder 3-dimensionalen Transfer vorliegen. Bei drei-dimensionalem Walk auf einem fcc-Gitter (analog für ein bcc-Gitter) ist hervorragende Übereinstimmung festzustellen, ebenso für die erste Dekade von ϕ im Falle des 2-dimensionalen Gitters. Im Bereich $\phi < \phi_{\max}/10$ jedoch nimmt die Überlebenswahrscheinlichkeit, wie sie die Simulation liefert, signifikant langsamer ab.

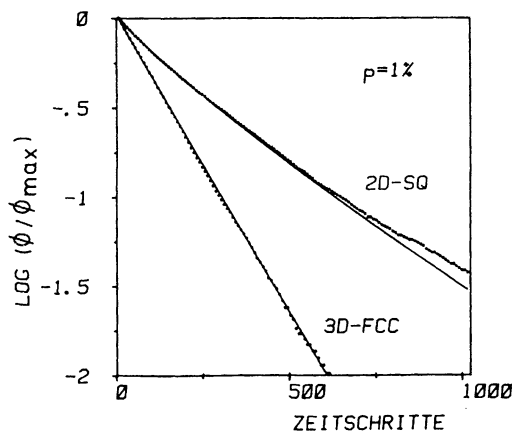


Abb. 5-4 Vergleich der Überlebensraten ϕ_n des Random-Walk aus numerischen Simulationen (...) und analytischen Lösungen (Gleichung 5.3.12); Trapkonzentration 1%

ϕ ist dann auch in diesem Bereich noch deutlich nicht-exponentiell, während die analytische Lösung für ϕ in praktisch exponentielles Abklingen mündet. Diese Diskrepanz ergibt sich aus den unterschiedlichen Modellansätzen. Die Resultate aus einem echt 2-dimensionalen Modell lassen sich nicht ohne weiteres auf den realen Fall übertragen, daß ET in jeder Ebene eines 3-dimensionalen Kristalls stattfinden kann. Punkt d) behandelt daher eine Modifikation der analytischen Lösungen zum 2-dimensionalen Random-Walk.

In Abb. 5-5 sind aber zunächst die Ergebnisse der numerischen Simulationen für die Überlebensrate aufgetragen. Das Verhältnis T_{xy}/T_z wurde in logarithmischen Schritten variiert. Beginnend beim 3-dimensionalen, isotropen Transfer ($T_{xy}/T_z = 1$) sind folgende Beobachtungen zu machen:

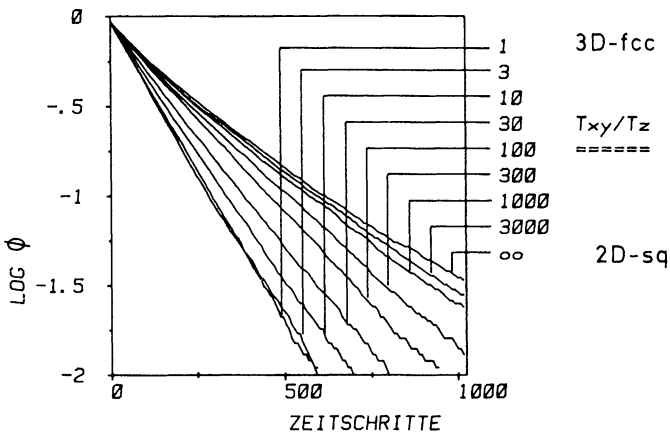


Abb. 5-5 Ergebnisse der numerischen Simulationen: Überlebensrate in Abhängigkeit der Transfer-Anisotropie

Der Einfluß der lokalen Übergangsrate auf die Überlebenswahrscheinlichkeit ist zunächst sehr gering. Im Bereich $T_{xy}/T_z = 10$ bis 1000 nimmt nun ϕ deutlich langsamer mit der Zeit ab; die Transfer-Rate geht in etwa linear mit $\log(T_{xy}/T_z)$ zurück (vgl. Abb. 5-10b). Erst

für $T_{xy}/T_z \gtrsim 300$ weicht ϕ in dem betrachteten Bereich deutlich von der exponentiellen Form ab. Ab $T_{xy}/T_z \approx 1000$ tritt langsam Sättigung ein, das Verhalten von ϕ nähert sich dem des rein 2-dimensionalen Transfers ($T_{xy}/T_z = \infty$). Diese Ergebnisse werden in Abschnitt 4 weiter ausgewertet und dem Experiment gegenüber gestellt.

5.3.d) Quasi-2-dimensionaler Random-Walk

Wie schon bemerkt, dürfen die analytischen Resultate eines Random Walks auf einem 2-dimensionalen Gitter nicht direkt auf den 2-dimensionalen Transfer in jeder einzelnen Ebene eines räumlichen Kristalls angewandt werden. Ist p die Trapkonzentration im Kristall, dann kann die Konzentration in einer Ebene, p_E , gemäß einer Binominalverteilung schwanken. Die Wahrscheinlichkeit, daß eine Ebene aus N Gitterplätzen n Traps enthält, ist

$$W(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n (1-p)^{N-n} \quad \text{z.B. [REIF]} \quad 5.3.19$$

Für große N gilt der Gaußsche Näherungsausdruck

$$W(m) = \frac{1}{\sqrt{2\pi Npq}} \exp\left\{-\frac{[m-N(q-p)]^2}{8Npq}\right\} \quad 5.3.20$$

mit $m = N - 2n$, $q = 1 - p$ [REIF], Gleichung 1.6.1

Bei der Berechnung der Überlebensrate ϕ_n für quasi-2-dimensionalen Transfer ist dabei über alle möglichen Konzentrationen p_E einer Ebene zu mitteln:

$$\phi_n = \sum_{p_E} W(p_E) \phi_n(p_E) \quad 5.3.21$$

Mittelung über diese Verteilung der Trapkonzentrationen führt aber gerade zu langsamerer Abnahme von ϕ .

Denn für Ebenen mit geringer Störstellendichte ist die Überlebensrate überproportional groß, wie schon Abb. 5-3 zeigt.

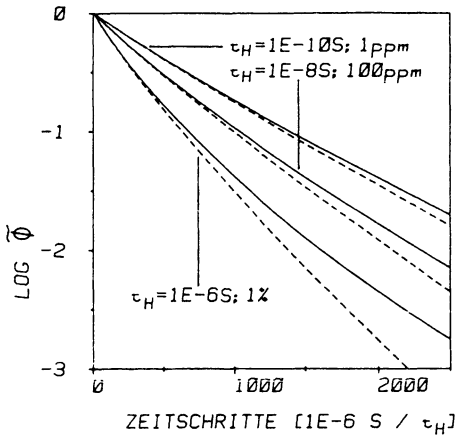


Abb. 5-6 Überlebensrate ϕ_n für einen Random-Walk auf einem 2-dimensionalen sq-Gitter nach Gleichung 5.3.12 (---) und korrigiertes Verhalten für quasi-2-dimensionalen Transfer; mittlere Trapkonzentration 1%, 100ppm, 1ppm.

Abb. 5-6 vergleicht das Verhalten von ϕ_n über 3 Dekaden mit und ohne Berücksichtigung der Verteilungsfunktion. Besonders bei höheren Trapkonzentrationen und längeren Zeiten sind die Korrekturen beachtlich, die Kurven bleiben auch für große t deutlich nicht-exponentiell.

Für die Zahl N der effektiven Gitterplätze einer Ebene wurde dabei angesetzt:

$$N = S_{\tilde{n}} \quad \text{nach Gleichung 5.3.15 mit}$$

5.3.22

$$\tilde{n} \text{ so, daß } \phi_{\tilde{n}} = 10^{-3} \quad (\text{nach Gleichung 5.3.12})$$

N entspricht hier also der Zahl der verschiedenen Gitterplätze, die eine Anregung während eines 2-dimensionalen Walks besucht, bis sie zu 99.9% Wahrscheinlichkeit ein Trap erreicht hat.

In Tab. 5-2 sind diese Werte von N für einige mittlere Konzentrationen p zusammengestellt.

Tab. 5-2 Zahl N der verschiedenen besuchten Gitterplätze einer Anregung während eines 2-dimensionalen Walks, bis sie mit 99.9% Wahrscheinlichkeit ein Trap erreicht hat; p: Trapkonzentration.

p	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}
N	42 937 000	3 766 820	323 865	27093	2176

Abb. 5-7 zeigt die daraus resultierende Verteilung (Gleichung 5.3.20) der Trapkonzentrationen einer Ebene bei $p = 10^{-4}$.

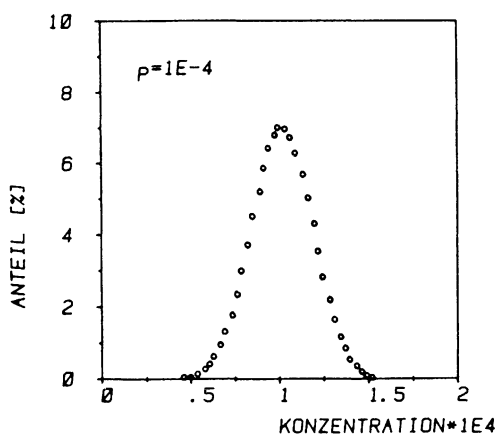


Abb. 5-7 Verteilung der Trapkonzentrationen in einer Ebene bei mittlerer Konzentration $p=10^{-4}$.

5.4 RANDOM WALK UND EXPERIMENTE

5.4.a) Energietransfer in RbMnF_3 unter [110]-Druck als 2-dimensionaler Random Walk

Bei großem uniaxialem Druck sind die orbitalen Anteile am Mn^{2+} - 4T_1 -Zustand vollständig entmischt. Dies ist für [110]-Druck für $p \gtrsim 2$ kbar der Fall, wie die Diagonalisierung (Kap. 5.1) und auch die experimentellen Daten zur Transfer-Rate zeigen. Die Rate hat bei 2 kbar und $T = 1.4$ K ihren minimalen Grenzwert erreicht (s. Abb. 4-11). Es muß geklärt werden, ob hier wirklich zweidimensionaler ET beobachtet wird. Dazu wird das Abklingen der Exziton-Emission bei 2.13 kbar [110]-Druck, $T = 1.4$ K, mit den Daten des Random-Walk-Modells verglichen. Aussagekräftig ist der Vergleich dann, wenn auch die entsprechenden Werte für 3-dimensionalen-Random-Walk zu den [001]-Druck-Messungen passen. Relevant ist hier der Druckbereich ab 0.8 kbar, wo der untere 4T_1 -Zustand als Linearkombination der (x,y)-Zustände zu beschreiben ist. In diesem Fall muß ja dann der Transfer in 3 Dimensionen auf einem bcc-Gitter erfolgen (s. Kap. 5.2.a, Punkt 8).

Da die Trapkonzentration nicht bekannt ist, wurden für Konzentrationen zwischen 1 ppm und max. 1% (\neq Simulationsmodell) die Hopping-Zeit τ_H so bestimmt, daß die experimentelle Abklingkurve und die Überlebensrate ϕ_n des Random Walks möglichst gut übereinstimmen (analytische Beschreibung nach Kap. 5.3.d).

In Abb. 5-8 sind diese beiden Kurven für die Konzentrationen $p = 10^{-6}$, 10^{-4} und 10^{-2} aufgetragen. Zusätzlich ist die quasiexponentielle Überlebensrate für 3-dimensionalen Transfer auf einem bcc-Gitter für die jeweiligen Werte von τ_H und p eingezeichnet. Man sieht, daß das Abklingverhalten über 1 1/2 Dekaden gut durch ϕ_n nach Kap. 5.3.d) beschrieben werden kann, besonders wenn relativ hohe Konzentrationen p angenommen werden. Dies zeigt auch der Vergleich zwischen Messung und Simulation (Abb. 5-9), wo hervorragende Übereinstimmung festgestellt werden kann.

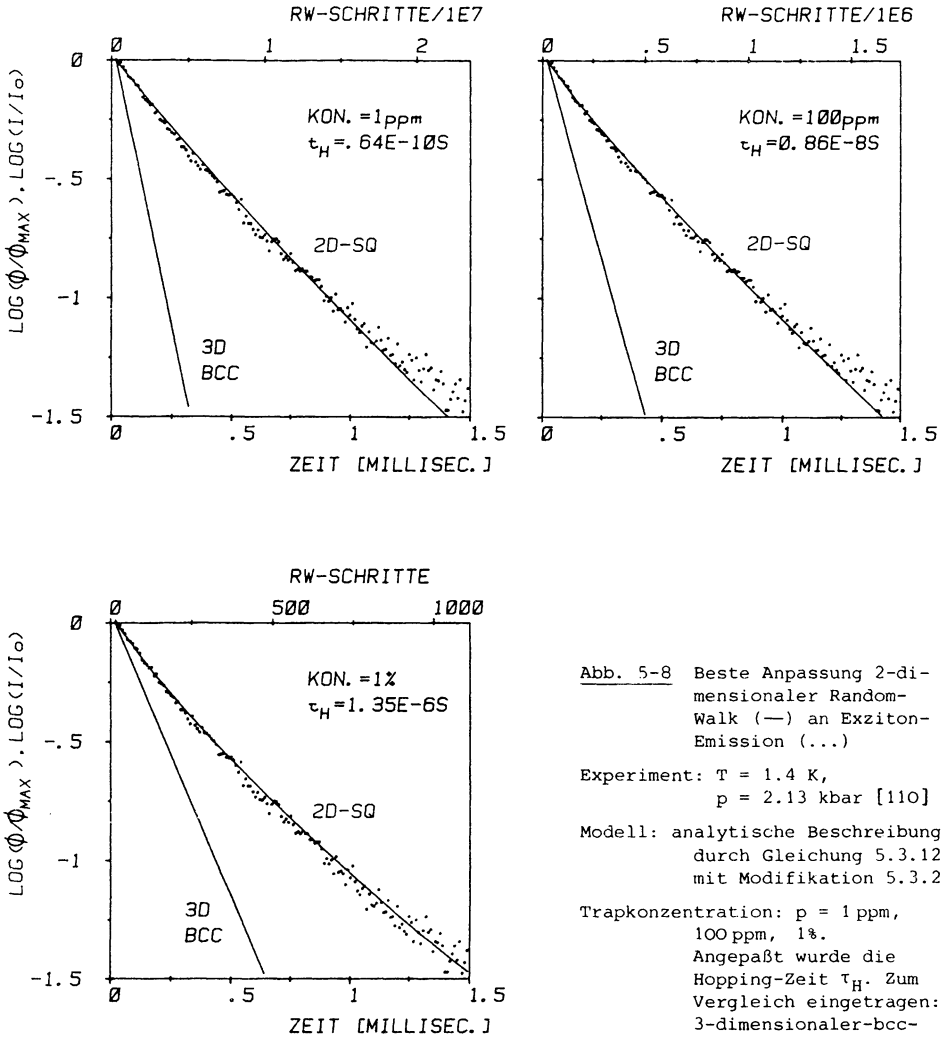


Abb. 5-8 Beste Anpassung 2-dimensionalen Random-Walk (—) an Exziton-Emission (...)

Experiment: $T = 1.4 \text{ K}$,
 $p = 2.13 \text{ kbar [110]}$

Modell: analytische Beschreibung durch Gleichung 5.3.12 mit Modifikation 5.3.21

Trapkonzentration: $p = 1 \text{ ppm}$,
 100 ppm , 1% .
Angepaßt wurde die Hopping-Zeit τ_H . Zum Vergleich eingetragen: 3-dimensionaler-bcc-Random-Walk (5.3.8)

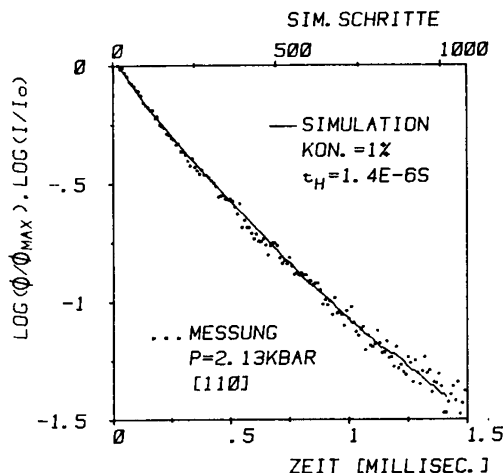


Abb. 5-9 Vergleich Exziton-Emission und numerische Simulation des 2-dimensionalen Random Walk

In Tab. 5-3 sind für verschiedene Werte der Konzentration p die τ_H angegeben, für die beste Übereinstimmung zwischen Abklingkurve und ϕ_n im Bereich $1 \geq \phi_n \geq 0.03$ erzielt wurde. Mit eingetragen sind die inversen Transferzeiten, die das Random-Walk-Modell für 3D-bcc-Transfer liefert.

