

Begleitbanden der Null-Phononenlinien des Phosphoreszenzüberganges dotierter $\text{Cr}^{3+}:\text{AlGa}_6\text{J}_3$ -Kristalle*

Teil I. Lumineszenz

E. Koglin, W. Krasser, G. Wolff und H. W. Nürnberg

Zentralinstitut für Analytische Chemie der Kernforschungsanlage Jülich (KFA)

(Z. Naturforsch. **29 a**, 211–218 [1974]; eingegangen am 5. November 1973)

Herrn Professor Dr. W. Groth zum 70. Geburtstag gewidmet

*The Sidebands of the zero Phonon band of the Phosphorescence Transition in $\text{Cr}^{3+}:\text{AlGa}_6\text{J}_3$
Single Crystals. I. Luminescence*

The sidebands of the zero phonon band of the phosphorescence transition $E_{1/2} \xrightarrow{(0,0)} {}^4A_2$ are investigated in $\text{Cr}^{3+}:\text{AlGa}_6\text{J}_3$ single crystals for several $\text{Cr}(\text{III})$ -concentrations. At low $\text{Cr}(\text{III})$ -concentrations of 2 mol-% the electronic transitions can be assigned to the zero phonon transition of the phosphorescence and the corresponding phonon sidebands with the aid of polarisation measurements, the temperature behaviour of the bands and the isotope effect. Under the influence of a trigonal field D_3 combined with spin-orbit coupling, both transitions $E_{3/2}({}^2E) \xrightarrow{(0,0)} {}^4A_2$ and $E_{1/2}({}^2E) \xrightarrow{(0,0)} {}^4A_2$ are observed. The phonon sidebands and the internal vibrational sidebands of the $E_{1/2}({}^2E) \xrightarrow{(0,0)} {}^4A_2$ transition are compared with infrared and Raman vibrational bands.

At a Chromium(III) concentration of 26 mol-%, some additional bands are measured nearby the $E_{1/2}({}^2E) \xrightarrow{(0,0)} {}^4A_2$ transition, which cannot be explained in the single ion crystal field model. There exists a super exchange interaction between the Cr^{3+} -ions across the urea ligands. The interaction can be described by a Hamiltonian $H_{\text{ex}} = -JS_1 \cdot S_2$, which splits the 4A_2 -ground level into four levels $|{}^4A_2 \cdot {}^4A_2\rangle_{S=0,1,2,3}$ with energy differences $|J|$; $2|J|$ and $3|J|$. In the phosphorescence spectrum the four transitions $|{}^2E \cdot {}^4A_2\rangle_{S=1} \rightarrow |{}^4A_2 \cdot {}^4A_2\rangle_{S=0,1,2,3}$ are observed and the value of the exchange integral is calculated.

1. Einleitung

Das Emissionsspektrum von Chromhexaharnstoff-Verbindungen ist bei tiefen Temperaturen durch einen ausgeprägten, intensiven Phosphoreszenzübergang ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ gekennzeichnet¹⁻³. Der 2E -Term ist durch das trigonale Feld und die Spin-Bahn-Wechselwirkung in die beiden Kramers-Dubletts $E_{1/2}$ und $E_{3/2}$ aufgespalten. Neben diesen beiden Null-Phononenlinien $E_{3/2}(n=0) \rightarrow {}^4A_2(m=0)$ und $E_{1/2}(n'=0) \rightarrow {}^4A_2(m=0)$ wird der $(0,0)E_{1/2}$ -Übergang von einer Anzahl intensiver Seitenbanden begleitet. Um Aussagen über Cr^{3+} - Cr^{3+} -Wechselwirkungsbegleitbanden machen zu können, wird die Lumineszenz bei verschiedener Cr^{3+} -Konzentration im AlGa_6J_3 -Wirtkristall untersucht. Beim Cr_{11}^{3+} Mol. %: GaGa_6J_3 -Einkristall wurde in einer früheren Arbeit (2) eine intensive Begleitbande im Abstand von 8 cm^{-1} zum $(0,0)E_{1/2}$ -Übergang beobachtet, die nicht im Einionen-Kristallfeldmodell gedeutet werden konnte. Diese bei hohen Chromkonzentrationen auftretenden Wechselwirkungsbanden sollten bei geringer Konzentration nicht mehr beobachtet werden und der Phosphoreszenzübergang kann dann im Einionen-Kristallfeldmodell beschrieben werden. Zur Analyse der Phonon-Begleitbanden sind Raman- und IR-Messungen bei kleinen Frequenzen erforderlich.

Weiterhin wird das Polarisationsverhalten und die Temperaturabhängigkeit der Intensität der Spektrallinien sowie der Isotopie-Effekt untersucht.

Die bei höheren Cr^{3+} -Konzentrationen zu erwartenden Wechselwirkungsbanden können durch den phänomenologischen Hamilton-Operator $H_{\text{ex}} = -JS_1 \cdot S_2 + j(S_1 \cdot S_2)^2$ beschrieben werden. Da die Wechselwirkung nicht direkt zwischen den Chromionen stattfindet, sondern über die Harnstoffliganden, muß in diesem Fall eine Superaustausch-Wechselwirkung vorausgesetzt werden.

2. Experimentelles

Die Herstellung des AlGa_6J_3 -Wirtkristalls erfolgt durch Zugabe von wasserfreiem AlCl_3 in eine Lösung von Harnstoff und KJ. Die in feinkristalliner Form ausfallenden Kristalle wurden in einer 10molaren Harnstofflösung umkristallisiert. Die verwendeten Substanzen hatten den Reinheitsgrad pA. Die Kristallisation erfolgte unter Verwendung von in Quarzgefäßen tridestilliertem Wasser.

CrGa_6J_3 wurde nach einer Vorschrift von Wilke-Dörfert⁴ hergestellt. Die Mischkristalle konnten durch Auskristallisation aus einer wäßrigen Lösung beider Verbindungen erhalten werden. Die Kristalle hatten eine Fläche von ungefähr $3 \times 7\text{ mm}$ und wurden parallel ($\uparrow\uparrow$) oder senkrecht (\perp) zur dreizähligen



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.

