

Kapitel 6

Ladungstransferzustände und $4f^n-4f^{n-1}5d$ Übergänge

Im Zusammenhang dieser Arbeit wurden Anregungsspektren innerhalb der Bandlücke des Wirtskristalls aufgenommen. Um die dabei nachgewiesenen Banden richtig zuordnen zu können, sollen die mögliche Ladungstransfer- und $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$ -Übergänge der SE heraus sortiert werden. In diesem Kapitel wird zunächst der Ladungstransferzustand kurz beschrieben. Als zweiter Schritt wird auf die Möglichkeit des Auftretens und der Nachweisbarkeit der Ladungstransfer- und $4f-5d$ -Übergänge der SE-Ionen im CsCdBr_3 anhand von Literaturangaben eingegangen. Anschließend werden die experimentelle Ergebnisse dargestellt und durchdiskutiert.

6.1 Ladungstransferzustand

Ein **Ladung-Transfer-Zustand (LTZ)** (Engl. **Charge-transfer-state**) ist ein angeregter Zustand, bei dem sich die Ladungsverteilung der an dem berücksichtigten Komplex beteiligten Atome von der Grundzustandsverteilung unterscheidet [Struck & Fonger, 1992].

Ein LTZ hat Einfluß auf die $4f \rightarrow 4f$ -Übergänge und spielt bei der kooperativen Anregung und beim Energietransfer eine Rolle. Der LTZ ist verbunden mit Exzitonen, selbst eingefangenen Exzitonen (STE) und an Verunreinigungen gebundenen Exzitonen [Struck and Fonger, 1992].

In dem Fall, wenn die Energiedifferenz zwischen LTZ und einem lokalisierten Exziton klein genug ist, können beide miteinander wechselwirken und es entstehen neue Mischzustände, welche dann die Eigenschaften von beiden zeigen (Hoffmann et al., 2000).

Die Ladungstrferspektren, besonders in ionischen Kristallen, entsprechen dem Elektronentransfer zwischen Nachbaratomen [McClure, 1975]. Dies kann so interpretiert werden, daß ein Elektron (ein Loch) von einem Orbital zu einem höheren (einem tieferen) Orbital des betrachteten Komplexes übergeht. Daher ist ein LTZ verwandt mit der Molekül-Orbital-Theorie (MOT). Die Eigenschaften (wie Elektronegativität, Nephelauxetischer Effekt, Kovalenz), die für die MOT relevant sind, sind auch für den LTZ relevant.

Ladungstrferspektren können abhängig von der Elektronentransferichtung in drei verschiedene Gruppen eingeteilt werden [Blasse & Grabmaier, 1994]:

1. Transfer eines Elektrons vom Ligand, in dessen Orbital das Elektron lokalisiert war, zum Zentralion.
2. Transfer eines am Zentralion lokalisierten Elektrons zu einem angeregten Ligandenorbital
3. Transfer eines Elektrons von einem Ligandenorbital zu einem anderen Ligandenorbital. An diesem Prozeß sind nur Molekülorbitale der Liganden beteiligt.

In unserem Fall, also bei SE:CsCdBr_3 , sind die Liganden Br^- -Ionen, die an den Ecken des das SE^{3+} -Ion umschließenden Oktaeders (Kapitel 2) sitzen. Die Zentralionen sind die SE^{3+} -Ionen (in einigen Fällen SE^{2+} oder SE^{4+}). Anregung ohne Verschiebung des Ladungsschwerpunktes wird als Rydberg-Spektrum bezeichnet (z.B. $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$ Übergang). Ein so angeregter Zustand kann auch als lokalisiertes Exziton bezeichnet werden.

6.2. LT-Spektrum und $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$ (Rydberg)-Übergang

Wie schon im vorigen Abschnitt erwähnt wurde, haben sowohl der $4f^{n-1}5d$ -Zustand als auch der LTZ Einfluss auf die $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}$ -Übergänge (z.B. Konfigurationsmischung). Je tiefer diese Zustände relativ zum Grundzustand der $4f^n$ -Konfiguration sind, desto stärker ist diese Wirkung [Blasse, 1976, 1979].

Welches der beiden Bänder tiefer liegt, bestimmen die Eigenschaften der Liganden und des Zentralions.

Die Ladungstransfer-Bande (LT-Bande) verschiebt sich im allgemeinen zu tieferen Energien mit steigendem Oxidationszustand, wogegen die $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$ -Übergangsbände (fd-Bande) sich zu höheren Energien verschiebt. Die LT-Bande ist meistens ca. doppelt so breit wie die fd-Bande. Hierzu sind drei Festlegungen anhand der Literaturangaben zu erwähnen [Blasse 1976]:

Bei den zweiwertigen SE liegen die $4f-5d$ -Übergänge tiefer als die Ladungstransfer-Übergänge. Bei den vierwertigen SE liegen dagegen die Ladungstransfer-Übergänge tiefer als die $4f-5d$ -Übergänge.

Bei den dreiwertigen SE-Ionen kann die erste energetisch tiefste Bande entweder einem Ladungstransfer-Übergang oder einem $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$ -Übergang entsprechen. Es spielen hierzu folgende Kriterien eine Rolle, welche Bande am tiefsten liegt:

- Die Elektronenzahl in der $4f$ -Schale. (Weniger als halb oder mehr als halb gefüllt). Hier spielen die Elektronen-Abstoßungsenergie und die Spin-Korrelationsenergie eine Rolle, die sich teilweise kompensieren können, so daß im Endeffekt eine Erniedrigung oder Erhöhung der Übergangsenergie zustande kommt
- Die Größe der Elektronegativität der Liganden. Die Elektronegativität ist ein Maß dafür, wie stark ein Atom ein Elektron an sich bindet.
- Die Größe des Kristallfeldes.
- Die Stärke des Nephelauxetischen Effekts. (Expansion der Elektronenwolke des Ions)

Ionova [Ionova et al., 1995] hat über Ladungstransfer und Rydbergübergänge eine Systematik durchgeführt, wonach die erwähnten Resultate übersichtlich gefaßt werden können.

Daß beim LT-Vorgang ein Elektron vom Ligand zum SE-Ion übergeht, kann dies als Reduktion des SE-Ions betrachtet werden, wobei der $4f-5d$ Übergang zur Oxidation korreliert.

