

4 Der Wirtskristall: CsCdBr₃

4.1 Kristallstruktur

CsCdBr₃, das zur Gruppe der AMX₃-Kristalle gehört, kristallisiert in einer hexagonalen CsNiCl₃-Struktur und besitzt die Raumgruppe P6₃/mmc. Es hat eine quasi-eindimensionale Struktur (siehe Tabellen 2-4) durch flächenverknüpfte [CdBr₆]⁴⁻-Oktaeder-Ketten (c-Achse), die durch Cs⁺-Ionen miteinander verbunden sind. Die Einheitszelle beinhaltet Z=2 Formeleinheiten und hat die Maße a=7.675Å, c=6.722Å¹. Das Einheitszellenvolumen beträgt V_{EZ}=342.9Å³.

Eine Röntgenstrukturanalyse hat die in den nachstehenden Tabellen² angegebenen Positionsparameter, Ion-Ion-Abstände und Bindungswinkel erbracht.

Tabelle 4.2.1 Positionsparameter der Gitter-Ionen in CsCdBr₃

Ion	X/a	y/a	z/c	Anzahl der Positionen	Punkt-Symmetrien
Cs ⁺	1/3	2/3	3/4	2	$\bar{6}m2$ (D _{3h})
Cd ²⁺	0	0	0	2	$\bar{3}m$ (D _{3d})
Br ⁻	0.1656	-0.1656	1/4	6	<i>mm</i> (C _{2v})

Tabelle 4.2.2 Ion-Ion-Abstand im CsCdBr₃

Ionen	Abstände [Å]
Cd-Cd (in der gleichen Kette)	3.361 (=c/2)
Cd-Cs	4.739
Cd-Br	2.770
Cs-Br (in der gleichen Ebene)	3.84
Cs-Br (in aufeinander folgenden Ebenen)	4.425
Br-Br (in der gleichen Ebene)	3.814
Br-Br (in aufeinander folgenden Ebenen)	4.019

Tabelle 4.2.3 Bindungswinkel

Betrachtete Ionen	Bindungswinkel
Cd-Br-Cd	74.7°
Br-Cd-Br (Br in der gleichen Ebene)	87.0°
Br-Cd-Br (Br in aufeinanderfolgenden Ebenen)	93.0°

Die zugehörige Einheitszelle hat die folgende Gestalt.

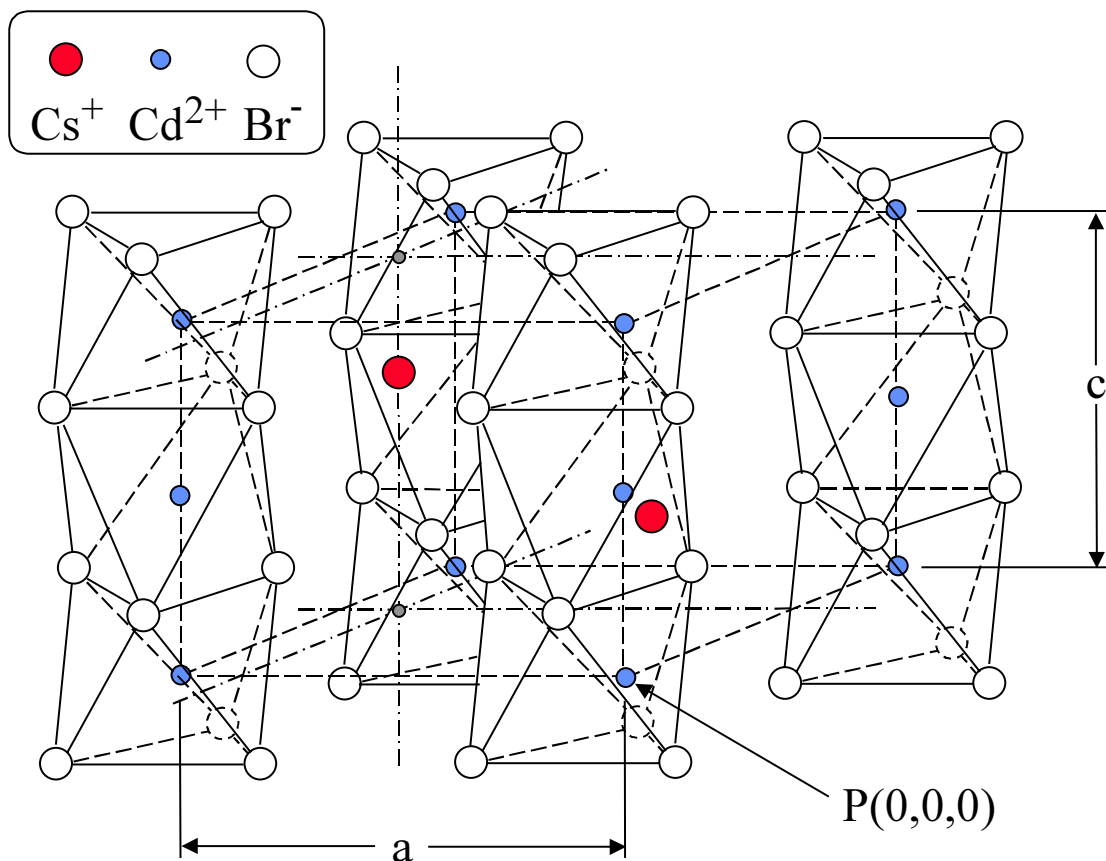


Abbildung 4.2.1 Einheitszelle des CsCdBr_3 . Gitterkonstante $a=7.675\text{\AA}$, $c=6.722\text{\AA}$, Punkt P=Ursprung des Koordinatensystems

Betrachtet man die Daten der Einheitszelle etwas eingehender, stellt man fest, daß die Brom-Oktaeder keine ideale Oktaederform¹ haben. Der Br^- - Br^- Abstand innerhalb einer Ebene ist um ca. 5% kleiner als der Abstand der Br^- -Ionen in aufeinanderfolgenden Ebenen. Das spiegelt sich auch in dem Cd-Br-Cd -Bindungswinkel wieder, der um 6% größer ist als der entsprechende Bindungswinkel in einem idealen Oktaeder (70.5°). Somit weist der $[\text{CdBr}_6]^{4-}$ -Komplex eine trigonale Verzerrung entlang der c-Achse auf. Dies wird auf die elektrostatische Abstoßung der Cd-Ionen zurückgeführt.

Abbildung 4.2.1 zeigt deutlich die quasi-eindimensionale Struktur der Oktaeder-Ketten. Diese liegt unter anderem in dem kleinen Abstand zweier Cd-Ionen ($c/2=3.361\text{\AA}$) entlang einer Kette (c-Achse) im Vergleich zu dem Abstand zwischen zwei Ketten ($a = 7.675\text{\AA}$) begründet.

4.2 Ionizität, Strukturstabilität, Packungsdichten

Um die Kristalleigenschaften wie Einbauverhalten von Fremdionen, Stabilität der Kristallstruktur (somit auch die Proben-Güte bzgl. Stapel- und Versetzungsfehler), Packungsdichte u.ä. einschätzen und verstehen zu können, muß man die Daten aus den Tabellen 1-3 mit Hilfe der Paulingschen Regeln² bewerten.

Die Paulingschen Regeln basieren auf dem Prinzip der Minimierung der potentiellen Energie eines ionischen Kristalls. Inwieweit CsCdBr₃ tatsächlich als ionischer Kristall zu betrachten ist, läßt sich durch Vergleich der Elektronegativitäten (=EN) der beteiligten Atome und anhand einer Betrachtung der Ionizität² der einzelnen Bindungen (Cd-Br und Cs-Br) abschätzen.

Die beteiligten Atome haben die folgenden Elektronegativitäten (nach Pauling):

Cs⁺ : 0.79 Cd²⁺ : 1.69 Br: 2.96

Somit sollte die Cs-Br-Bindung deutlich ionischeren Charakter haben, als die Cd-Br-Bindung. Mittels der empirischen Formel²:

$$ID = 1 - \exp[-0.25 * (\Delta EN)^2]$$

läßt sich nun der Grad der Ionizität **ID** durch die Differenz der Elektronegativitäten ΔEN angeben.

Für die Cs-Br-Bindung ergibt sich **ID_{Cs-Br} = 0.69**, für Cd-Br **ID_{Cd-Br} = 0.33**.

