

Lumineszenz zweiwertiger Selten-Erd-Ionen in bromidischen Wirtsgittern

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität zu Köln

vorgelegt von

Patrick Pierre Larsen
aus München

Köln 2004

Berichterstatter: Prof. Dr. G. Meyer
Prof. Dr. U. Ruschewitz

Tag der mündlichen Prüfung: 14.12.2004

Die experimentellen Untersuchungen zu dieser Arbeit wurden in der Zeit von Februar 2002 bis Oktober 2004 am Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. G. Meyer durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. G. Meyer danke ich herzlich für seine Unterstützung und für sein Interesse an dieser Arbeit.

Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es zum einen, neue ternäre Bromide mit Erdalkali- bzw. zweiwertigen Selten-Erd-Metallen zu synthetisieren und ihre Struktur mittels Kristallstrukturanalyse aufzuklären. Hierbei gelang unter hydrothermalen Bedingungen die Synthese zweier neuer ternärer Bromid-Hydrate mit der Zusammensetzung $\text{BaZnBr}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (monoklin, $P2_1/c$) und $\text{BaCdBr}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (triklin, $P\bar{1}$), die sich durch den bisher geringsten Hydratwasseranteil in solchen Verbindungen auszeichnen. Bei festkörperchemischen Umsetzungen konnte mit RbCaBr_3 (orthorhombisch, $Pnma$) ein weiteren Vertreter der in Perowskitvarianten kristallisierenden ABX_3 -Verbindungen charakterisiert werden. Des Weiteren war es möglich, Einkristalle der Verbindungen $\text{LiM}^{\text{II}}_2\text{Br}_5$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Eu}, \text{Sr}$) (monoklin, $C2/c$) zu erhalten, wobei die Strontiumverbindung ein geeignetes Wirtsgitter für zweiwertige Selten-Erd-Ionen darstellt. Ebenfalls war es möglich mit $\text{MgEu}_4\text{Br}_{10}$ [$(\text{Mg}_{1/2}\square_{1/2})\text{Eu}_2\text{Br}_5$] (triklin, $P\bar{1}$) eine ausgedünnte Variante der zuvor genannten Struktur darzustellen und zu charakterisieren. Weiterhin konnten im System Yb/YbBr_2 Einkristalle der Modifikationen $\text{YbBr}_2\text{-I}$ und $\text{YbBr}_2\text{-II}$ erhalten werden. Hauptaugenmerk lag in dieser Arbeit jedoch auf der Untersuchung des Einflusses von bromidischer Koordination auf die Lumineszenz zweiwertiger Selten-Erd-Ionen. Hierzu wurden in geeignete Wirtsverbindungen (binäre Erdalkalibromide, $\text{AM}^{\text{II}}\text{Br}_3$ -Verbindungen und LiSr_2Br_5) zweiwertige Selten-Erd-Ionen (Europium, Ytterbium, Samarium) dotiert und ihr Lumineszenzverhalten untersucht. Für Eu^{2+} konnte gezeigt werden, dass ausschließlich Übergänge vom $4f^65d^1$ -Zustand in den $^8\text{S}_{7/2}$ -Grundzustand auftreten. Die Emissionsmaxima liegen hierbei im violettblauen bis grünen Spektralbereich des Lichtes. Im Falle von Yb^{2+} ließen sich ebenfalls ausschließlich d-f-Übergänge im ultravioletten bis blauen Spektralbereich detektieren und charakterisieren die Übergänge vom HS bzw. LS : $4f^{13}5d^1$ -Zustand in den $^1\text{S}_0$ -Zustand. Hierbei ist ein interessantes temperaturabhängiges Verhalten zu beobachten. Bei Sm^{2+} waren im Gegensatz dazu in Abhängigkeit vom Wirtsgitter im roten Spektralbereich typische f-f-Übergänge oder intensitätsstarke d-f-Lumineszenz ($4f^55d^1 \rightarrow ^7\text{F}_j$) sichtbar. Auch hier konnte ein ausgeprägtes thermisches Verhalten detektiert werden. In allen Fällen konnte gezeigt werden, dass die Art des Liganden einen entscheidenden Einfluss auf die Lumineszenz hat, wobei weiche Liganden das Emissionsmaximum zu tieferer Energie verschieben. Ebenfalls zeigen Wirtsgitter mit mittleren $\text{M}^{\text{II}}\text{-Br}$ -Abständen, die kürzer als normale SE-Br-Abstände sind, eine starke Verschiebung des Emissionsmaximums zu tieferer Energie

