

1 Einführung

In dieser Arbeit wurde der Energietransfer in Tm und Tm-Ho dotiertem CsCdBr₃ mit Hilfe laserspektroskopischer Methoden untersucht. CsCdBr₃, das bereits 1977 von McPherson¹ untersucht wurde, hat sich als gut geeigneter Wirtskristall für den Einbau von Selten-Erd-Ionen (Selten-Erd = SE) erwiesen. Seine quasi-eindimensionale Struktur (siehe Kapitel 4&5) - er setzt sich aus Ketten flächenverknüpfter Br-Oktaeder zusammen, die ein Cd-Ion umgeben und durch Cs-Ionen verknüpft sind – ermöglicht den SE-Ionen, auf Grund der Notwendigkeit des Ladungserhalts, unter anderem in Paarzentren auf Cd-Plätzen mit einem kurzen, fest definierten Paar-Abstand einzubauen (Kapitel 5). Genau diese Eigenschaft macht das CsCdBr₃ interessant für die gezielte Erforschung von Paareffekten dreiwertiger Ionen in Kristallen. Zu diesen Paareffekten zählt unter anderem das Phänomen der Quantenhochkonversion, das 1966 von Auzel² gefunden wurde. In CsCdBr₃ wurde 1985 von Barthem⁵ et.al Quantenhochkonversion von Nd in diesen symmetrischen Paarzentren beobachtet. Seitdem wurden viele SE-Ionen (Cer³ (Ce), Praseodym⁴ (Pr), Neodym⁵ (Nd), Europium⁶ (Eu), Terbium⁷ (Tb), Erbium⁸ (Er), Thullium⁹ (Tm), Holmium¹⁰ (Ho) und Ytterbium¹¹ (Yb)) auf ihre Fluoreszenzeigenschaften in CsCdBr₃ untersucht. Die Quantenhochkonversion hat sich in CsCdBr₃ als sehr effizient⁵ herausgestellt. Auch weitere Untersuchungen zum Energietransfer der SE-Ionen zeigten, daß insbesondere strahlungslose Relaxationen in CsCdBr₃ eine wichtige Rolle spielen. Separate Untersuchungen der Absorptions- und Emissionseigenschaften des CsCdBr₃ wurden von Wolfert¹² et.al und Andraud¹³ et. al, u.a. durchgeführt. Die beobachteten Ergebnisse wurden u.a. mit den aus den Alkali-Halogeniden bekannten Eigenschaften von Defekt- und Farbzentren, insbesondere den selbstlokalisierten Exzitonen (Self Trapped Excitons = STE) erklärt. Jedoch liegt keine Arbeit vor, die die Relaxations- und Energietransfereigenschaften der SE-Ionen in CsCdBr₃ mit den Wirtskristalleigenschaften (z.B. Bindungseigenschaften, Absorptions- und Emissionsbänder, Fluoreszenzdynamik) in Verbindung bringt. An dieser Stelle setzt die vorliegende Arbeit an. Durch Absorptions-, Anregungs- und Fluoreszenzmessungen sowie zeitaufgelösten Messungen der Fluoreszenzdynamik am undotierten sowie an Tm und Tm-Ho kodotierten CsCdBr₃-Kristallen wird der erhebliche Einfluß des Wirtskristalles auf die zu beobachtenden SE-Emissionen und dem zu Grunde liegenden Energietransfer gezeigt. Es wurden sehr schnelle (Transferzeit < 10ns) und effiziente Transfervorgänge zwischen SE-Ionen sowie vom Wirtsgitter an die SE-Ionen, insbesondere an das Ho beobachtet, die sich zu einem großen Teil mit einer Beteiligung des Wirtsgitters erklären lassen (Kapitel 6&7). Das Holmium hat sich als hervorragender Akzeptor für Energie bei

optischer Anregung des Kristalles, sei es der SE-Ionen oder des CsCdBr₃ selbst, herausgestellt (Kapitel 6&7). Die Energietransfereigenschaften werden ausschließlich für Stokes-Emissionen diskutiert (Kapitel 7). Das Verhalten des Kristalles bei Anregung der Antistokes-Fluoreszenz (Quantenhochkonversion) konnte mit den zur Verfügung stehenden Mitteln (experimentell wie theoretisch) nicht ausreichend untersucht werden. Die Meßergebnisse werden deshalb lediglich im Anhang dargestellt.

