

## Kapitel 8

### Zusammenfassung und Übersicht

CsCdBr<sub>3</sub> kann man weder den rein ionischen noch den rein kovalenten Kristallen zuordnen. Obwohl die Cs-Br-Bindungen ionisch sind, sind die Cd-Br-Bindungen relativ kovalenter Natur (Abschn. 7.3.2), d.h. eine kovalente Kette (Cd-Kette) läuft parallel zu einer ionischen Kette (Cs-Kette). Dadurch kann man behaupten, daß das, was die Dotierung mit Seltenen Erden anbelangt, innerhalb der kovalenten Kette abläuft, da die Seltenen Erden an die Stelle der Cd-Ionen einbauen.

Andererseits gibt der ionische Charakter der Cs-Kette die Möglichkeit dafür, daß Cs- und Br-Ionen gegeneinander leicht verschoben werden können.

Diese Komplexität sieht man deutlich in den Spektren.

Für eine Übersichtsinformation wurde zunächst Röntgenanregung der Fluoreszenz durchgeführt, wodurch die exzitonischen Emissionen gefunden wurden; die UV-Emission (~26700 cm<sup>-1</sup>), die gelbe Emission (~17800 cm<sup>-1</sup>) und die rote Emission (~13500 cm<sup>-1</sup>). Durch temperaturabhängige Emissionsaufnahmen bei Röntgenanregung wurden die Aktivierungsenergien der Fluoreszenzlöschung bestimmt (Kapitel 4).

Die Zunahme der SE<sup>3+</sup> - Emissionen im Temperaturbereich, wo die rote Emission abnimmt (~70 K - ~100 K), ist ein Indikator für einen Energietransfer vom Gitter zu den SE<sup>3+</sup> -Ionen. Bei diesen Temperaturen werden die Exzitonen beweglich und geben ihre Energie an die SE ab. Bei noch höheren Temperaturen werden weitere nichtstrahlende Relaxationen aktiviert und damit nimmt die Intensität der SE<sup>3+</sup> -Emissionen wieder ab (Abb. 4.19-22).

Es existiert im reinen CsCdBr<sub>3</sub> ein hauptsächlicher Thermolumineszenz-Peak (TL-Peak). Im dotierten bzw. verunreinigten Kristall kommen zusätzliche schwache TL-Peaks dazu. Als ein erster Schritt ist die Thermolumineszenz an CsCdBr<sub>3</sub> mit dieser Arbeit bekannt geworden. Die Haftstellentiefe (Trapdepth) dieser durch Röntgenanregung entstehenden Haupthaftstelle beträgt etwa 1800 cm<sup>-1</sup> (Kapitel 5).

Durch TL kann die Reinheit eines Kristalls bestimmt werden.

Es wurden auch Ladungstransfer- und 4f-5d-Übergänge der SE<sup>3+</sup> im CsCdBr<sub>3</sub> untersucht. Die energetischen Lagen einiger dieser Übergänge wurden nachgewiesen. Dadurch sind mit Hilfe der vorhandenen Systematik die energetischen Lagen der Ladungstransfer- und 4f-5d-Übergänge aller SE<sup>3+</sup> im CsCdBr<sub>3</sub> berechenbar.

Die Kovalenzeigenschaft der [CdBr<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> -Oktaeder hat einen großen Einfluß auf die Spektren, so daß diese durch ein Molekülorbitalmodell dieses Komplexes erklärt (Cd-Kette) werden können.

Die prinzipiellen Anregungs- und Emissionsspektren sind mit dieser Arbeit bekannt, so daß sich ein spektroskopisches Bild sowohl des undotierten als auch des SE-dotierten CsCdBr<sub>3</sub> ergibt.

Ein deutlicher Energietransfer von den Gitteranregungen zu den SE ist nachgewiesen worden. Dies ist an Pr<sup>3+</sup>- und Ho<sup>3+</sup>-dotierten Proben besonders deutlich. Obwohl dort keine Pr<sup>3+</sup>-Niveaus vorhanden sind, sind Pr<sup>3+</sup>-Emissionen nachweisbar, wenn man im Bereich von 28000 cm<sup>-1</sup> - 36000 cm<sup>-1</sup> ins Gitter anregt. Außerdem werden bei Röntgenanregung die SE<sup>3+</sup>-Emissionen intensiver, wenn die Temperatur den Bereich der aktivierten Exzitonenmigration erreicht hat.

