

5 SE-Dotiertes CsCdBr₃

Der Wirtskristall CsCdBr₃ eignet sich aufgrund seiner Struktur und seines Gefüges, wie in Kapitel 4 beschrieben, sehr gut zum Einbau von Fremdatomen. In diesem Kapitel wird die gezielte Dotierung mit SE³⁺-Ionen behandelt.

5.1 Vergleich der Dotierungs-Ionen mit den Ionen des Wirtskristalls

Die Dotierung mit Fremdionen muß unter Erhalt der Ladung erfolgen. Aufgrund der Ladungen der einzelnen Ionen (Cs:+1; Cd:+2; SE:+3) sind zwei Möglichkeiten denkbar. Erstens, ein SE-Ion ersetzt ein Cs-Ion und ein Cd-Ion. Zweitens, zwei SE-Ionen ersetzen drei Cd-Ionen. In beiden Fällen ist der Ladungserhalt gegeben. EPR-Messungen¹ haben ergeben, daß die dabei entstehenden SE-Ionenpaare ungefähr den Abstand 5.9Å zueinander haben. Der Einbau auf den Cd²⁺-Plätzen ist damit bestätigt und das Ergebnis weist bereits auf eine bestimmte Konfiguration hin. Vergleicht man nun die Ionenradien in Tabelle 5.1.1, sieht man, daß die Übereinstimmung der Radien der SE³⁺-Ionen mit dem Cd²⁺-Ion sehr gut ist. Lediglich das Pr³⁺-Ion ist ~4% und das La³⁺-Ion ~8% größer.

Tabelle 5.1.1 Ionenradien des Cd²⁺ und der SE³⁺-Ionen

SE-Ion	Ionenradius (Koord.:6) [Å]	Änderung zum Cd ²⁺	Atommasse
Cd ²⁺	0.95		112.41
La ³⁺	1.032	+8,6 %	138.9
Tm ³⁺	0.88	-7 %	168.93
Ho ³⁺	0.901	-5%	164.93
Pr ³⁺	0.99	+4%	140.9

Die Auswirkungen der Größenunterschiede, des Ladungsunterschiedes zu Cs⁺ und Cd²⁺ und der Massendifferenzen auf das Wirtsgitter und die entstandenen optischen Zentren werden in Abschnitt 5.2.1, Abschnitt 5.2.2 und Abschnitt 5.3 dieses Kapitel beschrieben.

5.2 Optische Zentren der SE³⁺-Ionen

Wie bereits in Abschnitt 5.1 aufgezeigt, gibt es zwei Einbau-Möglichkeiten. Ersetzt das SE³⁺-Ion ein Cd²⁺-Ion und ein Cs⁺-Ion, handelt es sich um einen Einzelionenplatz mit C_s-Symmetrie (auch: a-Platz) genannt. Werden aber drei Cd²⁺-Ionen durch zwei SE³⁺-Ionen ersetzt, sind mehrere Zentren denkbar, die die Bedingung des Ladungserhaltes erfüllen. Möglich ist, daß die beiden SE³⁺-Ionen auf benachbarten Plätzen einbauen, also ein asym-

metrisches Paar bilden ($\text{SE}^{3+} - \text{SE}^{3+} - \text{V}_{\text{Cd}}$). Die Cd-Leerstelle läge dann auf einer Seite der SE-Ionen. Möglich wäre auch ein Paarzentrum mit der Cd-Leerstelle zwischen den beiden SE-Ionen ($\text{SE}^{3+} - \text{V}_{\text{Cd}} - \text{SE}^{3+}$). Eine dritte Möglichkeit ist ein SE^{3+} -Ion – Leerstellen-Paar mit der Ladungskompensation durch das zweite SE^{3+} -Ion innerhalb der $[\text{CdBr}_6]^{4-}$ -Kette (z.B.: $\text{SE}^{3+} - \text{V}_{\text{Cd}} - \text{Cd}^{2+} - \text{SE}^{3+}$). Diese drei Möglichkeiten haben alle C_{3v} -Symmetrie. Sie haben statistisch alle die gleiche Einbauwahrscheinlichkeit.