Anhand spektroskopischer Untersuchungen des undotierten CsCdBr₃ sowie theoretischer Berechnungen konnte überdies erstmals gezeigt werden (Kapitel 4), daß ein Quasi-Molekül, der [CdBr₆]⁴⁻ Oktaeder, die Kristalleigenschaften dominiert und sogar in der Absorption keine Interband-Übergänge, wie sie von den Halbleitern oder den Alkali-Halogeniden bekannt sind, auftreten, sondern Übergänge zwischen Quasi-Molekülzuständen des [CdBr₆]⁴⁻ Oktaeders. Dies führt dazu, daß die optische Bandlücke, d.h. die beobachtete scheinbare Bandlücke, viel größer als die tatsächliche Bandlücke ist. In der Arbeit werden grundsätzlich zwei Arten von [CdBr₆]⁴⁻ Oktaedern unterschieden: ungestörte Oktaeder (ungestörtes / reguläres Gitter) und gestörte Oktaeder an kristallimmanenten Fehlstellen (Stapelfehler, Versetzungsfehler u.ä) oder an Fehlstellen durch Verunreinigungen bzw. Dotierung. Der Zusammenhang dieser besonderen Wirtskristalleigenschaft mit der beobachteten Fluoreszenzdynamik der SE-Ionen und des CsCdBr₃ wird diskutiert.

An diese Einleitung schließt sich eine Beschreibung des experimentellen Aufbaus (Kapitel 2) und der Probenpräparation (Kapitel 3) an. In Kapitel 4 werden die Eigenschaften des undotierten CsCdBr₃, Struktur, Absorption, Bandstrukturrechnung, Zustandsdichte sowie die kristallimmanenten Absorptions- und Emissionsbänder diskutiert. Kapitel 5 beschreibt den Einbau von SE-Ionen insbesondere von Tm und Ho in den Kristall sowie die relative Lage der SE-Energieniveaus zu den CsCdBr₃-Energieniveaus. In Kapitel 6 werden schließlich die Anregungs- und Fluoreszenzspektren für unterschiedliche Anregungen diskutiert. Hier wird auch gezeigt, warum das Ho ein so guter Akzeptor ist. Die Analyse der Fluoreszenzdynamik für die in Kapitel 6 gezeigten Stokesfluoreszenzen wird, nach einem kurzen theoretischen Überblick über die „klassischen“ Energietransferprozesse, in Kapitel 7 diskutiert. Hier tritt der Einfluß des Wirtskristalles besonders deutlich hervor. In Kapitel 8 folgt die Zusammenfassung der erarbeiteten Resultate.

Literatur

- ¹ McPherson, G.L., Devaney, K.O., *Inorg. Chem* (1977), 16(6), pp1565-8
- ² Auzel, F. , *C.R.Acad. Sci. (Paris)* 262, 1966, S.1016
- ³ McPherson A., McPherson G, *Solid State Commun.* (1981), 37 (6), pp501-5
- ⁴ Heber J., Schaefer U., Neukum J., Bodenschatz N., *Acta Phys. Pol., A.* (1993), 84 (5), pp889-94
- ⁵ Barthem R.B., Buisson R., Vial J., Chaminade J:P., *J.Phys, Colloq.* (1985), (C7), pp113-17
- ⁶ Cockroft N.J., Jones G:D., Syme R.W.G., *J.Lumin* (1989), 43 (5), pp275-81
- ⁷ Berdowski P.A.M., Lammers M.J.J., Blasse, G., *J.Chem. Phys* (1985), 83 (2), pp476-9
- ⁸ McPherson G.L., Meyerson S.L., *Chem. Phys. Lett.* (1990), 167 (5), 471-4
- ⁹ Lange M., Diplomarbeit TU-Darmstadt 1994
- ¹⁰ Mujaji M., Jones G.D., Syme R.W.G., *J. Lumin.* (1992), 53 (1-6), pp473-6
- ¹¹ Goldner Ph. , Pelle F., *J. Lumin* (1994), 60-61, pp651-4
- ¹² Wolfert A., Blasse G., *J. Solid State Chem.* (1984), 55 (3), pp334-52
- ¹³ Andraud C., Pelle F., Pilla O., *J. Phys, Colloq.* (1985), (C7), pp489-92