Zum Vergleich: das ionische NaCl hat einen Ionizitätsgrad ID=0.77. Somit besteht zwischen Cs und Br eine weitgehend ionische Bindung, wohingegen zwischen Cd und Br ein nicht zu vernachlässigender Anteil an kovalenter Bindung vorhanden sein muß. Dies zeigt sich auch in der Struktur des CsCdBr₃. Der Abstand zwischen Cd²⁺ und Br⁻ beträgt nur **d_{Cd-Br} = 2.77Å**. Für eine ionische Bindung ist der Gleichgewichtsabstand für Cd²⁺ in 6-fach Koordination und Br⁻ in 6-fach Koordination jedoch die Summe der jeweiligen Ionenradien, ergo **r_{Cd}+r_{Br} = 0.95Å + 1.96Å = 2.91Å**. Dies sind 5% mehr. Der kleinere Abstand (größerer Überlapp der Kugelradien / Wellenfunktionen) ließe sich mit einem entsprechend höheren Anteil an kovalenter Bindung erklären.

Für die Br-Antikub-Oktaeder, die das Cs umgeben, erhält man einen Abstand **d_{Cs-Br} = 3.84Å** im Idealfall. Der tatsächliche Abstand beträgt (siehe Tabelle 4.2.2) ebenfalls 3.84Å, wenn sich Brom und Cäsium in einer Ebene befinden. Der Abstand Cs-Br für die Br-Ionen ober- und unterhalb des Cs beträgt jedoch 4.425Å, also fast 15% mehr. Damit verkleinert sich die elektrostatische Anziehungskraft um 25%. Somit hat man bereits ein schwächeres Gefüge der trigonal verzerrten Antikub-Oktaeder entlang der c-Achse und somit der gesamten Kristallstruktur in dieser Richtung. Man muß bei dieser Betrachtung jedoch

bedenken, daß der "ideale" Br^- -Radius für die reguläre 6-fach Koordination des Broms gewählt wurde, was streng genommen im CsCdBr_3 nicht zutrifft.

CsCdBr_3 ist also bezüglich seiner einzelnen Komponenten kein rein ionischer Kristall. Er kann aber als Quasi-"Molekül"-Kristall betrachtet werden, der aus $[\text{CdBr}_6]^{4-}$ -Molekülen und Cs^+ -Ionen besteht.

Dies ändert nichts an den kritischen Stabilitätsbetrachtungen, die durch die Paulingschen Regeln noch unterstützt werden, weist aber schon darauf hin, daß die $[\text{CdBr}_6]^{4-}$ -Komplexe als eigene Einheit betrachtet werden müssen.

Die erste Paulingsche Regel besagt, daß der energetisch günstigste Abstand die Summe der Ionenradien ist. Gerade in komplexeren Kristallen nehmen "große" Kationen mit kleinen Valenzen eher energetisch ungünstige Konstellationen mit höherer Koordination ein (siehe hier das Cs^+) als kleinere Kationen, die auch noch eine höhere Valenz besitzen (siehe Cd^{2+}). Dies spiegelt sich im CsCdBr_3 wieder. Es erklärt auch, warum CsCdCl_3 wegen der kleineren Cl-Ionen eine stabilere Struktur besitzt.

Die dritte Paulingsche Regel wiederum relativiert die erste etwas. Danach kommt dem flächenverknüpften Antikub-Oktaeder um das Cs-Ion ein stabilisierender Effekt zu. Hingegen wirken die flächen-verknüpften Brom-Oktaeder um das Cd-Ion eher destabilisierend, da die Flächenverknüpfung bei relativ geringer Koordination für einen recht kleinen Abstand der Cd-Ionen sorgt. Dies hat hingegen für den untersuchten Energietransfer nur Vorteile (siehe Kapitel 6&7).

Fazit: CsCdBr_3 besitzt keine sehr stabile Struktur. Damit läßt sich verstehen, daß es bei der Zucht leicht zu Stapel- und Versetzungsfehlern kommt. Es erklärt auch, warum CsCdBr_3 ein sehr "zuvorkommender" Wirtskristall ist, da er sich leicht an Fremdionen anpaßt.

Die Packungsdichte des CsCdBr_3 ist der letzte Aspekt der Struktur, der hier näher betrachtet werden soll. Eine hohe Packungsdichte bedeutet einen kleinen Abstand der im Kristall eingebauten Atome. Der kleine Abstand und somit ein nicht zu vernachlässigender Überlapp der Wellenfunktionen spielt jedoch bei allen in Frage kommenden Energietransfermechanismen eine wichtige Rolle. Dieser Punkt wird in Kapitel 7 noch behandelt. Hier soll nur die Packungsdichte bestimmt und mit anderen Kristallen verglichen werden, um eine relative Einschätzung derselben vornehmen zu können.

Das Volumen der Einheitszelle ist bekannt. Ein Problem stellen jedoch die Ionenradien dar. Betrachtet man die Ionen als harte Sphären, so muß man als Ionenradius für das Brom den halben Brom-Brom Abstand zugrunde legen. Damit beträgt der Bromradius $r_{\text{Br}} = 1.907\text{Å}$. Die entsprechenden Radien der anderen Ionen, die zugehörige Packungsdichte

und die Packungsdichte, die der Koordination der Ionen entspricht, sind in der nachfolgenden Tabelle aufgeführt.

Tabelle 4.2.1 Ionenradien und Packungsdichte

Ion	Koordinations -zahl	Ionenradius gemäß Koord ² .[Å]	Berechneter Ionenradius [Å] in CsCdBr ₃	Abstand zum nächsten Br ⁻ [Å]	
				Ideal	Real
Cs ⁺	12	1.88	1.9387	3.84	3.84 / 4.425
Cd ²⁺	6	0.95	0.863	2.91	2.77
Br ⁻	6	1.96	1.907	3.92	3.814
Packungsdichte		73.5%	70.2%		

Hier zum Vergleich die Packungsdichten von CaF₂, CaAlF₅, MgO:

CaF₂ = 60.6% CaAlF₅ = 56.4% MgO = 67.8%

Man sieht, daß die Packungsdichte von CsCdBr₃ relativ hoch ist und im wesentlichen auf die [CdBr₆]⁴⁻ Oktaeder-Komplexe zurückzuführen ist.

4.3 Bandstruktur und Zustandsdichten

Anhand der Kristallstruktur lassen sich theoretisch die Bänderstruktur und die Zustandsdichten der beteiligten Orbitale mit „ab-initio“-Berechnungen darstellen. Prof. Kübler hat diese Berechnungen freundlicherweise für das undotierte CsCdBr₃ durchgeführt. Die Resultate der Rechnungen werden nachfolgend gezeigt und bezüglich der Messungen interpretiert.

4.3.1 Bandstrukturrechnungen

Der nachfolgende Graph zeigt die Bänderstruktur des CsCdBr₃.