Die von Reduktion und Oxidation abhängigen Eigenschaften der Seltenen Erden können durch deren Anfangs- und Endwerte der Bahndrehimpulse beschrieben werden. Für die Abhängigkeit der Oxidation, $Ln(f^n) \rightarrow Ln(f^{n-1})+e^-$, definiert man z.B. die Größe

$$\alpha_n^O = \frac{2L_{n-1} + 1}{(2L_{n-1} + 1) + (2L_n + 1)},$$

wobei α_n die Abhängigkeit von der Oxidation, n die Elektronenanzahl in der $4f$ -Schale und L die Bahndrehimpuls des Grundzustandes des betrachteten Ions darstellt. Analog definiert man für die Reduktion, $Ln(f^n)+e^- \rightarrow Ln(f^{n+1})$,

$$\alpha_n^R = \frac{2L_{n+1} + 1}{(2L_{n+1} + 1) + (2L_n + 1)}.$$

Eine bildliche Darstellung dieser Abhängigkeit ist in Abb. 6.2 gegeben.

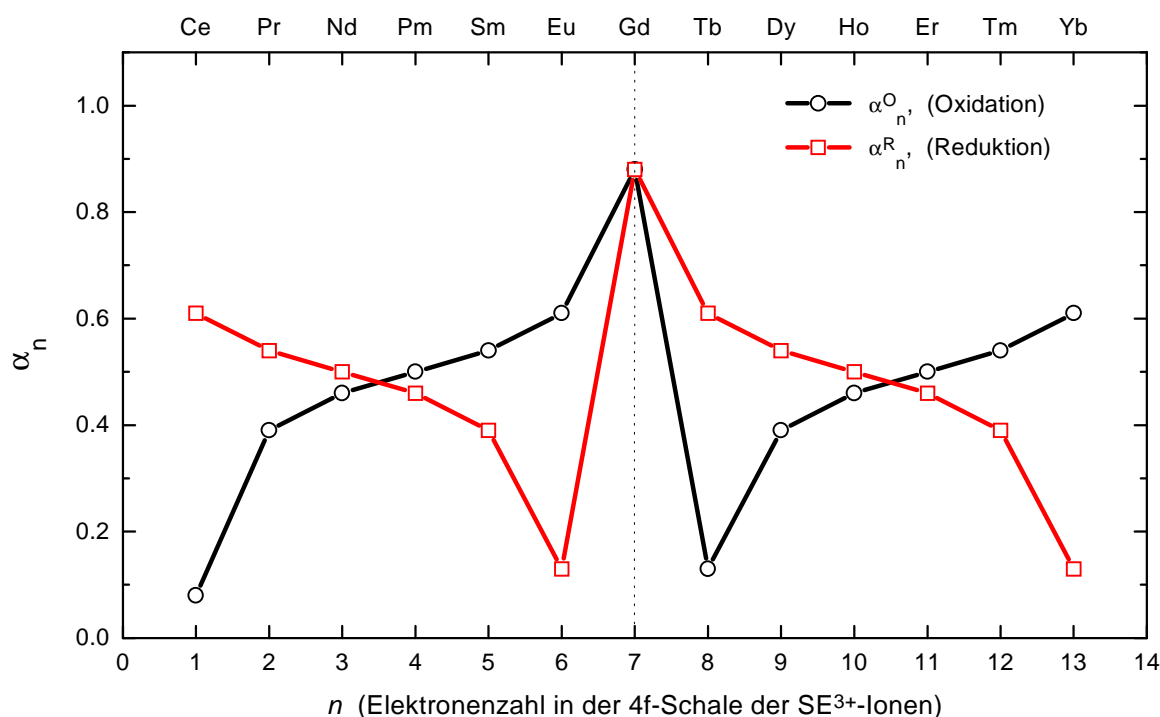


Abb.6.1.: Die Abhängigkeit einer von Oxidation bzw. Reduktion abhängigen Eigenschaft der dreiwertigen Lanthaniden von der Elektronenanzahl in der 4f-Schale.

Man sieht in Abb.6.1, daß sich die Reduktion und Oxidation relativ zur Mitte spiegeln. Dies gilt im allgemeinen für freie Ionen. Die Betrachtung korrelierter experimenteller Ergebnisse läßt erkennen, daß diese Struktur in Verbindungen generell beibehalten wird, aber die Neigung des Gesamtverlaufes sich ändern kann. Sind die Werte von einer Seite, z.B. die Werte der weniger als halb gefüllten 4f-Schale, höher als der symmetrische Verlauf, so sind die Werte der anderen Seite (mehr als halb gefüllte 4f-Schale) niedriger. Je weiter die Ionen entfernt von der Mitte liegen, desto größer ist die Verschiebung zum symmetrischen Verlauf.

Hier ist darüber, ob die optischen Übergänge erlaubt oder verboten sind, keine Aussage gemacht. Für die SE^{3+} , deren 4f-Schalen mehr als halb gefüllt sind, sind die ersten 4f-5d-Übergänge spinverboten. Daher liegen die nachgewiesenen ersten spinerlaubten Übergänge noch höher (Dorenbos, 2000a-b), so daß die Symmetrie in Abb.6.1 sich nur zu einer strukturellen Wiederholung umwandelt. Danach verschiebt sich z.B. die energetische Lage der SE^{3+} -Zustände ab Tb^{3+} zu höheren Energien, wobei die Struktur sich nicht ändert.

6.2.1 Berechnung der energetischen Lage des Ladungstransferzustandes und des 4f-5d Überganges der SE-Ionen

Jorgensen [Jorgensen, 1962] hat festgestellt, daß die Differenzen der ersten LT-Banden der verschiedenen Halogenid-Komplexe mit gleichem Metall-Kation zu den Differenzen der Pauli'schen Elektronegativitäten der Halogenidatome proportional sind. Diese Proportionalität

hat er mit Einführung der optischen Elektronegativität der Metalle in der folgenden empirischen Formel zum Ausdruck gebracht.

$$E_{LTZ} \cong 30000 \cdot [\chi_{\text{opt}}(\mathbf{X}) - \chi_{\text{uncorr}}(\mathbf{M})] \text{ cm}^{-1}. \quad (\text{Gl.6.1})$$

Hier sind $\chi_{\text{opt}}(\mathbf{X})$ oder $\chi_{\text{uncorr}}(\mathbf{M})$ die optischen Elektronegativitäten der Liganden bzw. der Metallionen (in unserem Fall Selten-Erd-Ionen). Der Index „uncorr“ steht dafür, daß der Wert nicht für Spin-Paarung korrigiert ist.

Die Lage der LT-Bande hängt nicht nur von den Metallionen ab, sondern sie hängt auch von den Liganden und vom Ionen-Radius, an dessen Stelle die Metall-Ionen eingebaut werden. Daher ist $\chi_{\text{uncorr}}(\mathbf{M})$ sowohl vom Metall als auch vom Ligand abhängig. Denn ein anderer Ligand hat einen anderen Ionen-Radius und damit ändert sich der Metall-Ligand-Abstand und eine Änderung der energetischen Lage der Ladungstransferbande ist zu erwarten, was nach Gl.6.1 eine Änderung von $\chi_{\text{uncorr}}(\mathbf{M})$ zur Folge hat.

