

# Begleitbanden der Null-Phononenlinien des Phosphoreszenzüberganges dotierter Cr<sup>3+</sup>:Alha<sub>6</sub>J<sub>3</sub>-Einkristalle

## Teil II. Gitterschwingungen in Alha<sub>6</sub>J<sub>3</sub>

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

Zentralinstitut für Analytische Chemie der Kernforschungsanlage Jülich (KFA)

(Z. Naturforsch. **29 a**, 219–223 [1974]; eingegangen am 4. November 1973)

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

The Sidebands of the zero Phonon band of the Phosphorescence Transition in Cr<sup>3+</sup>: Alha<sub>6</sub>J<sub>3</sub>  
Single Crystals. II. Vibrational Lattices in Alha<sub>6</sub>J<sub>3</sub>

The optical phonons of an Al(ha)<sub>6</sub>J<sub>3</sub> single crystal are measured in dependence of the polarisation of the incident and scattered light waves at  $K \approx 0$ . The phonons are assigned to the irreducible representations according to the correlation method. At low wavenumbers, two intensive bands are found, which are assigned to vibrational modes of the aluminium and iodine atoms. The iodine atoms are classified according to irreducible representations of the site symmetries  $C_4$  and  $C_2$ . The Raman spectrum suggests definitely the site symmetry  $C_2$ . The phonons of the urea molecules agree with the phonons of a pure urea crystal except for small frequency shifts. Besides there are measured some vibrational bands in the range of 200–450 cm<sup>-1</sup>, which result from vibrational modes caused by the coordinative bonding of the urea molecules via their oxygen atoms to the aluminium ions.

### 1. Einleitung

Die Raumgruppe des Alha<sub>6</sub>J<sub>3</sub>-Kristalls ist D<sub>3d</sub><sup>2</sup> = R<sub>3</sub>C mit zwei Molekülen in der optischen Einheitszelle (2, 3). Die beiden Aluminiumatome befinden sich in der Mikrosymmetrie D<sub>3</sub>, die sechs Jodatome nehmen die Mikrosymmetrie C<sub>2</sub> oder C<sub>1</sub> ein. Eine Entscheidung, welche Mikrosymmetrie vorliegt, kann aus dem Raman-Spektrum gewonnen werden. Die zwölf Harnstoffmoleküle befinden sich in allgemeiner Lage und werden nicht nach irreduziblen Darstellungen klassifiziert. Die Chrom- und Jodatome können Bewegungen in den drei Raumrichtungen ausführen, die Harnstoffmoleküle können zusätzlich noch um drei Achsen Librationsbewegungen ausführen. Zur Analyse der Phononen betrachten wir näherungsweise die Harnstoffmoleküle als abgeschlossene Einheiten ohne koordinative Bindung zu den Aluminiumionen. Diese koordinative Bindung ist jedoch gerade von Bedeutung für die Erklärung des Lumineszenzverhaltens, daher muß separat das Schwingungsverhalten der nächsten sechs Sauerstoffnachbarn um das Aluminiumion diskutiert werden. Die Phononen werden im folgenden mittels der Korrelationsmethode (4) analysiert.

### 2. Experimentelles

Die Raman-Spektren wurden mit einem im Zentralinstitut für Analytische Chemie entwickelten Spektrometer (1) unter Anregung mit einem Argonlaser aufgenommen. Unser Spektrometer ist mit

einem 1-m-Jarrell-Ash-Doppelgittermonochromator ausgestattet. Für eine genaue Einstellung des Polarisationsvektors der einfallenden Lichtwelle befand sich zwischen Laser und Kristall ein Polarisationsdreher. Der Kristall wurde während der Messung auf der Spitze eines Goniometerkopfes orientiert. Die Festlegung des Polarisationsvektors des gestreuten Lichts erfolgte mittels eines Analysators zwischen Kristall und Spektrometer. Um einen eindeutigen Vergleich der Intensitäten des Streulichts für die verschiedenen Kristallorientierungen und Polarisationsrichtungen zu gewährleisten, wurde das polarisierte Streulicht vor dem Monochromator mittels eines Depolarisators depolarisiert. In Abb. 1 ist eine spezielle Streugeometrie mit den verschiedenen Polarisationen dargestellt.  $K_0$  und  $K_s$  sind die Wellenvektoren des einfallenden und gestreuten Lichts.

