

# Das Temperaturverhalten der Phosphoreszenz und Fluoreszenz von $K_3CrF_6$

E. Koglin und W. Krasser

Zentralinstitut für Analytische Chemie der Kernforschungsanlage Jülich GmbH

(Z. Naturforsch. **28a**, 1131–1135 [1973]; eingegangen am 7. April 1973)

*The Temperature Dependence of Phosphorescence and Fluorescence in  $K_3CrF_6$*

The luminescence behaviour of crystalline  $K_3CrF_6$  is measured in the temperature range from 100 °K to 4.2 °K. The complex shows a very strong, broad fluorescence emission at temperatures lower than 20 °K, additionally also the phosphorescence transition can be observed. At temperatures higher than 20 °K only fluorescence is measured. The  $^2E \rightarrow ^4A_2$ -transition does not split suggesting  $O_h$ -site symmetry.

Excitation- and luminescence spectra at 4.2 °K are the basis for a calculation of the energy eigenvalues. The crystal field parameters are fitted by the experimental data. The vibrational sidebands of the electronic transitions  $^2E \rightarrow ^4A_2$  an  $^4T_2 \rightarrow ^4A_2$  are compared with Raman- and IR-results. From the temperature dependence and measured vibrational frequencies the zero phonon transitions of fluorescence and phosphorescence can be found.

## 1. Einleitung

Wird der relative Abstand der Potentialminima von  $^2E$  und  $^4T_2$  nach  $\Delta E = E_p - 1/2(A_F + E_F)$  für  $K_3CrF_6$  berechnet, so zeigt sich, daß das  $^4T_2$ -Minimum etwa 1000 cm<sup>-1</sup> unter dem  $^2E$ -Minimum liegt<sup>1</sup>. Diese Verbindung erfüllt damit die Voraussetzung für das Auftreten eines intensiven Fluoreszenzübergangs<sup>2</sup>. Eine bei 83 °K durchgeführte Lumineszenzuntersuchung zeigt einen entsprechenden breiten, unsymmetrischen  $^4T_2 \rightarrow ^4A_2$ -Fluoreszenzübergang<sup>3</sup>. Es wurde in der vorliegenden Arbeit das Temperaturverhalten dieses Übergangs bis zu 4,2 °K aufgenommen und der (0, 0) $^4T_2$ -Übergang mit seinen vibronischen Begleitbanden bestimmt. Weiterhin wurde untersucht, ob sich bei diesen tiefen Temperaturen auch der  $^2E \rightarrow ^4A_2$ -Phosphoreszenzübergang beobachten lässt. Aus den Luminesenzspektren und den Anregungsspektren können die Kristallfeldparameter  $D$ ,  $q$ ,  $B$ ,  $C$  und  $\beta$  ermittelt werden.

## 2. Experimentelles

Der polykristalline, isotrope  $K_3CrF_6$ -Komplex befand sich während der Messung in einem He-Verdampferkryostaten (Leybold VOK 4–300). Um den  $K_3CrF_6$ -Komplex möglichst wasserfrei untersuchen zu können, wurde die Substanz vor der Messung mehrere Tage im Kryostaten unter 10<sup>-5</sup> Torr

Sonderdruckanforderungen an Dr. E. Koglin, Zentralinstitut für Analyt. Chemie der Kernforschungsanlage Jülich GmbH, D-5170 Jülich 1, Postfach 365.

aufbewahrt. Die Anregung der Lumineszenz erfolgte durch Einstrahlung verschiedener Argonlaserlinien ( $\lambda = 514,5$  nm, 488 nm, 476,5 nm und 457,9 nm). Die Luminesenzspektren wurden photoelektrisch mit einem 1 m-Doppelgittermonochromator der Fa. Jarrell Ash aufgenommen. Zur Aufnahme des Anregungsspektrums wurde der 1 m-Monochromator auf die feste Wellenlänge von 12 108 cm<sup>-1</sup> (max. Lumineszenzintensität des  $^4T_2 \rightarrow ^4A_2$ -Übergangs) eingestellt. Als Anregungslichtquelle diente eine Xe-Lampe (XBO – 250 W). Diese Strahlung konnte mittels eines 0,25 m-Gittermonochromators der Fa. Jarrell Ash spektral zerlegt werden. Die Temperatur während der Messung betrug 4,2 °K.