C_3 -Achse geschliffen. Die Cr^{3+} -Konzentration wurde mit Hilfe der Atomabsorptionsspektrometrie mit Flamme bestimmt.

Während der Laser-spektroskopischen Messungen befand sich die Substanz in einem He-Verdampferkryostaten (Leybold VOK 4-300). Die Anregung der Lumineszenz erfolgte mit der Argonlaserlinie $\lambda = 514,5 \text{ nm}$. Diese Laserlinie wurde zur Anregung depolarisiert und das Emissionslicht mit einem Ahrenschen Prisma analysiert, σ und π bedeuten horizontal bzw. parallel zur C_3 -Achse. Die Aufzeichnung der Spektren erfolgte mit einem von der Gruppe Analytische Instrumentation des Zentralinstitutes für Analytische Chemie entwickelten Spektrometer⁵ für Lumineszenz- und Raman-Messungen.

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1 Meßergebnisse bei geringer Cr^{3+} -Konzentration

Das in σ -Richtung gemessene Lumineszenzspektrum bei 4,2 K eines mit 1,9 Mol-% an Cr^{3+} -Ionen dotierten Alha_6J_3 -Kristalls (Schliff $\uparrow\uparrow$ zu C_3) ist in Abb. 1 dargestellt. Die intensivsten Banden werden

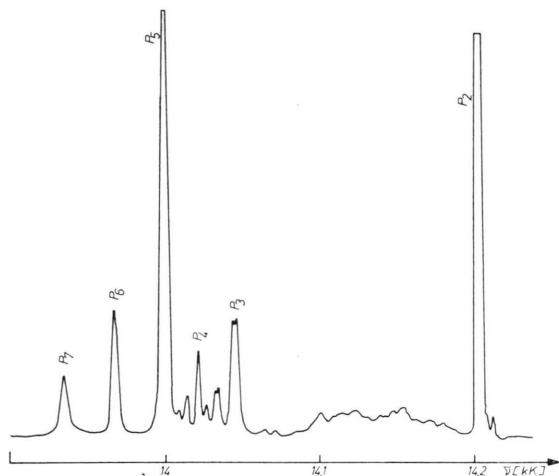


Abb. 1. Phosphoreszenz des $\text{Cr}_{1,9 \text{ mol. \%}}^{3+}:\text{Alha}_6\text{J}_3$ -Kristalls bei 4,2 K in σ -Polarisation, Kristallschliff $\uparrow\uparrow$ zu C_3 .

mit P_i ($i = 1, \dots, 7$) bezeichnet. Bei dieser Temperatur ist der bei 77 K noch sehr intensive kurzwellige Phosphoreszenzübergang P_1 gelöscht. Da bei der Temperaturabnahme bis zu 4,2 K neben der P_1 -Bande keine weiteren Banden im Spektrum gelöscht werden, kann angenommen werden, daß der P_1 -Elektronenübergang keine vibronischen Begleitbanden von merklicher Intensität hat. Die vibronischen Begleitbanden im Phosphoreszenzspektrum können

dem P_2 -Elektronenübergang zugeordnet werden [$E_m(P_2) = E(0,0) - m \hbar \omega$]. Lage und Polarisation der Lumineszenzbanden sind in Tab. 1 zusammengestellt. Ebenfalls befinden sich in dieser Tabelle die Meßergebnisse der Deuteroharnstoff-Verbindung $\text{Cr}^{3+}:\text{Alha}_6^*\text{J}_3$. Gemäß dem Rayleighschen Satz sollten die vibronischen Begleitbanden der Null-Phononlinie P_2 bei geringeren Frequenzen auftreten. Das ist bis auf den Elektronenübergang P_1 für alle Begleitbanden ($P_3, \dots, 7$) erfüllt.

3.1.1 Zuordnung der Elektronenübergänge im Einionenmodell

Der Wirtkristall Alha_6J_3 ist vom rhomboedrischen Gittertyp mit einer hexagonalen Zelle von 6 Molekülen in der kristallographischen Elementarzelle. Die Raumgruppe dieser Verbindung ist $R\bar{3}C - D_{3d}^6$, No 167^{6, 7}. Die Mikrosymmetrie für die Al^{3+} -Ionen bestimmt sich aus der Zahl der Moleküle in der Bravais-Zelle (Z/LP) zu D_3 . Befindet sich ein Cr^{3+} -Ion auf einem Platz des Al^{3+} -Ions, so ergibt sich für dieses trigonale Kristallfeld das in Abb. 2 schematisch dargestellte Niveauschema. Die trigonalen Feldparameter v und v' sind aus Absorptionsmessungen bei 4,2 K am Crha_6J_3 -Kristall zu 1400 cm^{-1}

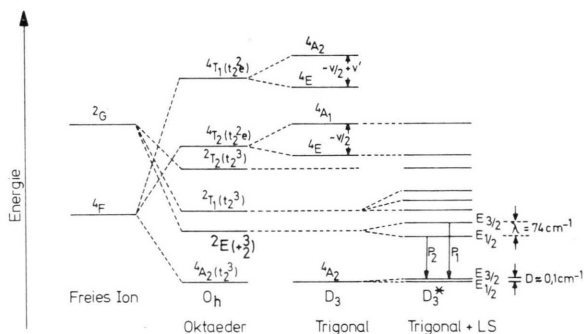


Abb. 2. Aufspaltung einer $3d^3$ -Elektronenkonfiguration im Feld von O_h - und D_3 -Symmetrie.

und 200 cm^{-1} bestimmt worden⁸. Weitere Kristallfeldparameter sind $Dq = 1660 \text{ cm}^{-1}$, $B = 625 \text{ cm}^{-1}$ und $C = 2900 \text{ cm}^{-1}$. Der 2E -Term spaltet im trigonalen Feld infolge der Wechselwirkung durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung mit dem 2T_2 -Term in die nach der Doppelgruppe bezeichneten Kramers-Dubletts $E_{1/2}$ und $E_{3/2}$ auf. Nach Sugano und Tanabe⁹ ist diese Aufspaltung näherungsweise durch

$$\lambda({}^2E) = \frac{4}{3} \frac{v \zeta}{E({}^2T_2) - E({}^2E)}$$

gegeben.