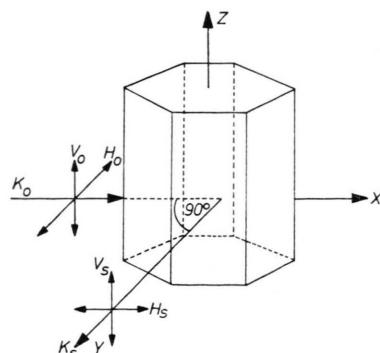


Abb. 1. Streugeometrie und Orientierung des Al(ha)<sub>6</sub>J<sub>3</sub>-Einkristalls.  $V_0; V_s$  ist vertikale Polarisierung des einfallenden und gestreuten Lichts;  $H_0; H_s$  ist horizontale Polarisierung des einfallenden und gestreuten Lichts.



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“) geplant, 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.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

#### 3.1 Gruppentheoretische Analyse der Phononen für K = 0

##### 3.1.1 Korrelationsanalyse der Aluminiumatome

Die Mikrosymmetrie der beiden Aluminiumionen ist D<sub>3</sub>. In der Mikrosymmetrie führt ein Aluminiumion Translationen in drei Raumrichtungen aus, die sich nach den irreduziblen Darstellungen A<sub>2</sub> (T<sub>z</sub>) und E (T<sub>x</sub>, T<sub>y</sub>) transformieren. In Tab. 1 ist die Korrelation zwischen der Mikrosymmetrie und der Faktorgruppe dargelegt.

Tab. 1. Korrelation der Gitterschwingungen der Aluminiumionen zwischen der Mikrosymmetrie D<sub>3</sub> und der Faktorgruppe D<sub>3d</sub>.  $\Gamma_{\text{Aluminium}} = A_{2g} + E_g + A_{2u} + E_u$ .

$f(\gamma)$	Mikrosymmetrie D <sub>3</sub> irreduz. Darst. $\gamma$	Faktorgruppe D <sub>3d</sub> irreduz. Darst. $\zeta$	$a_\zeta = \sum_\gamma a_\gamma$
$f(A_1) = 0$	A <sub>1</sub>	A <sub>1g</sub> A <sub>2g</sub>	0 1
$f(A_2) = 2$	A <sub>2</sub> (T <sub>z</sub> )	E <sub>g</sub> A <sub>1u</sub>	1 0
$f(E) = 4$	E(T <sub>x</sub> , T <sub>y</sub> )	A <sub>2u</sub> E <sub>u</sub>	1 1

##### 3.1.2 Korrelation der Jodatome

Die sechs Jodatome können sich in C<sub>2</sub>- oder C<sub>i</sub>-Mikrosymmetrie befinden. Die Korrelationen zwischen Mikrosymmetrie und Faktorgruppe sind in Tab. 2 gegeben.

Tab. 2. Korrelation der Gitterschwingungen der Jodatome zwischen der Mikrosymmetrie C<sub>2</sub> und der Faktorgruppe D<sub>3d</sub>.  $\Gamma_{\text{Jod}(C_2)} = A_{1g} + 2 A_{2g} + 3 E_g + A_{1u} + 2 A_{2u} + 3 E_u$ .