Zur Messung der sehr schwachen Raman-Signale wurden alle zur Verfügung stehenden Laserlinien des Argonlasers, des quasikontinuierlichen Rubinlasers und des He-Ne-Lasers eingesetzt. Auswertbare Raman-Intensitäten ergab lediglich die Erregerlinie  $\lambda = 514,5$  nm des Argonlasers. Die Aufnahme der Infrarotspektren zwischen 4000 und 200 cm<sup>-1</sup> erfolgte an KBr-Preßlingen mit dem Modell 225 der Fa. Perkin-Elmer.

## 3. Meßergebnisse

In Abb. 1 ist das Temperaturverhalten der Lumineszenzbanden für den Temperaturbereich zusammengestellt, in welchem sich auch der  $^2E \rightarrow ^4A_2$ -Phosphoreszenzübergang beobachten lässt.

Zum Vergleich ist in Abb. 2 das Luminesenzspektrum des wasserhaltigen  $[K_3CrF_6] \cdot x H_2O$ -Kom-



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

plexes wiedergegeben. Eine wesentliche Änderung der Lumineszenzbanden gegenüber dem wasserfreien  $K_3CrF_6$ -Komplex wird nicht beobachtet. Ein Vergleich mit IR-Messungen deutet darauf hin, daß auch in  $K_3CrF_6$  eine geringfügige Menge an  $H_2O$ -Molekülen enthalten ist.

Da eine Einkristallherstellung des  $K_3CrF_6$ -Komplexes Schwierigkeiten bereitet, konnte eine direkte Tieftemperatur-Absorptionsmessung nicht durchgeführt werden. Die für die Berechnung der Kristalfeldparameter benötigten Absorptionsbanden wurden deshalb nach der Methode der Anregungsspektroskopie aufgenommen. Die Wellenzahlen der Lumineszenz- und Anregungsbanden bei  $4,2\text{ }^{\circ}\text{K}$  enthält Tabelle 1. Ebenfalls in Tab. 1 sind die aus Raman- und Infrarotmessungen gewonnenen Schwingungsfrequenzen zusammengestellt.

Im gesamten Temperaturbereich wird bei  $13\ 754\text{ cm}^{-1}$  ein „charakteristisches Loch“ im Phosphoreszenzbereich beobachtet (Abbildung 2).

## 4. Diskussion

### 4.1. Elektronenübergänge

$K_3CrF_6$  gehört zur kubischen Raumgruppe  $O_h^5 - Fm\ 3\ m$  mit einer Gitterkonstanten von  $a = 8,66\text{ \AA}$  und einem Cr-F-Abstand von  $1,84\text{ \AA}$ <sup>4,5</sup>. Bei kubischer Mikrosymmetrie der Fluoroktaeder ergibt sich die bekannte Kristalfeldaufspaltung der  $Cr^{3+}$ -Terme mit den für die Lumineszenz wichtigen Termen  $^4A_2$ ,  $^2E$  und  $^4T_2$ . Unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung erhält man folgende Termaufspaltung<sup>6</sup>