Auch die Koordination und die Größe des Kationenplatzes spielen dabei eine Rolle. Im Oxiden z.B. ist folgendes festgestellt worden [Hoefdraad, 1975]: Je größer der SE-O Abstand ist, desto niedriger liegt die Ladungstransferbande.

Die optischen Elektronegativitäten der Liganden sind in Tab.6.1 angegeben.

Tabelle 6.1 : Optische Elektronegativitäten der Halogen-Ionen verglichen mit der Paulischen Elektronegativität der Halogen-Atome (Jorgensen, 1962)

	F	Cl	Br	I
$\chi_{\text{opt}}(\mathbf{X})$	3,9	3,0	2,8	2,5
$\chi_{\text{Pauli}}(\mathbf{X})$	3,98	3,16	2,96	2,66

Es wurde weiterhin festgestellt, daß die Lage der ersten LT-Bande mit den Oxidationspotentialen $\text{SE}^{2+} \rightarrow \text{SE}^{3+}$ in einem linearen Zusammenhang steht [Nugent et. al., 1971 und 1973], wonach die Lage aller SE^{2+} , SE^{3+} und SE^{4+} -Serien abgeschätzt werden kann, wenn man experimentelle Ergebnisse über die Oxidationszustände von einigen der Serie hat. Die Einzelheiten sind in der angegebenen Literatur ausführlich dargestellt.

Nach dieser qualitativen Beschreibung ist nun die energetische Lage der LTZ und der $4f-5d$ Übergänge der SE^{3+} im CsCdBr_3 abzuschätzen, um dann diese mit den experimentell erhaltenen Ergebnissen vergleichen zu können.

Hierzu ist die Gl.6.1 und die Linearität zwischen den Oxidationspotentialen E^0 und den LT-Übergängen zu betrachten [Nugent et al., 1973]

$$E_{LTZ} [\text{SE (III)}] = E^0 [\text{SE(II- III)}] + \text{Konst.}$$

Die Konstante ist für gleichen Wirtskristall gleich. Nimmt man als Referenz Eu^{3+} , so kann man die χ_{uncorr} aller anderen SE mit dessen Hilfe bestimmen, in dem die Gl.6.1 verwendet und die Konstante eliminiert wird:

$$\chi_{\text{SE(III)}} = \frac{E_{SE}^0 (\text{II - III}) - E_{Eu}^0 (\text{II - III})}{(3,72 \text{ eV})} + \chi_{Eu} (\text{III}) \quad (3,72 \text{ eV} \cong 30000 \text{ cm}^{-1}) \quad (\text{Gl.6.2})$$

Hier ist als Referenz Eu angenommen, da dessen Oxidationspotential (E_{SE}^0 (II-III)= 0,35 eV) und optische Elektonegativität ($\chi_{Eu}=1,98$) bekannt sind (s.u.). Daraus können die optischen Elektonegativitäten für alle anderen SE^{3+} berechnet werden (\rightarrow Tab.6.2). Die Standard Potentiale der Ionen können von Handbüchern entnommen werden.

Im allgemeinen kann man wegen des symmetrischen Verhaltens für Reduktion und Oxidation, wie es in Abb.6.1 dargestellt ist, eine ungefähre Abschätzung für die Bestimmung der energetischen Lage der 4f-5d-Übergänge machen, wenn wenigstens die Lage des Ladungstransfer Überganges eines der SE^{3+} -Ionen bekannt ist.

Alternativ hat Dorenbos neulich eine empirische Systematik über die Abschätzung der energetischen Lage der 4f-5d-Übergänge basierend auf experimentellen Literaturangaben angegeben [Dorenbos, 2000-a, b]. Danach kann man die Lage der 4f-5d-Übergänge mit folgende Formel ungefähr abschätzen.

$$E_{4f-5d}(SE^{3+}) \cong 49340 \text{ cm}^{-1} - D(A) + \Delta E(SE, Ce) \quad (\text{Gl.6.3})$$

Hier ist 49340 cm^{-1} die Energie der ersten 4f-5d-Übergangsbande des Ce^{3+} als freies Ion. $D(A)$ ist die vom Kristallfeld reduzierte Energie. Diese ist in einem Wirtskristall für alle SE-Ionen ungefähr gleich. $\Delta E(SE, Ce)$ ist die 4f-5d-Energiedifferenz zwischen Ce^{3+} und einem anderen SE^{3+} -Ion. Diese ist fast unabhängig vom Wirtskristall. Sie ist für alle SE^{3+} -Ionen aus Literaturergebnissen ermittelt und tabelliert [Dorenbos, 2000-a, b]. In der letzten Spalte der Tab.6.2 sind diese Werte angegeben.

Tabelle 6.2 : Die Oxidationspotentiale (nach Nugent et al., 1973) , die danach berechneten optischen Elektonegativitäten der Selten-Erd-Ionen und die $\Delta E(SE, Ce)$ für erlaubte 4f-5d- Übergänge nach Dorenbos [Dorenbos, 2000-a, b]).

	E_{SE}^0 (II-III) [V]	$\chi_{\text{uncor.}}(SE^{3+})$ berechnet für $SEBr_6^{3-}$	$\chi_{\text{uncor.}}(SE^{3+})$ berechnet für $SECl_6^{3-}$	$\chi_{\text{uncor.}}(SE^{3+})$ (Für $SEBr_6^{3-}$)	$\chi_{\text{uncor.}}(SE^{3+})$ (Für $SECl_6^{3-}$)	$\Delta E(SE, Ce)$ [Dorenbos, 2000]
				[Nugent et al., 1966]		
Ce	3,2	1,22	1,12			0
Pr	2,7	1,35	1,26			12240 \pm 750
Nd	2,6	1,38	1,28			22700 \pm 650
Pm	2,6	1,38	1,28			25740
Sm	1,55	1,66	1,57	1,63	1,56	26500 \pm 460
Eu	0,35	1,98	1,89	1,98*	1,89*	35900 \pm 380
Gd	4,9 ?	0,76	0,67			45800
Tb	3,7	1,08	0,99			13200 \pm 920
Dy	2,5	1,40	1,31			25100 \pm 610
Ho	2,9	1,30	1,20			31800 \pm 1400
Er	3,1	1,24	1,15			30000 \pm 1300
Tm	2,3	1,46	1,37	1,51		29300 \pm 1100
Yb	1,05	1,79	1,70	1,83	1,78	38000 \pm 570

Die mit „*“ bezeichneten Werte sind für die Berechnung als Referenz angenommen (s. Gl.6.2).