$f(\gamma)$	Mikrosymmetrie D <sub>3</sub> irreduz. Darst. $\gamma$	Faktorgruppe D <sub>3d</sub> irreduz. Darst. $\zeta$	$a_\zeta = \sum_\gamma a_\gamma$
$f(A) = 6$	A(T <sub>z</sub> )	A <sub>1g</sub> A <sub>2g</sub> E <sub>g</sub> A <sub>1u</sub>	1 2 3 1
$f(B) = 12$	B(T <sub>x</sub> , T <sub>y</sub> )	A <sub>2u</sub> E <sub>u</sub>	2 3

Befinden sich die Jodatome in der Mikrosymmetrie C<sub>i</sub>, so ergeben sich die in der Tab. 3 angegebenen irreduziblen Darstellungen.

Tab. 3. Korrelation der Gitterschwingungen der Jodatome zwischen der Mikrosymmetrie C<sub>i</sub> und der Faktorgruppe D<sub>3d</sub>.  $\Gamma_{\text{Jod}(C_i)} = 3 A_{1u} + 3 A_{2u} + 6 E_u$ .

$f(\gamma)$	Mikrosymmetrie C <sub>i</sub> irreduz. Darst. $\gamma$	Faktorgruppe D <sub>3d</sub> irreduz. Darst. $\zeta$	$a_\zeta = \sum_\gamma a_\gamma$
$f(A_2) = 0$	A <sub>2</sub>	A <sub>1g</sub> A <sub>2g</sub> E <sub>g</sub>	0 0 0
$f(A_1) = 18$	A <sub>1</sub> (T <sub>x</sub> , T <sub>y</sub> , T <sub>z</sub> )	A <sub>1u</sub> A <sub>2u</sub> E <sub>u</sub>	3 3 6

Erläuterung der Symbolik in Tab. 1, 2 und 3.

- $f(\gamma)$  = Schwingungsfreiheitsgrade der irreduziblen Darstellung  $\gamma$  in der Mikrosymmetrie.
- $a_\gamma$  = Beitrag der Schwingungsfreiheitsgrade der Mikrosymmetrie mit der irreduziblen Darstellung  $\gamma$ .
- $a_\zeta$  = Anzahl der irreduziblen Darstellungen  $\zeta$  der Faktorgruppe.

Zieht man von den irreduziblen Darstellungen der Faktorgruppe noch die akustischen Moden ab, so erhält man für die beiden möglichen Mikrosymmetrien C<sub>2</sub> und C<sub>i</sub> der Jodatome.

$$\begin{aligned} \Gamma_{\text{Schwingung Al+J}} &= A_{1g} + 3 A_{2g} + 4 E_g + A_{1u} \\ &\quad + 2 A_{2u} + 3 E_u \end{aligned}$$

für die Mikrosymmetrie C<sub>2</sub> und

$$\Gamma_{\text{Schwingung Al+J}} = A_{2g} + E_g + 3 A_{1u} + 3 A_{2u} + 6 E_u$$

für die Mikrosymmetrie C<sub>i</sub>. Berücksichtigt man die optischen Auswahlregeln, so erhält man

$$\Gamma_{\text{Raman}} = A_{1g} + 4 E_g, \quad \Gamma_{\text{IR}} = 2 A_{2u} + 3 E_u$$

für die Mikrosymmetrie C<sub>2</sub> und

$$\Gamma_{\text{Raman}} = E_g, \quad \Gamma_{\text{IR}} = 3 A_{2u} + 6 E_u$$

für die Mikrosymmetrie C<sub>i</sub>. Im Falle der Mikrosymmetrie C<sub>i</sub> existiert nur ein einziges Raman-aktives Phonon. Das entspricht nicht den experimentellen Ergebnissen. Daher wird angenommen, daß das Jod sich in der Mikrosymmetrie C<sub>2</sub> befindet.