Mit einem Wert von $\zeta = 230 \text{ cm}^{-1}$ für die Spin-Bahn-Kopplungskonstante liegt diese Aufspaltung in der Größenordnung von 65 cm^{-1} . Damit lassen sich die beiden Phosphoreszenzübergänge P_1 und P_2 mit einem Abstand von $\lambda(^2E) = 74 \text{ cm}^{-1}$ den Elektronenübergängen $P_1: ^2E_{3/2}(n=0) \rightarrow ^4A_2(m=0)$ und $P_2: ^2E_{1/2}(n'=0) \rightarrow ^4A_2(m=0)$ zuordnen. Diese Zuordnung wird auch durch die Isotopie-Unabhängigkeit dieser Aufspaltung gestützt. Die Feinstruktur an der P_2 -Bande (Abb. 3) läßt die Aufspaltung des 4A_2 -

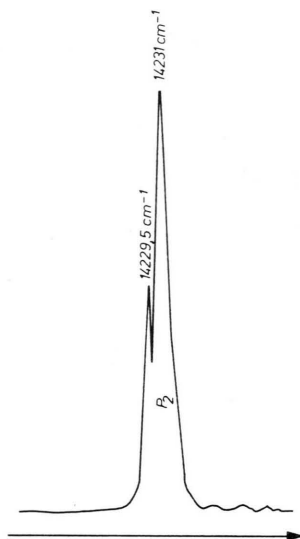


Abb. 3. Feinstruktur der Null-Phononenlinie des Cr^{3+} : Alha_6J_3 -Kristalls bei 3 K, Kristallschliff \perp zu C_3 .

Grundzustandes in die Kramers-Doublets $E_{1/2}(^4A_2)$ und $E_{3/2}(^4A_2)$ vermuten. Die Größe dieser Grundzustandsaufspaltung $D(^4A_2)$ ist von Macfarlane¹⁰ berechnet worden.

$$D(^4A_2) = 1,44 \cdot 10^{-8} \xi^2 v' - 0,9 \cdot 10^{-8} v \zeta^2.$$

Werden die gemessenen Feldparameter v und v' eingesetzt, so ergibt sich eine berechnete Aufspaltung von $0,1 \text{ cm}^{-1}$. Die deutet darauf hin, daß es sich bei der von uns beobachteten Aufspaltung von $1,5 \text{ cm}^{-1}$ nicht um die Aufspaltung des Grundzustandes handelt. Eine Erklärung für diese Begleitbande liegt z. Z. noch nicht vor.

3.1.2 Polarisationsverhalten

Der Dipolmomentoperator transformiert sich in D_3 nach A_2 ($\uparrow\uparrow$) und E (\perp). Die Auswahlregeln in dieser Diedergruppe sind für elektrische und magnetische Dipolübergänge gleich. In Tab. 2 sind die

Auswahlregeln für statische elektrische Dipolübergänge für die einfache Gruppe D_3 und die Doppelgruppe D_3' zusammengestellt. Aus den in Tab. 1 wiedergegebenen Meßergebnissen der Polarisation ist zu ersehen, daß der Null-Phononenübergang P_2 etwa 5mal intensiver in σ -Richtung ist als in π -Richtung. Da die Aufspaltung des 4A_2 -Grundzustandes jedoch nicht beobachtet wird, sind die Übergänge vom angeregten 2E -Folge-term $E_{1/2}$ zu den 4A_2 -Folge-termen $E_{1/2}$ und $E_{3/2}$ in σ - und π -Richtung gleich wahrscheinlich. Das Intensitätsverhältnis von $I_\pi: I_\sigma = 1:5$ kann erst verstanden werden, wenn wir die Auswahlregeln bei Ankopplung an die in der D_3 -Symmetrie möglichen Schwingungen a_1 , a_2 und e betrachten. In Tab. 3 sind die Auswahlregeln der D_3' -Doppelgruppe für die einzelnen Schwingungen zusammengestellt. Aus dieser Tabelle entnimmt man, daß der σ -Elektronenübergang zu den a_1 - und a_2 -Schwingungen im Grundzustand $E_{3/2}(^4A_2)$ intensiver sein muß als der Übergang mit π -Polarisation.

3.1.3 Vibronische Begleitbanden

Da das Emissionsspektrum die Schwingungsstruktur des 4A_2 -Grundzustandes wiedergibt, können die Begleitbanden der Null-Phononlinie P_2 direkt mit den Raman- und IR-Messungen verglichen werden. Nach der Aufspaltung des 2E -Terms im trigonalen Feld unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung liegen die Potentialkurven von $E_{1/2}$ und $E_{3/2}$ symmetrisch übereinander. Daher sollten die vibronischen Begleitbanden nach dem Franck-Condon-Prinzip mit abnehmender Intensität beobachtet werden. Die Intensität der Schwingungsprogression in Absorption¹⁰ und die Intensität der Phosphoreszenz-begleitbanden im Temperaturverhalten deuten jedoch darauf hin, daß die Potentialkurven gegeneinander verschoben sein müssen. Da vom $^2E_{3/2}$ -Term keine vibronischen Übergänge beobachtet werden, kann angenommen werden, daß die Minima der $^2E_{3/2}$ - und 4A_2 -Potentialkurven bei gleichen Kernkoordinatenwerten liegen. Eine Erklärung für die Verschiebung der Potentialkurven der 2E -Folge-termen liefert eine Arbeit von Schenk und Schwarz¹¹, in der die vibronischen Spektren unter kombinierter Berücksichtigung von Spin-Bahn-Wechselwirkung und Jahn-Teller-Effekt berechnet wurden.