Tab. 5-3 Resultierende Transfer-Raten für 3-dimensionalen-bcc-Random-Walk für einige Trapkonzentrationen p ; die Hopping-Zeit τ_H wurde aus dem Vergleich von [110]-Druck-Daten mit einem 2-dimensionalen Walk bestimmt; unten zum Vergleich: experimentelle Transfer-Raten bei [001]-Druck.

Konzentration p	τ_H [s]	$K(3D-bcc)$ [1/s]
10^{-6}	$0.64 \cdot 10^{-10}$	11189
10^{-5}	$0.75 \cdot 10^{-9}$	9615
10^{-4}	$0.86 \cdot 10^{-8}$	8339
10^{-3}	$1.07 \cdot 10^{-7}$	7029
10^{-2}	$1.35 \cdot 10^{-6}$	5435

vgl. Experiment [001]-Druck (Abb. 4-10):

$T = 1.4 \text{ K}; 0.8 \text{ kbar}$	8500
$T = 1.4 \text{ K}; 2 \text{ kbar}$	4600
$T = 3.2 \text{ K}; 0.8 \text{ kbar}$	14000
$T = 3.2 \text{ K}; 2 \text{ kbar}$	10100

Der direkte Vergleich der Raten für 3-dimensionalen Transfer mit den Daten von K unter [001]-Druck ist ziemlich schwierig. In Abschnitt 5.1 wurde gezeigt, daß unter [001]-Druck komplette orbitale Entmischung der Subniveaus schon bei 0.8 kbar erreicht wird; die weitere leichte Abnahme der Transfer-Rate K für höhere Drucke muß daher andere Ursachen haben. Insofern ist der Wert von K bei 0.8 kbar zu vergleichen mit den [110]-Daten. Bei letzteren konnte eine entsprechende lineare Abnahme von K nicht beobachtet werden; dieser Effekt dürfte also bei [110]-Druck nicht vorhanden sein. Bei [001]-Druck von 0.8 kbar liegt die Rate K im Bereich von 8500 1/s ($T = 1.4$ K) bis 14000 1/s ($T = 3.2$ K).

Der Mittelwert, 11250 1/s, hat aber fast genau die Größe, die das Random-Walk-Modell für dreidimensionalen Transfer auf einem bcc-Gitter bei einer Trapkonzentration von 1 ppm fordert (s. Tab. 5-3).

Es erscheint durchaus sinnvoll, den Wert von K aus [001]-Druck-Messungen bei $T > 1.4$ K zu vergleichen mit Daten, die Messungen liefern wenn der Kristall bei $T = 1.4$ K in [110]-Richtung gedrückt wurde. Denn für den Einfluß der Temperatur auf die Transfer-Rate sind bei [001]- und [110]-Druck unterschiedliche Mechanismen verantwortlich. Unter [001]-Druck ist der Temperatureffekt unabhängig von der Größe des Druckes und damit von der Aufspaltung des 4T_1 -Niveaus (s. Abb. 4-10). Thermisch induzierte Beteiligung des oberen Zweiges am Transfer kann also nicht die Ursache für die Temperaturabhängigkeit sein. Bei [110]-Druck ist jedoch die Beteiligung des oberen Subniveaus maßgebend für das Temperaturverhalten der Transfer-Rate (s. 5.4.b).

Es kann nicht endgültig geklärt werden, warum die Abklingdynamik des Exzitons bei [110]-Druck besser durch einen Modellansatz mit unrealistisch hoher Trapkonzentration beschrieben wird (s. Abb. 5-8). Eine mögliche Ursache könnte kohärenter Transfer über einen kurzen Zeitbereich τ_c sein.

In dieser Zeit bleibt der Wellenvektor erhalten. Nach der Zeit τ_c ist die Kohärenz zerstört, die neue Richtung des Transfers wird nun statistisch bestimmt. Somit ist aber τ_c die für den Random-Walk maßgebende Hopping-Zeit τ_H , nicht die viel kürzere Platzwechselzeit. Ein längeres τ_H entspricht aber gerade bei gleicher mittlerer Überlebensdauer der Anregung höheren Trapkonzentrationen.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Exzitondynamik im 4T_1 -Zustand in $RbMnF_3$ unter [110]-Druck gut durch 2-dimensionalen Energietransfer beschrieben werden kann. Diese Aussage wurde aus dem Vergleich von [110]- und [001]-Druck-Messungen mit einem Random-Walk-Modell abgeleitet. Die Ursache hierfür muß ein stark anisotropes Transfer-Matrixelement zwischen benachbarten Mn^{2+} -Ionen sein, wenn ihr 4T_1 -Zustand nur aus einer orbitalen Komponente besteht. Die Beobachtungen stimmen also mit dem Grenzfall aus Kap. 5.2.a), Punkt 7 überein, daß z.B. im 4T_1 -Z-Zustand Transfer nur in der xy-Ebene stattfinden kann ($T_z = 0$). Im nächsten Abschnitt wird gezeigt, daß es notwendig ist, $T_z \approx 0$ anzunehmen; die Bedingung $T_z < T_{xy}$ reicht nicht aus. Der Transfer innerhalb einer Ebene muß um Größenordnungen wahrscheinlicher sein als in Richtung der dritten Koordinate.

5.4.b) Übergangsbereich zwischen 2- und 3-dimensionalem ET

In Kap. 5.1 wurde gezeigt, daß die Reduzierung des ET unter Druck direkt korreliert ist mit der Entmischung der orbitalen Anteile des Mn^{2+} - 4T_1 -Niveaus. Ist diese vollständig, läßt sich der Transfer im Zustand $|^4T_1, z\rangle$ durch einen 2-dimensionalen Random-Walk beschreiben. Im Zustand $|^4T_1, (x,y)\rangle$ erfolgt er dreidimensional. Der Bereich der Entmischung und damit der Übergang zwischen 2 und 3 Dimensionen wird bei Druckwerten kleiner als 2 kbar durchschritten. Er kann exakt nur durch explizite Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeiten T_{xy} und T_z beschrieben werden. Sie sind definiert über

$$T_r = |\langle \psi^0_\phi | J | \phi^0_\psi r \rangle|^2 \quad 5.4.1$$

(vgl. Kap. 6)

mit O: Ort \vec{r}_O

r: Nachbarort in der xy-Ebene bzw. darüber oder darunter (vgl. Abb. 5-2)

J: Transfer-Operator

ϕ : Wellenfunktion des Grundzustandes ${}^6A_{1g}$

ψ : Wellenfunktion des untersten Subniveaus von ${}^4T_{1g}$

Für den elektronischen Teil von ψ müssen jeweils die Linearkombinationen aus x,y und z-Anteilen gemäß 5.1.1 benutzt werden. Die Koeffizienten sind zwar aus der Störmatrix-Diagonalisierung bekannt; damit läßt sich T zurückführen auf Matrixelemente der Form

$$\langle ({}^4T_1, x_i)^0 ({}^6A_1)^r | J | ({}^6A_1)^0 ({}^4T_1, x_j)^r \rangle \quad 5.4.2$$

$$x_i, x_j = x, y, z$$

Da aber auch bei deren Berechnung große Schwierigkeiten auftreten (vgl. Kap. 6), wird auf dieses Problem hier nicht näher eingegangen. Die beobachtete Emissionsdynamik hängt außerdem in komplizierter Form von T_{xy} und T_z ab. Zur Klärung dieser Fragestellung können die numerischen Simulationen des Random Walk wesentlich beitragen.

In Abb. 5-9 wurde gezeigt, daß die Simulation des 2-dimensionalen Transfers ($T_{xy}/T_z = \infty$) mit einer angesetzten Trapkonzentration von 1% und einer Hopping-Zeit $\tau_H = 1.4 \mu s$ sehr gut mit dem Abklingverhalten des Exzitons im Zustand $({}^4T_1, z)$ (hoher [110]-Druck) übereinstimmt. Die Kurvenform ist analytisch schwer zu beschreiben, da sie über S_n und σ_n^2 nach 5.3.12 und 15 definiert ist. Außerdem ist über die entsprechende Binominalverteilung (5.3.21) zu mitteln.

Es zeigt sich nun, daß sich die aus Simulationen gewonnene Überlebensrate $\phi(t)$ für alle Werte von $T_{xy}/T_z \gtrsim 100$ bis ∞ durch die gleiche Funktion anpassen läßt wie die nicht-exponentiellen Exziton-

Abklingkurven:

$$\phi(t) = \phi_0 e^{-t/\tau} + \phi_1 e^{-\beta V E} \quad (\text{vgl. 4.2.4}) \quad 5.4.3$$

Im Bereich $0 \leq T_{xy}/T_z \lesssim 100$ dagegen ist $\phi(t)$ rein exponentiell. Mit $\tau_H = 1.4 \mu s$ wurde deshalb eine Transfer-Rate K aus der Abklingdauer direkt bzw. aus dem Erwartungswert $\langle \tau \rangle$ analog zu Kap. 4.2 bestimmt. Die entsprechenden Werte sind in Abb. 5-10 linear gegen T_{xy} (a) bzw. logarithmisch gegen T_{xy}/T_z (b) aufgetragen. Die resultierenden Parameter ϕ_0/ϕ_1 , τ und β für die nicht-exponentiellen $\phi(t)$ -Kurven zeigt Tab. 5-4.

Tab. 5-4 Anpassung der simulierten Überlebensraten $\phi(t)$ durch 5.4.3; resultierende Werte von $\phi_0/\phi_1, \tau, \beta$ (vgl. auch Tab. 4-4)

T_{xy}/T_z	ϕ_0/ϕ_1	$\tau [\mu s]$	$\beta [1/\sqrt{\mu s}]$
100	5.43	285	348
300	3.17	321	114
1000	2.04	334	85.5
3000	1.86	340	80
∞	1.74	346	76

Das hier diskutierte Verhalten der Transfer-Rate aus simuliertem anisotropen Transfer mit einer Trapkonzentration von 1% läßt sich in qualitativer Form sicher auch auf den realen Kristall übertragen. Man sieht in Abb. 5-10, daß z.B. ein Faktor drei in der Transfer-Anisotropie ($T_{xy} = 3 T_z$) die Abklingdynamik nur sehr geringfügig modifiziert. Erst wenn der Transfer in einer Ebene um Größenordnungen wahrscheinlicher ist als der in der dritten Dimension, geht die meßbare Rate deutlich zurück.

Bei noch höherer Anisotropie wird dann der Zerfall außerdem nicht-exponentiell (s. Abb. 5-5). Wieting et al. [WIET] beobachten ein ähnliches Verhalten bei eindimensionalem Transfer. Sie zeigen, daß

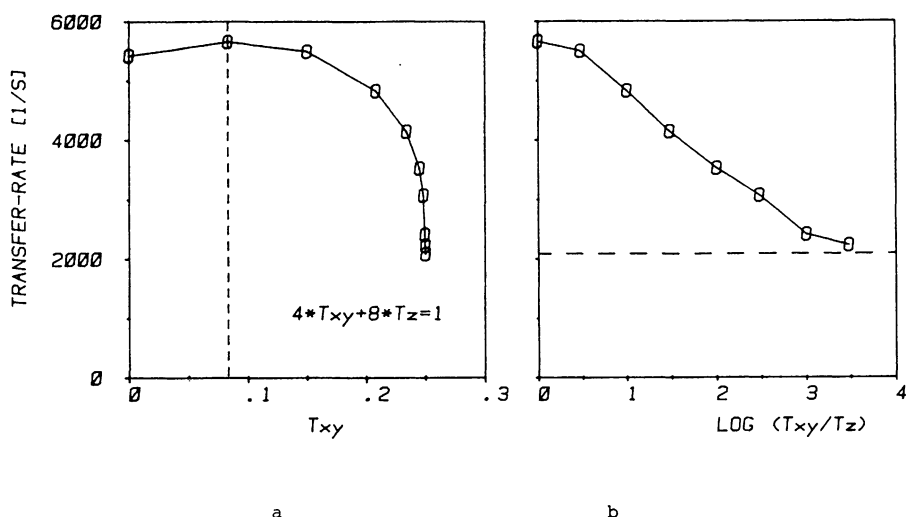


Abb. 5-10 Ergebnisse der numerischen Simulationen: Transfer-Rate K als Funktion der Übergangswahrscheinlichkeit T_{xy} und T_z . $\tau_H = 1.4 \mu s$, Trapkonzentration 1%, $\sum T_i = 1$; links: K linear gegen T_{xy} ; die senkrechte Linie markiert fcc-Random-Walk; $T_{xy} = 0$: bcc, $T_{xy} = 0.25$: 2D-sq; rechts: K als Funktion von $\log(T_{xy}/T_z)$; waagrechte Linie: Grenzwert für $T_{xy}/T_z \rightarrow \infty$ (2D-sq)

das hierfür charakteristische Zeitverhalten der Emission schon bei sehr geringer Transferwahrscheinlichkeit senkrecht zur Kettenrichtung zerstört und der Zerfall exponentiell wird. Der nichtexponentielle Bereich ist in $RbMnF_3$ offenbar bei ca. 1 kbar $[110]$ -Druck ($T = 1.4$ K) schon erreicht, wie die Messungen zur Exzitondynamik zeigen.

Temperaturerhöhung induziert eine Beteiligung des oberen Niveaus (x, y) am Transfer, Diffusion zu Mn^{2+} -Nachbarn außerhalb der xy -Ebene wird wieder wahrscheinlicher. T_{xy}/T_z ist bei 3.2 K bereits wieder so klein, daß das Exziton exponentiell zerfällt. Höherer Druck wirkt über die größere Aufspaltung von z und (x, y) der thermischen Beimischung entgegen. Die Transfer-Raten der Messungen (2 kbar, 3.2 K) und (1 kbar, 1.4 K) gleichen sich (s. Abb. 4-11).

Für noch höhere Drucke müßte auch für 3.2 K die Abklingdynamik nicht-exponentiell werden. Wegen der gegenläufigen Auswirkungen von Druck- und Temperaturerhöhung setzt auch die starke exponentielle Reduktion der Transfer-Rate mit dem Druck bei 3.2 K später ein als bei 1.4 K, außerdem mit kleinerem Exponenten (s. 4.4.2).

Aufgrund des komplexen Zusammenhangs von orbitalen Anteilen, lokaler Übergangswahrscheinlichkeit T und Transfer-Rate K kann die beobachtete Abhängigkeit der Rate von Druck und Temperatur leider nicht quantitativ erklärt werden. Bei 1.65 kbar [110]-Druck z.B. ist

$$(K(T)-K(T=0)) \propto \exp[-5.5 \text{ cm}^{-1}/kT] \quad (\text{s. Tab. 4-3}),$$

der energetische Abstand zwischen $^4T_1-(x,y)$ und -z-Subniveau beträgt hier ca. 15 cm^{-1} . Die Ursache für diese scheinbare Diskrepanz liegt aber darin, daß durch die Temperatur-induzierte Beimischung des oberen Niveaus die Übergangsrate T_z nicht mehr verschwindet; die Transfer-Rate K nimmt dadurch aber überproportional zu (s. Abb. 5-10a).

Die Ursachen für das Verhalten der Energie-Transfer-Rate $K(p,T)$, wie es Abb. 4-10 und -11 zeigt, konnten also trotz einiger Probleme in den meisten Punkten geklärt werden.