#### 3.2 Intensität der Phononen im Raman-Spektrum

Die Polarisierbarkeitstensoren der Raman-aktiven Gittermoden A<sub>1g</sub> und E<sub>g</sub> sind definiert als

$$P(A_{1g}) = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{pmatrix},$$

$$P(E_{g,1}) = \begin{pmatrix} c & 0 & d \\ 0 & -c & 0 \\ d & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad P(E_{g,2}) = \begin{pmatrix} 0 & -c & 0 \\ -c & 0 & d \\ 0 & d & 0 \end{pmatrix}.$$

	Wellenvektor des Lichts einfallende Welle Streulicht		Polarisationsvektor d. Lichts einfallende Welle Streulicht		Intensität des Streulichts A <sub>1g</sub> -Mode      E <sub>g</sub> -Mode	
I)	(1, 0, 0)	(0, 1, 0)	(001)	(001)	b <sup>2</sup>	0
			(001)	(100)	0	d <sup>2</sup>
			(100)	(001)	0	d <sup>2</sup>
			(100)	(100)	a <sup>2</sup>	c <sup>2</sup>
II)	(1, 0, 0)	(0, 0, 1)	(001)	(100)	0	d <sup>2</sup>
			(001)	(010)	0	d <sup>2</sup>
			(010)	(100)	0	c <sup>2</sup>
			(010)	(010)	a <sup>2</sup>	c <sup>2</sup>
III)	(0, 0, 1)	(0, 0, 1)	(100)	(100)	a <sup>2</sup>	c <sup>2</sup>
			(100)	(010)	0	c <sup>2</sup>
			(010)	(100)	0	c <sup>2</sup>
			(010)	(010)	a <sup>2</sup>	c <sup>2</sup>

Die Intensität der Raman-Banden

$$I_{\text{Raman}} = C \sum_{n=1}^{l_i} \left| \sum_{\alpha\beta} \mathbf{e}_{2\alpha} \mathbf{e}_{1\beta} \mathbf{P}_{\alpha\beta} ((i), n) \right|^2$$

ist abhängig von den Polarisationsvektoren  $\mathbf{e}_1$  und  $\mathbf{e}_2$  der einfallenden und getreuten Lichtwelle (5).

$$\alpha, \beta = \{x, y, z\}.$$

$P_{\alpha, \beta} ((i), n)$  ist die Polarisierbarkeit der  $n$ -ten Komponente der  $i$ -ten irreduziblen Darstellung.

Um die optischen Phononen den irreduziblen Darstellungen zuzuordnen, wurden drei verschiedene Kristallrichtungen ausgewählt und das Raman-Spektrum in Abhängigkeit von den Polarisationsvektoren des einfallenden und gestreuten Lichts aufgenommen. Der Winkel zwischen Erreger- und Streustrahlung betrug 90°.

In Tab. 4 sind die Raman-Intensitäten in Abhängigkeit von den Polarisierbarkeitskomponenten und den Polarisationsvektoren des Lichtes angegeben.

In Abb. 2 ist das Raman-Spektrum für die einfallende Welle in  $x$ -Richtung und die Streuwelle in  $y$ -Richtung für vier Polarisationsrichtungen dargestellt ( $V$  = vertikale Polarisation;  $H$  = horizontale Polarisation).

### 3.3 Diskussion des Raman-Spektrums

Im Fall I fällt die Lichtwelle in  $x$ -Richtung auf den Kristall und die Streuwelle wird in  $y$ -Richtung beobachtet. In VV-Polarisation sind die beiden langwelligsten Phononen so gut wie verschwunden. Die E<sub>g</sub>-Mode besitzt bei dieser Polarisation keine Aktivität, dagegen ist die Intensität der A<sub>1g</sub>-Mode ungleich null. Hieraus kann man daher schließen, daß die beiden langwelligsten Phononen der Symmetrie-

Tab. 4. Abhängigkeit der Raman-Intensität der A<sub>1g</sub>- und E<sub>g</sub>-Moden von der Streu-geometrie.