Eine Zuordnung der Phononen-Banden und der inneren Schwingungen zum Phosphoreszenzübergang $^2E_{1/2} \rightarrow ^4A_2$ ist in Abb. 4 dargestellt. Eine genaue

Tab. 1. Wellenzahlen (cm^{-1}) der intensivsten Phosphoreszenzbanden der $\text{Cr}^{3+}_{1,9 \text{ Mol. \%}}$: Alha_6J_3 -Kristall (Kristallschliff $\uparrow\uparrow$ zu C_3) und der polykristallinen, deuterierten Verbindung Cr^{3+} : $\text{Alha}_6^*\text{J}_3$.

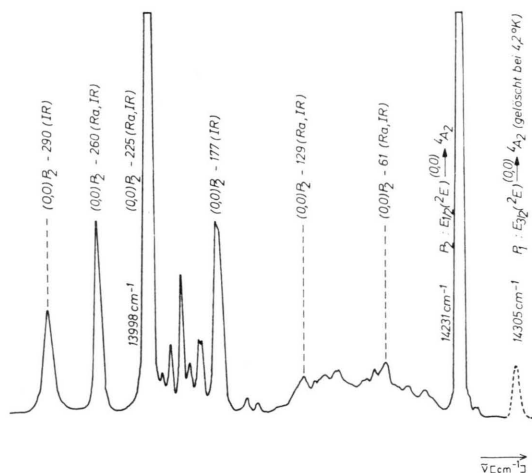
	$\bar{\nu}_{\text{Ph}}$ (4,2 K)	Φ (σ , $\perp \text{C}_3$), 28 K	Φ (π , $\uparrow\uparrow \text{C}_3$), 28 K	$\Delta\bar{\nu}$	$\bar{\nu}_{\text{Ph}^*}$ (4,2 K)	$\Delta\bar{\nu}$
(gelöscht) P_1	14 305	3,7	1,5	P_1 74	14 305	P_1 75
P_2	14 231	100,0	18,4	P_2	14 230	P_2
	14 229,5	73,0		P_2^* 1,5		
P_3	14 059	3,2	0,9	P_2 -172	14 064	P_2 -166
	14 048	0,7	0,2	P_2 -183		
P_4	14 038	2,2	0,6	P_2 -193	14 044	P_2 -192
	14 024			P_2 -207		
	14 015			P_2 -216		
	14 009			P_2 -222		
P_5	13 998	4,2	2,0	P_2 -233	14 006	P_2 -224
P_6	13 955	1,6	0,6	P_2 -276	13 967	P_2 -263
P_7	13 917	1,0	0,2	P_2 -314	13 923	P_2 -307
	13 888			P_2 -343	13 898	P_2 -332
	13 846			P_2 -385	13 859	P_2 -371

D_3	A_1	A_2	E	D_3'	$\text{E}_{3/2} (\Gamma_{4,5})$	$\text{E}_{1/2} (\Gamma_6)$
A_1	x	π	σ	$\text{E}_{3/2} (\Gamma_{4,5})$	π	σ
A_2	π	x	σ	$\text{E}_{1/2} (\Gamma_6)$	π	π, σ
E	σ	σ	π, σ			

Tab. 2. Auswahlregeln für elektrische und magnetische Dipolübergänge in der einfachen Gruppe D_3 und der Doppelgruppe D_3' .Tab. 3. Auswahlregeln unter Berücksichtigung der möglichen Schwingungen a_1 , a_2 und e in D_3' .

	a_1	a_2	e
$\text{E}_{1/2} (^2\text{E}) \rightarrow \text{E}_{1/2} (^4\text{A}_2)$	π, σ	π, σ	π, σ
$\text{E}_{1/2} (^2\text{E}) \rightarrow \text{E}_{3/2} (^4\text{A}_2)$	σ	σ	π, σ

Analyse der Schwingungsbegleitbanden erfolgt in Teil II dieser Arbeit.

Abb. 4. Zuordnung der Phononenbegleitbanden des $^2\text{E}_{1/2} \rightarrow ^4\text{A}_2$ -Phosphoreszenzüberganges.

3.1.4 Relaxationsprozesse

Die Linienbreiten der Null-Phononenlinien P_1 und P_2 haben im Mischkristall $\text{Cr}^{3+}_{1,9 \text{ Mol. \%}}$: Alha_6J_3 bei 28 °K Werte von $\Gamma(\text{P}_1) = 8,1 \text{ cm}^{-1}$ und $\Gamma(\text{P}_2) = 2,9 \text{ cm}^{-1}$. Einen derartigen Unterschied in der Halbwertsbreite kann man keinem thermischen Verbreiterungsprozeß zuschreiben, sondern nur durch einen Lebensdauererweiterungsprozeß erklären, der durch einen direkten Einphononen-Relaxationsprozeß hervorgerufen wird. Nach Imbush *et al.*¹² läßt sich ein thermischer Verbreiterungsprozeß durch eine Lorentz-Kurve und ein geringer thermischer Effekt durch eine Gauß-Kurve beschreiben. In Abb. 5 haben wir eine Linienformanalyse an der P_2 -Bande durchgeführt. Es ist deutlich zu erkennen, daß der gemessenen Null-Phononlinie eine Gauß-Kurve angepaßt werden kann.