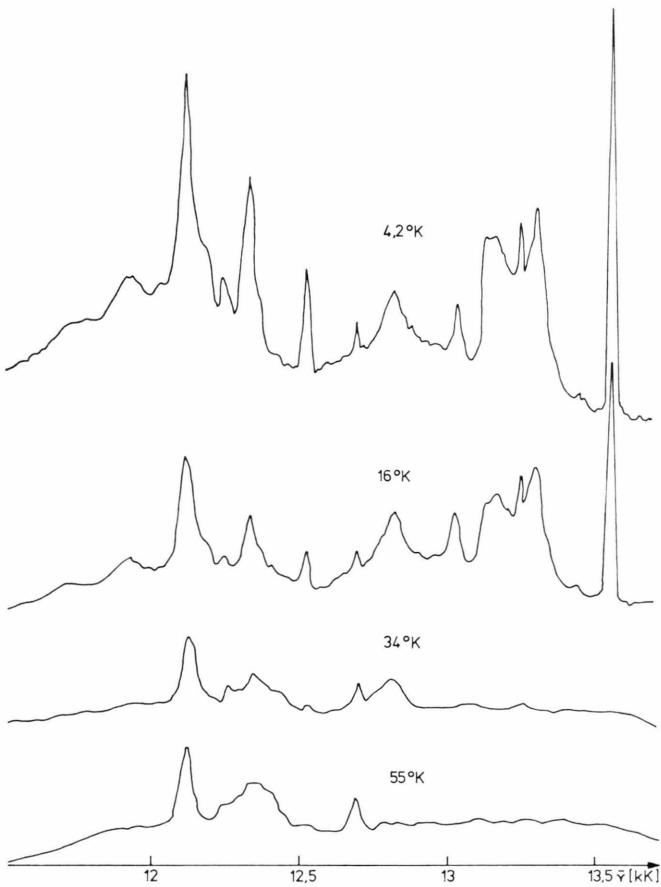
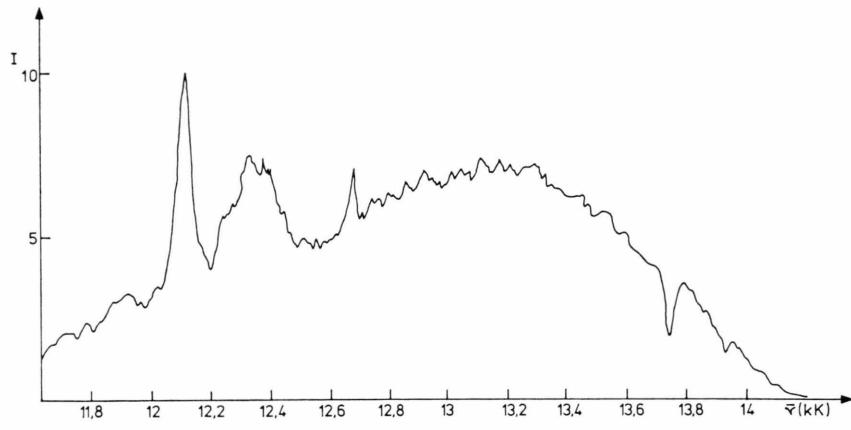
$$\begin{aligned} ^4A_2: \quad & G \times A_2 = G, \\ ^2E: \quad & E_1 \times E_1 = G, \\ ^2T_1: \quad & E_1 \times T_1 = E_1 + G, \\ ^4T_2: \quad & G \times T_2 = E_1 + E_2 + 2G. \end{aligned}$$

Eine Aufspaltung des Phosphoreszenzübergangs  $G(^2E) \rightarrow G(^4A_2)$  ohne Betrachtung des Jahn-Teller-Effekts ist also nicht zu erwarten. Im Phosphoreszenz-

Tab. 1. Wellenzahlen ( $\text{cm}^{-1}$ ) der Lumineszenzbanden, Absorptionsbanden, Raman-Frequenzen und Infrarotfrequenzen.