Platzselektive Spektroskopie an $\text{SE}^{3+}:\text{CsCdBr}_3$ ² zeigte drei Majoritätszentren und ein Minoritätszentrum. Ein Hauptzentrum wurde mit C_s -Symmetrie analysiert und dem Einzelion-Platz zugeordnet. Die beiden anderen Hauptzentren hatten C_{3v} -Symmetrie. Eines dieser beiden Zentren zeigte Quanten-Hochkonversion und wurde b-Platz genannt, das andere c-Platz. Der Minoritätsplatz hatte ebenfalls C_{3v} -Symmetrie wurde jedoch nur für eine Anregung nachgewiesen und nicht näher untersucht. Welche der drei oben aufgezeigten Möglichkeiten jeweils den beiden C_{3v} -Majoritätsplätzen zugeordnet werden muß, läßt sich nicht allein aufgrund der platzselektiven Spektroskopie entscheiden.

5.2.1 Madelung-Energien der Einbauzentren

Zieht man die Madelung-Energien dieser vier Zentren im Vergleich zum regulären Kristall zu Hilfe, kann man relative Aussagen über die Stabilität und prinzipielle Einbauwahrscheinlichkeit dieser Zentren treffen. Die Madelungsummen im CsCdBr_3 haben keine für einen Gittertyp allgemeingültige Aussage mehr, sondern sie müssen für jedes Ion / Zentrum einzeln berechnet werden. Der Begriff Madelungsumme / Madelungenergie wird fortan nur analog verwendet. Dies liegt an der Struktur des CsCdBr_3 . Man muß bei der Berechnung der Madelungsummen auch bedenken, daß CsCdBr_3 eine hexagonale Struktur hat. Die Berechnung der Madelungsumme über die Methode der Einheitszellen, welche jeweils Ladungsneutralität besitzen, und somit schneller konvergieren sollte, ergibt jedoch Multipol-Beiträge im Aufpunkt der Summe und ist somit nicht verwendbar. Die Methode der Aufsummierung ladungsneutraler Kugelschalen konvergiert sehr schlecht. Die einzige zuverlässige Methode ist die Berechnung der Madelung-Energien über die Ewald-Summen^{3,4}.

Man erhält für den **Cd-Platz** im regulären Gitter: $-0.95/\text{\AA}$ oder -13.65eV

Für den **Cs-Platz** im regulären Gitter: $-0.515/\text{\AA}$ oder -7.415eV

Mit diesen Werten kann man nun Madelungsummen aufstellen und die Energien / Energieänderungen bezüglich des regulären Gitters für einzelne Zentren berechnen. Dabei liegt folgender Ansatz zugrunde:

Die Madelung-Energie eines Zentrums ergibt sich aus den Coulomb-Wechselwirkungen (=WW) der Ionen innerhalb des Zentrums mit sich selbst (Z') und jedes einzelnen mit den umgebenden Ionen (Z)

$$S_N = S_{\text{int}} + S_{\text{ext}} = \sum_{i>j=1}^N \frac{Z'_i \cdot Z'_j}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^N \sum_{k=N+1}^{\infty} \frac{Z'_i \cdot Z_k}{r_{ik}}$$

Dabei beschreibt S_{int} die Coulomb-Energie durch Wechselwirkung innerhalb des Zentrums und S_{ext} dasselbe für die WW mit den umgebenden Ionen.

$$S_{\text{ext}} = \sum_{i=1}^N Z'_i \cdot \left[\sigma_i - \sum_{j \neq i}^N \frac{Z_j}{r_{ij}} \right]; \quad S_{\text{int}} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j=1}^N \frac{Z'_i \cdot Z'_j}{r_{ij}}$$

mit der Madelung-Summe

$$\sigma_i = \sum_{k \neq i}^{\infty} \frac{Z_k}{r_{ik}}$$

Dies ergibt nach einer Umformung und Reindizierung

$$S_N = \sum_{i=1}^N Z'_i \cdot \sigma_i - \frac{1}{2} \cdot \sum_{i=1}^N Z'_i \cdot \sum_{j \neq i}^N \frac{2 \cdot Z_j - Z'_j}{r_{ij}}$$

Folgende Ergebnisse wurden damit erzielt:

