

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. **28 a**, 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 $^2\text{E} \rightarrow ^4\text{A}_2$ -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 $^2\text{E} \rightarrow ^4\text{A}_2$ and $^4\text{T}_2 \rightarrow ^4\text{A}_2$ 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 $^4\text{T}_2$ nach $\Delta E = E_p - 1/2(A_F + E_F)$ für K_3CrF_6 berechnet, so zeigt sich, daß das $^4\text{T}_2$ -Minimum etwa 1000 cm^{-1} unter dem ^2E -Minimum liegt¹. Diese Verbindung erfüllt damit die Voraussetzung für das Auftreten eines intensiven Fluoreszenzübergangs². Eine bei 83 °K durchgeführte Lumineszenzuntersuchung zeigt einen entsprechenden breiten, unsymmetrischen $^4\text{T}_2 \rightarrow ^4\text{A}_2$ -Fluoreszenzübergang³. Es wurde in der vorliegenden Arbeit das Temperaturverhalten dieses Übergangs bis zu 4,2 °K aufgenommen und der (0,0)- $^4\text{T}_2$ -Übergang mit seinen vibronischen Begleitbanden bestimmt. Weiterhin wurde untersucht, ob sich bei diesen tiefen Temperaturen auch der $^2\text{E} \rightarrow ^4\text{A}_2$ -Phosphoreszenzübergang beobachten läßt. Aus den Lumineszenzspektren und den Anregungsspektren können die Kristallfeldparameter D , q , B , C und β 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^{-5} Torr

aufbewahrt. Die Anregung der Lumineszenz erfolgte durch Einstrahlung verschiedener Argonlaserlinien ($\lambda = 514,5\text{ nm}$, 488 nm , $476,5\text{ nm}$ und $457,9\text{ nm}$). Die Lumineszenzspektren 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 $12\,108\text{ cm}^{-1}$ (max. Lumineszenzintensität des $^4\text{T}_2 \rightarrow ^4\text{A}_2$ -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 $\lambda = 514,5\text{ nm}$ des Argonlasers. Die Aufnahme der Infrarotspektren zwischen 4000 und 200 cm^{-1} 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 $^2\text{E} \rightarrow ^4\text{A}_2$ -Phosphoreszenzübergang beobachten läßt.

Zum Vergleich ist in Abb. 2 das Lumineszenzspektrum des wasserhaltigen $[\text{K}_3\text{CrF}_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ -Kom-

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



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 digitalized 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 Kristallfeldparameter benötigten Absorptionsbanden wurden deshalb nach der Methode der Anregungsspektroskopie aufgenommen. Die Wellenzahlen der Lumineszenz- und Anregungsbanden bei 4,2 °K enthält Tabelle 1. Ebenfalls in Tab. 1 sind die aus Raman- und Infrarotmessungen gewonnenen Schwingungsfrequenzen zusammengestellt.

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

4. Diskussion

4.1. Elektronenübergänge

K_3CrF_6 gehört zur kubischen Raumgruppe $O_h^5 - Fm\bar{3}m$ mit einer Gitterkonstanten von $a = 8,66 \text{ \AA}$ und einem Cr—F-Abstand von $1,84 \text{ \AA}$ ^{4, 5}. Bei kubischer Mikrosymmetrie der Fluoroktaeder ergibt sich die bekannte Kristallfeldaufspaltung 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 Term aufspaltung⁶