Banden	Lumineszenz		IR *	Ra	Anregungsspektrum	
	$\lambda_{\text{exc}} = 514\text{ nm}, T = 4,2\text{ }^{\circ}\text{K}$	$\bar{v}_{\text{max}}$			$\bar{v}_{\text{Fluor}} = 12\ 812\text{ cm}^{-1}, T = 4,2\text{ }^{\circ}\text{K}$	
	$\text{cm}^{-1}$	$\text{cm}^{-1}$	$\text{cm}^{-1}$	$\text{cm}^{-1}$	Abs. max. $\lambda(\text{\AA})$	$\text{cm}^{-1}$
$P_0(^2E \xrightarrow{0,0} ^4A_2)$	13 553	0			13 404	7 460
$P'_0$	13 537	16			13 746	7 275
$P_1$	13 479	74	82		14 190	7 047
$P_2$	13 421	132	148		14 628	6 836
$P_3$	13 287	266	278		16 425	6 088
$P_4$	13 243	310	310	304	23 142	4 321
			410	355	26 116	3 829
$P_5$	13 135	418			440	
$P_6$	13 023	530	565	554		
$P_7$	12 944	609	630	620		
$P_8$	12 828	725	720		880	852
$F_0(^4T_2 \xrightarrow{0,0} ^4A_2)$	12 812	0				
$F_1$	12 685	127				
$F_2$	12 516	296				
$F_3$	12 421	391				
$F_4$	12 330	482				
$F_5$	12 238	572				
$F_6$	12 108	704				
$F_7$	12 037	775				
$F_8$	11 928	884				
$F_9$	11 693	1 119				
$F_{10}$	11 549	1 263				

\* Unterhalb von  $200\text{ cm}^{-1}$  an  $[K_3CrF_6] \times H_2O$  entnommen aus: „Infrared Spectra of Inorganic Compounds“, R. A. Nyquist and R. O. Kogel, Academic Press, New York 1971.

Abb. 1. Temperaturabhängigkeit der Lumineszenzbanden von  $K_3CrF_6$ .Abb. 2. Fluoreszenz des  $[K_3CrF_6] \times H_2O$ -Komplexes bei  $24\text{ }^{\circ}\text{K}$ .

spektrum wird auch bei  $4,2\text{ }^{\circ}\text{K}$  keine Aufspaltung des  $0 - 0$ -Übergangs von  $G(^2E) \rightarrow G(^4A_2)$  an der Bande bei  $13\ 553\text{ cm}^{-1}$  beobachtet.

Der  $0 - 0$ -Übergang der Fluoreszenz lässt sich durch einen Vergleich mit den gemessenen Schwingungsfrequenzen bei  $12\ 812\text{ cm}^{-1}$  festlegen. Mit die-

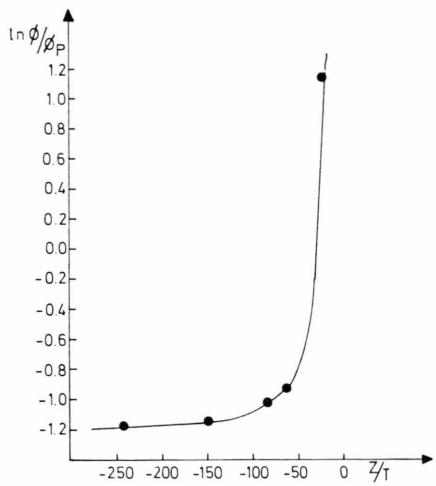
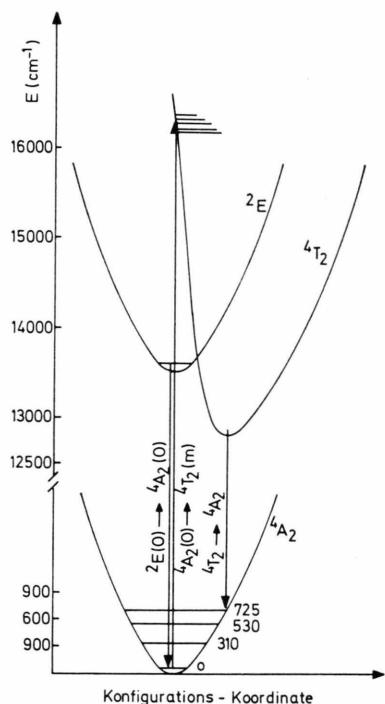
Abb. 4. Quantenausbeute von Fluoreszenz zur Phosphoreszenz bei verschiedenen Temperaturen,  $\ln \phi_F/\phi_P$  gegen  $Z/T$ .