In Abb.8.1 sind die im CsCdBr<sub>3</sub> beobachteten Ereignisse wie schnelle Relaxationen, Hochkonversion und Emission während der Thermolumineszenz in einem Termschema vergleichend dargestellt. Quantenhochkonversion ist in unserer Arbeitsgruppe an optischen

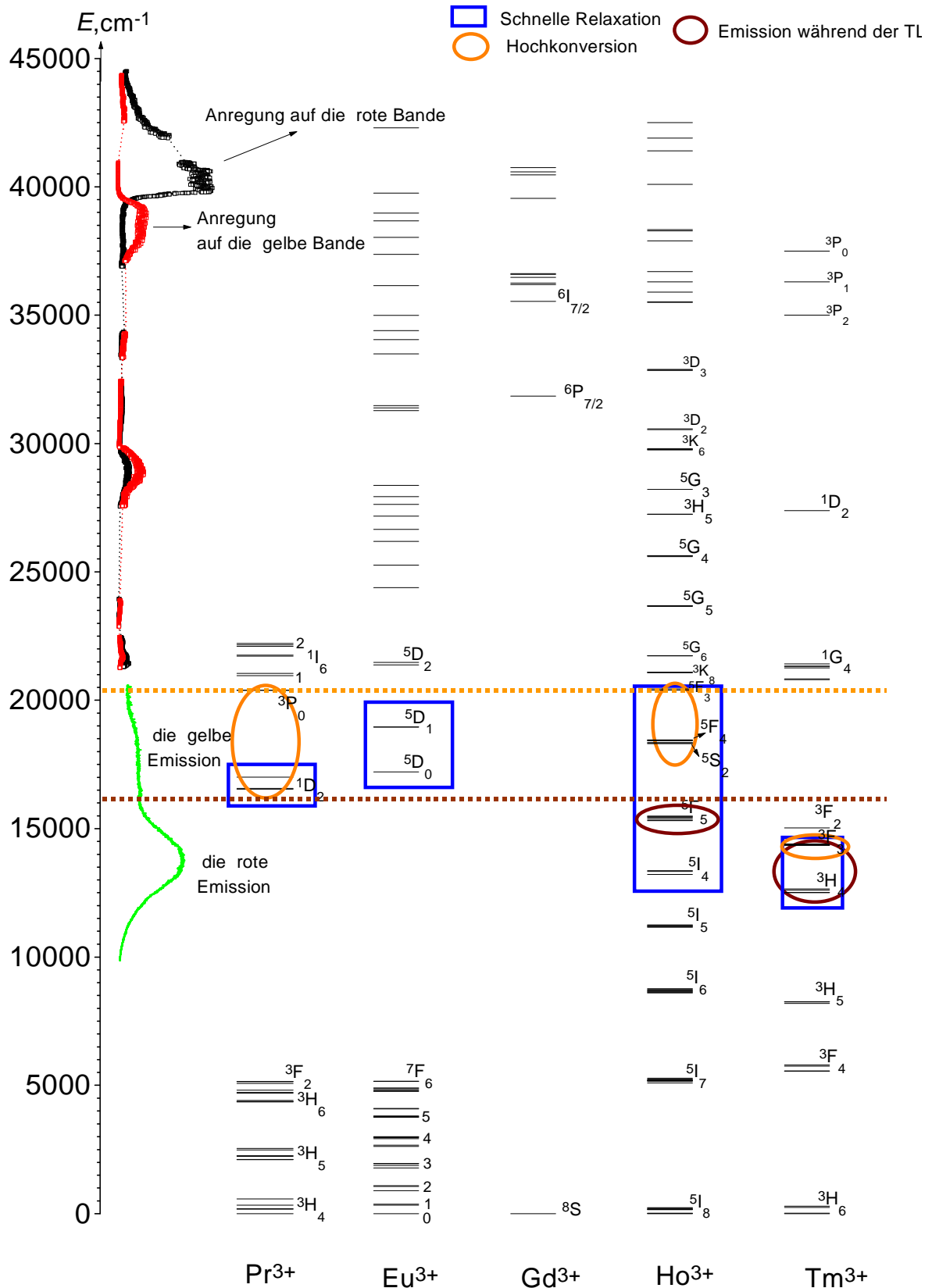


Abb.8.1. Die Energiebereiche der Hochkonversion, schnellen Besetzung und SE<sup>3+</sup>-Emissionen während der Thermolumineszenz

Zentren aus  $SE^{3+}$ - $Cd_{\text{Leerstelle}}$ - $SE^{3+}$  im  $CsCdBr_3$  nachgewiesen worden [Neukum et al. 1994; Altwein, 2000].