Kushida und Kikuchi haben für einen derartigen Einphononen-Relaxationsprozeß die Übergangswahrscheinlichkeit $W_{i \rightarrow f}$ aus der Differenz der Halbwertsbreiten der Übergänge i und f berechnet¹³. Bei 28 °K erhält man für die Übergangswahrscheinlichkeit vom Zustand $^2\text{E}_{3/2} \rightarrow ^2\text{E}_{1/2}$

$$W_{i \rightarrow f} = W_{\text{E}_{3/2} \rightarrow \text{E}_{1/2}} = 2 \pi c \Delta \Gamma = 9,7 \cdot 10^{11} \text{ sec}^{-1}.$$

Dies entspricht einer Relaxationszeit von ungefähr 10^{-12} sec . Die Wahrscheinlichkeit des strahlungs-

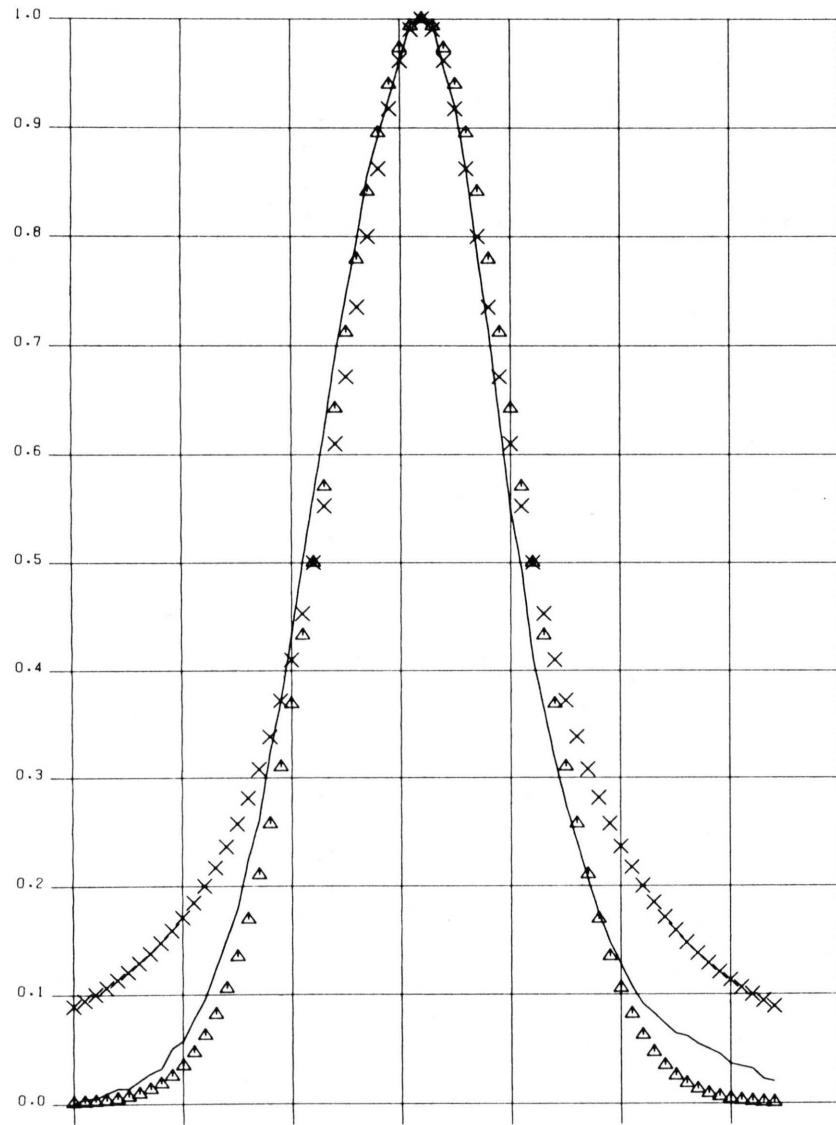


Abb. 5. Linienformanalyse des ${}^2\text{E}_{1/2} \xrightarrow{(0,0)} {}^4\text{A}_2$ -Überganges, — = Meßwert, Δ = berechneter Gauß-Wert, \times = berechneter Lorentz-Wert.

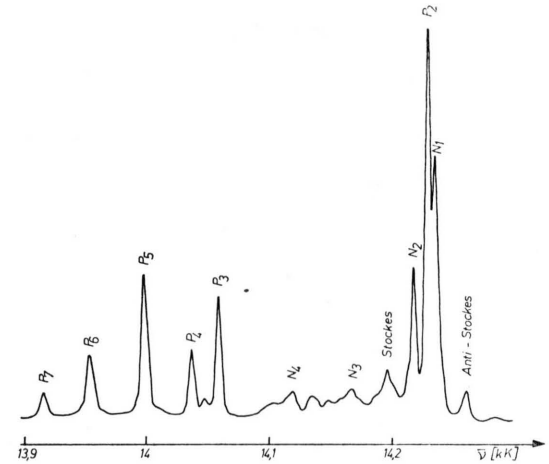


Abb. 7. Phosphoreszenz des Cr_{26}^{3+} mol. %: Alha_6J_3 -Kristalls bei 4,2 K in σ -Polarisation, Kristallschliff $\uparrow\uparrow$ zu C_3 .

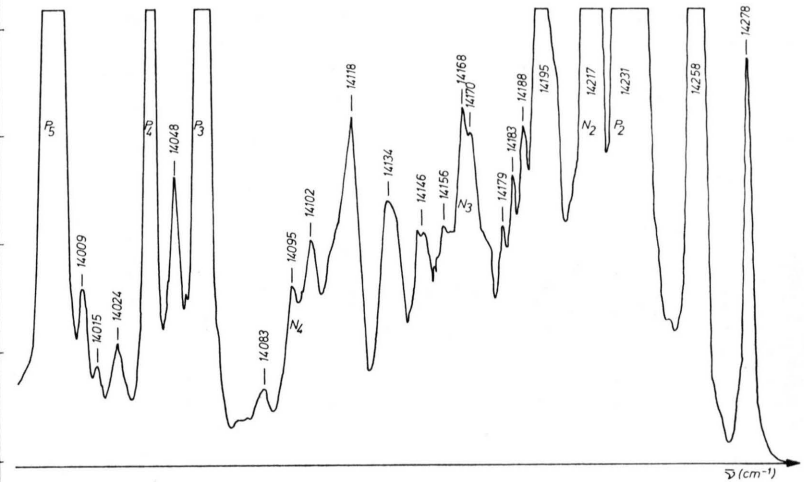


Abb. 8. Begleitbanden mit geringer Intensität des Cr_{26}^{3+} mol. %: Alha_6J_3 -Kristalls bei 4,2 K.

losen Überganges zwischen dem Pumpband ${}^4\text{T}_2$ und dem ${}^2\text{E}$ -Zustand kann aus dem Intensitätsverhältnis von Fluoreszenz zu Phosphoreszenz abgeschätzt werden¹⁴. Eine Durchführung dieser Rechnung¹⁵ ergibt eine Übergangswahrscheinlichkeit von $W_{4\text{T}_2 \rightarrow 2\text{E}_2} = 6 \cdot 10^5 \text{ sec}^{-1}$.