Abb. 3. Fluoreszenz und Phosphoreszenz im Energie-Konfigurationsdiagramm.

sen Werten und dem Absorptionsübergang  ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$  bei  $16\,425\text{ cm}^{-1}$  lassen sich die Potentialfunktionen von  ${}^4A_2$ ,  ${}^2E$  und  ${}^4T_2$  des  $K_3CrF_6$ -Komplexes darstellen, vgl. Abbildung 3.

Mit den nach der Methode des starken Feldes von Tanabe und Sugano angegebenen Energiematrizen ist eine Energieeigenwertberechnung durchgeführt worden<sup>7</sup>. Die Kristallfeldparameter  $B$  und  $C$  wurden durch Anpassung an den gemessenen Energiewert von  ${}^2E = 13\,553\text{ cm}^{-1}$  bestimmt. Die beste Übereinstimmung ergab sich mit  $B = 702\text{ cm}^{-1}$  und  $C = 2808\text{ cm}^{-1}$ . In Tab. 2 sind die berechneten und experimentellen Werte zusammengestellt.

#### 4.2. Strahlungslose Übergangswahrscheinlichkeit $W_{32}$ ( ${}^4T_2 \rightsquigarrow {}^2E$ )

Das gleichzeitige Auftreten von Phosphoreszenz und Fluoreszenz bei  $4,2\text{ }^\circ\text{K}$  ermöglicht es, bei dieser Temperatur die Relaxationszeit zwischen dem  ${}^4T_2$ - und  ${}^2E$ -Zustand zu berechnen. Die für das Eintreten der Phosphoreszenz wichtige strahlungslose Übergangswahrscheinlichkeit  $W_{32}$  zwischen dem Pumpband  ${}^4T_2$  und dem  ${}^2E$ -Zustand konnte von Maiman<sup>8</sup> und von Polack<sup>9</sup> aus Emissionsmessungen der Übergänge  ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$  und  ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$  am Rubin berechnet werden. Die Übergangswahrscheinlichkeit  $W_{32}$  des ISC-Prozesses lässt sich aus dem gemessenen Intensitätsverhältnis von Fluoreszenz  $I_{31}$  zu Phosphoreszenz  $I_{21}$  angeben

$$I_{31}/I_{21} = h r_{31} N_3 A_{31} / h r_{21} N_2 A_{21}.$$

$N$  ist die Anzahl der angeregten  $Cr^{3+}$ -Ionen,  $A_{ik}$  sind die Einstein-Koeffizienten mit den Abkürzungen 1 für  ${}^4A_2$ , 2 für  ${}^2E$  und 3 für  ${}^4T_2$ .  $A_{21}$  lässt sich aus der Beziehung  $dN_2/dt = N_3 W_{32} - N_2 A_{21} = 0$  bestim-

men. Damit erhält man für die Übergangswahrscheinlichkeit

$$W_{32} = \frac{r_{31}}{r_{21}} A_{31} \frac{I_{31}}{I_{21}}.$$

$A_{31}$  kann aus den Daten der Absorptionsmessung berechnet werden:  $A_{31} = 3(G_3/G_1) \gamma f_{31}$ .

Der Faktor  $G_3/G_1$  ist von der Größenordnung 1, die Dämpfungskonstante  $\gamma \sim 10^8\text{ sec}^{-1}$ .

Für die Oszillatorenstärke  $f_{31}$  wird der am  $K_2NaCrF_6$  gemessene Wert von  $2 \cdot 10^{-5}$  bei  $77\text{ }^\circ\text{K}$  eingesetzt<sup>10</sup>.

$W_{32}$  lässt sich nun aus den Wellenzahlen der Fluoreszenz  $r_{21} = 13\,553\text{ cm}^{-1}$  ( $P_0$ -Bande) und ihrem Intensitätsverhältnis bei  $4,2\text{ }^\circ\text{K}$  von  $I_{21}/I_{32} = 1,26$  angeben. Damit ergibt sich eine strahlungslose Übergangswahrscheinlichkeit von

$$W_{32} ({}^4T_2 \rightsquigarrow {}^2E) = 6,7 \cdot 10^3\text{ sec}^{-1}.$$

Dies entspricht einer Relaxationszeit von  $1,5 \cdot 10^{-4}\text{ sec}$ .