5.5 ZUSAMMENFASSUNG DER DISKUSSION

In diesem Kapitel wurde gezeigt, daß uniaxialer Druck in $[110]$ -Richtung in RbMnF_3 zu einem anisotropen Energietransfer führt. Für Druckwerte ≥ 2 kbar konnte mit an Sicherheit grenzender Wahrscheinlichkeit nachgewiesen werden, daß rein zweidimensionale Exziton-Diffusion zu beobachten ist. Diese Aussage wird durch den Vergleich von Meßwerten ermöglicht, die bei angelegtem $[110]$ - und $[001]$ -Druck gewonnen wurden. Im letzteren Fall muß die Diffusion isotrop bleiben. Sowohl die mittlere Transfer-Rate als auch die Kurvenform des Exzitonabklingens können in wesentlichen Punkten durch ein Random-Walk-Modell beschrieben werden.

In Mn^{2+} -Verbindungen, deren Kristallstruktur an sich schon anisotrop ist, wie CsMnBr_3 (Kettenstruktur) und Rb_2MnCl_4 (Schichtstruktur) konnte dagegen anisotroper Energietransfer nicht eindeutig belegt werden [KAMB], [KAMB2]. Denn Abweichungen der Exzitonenemission von exponentiellem Verhalten allein sind noch kein hinreichender Beweis für zweidimensionalen Transfer. Ein Vergleich mit isotropem Transfer wie in RbMnF_3 ist in diesen Substanzen natürlich nicht möglich. Denkbar ist auch, daß die strukturelle Anisotropie nicht groß genug ist, um sich in der Exzitodynamik auszudrücken. Die für zweidimensionalen Transfer charakteristische Dynamik kann nur beobachtet werden, wenn die Transferwahrscheinlichkeit in die dritte Dimension vernachlässigbar ist. Dies wurde in Abschnitt 5.4.b) mit Hilfe von Simulationsrechnungen gezeigt.

6. VIBRONISCHE UND ELEKTRONISCHE KOMPONENTE DES TRANSFER-MATRIXELEMENTS

Dieses Kapitel behandelt die mikroskopische Ursache für den zweidimensionalen ET unter [110]-Druck. Dazu wird das Transfer-Matrixelement M zwischen zwei Mn^{2+} -Nachbarn auf dem gleichen magnetischen Untergitter näher analysiert. Um die beobachtete Zweidimensionalität zu erklären, muß der Wert von $|M|^2$ zu Nachbarn in der xy -Ebene um Größenordnungen höher sein als zu den übrigen Nachbarn.

Das für den ET relevante $^4T_{1g}$ -Subniveau ist in diesem Fall die orbitale Komponente z . Die Wellenfunktion ψ_z besteht aus einem elektronischen und einem Schwingungsanteil (s. 2.3.14). Das Matrixelement läßt sich in einen vibronischen und einen elektronischen Term separieren. Die Schwingungskomponente berücksichtigt die anisotrope Verzerrung der Umgebung einer elektronischen Anregung am Ort $\vec{r}=0$. Der Transfer zu solchen Nachbarn ist begünstigt, bei denen die Gitterverzerrung ähnlich ist wie bei $\vec{r}=0$. Mit Hilfe der Elastizitätstheorie läßt sich dieser Effekt quantitativ abschätzen. Dazu wurde der Deformationstensor eines Jahn-Teller-Dipols explizit berechnet. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind diese Rechnungen in den Anhang (Kap. 8) ausgegliedert.

Der elektronische Anteil des Matrixelements enthält Fünf-Elektronen-Wellenfunktionen; über die 2.Quantisierung reduziert sich jedoch das Problem auf die Bestimmung eines Wechselwirkungsterms, der nur die beiden Ein-Elektronen-Funktionen $\epsilon(t_{2g})$ und $\epsilon(e_g)$ enthält. Der wesentliche Beitrag, die Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Ladungswolken an benachbarten Mn^{2+} -Orten, wird mit numerischen Methoden abgeschätzt.

6.1 DEFINITION DES MATRIXELEMENTS

Nach Gl. 2.3.14 kann die Gesamtwellenfunktion des $\text{Mn}^{2+}-(^4\text{T}_1, \text{Z})$ -Zustandes in RbMnF_3 als Born-Oppenheimer-Produkt geschrieben werden:

$$|\psi^{\vec{r}}\rangle = \underbrace{|(^4\text{T}_1, \text{Z})^{\vec{r}}\rangle}_{\text{elektr. - / Schwingungs- Zustand}} \underbrace{|\chi_{\text{Z}}^{\vec{r}}\rangle}_{\text{mit } \vec{r}: \text{Ort der Anregung}} \quad 6.1.1$$

Im elektronischen Grundzustand ist keine lineare Ankopplung an Schwingungsmoden vorhanden, der Gesamtzustand läßt sich daher auch hier als Produktfunktion schreiben:

$$|\phi^{\vec{r}}\rangle = |^6\text{A}_1^{\vec{r}}\rangle |\chi_{\text{O}}^{\vec{r}}\rangle \quad 6.1.2$$

Es wird davon ausgegangen, daß langsamer Transfer stattfindet. In diesem Bild ist die Umgebung eines angeregten Ions statisch verzerrt. Das bedeutet, daß für den Transfer der Anregung zwischen zwei Orten ein Operator J verantwortlich ist, der nur auf die elektronische Funktion wirkt.

Das Matrixelement M für den Übergang der Anregung von $\vec{r}=0$ nach \vec{R} lautet daher

$$\begin{aligned} \langle \psi_{\text{Z}}^{\text{O}} | \phi^{\vec{R}} | J | \phi^{\text{O}} | \psi_{\text{Z}}^{\vec{R}} \rangle &= \quad 6.1.3 \\ = \underbrace{\langle (^4\text{T}_1, \text{Z})^{\text{O}} | ^6\text{A}_1^{\vec{R}} | J | ^6\text{A}_1^{\text{O}} | (^4\text{T}_1, \text{Z})^{\vec{R}} \rangle}_{=: M_{\text{E}}(\text{O}, \vec{R})} &\underbrace{\langle \chi_{\text{Z}}^{\text{O}} | \chi_{\text{O}}^{\vec{R}} \rangle}_{=: M_{\text{V}}(\text{O}, \vec{R})} \\ \text{elektronischer Anteil} &\quad \text{vibronischer Anteil} \\ \text{des Matrixelements} & \end{aligned}$$

Die Übergangswahrscheinlichkeit T (s. Kap. 5.2.a)) ist gegeben durch

$$T = |M|^2 \quad 6.1.4$$

6.2 BERECHNUNG DES VIBRONISCHEN ANTEILS

Das Matrixelement $M_V(0, \vec{r})$ beschreibt die direkte Beeinflussung des Energietransfers zwischen benachbarten Mn^{2+} -Ionen durch die Gitterverzerrung des Jahn-Teller-Effekts.

Eine Anregung am Ort $\vec{r}_O = 0$ im 4T_1 -Z-Zustand ist verbunden mit einer Elongation des $(MnF_6)^{4-}$ -Oktaeders an diesem Ort. Dies führt zu einer nicht-isotropen Verzerrung des Gitters in der Umgebung. An einigen der nächsten Nachbar-Mangan-Plätze hat die Verzerrung gleiche Symmetrie und gleiches Vorzeichen wie bei $\vec{r}_O = 0$, der $(MnF_6)^{4-}$ -Oktaeder ist auch hier elongiert. Der Transfer zu solchen Mn^{2+} -Ionen ist begünstigt. Diese Situation ist in Abb. 6-1 verdeutlicht.

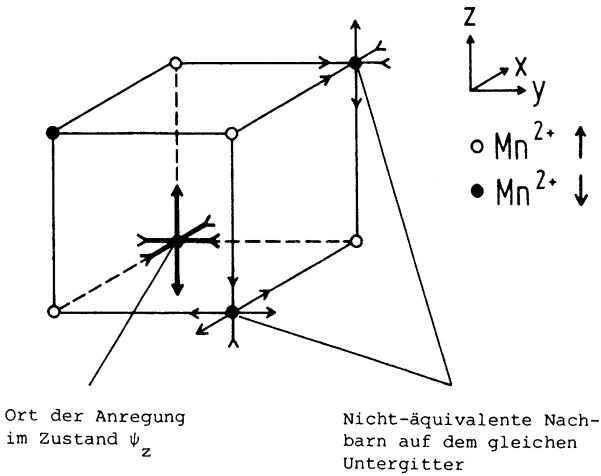


Abb. 6-1 Illustration der nicht-isotropen Gitterverzerrung, die eine Anregung im Zustand $({}^4T_1, Z)$ in ihrer Umgebung induziert.

Der direkte Überlapp der vibronischen Funktionen χ bei $\vec{r}_O = 0$ und bei \vec{r} wird vernachlässigt. Somit ist

$$M_V(0, \vec{r}) = \langle \chi_z^O | \chi_O^O \rangle \langle \chi_O^r | \chi_z^r \rangle \quad 6.2.1$$

Der elektronische Zustand ${}^4T_{1g}$ koppelt nur an die Auslenkungen Q_A , Q_θ und Q_ϵ des $(MnF_6)^{4-}$ -Oktaeders (s. Kap. 2.3). Die χ sind nach Gl. 2.3.14 dreidimensionale harmonische Oszillatorfunktionen im Schwingungsgrundzustand. Ihre Ruhelagen sind durch die Stärke der statischen Gitterverzerrung am jeweiligen Ort bestimmt. Für den angeregten Zustand Ψ_z sind sie gerade durch die Größe der Jahn-Teller-Verzerrungen \tilde{Q}_A , \tilde{Q}_θ und \tilde{Q}_ϵ gegeben ($\tilde{Q}_A = -0,125 \text{ \AA}$, $\tilde{Q}_\theta = 0,14 \text{ \AA}$, $\tilde{Q}_\epsilon = 0$ nach Tab. 2-5).

Im ungestörten elektronischen Grundzustand Φ gilt für die Ruhelagen Q_i^0 :

$$Q_A^0 = Q_\theta^0 = Q_\epsilon^0 = 0$$

Da aber eine Anregung bei $\vec{r}_O = 0$ das Gitter am Ort \vec{r} verzerrt, ist hier i.a.

$$Q_A^0(\vec{r}) \neq 0, \quad Q_\theta^0(\vec{r}) \neq 0, \quad Q_\epsilon^0(\vec{r}) \neq 0.$$

Damit ist

$$\langle \chi_O^r | \chi_Z^r \rangle = \prod_{i=A, \theta, \epsilon} \int F_i^*(Q_i - Q_i^0(\vec{r})) \cdot F_i(Q_i - \tilde{Q}_i) dQ_i \quad 6.2.2$$

mit F_i : eindimensionale harmonische Oszillatorfunktionen zur Mode i

Obiges gilt natürlich auch für den Ort $\vec{r}_O = 0$. Damit ist

$$M_V(0, \vec{r}) = \left| \prod_i \int F_i^*(Q_i - \tilde{Q}_i) \cdot F_i(Q_i - Q_i^0(\vec{r})) dQ_i \right|^2 \quad 6.2.3$$

Einsetzen von harmonischen Oszillatorfunktionen F_i liefert (s. z.B. [IMBU], Gl. 1.46)

$$M_V(0, \vec{r}) = \prod_i e^{-\frac{m\omega_i}{2\hbar} (\tilde{Q}_i - Q_i^0(\vec{r}))^2} \quad 6.2.4$$

mit m : Fluor-Masse

ω_i : effektive Frequenz der Normalmode i

Nach 2.3.12 gilt

$$\frac{m\omega_i}{2\hbar} \tilde{Q}_i^2 \approx \frac{E_i}{\hbar\omega_i} \quad E_i: \text{Verzerrungsenergie}$$

Außerdem ist $\omega_{\theta} = \omega_{\epsilon} = \omega_E$ (s. 2.3.9). Zur Vereinfachung wird die relative Größe der Verzerrung am Ort \vec{r} definiert, die eine Anregung bei $\vec{r}_0 = 0$ verursacht:

$$\begin{aligned}\alpha_A(\vec{r}) &:= Q_A^0(\vec{r})/\tilde{Q}_A \\ \alpha_{\theta}(\vec{r}) &:= Q_{\theta}^0(\vec{r})/\tilde{Q}_{\theta} \\ \alpha_{\epsilon}(\vec{r}) &:= Q_{\epsilon}^0(\vec{r})/\tilde{Q}_{\epsilon}\end{aligned}\tag{6.2.5}$$

Setzt man die Werte von E und $\hbar\omega$ aus Tab. 2-5 ein, erhält man

$$M_V(0, \vec{r}) = \exp \left\{ -1,76 \cdot (1 - \alpha_A(\vec{r}))^2 \right\} \cdot \exp \left\{ -1,6 \cdot [(1 - \alpha_{\theta}(\vec{r}))^2 + \alpha_{\epsilon}^2(\vec{r})] \right\}\tag{6.2.6}$$

Anhand von Gl.6.2.6 ist ersichtlich, wie stark das vibronische Matrixelement den Energietransfer beeinflussen kann. Die Werte von α müssen zwischen folgenden beiden Grenzfällen liegen:

Grenzfall_a)

Die Anregung bei $\vec{r}_0 = 0$ wirkt sich am Ort \vec{r} nicht mehr aus:

$$\alpha_A(\vec{r}) = 0, \quad \alpha_{\theta}(\vec{r}) = 0, \quad \alpha_{\epsilon}(\vec{r}) = 0\tag{6.2.7}$$

$$\Rightarrow M_V(0, \vec{r}) = 0,03474\tag{6.2.8}$$

Das gesamte Transfermatrixelement ist also dann gegeben durch das elektronische Matrixelement, reduziert um den Faktor 0,035.

Grenzfall_b)

Die Anregung bei $\vec{r}_0 = 0$ erzeugt am Ort \vec{r}_1 eine Verzerrung gleicher Größe und mit gleichem Vorzeichen wie bei $\vec{r}_0 = 0$, am Ort \vec{r}_2 mit umgekehrtem Vorzeichen:

$$\begin{aligned}\alpha_A(\vec{r}_1) &= 1 & \alpha_{\theta}(\vec{r}_1) &= 1 & \alpha_{\epsilon}(\vec{r}_1) &= 0 \\ \alpha_A(\vec{r}_2) &= -1 & \alpha_{\theta}(\vec{r}_2) &= -1 & \alpha_{\epsilon}(\vec{r}_2) &= 0\end{aligned}\tag{6.2.9}$$

$$\Rightarrow M_V(0, \vec{r}_1) = 1 \quad M_V(0, \vec{r}_2) = 1,5 \cdot 10^{-6}\tag{6.2.10}$$

Betreffen die Orte \vec{r}_1 und \vec{r}_2 nichtäquivalente Nachbarn zu $\vec{r}_0 = 0$, so würde der Transfer in diesem Fall sehr stark anisotrop. Wie stark diese Anisotropie in Wirklichkeit ist, kann nur beantwortet werden, wenn die Größen $\alpha_i(\vec{r})$ für Nachbarplätze konkret vorliegen. Erst dann ist eine Aussage darüber möglich, ob die vibronische oder die elektronische Komponente von M die zwei-dimensionale Exzitondiffusion verursacht. Diese Überlegungen gaben den Anlaß für die im Anhang zusammengestellten elastizitäts-theoretischen Rechnungen.

In der Elastizitätstheorie wird der Kristall als (anisotropes) Kontinuum betrachtet, die Verzerrung des $(\text{MnF}_6)^{4-}$ -Oktaeders als (doppelte) Punktkraft eingeführt. Der Abstand zweier Mn^{2+} -Ionen desselben Untergitters beträgt 6 \AA ; das Deformationszentrum hat in Wirklichkeit eine endliche Ausdehnung ($\text{Mn-F-Abstand} = 2.125 \text{ \AA}$). Die Kontinuumsstheorie kann daher die Größen α_i sicher nicht völlig exakt beschreiben. In Relation zu obigen Abständen muß man jedoch die Entfernung eines Mn-Ions zu seinen sechs nächsten Nachbarn von $4,25 \text{ \AA}$ sowie zu den acht Rb-Ionen von 3 \AA sehen. Die Wechselwirkung mit diesen Ionen muß natürlich berücksichtigt werden. Diese ist aber in der Kontinuumsbeschreibung in Form von makroskopischen elastischen Konstanten enthalten. Die Elastizitätstheorie ist daher an dieser Stelle das geeignete Werkzeug.