3.1.5 Temperaturverhalten

Bei Temperaturen oberhalb 77 K ist das Spektrum durch die beiden Chrom-Dublett-Banden P_1 und P_2 gekennzeichnet. Wird der Kristall weiter abgekühlt, so wird die P_1 -Bande gelöscht und nur die P_2 -Bande mit ihren Begleitbanden wird beobachtet. In Abb. 6 ist das Temperaturverhalten der Null-Phononlinie P_2 und ihrer vibronischen Begleitbande P_5 dargestellt. Gleichzeitig ist in diese Abbildung das Temperaturverhalten der bei höherer Chrom-Konzentration auftretenden Wechselwirkungslinie N_2 eingezeichnet. Diese Abbildung zeigt, daß die vibro-

nischen Begleitbanden die gleiche Temperaturabhängigkeit haben wie die Null-Phononlinie.

Nach Schläfer *et al.*¹⁶ läßt sich das Temperaturverhalten des Phosphoreszenzüberganges durch die Beziehung $I = C/A + B e^{-\varepsilon/T}$ darstellen. Aus dem Temperaturverhalten kann die Aktivierungsenergie $E_a = \varepsilon/R$, die im Konfigurationskoordinaten-Modell die Energiedifferenz zwischen dem Schnittpunkt von ${}^4\text{T}_2$ und ${}^2\text{E}$ und dem Schwingungsgrundzustand von ${}^2\text{E}$ darstellt, berechnet werden. Diese Abschätzung ergibt eine Aktivierungsenergie von ungefähr $1,4 \cdot 10^{-4} \text{ erg}$, was 70 cm^{-1} entspricht. Das bedeutet, daß bei Temperaturen unter 77°K überwiegend der Phosphoreszenzübergang beobachtet wird und der Fluoreszenzübergang ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$ mit abnehmender Temperatur immer schwächer wird, da der ${}^4\text{T}_2$ -Term nicht mehr thermisch vom ${}^2\text{E}$ -Term angeregt werden kann, sondern nur noch durch Tunnelübergänge. Das stimmt exakt mit dem Ergebnis der Messungen überein.

Tab. 4. Wellenzahlen (cm^{-1}) und Zuordnung der Lumineszenzbanden des $\text{Cr}_{26 \text{ Mol } \%}^{3+}$: Alha_6J_3 -Kristalls.

Bande	$\bar{\nu} (\text{cm}^{-1})$	$\Delta \bar{\nu} (\text{cm}^{-1})$	Ra, IR (cm^{-1})		Zuordnung
1 P_1	14 305	-74			$\text{E}_{3/2}(n=0) \rightarrow {}^4\text{A}_2(m=0)$
2	14 278	-77			$ {}^2\text{E} \cdot {}^4\text{A}_2\rangle_{s'=2} \rightarrow {}^4\text{A}_2$
3	14 258	-27			Anti-Stokes: $\text{E}_g(\text{Al}, \text{J})$
4 N_1	14 237	-6			$ {}^2\text{E} \cdot {}^4\text{A}_2\rangle_{s'=1} \rightarrow {}^4\text{A}_2 \cdot {}^4\text{A}_2\rangle_{s=0}$
5 P_2	14 231	0			$\text{E}_{1/2}(n'=0) \rightarrow {}^4\text{A}_2(m=0)$
6 N_2	14 217	14			$ {}^2\text{E} \cdot {}^4\text{A}_2\rangle_{s'=1} \rightarrow {}^4\text{A}_2 \cdot {}^4\text{A}_2\rangle_{s=1}$
7	14 202	29	32		Stokes: $\text{E}_g(\text{Al}, \text{J})$
8	14 195	36			
9	14 188	43	46		$\text{E}_g(\text{Al}, \text{J})$
10	14 183	48			
11	14 179	52			
12	14 170	61	60,	63	Harnstoff: $\text{B}_1(\text{R}_z)$
13 N_3	14 168	63			$ {}^2\text{E} \cdot {}^4\text{A}_2\rangle_{s'=1} \rightarrow {}^4\text{A}_2 \cdot {}^4\text{A}_2\rangle_{s=2}$
14	14 156	75			
15	14 146	85			
16	14 134	97	103		Harnstoff: $\text{E}(\text{T}_{xy})$
17	14 118	113			
18	14 102	129	128,	130	Harnstoff: $\text{E}(\text{R}_x)$
19 N_4	14 095	136			$ {}^2\text{E} \cdot {}^4\text{A}_2\rangle_{s'=1} \rightarrow {}^4\text{A}_2 \cdot {}^4\text{A}_2\rangle_{s=3}$
20	14 083	148			
21 P_3	14 059	172		177	Harnstoff: $\text{E}(\text{R}_y)$
22	14 048	183			
23 P_4	14 038	193			
24	14 024	207			
25	14 015	216			
26	14 009	222			
27 P_5	13 998	233	228,	222	$(0, 0) \text{E}_{1/2} - 1 \times 233, \delta(\text{Al} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ < \end{smallmatrix})$
28 P_6	13 955	276	263,	259	$(0, 0) \text{E}_{1/2} - 1 \times 276, \delta(\text{Al} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ < \end{smallmatrix})$
29 P_7	13 917	314	292,	290	$(0, 0) \text{E}_{1/2} - 1 \times 314, \delta(\text{Al} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ < \end{smallmatrix})$
30	13 888	343	316,	318	$(0, 0) \text{E}_{1/2} - 1 \times 343, \nu(\text{Al}-\text{O})$
31	13 846	385	410,	390	$(0, 0) \text{E}_{1/2} - 1 \times 385, \nu(\text{Al}-\text{O})$