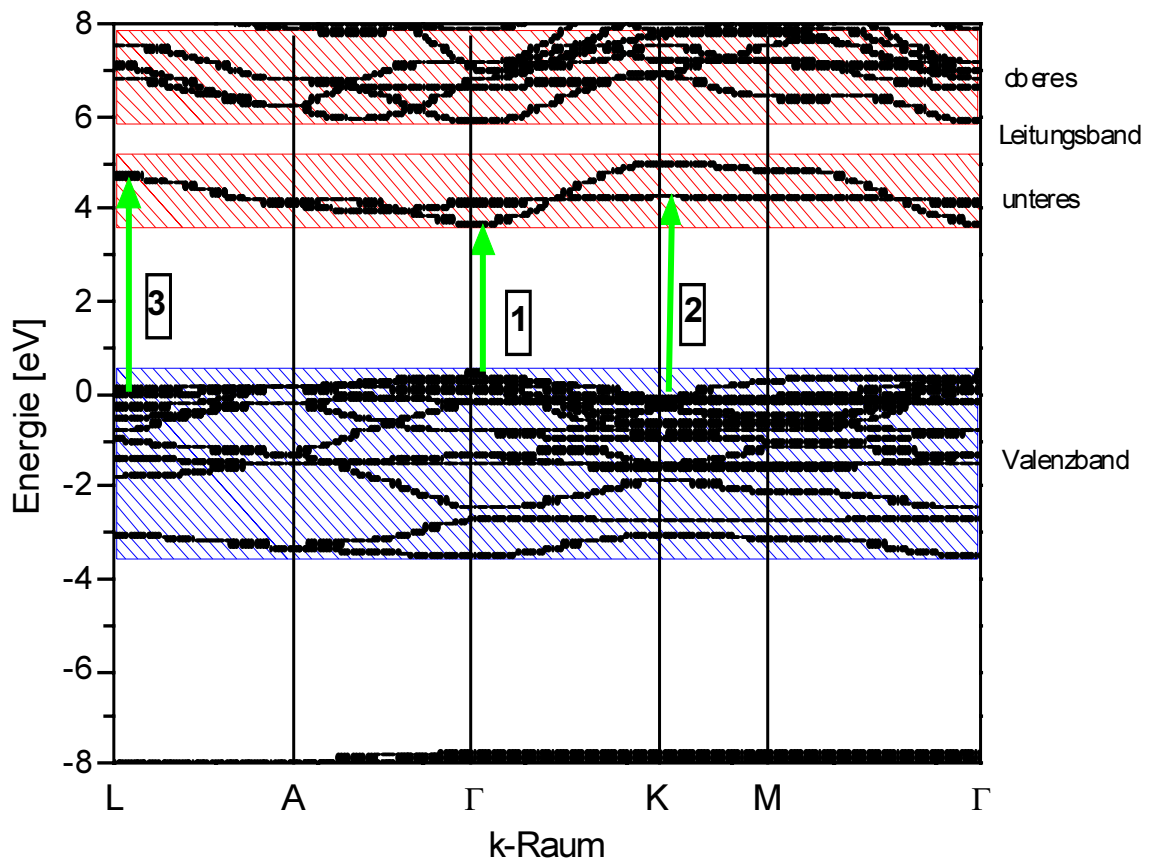


Abbildung 4.3.1 Bänderstruktur des CsCdBr₃. Die grünen Pfeile beschriftet mit 1,2,3 sind drei Beispiele für die Absorption von Licht aus dem obersten Valenzband-Zustand in das untere Leitungsband. Sie veranschaulichen die Dispersionsverbreiterung.

Wie man aus Abbildung 4.3.1 ersieht, zeigt die Bänderstruktur einen seltenen Verlauf für das Leitungsband. Es ist aufgespalten in zwei Bänder. Ein breiteres höher-energetisches, das bei Energien größer als 5eV erwartet wird und ein 0.5eV-1eV schmales Band, das zweifach aufgespalten ist und bei 4eV erwartet wird.

Diese aufgespaltene Struktur lässt sich auch anhand einer Absorptionsmessung am undotierten CsCdBr₃ bestätigen.

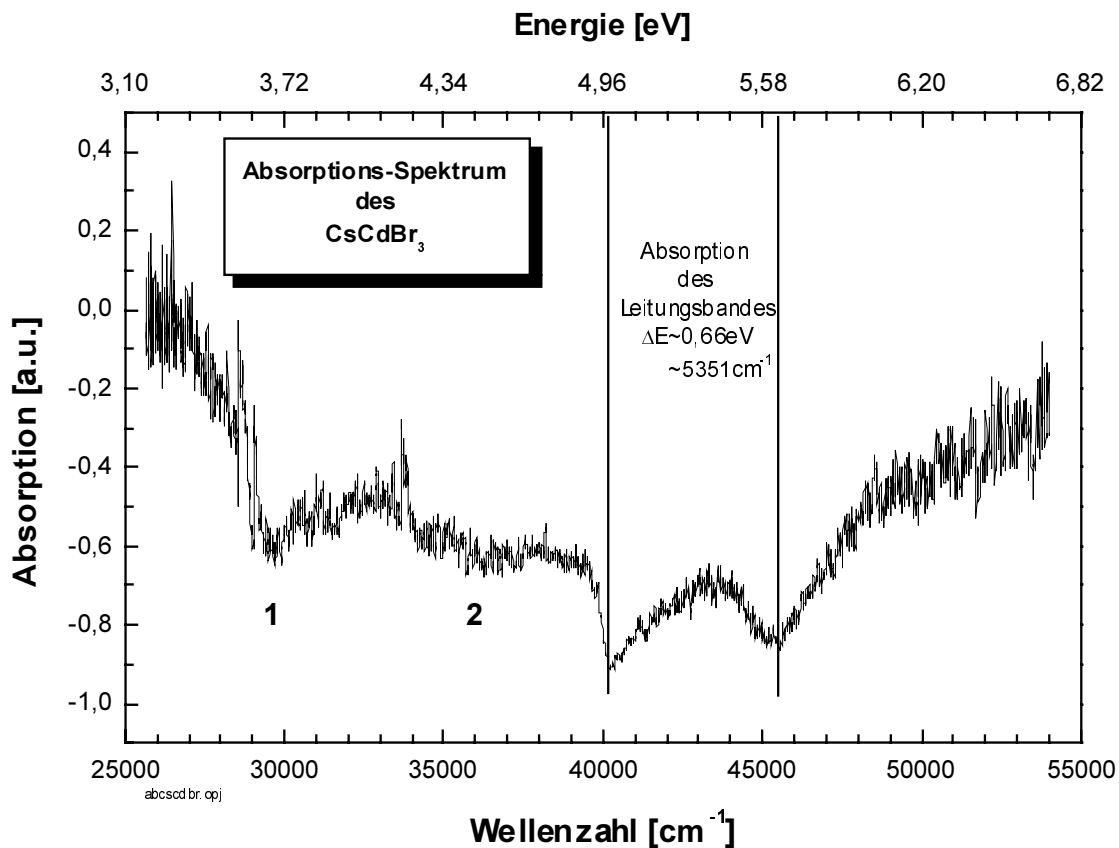


Abbildung 4.3.2 Absorptionsspektrum des undotierten CsCdBr₃

Wie Abbildung 4.3.2 zeigt, sieht man eine Doppelstruktur in der Absorption bei 40130cm⁻¹ (1eV = 8066cm⁻¹) und 45487cm⁻¹, deren Aufspaltung der Aufspaltung des schmaleren Leitungsbandes sowohl in der Bänderstrukturechnung als auch in der Zustandsdichte (siehe Abbildung 4.3.3) entspricht. Die energetische Lage der Absorptionsbänder in den Messungen stimmt hingegen nicht mit den Berechnungen überein. Die gleiche Struktur wurde auch bei Messung des Anregungsspektrums am Tm-dotierten Kristall (weniger ausgeprägt auch am undotierten CsCdBr₃) in der Arbeitsgruppe von Prof. Meijerink³ gefunden. Die energetische Lage entspricht der des Absorptionsspektrums in Abbildung 4.3.2.. Die Diskrepanz zwischen Rechnung und optischer Spektroskopie bleibt bestehen.

Abbildung 4.3.2 zeigt noch 2 weitere Strukturen, eine ausgeprägte, mit „1“ bezeichnete Absorption bei 29000cm⁻¹ / 30000cm⁻¹ und eine schwächere, mit „2“ bezeichnete Absorption von ~35000cm⁻¹ bis ~38000cm⁻¹. Diese beiden Strukturen lassen sich mit den bisherigen Betrachtungen noch nicht verstehen. Sie lassen sich keinen Verunreinigungen zuweisen. Desweiteren treten sie, je nach Dotierung, unterschiedlich stark zu Tage⁴. Somit sind diese beiden Absorptionen aller Wahrscheinlichkeit nach kristallimmanent. Man wird

in Abschnitt 4.5 sehen, daß $[\text{CdBr}_6]^{4-}$ -Komplexe für diese Absorptionen verantwortlich ist (siehe auch Abbildung 4.5.1).

4.3.2 Zustandsdichte

Die Rechnungen zur Zustandsdichte zeigen, daß man eine Doppelstruktur für das erste schmale Leitungsband erwarten muß. Aber auch das Valenzband ist quasi zweigeteilt. Zusätzlich sieht man die Beteiligung der einzelnen Atom-Orbitale des Cs, Cd und des Br an den Bändern.