Aus Tab. 8-3 ist zu entnehmen, daß sich die Größen $\alpha_i(\vec{r})$ für nichtäquivalente Nachbarn tatsächlich signifikant unterscheiden. Z.B. ist $\alpha_0(\vec{r}) < 0$ für die vier Orte in der xy-Ebene, $\alpha_0(\vec{r}) > 0$ für die übrigen acht Nachbarplätze. Das in Abb. 6-1 angedeutete Verhalten ist damit qualitativ bestätigt. Die $|\alpha_i(\vec{r})|$ liegen jedoch im Bereich zwischen 0,5 und 4%, so daß die Jahn-Teller-Verzerrung einer Anregung bei $\vec{r} = 0$ sich an den Nachbarorten nur noch wenig auswirkt.

Einsetzen dieser Werte in Gl. 6.2.6 ergibt den expliziten Ausdruck für das vibronische Matrixelement M_V :

$$M_V(\vec{0}, \vec{r}_{xy}) = 0,0297 \quad M_V(\vec{0}, \vec{r}_z) = 0,0390 \quad 6.2.11$$

mit \vec{r}_{xy}, \vec{r}_z : Nachbarorte eines Mn^{2+} -Ions bei $\vec{r}=0$
auf dem gleichen Untergitter in der
xy-Ebene (\vec{r}_{xy}) bzw. darunter oder
darüber (\vec{r}_z).

Bei konstantem elektronischem Matrixelement M_E ergäbe sich für die Übergangswahrscheinlichkeiten T das Verhältnis

$$T_{xy}/T_z \approx 0,6 \quad 6.2.12$$

Die Transferwahrscheinlichkeit zu Nachbarn außerhalb der xy-Ebene wird durch die Verzerrungen sogar noch etwas größer als zu Nachbarn in der Ebene. Die Ursache für zweidimensionalen Transfer ist hierin also nicht zu finden. Vielmehr muß eine starke Anisotropie des elektronischen Anteils M_E dafür verantwortlich sein. Ob diese Annahme gerechtfertigt ist, wird in den nächsten beiden Abschnitten untersucht. Wie in Kap. 5 erwähnt, muß

$$|M(\vec{r}_{xy})|^2 \gg |M(\vec{r}_z)|^2$$

gelten, damit zweidimensionaler Transfer auch beobachtbar ist. Dann spielt aber der relativ geringe Unterschied von ca. 30% beim vibronischen Anteil M_V keine Rolle mehr.

6.3 ELEKTRONISCHE KOMPONENTE ALS FUNKTION VON EIN-ELEKTRON-ORBITALEN

Der elektronische Wechselwirkungsoperator J beschreibt die Coulomb-Wechselwirkung zwischen den 3d-Elektronen von Mn^{2+} am Ort $\vec{r} = 0$ und bei \vec{R} :

$$J = \underbrace{\sum_{j=1}^5}_{\text{El. bei 0}} \underbrace{\sum_{k=6}^{10}}_{\text{El. bei R}} \frac{e^2}{|\vec{r}_j - \vec{r}_k|} \quad (s. z.B. [DIBA2]) \quad 6.3.1$$

Das Matrixelement M_E hat daher die Form

$$M_E(O, \vec{R}) = \int T^{O*}(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_5) A^{R*}(\vec{r}_6 \dots \vec{r}_{10}) \left(\sum_{j,k} \frac{e^2}{r_{jk}} \right) \cdot A^O(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_5) T^R(\vec{r}_6 \dots \vec{r}_{10}) d\tau_1 \dots d\tau_{10} \quad 6.3.2$$

mit $T \triangleq ({}^4T_{1g}, Z)$ $A \triangleq {}^6A_{1g}$.

Es ist zweckmäßig, für die Wellenfunktionen von T und A eine möglichst einfache Darstellung aus Ein-Teilchen-Orbitalen zu wählen. Dazu wird das Basissystem des starken Kristallfeldes benutzt:

$$\begin{aligned} |T\rangle &\sim -|\xi^+ \eta^+ \zeta^+ \zeta^- \theta^+ \rangle & (s. \ 2.2.23, \\ |A\rangle &= -|\xi^+ \eta^+ \zeta^+ \theta^+ \varepsilon^+ \rangle & 2.2.24) \end{aligned}$$

Es ist jedoch zu beachten, daß diese 5-Elektronen-Funktionen Slaterdeterminanten sind.

Ein Überlapp zwischen Ein-Teilchen-Orbitalen an den Orten O und \vec{R} wird vernachlässigt.

Aus Orthogonalitätsgründen entfallen viele Beiträge aus 6.3.2. Welche Terme übrigbleiben, läßt sich durch explizites Einsetzen der Slaterdeterminanten bestimmen. Viel einfacher ist jedoch der Weg über die Teilchenzahldarstellung [KELL].

Für beide beteiligten Mn^{2+} -Ionen existieren die Ein-Elektronen-Zustände $\xi, \eta, \zeta (t_{2g})$ und $\theta, \epsilon (e_g)$. Sie können jeweils zweifach besetzt werden (Spin up/down). 20 Ein-Elektron-Orbitale ψ sind also insgesamt vorhanden. Für den Fall, daß beide Ionen sich im elektronischen Grundzustand 6A_1 befinden, läßt sich die Wellenfunktion in der 2.Quantisierung schreiben als

$$|A^{OR}\rangle = |1010101010 \ 1010101010\rangle, \quad 6.3.3.$$

wenn die Orbitale folgendermaßen sortiert werden:

$$\underbrace{|\xi^+ \xi^- \eta^+ \eta^- \zeta^+ \zeta^- \theta^+ \theta^- \epsilon^+ \epsilon^-}_{\text{am Ort O}} \quad \underbrace{././}_{\text{am Ort R}} \quad > \quad 6.3.4$$

Die in 6.3.2 auftretenden Zustände T^{OR}_A und T^{RO}_A gehen über Erzeugungs- (c^+) und Vernichtungsoperatoren (c) aus A^{OR}_A hervor gemäß

$$\begin{aligned} |T^{OR}_A\rangle &= + c_{\epsilon^+, O} c_{\zeta^-, O}^+ |A^{OR}_A\rangle \\ |A^{OR}_T\rangle &= + c_{\epsilon^+, R} c_{\zeta^-, R}^+ |A^{OR}_A\rangle \end{aligned} \quad 6.3.5$$

Die beiden positiven Vorzeichen folgen aus der Definition von c und c^+ sowie aus der in 6.3.4 festgelegten Reihenfolge [HITT].

Der Zweiteilchen-Wechselwirkungsoperator J aus 6.3.1 hat in der zweiten Quantisierung die Form [HITT]:

$$J = \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l=1}^{20} \langle ij|J|kl\rangle c_j^+ c_i^+ c_k c_l \quad 6.3.6$$

mit

$$\langle ij|J|kl\rangle =$$

6.3.7

$$= \int \psi_i^*(\vec{r}_1) \psi_j^*(\vec{r}_2) \frac{e^2}{r_{12}} \psi_k(\vec{r}_1) \psi_l(\vec{r}_2) d\tau_1 d\tau_2$$

In dieser Formulierung von J sind Terme enthalten, die in der ursprünglichen Form von 6.3.1 nicht vorkommen, z.B. die Wechselwirkung zweier Elektronen des gleichen Ions. Bei der Berechnung von M_E fallen sie aber wieder heraus (s. unten).

Der Ausdruck für das Matrixelement $M_E(o, \vec{R})$ lautet nun

$$M_E = \langle T^O A^R | J | A^O T^R \rangle =$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l} \langle ij|J|kl\rangle \cdot \quad 6.3.8$$

$$\cdot \langle A^O A^R | c_{\zeta^-,o}^+ c_{\epsilon^+,o}^+ (c_j^+ c_i^+ c_k c_l) c_{\epsilon^+,R} c_{\zeta^-,R}^+ | A^O A^R \rangle$$

Aus Orthogonalitätsgründen liefern nur die Summanden Beiträge, für welche gilt

$$c_{\zeta^-,o}^+ c_{\epsilon^+,o}^+ (c_j^+ c_i^+ c_k c_l) c_{\epsilon^+,R} c_{\zeta^-,R}^+ = \pm 1 \quad 6.3.9$$

Das heißt, es muß gelten

$$\begin{aligned} i &= \epsilon^+, R & j &= \zeta^-, o & \text{oder umgekehrt und} \\ k &= \zeta^-, R & l &= \epsilon^+, o & \text{oder umgekehrt.} \end{aligned} \quad 6.3.10$$

Somit bleiben nur 4 Summanden übrig. Deren Vorzeichen muß wieder analog zu 6.3.5 bestimmt werden. Dann ist

$$\begin{aligned} 2 \cdot M_E &= \langle \epsilon_R^+ \zeta_o^- | J | \zeta_R^- \epsilon_o^+ \rangle + \langle \zeta_o^- \epsilon_R^+ | J | \epsilon_o^+ \zeta_R^- \rangle \\ &- \langle \zeta_o^- \epsilon_R^+ | J | \zeta_R^- \epsilon_o^+ \rangle - \langle \epsilon_R^+ \zeta_o^- | J | \epsilon_o^+ \zeta_R^- \rangle \end{aligned} \quad 6.3.11$$

Für eine Einteilchenfunktion ψ gilt aber:

$$\psi_R(\vec{r}) = \psi_o(\vec{r}-\vec{R}) =: \psi(\vec{r}-\vec{R}) \quad 6.3.12$$

Damit und mit der Definition von 6.3.7, in der \vec{r}_1 und \vec{r}_2 vertauscht werden können, sieht man, daß jeweils die beiden Summanden in einer Zeile von 6.3.11 gleich sind. Somit ist das Ziel erreicht, den Ausdruck von Gl.6.3.2 für M_E in eine auswertbare Form zu bringen. Das Endergebnis lautet

$$\begin{aligned}
 M_E(o, R) &=: C - A = & 6.3.13 \\
 &= \int d\tau_1 \, d\tau_2 \left[\epsilon_+(\vec{r}_1 - \vec{R}) \zeta_-^*(\vec{r}_1 - \vec{R}) \right]^* \frac{e^2}{r_{12}} \left[\epsilon_+(\vec{r}_2) \zeta_-^*(\vec{r}_2) \right] \\
 &\quad - \int d\tau_1 \, d\tau_2 \left[\epsilon_+(\vec{r}_1 - \vec{R}) \epsilon_+^*(\vec{r}_1) \right]^* \frac{e^2}{r_{12}} \left[\zeta_-(\vec{r}_2 - \vec{R}) \zeta_-^*(\vec{r}_2) \right]
 \end{aligned}$$

Das elektronische Matrixelement M_E besteht also aus zwei 2-Elektron-Integralen, die nur die beiden Ein-Elektron-Orbitale ζ und ϵ enthalten. Beide Orbitale haben stärkere Anteile in der xy-Ebene (s. Abb. 2-2). Ob dies die Ursache für die Transfer-Anisotropie ist, wird im nächsten Abschnitt untersucht.

6.4 DISKUSSION DES COULOMB- (C) UND AUSTAUSCHTERMS (A)

6.4.a) Relative Größen von C und A

In Abschnitt 3 wurde der komplexe Ausdruck des Vielelektron-Transfermatrixelements auf eine einfache Form reduziert. M_E in der Form von Gl. 6.3.13 ist identisch mit dem Fall, daß nur ein Elektron pro Ion mit den beiden möglichen Zuständen ϵ_+ und ζ_- vorhanden ist (s. z.B. [DIBA2], Gl.72).

Die Radialabhängigkeit von ϵ und ζ lautet unter Verwendung der Slaterfunktion von 2.2.3

$$\epsilon(r), \zeta(r) \propto r^2 e^{-r/\tilde{a}} \quad \text{mit} \quad \tilde{a} = 0.28 \text{ \AA} \quad 6.4.1$$

Die auf gleiche Größe normierten winkelabhängigen Anteile von ϵ und ζ sind gegeben durch (s. Tab. 2-1)

$$\begin{aligned} \epsilon(\theta, \varphi) &= \frac{1}{2} \sin^2 \theta (\cos^2 \varphi - \sin^2 \varphi) = \frac{1}{2} (x^2 - y^2)/r^2 \\ \zeta(\theta, \varphi) &= \sin^2 \theta \cos \varphi \sin \varphi = xy/r^2 \end{aligned} \quad 6.4.2$$

ϵ und ζ sind reelle Wellenfunktionen.

Der Anteil C des elektronischen Matrixelements wird als direkter oder Coulomb-Term bezeichnet und beschreibt die elektrostatische Wechselwirkung zweier Ladungswolken der Form $\epsilon \cdot \zeta$ an den beiden Orten $\vec{r} = 0$ und \vec{R} . Die Ladungswolke kann in elektrische Multipole entwickelt werden. Ein Dipolterm ist in unserem Fall nicht enthalten, jedoch höhere Ordnungen. Der Quadrupol-Quadrupol-Anteil von C z.B. zeigt eine R-Abhängigkeit $\propto 1/R^5$.

A ist der Austauschterm, der als Wechselwirkung der Ladungswolken $\epsilon_O^+ \epsilon_R^+$ und $\zeta_O^- \zeta_R^-$ betrachtet werden kann. Diese beiden Verteilungen überlappen sich stark, sind wegen $6 \text{ \AA} = R \gg 0.28 \text{ \AA} = \tilde{a}$ aber sehr klein. Die R-Abhängigkeit von A ist bestimmt durch [DIBA2]

$$A \propto e^{-2R/\tilde{a}} \quad 6.4.3$$

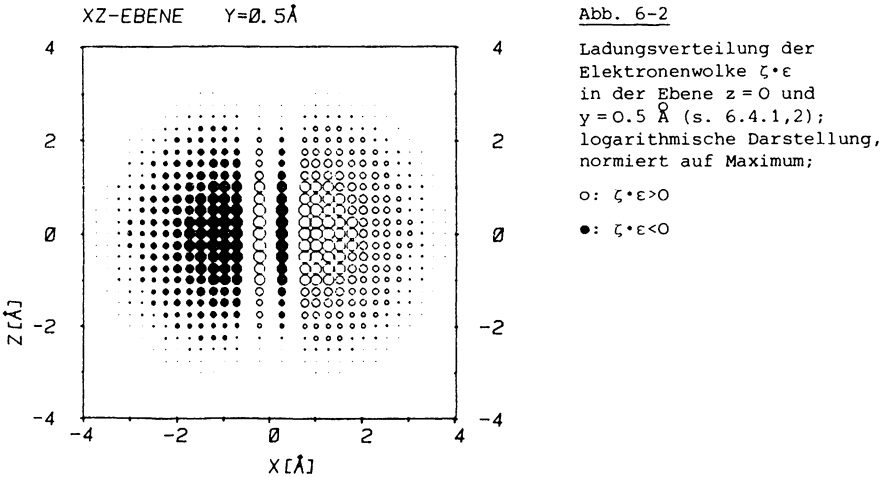
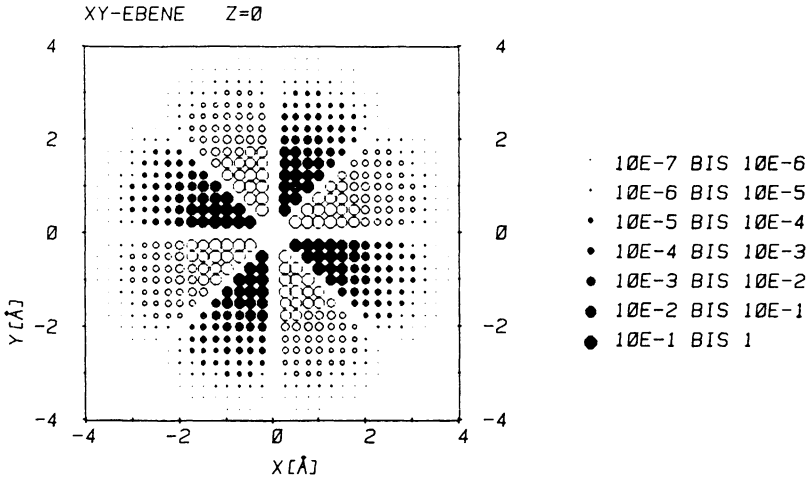
Der Austauschterm dürfte daher nur wenig zum elektronischen Matrixelement M_E beitragen. Die Austausch-Wechselwirkung zwischen direkt benachbarten Mn^{2+} -Ionen im Abstand von 4.25 \AA ist verantwortlich für die antiferromagnetische Ordnung von $RbMnF_3$. Die Größe dieser Austauschkonstante wurde zu $J_1 = -2.36 \text{ cm}^{-1}$ bestimmt. Dagegen konnte eine Austauschkopplung zwischen Mn^{2+} -Nachbarn des gleichen magnetischen Untergitters, die zum Matrixelement M_E beitragen würde, nicht festgestellt werden (s. [PACH], Tab. 1).