Tabelle 5.2.1 Energieabsenkung der Madelungenergien der einzelnen Zentren

Zentren	Energieabsenkung zum reg. Gitter [eV]	ΔE zum Vor- gänger [eV]	Bezeichnung
$SE^{3+} - V_{Cd} - SE^{3+}$	-14.98		Symm. Paar, b-Platz
$SE^{3+} - Cd - V_{Cd} - SE^{3+}$	-11.43	3.55	c-Platz ?
$SE^{3+} - Cd - Cd - V_{Cd} - SE^{3+}$	-10.36	1.07	
$SE^{3+} - Cd - Cd - Cd - V_{Cd} - SE^{3+}$	-9.84	0.51	
$SE^{3+} - SE^{3+} - V_{Cd}$	-8.56	1.28	Asymm. Paar
$SE^{3+} - Cd - V_{Cd} - Cd - SE^{3+}$	-7.49	1.07	
$SE^{3+} - V_{Cs}$	-9.29		a-Platz, Einzelion

Diese Betrachtung zeigt, daß der symmetrische Paarplatz energetisch am günstigsten ist, gefolgt von 3 Paarplätzen, deren Kompensation innerhalb der Kette stattfindet. Der Einzelionplatz (a-Platz / C_s -Platz) folgt an vierter Stelle. Der asymmetrische Paarplatz ist zwar noch energetisch günstiger als das reguläre Gitter, jedoch deutlich ungünstiger als die anderen Paarplätze. Gegen den asymmetrischen Paarplatz sprechen auch Berechnungen

von B.Malkin⁵, demzufolge die starke Wechselwirkung zwischen beiden SE-Ionen zu einer großen Kristallfeld-Aufspaltung führt, die experimentell aber nicht beobachtet wurde.

Der symmetrische Paarplatz wird dem Platz zugewiesen, der für die Quantenhochkonversion verantwortlich ist. Dies geschieht aufgrund optischer Messungen^{2,7}, EPR-Messungen und theoretischer Berechnungen. Die aus den polarisierten optischen Messungen extrahierte Aufspaltung des Tm-³H₆-Grundzustandes und die Zuweisung für den symmetrischen Paarplatz wurde durch EPR⁶-Messungen bestätigt. Folgende Abstände der SE-Ionen im symmetrischen Paarplatz wurden dabei gemessen:

Tabelle 5.2.2 Paar-Abstand der SE-Ionen

SE-Ion	SE ³⁺ -V _{Cd} -SE ³⁺ -Zentrum [Å]	Änderung zum regulären Gitter	
Pr ³⁺			
Tm	5.943	0.779Å	11.58%
Ho	5.937	0.785Å	11.67%
Yb	5.962	0.76Å	11.3%

Kristallfeldrechnungen⁶ an SE³⁺:CsCdBr₃ unterstützen diese Zuordnung. Erste Untersuchungen⁷ haben ergeben, daß dieser Platz gerade für niedrige Dotierungen überwiegend gebildet wird, was auch mit der niedrigen Madelungenergie vereinbar ist. Eine eindeutige Zuweisung für den zweiten C_{3v}-Platz läßt sich nicht treffen. Die Zuweisung in der Tabelle 5.2.1 geschieht unter Vorbehalt und ist nur auf die Berechnungen zur Madelung-Energie gestützt.

Die drei Majoritätszentren, a-Zentrum, b-Zentrum, c-Zentrum werden zunächst statistisch, ohne Berücksichtigung der Gitterenergie, gleich wahrscheinlich gebildet. Wird im Folgenden vom Paarplatz gesprochen, so bezieht sich dies stets auf den symmetrischen Paarplatz, sofern nichts anderes explizit erwähnt ist.

Damit ergibt sich folgendes Bild der Hauptzentren in CsCdBr₃.