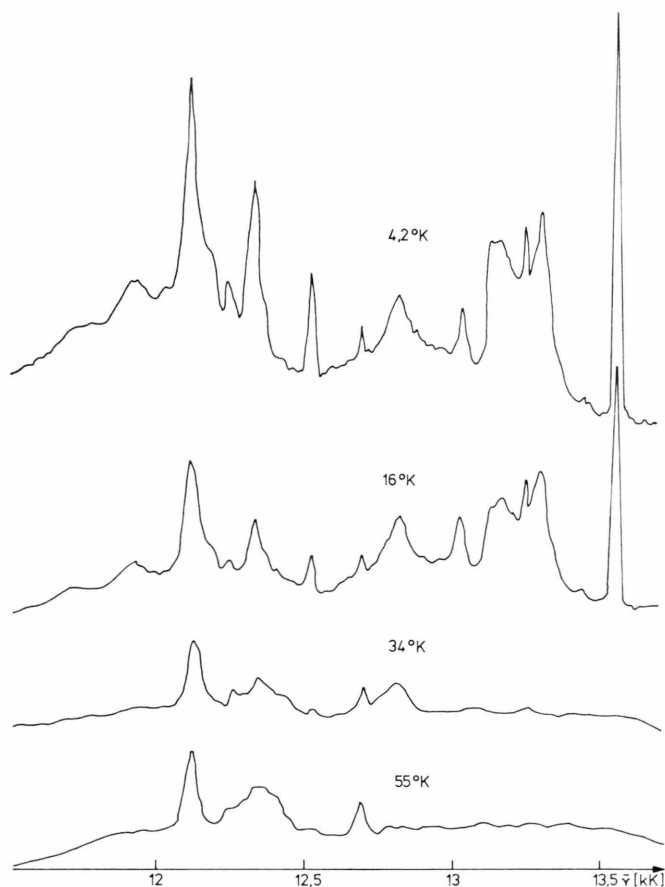
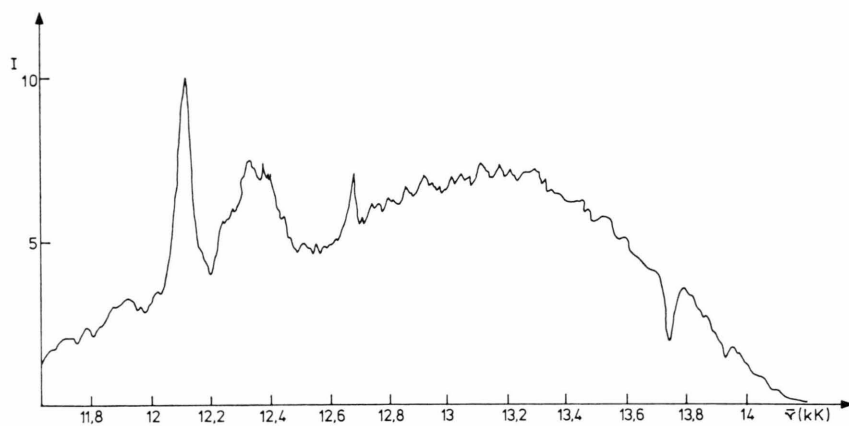
$$\begin{aligned} ^4A_2: & \quad G \times A_2 = G, \\ ^2E: & \quad E_1 \times E_1 = G, \\ ^2T_1: & \quad E_1 \times T_1 = E_1 + G, \\ ^4T_2: & \quad G \times T_2 = E_1 + E_2 + 2G. \end{aligned}$$

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 (cm^{-1}) der Lumineszenzbanden, Absorptionsbanden, Raman-Frequenzen und Infrarotfrequenzen.

Bande	Lumineszenz $\lambda_{exc} = 514 \text{ nm}, T = 4,2 \text{ °K}$		IR *	Ra $T = 300 \text{ °K}$	Anregungsspektrum $\bar{\nu}_{Fluor} = 12\,812 \text{ cm}^{-1},$ $T = 4,2 \text{ °K}$	
	$\bar{\nu}_{max}$	$\bar{\nu}_{00} - \bar{\nu}_{1max}$			Abs. max. cm^{-1}	$\lambda (\text{\AA})$
	cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}	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 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 °K.

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

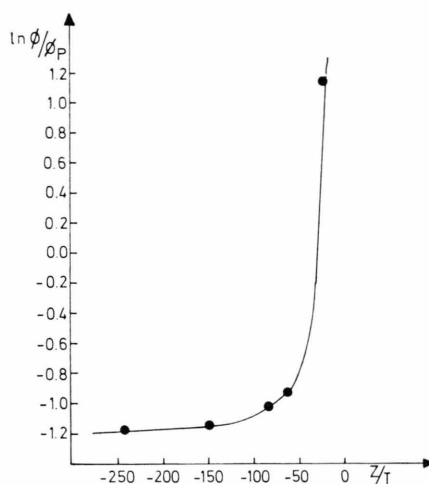
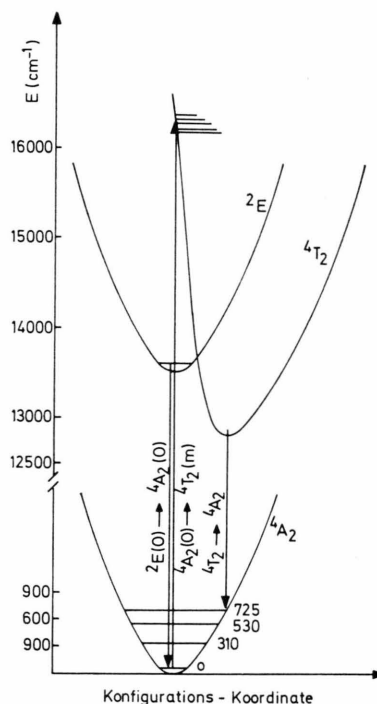
Abb. 4. Quantenausbeute von Fluoreszenz zur Phosphoreszenz bei verschiedenen Temperaturen, $\ln \Phi_F/\Phi_P$ gegen Z/T .