Nun kann man mit diesen Werten die Lage der LT- und fd-Banden im CsCdBr_3 abschätzen, indem man die Gl.6.1 bzw. Gl.6.3 verwendet. Aus der Tabelle 6.2. erkennt man, daß sich die optische Elektronegativitäten im SEBr_6^{3-} von denen im SECl_6^{3-} durchschnittlich um den Faktor von etwa 0,93 unterscheiden (entsprechend unterscheiden sich die Energetische Lagen etwa 0,82). Diesen durchschnittlichen Wert kann man auch für die Bestimmung der fd-Banden anwenden, wenn die Lagen der fd-Banden für einen der beiden Komplexe bekannt sind. Hier wurden die aus der Literatur bekannten Werte für die Chlorid-Komplexe verwendet und die Lagen der fd-Banden für die Bromid-Komplexe daraus berechnet. Es ergeben sich innerhalb der Fehlergrenzen die Werte, die auch nach der Dorenbos-Rechnung erhalten wurden. Es existiert eine gute Übereinstimmung beider empirischer Abschätzungen.

In Abb.6.2 sind die so berechneten und aus der Literatur erhaltenen Werte für SECl_6 und SEBr_6 in Lösungen vergleichend dargestellt.

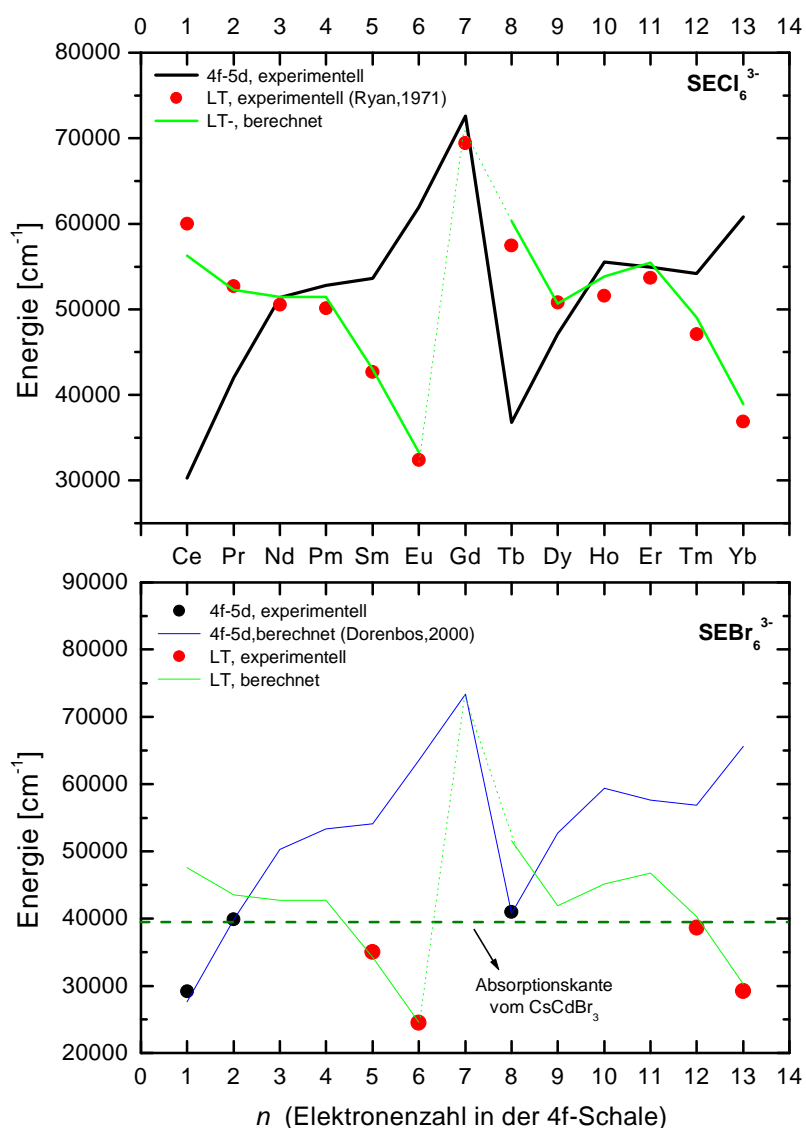


Abb.6.2.: Erste 4f-5d Übergangs- und LT-Banden der dreiwertigen SE im SEX_6 - Komplex ($X=\text{Cl},\text{Br}$)
(Die optische Absorptionskante vom CsCdBr_3 ist mit einbezeichnet.)

Der starke Sprung der Kurven bei Eu-Gd-Tb liegt daran, daß bei diesen Ionen die 4f-Schale genau halb gefüllt ist oder sie ein Elektron mehr oder weniger haben. Dies macht einen großen Energieunterschied bei der Spin-Korrelation aus. Die Gd-Daten sind nur schätzungsweise angegeben, denn die Werte dafür sind nicht mit Sicherheit bekannt.

Aus der Abb.6.1 ist folgendes zu erwarten:

Im CsCdBr₃ können nur die 4f-5d-Übergänge von Ce³⁺, Pr³⁺ und vielleicht von Tb³⁺ beobachtet werden, denn bei 39750 cm⁻¹ liegt die Bandkante des Wirtskristalls (s. Kapitel 7).

Aus der gleichen Überlegung sind LT-Banden von dreiwertigen SE nur bei Sm³⁺, Eu³⁺, Tm³⁺, Yb³⁺ und vielleicht bei Pm³⁺, Nd³⁺ und Dy³⁺ zu erwarten.

Kleine Bemerkung:

Unter der Seltenen Erden hat Europium das kleinste Oxidationspotential vom zweiwertigen zum dreiwertigen Ion (~0,35 eV). Das bedeutet, daß Eu³⁺ sehr instabil ist. Es ist auch bekannt, daß Eu ein weiteres dreiwertiges Ion als Paarpartner braucht, um dreiwertig im CsCdBr₃ einzubauen [Demirbilek, 1996]. Daher ist zu erwarten, daß die optischen Spektren an Eu dotiertem CsCdBr₃ von zweiwertigem Europium beeinflußt werden. Entsprechend ist das Auftreten der LT-Bande von Ce⁴⁺, Pr⁴⁺ und fd-Banden von Sm²⁺, Tm²⁺ und Yb²⁺ zu erwarten, falls man Dotierungen mit diesen Ionen hat.

6.3 Experimenteller Nachweis im SE³⁺: CsCdBr₃

Unten sind die experimentellen Ergebnisse von SE³⁺ dotiertem CsCdBr₃ dargestellt. Die Anregungsspektren sind jeweils auf einer Emissionslinie eines 4f-4f-Übergangs aufgenommen. Die jeweiligen Übergänge sind unter den Abbildungen angegeben. Die Abbildungen sind der Reihe nach vom Pr zum Yb dargestellt.

Nach der obigen Darstellung (Abb.6.2) liegt der erste 4f-5d-Übergang von Pr³⁺ tiefer als der LT-Übergang und zwar bei etwa 39000 cm⁻¹. Vergleicht man dies mit dem Spektrum in Abb.6.3, so stellt man eine gute Übereinstimmung der nachgewiesenen Bande fest.