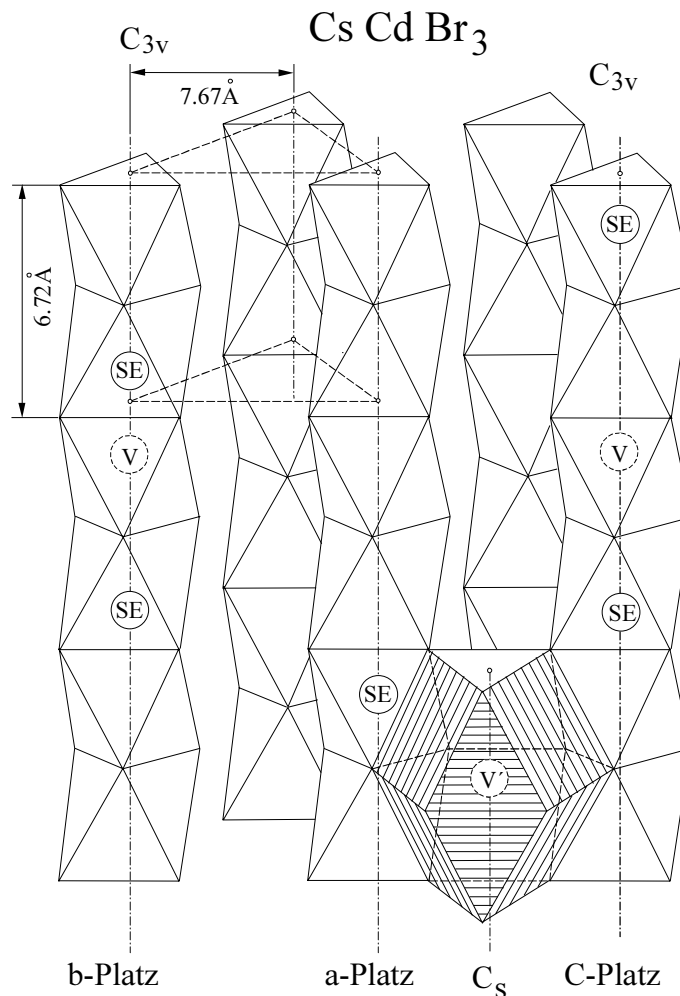


Abbildung 5.2.1 Die drei SE^{3+} -Ionen-Zentren. Die Paarplätze haben C_{3v} -Symmetrie, der Einzelionen-Platz C_s -Symmetrie.

5.2.2 Erwartete Paarzentren in den dotierten Kristallen

Um weitere Informationen über den Energietransfer zwischen den Tm-Ionen und von Tm-Ionen zu Ho-Ionen zu erhalten, wurden Kristalle mit unterschiedlicher SE-Ionen-Konzentration und unterschiedlicher Kodotierung hergestellt (siehe Kapitel 2). Die Dotierung beeinflusst den statistischen mittleren Abstand zwischen zwei Paaren. Auch die Paarzusammensetzung, Häufigkeit der Paare einer Ionen-Art oder gemischter Paare, wird durch die Dotierung beeinflusst. Für die Berechnung der Wahrscheinlichkeiten, eine Paarkonfiguration zu erhalten, wurde vorausgesetzt, daß die gleichen Einbaubedingungen und Einbauwahrscheinlichkeiten für alle SE-Ionen herrschen. Die berechneten Werte werden in Tabelle 5.2.4 gezeigt. Daß es sich hierbei nur um eine grobe Abschätzung handelt, kann man schon an den Überlegungen zur Madelung-Energie sehen. Die Wahrscheinlichkeit gibt nicht die absolute Wahrscheinlichkeit für die Bildung dieses Zentrums an. Sie bezieht sich nur auf die Verteilung innerhalb der Paare.

Einen entscheidenden Einfluß auf diese Wahrscheinlichkeiten nehmen die Ionenradien. Tm und Ho haben recht ähnliche Ionenradien. Der Radius des La ist aber deutlich größer (siehe Tabelle 5.1.1) und führt anscheinend zu Verzerrungen / Verschiebungen im Kristallgitter. Deshalb ist in dem La-dotierten Kristall die in Tabelle 5.2.4 angenommene Wahrscheinlichkeit nicht erfüllt. Dies zeigt sich deutlich (siehe Kapitel 6 und Kapitel 7) im Tm-¹G₄-Anregungsspektrum und den zugehörigen Dynamik-Messungen.

Zum Abschätzen des kleinsten Abstandes eines Ho-Ions zu einem Tm-Tm-Paar wird zunächst eine Art unverdünnter Kristall angenommen, d.h. in jeder Elementarzelle um das angeregte Paar sitzen wiederum zwei SE-Ionen. Überschlägt man nun anhand der berechneten Wahrscheinlichkeiten in Tabelle 5.2.4 das Verhältnis von einem Tm-Tm-Paar zu dem nächsten Ho-Ion in einem Tm-Ho-Paar oder Ho-Ho-Paar für die drei Ho-kodotierten Kristalle, erhält man folgende Resultate:

Tabelle 5.2.3 Anzahl Tm-Tm-Paar zu Ho-Ionen

Kristall	Verhältnis Tm-Paar zu Ho-Ion
0.25%Tm:0.0001%Ho	12490 zu 1
1%Tm:0.1%Ho	4.77 : 1
0.5%Tm:0.5%Ho	1 zu 3

Da pro Elementarzelle (=EZ) zwei Tm-Ionen einbauen können, entspricht das Verhältnis auch der Anzahl EZ mit Tm-Paaren zur Anzahl der Ho-enthaltenden Zellen. Am Beispiel des 0.25%Tm:0.0001%Ho:CsCdBr₃ bedeutet das: Alle 12490 Tm-Paare sitzt ein Ho-Ion. Die 12490 Tm-Paare okkupieren ein Volumen von $\sim 4.28 \cdot 10^6 \text{ \AA}^3$, dies entspricht einem Radius, bei Annahme eines Kugelvolumens, von $r \sim 100 \text{ \AA}$. Der mittlere Abstand eines Tm-Tm-Paares zu einem Ho-Ion beträgt demnach $\sim 100 \text{ \AA}$.

Die entsprechenden Überlegungen führen in den beiden anderen Kristallen zu $\sim 7 \text{ \AA}$ bzw. direkter Nachbarschaft. Natürlich hat man in den realen Kristallen noch andere Einbauzentren und selbstverständlich keine unverdünnten Verhältnisse. Über die genauen Einbauwahrscheinlichkeiten oder Neigungen zu SE-Cluster-Bildung gibt es jedoch keine aussagekräftigen Untersuchungen.

Die folgende Tabelle gibt die erwartete Zusammensetzung sowie den kürzesten mittleren Abstand zwischen Tm-Tm-Paaren zu einem Ho-Ion an, sei es in einem Ho-Ho-Paar oder in einem Tm-Ho-Paar.

Tabelle 5.2.4 Erwartete Häufigkeitsverteilung der Paarkonfigurationen und mittlere Tm-Ho Abstände

Kristall	Paar-		Mittlerer Abstand Tm- Tm-Paar zu Ho-Ion
	Typ	Häufigkeit	
0.5%Tm	Tm-Tm	1	
0.1%Tm:1%La	Tm-La	0,165	
	Tm-Tm	0,008	
0.25%Tm:0.0001%Ho	Tm-Tm,	0,9992	~100Å
	Tm-Ho	0,8 E-4	
	Ho-Ho	0,16 E-8	
1%Tm:0.1%Ho	Tm-Tm,	0,826	~7Å
	Tm-Ho;	0,165	
	Ho-Ho	0,008	
0.5%Tm:0.5%Ho	Tm-Tm	0,25	Benachbart
	Tm-Ho	0,5	
	Ho-Ho	0,25	
1%Ho	Ho-Ho	1	

5.3 Phononenmoden des SE:CsCdBr₃

Nach einer näheren Betrachtung der SE-Ionen und der optischen Zentren im CsCdBr₃ gilt der letzte Abschnitt dieses Kapitels den Phononenmoden im dotierten Kristall. Die Phononenmoden spielen eine wichtige Rolle in den Energietransferprozessen. SE-Zentren weisen eine wichtige zusätzliche lokale Mode auf, die in reinem CsCdBr₃ nicht gefunden wurde. Aus diesem Grund werden die Phononenspektren erst in diesem Kapitel gezeigt.

Die Phononenmoden werden anhand des Yb- und Pr-dotierten CsCdBr₃ präsentiert, da für diese SE-Ionen keine weiteren Zentren und elektronische Übergänge die phononischen Seitenbanden überlagern.