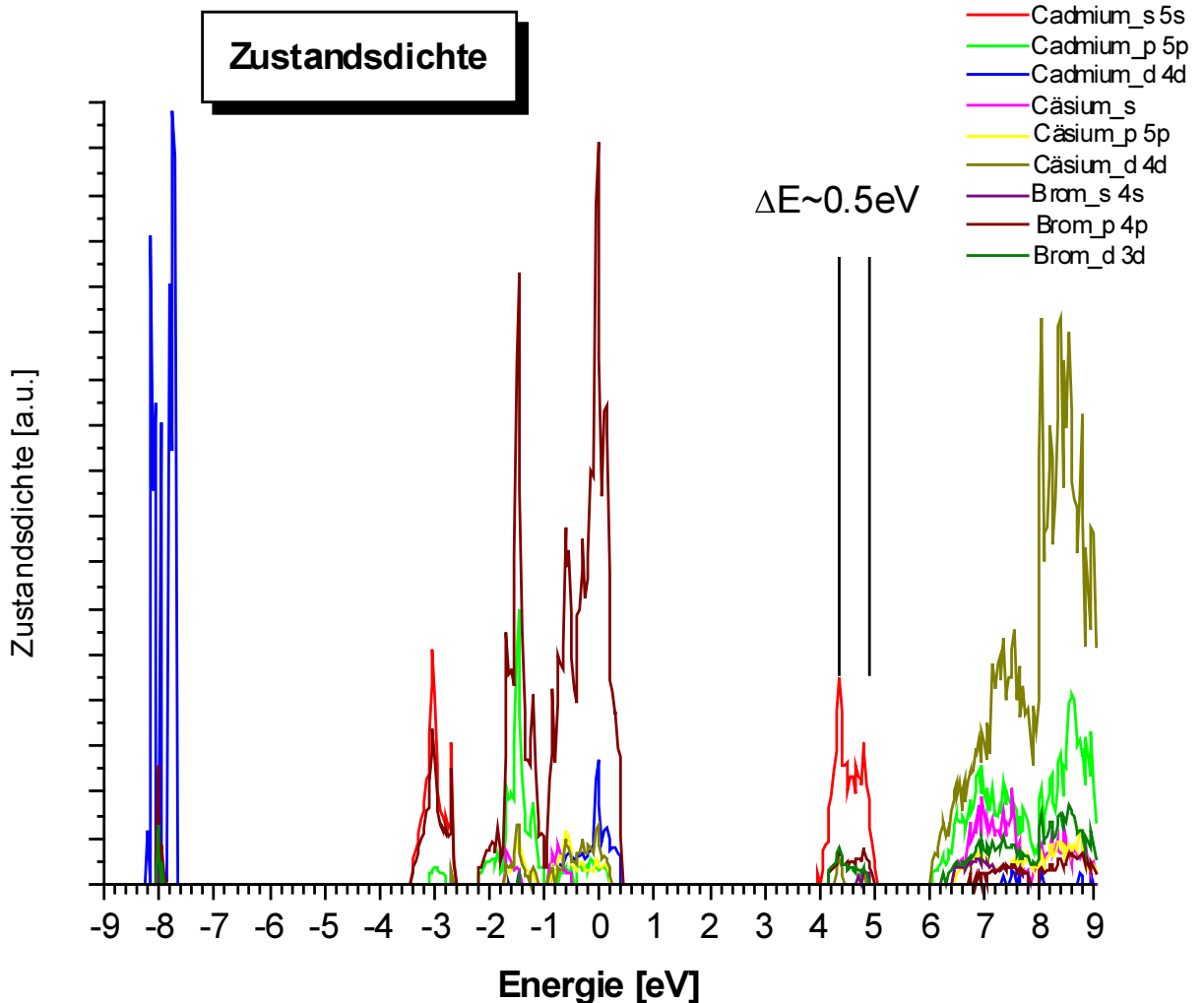


Abbildung 4.3.3 Berechnete Zustandsdichte des CsCdBr₃. Dargestellt sind die Beteiligungen der Atomorbitale

Das untere Leitungsband ($4\text{eV}-5\text{eV} = 32264\text{cm}^{-1} - 40330\text{cm}^{-1}$) setzt sich überwiegend aus Cd-5s-Atomorbitalen sowie einem kleineren Anteil an Cd-5p- und Br-4p-Orbitalen zusammen. Ein geringer Beitrag kommt auch von den Cs-4d-Orbitalen. Das Valenzband (von 0.4eV bis -3.5eV mit einer Energielücke von $\Delta E \sim 0.4\text{eV}$) setzt sich überwiegend aus Br-5p Elektronen zusammen. Im Bereich von 0.4eV bis -0.9eV sind Cd-4d Elektronen

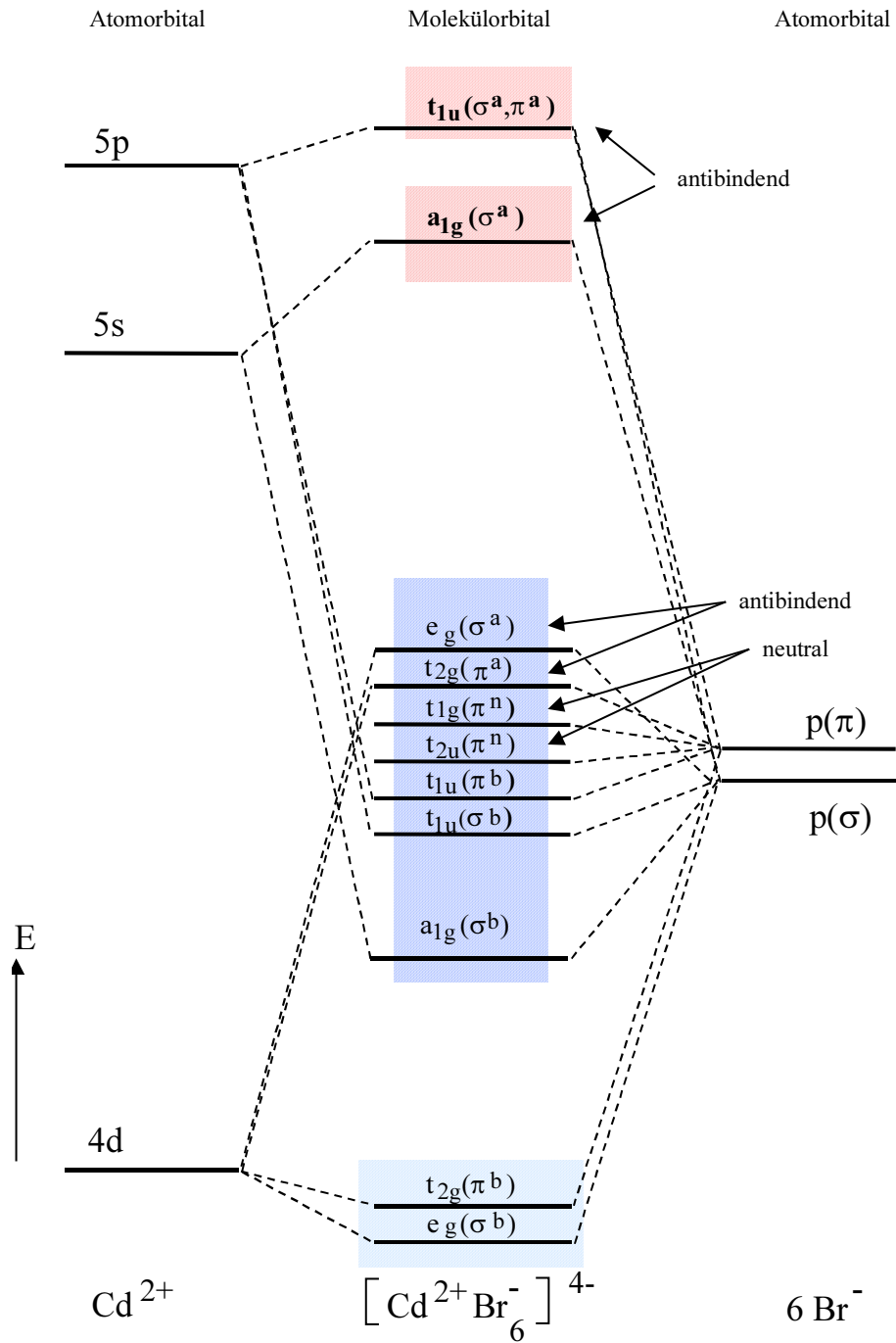
nennenswert beteiligt, von -0.9eV bis -2.2eV Cd-5p Elektronen. Die Zustände von -2.6 bis -3.5eV setzen sich zu gleichen Anteilen aus Br-5p und Cd-5s Elektronen zusammen. Die Aufspaltung des unteren Leitungsbandes, die in Abbildung 4.3.3 zu sehen ist, beträgt $\Delta E \sim 0.5\text{eV}$, was verhältnismäßig gut mit dem Peak-to-Peak Abstand von $\Delta E \sim 0.66\text{eV}$ in der Absorptionsmessung übereinstimmt. Die theoretischen Berechnungen für Zustandsdichte und Bandstruktur sind diesbezüglich mit dem Experiment konsistent.