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

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

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 worden⁷. 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 $4,2^\circ\text{K}$ 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 Maiman⁸ und von Polack⁹ 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

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

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 $dN_2/dt = N_3 W_{32} - N_2 A_{21} = 0$ bestimm-

men. Damit erhält man für die Übergangswahrscheinlichkeit

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

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°K eingesetzt¹⁰.

W_{32} läßt sich nun aus den Wellenzahlen der Fluoreszenz $\nu_{21} = 13\,553\text{ cm}^{-1}$ (P_0 -Bande) und ihrem Intensitätsverhältnis bei $4,2^\circ\text{K}$ 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 Matzen² im Zusammenhang mit einer Diskussion über das Auftreten von Phosphoreszenz und Fluoreszenz in Chrom(3)-Verbindungen berichtet. Sie geben für das Verhältnis der Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F zur Phosphoreszenzquantenausbeute Φ_P folgenden Zusammenhang an

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

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 $Dq = 1\,642\text{ cm}^{-1}$ $B = 702\text{ cm}^{-1}$ $C = 2\,808\text{ cm}^{-1}$	Experimentelle Werte Luminesz.	Absorpt.	Kristallfeld- parameter
		$\bar{\nu}_{\max}$ (cm^{-1})	$\bar{\nu}_{\max}$ (cm^{-1})	(cm^{-1})
b^2D : 40 014 2F : 25 272 d^2D : 16 146	2T_2 : 28 129 4T_1 : 23 319		26 116 23 142	$Dq = 1\,642$ $B = F_2 - 5 F_4 = 702$ $C = 34 F_4 = 2\,808$
		$(0, 0) ^4T_2 =$ 12 812		
$^2H = ^2P$: 14 724 2G : 11 232	4T_2 : 16 420 2T_1 : 14 086		16 425	$\beta_{55} = 0,76$
		$(0, 0) ^2E =$ 13 553	14 190 13 404	$C/B = 4$
4P : 10 530 4F : 0	2E : 13 552 4A_2 : 0			

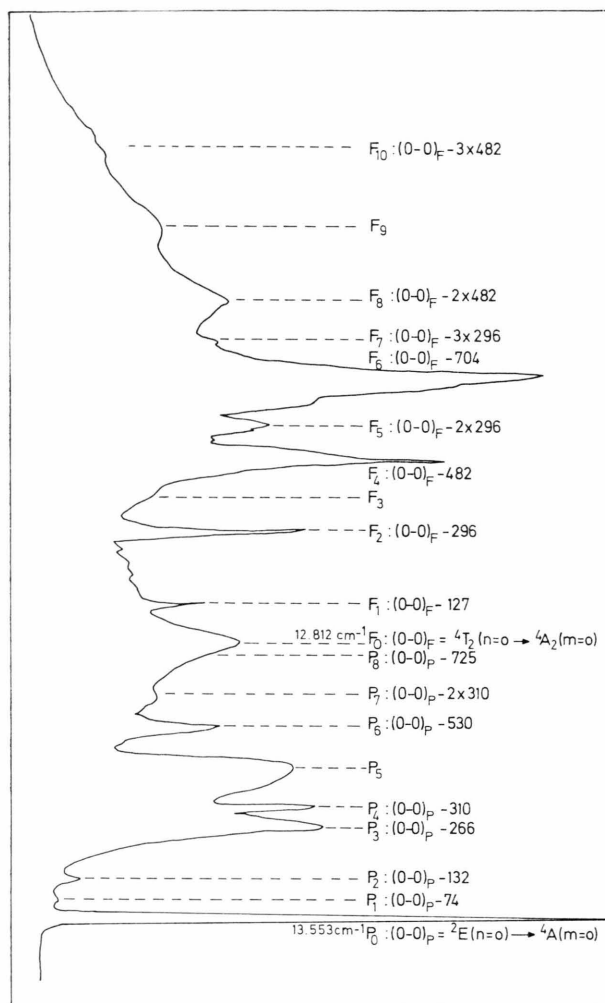


Abb. 5. Linienposition und Schwingungszuordnung der Übergänge ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ und ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ bei 4,2 °K.

Hierin ist A eine Konstante und Z eine Wellenzahldifferenz 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 $T = 4,2$ °K bei 60 °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-Messungen enthaltenen vibronischen Begleitbanden zusammengestellt. Die aus dem Lumineszenzspektrum zu erwartende oktaedrische Anordnung der Fluoratom um das Chromatom kann durch die Schwingungsspektren nicht bestätigt werden. Die totalsymmetrische Cr-F-Valenzschwingung bei 554 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 angelagert 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.

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

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

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

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

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

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

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

⁸ T. H. Mainam, Phys. Rev. Letters **4**, 564 [1960].

⁹ S. A. Pollak, J. Appl. Phys. **38**, 5083 [1967].

¹⁰ J. Ferguson, H. J. Guggenstein u. D. L. Wood, J. Chem. Phys. **54**, 504 [1971].