6.4.b) Numerische Integration des Coulomb-Anteils

Sowohl das 2-Zentren-Coulomb-Integral C als auch das 4-Zentren-Austauschintegral A lassen sich über aufwendige mathematische Verfahren explizit berechnen. Über Fouriertransformationen werden die Integrale weitestgehend analytisch ausgewertet; anschließend finden numerische Methoden Anwendung. Grotendorst et al. entwickelten entsprechende Programmpakete, die diese Schritte vollständig enthalten [GROT]. Damit lassen sich obige Integrale C und A direkt berechnen. Aufgrund technischer Schwierigkeiten (Umstellung auf neuen Großrechner) konnten diese Pakete leider noch nicht benutzt werden.

Es wurde daher versucht, den wesentlichen Anteil an M_E , also den Coulomb-Term C, mit numerischen Methoden abzuschätzen. A beschreibt die Wechselwirkung zweier Ladungswolken, die sich beide über den ganzen Bereich zwischen den beteiligten Ionen ausdehnen. Eine deutliche Abhängigkeit von der Lage des Nachbarortes ist daher nicht zu erwarten. Wegen des starken Überlapps ist außerdem eine numerische Auswertung von A mit einfachen Mitteln nicht möglich ($1/r_{12}$ divergiert!). Der Coulomb-Term C jedoch müßte für nicht-äquivalente Nachbarorte \vec{R} eines Mn^{2+} -Ions am Ursprung deutlich anisotrop sein. Denn die Dichte der Ladungsverteilung $\epsilon \cdot \zeta$ nimmt mit $\sin^4 \theta$ zu, wenn θ von 0 (Δ z-Achse) auf $\pi/2$ (Δ Ort in der xy-Ebene) erhöht wird. Der direkte Überlapp von $\epsilon \cdot \zeta$ bei \vec{O} und bei \vec{R} ist vernachlässigbar: der Radialanteil an $\epsilon \cdot \zeta$ erreicht bei 0.56 \AA sein Maximum, bei 2.75 \AA Abstand vom

Zentrum ist er schon auf einen Bruchteil von $5 \cdot 10^{-4}$ dieses Wertes abgefallen. In Abb. 6-2 ist die Ortsabhängigkeit von $\zeta \cdot \epsilon$ in der xy-Ebene und in einer Fläche parallel zur xz-Ebene aufgetragen. Man erkennt, daß die Ladungswolke in z-Richtung schneller abfällt als in x- oder y-Richtung.



Die relativen Größen von C für einen Nachbarn auf der xy-Ebene sowie zu einem in der Ebene $z = 4.25 \text{ \AA}$ wurden mit folgender Methode abgeschätzt:

- Die Ladungswolke wird auf eine Kugel mit dem Radius $r = 2.75 \text{ \AA}$ beschränkt.
- Für diskrete Orte innerhalb dieser Kugel wird die Größe von $\epsilon \cdot \zeta$ bestimmt. Über ein Volumen von $(0.25 \text{ \AA})^3$ wird dieser Wert als konstant betrachtet. Damit ergab sich eine Gesamtzahl von 5575 Punkten \vec{r}_i innerhalb dieser Kugel.
- Folgender Ausdruck wurde für den Ort

$$\vec{R} = (4.25 \text{ \AA}, 4.25 \text{ \AA}, 0) \quad \text{und}$$

$$\vec{R} = (4.25 \text{ \AA}, 0, 4.25 \text{ \AA})$$

ausgewertet:

$$\sum_{i=1}^{5575} \sum_{j=1}^{5575} \epsilon \cdot \zeta(\vec{r}_i) \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j + \vec{R}|} \epsilon \cdot \zeta(\vec{r}_j) \quad 6.4.4$$

Diese Summe enthält ca. $3 \cdot 10^7$ Summanden. Die Berechnung benötigte 2,5 Stunden CPU-Zeit auf dem Computer VAX 11/750.

Es zeigte sich, daß der Coulomb-Term in dieser Abschätzung für Nachbarn in der xy-Ebene um einen Faktor 17.6 größer ist als zu den Nachbarn in der Ebene $z = \pm 4.25 \text{ \AA}$. Aufgrund dieser Tatsache ist also die Transferwahrscheinlichkeit einer Anregung im Zustand ($^4T_{1g} - z$) zu Nachbarn in der xy-Ebene ca. 310 mal wahrscheinlicher. Die mikroskopische Ursache für den zweidimensionalen Energietransfer unter [110]-Druck ist somit geklärt.

6.5 ZUSAMMENFASSUNG DER RECHNUNGEN ZUM TRANSFER-MATRIXELEMENT

Ausgangspunkt waren die Diskussionen von Kap. 5. Dort wurde gezeigt, daß zwischen den Mn^{2+} -Ionen im Zustand $^4\text{T}_{1g}$ rein zweidimensionaler Energietransfer stattfinden kann. Dies ist dann der Fall, wenn nur eine orbitale Komponente am Transfer beteiligt ist. Die mikroskopische Ursache hierfür wurde in diesem Kapitel durch Analyse des Transfer-Matrixelementes zwischen zwei Mn-Nachbarn geklärt. Es konnte nachgewiesen werden, daß der vibronische Anteil die Topologie des Transfers zwar etwas beeinflusst; er kann jedoch nicht die Ursache für die zweidimensionale Exziton-Diffusion sein. Dieses Ergebnis führte zur näheren Untersuchung des elektronischen Anteils. Über die zweite Quantisierung gelang es, das Matrixelement mit 5-Teilchen-Wellenfunktionen auf zwei 2-Elektron-Integrale A und C zu reduzieren. Der Austauschterm A dürfte nur wenig zum Matrixelement beitragen, da zwei Mn-Ionen eines magnetischen Untergritters, auf dem der Transfer stattfindet, zu weit voneinander entfernt sind. Durch numerische Integration wurde nachgewiesen, daß der Coulombterm C zu den vier Nachbarn in einer Ebene viel größer ist als zu den übrigen acht. Er führt zu einer um mehr als 300 mal größeren Wahrscheinlichkeit des Energietransfers innerhalb dieser Ebene und bildet damit die Ursache für die beobachtete Zweidimensionalität.

7. ZUSAMMENFASSUNG

In dieser Arbeit wurde der exzitonische Energietransfer zwischen den Mn^{2+} -Ionen in RbMnF_3 bei tiefen Temperaturen untersucht. RbMnF_3 hat kubische Perovskit-Struktur. Die Anregung wandert auf einem antiferromagnetischen fcc-Untergitter der Mn^{2+} -Ionen. Der für den Transfer relevante elektronische Zustand ${}^4\text{T}_{1g}$ koppelt über den Jahn-Teller-Effekt an Verzerrungen des $(\text{MnF}_6)^{4-}$ -Oktaeders an. Ausgangspunkt für diese Arbeit waren spektroskopische Untersuchungen der Mn-Fluoreszenz. Sie zeigten, daß die Transfer-Rate zu Störstellen durch Anlegen von uniaxialem Druck an den Kristall reduziert werden kann. Diese Messungen gaben den Anlaß, den Zusammenhang zwischen der vibronischen Kopplung und dem Energietransfer systematisch zu untersuchen. Als Meßmethode diente die zeitaufgelöste Emissionsspektroskopie.

Zunächst wurden umfangreiche technische Arbeiten bewältigt, um die geplanten Experimente durchführen zu können. Als Anregungslichtquelle war ein exzimer-gepumpter Farbstofflaser mit intensiven 10 ns-Pulsen hervorragend geeignet. Zur sinnvollen Arbeit mit diesem Gerät wurde ein Photonen-Detektionssystem mit einem gekühlten Photomultiplier entwickelt und aufgebaut. Eine Gate-Logik schaltet den Multiplier während des Anregungspulses inaktiv und vermeidet damit eine Übersteuerung. Ein Kryostateinsatz zur Erzeugung von uniaxialem Druck bis zu einigen kbar bei Helium-Temperaturen wurde konzipiert. Hard- und Software für Prozeßsteuerung, Datenaufnahme und -auswertung wurde entwickelt.

Die experimentellen Untersuchungen befaßten sich mit der Emissionsdynamik des freien Exzitons und mit der Störemission aus zwei lokalisierten Mn-Zuständen. Es zeigte sich, daß die Kinetiken stark temperaturabhängig sind. Die wesentlichen Ursachen dieser Temperatureinflüsse konnten an dieser Stelle für $T > 4$ K aufgeklärt werden. Aus der Exzitonkinetik ist die integrale Transfer-Rate aus dem Band zu Traps abzulesen, aus der Beobachtung der lokalisierten Zustände das Auffüllen einer bestimmten Störstelle. Bei tiefen Temperaturen ($T < 4$ K) zeigte das Abkling-

verhalten des freien Exzitons und das Anklingen der Störlinien-emission i.a. ein analoges Verhalten. Abweichungen konnten durch Sättigungseffekte erklärt werden. Es wurde gezeigt, daß sich in beiden Dynamiken der räumliche Energietransfer widerspiegelt.

Als wichtigstes Resultat der Experimente ergab sich, daß der Rückgang der Energietransfer-Rate zu Störstellen für [001]-Druck und [110]-Druck qualitativ und quantitativ unterschiedlich ist. Unter [001]-Druck geht die Rate im Bereich bis 0.8 kbar stark zurück, für höhere Drücke ist nur noch eine geringe Abnahme zu beobachten. Bei [110]-Druck wird die minimale Rate erst bei ca. 2 kbar ($T=1.4$ K) erreicht. Temperaturerhöhung im Bereich bis ca. 4 K wirkt sich in beiden Fällen völlig unterschiedlich aus. Für [110]-Druck ≥ 1.2 kbar ist die Rate deutlich kleiner als bei entsprechendem [001]-Druck. Außerdem war das Abklingverhalten des Exzitons nur bei [110]-Druck und Temperaturen < 2.5 K deutlich nichtexponentiell.

Durch Diagonalisierung der vollständigen Störmatrix des $^4T_{1g}$ -Zustandes konnte nachgewiesen werden, daß obiges Verhalten durch die druckinduzierte Entmischung der orbitalen Anteile X, Y und Z an diesem Zustand verursacht wird. Ohne externen Druck sind die Anteile energetisch entartet. Über die vibronische Kopplung ist es möglich, durch äußere Kraftfelder diese Entartung aufzuheben. Bei [001]-Druck ist der Anteil $^4T_{1g}-(X,Y)$ energetisch abgesenkt, unter [110]-Druck die Komponente $^4T_{1g}-Z$.

Unter [110]-Druck findet der Transfer bei tiefen Temperaturen also nur im 4T_1 -Zustand mit einer orbitalen Komponente statt. Im folgenden wurde untersucht, ob und wie weit die experimentellen Beobachtungen bei dieser Druckrichtung mit einer Anisotropie des Transfers zusammenhängen. Zunächst stellte sich bei der Diskussion einiger relevanter Energietransfer-Modelle heraus, daß der "Random-Walk"-Prozeß das System am besten beschreibt. Vorhandene Aussagen zur 2- und 3-dimensionalen Ausbreitung wurden an das reale System angepaßt. Aus dem Vergleich mit Messungen der Exzitondynamik unter großem [001]- und [110]-Druck zeigte sich, daß die Meßergebnisse mit folgender Aussage gut

übereinstimmen: Unter [001]-Druck findet im Zustand (X,Y) dreidimensionaler Energietransfer auf einem bcc-Gitter statt, unter [110]-Druck auf einem zweidimensionalen einfach-quadratischen Gitter.

Um den Übergangsbereich zwischen zwei- und dreidimensionalem Transfer zu untersuchen, wurden Monte-Carlo-Simulationen durchgeführt. Die Resultate konnten das Temperaturverhalten der Exzitonkinetik nun auch für den Bereich $T < 4$ K gut erklären. Außerdem sieht man, daß die Transferanisotropie sehr stark sein muß. Die lokalen Übergangsraten zwischen Mn-Nachbarn in einer Ebene müssen um Größenordnungen höher sein als zu übrigen Nachbarn. Es findet also tatsächlich gerichteter, zweidimensionaler Energietransfer zwischen den Mn-Ionen im Zustand ${}^4T_{1g}$ statt, wenn durch ein äußeres Feld eine orbitale Komponente energetisch abgesenkt wird.

Der abschließende Teil dieser Arbeit befaßte sich mit den mikroskopischen Ursachen für diesen Effekt. Das Transfer-Matrixelement besteht aus einem elektronischen und einem vibronischen Anteil. Letzterer berücksichtigt, daß durch eine Anregung an einem Ort dessen Umgebung anisotrop verzerrt wird. Zur Diskussion der elastischen Wechselwirkung wurde die klassische Elastizitätstheorie benutzt. Sie kann im Gebiet außerhalb eines angeregten Mn-Ions in guter Näherung verwendet werden. So konnte nachgewiesen werden, daß sich die vibronischen Anteile für nicht-äquivalente Nachbarn nur relativ gering unterscheiden.

Maßgebend muß also die elektronische Komponente sein. Das Matrixelement der Austausch-Wechselwirkung zwischen zwei Mn^{2+} -Nachbarn wurde auf Mehrzentren-Integrale über Einelektronen-Funktionen zurückgeführt. Sie enthalten im wesentlichen nur die 3d-Orbitale ϵ (e_g) und ζ (t_{2g}). Für den Austausch-Term wurde eine qualitative Abschätzung angegeben. Der Coulomb-Term wurde mit numerischen Mitteln bestimmt. Er verursacht tatsächlich eine um einen Faktor 300 höhere Übergangswahrscheinlichkeit zu Nachbarn innerhalb einer Ebene.

Die vibronische Kopplung hat also nur einen indirekten Einfluß auf den Transfer. Sie ermöglicht, daß durch ein elastisches Feld eine orbitale Komponente des ${}^4T_{1g}$ -Zustandes für den Transfer ausgewählt werden kann. Maßgebend für die Anisotropie ist die Form der elektronischen Wellenfunktion dieser Komponente.

In der vorliegenden Arbeit wurde der Transfer elektronischer Anregung durch Exziton-Polaronen unter dem Einfluß elastischer Felder zum ersten Mal systematisch untersucht. Es gelang, für die Meßergebnisse eine konsistente theoretische Beschreibung zu finden, die auch den mikroskopischen Transferprozeß erklärt.

8. ANHANG: METHODEN UND ERGEBNISSE DER ELASTIZITÄTSTHEORIE

Ein angeregtes Mn^{2+} -Ion im Zustand ${}^4T_{1g}$ verursacht über den Jahn-Teller-Effekt eine anisotrope Verzerrung seiner Umgebung. In diesem Anhang wird gezeigt, wie sich die explizite Größe dieser Deformation am Ort benachbarter Mn-Ionen berechnen läßt. Die Ergebnisse werden benötigt, um die mikroskopische Ursache für den anisotropen Energietransfer zu ermitteln (s. Kap. 6).

Zunächst sind einige Grundlagen der anisotropen Elastizitätstheorie zusammengestellt. Die Jahn-Teller-Verzerrung des Zustandes (${}^4T_{1g}$, Z) wird dann als elastischer Dipol eingeführt. Der zugehörige Deformationstensor ϵ wird aufgestellt. Über die Entwicklung von ϵ in Symmetriekomponenten lassen sich die an beliebigen Orten induzierten Verzerrungen nach ihren Anteilen Q_A , Q_θ und Q_ϵ (s. Kap. 2.3) aufschlüsseln.

Am Ende des Anhangs sind noch einige Aussagen der isotropen Elastizitätstheorie zur Wirkung von uniaxialem Druck bereitgestellt.

8.1 GRUNDLAGEN DER ANISOTROPEN ELASTIZITÄTSTHEORIE

Eine beliebige Verformung eines Mediums kann durch das Verschiebungsfeld \vec{u} beschrieben werden: $\vec{u}(\vec{r})$ stellt die Auslenkung eines Volumenelements am Ort \vec{r} bzgl. des unverzerrten Ruhezustandes dar (s. z.B. [KRÖN]).