#### 4.3. Temperaturverhalten

Über das Intensitätsverhältnis von Fluoreszenz zu Phosphoreszenz in Abhängigkeit von der Temperatur haben Hempel und Matzen<sup>2</sup> im Zusammenhang mit einer Diskussion über das Auftreten von Phosphoreszenz und Fluoreszenz in Chrom(3)-Verbindungen berichtet. Sie geben für das Verhältnis der Fluoreszenzquantenausbeute  $\Phi_F$  zur Phosphoreszenzquantenausbeute  $\Phi_P$  folgenden Zusammenhang an

$$\ln \frac{\Phi_F}{\Phi_P} = \ln \frac{P(F) W({}^4T_2)}{P(P) W({}^2E)} + \frac{2 r(P) - r({}^4T_2) - r(F)}{2 k T} = A + Z/T.$$

Tab. 2. Termenergien und Kristallfeldparameter des  $K_3CrF_6$ -Komplexes.

Berechnet nach der Slaterschen Theorie mit $B = 702\text{ cm}^{-1}$ $C = 2\,808\text{ cm}^{-1}$	Berechnet nach den Matrizen von Tanabe u. Sugano mit $D q = 1\,642\text{ cm}^{-1}$ $B = 702\text{ cm}^{-1}$ $C = 2\,808\text{ cm}^{-1}$	Experimentelle Werte Luminesz. $\bar{r}_{\max}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Experimentelle Werte Absorpt. $\bar{r}_{\max}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Kristallfeld- parameter ( $\text{cm}^{-1}$ )
$b^2D: 40\,014$				
$^2F: 25\,272$	${}^2T_2: 28\,129$		26 116	$D q = 1\,642$
$d^2D: 16\,146$	${}^4T_1: 23\,319$		23 142	$B = F_2 - 5 F_4 = 702$
		$(0, 0) {}^4T_2 =$ 12 812		$C = 34 F_4 = 2\,808$
$^2H = ^2P: 14\,724$	${}^4T_2: 16\,420$		16 425	$\beta_{55} = 0,76$
$^2G: 11\,232$	${}^2T_1: 14\,086$		14 190	$C/B = 4$
$^4P: 10\,530$	${}^2E: 13\,552$		13 404	
$^4F: 0$	${}^4A_2: 0$			

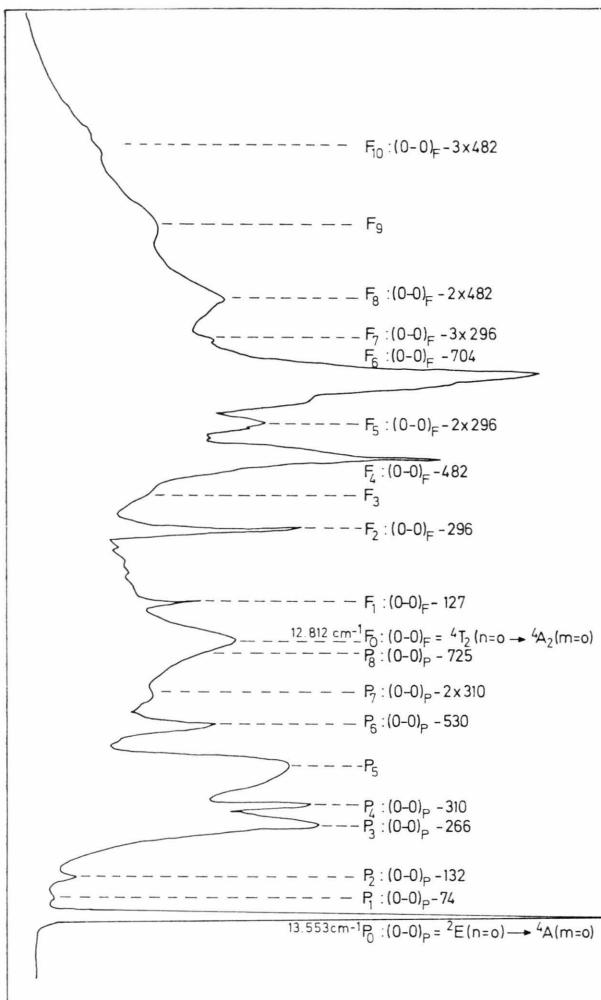


Abb. 5. Linienposition und Schwingungszuordnung der Übergänge  ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$  und  ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$  bei  $4,2 \text{ } ^\circ\text{K}$ .