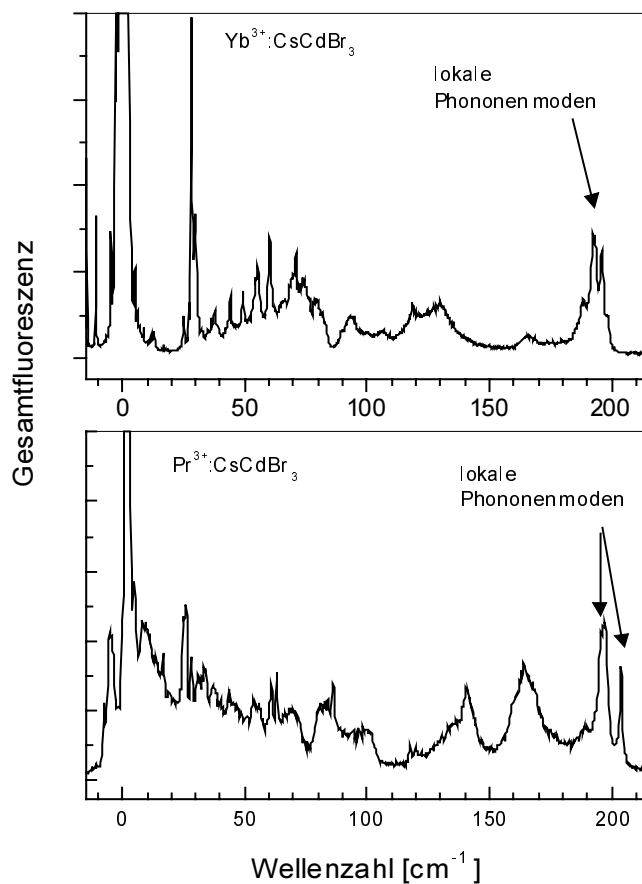


Abbildung 5.3.1 Ausschnitt der Anregungsspektren des $^2F_{5/2}$ in $\text{Yb}^{3+}:\text{CsCdBr}_3$ (oben) und des 1D_2 in $\text{Pr}^{3+}:\text{CsCdBr}_3$ (unten). Der elektronische Übergang liegt für Pr^{3+} bei 20386.9cm^{-1} und bei 10600.3cm^{-1} im Falle des Yb^{3+} . Die Wellenzahlen sind relativ zum elektronischen Übergang angegeben.

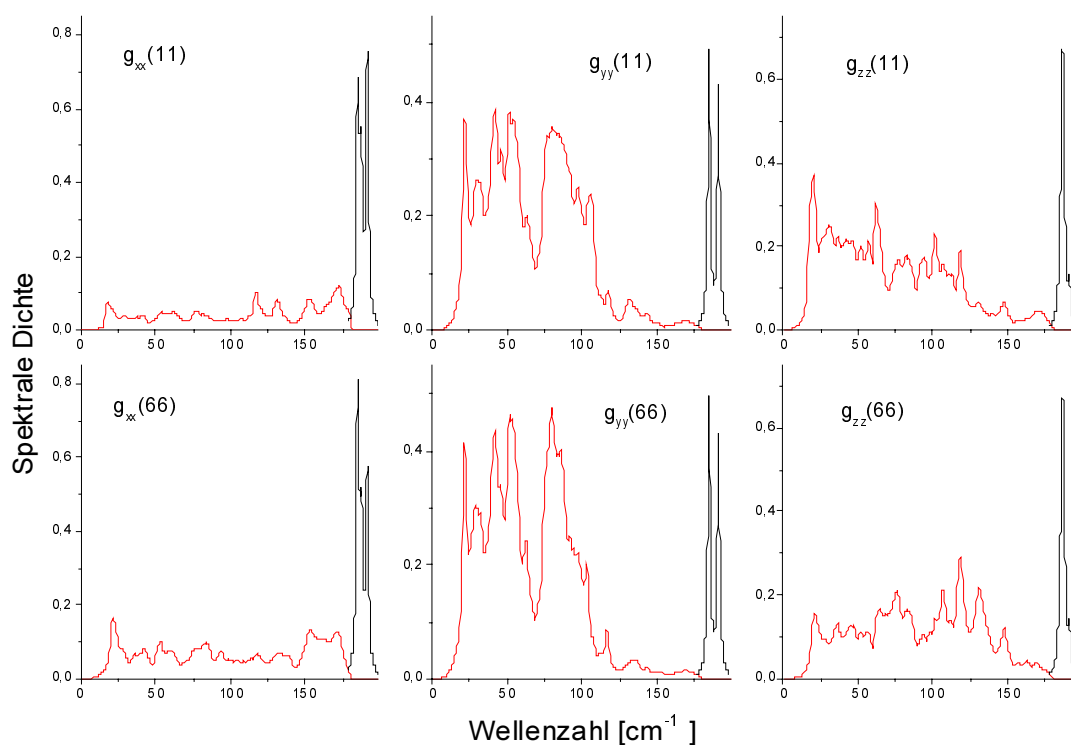


Abbildung 5.3.2 Allgemeine (rot) und lokale Phononenmoden (schwarz) nach Berechnungen von B.Malkin⁸ für $\text{Pr}^{3+}:\text{CsCdBr}_3$. Gezeigt sind die diagonalen Anteile der Korrelationsfunktion der Differenz der Verschiebungen