Abstract

One intention of this work was the preparation of new ternary bromides of the alkaline earth or rare earth metals and their structural characterization with single crystal diffraction methods. Under hydrothermal conditions two new Bromid-hydrates $\text{BaZnBr}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (monoclinic, $P2_1/c$) and $\text{BaCdBr}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (triclinic, $P\bar{1}$) could be synthesized and show within this compounds the lowest Hydrate concentration. Solid state chemistry reactions provided single crystals of RbCaBr_3 (orthorhombic, $Pnma$), which is another example of a compound crystallizing in a perowskit type structure. Furthermore it was possible to obtain single crystals of $\text{LiM}^{\text{II}}_2\text{Br}_5$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Eu}, \text{Sr}$) (monoclinic, $C2/c$) whereas the Strontium compound represents a capable host lattice for divalent rare earth ions. With $\text{MgEu}_4\text{Br}_{10}$ [$(\text{Mg}_{1/2}\square_{1/2})\text{Eu}_2\text{Br}_5$] (triclinic, $P\bar{1}$) it was also possible to synthesize a less occupied variant of the before mentioned compound. In the System Yb/YbBr₃ single crystals of YbBr₂-I and YbBr₂-II could be characterized.

The main intention of this work however lays in the investigation of the influence of bromide coordination on the luminescence of divalent rare earth ions. Therefore capable host lattices (binary alkaline earth bromides, $\text{AM}^{\text{II}}\text{Br}_3$ -compounds and LiSr_2Br_5) were doped with divalent rare earth ions (Europium, Ytterbium, Samarium) and their luminescence properties had been investigated. For Eu^{2+} only transition from the $4f^65d^1$ -state to the $^8S_{7/2}$ -groundstate could be detected and the emission maxima lay in the violet to green range of the visible spectra. In case of Yb^{2+} only d-f-transition in the UV to blue range of the spectra were investigated and they characterize the transitions of the highspin- or lowspin- $4f^55d^1$ -state to the 1S_0 -groundstate. In contrast to this Sm^{2+} shows in dependency of the host lattice typical f-f-transitions or intense d-f- luminescence ($4f^55d^1 \rightarrow ^7F_j$). In both cases an intense temperature dependence could be observed. A summarized view shows an important influence of the ligand on the luminescence of divalent rare earth ions whereas soft ligands show a red shift in the emission maximum. Also host lattices with middle MBR distances, which are shorter than usual RE-Br distances shift the emission maximum to lower energies.