Hierin ist  $A$  eine Konstante und  $Z$  eine Wellenzahl-differenz für den gemessenen Phosphoreszenzübergang  $\nu(P)$ , den Fluoreszenzübergang  $\nu(F)$  und den Absorptionsübergang  $\nu({}^4T_2)$ .

In Abb. 4 ist das Temperaturverhalten im Bereich von  $T = 4,2 \text{ } ^\circ\text{K}$  bei  $60 \text{ } ^\circ\text{K}$  mit  $\nu(P) = 13\ 553 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu({}^4T_2) = 16\ 425 \text{ cm}^{-1}$  und  $\nu(F) = F_6 = 12\ 108 \text{ cm}^{-1}$  graphisch dargestellt.

#### 4.4. Vibronische Begleitbanden

In Abb. 5 ist das Lumineszenzspektrum mit den Null-Phonoelektronenübergängen  $P_0 = (0, 0) {}^2E$  und  $F_0 = (0, 0) {}^4T_2$  und ihren aus IR- und Raman-Mes-sungen enthaltenen vibronischen Begleitbanden zusammengestellt. Die aus dem Lumineszenzspektrum zu erwartende oktaedrische Anordnung der Fluoratome um das Chromatom kann durch die Schwingungsspektren nicht bestätigt werden. Die totalsymmetrische Cr-F-Valenzschwingung bei  $554 \text{ cm}^{-1}$  im Raman-Spektrum tritt ebenfalls im Infrarotspektrum zusätzlich mit einer weiteren Bande in diesem Bereich auf. Außerdem ist die Anzahl der im IR gefundenen Banden weit höher als es der Symmetrie  $O_h$  entsprechen würde. Es muß daher geschlossen werden, daß einmal ein verzerrter Oktaeder vorliegt und außerdem noch in geringem Maße  $H_2O$  ange-lagert ist. Die kleineren Wellenzahlen werden Phononenbanden zugeordnet. Eine genaue Analyse des Spektrums ist wegen der hohen Absorption und der damit verbundenen geringen Intensität der Raman-Banden sehr schwierig.

Herrn Professor Dr. H. W. Nürnberg danken wir für die freundliche Förderung dieser Arbeit.

<sup>1</sup> K. H. Hansen u. G. Vierke, Theoret. Chim. Acta Berlin **6**, 272 [1966].

<sup>2</sup> I. C. Hempel u. F. A. Matsen, J. Phys. Chem. **73**, 2502 [1969].

<sup>3</sup> G. Vierke u. K. H. Hansen, Z. Phys. Chem. Neue Folge **59**, 109 [1968].

<sup>4</sup> H. Bode u. E. Voss, Z. Anorg. Chem. **290**, 1 [1957].

<sup>5</sup> A. Kozak, C. R. Acad. Sci. Paris **268** C, 416 [1969].

<sup>6</sup> S. Sugano, Y. Tanabe u. K. Kamimura, Multiplets of Transitions-Metal Ions in Crystals, Academic Press, New York, London 1970.

<sup>7</sup> Y. Tanabe u. S. Sugano, J. Phys. Soc. Japan **9**, 753 [1954].

<sup>8</sup> T. H. Mainam, Phys. Rev. Letters **4**, 564 [1960].

<sup>9</sup> S. A. Pollak, J. Appl. Phys. **38**, 5083 [1967].

<sup>10</sup> J. Ferguson, H. J. Guggenheim u. D. L. Wood, J. Chem. Phys. **54**, 504 [1971].