Der Deformationstensor $\vec{\epsilon}$ beschreibt infinitesimale Auslenkungen und ist durch die Ableitungen von \vec{u} definiert:

$$\epsilon_{ij}(\vec{r}) = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right)_{\vec{r}} ; \quad \epsilon_{ij} = \epsilon_{ji} \quad 8.1.1$$

Durch Deformation entsteht eine Spannung $\vec{\sigma}$ im Kristall:

$\sigma_{ij} \triangleq$ Kraft in Richtung x_i wirkend auf eine Kristallfläche mit dem Normalvektor in Richtung x_j

Sie hängt über die elastischen Konstanten $\{c_{ijkl}\}$ mit dem Deformationstensor zusammen:

$$\sigma_{ij} = \sum_{k,l} c_{ijkl} \epsilon_{kl} ; \quad \vec{\sigma} = \mathbf{C} : \vec{\epsilon} \quad 8.1.2$$

(in linearer Näherung; Hook'sches Gesetz)

Für jedes Volumenelement muß Gleichgewicht zwischen inneren und äußeren Kräften herrschen. Eine äußere Kraft ist z.B. die Jahn-Teller-Kraft am Ort eines angeregten Mn^{2+} -Ions, innere Kräfte solche, die durch die Verzerrung entstehen.

Dies wird ausgedrückt durch

$$\sum_{j=1}^3 \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j} + f_i = 0 \quad \text{oder} \quad \text{div.} \vec{\sigma} = \vec{f} \quad 8.1.3$$

mit f_i = Kraftdichte (pro Volumeneinheit) der äußeren Kräfte

Die Grundgleichungen 8.1.2 und 8.1.3 der Elastostatik entsprechen den beiden Gleichungen $\text{div } \vec{D} = \rho$ und $\vec{D} = \vec{\epsilon} \cdot \vec{E}$ der Elektrostatik.

Aus Gl. 8.1.2 und 8.1.3 folgt die Grundgleichung der anisotropen Elastizitätstheorie für das Verschiebungsfeld. Für jeden Ort \vec{r} gilt:

$$D_{je}(\nabla) u_e(\vec{r}) = f_j(\vec{r}) \quad 8.1.4$$

mit dem Operator

$$D_{je}(\nabla) = - \sum_{i,k} c_{ijke} \frac{\partial}{\partial x_i} \frac{\partial}{\partial x_k} \quad 8.1.5$$

Ist die Verteilung der äußeren Kräfte im ganzen Kristall bekannt, so läßt sich die DGL 8.1.4 lösen und das Verschiebungsfeld $\vec{u}(\vec{r})$ angeben: ([KRÖN], Gl. 70-78)

$$u_e(\vec{r}) = \sum_{m=1}^3 \iiint G_{em}(\vec{r}-\vec{r}') \cdot f_m(\vec{r}') dV' \quad 8.1.6$$

G_{lm} ist dabei die elastische Greenfunktion, definiert durch die DGL:

$$D_{je}(\nabla) G_{em}(\vec{r}-\vec{r}') = \delta(\vec{r}-\vec{r}') \cdot \delta_{jm} \quad 8.1.7$$

$G_{lm}(\vec{r}-\vec{r}')$ läßt sich i.a. nicht in analytischer Form angeben. Für ein isotropes Medium ist dies jedoch möglich.

Bevor G_{lm} für diesen Fall konkret angegeben wird (s. Gl. 8.1.12), zunächst noch einige Bemerkungen zu den elastischen Konstanten c_{ijkl} .

Die $\{c_{ijkl}\}$ sind auch im allg. Fall symmetrisch bzgl. einiger Permutationen von (i,j,k,l) (s.z.B. [ESHE], S. 87).

$$c_{ijkl} = c_{jikl} = c_{ijlk} \quad 8.1.8a$$

$$c_{ijkl} = c_{klij} \quad 8.1.8b$$

$\vec{\sigma}$ und $\vec{\epsilon}$ sind symmetrische Tensoren. Daher ist es üblich, folgende vereinfachende Bezeichnungen zu verwenden und σ und ϵ als Spaltenvektoren zu schreiben:

$$\begin{aligned}
 (ij) &= (11) \rightarrow r = 1 \\
 &= (22) \rightarrow r = 2 \\
 &= (33) \rightarrow r = 3 \\
 &= (23) \text{ oder } (32) \rightarrow r = 4 \\
 &= (13) \text{ oder } (31) \rightarrow r = 5 \\
 &= (12) \text{ oder } (21) \rightarrow r = 6
 \end{aligned}$$

Damit läßt sich die Tensorgleichung $\vec{\sigma} = c: \vec{\epsilon}$ (Gl. 8.1.2) in einer Form darstellen, in der nur unabhängige Tensor-elemente von $\vec{\sigma}$ und $\vec{\epsilon}$ enthalten sind:

$$\sigma_r = \sum_{s=1}^6 c_{rs} \epsilon_s \quad 8.1.9$$

Dabei sind gleiche elastische Konstanten c_{ijkl} zu den sog. Elastizitätsmoduln c_{rs} zusammengefaßt. Wegen Gleichung 8.1.8b sind die $\{c_{rs}\}$ symmetrisch.

Für kubische Symmetrie sind nur 3 Elastizitätsmoduln voneinander unabhängig, Gl. 8.1.9 läßt sich dann in der Form schreiben: (s.z.B. [KITT])

$$\begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \vdots \\ \sigma_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{12} & & & \\ c_{12} & c_{11} & c_{12} & & & \\ c_{12} & c_{12} & c_{11} & & & \\ & & & 2c_{44} & & \\ & & & & 2c_{44} & \\ & & & & & 2c_{44} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \epsilon_1 \\ \vdots \\ \epsilon_6 \end{pmatrix} \quad 8.1.10$$

Für RbMnF_3 liegen die Werte der Elastizitätsmoduln bei 4.2 K vor:

$$\begin{aligned}
 c_{11} &= 1.266; \quad c_{44} = 0.3281; \quad \frac{1}{2} (c_{11} - c_{12}) = 0.4253 \\
 &\cdot 10^{12} \text{ erg/cm}^3 \quad [\text{MELC}]
 \end{aligned}$$

Für ein isotropes Medium mit beliebigen Symmetrieachsen gilt:

$$\frac{1}{2} (c_{11} - c_{12}) = c_{44} \quad 8.1.11$$

Dies ist in RbMnF_3 nur in schlechter Näherung erfüllt. c_{44} beschreibt jedoch die Wirkung von Scherkräften, die bei lokalen Verzerrungen der Symmetrie A oder θ, ϵ nicht auftreten. Diese Diskrepanz ist daher im folgenden von geringer Bedeutung.

Die analytische Form der elastischen Greenfunktion für ein isotropes Medium lautet nun:

$$G_{lm}(\vec{r}-\vec{r}') = \frac{1}{4\pi(c_{11}-c_{12})} \left(\delta_{lm} \nabla^2 - \frac{c_{11}+c_{12}}{2c_{11}} \partial_l \partial_m \right) \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \quad 8.1.12$$

(s. [KRÖN], Gl. 80)

8.2 DIE JAHN-TELLER-VERZERRUNG ALS ELASTISCHER DIPOL

Die Verzerrung am Ort $\vec{r}' = 0$, die durch die Anregung im $Mn^{2+} - {}^4T_{1g}$ -Zustand zustande kommt, kann analog zu einem Punktdefekt behandelt werden. Es hat sich hier die Beschreibung durch einen elastischen Dipol bewährt. Man macht dabei die Voraussetzung, daß der Punktdefekt auf seine Umgebung wie eine Doppelkraft $\vec{f} = \vec{f}^{(1)} + \vec{f}^{(2)}$ wirkt, wobei $\vec{f}^{(1)}$ und $\vec{f}^{(2)}$ entgegengesetzt gleich sind. $\vec{f}^{(i)}$ bewirke eine Verschiebung \vec{r}_i .

Die Elemente des Dipoltensors \vec{p} sind darum im einfachsten Fall definiert als

$$\begin{aligned} p_{ij} &= \lim (x_i^{(1)} \cdot f_j^{(1)} + x_i^{(2)} \cdot f_j^{(2)}) \\ &= \lim (x_i^{(2)} - x_i^{(1)}) \cdot f_j^{(2)} \end{aligned} \quad 8.2.1$$

wobei $(x_i^{(2)} - x_i^{(1)})$ gegen 0 und $f_j^{(2)}$ gegen ∞ geht in der Weise, daß p_{ij} endlich bleibt. (s. [KRÖN], Gl. 112)

Die Situation ist in Abb. 8-1 veranschaulicht.

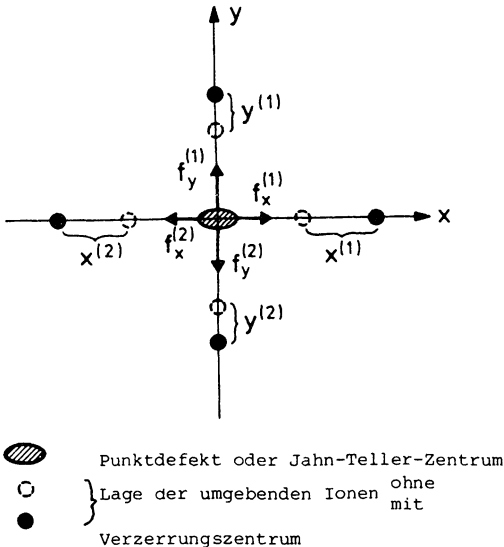


Abb. 8-1 Zur Definition eines elastischen Dipols nach 8.2.1:
Doppelkraft $f^{(1)} + f^{(2)}$, Verschiebungen $r^{(1)}$, $r^{(2)}$

Die Symmetrie des Dipoltensors muß natürlich derjenigen der lokalen Verzerrung entsprechen.

Für Verzerrungen Q_A , Q_θ , Q_ϵ des ${}^4T_{1g}$ - Mn^{2+} -Zustandes gilt daher insbesondere, daß der zugehörige Dipoltensor diagonal sein muß.

Für den ${}^4T_{1g}$ -Zustand tritt nur Q_A und Q_θ auf, die entsprechenden Dipoltensoren \vec{p}_A und \vec{p}_θ werden definiert zu

$$\vec{p}_A = G_A \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad \vec{p}_\theta = G_\theta \cdot \begin{pmatrix} -1 \\ -1 \\ 2 \end{pmatrix} \quad 8.2.2$$

Die Normierungsgrößen G_A und G_θ werden mit folgender Überlegung bestimmt:

Im Kontinuumsbild wirkt ein elastischer Dipol als (doppelte) Punktkraft am Ort \vec{r}' . Er bewirkt eine Verschiebung der Materie in seiner Umgebung. Am Ort der sechs F^- -Ionen, die das Mn^{2+} -Ion bei \vec{r}' umgeben, soll diese Verschiebung natürlich derjenigen entsprechen, die durch den Jahn-Teller-Effekt gegeben ist.

Das Verschiebungsfeld einer lokalen Verzerrung läßt sich mit dem Begriff des Dipols in relativ einfacher Form angeben:

Für eine einzelne Punktkraft am Ort \vec{r}' lautet die Verteilung $f_m(\vec{r})$ der äußeren Kraftdichte

$$f_m(\vec{r}) = F_m(\vec{r}') \cdot \delta(\vec{r} - \vec{r}') \quad 8.2.3$$

Gleichung 8.1.6 vereinfacht sich dann zu

$$u_e(\vec{r}) = \sum_{m=1}^3 G_{em}(\vec{r} - \vec{r}') \cdot F_m(\vec{r}') \quad 8.2.4$$

Zwei Punktkräfte gleicher Stärke und mit entgegengesetztem Vorzeichen am Ort \vec{r}' im Abstand $d\vec{r}'$ erzeugen das Verschiebungsfeld

$$u_e(\vec{r}) = \sum_{m=1}^3 \left[G_{em}(\vec{r} - \vec{r}' - d\vec{r}') \cdot F_m(\vec{r}' + d\vec{r}') + G_{em}(\vec{r} - \vec{r}') \cdot F_m(\vec{r}') \right] =$$

$$= \sum_{m,k=1}^3 \frac{\partial}{\partial x'_k} G_{lm}(\vec{r}-\vec{r}') \cdot \underbrace{F_m(\vec{r}') \cdot dx'_k}_{= p_{mk}(\vec{r}')} \quad 8.2.5$$

Das Verschiebungsfeld $\vec{u}(\vec{r})$ beschreibt nur absolute Verschiebungen der Materie am Ort \vec{r} , die ein elastischer Dipol am Ort \vec{r}' verursacht.

Zur Berechnung des vibronischen Matrixelements wird aber die Größe der Symmetriekomponenten Q_A , Q_θ und Q_ϵ bei \vec{r} benötigt (s. Gl. 6.2.4). Q_θ z.B. entspricht dem Anteil \vec{u}^θ des Verschiebungsfeldes \vec{u} , für den gilt:

$$\begin{aligned} u_x^\theta(\vec{r} + dx) - u_x^\theta(\vec{r}) &= -1 \cdot \text{const} \\ u_y^\theta(\vec{r} + dy) - u_y^\theta(\vec{r}) &= -1 \cdot \text{const} \\ u_z^\theta(\vec{r} + dz) - u_z^\theta(\vec{r}) &= +2 \cdot \text{const} \end{aligned} \quad 8.2.6$$

Es ist aber z.B.

$$u_x^\theta(\vec{r}+dx) - u_x^\theta(\vec{r}) = \frac{\partial u_x^\theta}{\partial x} \bigg|_{\vec{r}} \cdot dx = \epsilon_{xx}^\theta(\vec{r}) dx \quad 8.2.7$$

$\vec{\epsilon}^\theta(\vec{r})$ ist der Anteil von $\vec{\epsilon}(\vec{r})$, der die gleichen Transformationseigenschaften besitzt wie die Verzerrung Q_θ .

Der nächste Abschnitt beschreibt daher die Berechnung des Deformationstensors und seine Entwicklung nach Normalmoden.

8.3 DEFORMATIONSTENSOR UND INDUZIerte VERZERRUNGEN EINES JAHN-TELLER-DIPOLS

Ein Jahn-Teller-Zentrum bei $\vec{r}'=0$ mit dem Dipolmoment \vec{p} erzeugt an beliebigen Orten \vec{r} ein Deformationsfeld $\vec{\epsilon}(\vec{r})$:

$$\begin{aligned} \epsilon_{ij}(\vec{r}) &= \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right)_{\vec{r}} = \quad \text{mit 8.2.5} \\ &= \frac{1}{2} \sum_{m,k=1}^3 p_{mk} \frac{\partial}{\partial x_k} \left[\frac{\partial}{\partial x_j} G_{im}(\vec{r}) + \frac{\partial}{\partial x_i} G_{jm}(\vec{r}) \right] \quad 8.3.1 \end{aligned}$$

mit der elastischen Greenfunktion G nach 8.1.12. In dieser Form wurde ϵ mit viel elementarer Mathematik explizit berechnet.