Inhaltsverzeichnis

I. EINLEITUNG **1**

II. THEORETISCHER TEIL **4**

Spektroskopie an zweiwertigen Selten-Erd-Ionen **4**

III. ALLGEMEINER TEIL **11**

1. Apparative Methoden **11**

1.1 Arbeiten unter Schutzgas – „Die Argon-Glove-Box“ 11

1.2 Präparation in Ampullen 12

1.3 Hydrothermalsynthese 15

1.4 Zersetzungsapparatur 15

2. Darstellung wasserfreier Bromide **16**

2.1 Selten-Erd-tribromide, SEBr_3 (SE = La, Eu, Yb, Sm) 16

2.2 Selten-Erd-dibromide, SEBr_2 (SE = Eu, Yb, Sm) 17

2.3 Bromide der verwendeten Haupt- und Nebengruppenelemente 18

3. Physikalische Methoden **19**

3.1 Röntgenographische Methoden 19

3.1.1 Pulverdiffraktometrie 19

3.1.2 Imaging-Plate-Diffraktometer 20

3.1.3 Einkristallstrukturbestimmung 21

3.1.4 Verwendete Computerprogramme 22

3.2 Lumineszenz-Spektroskopie 23

3.2.1 Theorie 23

3.2.2 UV/VIS-Spektrometer 24

3.2.3 Messmethoden 25

3.2.4	Verwendete Computerprogramme	27
4.	Verwendete Geräte, Materialien und Chemikalien	28
IV. PRÄPARATIVER TEIL		30
<hr/>		
1.	Synthese und Charakterisierung von Hydraten ternärer Bromide des Typs	
	$BaM^{II}Br_4 \cdot x H_2O$ ($M^{II} = Zn, Cd$)	30
1.1	Bariumtetrabromozinkat-Trihydrat, $BaZnBr_4 \cdot 3 H_2O$	30
1.2	Bariumtetrabromocadmat-tetrahydrat, $BaCdBr_4 \cdot 4 H_2O$	37
2.	Synthese und Charakterisierung von wasserfreien Bromiden	43
2.1	Rubidiumcalciumbromid, $RbCaBr_3$	43
2.2	Lithiumdistrontiumbromid, $LiSr_2Br_5$	48
2.3	Lithiumdieuropiumbromid, $LiEu_2Br_5$	53
2.4	Magnesiumtetraeuropiumbromid, $MgEu_4Br_{10}$	56
3.	Untersuchungen im System Yb / $YbBr_3$	61
3.1	Ytterbiumdibromid, $YbBr_2$ -I	61
3.2	Ytterbiumdibromid, $YbBr_2$ -II	64
V. LUMINESZENZSPEKTROSKOPISCHER TEIL		68
<hr/>		
1.	Lumineszenz von Eu(II)	68
1.1	$M^{II}Br_2 : Eu^{2+}$ ($M^{II} = Ba, Sr, Ca$)	69
1.1.1	$BaBr_2 : Eu^{2+}$	69
1.1.2	$SrBr_2 : Eu^{2+}$	72
1.1.3	$CaBr_2 : Eu^{2+}$	73
1.2	$AM^{II}_2Br_5 : Eu^{2+}$ ($A = Li; M^{II} = Sr$)	74
1.2.1	$LiSr_2Br_5 : Eu^{2+}$	75
1.3	$AM^{II}Br_3 : Eu^{2+}$ ($A = Cs, Rb, K; M^{II} = Sr, Ca, Mg, Cd$)	76
1.3.1	$CsSrBr_3 : Eu^{2+}$	77

1.3.2	CsCaBr ₃ : Eu ²⁺	78
1.3.3	RbCaBr ₃ : Eu ²⁺	80
1.3.4	KCaBr ₃ : Eu ²⁺	81
1.3.5	CsMgBr ₃ : Eu ²⁺	83
1.3.6	KMgBr ₃ : Eu ²⁺	85
1.3.7	RbCdBr ₃ : Eu ²⁺	86
1.4	Zusammenfassung	88
2.	Lumineszenz von Yb(II)	93
2.1	M ^{II} Br ₂ : Yb ²⁺ (M ^{II} = Ba, Sr, Ca)	93
2.1.1	SrBr ₂ : Yb ²⁺	94
2.1.2	CaBr ₂ : Yb ²⁺	97
2.2	AM ^{II} ₂ Br ₅ : Yb ²⁺ (A = Li; M ^{II} = Sr)	99
2.2.1	LiSr ₂ Br ₅ : Yb ²⁺	100
2.3	AM ^{II} Br ₃ : Yb ²⁺ (A = Cs; M ^{II} = Sr, Ca)	102
2.3.1	CsSrBr ₃ : Yb ²⁺	102
2.3.2	CsCaBr ₃ : Yb ²⁺	105
2.4	Zusammenfassung	107
3.	Lumineszenz von Sm(II)	111
3.1	M ^{II} Br ₂ : Sm ²⁺ (M ^{II} = Ba, Sr, Ca)	112
3.1.1	BaBr ₂ : Sm ²⁺ (0,05%)	112
3.1.2	SrBr ₂ : Sm ²⁺ (0,05%)	115
3.1.3	CaBr ₂ : Sm ²⁺ (0,05%)	118
3.2	AM ^{II} ₂ Br ₅ : Sm ²⁺ (A = Li; M ^{II} = Sr)	120
3.2.1	LiSr ₂ Br ₅ : Sm ²⁺ (0,05%)	121
3.3	AM ^{II} Br ₃ : Sm ²⁺ (A = Cs; M ^{II} = Sr, Ca, Mg)	124
3.3.1	CsSrBr ₃ : Sm ²⁺ (0,05%)	124
3.3.2	CsCaBr ₃ : Sm ²⁺ (0,05%)	127
3.3.3	CsMgBr ₃ : Sm ²⁺ (0,05%)	129
3.4	Zusammenfassung	129