Wie aus Literaturangaben bekannt ist, besteht dieser Übergang des Pr³⁺ aus zwei Banden, wobei die energetisch höher liegende schwächer ist als die energetisch tiefer liegende. Diese Aufspaltung kommt aufgrund der trigonalen Aufspaltung des t_{2g}-Zustandes des 5d-Elektrons im Kristallfeld zustande. Die erste Bande liegt bei etwa 38250 cm⁻¹. Das Kristallfeld erniedrigt die energetische Lage etwas.

Man sieht, daß die Bande von Sm³⁺ (Abb.6.4) breiter ist. Dies stimmt mit der allgemeinen Beobachtung überein, daß LT-Banden breiter sind als fd-Banden. Die LT-Bande vom Sm³⁺ liegt etwa bei 34700 cm⁻¹. Auf der höherenergetischen Seite ist eine Überlappung mit den lokalisierten Exzitonen möglich. (s. Kapitel 7).

Die Sm³⁺- 4f-4f-Übergänge sind auch sehr deutlich zu sehen.

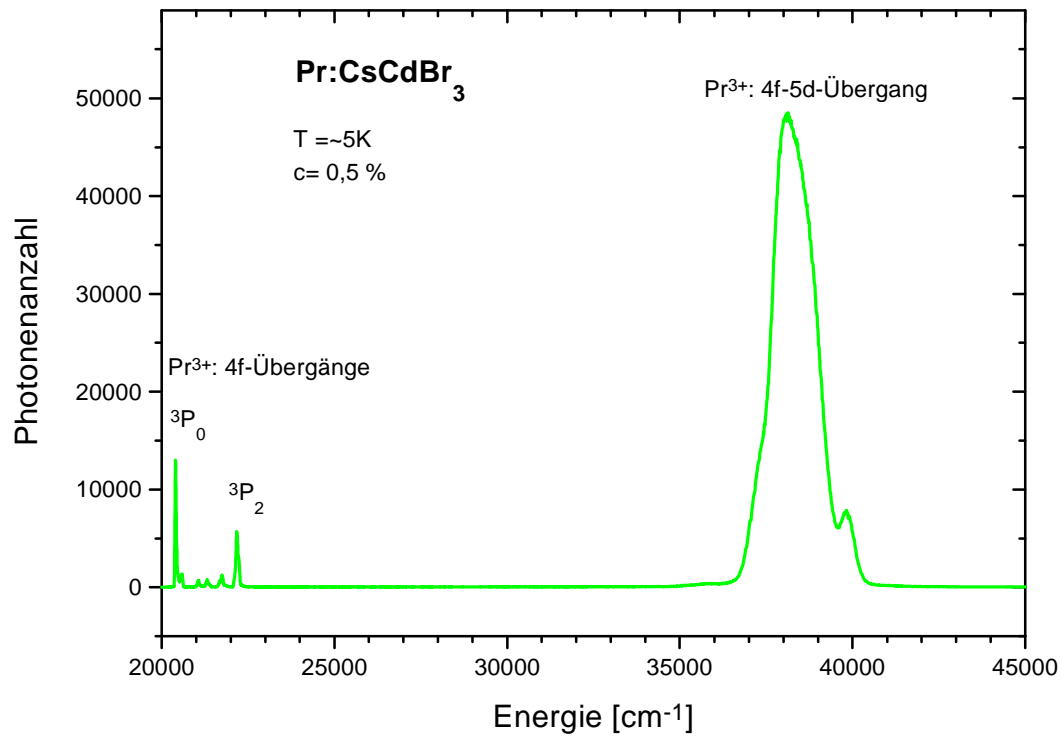


Abb.6.3.: Anregungsspektrum des Pr³⁺:CsCdBr₃ auf der Pr³⁺-Nachweislinie (³P₀ → ³F₂)
 c: Konzentration

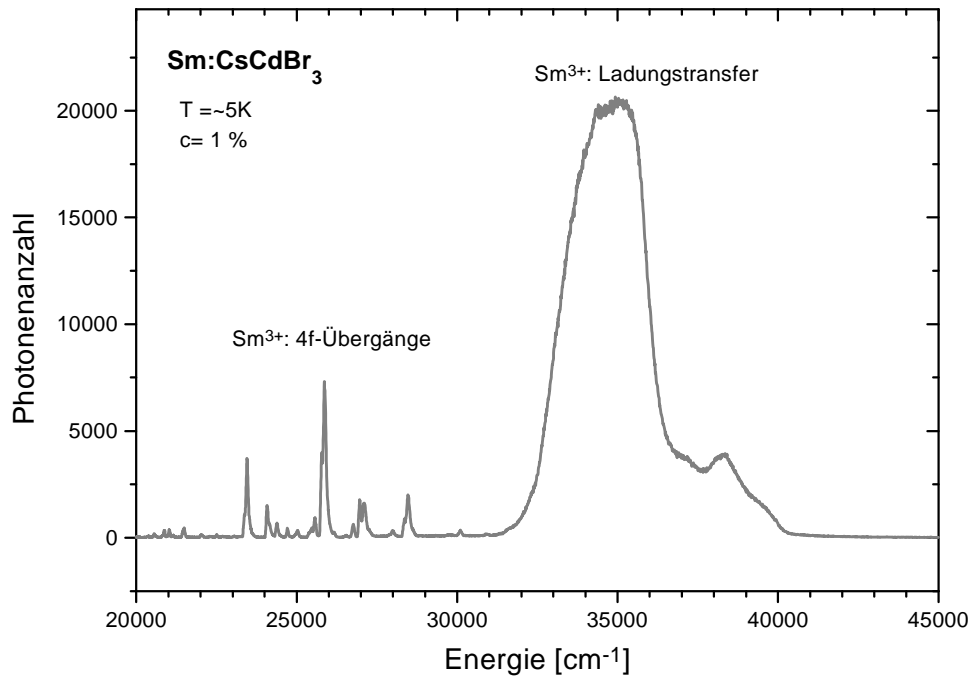


Abb.6.4.: Anregungsspektrum des Sm³⁺:CsCdBr₃ auf der Sm³⁺-Nachweislinie (⁴G_{5/2} → ⁶H_{9/2})