klasse E<sub>g</sub> zugeordnet werden müssen. Diese Zuordnung wird durch die Raman-Spektren der übrigen Polarisationsrichtungen erhärtet. In HV-Polarisation sind beide Moden sehr intensiv. Bei dieser Anordnung darf kein Phonon der Symmetrieklasse A<sub>1g</sub> auftreten, jedoch ist die Aktivität der E<sub>g</sub>-Phononen ungleich null. In VH-Polarisation haben beide Moden etwa die gleiche Intensität wie in HV-Polarisation. Auch bei dieser Polarisation ist nur die E<sub>g</sub>-Mode aktiv mit der gleichen Intensität wie in HV-Polarisation. In HH-Polarisation haben beide Moden gleiche Intensitäten, sind jedoch im Raman-Spektrum sehr schwach. Das röhrt daher, daß die entsprechende Polarisierbarkeit wesentlich geringer ist. Die anderen Fälle können analog anhand der Tabelle diskutiert werden. Zusätzlich zu den Schwin-

Tab. 5. Zuordnung der langwiggigen Banden zu den Schwingungsformen im Al(ha)<sub>6</sub>J<sub>3</sub>-Kristall.

Schwingungsbanden	IR [cm <sup>-1</sup> ]	Raman [cm <sup>-1</sup> ]	Zuordnung
63	32		Translation E <sub>g</sub> , Al oder J
	46		Translation E <sub>g</sub> , Al oder J
	60		Libration, Harnstoff + Translation, Harnstoff
	103	128	Translation, Harnstoff
130	128		Libration, Harnstoff
177			Libration, Harnstoff
222	228		$\delta(\text{Al}-\text{O})$
259	263		$\delta(\text{Al}-\text{O})$
290	292		$\delta(\text{Al}-\text{O})$
318	316		$v(\text{Al}-\text{O})$
390	410		$v(\text{Al}-\text{O})$