4.4 Der $[\text{CdBr}_6]^{4-}$ -Komplex

Nun muß man bedenken, daß CsCdBr_3 ein Quasimolekül-Ionen-Kristall ist und für eine Anregung des Quasimoleküls die nächste Nachbarschaft den größten Einfluß hat. Denn mikroskopisch betrachtet ist dieser Kristall, im Vergleich zu Halbleitern oder binären Systemen, nicht homogen. Wie die Bänderstrukturen des CsCdBr_3 in der optischen Spektroskopie auftreten, gilt es deshalb zu überprüfen. Ob z.B. ein Interband-Übergang, wie im Falle der Halbleiter, von der Oberkante Valenzband zur Unterkante Leitungsband stattfindet, oder ob man einen nicht zu vernachlässigenden Einfluß der $[\text{CdBr}_6]^{4-}$ -Komplexe hat, ist mit Hinblick auf die beobachtbaren optischen Übergänge, den Energietransfer über das Gitter und die mögliche Ion-Ion-Wechselwirkung der Selten-Erd-Ionen von Bedeutung.

Zunächst muß man die Molekül-Bindungen des $[\text{CdBr}_6]^{4-}$ -Oktaeder-Komplexes betrachten. Welche Orbitale⁵ des Cd und des Br an der Bindung beteiligt sind und welche Symmetriedarstellung sie in O_h -Symmetrie haben, ist in der nachfolgenden Abbildung dargestellt.

An der Bindung beteiligt sind Br-4p Orbitale sowie Cd-4d, Cd-5s und Cd-5p Orbitale. Da die Atomorbitale, die den Molekülorbitalen energetisch am nächsten liegen, den überwiegenden Beitrag zu den Molekülorbitalen liefern, erwarten wir für die beiden energetisch niedrigsten Molekülorbitale (blau unterlegt) hauptsächlich Cd-4d-Beteiligung. Die Molekülorbitale in der Mitte (zweiter blauer Block) sollten überwiegend aus Br-4p Elektronen bestehen, mit einem Cd-5s-Anteil für das untere, Cd-5p-Anteilen für die 2 folgenden, sowie Cd-4d-Beiträgen für die oberen Molekülorbitale. Die beiden antibindenden Orbitale mit der höchsten Energie (rot unterlegt) setzen sich hauptsächlich aus Cd-5s-Elektronen für das untere Orbital und Cd-5p-Elektronen für das obere Molekülorbital zusammen.



1.

Abbildung 4.4.1 Molekül-Orbitale des $[\text{CdBr}_6]^{4-}$ in Oktaeder Symmetrie. Rot unterlegte Molekülorbitale sind unbesetzt, blau unterlegte sind besetzt. Die hochstehenden Indizes bedeuten: a=antibindend, b=bindend, n=neutral.

Diese Aussagen lassen sich in einem direkten Vergleich mit der Zustandsdichte überprüfen.

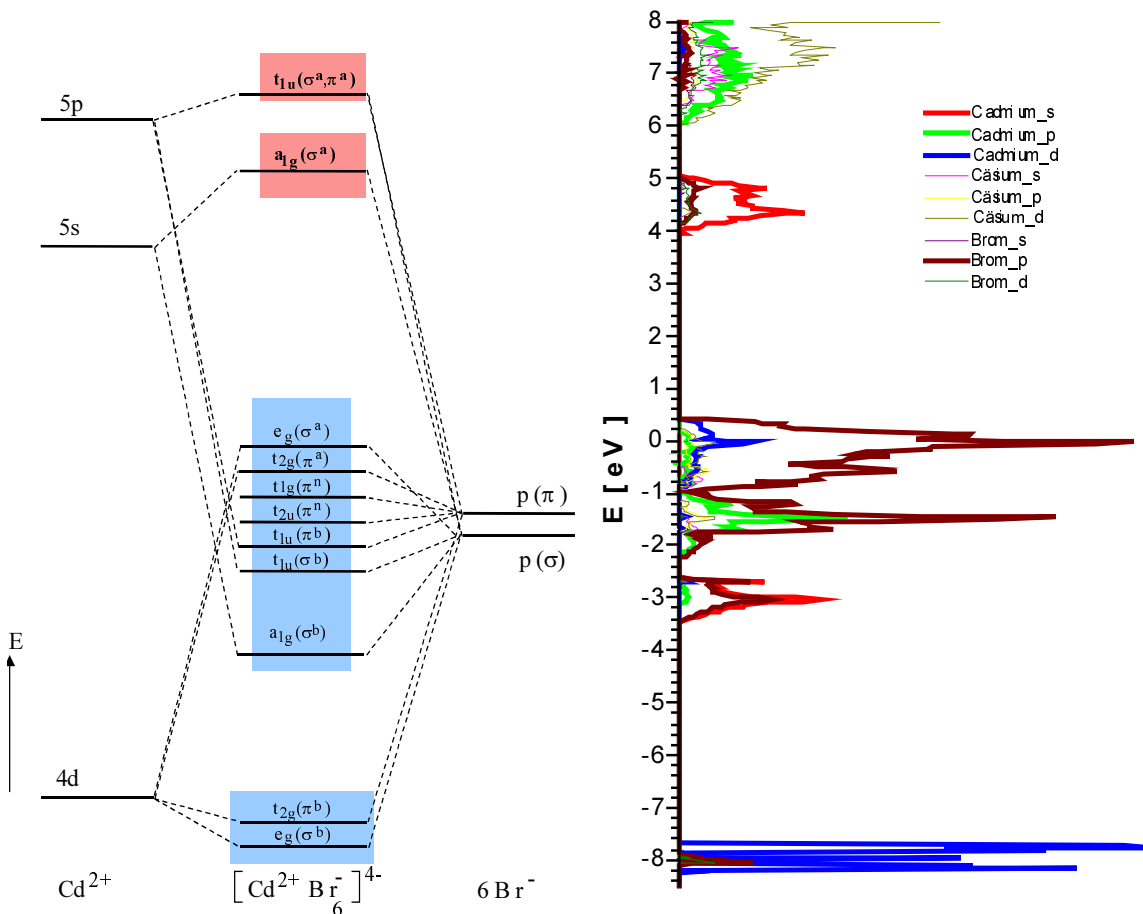


Abbildung 4.4.2 Gegenüberstellung Molekülorbitale (links)- Zustandsdichten (rechts)

In Abbildung 4.4.2 ist die Übereinstimmung zwischen beiden Darstellungen deutlich zu sehen. Die Beteiligung der Atomorbitale an den Molekülorbitalen ist in der Zustandsdichte identisch wiederzufinden. Damit hat man einen weiteren Beleg für die Dominanz des $[\text{CdBr}_6]^{4-}$ -Komplexes auf den Kristall. Man muß sich auch bewußt sein, daß bis jetzt nur der ideale, ungestörte Kristall und somit auch nur der ungestörte $[\text{CdBr}_6]^{4-}$ -Oktaeder in kubischer Näherung betrachtet wurde.

4.5 Anregungs- und Fluoreszenzspektroskopie, Fluoreszenzdynamik am undotierten CsCdBr₃

Um die Rolle des Wirtskristalls für den Energietransfer SE-Ion – SE-Ion und SE-Ion – Kristall erkennen und verstehen zu können, muß man zunächst den reinen undotierten Kristall hinsichtlich seiner Absorptions- und Fluoreszenzeigenschaften untersuchen. Die Absorption des undotierten CsCdBr₃ im Bereich von 25000cm⁻¹ – 50000cm⁻¹ wurde bereits in Abbildung 4.3.2 gezeigt. Das Spektrum ist leider sehr verrauscht, sodaß feinere Strukturen nicht identifiziert werden können. Untersuchungen der Arbeitsgruppe Prof. Meijerinks³ an den in Kapitel 3 vorgestellten Proben sowie Messungen von Herrn Demirbilek⁴ ermöglichen es, detailliertere Informationen zu erhalten.