Die anschließende Entwicklung von ϵ in Symmetrieannteile ist absolut nicht trivial. Über die Reduzierung von ϵ zu irreduziblen sphärischen Tensoren der Stufe 0 und 2 (s.z.B. [EDMO], [LIND]) ist dieses Problem jedoch zu bewältigen [TREB]. Es würde hier zu weit führen, auf die einzelnen Schritte einzugehen. Als Ergebnis erhält man $\epsilon(\vec{r})$ in der Form

$$\epsilon(\vec{r}) = \epsilon^A(\vec{r}) + \epsilon^\theta(\vec{r}) + \epsilon^\epsilon(\vec{r}) + T \quad 8.3.2$$

Die Anteile ϵ^A , ϵ^θ und ϵ^ϵ besitzen dieselben Symmetrieeigenschaften wie die Normalmoden Q_A , Q_θ und Q_ϵ (s. Tab. 2-4). T besteht nur aus nicht-diagonalen Anteilen, die Verzerrungen der Symmetrie T_2 beschreiben. Diese koppeln an den elektronischen Zustand 4T_1 praktisch nicht an und werden daher nicht weiter berücksichtigt (s. Kap. 2.3). $\epsilon(\vec{r})$ läßt sich also schreiben als

$$\epsilon = F_A \cdot \begin{pmatrix} 1 & & \\ & 1 & \\ & & 1 \end{pmatrix} + F_\theta \cdot \begin{pmatrix} -1 & & \\ & -1 & \\ & & 2 \end{pmatrix} + F_\epsilon \cdot \begin{pmatrix} 1 & & \\ & -1 & \\ & & 0 \end{pmatrix} + T \quad 8.3.3$$

Die Funktionen F_i enthalten die elastischen Konstanten sowie Kugelflächenfunktionen zu $L = 2$ und 4 . Ihre Radialabhängigkeit ist gegeben durch

$$F_i(\vec{r}) = F_i(\varrho, \varphi) / r^3 \quad 8.3.4$$

Bei der Umrechnung der ϵ -Anteile in die Normalauslenkungen Q müssen die Normierungen von Q berücksichtigt werden (s. Tab. 2-4). Da keine Kopplung der Normalschwingungen untereinander vorhanden ist, können deren Einflüsse additiv behandelt werden. Für jeden der drei Beiträge i ($i = A, \theta, \epsilon$) ist

$$u_x(\vec{r} + \vec{R}) - u_x(\vec{r} - \vec{R}) \approx \frac{\partial u_x}{\partial x} \bigg|_{\vec{r}} \cdot 2R = \epsilon_{xx}(\vec{r}) \cdot 2R \quad 8.3.5$$

R = Mn-F-Abstand (s. Abb. 8-2)

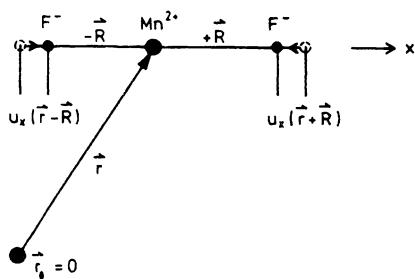


Abb. 8-2

Umrechnung des Deformationstensors ϵ in Normalauslenkungen Q des $(\text{MnF}_6)^{4-}$ -Oktaeders am Ort \vec{r} ; vgl. Gl. 8.3.5

Damit lautet die Umrechnungsvorschrift:

$$\begin{aligned} Q_A(\vec{r}) &= \sqrt{3/2} \cdot 2R \cdot \epsilon_{xx}^A(\vec{r}) \\ Q_\theta(\vec{r}) &= -\sqrt{3} \cdot 2R \cdot \epsilon_{xx}^\theta(\vec{r}) \\ Q_\epsilon(\vec{r}) &= 2R \cdot \epsilon_{xx}^\epsilon(\vec{r}) \end{aligned} \quad 8.3.6$$

In Tab. 8-1 sind die korrekt normierten Endergebnisse zusammengestellt. Für eine Deformation \tilde{Q}_A bzw. \tilde{Q}_θ bei $\vec{r}_O = 0$ sind die induzierten Verzerrungen Q_A , Q_θ und Q_ϵ an beliebigen Orten \vec{r} abzulesen. Die Ergebnisse sind in Abb. 8-3 für $r = 2\sqrt{2}R$ ($R = \text{Mn-F-Abstand}$) illustriert. Dieser Wert von r entspricht gerade dem Abstand zweier Mn^{2+} -Ionen auf dem gleichen Untergitter. Die induzierten Verzerrungen Q_i ($\varphi = 0$) ($i = A, \theta, \epsilon$) sind auf \tilde{Q}_A bzw. $\tilde{Q}_\theta = 1$ normiert. Die wesentlichen Aussagen von Abb. 8-3 werden im folgenden kurz diskutiert.

Eine Verzerrung mit $\tilde{Q}_A = 1$ komprimiert die Umgebung des Ursprungs gleichmäßig in allen Raumrichtungen. Man sieht, daß auf der z-Achse ($\varphi = 0$) nur eine Stauchung eines $(\text{MnF}_6)^{4-}$ -Oktaeders hervorgerufen wird ($Q_\theta < 0$, $Q_\epsilon = 0$). In der xy-Ebene ($\varphi = 90^\circ$) ist der Oktaeder elongiert ($Q_\theta > 0$). Da $Q_\epsilon > 0$ einer Dehnung der Materie auf der x-Achse entspricht, muß bei $\varphi = 90^\circ$, $\varphi = 0$ auch noch ein Anteil $Q_\epsilon < 0$ vorhanden sein, der aber bei $\varphi = 45^\circ$ verschwindet.

Eine Verzerrung mit $\tilde{Q}_\theta = 1$ komprimiert die Umgebung auf der z-Achse, die in der xy-Ebene wird gedehnt. Dadurch wird ein $(\text{MnF}_6)^{4-}$ -Oktaeder auf der z-Achse wieder gestaucht, in der xy-Ebene jedoch auch etwas. Bei $\varphi = 45^\circ$ ist der Effekt umgekehrt, Q_θ hat gleiches Vorzeichen wie \tilde{Q}_θ . Diese Aussage war in Abb. 6-1 schon angedeutet worden. Q_ϵ beschreibt wieder das Verhältnis der Dehnungen auf x- und y-Achse. Im Gegensatz zu $\tilde{Q}_A = 1$ ist noch ein kleiner vollsymmetrischer Anteil $Q_A \neq 0$ vorhanden: bei $\varphi = 0$ wird ein Volumenelement auch etwas isotrop komprimiert, bei $\varphi = 90^\circ$ gedehnt.

Die absolute Größe der Verzerrung im Abstand r wird bestimmt durch die Radialabhängigkeit $\frac{R^3}{r^3}$ in den Ergebnissen der Tab. 8-1. Für $r = 2\sqrt{2} \cdot R$ ist dieser Faktor $= \frac{1}{16\sqrt{2}} = 0.044$. Die Jahn-Teller-Verzerrung bei $\vec{r}_O = 0$ ist also an den Orten der 12 nächsten Mn^{2+} -Nachbarn des gleichen Untergitters schon auf ca. 5 % abgeklungen.

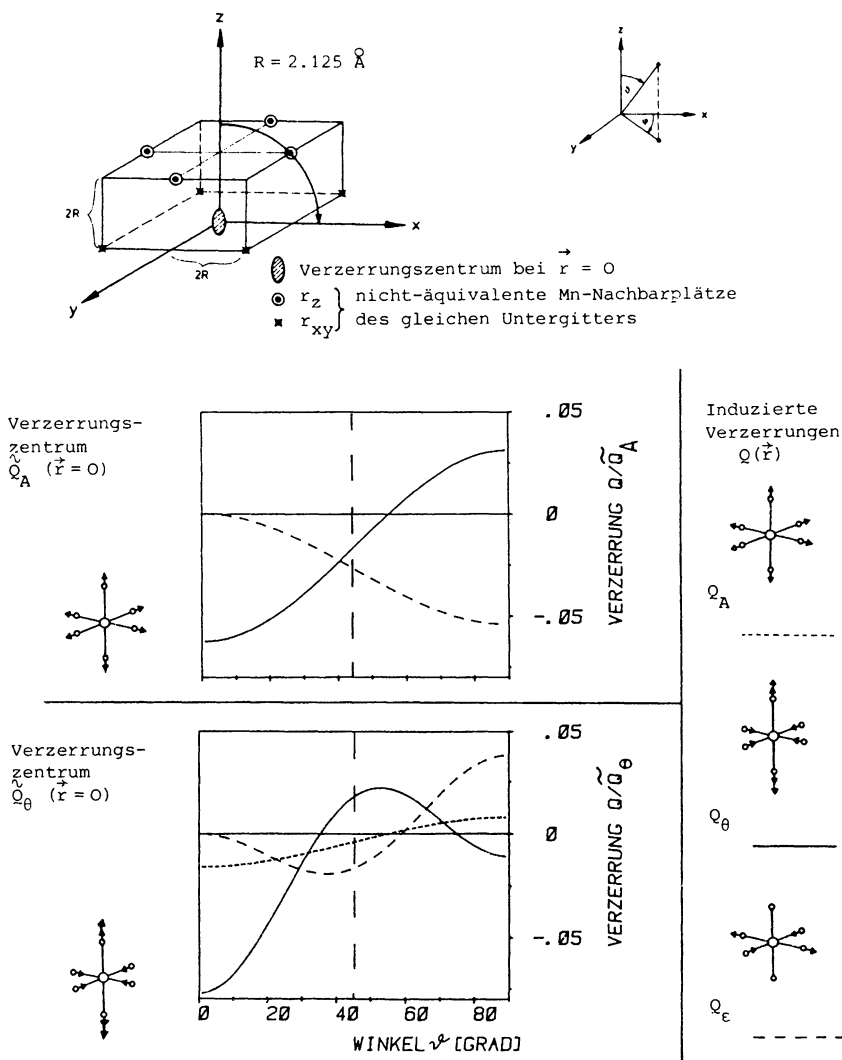


Abb. 8-3 Ergebnisse der elastizitätstheoretischen Rechnungen nach Tab. 8-1:
 induzierte Verzerrungen der Symmetrie $Q_A(\vec{r})$, $Q_\theta(\vec{r})$ und $Q_\epsilon(\vec{r})$ eines Deformations-
 zentrums bei $\vec{r}_0 = 0$; aufgetragen sind die Ergebnisse für die Orte mit $r = 2\sqrt{2} R$,
 $\varphi = 0$, $0 \leq \psi \leq \pi/2$ (siehe oberes Bild); mittleres Bild: induzierte Verzerrungen
 für eine vollsymmetrische Deformation bei $\vec{r}_0 = 0$; hier ist $Q_A(\vec{r}) = 0$; unteres Bild:
 Ergebnisse für ein Verzerrungszentrum der Symmetrie Q_θ ; in beiden Fällen wurde
 auf die Größe der Verzerrung bei $\vec{r}_0 = 0$ normiert. $Q_A(\vec{r})$ und $Q_\theta(\vec{r})$ sind jeweils
 unabhängig vom Winkel φ ; $Q_\epsilon(\vec{r}) = 0$ für $\varphi = 45^\circ$ (Orte r_{xy}); senkrechte Linien:
 Orte r_z .

Tab. 8-1

Deformationen der Symmetrie $Q_A(\vec{r})$, $Q_\theta(\vec{r})$, $Q_\epsilon(\vec{r})$, die eine Verzerrung \tilde{Q}_A bzw. \tilde{Q}_θ bei $\vec{r}_O = 0$ verursacht; Kugelflächenfunktion Y_m^1 nach Tab. 8-2; R: Mn-F-Abstand (2.125 Å).

Verzerrung \tilde{Q}_A bei $\vec{r}_O = 0$

$$Q_A(\vec{r}) = 0$$

$$Q_\theta(\vec{r}) = -\tilde{Q}_A \frac{R^3}{r^3} \sqrt{3} Y_O^2$$

$$Q_\epsilon(\vec{r}) = -\tilde{Q}_A \frac{R^3}{r^3} \sqrt{\frac{3}{2}} (Y_2^2 + Y_{-2}^2)$$

Verzerrung \tilde{Q}_θ bei $\vec{r}_O = 0$

$$Q_A(\vec{r}) = -\tilde{Q}_\theta \frac{R^3}{r^3} \frac{b-d}{2b+d} 2 \sqrt{3} Y_O^2$$

$$Q_\theta(\vec{r}) = -\tilde{Q}_\theta \frac{R^3}{r^3} \left[\frac{b-4d/7}{2b+d} \sqrt{6} Y_O^2 + \frac{d}{2b+d} \frac{9}{7} Y_O^4 \right]$$

$$Q_\epsilon(\vec{r}) = -\tilde{Q}_\theta \frac{R^3}{r^3} \left[-\frac{b-4d/7}{2b+d} \sqrt{3} (Y_2^2 + Y_{-2}^2) + \frac{d}{2b+d} \cdot \frac{3}{14} \sqrt{\frac{15}{2}} \cdot (Y_2^4 + Y_{-2}^4) \right]$$

Abkürzungen:

$$b: = \frac{1}{4\pi (c_{11} - c_{12})} \quad d: = b \cdot \frac{c_{11} + c_{12}}{2 c_{11}}$$

Tab. 8-2

In Tab. 8-1 benutzte Kugelflächenfunktionen Y_m^1 ; der jeweils gemeinsame Normierungsfaktor ($\sqrt{15/(8\pi)}$ für $l = 2$, $3/(8\sqrt{\pi})$ für $l = 4$) ist in dieser Definition weggelassen.

$$Y_O^2 = \frac{1}{\sqrt{6}} (3 \cos^2 \vartheta - 1)$$

$$Y_2^2 + Y_{-2}^2 = \sin^2 \vartheta (\cos^2 \varphi - \sin^2 \varphi)$$

$$Y_O^4 = \frac{1}{2} (35 \cos^4 \vartheta - 30 \cos^2 \vartheta + 3)$$

$$Y_2^4 + Y_{-2}^4 = \sqrt{10} \cdot \sin^2 \vartheta (\cos^2 \varphi - \sin^2 \varphi) (7 \cos^2 \vartheta - 1)$$

Die Wirkungen von \tilde{Q}_A und \tilde{Q}_θ addieren sich. Durch Einsetzen der entsprechenden Ortsvektoren in Tab. 8-1 erhält man die Werte, die für die Diskussion des Transfermatrixelements in Kap. 6 benötigt werden. Sie sind in Tab. 8-3 zusammengestellt.

Tab. 8-3

Relative Größen α_i der Verzerrungen Q_i ($i = A, \theta, \epsilon$), die eine Anregung im $Mn^{2+}-(^4T_1, Z)$ -Zustand an Mn-Nachbarplätzen des gleichen Untergitters induziert; r_{xy} : Nachbarorte in der xy-Ebene; r_z : Orte bei $Z = \pm 4.25 \text{ \AA}$

Ort	$\alpha_A = Q_A(r) / \tilde{Q}_A$	$\alpha_\theta = Q_\theta(r) / \tilde{Q}_\theta$	$\alpha_\epsilon = Q_\epsilon(r) / \tilde{Q}_\theta$
r_{xy}	$-8.8 \cdot 10^{-3}$	$-38.9 \cdot 10^{-3}$	0
r_z	$+4.4 \cdot 10^{-3}$	$+31.8 \cdot 10^{-3}$	$+7.5 \cdot 10^{-3}$

Mit Hilfe der Elastizitätstheorie wurde also berechnet, wie ein angeregtes Mn^{2+} -Ion am Ort $\vec{r}_O = 0$ im Zustand $(^4T_1, Z)$ seine Gitterumgebung verzerrt. Die Deformation des $(MnF_6)^{4-}$ -Oktaeders bei $\vec{r}_O = 0$ besteht aus den Symmetriekomponenten Q_A und Q_θ (Größe: $\tilde{Q}_A = -0.125 \text{ \AA}$, $\tilde{Q}_\theta = +0.14 \text{ \AA}$ nach Tab. 2-5). Beide zusammen induzieren am Ort \vec{r} der nächsten Mn-Nachbarn des gleichen Untergitters im wesentlichen eine Verzerrung vom Typ Q_θ . Die Größe beträgt ca. 4% des Wertes bei $\vec{r}_O = 0$. Das Gitter wird anisotrop verzerrt: für die vier Nachbarn in der xy-Ebene hat $Q_\theta(\vec{r})$ das gleiche Vorzeichen wie \tilde{Q}_θ , für die übrigen acht Nachbarn ist $Q_\theta(\vec{r}) < 0$.

8.4 WIRKUNG VON UNIAXIALEM DRUCK

Anlagen von uniaxialem Druck an den Kristall erzeugt eine homogene Spannung $\vec{\sigma}$. Einen Druck \vec{p} ($|p| > 0$) entsprechen folgende Spannungskomponenten (s.z.B. [SCHA])

$$\vec{p} \parallel [001] : \sigma_{zz} = -p \quad 8.4.1a$$

$$\vec{p} \parallel [110] : \sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma_{yx} = \sigma_{xy} = -p/2 \quad 8.4.1b$$

$$\begin{aligned} \vec{p} \parallel [111] : \sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma_{zz} = \\ = \sigma_{yz} = \sigma_{zy} = \sigma_{zx} = \sigma_{xz} = \sigma_{xy} = \sigma_{yx} = \\ = -p/3 \end{aligned} \quad 8.4.1c$$

Sonstige Spannungskomponenten sind = 0. Über Gl. 8.1.10 sind die Spannungen mit dem zugehörigen Deformationstensor verknüpft.