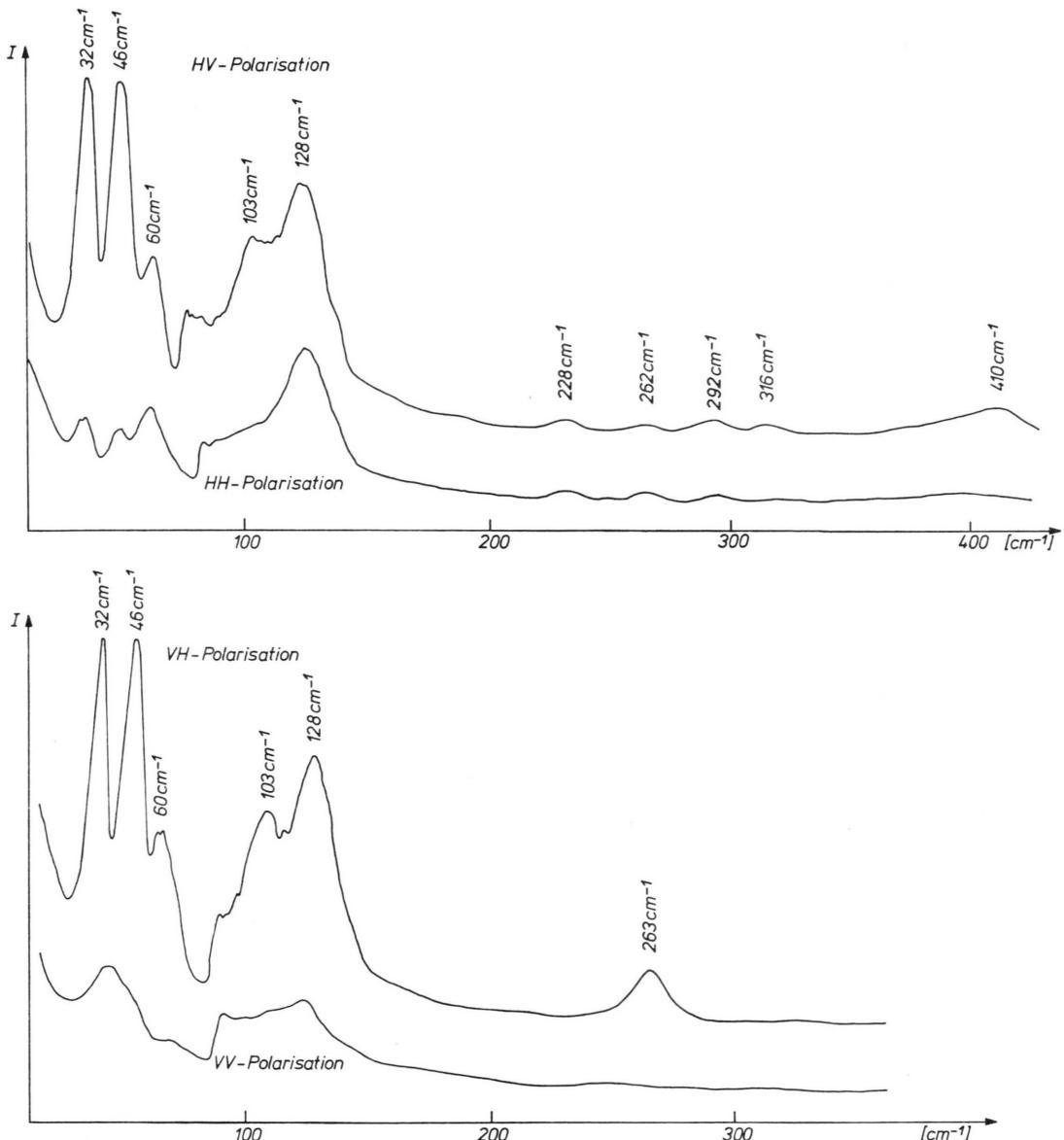


Abb. 2. Raman-Spektrum des Al(ha)<sub>6</sub>J<sub>3</sub>-Einkristalls für vier Polarisationsrichtungen des einfallenden und gestreuten Lichts. Der Wellenvektor des einfallenden Lichts liegt in der  $x$ -Achse; der Wellenvektor des gestreuten Lichts liegt in der  $y$ -Achse.

gungen der Aluminium- und Jodatome treten Phononen der Harnstoffmoleküle (6, 7) auf. Ein Vergleich mit dem Raman-Spektrum eines einfachen Harnstoffeinkristalls (6, 7) zeigt, daß bis auf geringe Linienverschiebungen und Änderung der Bandenstruktur keine neuen Phononen auftreten. Jedoch finden wir im Bereich zwischen 200 – 450 cm<sup>-1</sup> einige neue Banden, die dadurch entstehen, daß der Harnstoff über den Sauerstoff an das Aluminium koordiniert ist. Die Banden liegen bei 410 cm<sup>-1</sup>,

316 cm<sup>-1</sup>, 292 cm<sup>-1</sup> und 262 cm<sup>-1</sup> und können den Valenzschwingungen Al – O und Deformationsschwingungen  $\delta(\text{Al} \text{---} \text{O})$  des AlO<sub>6</sub>-Oktaeders der Symmetrie D<sub>3</sub> zugeordnet werden. Eine Zusammenstellung aller im langwelligen Spektralbereich gemessenen Schwingungsbanden ist in Tab. 5 angegeben.

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

- <sup>1</sup> E. Wiedemann u. W. A. Brocke, Meßtechnik **8**, 249 [1973].  
<sup>2</sup> Y. Okaya, Acta Cryst. **10**, 798 [1957].  
<sup>3</sup> B. N. Figgis, L. G. B. Wadley, Acta Cryst. **B 28**, 187 [1972].  
<sup>4</sup> W. G. Fateley, T. McDevitt u. F. F. Bentley, Appl. Spectr. **25**, 155 [1971].  
<sup>5</sup> H. Poulet, Spectres de Vibration et Symétrie des Crystaux, Gordon und Breach, Paris, London, New York 1970.  
<sup>6</sup> J. Lefebvre u. F. Wallart, C. R. Acad. Sci. Paris **271 B**, 227 [1970].  
<sup>7</sup> A. L. Geddes u. G. L. Bettger, J. Chem. Phys. **55**, 1990 [1971].