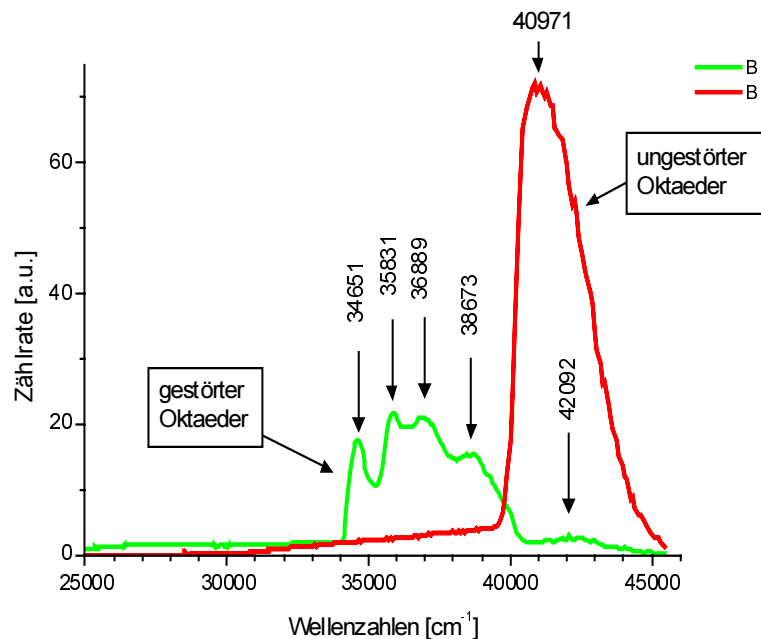


Abbildung 4.5.1 Anregungsspektren für undotiertes CsCdBr₃. Grün dargestellt sind die Absorptionen des gestörten Oktaeders nachgewiesen bei ~23255cm⁻¹, rot dargestellt sind die Absorptionen für die Fluoreszenz bei ~13700cm⁻¹.

Abbildung 4.5.1 zeigt 2 Anregungsspektren für undotiertes CsCdBr₃ bei T=4.2K. Der Nachweis erfolgte bei 13700cm⁻¹ (rotes Spektrum) für die höherenergetische Absorption von ~39382cm⁻¹ bis ~44736cm⁻¹. und bei 23255cm⁻¹ (grünes Spektrum) für die niederenergetische Absorption von ~34000cm⁻¹ bis ~40316cm⁻¹. Diese zwei Strukturen lassen sich Übergängen des ungestörten (O_h / D_{3d}-Symmetrie) und des gestörten (reduziert auf C_{3v}-Symmetrie) [CdBr₆]⁴⁻-Oktaeders zuordnen. Unter Berücksichtigung der Symmetrierauswahlregeln für die O_h-Gruppe sind nur 2 Dipol-Übergänge in der Absorption

¹ Die beiden Nachweislinien wurden in Fluoreszenzspektren des undotierten Kristalls unter Röntgenanregung gefunden.⁴

erlaubt, im Falle der C_{3V} -Aufspaltung jedoch vier. Man erhält die beiden folgenden Energietermschemata, denen die Energiedaten aus den Rechnungen zur Zustandsdichte und aus der Anregungsmessung (Abbildung 4.5.1) zu Grunde liegen.

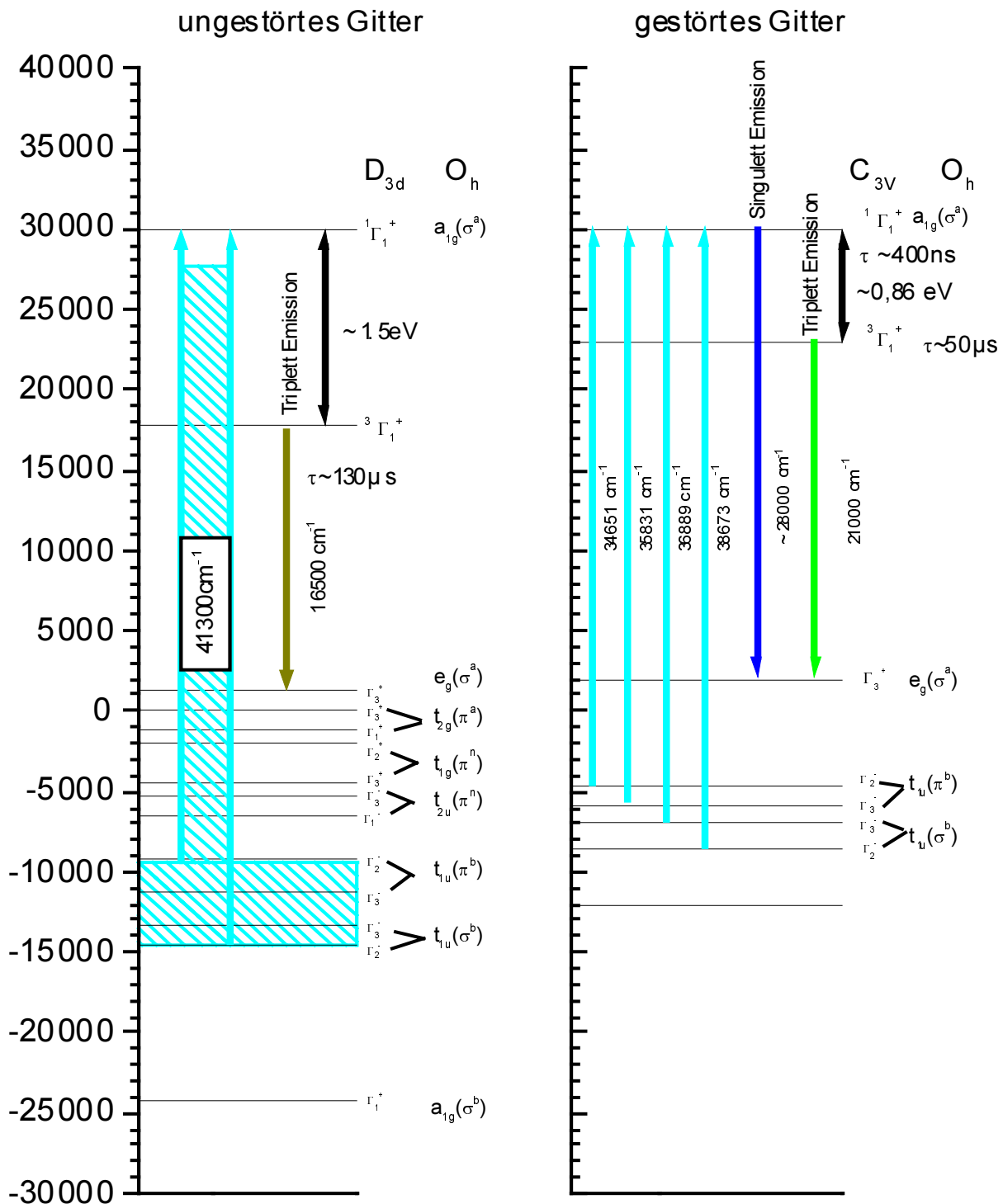


Abbildung 4.5.2 $[CdBr_6]^{4-}$ -Molekül-Termschema. Superskript a=antibindend, b=bindend, n=neutral. Dargestellt sind die Molekülterme für das ungestörte Gitter links und für das gestörte Gitter rechts. An den Energie-Niveaus stehen die irreduziblen Darstellungen, die zugehörige Symmetrie ist über den Bezeichnungen angegeben

In Abbildung 4.5.2 sind neben den Übergängen für Absorption auch die Emissionen dargestellt. Die angegebenen Wellenzahlen geben jeweils die Energien der ermittelten

elektronischen Übergänge an. Desweiteren sind die Emissionen mit den zugehörigen Lebensdauern angegeben. Der schwarze Pfeil zwischen dem Singulett- und dem Triplett-Zustand gibt den Stokes-Shift an.

In dieser Darstellung wurden die Singulett-Zustände für den ungestörten und den gestörten Oktaeder auf die gleiche Energie gelegt. Die Energien der Fluoreszenzübergänge wurden den untenstehenden Messungen (Abbildung 4.5.4) entnommen. Dabei ist zu beachten, daß für Anregungsspektren die Phononverbreiterung des elektronischen Überganges auf der höherenergetischen Seite des elektronischen Überganges liegt, für Fluoreszenzspektren jedoch auf der niederenergetischen Seite. Neben der Phononverbreiterung spielt auch noch die Dispersionsverbreiterung sowie die Verbreiterung infolge einer Gitterrelaxation eine Rolle. Die Dispersionsverbreiterung kommt daher, daß elektronische Übergänge zwischen dem Valenzband und dem unteren Leitungsband (siehe Abbildung 4.3.1, eingezeichnet sind drei grüne Pfeile Nr.1,2,3, die drei Möglichkeiten der Absorption aufzeigen) nicht nur am Γ -Punkt (d.h. dem Zentrum der Brillouin-Zone) möglich sind, sondern im gesamten k-Raum innerhalb der Brillouin-Zone, wie er in der Abbildung 4.3.1 gezeigt ist.