VII. LITERATUR **141**

ERKLÄRUNG **147**

DANK **148**

LEBENS LAUF **149**

I. Einleitung

Das Verhalten von Selten-Erd-Ionen bei Anregung ist von bedeutendem Interesse, denn sie zeigen, bei Dotierung in geeignete Wirtsgitter, in der Regel ein ausgeprägtes Lumineszenzverhalten, im Gegensatz zu Hauptgruppen- bzw. Übergangsmetallionen die nur selten lumineszieren. Jedoch handelt es sich bei den bisher untersuchten Selten-Erd-Ionen hauptsächlich um die jeweils dreiwertigen Ionen. Diese zeigen in der Regel eine Emission im sichtbaren Spektralbereich des Lichtes [1], wobei jedoch die Wellenlänge der Emission nahezu konstant für ein gegebenes Ion und unabhängig vom verwendeten Wirtsgitter ist. Anzumerken ist, dass die Lage der einzelnen Zustände in dreiwertigen Selten-Erd-Ionen heutzutage prinzipiell verstanden ist und sie sich theoretisch berechnen lassen [2]. Da die hier auftretenden Übergänge von angeregten f-Zuständen in f-Grundzustände paritätsverboten sind, besitzen sie eine eher geringe Intensität und lange Lebensdauern. Dies erklärt auch die blasse Farbe der meisten dreiwertigen Selten-Erd-Verbindungen.

Trotz des Nachteils der geringen Intensität und der Tatsache, dass die Lage der Emission für ein gegebenes Ion kaum beeinflussbar ist, werden dreiwertige Selten-Erd-Ionen in vielen kommerziell genutzten Produkten verwendet [3]. Zu nennen sind hier Lampenleuchtstoffe ($\text{CeMgAl}_{11}\text{O}_{19} : \text{Tb}^{3+}$ [4]) oder Lasermaterialien ($\text{YAG} : \text{Nd}^{3+}$ [5]).

Im Gegensatz hierzu ist die Berechnung der Lage der einzelnen Energieniveaus, bei den entsprechenden zweiwertigen Selten-Erd-Ionen, aufgrund der vermehrten Wechselwirkungen der Orbitale des Ions und der Liganden bisher nicht möglich. Da jedoch die zweiwertigen Selten-Erd-Ionen weitaus besser für Anwendungen geeignet sind, rücken sie zunehmend ins Interesse der Forschung. Dies ist begründet aus der Tatsache, dass die in zweiwertigen Selten-Erd-Ionen auftretenden Übergänge meist paritätserlaubt und somit um bis zu 10^6 -mal effizienter sind [6]. Desweiteren ist die Lage der angeregten $4f^n 5d^1$ -Zustände und somit die Energie der emittierten Strahlung stark von der Umgebung im Wirtsgitter abhängig. Dies führt dazu, dass entsprechende Substanzen je nach energetischer Lage des angeregten d-Zustandes unterschiedliche Lumineszenzeigenschaften und somit unterschiedliche Anwendungsmöglichkeiten besitzen. Beispielhaft sei hierbei zum einen der seit kurzen in Energiesparlampen verwendete Leuchtstoff $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17} : \text{Eu}^{2+}$ [7] genannt, der intensiv im blauen Spektralbereich emittiert. Zum anderen wäre dies $\text{BaFBr} : \text{Eu}^{2+}$ [8-10], das als Röntgenspeicherstoff in der Medizin oder in der Röntgenstrukturanalyse (siehe III 3.1.2) zur Anwendung kommt.