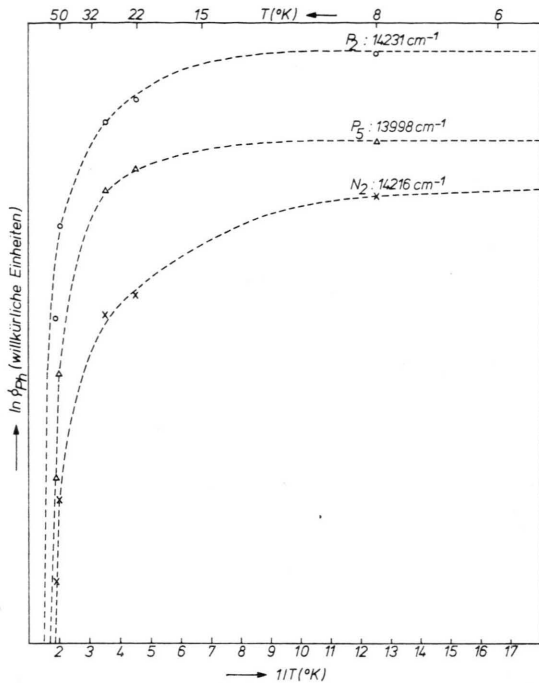


Abb. 6. Temperaturverhalten der Null-Phononenlinie P_2 , der Schwingungsbegleitbande P_5 - und der Wechselwirkungsbande N_2 .

3.2 Meßergebnisse bei hoher Cr^{3+} -Konzentration

Das Phosphoreszenzspektrum des $\text{Cr}_{26\text{Mol}\%}$: Alha_6J_3 -Kristalls ($\uparrow\uparrow$ zu C_3) bei 4,2 °K und in σ -Polarisation zeigt die Abbildung 7. Auf der kurzwelligen und langwelligen Seite der P_2 -Null-Phononenlinie werden deutlich neue Emissionslinien beobachtet. Diese zusätzlichen Banden werden mit N_i ($i=1, \dots, 4$) bezeichnet. In Abb. 8 sind die Begleitbanden mit geringerer Intensität dargestellt. Die Polarisationsmessungen haben ergeben, daß die neuen Banden N_i nicht wesentlich von der beobachteten Polarisationsrichtung abhängen. Die Wellenzahlen der im Phosphoreszenzbereich liegenden Lumineszenzbanden bei 4,2 K sind in Tab. 4 zusammengestellt. Eine Zuordnung der Banden ist ebenfalls in dieser Tabelle angegeben.

3.2.1 Ionen-Paare und ihr Termschema

Wird die Cr^{3+} -Konzentration im Rubineinkristall erhöht, so werden im Lumineszenzspektrum zwei neue Bandensysteme N_1 und N_2 beobachtet¹⁷. Das Auftreten dieser Banden wird auf Cr^{3+} - Cr^{3+} -Wechselwirkungseffekte zurückgeführt und den Paarsystemen II. und IV. Ordnung zugeordnet. Eine di-

rekte Übertragung dieser beim Rubin entwickelten Theorie ist nicht möglich, da die Cr^{3+} - Cr^{3+} -Abstände im Alha_6J_3 -Kristall mehr als doppelt so groß sind und die Chromionen durch die Harnstoffliganden abgeschirmt sind. Diese Harnstoffliganden können aber ein Energieleitungssystem bilden und die Chromionen sind dann durch Superaustausch gekoppelt^{18, 19}. Zur einfachen Beschreibung der Paar-Wechselwirkung verwendet man den bekannten Hamilton-Operator

$$\mathcal{H}_{\text{ex}} = -J \mathbf{S}_1 \mathbf{S}_2 + j (\mathbf{S}_1 \mathbf{S}_2)^2;$$

J und j sind die Wechselwirkungsparameter (Austauschintegrale), \mathbf{S}_1 und \mathbf{S}_2 die Spins der Ionen 1 und 2. Da $J \gg j$ ist, wird in erster Näherung zur Beschreibung der Wechselwirkung von 2 Chromionen im nichtbahntarteten Grundzustand 4A_2 der isotrope Wechselwirkungsoperator vom Heisenberg-Typ $\mathcal{H}_{\text{ex}} = -J \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$ verwendet. Die Energieeigenwerte der Paare sind dann durch

$$E = -(J/2) \{S(S+1) - S_1(S_1+1) - S_2(S_2+1)\}$$

gegeben. Die Energiedifferenz zwischen dem aus $S = |\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2| = 0, 1, 2$ und 3 resultierenden Gesamtspin ist $|I|$, $2|I|$ und $3|I|$ (Landesche Intervallregel). $J > 0$ beschreibt eine ferromagnetische Kopplung und $J < 0$ eine antiferromagnetische Kopplung. Für die Grundzustandsaufspaltung ergibt sich dann das in Abb. 9 dargestellte Aufspaltungsschema. Befindet sich das Cr^{3+} -Ion (1) z. B. im angeregten 2E -Zustand und das Cr^{3+} -Ion (2) im 4A_2 -Grundzustand, so ergibt das angeregte Paarniveau $|^2E \cdot ^4A_2\rangle$ eine Aufspaltung in die beiden Niveaus $S' = |\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2| = 1, 2$. Für die Tieftemperaturlumineszenz erfolgt

$$\begin{aligned} P_1: E_{3/2}(^2E) (n=0) &\rightarrow ^4A_2 (m=0) & N_1: |^2E \cdot ^4A_2\rangle S'=1 &\rightarrow |^4A_2 \cdot ^4A_2\rangle S=0 \\ P_2: E_{1/2}(^2E) (n'=0) &\rightarrow ^4A_2 (m=0) & N_2: |^2E \cdot ^4A_2\rangle S'=1 &\rightarrow |^4A_2 \cdot ^4A_2\rangle S=1 \\ & & N_3: |^2E \cdot ^4A_2\rangle S'=1 &\rightarrow |^4A_2 \cdot ^4A_2\rangle S=2 \\ & & N_4: |^2E \cdot ^4A_2\rangle S'=1 &\rightarrow |^4A_2 \cdot ^4A_2\rangle S=3 \end{aligned}$$