Man erhält für

$$\begin{aligned} p \parallel [001] : \epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} = -S_{12} \cdot p \\ \epsilon_{zz} = -S_{11} \cdot p \end{aligned} \quad 8.4.2a$$

$$\begin{aligned} p \parallel [110] : \epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} = -(S_{11} + S_{12}) p/2 \\ \epsilon_{zz} = -S_{12} \cdot p \\ \epsilon_{yx} = \epsilon_{xy} = -S_{44} \cdot p/4 \end{aligned} \quad 8.4.2b$$

$$\begin{aligned} p \parallel [111] : \epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} = \epsilon_{zz} = -(S_{11} + 2S_{12}) p/3 \\ \epsilon_{yx} = \epsilon_{xy} = \epsilon_{xz} = \epsilon_{zx} = \epsilon_{zy} = \epsilon_{yz} = \\ = -S_{44} \cdot p/6 \end{aligned} \quad 8.4.2c$$

Die restlichen Komponenten von ϵ verschwinden. S_{ij} sind die Elastizitätskoeffizienten, die mit den Elastizitätsmoduln c_{ij} im kubischen Kristall zusammenhängen gemäß [KITT]

$$c_{44} = 1/S_{44} \quad c_{11}-c_{12} = (S_{11}-S_{12})^{-1} \quad 8.4.3$$

$$c_{11} + 2c_{12} = (S_{11} + 2S_{12})^{-1}$$

Der Deformationstensor ϵ läßt sich wieder in Normalmoden entwickeln.

In gleicher Darstellung wie Gl. 8.3.3 ist dann

$$\epsilon = -\frac{1}{3} (S_{11} + 2S_{12})p \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} + f \cdot \frac{1}{6} (S_{11}-S_{12})p \begin{pmatrix} -1 \\ -1 \\ 2 \end{pmatrix} + T \quad 8.4.4$$

Die Faktoren f für die verschiedenen Druckrichtungen lauten:

$$\begin{aligned} -2 : p|| \quad [001] \\ f = \quad +1 : p|| \quad [110] \quad 8.4.5 \\ \quad \quad 0 : p|| \quad [111] \end{aligned}$$

Die nicht-diagonalen Anteile T werden analog zu Kap. 8.3 nicht weiter berücksichtigt. Gemäß der Umrechnungsfaktoren von 8.3.6 resultieren daraus folgende druck-induzierte Auslenkungen Q_i^* ($i = A, \theta, \epsilon$) des $(MnF_6)^{4-}$ -Oktaeders:

$$\begin{aligned} Q_A^* &= -\sqrt{2/3} R(S_{11}+2S_{12}) \cdot p \quad \text{für } [001]-, \\ &\quad [110]-, \quad 8.4.6 \\ &= -0,85 \cdot 10^{-3} \text{ \AA } p/\text{kbar} \quad [111]\text{-Druck} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} Q_\epsilon^* &= 0 \\ Q_\theta^* &= +1/\sqrt{3} R(S_{11}-S_{12}) \cdot p \cdot f \\ &= +1,44 \cdot 10^{-3} \text{ \AA } \cdot p/\text{kbar} \cdot f \end{aligned}$$

R : Mn-F-Abstand (2.125 Å)

In 8.4.6 wurden die Elastizitätskoeffizienten nach [MELC] eingesetzt:

$$\begin{aligned} (S_{11}+2S_{12})p &= 0,49 \cdot 10^{-3} \text{ kbar}^{-1} \\ (S_{11}-S_{12})p &= 1,17 \cdot 10^{-3} \text{ kbar}^{-1} \quad 8.4.7 \end{aligned}$$

9. LITERATURVERZEICHNIS

- [AGRA] V.M. Agranovich, M.D. Galanin, Electronic excitation energy transfer in condensed matter (North Holland, Amsterdam 1982)
- [BALL] C.J. Ballhausen, Introduction to ligand field theory (McGraw-Hill, New York 1962)
- [BALT] R.V. Baltz, U. Birkholz, Polaronen, in Festkörperprobleme XII, 233 (Pergamon, Braunschweig 1972)
- [BLUM] A. Blumen, G. Zumofen, J. Chem. Phys. 75, 892 (1981)
- [CHEN] M.Y. Chen, D.S. McClure, E.I. Solomon, Phys. Rev. B6, 1690 (1972)
E.I. Solomon, D.S. McClure, Phys. Rev. B6, 1697 (1972)
- [CHOW] H.C. Chow, R.C. Powell, Phys. Rev. B21, 3785 (1980)
C.L. Lawson, E.E. Freed, R.C. Powell, J. Chem. Phys. 76, 4171 (1982)
- [CURI] D. Curie, C. Barthön, B. Canny, J. Chem. Phys. 61, 3048 (1974)
- [DIBA] Energy transfer processes in condensed matter, ed. by B. DiBartolo (Plenum Press, New York 1984)
- [DIBA2] B. DiBartolo, Energy transfer among ions in solids, in [DIBA]
- [DEXT] D.L. Dexter, J. Chem. Phys. 21, 836 (1953)
- [DIET] R.E. Dietz, A.E. Meixner, H.J. Guggenheim, A. Misetich, J. Lumin. 1&2, 279 (1970)
- [EAST] D.E. Eastman, Phys. Rev. 156, 645 (1967)
- [EDMO] A.R. Edmonds, Drehimpulse in der Quantenmechanik (Bibliograph. Institut, Mannheim)
- [ESHE] J.D. Eshelby, The continuum theory of lattice defects, in Solid State Physics, Vol. 3 (Academic Press, New York 1956)
- [FLAH] J.M. Flaherty, B. DiBartolo, Phys. Rev. B8, 5232 (1973)

- [FÖRS] T. Förster, Ann. Phys. (Leipzig) 2, 55 (1948)
Z. Naturforsch. 49, 321 (1949)
- [GEBH] W. Gebhardt, Der Jahn-Teller-Effekt, in Festkörper-
probleme IX, 99 (Pergamon, Braunschweig 1969)
- [GHOS] K.K. Ghosh, D.L. Huber, J. Lumin. 21, 225 (1980)
- [GRAS] P. Grassberger, I. Procaccia, J. Chem. Phys. 77, 6281
(1982)
- [GREE] R.L. Greene, D.D. Sell, W.M. Yen, A.L. Schawlow,
Phys. Rev. Lett. 15, 656 (1965)
- [GREE2] R.L. Greene, D.D. Sell, R.S. Feigelson, G.F. Imbusch,
H.J. Guggenheim, Phys. Rev. 171, 600 (1968)
- [GRIF] J.S. Griffith, The theory of transition-metal ions
(University Press, Cambridge 1971)
- [GROT] J. Grotendorst, Dissertation, Regensburg 1985
J. Grotendorst, E.O. Steinborn, J. Comput. Phys.
61(2), 195 (1985)
- [HAKE] H. Haken, P. Reineker, Z. Phys. 249, 253 (1972)
P. Reineker, H. Haken, Z. Phys. 250, 300 (1972)
- [HEIM] F.S. Heimerl, Staatsexamensarbeit, Regensburg 1977
- [HEUM] R. Heumüller, W. Gebhardt, W. von der Osten, Phys. Stat.
Sol.(B) 70, 107 (1975)
- [HITT] O. Hittmair, Lehrbuch der Quantentheorie (Thiemig,
München)
- [HÖCK] K.-H. Höck, H. Nickisch, H. Thomas, Helv.Phys.Acta 56,
237 (1983)
- [HOLS] T. Holstein, Ann. Phys. 8, 325 (1959)
- [HOLS2] T. Holstein, S.K. Lyo, R. Orbach, Excitation transfer
in disordered systems, in Laser spectroscopy of solids,
ed. by W.M. Yen and P.M. Selzer (Springer, Berlin 1981)
- [HUBE] D.L. Huber, Transfer and trapping of optical excitation;
presented at the International School of Physics "Enrico
Fermi", Varenna 1985 (wird veröffentlicht)
- [HUBE2] D.L. Huber, Phys. Rev. B20, 2307 (1979)

- [IMBU] G.F. Imbusch, Inorganic luminescence, in Luminescence spectroscopy, ed. by M.D. Lumb (Academic Press, London 1978)
- [IMBU2] G.F. Imbusch, R. Kopelman, Optical spectroscopy of electronic centers in solids, in Laser spectroscopy of solids, ed. by W.M. Yen and P.M. Selzer (Springer, Berlin 1981)
- [IVER] M.V. Iverson, W.A. Sibley, Phys. Rev. B21, 2522 (1980)
- [JIA] Weiyi Jia, E. Strauß, W.M. Yen, Phys. Rev. B23, 6075 (1981)
- [KAMB] U. Kambli-Kallen, Dissertation, Bern 1983
- [KAMB2] U. Kambli, H.U. Güdel, Inorg. Chem. 23, 3479 (1984)
- [KAYS] R.F. Kayser, J.B. Hubbard, Phys. Rev. Lett. 51, 79 (1983)
- [KELL] J. Keller, priv. Mitteilung 1985
- [KENK] V.M. Kenkre, Y.M. Wong, Phys. Rev. B23, 3748 (1981)
- [KENK2] V.M. Kenkre, Mathematical methods for the description of energy transfer, in [DIBA]
- [KETT] H. Kett, F. Wünsch, W. Gebhardt, J. Lumin. 31/32, 795 (1984)
- [KIT] C. Kittel, Einführung in die Festkörperphysik, 4. Auflage (Oldenbourg, München 1976)
- [KLAF] J. Klafter, G. Zumofen, A. Blumen, J. Physique - Lettres 45, L-49 (1984)
- [KÖNI] E. König, R. Schnakig, S. Kremer, Z. Naturforschung 29a, 419 (1974)
- [KOST] G.F. Koster, J.O. Dimmock, R.G. Wheeler, H. Statz, Properties of the 32 point groups (M.I.T. Press, Cambridge 1963)
- [KRÖN] E. Kröner, Continuum theory of defects, in Les Houches, Session 35, Physique des défauts (North Holland, Amsterdam 1981)
- [LIND] A. Lindner, Drehimpulse in der Quantenmechanik (Teubner, Stuttgart 1984)
- [MACF] R.M. Macfarlane, A.C. Luntz, Phys. Rev. Lett. 31, 832 (1973)

- [MEHR] A. Mehra, P. Venkateswarlu, J. Chem. Phys. 47, 2334 (1967)
- [MELC] R.L. Melcher, D.J. Bolef, Phys. Rev. 178, 864 (1969)
- [MISE] A. Missetich, R.E. Dietz, H.J. Guggenheim, Spin wave side-bands of localized excitons, in Localized excitations in solids, ed. by R.W. Wallis (Plenum Press, New York 1968)
- [MONC] R. Moncorgé, B. Jacquier, Optical dynamics in concentrated Mn(2+)-systems, in Collective excitations in solids, ed. by B. DiBartolo (Plenum Press, New York 1983)
- [MONC2] R. Moncorgé, B. Jacquier, C. Madej, M. Blanchard, J. Physique 43, 1267 (1982)
- [MONT] E.W. Montroll, G.H. Weiss, J. Math. Phys. 6, 167 (1965)
- [MÜLL] E. Müller, Dissertation, Regensburg 1986
- [PACH] D.P. Pacheco, Collective excitations in concentrated Mn(2+)-Systems, in Collective excitations in solids, ed. by B. DiBartolo (Plenum Press, New York 1983)
- [REIF] F. Reif, Statistische Physik und Theorie der Wärme (de Gruyter, Berlin 1985)
- [RIED] H. Riederer, Diplomarbeit, Regensburg 1975
- [SCHA] A.L. Schawlow, A.H. Piksis, S. Sugano, Phys. Rev. 122, 1469 (1961)
- [SCHL] H.L. Schläfer, G. Gliemann, Einführung in die Ligandenfeldtheorie (AVG, Frankfurt 1967)
- [SILB] R. Silbey, Ann. Rev. Phys. Chem. 27, 203 (1976)
- [SMIT] B.T. Smith, J.M. Boyle, B.S. Garbow, Y. Ikebe, V.C. Klema, C.B. Moler, Matrix eigensystems routines - EISPACK-Guide (Springer, Berlin 1974)
- [SOLO] E.I. Solomon, D.S. McClure, Phys. Rev. B9, 4690 (1974)
- [SOLO2] E.I. Solomon, Dissertation, Princeton 1972
- [STRA] E. Strauß, Dissertation, Regensburg 1977
- [STRA2] E. Strauß, V. Gerhardt, H. Riederer, J. Lumin. 12/13, 239 (1976)
- [STRA3] E. Strauß, V. Gerhardt, W. Gebhardt, J. Lumin. 18/19, 151 (1979)

- [STRA4] E. Strauß, W.J. Miniscalco, W.M. Yen, U.C. Kellner, V. Gerhardt, Phys. Rev. Lett. 44, 824 (1980)
- [STUR] M.D. Sturge, The Jahn-Teller-Effect in solids, in Solid State Physics, Vol. 20, 91 (Academic Press, New York 1967)
- [TEAN] D.T. Teaney, M.J. Freiser, R.W.H. Stevenson, Phys. Rev. Lett. 9, 212 (1962)
- [TREB] H.R. Trebin, private Mitteilung, 1984
- [WEIS] G.H. Weiss, R.J. Rubin, Random walks: theory and selected applications; in Advances in chemical physics, Vol. 52 (John Wiley, New York 1983)
- [WIET] R.D. Wieting, M.D. Fayer, D.D. Dlott, J. Chem. Phys. 69, 1996 (1978)
- [WILS] B.A. Wilson, W.M. Yen, J. Hegarty, G.F. Imbusch, Phys. Rev. B19, 4238 (1979)
- [YAMA] H. Yamamoto, D.S. McClure, C. Marzzacco, M. Waldmann, Chem. Phys. 22, 79 (1977)
- [ZEWA] A.H. Zewail, D.D. Smith, J.-P. Lemaistre, Dynamics of molecular excitons: disorder, coherence and dephasing; in Excitons, ed. by E.I. Rashba and M.D. Sturge (North Holland, Amsterdam 1982)
- [ZUMO] G. Zumofen, A. Blumen, J. Chem. Phys. 76, 3713 (1982)
- [ZUMO2] G. Zumofen, A. Blumen, Chem. Phys. Lett. 88, 63 (1982)

DANKEN möchte ich an dieser Stelle

- Herrn Prof. Dr. Wolfgang Gebhardt und Herrn Dr. V. Gerhardt, in deren Bereich diese Arbeit entstand, und die mir viel Interesse und Unterstützung entgegenbrachten
- Herrn Dr. Erich Müller, der mehr als 10 Jahre lang mein physikalischer Wegbegleiter war, und der durch unermüdliche kritische Diskussionen maßgeblich zu dieser Arbeit beigetragen hat
- Herrn Prof. Dr. Hans-Rainer Trebin und Herrn Prof. Dr. Ulrich Rößler für die Unterstützung bei theoretischen Fragestellungen
- Herrn Dr. Wolfgang Eisfeld, der mir bei elektronischen Problemen immer weiterhelfen konnte und auch zahlreiche physikalische Ideen einbrachte
- einigen (ehemaligen) Angehörigen des Lehrstuhls, die bei allen anfallenden Schwierigkeiten diskussions- und hilfsbereit waren (Frau Claudia Prüll, Herr Wolfgang Heintz, Herr Fritz Koch, Herr Werner Pfab)
- Frau Herta Groß für die sorgfältige und prompte Anfertigung vieler Zeichnungen dieser Arbeit
- den Mitarbeitern des Rechenzentrums für die Unterstützung bei allen EDV-Problemen
- Frau Angelika Reißer sowie Frau Renate Haslinger und Frau Margit Reif für die flinke und saubere Reinschrift des Manuskripts
- sowie einigen Leuten aus meiner Umgebung, die mich im Laufe der letzten Jahre psychisch und moralisch unterstützten und dadurch auch wesentlich zur Vollendung dieser Arbeit beitrugen