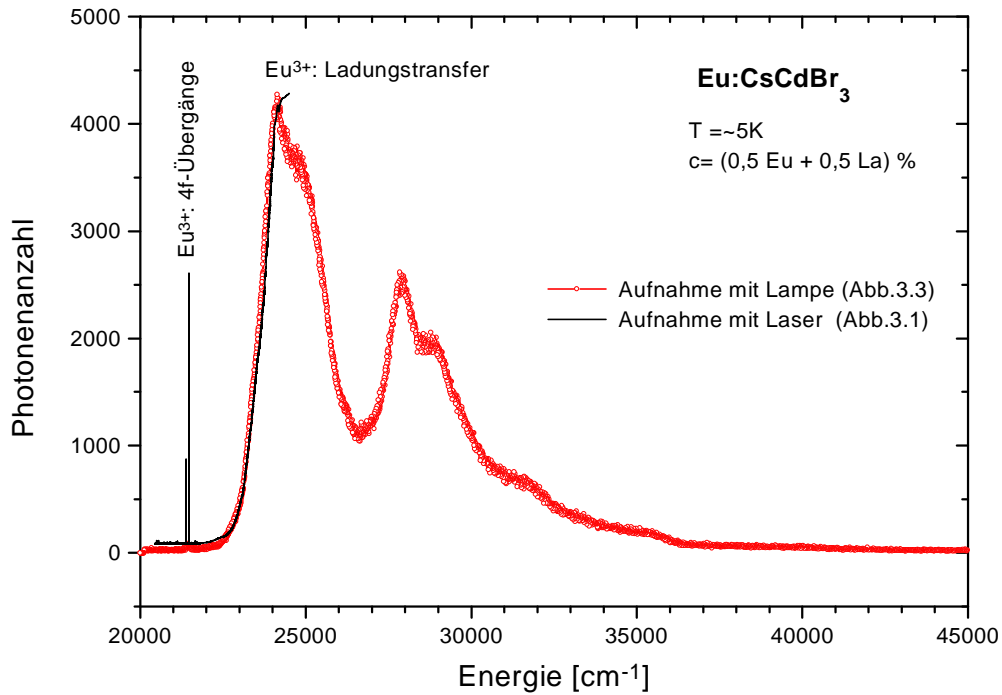


Abb.6.5.: Anregungsspektrum des Eu³⁺:CsCdBr₃ auf der Eu³⁺-Nachweislinie ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$) (Mit Laser- und Lampen-Anregung)

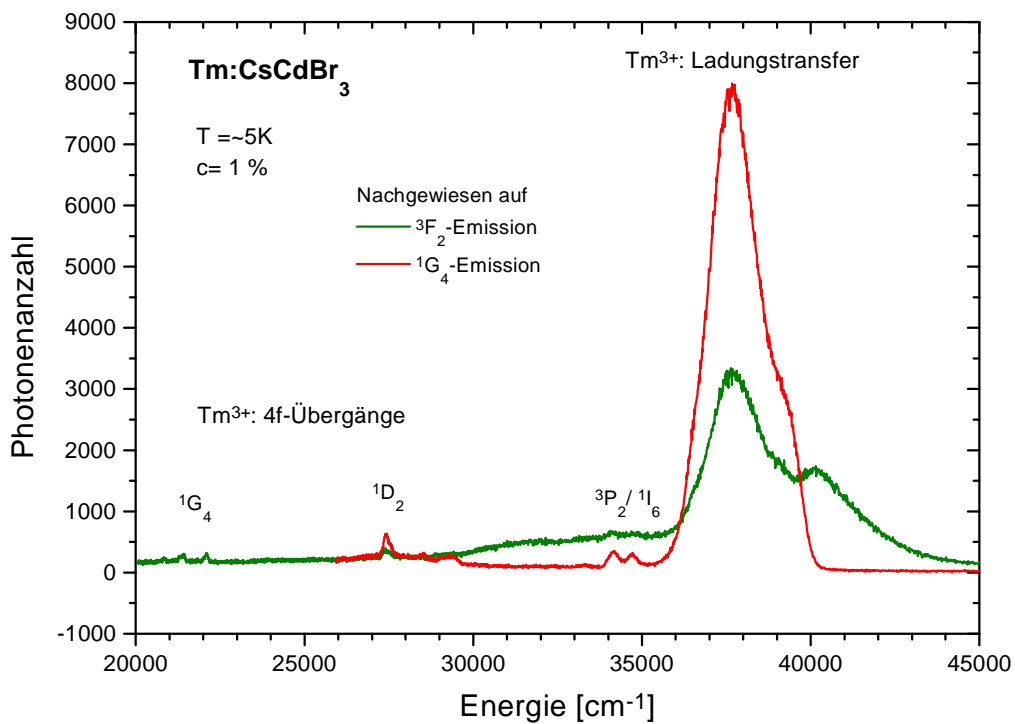


Abb.6.6.: Anregungsspektrum des Tm³⁺:CsCdBr₃ auf der Tm³⁺-Nachweislinien ($^1G_4 \rightarrow ^3F_4$ und $^3F_2 \rightarrow ^3H_6$)

Für Europium liegen zwei Messungen vor. Die eine wurde mit Laseranregung (\rightarrow Abb.3.1), die andere mit Lampenanregung (\rightarrow Abb.3.3) aufgenommen. Die mit dem Laser aufgenommene Messung besteht aus drei Teilen, da man mit einem Laserfarbstoff den ganzen Bereich nicht aufnehmen kann. Wie die Ergebnisse mit dem Laser erhalten worden sind, wird in Kapitel 7 erklärt. Die Beiden Messungen führen zum gleichen Ergebnis. Die erste LT-Bande des Eu^{3+} liegt etwa bei 24300 cm^{-1} .

Die drei Linien des $^5\text{D}_2$ Zustands (zwei sind sehr dicht nebeneinander) sind bei der Laseraufnahme deutlich, bei der Lampenaufnahme nur schwach zu sehen. Außerdem sind die Auflösungen nicht gleich, so daß bei der Lampenanregung nur ein kleiner Buckel zu sehen ist.

Die LT-Bande von Tm^{3+} ist schwach im Vergleich zu den anderen. Dies liegt wahrscheinlich an der schwachen Nachweislinie des $4f-4f$ -Überganges $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$. Die energetische Lage ist wie vorhergesagt, symmetrisch zum Pr $4f-5d$ -Übergang und liegt bei 37900 cm^{-1} .

Yb^{3+} hat die nächst tiefer liegende LT-Bande nach Eu^{3+} . Sie liegt bei etwa 28250 cm^{-1} .