Trotz der vielen Vorteile, die zweiwertige Selten-Erd-Ionen besitzen, sind die Einflüsse der verwendeten Wirtsgitter auf die Lumineszenz bisher noch weitgehend unverstanden. Dies ist hauptsächlich darauf zurückzuführen, dass bisher nur relativ wenige Wirtsgitter untersucht worden sind. Meist handelt es sich um einfach zu synthetisierende Verbindungen mit oxidischer oder fluoridischer Koordination. Untersuchungen an anderen Wirtsverbindungen (Chloride, Bromide, Sulfide,...) sind selten oder bisher gar nicht durchgeführt worden. Dies war einer der Gründe, weshalb in dieser Arbeit der Einfluss von bromidischen Wirtsgittern auf die Lumineszenz untersucht werden sollte. Ein weiterer Grund liegt in der Tatsache, dass in früheren Untersuchungen [11] eine Verschiebung des Emissionsmaximums zu tieferen Energien bei Verwendung von Wirtsgittern mit weichen Liganden beobachtet werden konnte. Nach Abschätzungen für Eu^{2+} sollte hierbei für bromidische Koordination, das Emissionsmaximum im grünen Spektralbereich liegen, was die entsprechende Substanz interessant für Anwendungen als Leuchtstoff machen würde. Im weiteren war die Untersuchung von Yb^{2+} - und Sm^{2+} -dotierten Proben interessant, da sich die oben erwähnten Untersuchungen, auf Grund der teilweise anspruchsvollen präparativen Darstellung von reduzierten Selten-Erd-Verbindungen, im Wesentlichen auf Eu^{2+} [11] beschränken und Verbindungen dotiert mit Yb^{2+} ($\text{MgF}_2 : \text{Yb}^{2+}$ [12]) bzw. Sm^{2+} ($\text{MZnCl}_4 : \text{SE}^{2+}$ {M = Sr, Ba} [13]) nur wenig, jene mit Tm^{2+} nur vereinzelt ($\text{SrCl}_2 : \text{Tm}^{2+}$ [14]) untersucht worden sind.

Es stellt sich jedoch die Frage, welche Wirtsgitter geeignet für die entsprechenden Untersuchungen sind. Um auftretende Defekte beim Dotieren zu verhindern, sollte es sich zum einen um Verbindungen mit zweiwertigen Kationen handeln. Des Weiteren ist es wichtig, dass in den entsprechenden Wirtsverbindungen ausschließlich spektroskopisch inerte Kationen verwendet werden, um Wechselwirkungen oder Überlagerungen mit der Emission des zweiwertigen Selten-Erd-Ions zu vermeiden. Ebenfalls ist es wichtig, dass die zu dotierende Kationenlage im Kristallgitter nur eine kristallographische Lage einnimmt, um Energietransferprozesse zwischen zwei unterschiedlichen Lumineszenzzentren auszuschließen. Des Weiteren ist es von Vorteil, wenn die ausgewählten Wirtsgitter sich nur gering voneinander unterscheiden, um somit Rückschlüsse ziehen zu können, inwieweit sich kleine Änderungen im Wirtsgitter auf die Lumineszenz auswirken.