Theoretische Berechnungen von B.Malkin⁸ zur Schwingungsdynamik in SE:CsCdBr₃ geben eine gute Übereinstimmung mit den experimentell gefundenen Moden. Die beiden Moden bei $\sim 200\text{cm}^{-1}$ in Abbildung 5.3.2 zeigen die lokalen Schwingungsmoden der SE-Zentren. Diese sind, wie auch Abbildung 5.3.1 zeigt, in den optischen Spektren sehr stark vertreten und konnte auch in den theoretischen Berechnungen ermittelt werden. Die nachfolgende Tabelle gibt alle berechneten und experimentell gefundenen Phononenmoden an.

Tabelle 5.3.1 Schwingungen des CsCdBr₃-Gitters am Γ -Punkt der Brillouin-Zone

Symmetrie einer normalen Mode	aktiv	Frequenz [cm^{-1}]		
		berechnet	Gemessen Unsere Gruppe [5,7,8]	
B _{2u} (1)		179.0		
E _{1u} (1) LO		175.4	175.2	
A _{1g}	Raman	160.8		163.5
E _{1u} (1) TO	IR	149.9	155.3	
A _{2u} (1) LO		148.8	158.4	
E _{2g} (1)	Raman	118.0		110
E _{2u} (1)		117.4		
B _{2u} (2)		117.2		
B _{1g} (1)		112.6		
A _{2u} (1) TO	IR	105.0	109.3	
E _{1u} (2) LO		103.3	97.2	
E _{1u} (2) TO	IR	89.1	89.7	
E _{2g} (2)	Raman	79.5		78
E _{1g}	Raman	62.3		60
E _{1u} (3) LO		61.5	62.2	
E _{1u} (3) TO	IR	54.5	53	
B _{1u}		49.4		
E _{2g} (3)	Raman	47.5		42.5
A _{2u} (2) LO		37.8	40.9	
B _{1g} (2)		30.4		
E _{2u} (2)		29.1		
A _{2u} (2) TO	IR	26.1	30.3	
A _{2g}		18.5		

Phononen haben eine große Bedeutung für den Energietransfer, sei es für den nicht-resonanten Energietransfer oder bei der Multiphononen-Relaxation. Dabei hängt die Energiedifferenz, die von Phononen überbrückt werden kann von der maximalen Phononenenergie ab. Die Theorie des Energietransfers wird in der Einleitung zu Kapitel 7 beschrieben..

5.4 SE-Termschema in Gegenüberstellung mit den elektron. Zuständen des Wirtsgitters

Als letzter Punkt in diesem Kapitel werden die Termschemata des Tm und des Ho sowie des gestörten und ungestörten Gitters in einem Graphen dargestellt. Als gemeinsamer Null-Punkt wurden die Grundzustände der SE und die obersten Zustände des Valenzbandes des gestörten und ungestörten Oktaeders gewählt. Diese Wahl ist willkürlich, es gibt keine Information über die absolute Lage der Energieniveaus zueinander. Die Wahl wird gestützt durch die Fluoreszenz-Dynamik der SE, die auf eine Resonanz des $^1\Gamma_1$ des gestörten Oktaeders mit dem Tm- 1D_2 Niveau schließen lassen, sowie eine Resonanz des $^3\Gamma_1$ -Zustandes mit dem Tm- 1G_4 . Dadurch ergibt sich folgende vergleichende Darstellung.