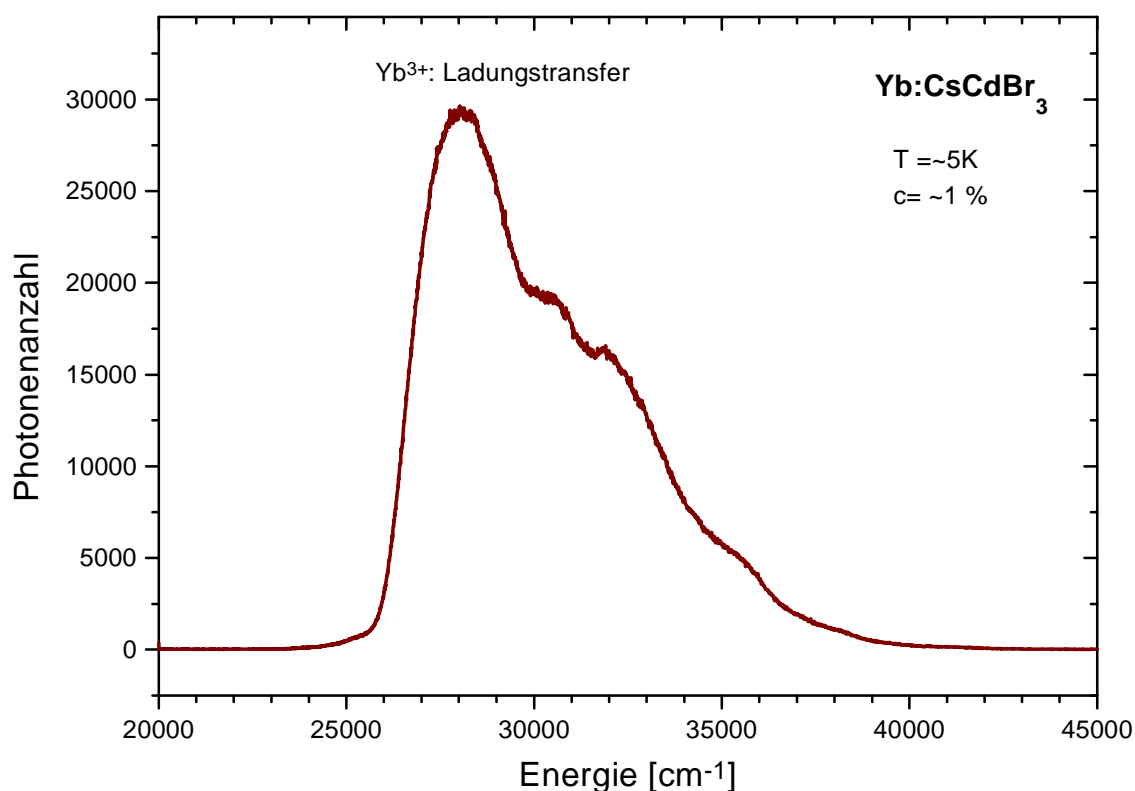


Abb.6.7.: Anregungsspektrum des $\text{Yb}^{3+}:\text{CsCdBr}_3$ auf der Yb^{3+} -Nachweislinie ($^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$)

Die experimentellen Resultate sind in Tab.6.3 vergleichend zu den berechneten eingetragen.

Tabelle 6.3 : Die berechnete (Gl.6.1) und nachgewiesene energetische Lage der ersten LT-Bande im SEBr_6^{3-} und im CsCdBr_3 und die berechnete (nach Dorenbos, [Dorenbos, 2000-b]) und gemessene $4f-5d$ -Bande im CsCdBr_3

SE^{3+} -Ion	LT-Bande im SEBr_6^{3-}		LT-Bande im CsCdBr_3		4f-5d-Bande im CsCdBr_3	
	Berechnet [cm^{-1}]	Gemessen [cm^{-1}]	Berechnet [cm^{-1}]	Gemessen [cm^{-1}]	Berechnet [cm^{-1}]	Gemessen [cm^{-1}]
Ce	47400		47400		26010	27800 ^a
Pr	43500		43200		38250	38250
Nd	42600		42300		48710	
Pm	42600		42300		51750	
Sm	34200	35000	33900	34700	52510	
Eu	24600	24500	24300	24300	61910	
Gd	61200		60900		71810	
Tb	51600		51300		39210	
Dy	42000		41700		51110	
Ho	45000		45000		57810	
Er	46800		46500		56010	
Tm	40200	38600	39900	37900	55310	
Yb	30300	29200	30000	28250	64010	

^a : nach McPherson et al., 1980,

Wie festzustellen ist, sind die experimentellen Ergebnisse in guter Übereinstimmung mit den abgeschätzten. Man sieht hier im Vergleich zum symmetrischen Verlauf der LT und $4f-5d$ -Übergänge, daß der LT- Übergang des Yb^{3+} im CsCdBr_3 etwa 2000 cm^{-1} tiefer liegt als berechnet wurde. Dies entspricht der schon im vorigen Abschnitt erwähnten Neigungsänderung. Entsprechend kann man erwarten, daß die LT-Bande des Pr^{3+} im CsCdBr_3 etwas höher liegt als berechnet.

Zur weiterer Bestätigung ist unten ein Anregungsspektrum des $\text{Ho}^{3+}:\text{CsCdBr}_3$, aufgenommenen auf einer Ho^{3+} -Linie, dargestellt. Wie festzustellen ist, sieht man hauptsächlich die $4f-4f$ -Übergänge.

Der Bereich von $38000 \text{ cm}^{-1} - 45000 \text{ cm}^{-1}$ ist vergrößert dargestellt. Um die Struktur der Bande um etwa 42000 cm^{-1} sicherer festzustellen, wurde das Spektrum auch nach Lampen- und Photomultiplier-Charakteristik korrigiert, da in dem Bereich die Lampenintensität stark abnimmt. Es ergab keinen Unterschied. Diese Bande entspricht Ho-4f- Niveaus , auf dem erweiterten „Dicke-Diagramm“ [Wegh et al., 2000].

Wie vorausgesagt, fehlen hier sowohl LT-Bande wie auch $4f-5d$ Übergänge.