Bei der Verbreiterung infolge einer Gitterrelaxation handelt es sich um eine Verbreiterung der Absorptions- und Fluoreszenz-Übergänge durch Verschiebung oder Auslenkung des angeregten Ions aus der Gleichgewichtslage relativ zum Grundzustand. Die nachfolgende Abbildung 4.5.3 zeigt die zu den jeweiligen elektronischen Gitterzuständen gehörenden Schwingungszustände, die sich durch unterschiedliche räumliche Ausdehnung des angeregten Zustandes im Gitter (unterschiedliche Schwingungsmoden des jeweiligen Komplexes) oder einer relativen Änderung der Gleichgewichtslage ergeben. Die Schwingungsparabeln des Gitter-Parameters Q , der die Änderung beschreibt, heißen Frank-Condon-Parabeln. Die Schwingung findet um die neue Gleichgewichtslage Q statt. Optische Übergänge in diesem System sind schnell gegenüber der Gitterrelaxation, weshalb sie mit senkrechten Pfeilen dargestellt werden. Relaxationen zwischen den Schwingungszuständen innerhalb einer Parabel können in Zeiten $\leq 2\mu\text{s}$ erfolgen. Befinden sich die Energieniveaus der SE-Ionen innerhalb der Absorptionsbande (siehe Abbildung 4.5.3) eines solchen elektronischen Gitterzustandes, so können während der Relaxation eines Elektrons innerhalb der Parabeln diese SE-Niveaus resonant besetzt werden oder Energie an den Gitterzustand zurücktransferieren. Die Energie kann dann innerhalb der Parabeln weiter relaxieren. Bei Resonanz des SE-Zustandes mit dem elektronischen Zustand des Gitters hingegen kann die Energie nicht mehr innerhalb der Parabeln „weg-dissipieren“. In diesem Fall können die SE-Niveaus zum Auffangen der Energie dienen. Liegt das SE-Niveau etwas niedriger (z.B. 1-2 Phononen) ist auch ein Rücktransfer zum Gitter untersagt. Dies

scheint (siehe Kapitel 5 & 6 & 7) für das $\text{Ho-}^5\text{F}_3$ zuzutreffen, die Resonanz auch für das $\text{Tm-}^1\text{G}_4$ und das $\text{Tm-}^1\text{D}_2$.

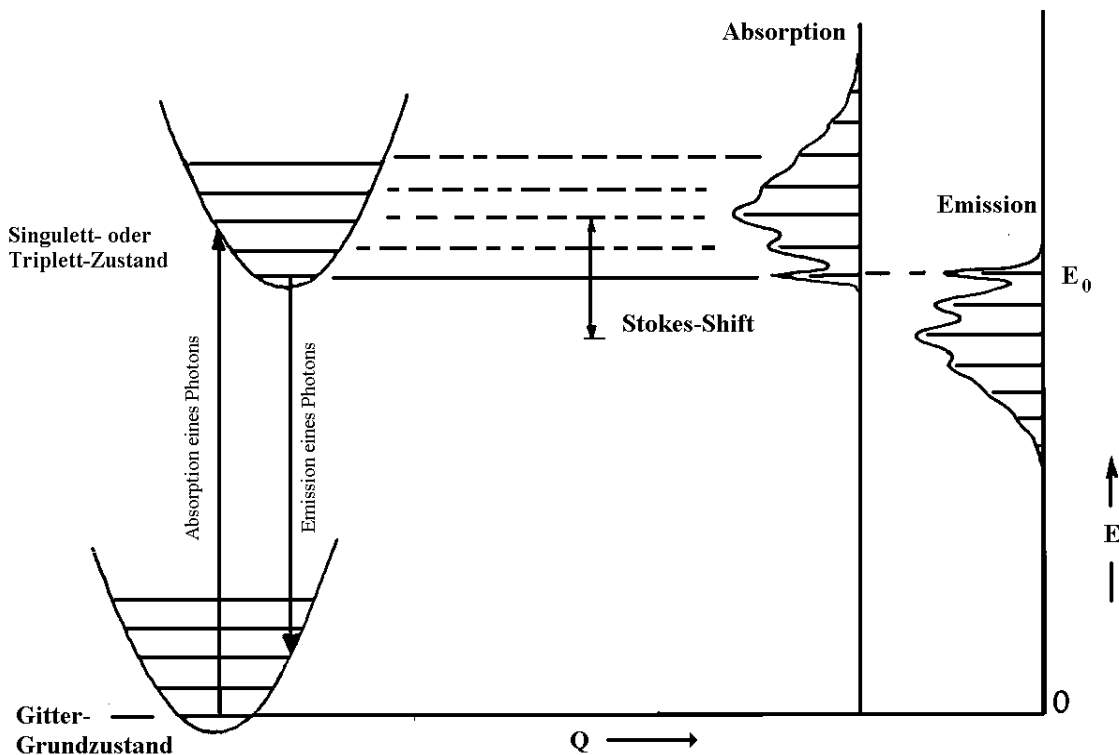


Abbildung 4.5.3 Frank-Condon-Parabeln des Gittergrundzustands und des Singulett- oder Triplet-Zustandes in Abhängigkeit der Gitterrelaxation Q . Eingezeichnet ist die Absorption eines Photons aus dem Grundzustand in den angeregten Zustand sowie die anschließende Emission - nach Relaxation des angeregten Elektrons über die Schwingungszustände - vom angeregten Zustand in den Grundzustand. Die sich so aus den Absorptionen und Emissionen ergebenden sichtbaren Banden sind rechts dargestellt.

Abbildung 4.5.1 läßt sich damit auf folgende Weise verstehen. Für das ungestörte Gitter (schwach gestörte O_h -Symmetrie) ist die Absorption aus den beiden t_{1u} -Zuständen erlaubt. Durch Dispersionsverbreiterung sowie bei Ankopplung an das Phononen-Feld verbreitern sich die Übergänge und die Absorption resultiert damit in einen breiten Absorptionspeak (Abbildung 4.5.1., ungestörter Oktaeder). Die Absorption erfolgt aus den unteren Zuständen des Valenzbandes, bzw. der Molekülorbitale. Daher mißt man eine Absorption von $\sim 40000\text{cm}^{-1}$ (4.96eV), die aber nicht der energetischen Bandlücke Valenzband-Leitungsband entspricht.

Für C_{3v} -Symmetrie hingegen sieht man die Aufspaltung des t_{1u} -Zustandes in vier Übergänge (Abbildung 4.5.2, gestörter Oktaeder), die in Abbildung 4.5.1, ebenfalls verbreitert, deutlich zu sehen sind. Diesen Übergängen ist auch die mit „2“ bezeichnete breite Absorption in Abbildung 4.3.2 zuzuordnen. Auch hier gilt, daß die gemessene Absorption nicht der Bandlücke zuzuordnen ist.

Die mit „1“ bezeichnete Struktur in Abbildung 4.3.2 kennzeichnet den Übergang Oberkante Valenzband – Unterkante unteres Leitungsband. Ob es sich hierbei um einen Inter-

band-Übergang wie in Halbleitern handelt oder um einen magnetischen Dipol-Molekül-Übergang $e_g(\sigma^a) \rightarrow a_{1g}(\sigma^a)$ (siehe Abbildung 4.5.2), ist bisher noch nicht geklärt.

Die Symmetrierauswahlregeln erlauben für den „ungestörten“ Kristall nur Triplett-Emissionen, für den „gestörten“ Kristall in C_{3v} -Symmetrie jedoch eine Singulett- und eine Triplett-Fluoreszenz. Nun wurden bei Röntgenanregung⁴ des $CsCdBr_3$ zwei breite Fluoreszenzen, deren Maxima bei 13330cm^{-1} und 17500cm^{-1} liegen, gefunden. Um diese entsprechend den Auswahlregeln zuordnen zu können, wurden Anregungs- und Fluoreszenzspektren zwischen 10000cm^{-1} und 45000cm^{-1} gemessen⁴, deren Verlauf in Abbildung 4.5.4 dargestellt ist.