Die Hochkonversion ist nur bei Anregung von Niveaus unterhalb von  $\sim 20500 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet (unterhalb der orangen Linie in Abb.8.1) worden.

Mit Anregung von  $Pr^{3+}$  [Leu, 1999] oberhalb  ${}^3P_0$  und von  ${}^5F_3$  des  $Ho^{3+}$  [Altwein, 2000] wurde keine Hochkonversionsemission beobachtet. Es wurden keine Literaturangaben gefunden, wo Hochkonversion bei Anregung von noch höher liegenden Niveaus beobachtet wurde. Daher ist diese Grenze durch eine Linie (Orange Linie in Abb.8.1) eingezeichnet. Werden die Hochkonversion zeigenden SE-Zentren mit Energien oberhalb dieser Grenze angeregt, so wird die Kooperative Anregungsenergie das Leitungsband erreichen, d.h. dadurch wird ins Band (Delokalisierte Exzitonen) angeregt. Es ist auch aus experimentellen Ergebnissen bekannt, daß man keine Emissionen der SE-Ionen erhält, wenn man ins Band direkt anregt (s. z. B. Abb. 7.3).

Aus den untersuchten Proben konnten  $SE^{3+}$ -Emissionen während der Thermolumineszenz (Abschn. 5.8) nur aus  ${}^5F_5$  von  $Ho^{3+}$  und  ${}^3F_3$  und  ${}^3H_4$  von  $Tm^{3+}$  nachgewiesen worden. Da im  $Pr^{3+}:CsCdBr_3$  keine  ${}^1D_2$ -Emission und im  $Sm^{3+}:CsCdBr_3$  keine  ${}^4G_{5/2}$ -Emission nachgewiesen wurde, scheint die obere Grenze für  $SE^{3+}$ -Emissionen während der Thermolumineszenz etwa um den Wert  $16000 \text{ cm}^{-1}$  zu liegen (Braune Linie in Abb.8.1). Der Grund hierfür ist, daß Anregung der  $SE^{3+}$  durch Energietransfer von der roten Emission stattfindet. Dies ist ein Hinweis dafür, daß die TL mit dem Leitungsband verwickelt ist (s. Kapitel 5).

Die Niveaus, die schnell vom Gitter besetzt werden, sind mit einem blauen Kasten umrahmt. Die Niveaus, bei deren Anregung Hochkonversion beobachtet wurde, liegen in orangen Kreisen. Hier sind tiefer als  $10000 \text{ cm}^{-1}$  liegende Niveaus nicht ausgeschlossen. Die Niveaus, welche während der Thermolumineszenz emittieren, sind mit braunen Kreisen markiert.

Diese Darstellung gilt z.Z. nur für die angegebenen SE-Ionen. Für die anderen SE-Ionen fehlen noch Daten.

Abb.7.22 und 8.1 sollen für Diskussionen weiterer Ergebnisse, wie z.B. temperaturabhängige Dynamik der Emissionen der Dotierungionen (sowohl in Einzelion-Zentrum als auch in Paar-Zentren) in Betracht gezogen werden, wodurch die Abläufe näher erkannt werden können.

## Literatur zum Kapitel 8:

- **Altwein M., (2000)**, Dissertation am Institut für Festkörperphysik der TUD, „Der einfluß elektronischer Anregungen des Wirtskristalles auf die Fluoreszenzdynamik von  $Tm^{3+}$  - und  $Tm^{3+}$ - $Ho^{3+}$ -dotiertem  $CsCdBr_3$ “
- **Leu B. (1999)**; Diplomarbeit am Institut für Festkörperphysik an der TUD; „Untersuchung von Paareffekten am  $Pr^{3+}:CsCdBr_3$ “
- **Neukum J., Bodenschatz N. and Heber J. (1994)**, Physical Review B, Vol. 50, Nr. 6, pp. 3536-3546; „Spectroscopy and upconversion of  $CsCdBr$ “