Betrachtet man sich die bekannten Verbindungen mit bromidischer Koordination, so wird deutlich, dass nur recht wenige Verbindungen die notwendigen Kriterien erfüllen. Dies wären zum einen Erdalkalimetallhalogenide sowie Verbindungen vom Typ $\text{AM}^{\text{II}}\text{Br}_3$, welche meist im Perowskit-Typ oder einer Verzerrungsvarianten kristallisieren und sich somit nur wenig voneinander unterscheiden. Es zeigt sich jedoch, dass bei Fluoriden und Chloriden zwei

weitere Verbindungstypen bekannt sind, die alle notwendigen Kriterien erfüllen. Dies wären zum einen die im Scheelit-Typ kristallisierenden Verbindungen der Zusammensetzung $M_a^{II}M_b^{II}X_4$ (z.B: $BaZnCl_4$ [15]) und Verbindungen der Zusammensetzung $LiM_2^{II}X_5$ (z.B: $LiDy_2Cl_5$ [16]). Es stellt sich somit die Frage, ob entsprechende bromidische Verbindungen existieren und als Wirtsgitter verwendet werden können. Das Ziel dieser Arbeit war es somit, zum einen weitere geeignete bromidische Wirtsgitter zu synthetisieren und deren Kristallstrukturen röntgenographisch zu untersuchen. Des Weiteren sollten die neu erhaltenen bromidischen Wirtsgitter sowie die oben vorgestellten Verbindungen mit Europium, Ytterbium und Samarium dotiert und ihr Lumineszenzverhalten untersucht werden.

II. Theoretischer Teil

Spektroskopie an zweiwertigen Selten-Erd-Ionen

Ähnlich wie dreiwertige Selten-Erd-Ionen, deren Lumineszenzverhalten prinzipiell verstanden und berechenbar ist [6,17], besitzen die in dieser Arbeit untersuchten zweiwertigen Selten-Erd-Ionen einen $4f^{n+1}5d^06s^0$ -Grundzustand, also partiell besetzte 4f-Orbitale. Analog zu den dreiwertigen Ionen existieren zahlreiche angeregte $4f^{n+1}$ -Zustände im infraroten und sichtbaren Spektralbereich. Deren energetische Lage relativ zum Grundzustand ist nahezu unabhängig vom verwendeten Wirtsgitter, da die nah am Kern lokalisierten 4f-Elektronen durch die 5s- und 5p-Orbitale von der Umgebung abgeschirmt sind. Aus diesem Grunde werden diese Zustände mit Atom-Termsymbolen bezeichnet. Die Zustände eines bestimmten zweiwertigen Ions der Konfiguration $4f^{n+1}$ sind identisch mit jenen des rechts benachbarten isoelektronischen dreiwertigen Ions der Konfiguration $4f^n$. Die energetische Position ist jedoch auf Grund der verminderten Kernladung und der daraus resultierenden kleineren Coulomb- und Spin-Bahn-Wechselwirkung um etwa 1/3 gegenüber jener im entsprechenden dreiwertigen Ion reduziert [6]. Die Lage der entsprechenden $4f^{n+1}$ -Zustände jedes zweiwertigen Selten-Erd-Ions [18] ist in Abb. 1 dargestellt. Übergänge zwischen diesen Zuständen sind elektrisch-dipol-verboden und somit von schwacher Intensität. Jedoch lässt sich die Intensität durch partielle Zumischung von energetisch nahe liegenden $4f^n5d^1$ -Zuständen erheblich steigern [19,20]. Ebenfalls sind die Übergänge charakterisiert durch scharfe Peaks in den Emissions- und Anregungsspektren, resultierend aus dem Franck-Condon-Prinzip bei geringer Änderung des Kationen-Liganden-Abstandes im angeregten Zustand. Obwohl der Einfluss des Kristallfelds auf die $4f^n$ -Elektronen sehr gering ist, lässt sich bei hochauflösenden Messungen die Kristallfeldaufspaltung detektieren, die in niedriger Punktsymmetrie maximal $(2J+1)$ -Stark-Niveaus bei ganzzahliger Drehimpulsquantenzahl und $(J+1/2)$ -Stark-Niveaus (sog. Kramer-Dubletts) bei halbzahliger Drehimpulsquantenzahl ergibt [21].