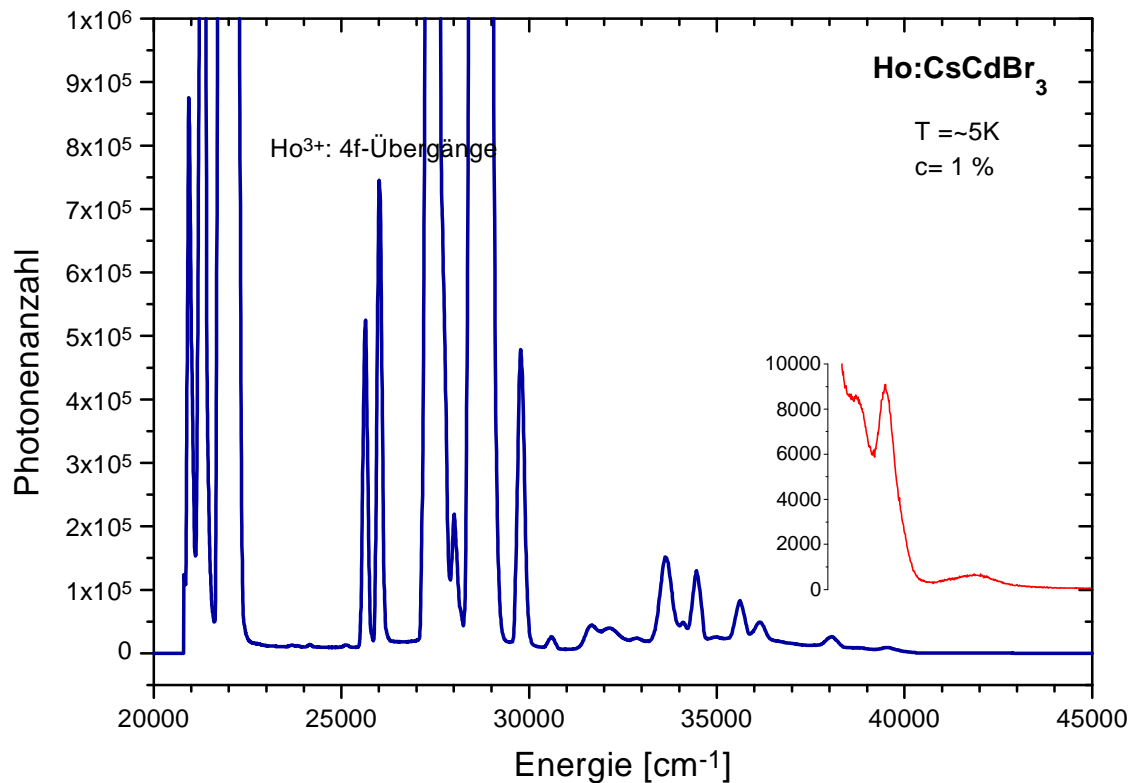


Abb.6.8.: Anregungsspektrum des $\text{Ho}^{3+}:\text{CsCdBr}_3$ auf der Ho^{3+} - Nachweislinie (${}^3\text{F}_3 \rightarrow {}^7\text{I}_8$)
 Die kleine Graphik ist die Vergrößerung des Spektrums ab etwa 38500 cm^{-1} .

6.4. Einfluss des LTZs und des Rydberg-Übergangs auf die 4f-4f-Übergänge

Wenn Spektren verschiedener Mechanismen übereinander fallen, bereiten sie dem Experimentator Schwierigkeiten, sie richtig zu deuten.

Ein wichtiger Punkt ist, daß es durch Ladungstransferzustände und Rydberg Übergänge möglich wird, daß primär paritätsverbotene 4f-4f-Übergänge stattfinden. Und je tiefer diese Banden liegen, desto stärker werden die induzierten elektrischen Dipol-Übergänge [Blasse, 1979].

Auch auf die Aufspaltung der Kristallfeldmultipletts können diese Übergänge Einfluß haben [Malkin et al., 2000].

Die Lage der 4f-5d- und der LT-Übergänge spielen vermutlich auch eine Rolle beim strahlungslosen Energietransfer und bei der Hochkonversion. Dies benötigt aber noch weitere Untersuchungen. Eine genauere Aussage kann hier noch nicht getroffen werden.

Literatur zum Kapitel 6:

- **Blasse G. (1976)**, in *Structure and Bonding* 26, Springer Verlag, 1976, pp. 43-76; „*The Influence of Charge-Transfer and Rydberg States on the Luminescence Properties of Lanthanides and Actinides*“
- **Blasse G. (1979)**, “ in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, ed. by K. A. Geschneider and L. Eyring, Nort-Holland Publishing Company, Vol. 3, Chapter 34 „*Chemistry and Physics of R-Activated Phosphors*“
- **Blasse G. and Grabmaier B. C. (1994)**, „*Luminescent Materials*“, Springer-Verlag
- **Demirbilek R., (1996)**, Diplomarbeit am Institut für Festkörperphysik der THD
- „*Spektren des Europiums in CsCdBr₃*“,
- **Dorenbos P., (2000-a)**, *Journal of Luminescence* 91, (1-2) , pp. 91-106-; „*The $4f(n) \leftrightarrow 4f(n-1)5d$ transitions of the trivalent lanthanides in halogenides and chalcogenides*“
- **Dorenbos P., (2000-b)**, *Journal of Luminescence* 91, (3-4) p. 155-176; „*The 5d level positions of the trivalent lanthanides in inorganic compounds*“
- **Hoefdraad H. E. (1975)**, *J. solid stat. Chem.* 15, p.175-177; „*The Charge-Transfer Absorption band of Eu^{3+} in Oxides*“
- **Ionova G., Krupa J.C., Gérard I. and Guillaumont R. (1995)**, *New J. Chem.* 19, (5-6), pp. 677-689; „*Systematics in electron-transfer energies for lanthanides and actinides*“
- **Jorgensen C. K. (1962)** , *Mol. Phys.* 5, pp. 271-277; „*Electron transfer spectra of lanthanide complexes* „
- **Malkin B. Z., Leushin A. M., Iskhakova A.I., Heber J., Altwein M., Möller K., Fazlizhanov I. I., and Ulanov V.A. (2000)**, *Phys. Rev. B* Vol. 62 (11), p.7063-7070; „*EPR and optical spectra of Yb^{3+} in CsCdBr₃: Charge-transfer effects on the energy-level structure of Yb^{3+} in the symmetrical pair centers*“
- **McClure D.S. (1975)**, in „*Optical Properties of Excited States in Solids*“, ed. By B. Di Bartolo, p. 401-418; „*Charge Transfer Spectra*“
- **McPherson A. M. and McPherson G.L. (1980)**, *solid state Communications*, vol. 37, pp. 501-505; „*spectroscopic properties of $Ce^{3+} - Tm^{3+}$ center in CsCdBr₃ crystals: Absorption, Emission, and energy transfer*“
- **Nugent. L.J., Baybarz R. D., Burnett J.L. and Ryan J.L. (1973)**, *J. Phys. Chem*, 77, (12), p. 1528-1539; „*Electron-Transfer and f-d Absorption Bands of Some Lanthanide and Actinide Complexes and Standard (II-III) Oxidation Potential for each Member of the Lanthanide and Actinide Series*“
- **Nugent. L.J., Baybarz R. D., Burnett J.L. and Ryan J.L. (1971)**, *J. inorg. Nucl. Chem. Chem*, Vol. 33, (12), p. 2503-2530; „*Electron-Transfer and f-d Absorption Bands of Some Lanthanide and Actinide Complexes and Standard (III-IV) Oxidation Potentials for each Member of the Lanthanide and Actinide Series*“
- **Struck C.W. and Fonger W.H. (1992)**, in „*Optical Properties of Excited States in Solids*“, ed. By B. Di Bartolo pp. 479 - 498; „*Studies of Charge Transfer States of certain Rare-Earth Activators in Yttrium and Lanthanum Oxysulfides*“
- **Wegh R. T., Meijerink A., Lamminmäki R.J. and Hölsä J (2000)**, *J. Lumin.* 87-89, pp. 1002-1004; „*Extending Dieke's diagram*“