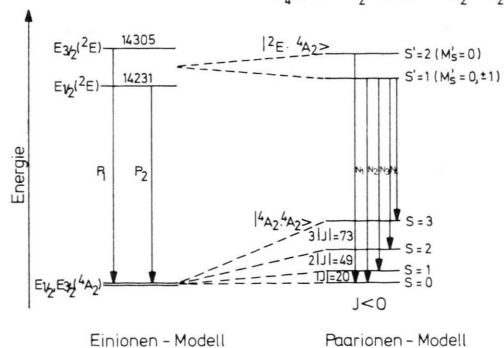


Abb. 9. Termschema für das Einionen-Modell und das Paaren-Modell.

der Übergang vom tiefsten angeregten Zustand $|^2\text{E} \cdot ^4\text{A}_2\rangle_{s'} = 1$.

Eine allgemeine Theorie für die Cr^{3+} - Cr^{3+} -Superaustausch-Wechselwirkung unter Berücksichtigung des anisotropen Hamilton-Operators haben Morita und Shionoya¹⁹ behandelt. Die Terme für den Grundzustand $S=1, 2$ und 3 spalten dann in die Z -Komponenten M_s des fiktiven Gesamtspins auf. Die Aufspaltung Δ des angeregten Niveaus $|^2\text{E} \cdot ^4\text{A}_2\rangle_{s'} = 1$ in Zustände $M_s' = \pm 1$ und $M_s' = 0$ ist ungefähr $\Delta = J/4$.

Während im Fall der 1. Näherung die Auswahlregeln $\Delta S = 0$ gelten, sind bei Berücksichtigung des anisotropen Teils die Übergänge vom tiefsten angeregten $|^2\text{E} \cdot ^4\text{A}_2\rangle_{s'} = 1$ -Niveau zu den einzelnen Komponenten der Grundzustandsaufspaltung entweder in σ - oder π -Richtung erlaubt.

3.2.2 Zuordnung der Wechselwirkungsbanden

Die intensivsten Linien, die bei hoher Chromkonzentration beobachtet werden, liegen alle in der Nähe der Null-Phononlinie des wechselwirkungsfreien Cr^{3+} -Ions. Eine gute Übereinstimmung mit

der Landeschen Intervallregel ergibt sich, wenn wir die Banden bei $14\,237\text{ cm}^{-1}$, $14\,217\text{ cm}^{-1}$, $14\,168\text{ cm}^{-1}$ und $14\,095\text{ cm}^{-1}$ den Wechselwirkungen der Chrompaare zuordnen. Aus den gemessenen Abständen errechnet sich die Größe des Austauschintegrals zu $J = -24\text{ cm}^{-1}$. Mit diesem Wert für das Austauschintegral würde sich eine Aufspaltung des tiefsten angeregten ^2E -Niveaus unter Berücksichtigung der anisotropen Störung von etwa 6 cm^{-1} ergeben. Dies bedeutet, daß diese Aufspaltung vernachlässigbar klein ist, was auch die Messungen des Polarisationsverhaltens experimentell ergeben haben. Da die Bande bei $14\,278\text{ cm}^{-1}$ auf der langwelligen Seite des Spektrums keine intensitätsentsprechende Stokes-Bande hat, läßt sie sich nicht einer Schwingungsbande zuordnen. Es ist anzunehmen, daß es sich um die Bande des angeregten ^2E -Niveaus mit dem Spin $S' = 2$ handelt. In Abb. 9 sind die Termschemata für das Einionenmodell und das Paarionenmodell zusammengestellt.

Herrn H. Ervens danken wir für die sorgfältige Aufnahme der Spektren.

¹ R. Dingle, J. chem. Physics **50**, 1952 [1969].

² E. Koglin u. K. H. Hansen, Theoret. Chim. Acta **24**, 216 [1972].

³ G. Gliemann u. H. Yersin, Ber. Bunsenges. phys. Chem. **75**, 1257 [1971].

⁴ E. Wilke-Dörfert, Z. anorg. allg. Chem. **184**, 145 [1929].

⁵ E. Wiedemann u. W. A. Brocke, Meßtechnik **8**, 249 [1973].

⁶ B. N. Figgis u. L. G. B. Waldley, Acta Cryst. **B 28**, 187 [1972].

⁷ Y. Okaya, Acta Cryst. **10**, 798 [1957].

⁸ H. J. Schenk, Dissertation, Universität Bonn 1971.

⁹ S. Sugano u. Y. Tanabe, J. Phys. Soc. Japan **13**, 880 [1958].

¹⁰ R. M. Macfarlane, J. Chem. Physics **47**, 2066 [1967].

¹¹ H. J. Schenk u. W. H. E. Schwarz, Theoret. Chim. Acta **24**, 225 [1972].

¹² G. F. Imbusch, W. M. Yen, A. L. Schawlow, D. E. McCumber u. M. D. Sturge, Phys. Rev. A **133**, 1029 [1964].

¹³ T. Kushida u. M. Kikuchi, J. Phys. Soc. Japan **23**, 1333 [1967].

¹⁴ S. A. Pollack, J. Appl. Phys. **38**, 5083 [1967].

¹⁵ E. Koglin, Dissertation, Universität Bonn 1971.

¹⁶ H. L. Schläfer, H. Gausmann u. H. Witzke, Z. Phys. Chem. N.F. **56**, 55 [1967].

¹⁷ P. Kislink u. W. F. Krupke, Appl. Phys. Letters **3**, 215 [1963].

¹⁸ D. S. Mortensen, J. Chem. Physics **47**, 4215 [1967].

¹⁹ M. Morita u. S. Shionoya, J. Phys. Soc., Japan **28**, 144 [1970].