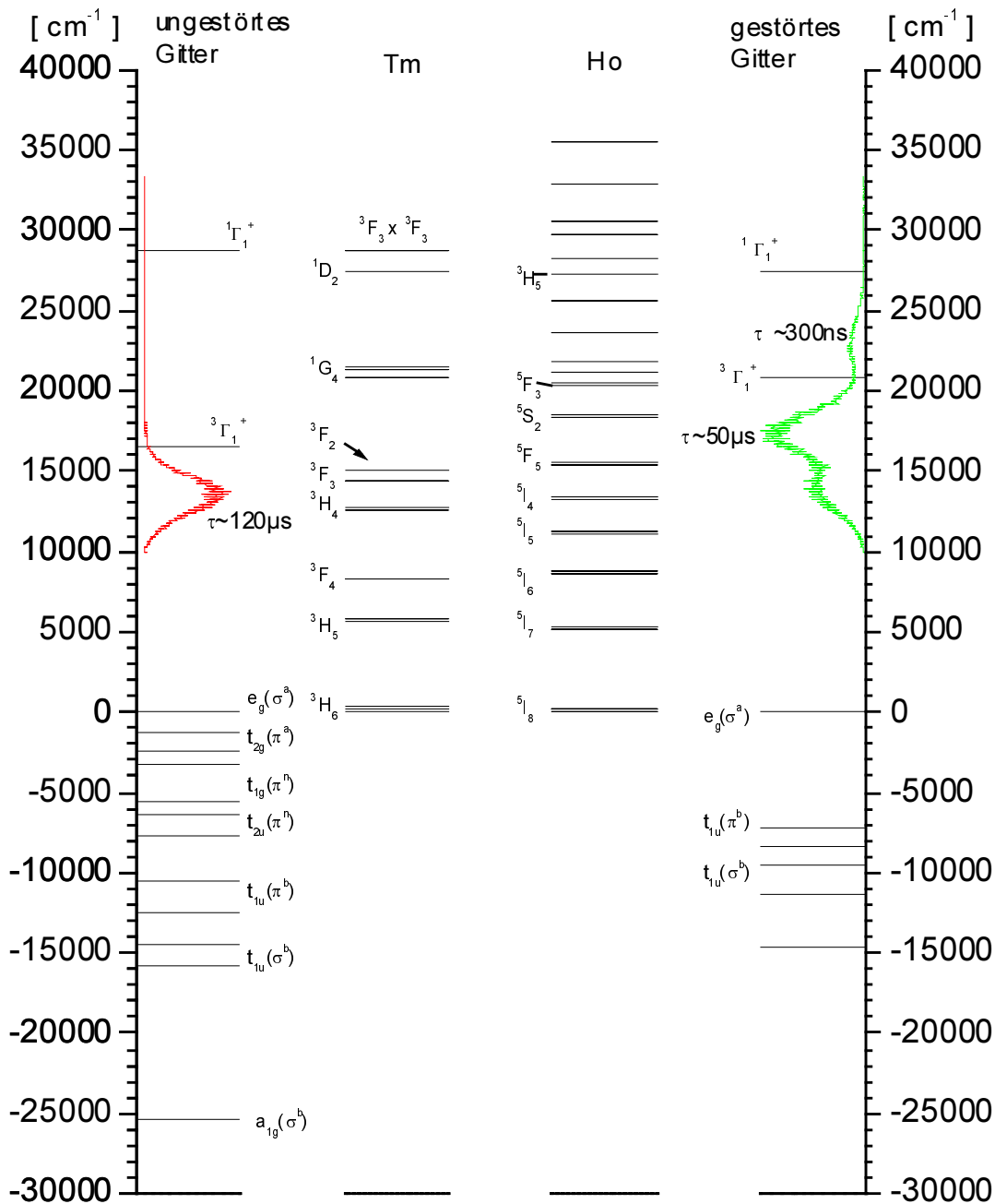


Abbildung 5.4.1 Relative Lage der SE-Niveaus zu den elektronischen Gitterzuständen in CsCdBr_3 .

Literatur

- ¹ L.M.Henling, G.L.McPherson, Phys.Rev.B, **16**, No11, 1Dec1977
- ² N:Bodenschatz, J.Neukum, J.Heber, J.of.Lumin. **66&67**, (1996), pp.213-218
- ³ P.Ewald, Ann. Physik **64**, (1921), p.253
- ⁴ Kittel, Solid State Physics, Appendix A, 2nd Edition
- ⁵ B.Malkin, priv. Comm
- ⁶ Heber, J., Lange, M., Altwein, M., Malkin, B.Z., Rodionova, M.P., J. of Alloys and Comp., 275-277, (3998), pp181-185
- ⁷ N.J.Cockroft, G.D.Jones, D.C.Nguyen, Phys.Rev.B, **45**, No10, 1March1992-II, p.5187
- ⁸ B.Z.Malkin, A.I. Ishakova, J.Heber, M.Altwein, S.Kamba, G.Schaack, to be published