Wirtsgitter Absorption / Emission

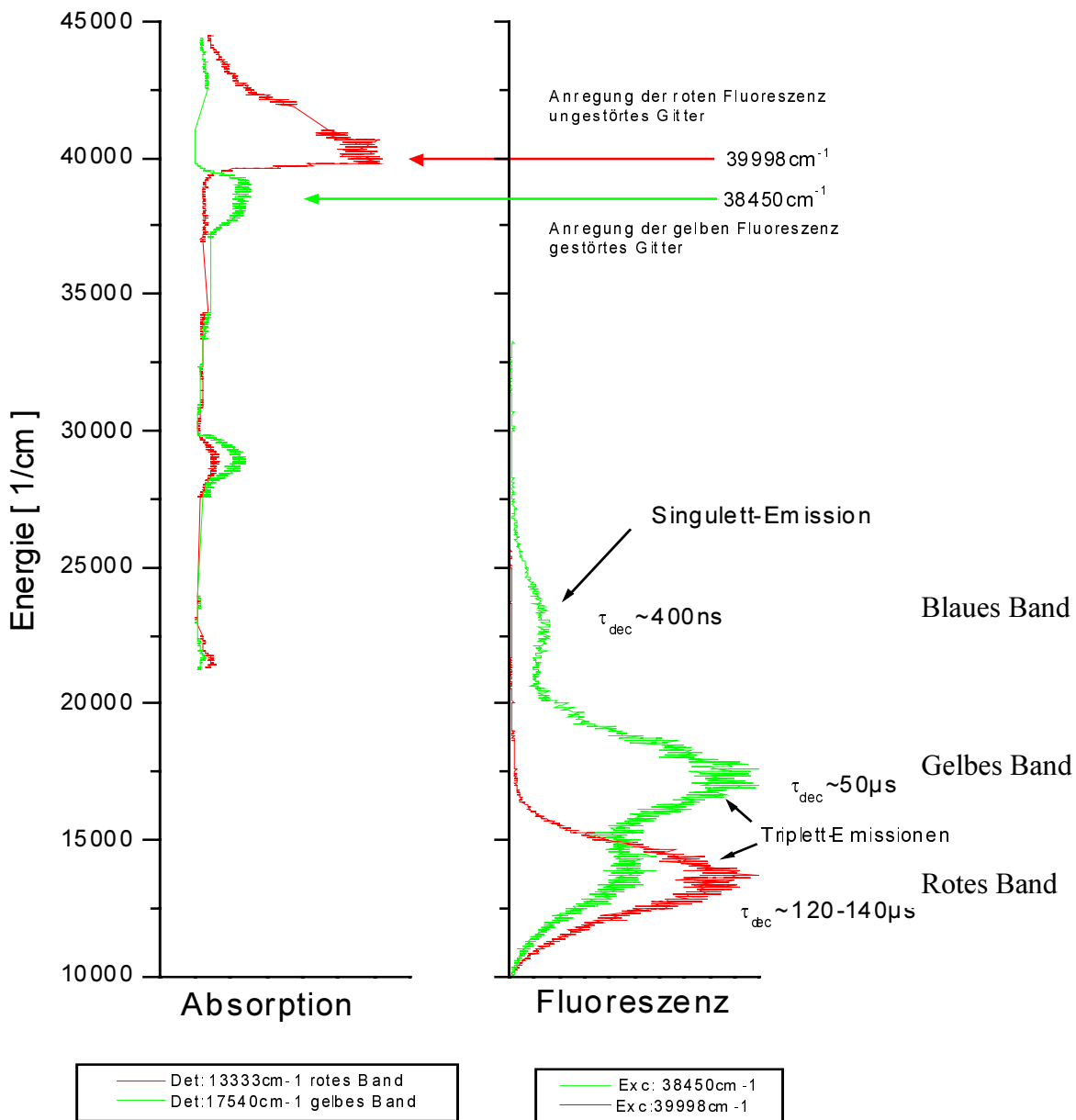


Abbildung 4.5.4 Absorption und Emission des Wirtsgitters im undotierten CsCdBr₃. Die Unterbandanregung bei 38450cm⁻¹ zeigt die grün-gezeichnete Fluoreszenz, Leitungsbandanregung bei 39998cm⁻¹ zeigt die rot-gezeichnete Fluoreszenz

Da bei Anregung in das Leitungsband überwiegend rote Fluoreszenz (von 10000cm⁻¹ bis 16500cm⁻¹, rotes Band) mit einer Lebensdauer von 120μs – 140μs zu beobachten ist, und das Leitungsband von den regulären, d.h. ungestörten [CdBr₆]⁴⁻Oktaedern stammt, wird diese Fluoreszenz als Emission der Triplett-Zustände des ungestörten Oktaeders angesehen. Die Breite der Fluoreszenz resultiert aus der Relaxation des angeregten Gitters. Die gelbe (16000cm⁻¹ bis 20000cm⁻¹, gelbes Band) Triplett (³Γ₁)-Emission und die blaue Singulett (¹Γ₁)-Emission (20000cm⁻¹ bis 26500cm⁻¹, blaues Band), die erst bei Anregung in die Unterbandabsorption zu sehen sind, werden dagegen den gestörten Oktaedern zugeordnet. Auch hier läßt sich die spektrale Breite der Emission über eine Relaxation des

Gitters erklären, die einen entsprechenden Stokes-Shift hervorruft. Für beide Anregungen muß ein Spin-Flip stattfinden, um vom Singulett Zustand $^1\Gamma_1^+$ zum Triplett-Zustand $^3\Gamma_1^+$ zu gelangen. Dieser Prozeß muß jedoch sehr schnell sein und unter der experimentellen Nachweisgrenze von 20ns liegen. Der Hauptanteil am Stokes-Shift zwischen Absorption und Emission liegt jedoch darin begründet, daß die Absorption aus den unteren Valenzbandzuständen erfolgt und die Emission in den obersten Valenzbandzustand erfolgt.

Wie aus dem Termschema in Abbildung 4.5.2 zu entnehmen ist, handelt es sich für die rote ($\leq 16500\text{cm}^{-1}$) und gelbe ($\leq 21000\text{cm}^{-1}$) Emission jeweils um Triplett-Fluoreszenz, die Spinverboten ist. Daher kommen auch die Lebensdauern von $\tau=50\mu\text{s}$ für die gelbe Emission des gestörten Oktaeders und $\tau=120\mu\text{s}$ für die rote Fluoreszenz des ungestörten. Die blaue Fluoreszenz hingegen stellt die Singulett-Emission des gestörten Oktaeders dar. Da der Singulett Übergang Spin-erlaubt ist, hat diese Fluoreszenz auch nur eine sehr kurze Lebensdauer von $\tau\sim 400\text{ns}$. Diese Fluoreszenz entspricht dem Übergang unterster Leitungsbandzustand \Rightarrow oberster Valenzbandzustand, und ist mit einer Energie $\leq 28000\text{cm}^{-1}$ (3.47eV) deutlich geringer als die Energie der Absorption (siehe Stokes-Shift letzter Absatz). Daß die rote Triplett-Emission auch bei Anregung des gestörten Oktaeders zu sehen ist, deutet bereits auf einen Energietransfer von gestörten zu ungestörten Plätzen hin. Der Transfer, der sich in einem Fütterungsprozeß zeigen sollte, ist jedoch zu schnell, um experimentell aufgelöst werden zu können. Es wird kein Fütterungsprozess beobachtet. Diese Messungen zeigen, daß im CsCdBr_3 sehr schnelle Relaxationskanäle vorhanden sind, die von Fremdatomen genutzt werden können, wenn deren elektronische Zustände passend liegen, bzw. die Energiedifferenzen übereinstimmen. Die Dispersionsverbreiterung und Gitterrelaxation in Emission wie in Absorption ermöglicht zudem die Überbrückung großer Energiedifferenzen zwischen SE-Niveaus.

Literatur

¹ McPherson, G.L., McPherson A.L., Altwood, J.L. (1980), J.Phys.Chem.Solids **41**, p.495

² Giacovazzo, C., (1992), Oxford University Press, *Fundamentals of Crystallography*

³ B.Bleeker, A.Meijerink, Studienarbeit, 19.10.1998, Universität Utrecht

⁴ R.Demirbilek, Dissertation, to be published

⁵ P.W. Atkins, Molecular Quantum Mechanics, p.262