

## 8 Zusammenfassung

Eine Betrachtung des Wirtskristalles (Kapitel 4.2) hinsichtlich der Kristallstruktur, Ionenabstand, Bindungswinkel und anderer Kristalleigenschaften anhand der Paulingschen Regeln hat gezeigt, daß es sich bei  $\text{CsCdBr}_3$  um einen ionischen Kristall mit nennenswertem kovalentem Bindungscharakter für den  $[\text{CdBr}_6]^{4-}$  Komplex handelt. Eine vergleichende Betrachtung der Absorptions- und Anregungsspektren (siehe Abschnitt 4.5) mit den theoretischen Berechnungen der Bänderstruktur und der Zustandsdichte (Abschnitt 4.3) zeigt, unter Berücksichtigung der Symmetrierauswahlregeln, daß die in Abbildung 4.5.1 gezeigten Strukturen im Anregungsspektrum Übergängen zwischen den Molekül-Orbital-Zuständen des  $[\text{CdBr}_6]^{4-}$  Komplexes zugeordnet werden können. Das Valenzband des  $\text{CsCdBr}_3$  ist kein quasi-kontinuierliches Band, wie man es von den Halbleitern oder rein ionischen Kristallen kennt. Die Dominanz der lokalen Molekül-Orbitale über die delokalisierten Bänder belegt ein weiteres Mal den Einfluß der  $[\text{CdBr}_6]^{4-}$  Komplexe und somit der kovalenten Bindung. Der Einfluß der kovalenten Bindung zeigt sich auch in der Kristallfeldaufspaltung der SE-Energieniveaus, die aus den Fluoreszenz- und Anregungsspektren aufgestellt wurden. Die anomale Aufspaltung über mehr als  $500\text{cm}^{-1}$  des  $\text{Tm}^{-1}\text{G}_4$  bei  $\sim 20800\text{cm}^{-1}$  ist für ionische Kristalle nicht bekannt. Auch die theoretische Berechnung der Energieniveaus mit zugehöriger Kristallfeldaufspaltung führt erst nach Berücksichtigung eines kovalenten Bindungsanteils zu einer guten Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment. Hingegen hat die ionische Näherung des Punktladungsmodells kein akzeptables Resultat.

Die drei in der Literatur bekannten Majoritätszentren –  $\text{Cd-SE-V}_{\text{Cd}}\text{-SE-Cd}$ ,  $\text{Cd-SE-V}_{\text{Cd}}\text{-Cd-SE}$  und  $\text{SE-V}_{\text{Cs}}$  – wurden auch in den untersuchten Kristallen gefunden (siehe Kapitel 5 und Kapitel 6). Bestätigt wurde, daß Quantenhochkonversion nur bei Anregung des symmetrischen Paarplatzes auftritt. Hochkonversion des Tm wurde nur in Tm-Ho-kodotierten Kristallen bei Anregung des  $\text{Tm}^{-3}\text{F}_3$  gefunden. Das Ho zeigt auch in rein Ho-dotierten Kristallen Hochkonversion (siehe Kapitel 6 und Anhang.).

Die Untersuchung des Energietransfers in Tm- und Tm-Ho dotierten  $\text{CsCdBr}_3$  führte zu dem Ergebnis, daß der Wirtskristall wesentlich an allen Transfermechanismen beteiligt ist. Die konventionelle Betrachtung, daß SE-Ionen mit ihren abgeschirmten 4f-Schalen hauptsächlich über direkte Multipol-Wechselwirkung Energie transferieren und bestenfalls für sehr kurze Distanzen eine Austausch- oder gar Super-Austausch-WW zum Tragen kommt, läßt sich nicht bestätigen. Der  $0.25\%\text{Tm}^{3+}:0.0001\%\text{Ho}$ -dotierte  $\text{CsCdBr}_3$  Kristall, der einen mittleren Abstand Tm-Ho größer  $100\text{\AA}$  hat, zeigt einen sehr effizienten Energietransfer

über diese Distanz, sowohl im Falle der Hochkonversion als auch für normale Stokes-Fluoreszenz. Im CsCdBr<sub>3</sub> gibt es also eindeutige Hinweise auf einen langreichweitigen Energietransfer. Ob hierbei sogenannte heiße Exzitonen<sup>1</sup> (Song, 1993) beteiligt sind oder ein anderer Mechanismus, konnte mit den zur Verfügung stehenden Mitteln nicht geklärt werden. Die Messungen zur Fluoreszenz-Dynamik, insbesondere der Tm-<sup>1</sup>D<sub>2</sub>-Fluoreszenz bei Tm-<sup>1</sup>D<sub>2</sub> Anregung, legen den Schluß nahe, daß man in CsCdBr<sub>3</sub> Mischzustände zwischen Kristallzuständen und SE-Zuständen hat, die innerhalb einiger 100ns in reine SE-Zustände und reine Kristallzustände übergehen. So ist es möglich, daß trotz Anregung eines SE-Niveaus sofort Energie über das Gitter an andere SE-Niveaus oder SE-Ionen transferiert werden kann.

Problematisch ist die Bestimmung der Zerfallskonstanten (siehe Theorie in Kapitel 7.1.4). Auch die Analyse der langen Lebensdauern im ms-Bereich, wenn Sekundär-Prozesse vorliegen, läßt keine fundierten Schlüsse zu. Dasselbe gilt für die schnellen Prozesse mit Zeiten  $\tau < 1\mu\text{s}$ . Die Zeitauflösung der Meßapparatur läßt zwar eine Zeitauflösung bis 20ns zu, doch durch die Überlagerung mehrerer Prozesse stehen gerade am Anfang nicht ausreichend Meßkanäle zur Verfügung, um diese sehr schnellen Prozesse untersuchen und analysieren zu können.

So kann man abschließend sagen, daß die Existenz von Molekül-Komplexen in ionischen Kristallen mit einer starke Wechselwirkung zwischen Molekül-Komplexen des Wirtskristalles und der SE-Ionen in (quasi-) ionischen Kristallen nachgewiesen wurden. Die „klassischen“ Modelle des Energietransfer nach Förster/Dexter (siehe Kapitel 7.1) oder auch der Austausch-Wechselwirkung reichen für die Erklärung der beobachteten Fluoreszenz-Dynamik nicht aus. Die ionischen Näherungen haben in diesem Kristall keine Gültigkeit.

Weitere Information über dieses System ließe sich gewinnen, wenn man eine Zeitauflösung bis in den Pikosekundenbereich für die Untersuchung der schnellen Prozesse verwendet. Notwendig sind auch noch zusätzliche Messungen, die zeigen, welche Gitteranregungen zu welchen SE-Fluoreszenzen führen. Konkret hieße das für die untersuchten Kristalle: Anregungsspektren (auch polarisiert) im Bereich der Wirtskristallabsorptionen mit einem Nachweis auf den SE-Fluoreszenzen, insbesondere des Holmiums, da sich das Ho als hervorragender Akzeptor erwiesen hat.

---

<sup>1</sup> Song K.S., Williams R.T., Self-Trapped Excitons, Springer Series Solid State Science 105, 1993