Des Weiteren ist es möglich, ein Elektron in einen angeregten $4f^n5d^1$ -Zustand anzuregen. Während diese Zustände in dreiwertigen Selten-Erd-Ionen, außer im Falle von Ce^{3+} , bei sehr hohen Energien, nämlich im Vakuum-UV-Bereich (VUV) liegen [22], sind sie in zweiwertigen Selten-Erd-Ionen zu sehr viel kleineren Energien verschoben und liegen im UV-

bis Infrarot-Bereich. Die Lage dieser Zustände im freien Ion ist in Abb. 1 schematisch dargestellt. Diese energetisch tief liegenden $4f^n5d^1$ -Zustände haben auch zur Folge, dass die entsprechenden Selten-Erd-Verbindungen meist eine intensive Farbe zeigen.

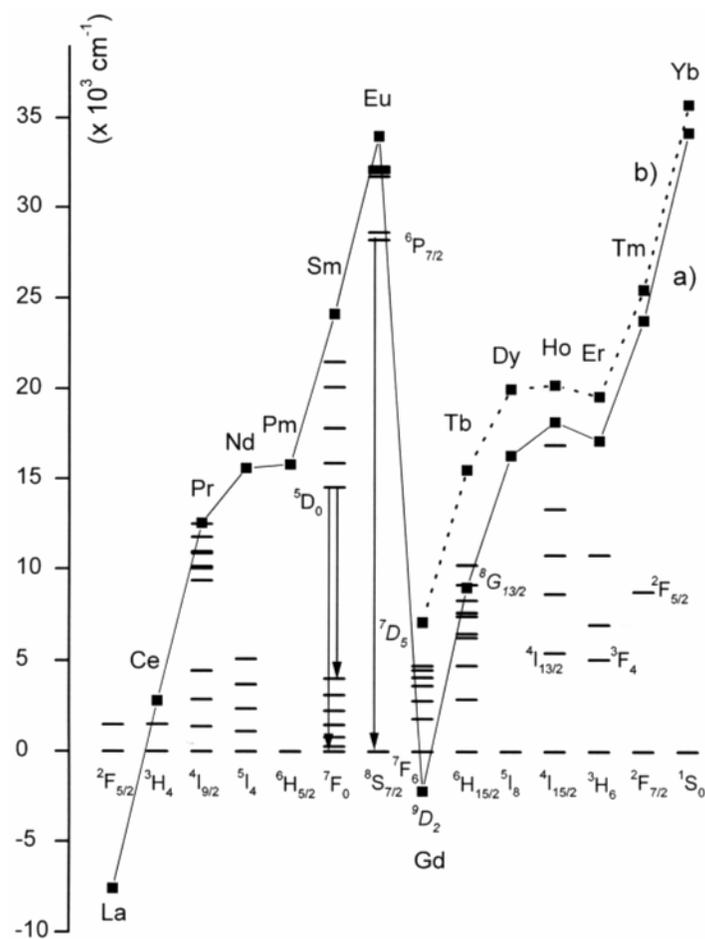


Abb. 1 : Schematische Darstellung der $4f^{n+1}$ - und $4f^n5d^1$ -Zustände zweiwertiger Selten-Erd-Ionen; für Ionen der Elektronenkonfiguration $n+1 = 7$ existieren zwei $4f^n5d^1$ -Zustände a) und b) (siehe Text)

Übergänge zwischen den angeregten $4f^n5d^1$ -Zuständen und dem $4f^{n+1}$ -Grundzustand sind elektrisch-dipol-erlaubt und besitzen im Gegensatz zu den vorher beschriebenen f-f-Übergängen eine um den Faktor 10^6 höhere Intensität [6]. Dieser Sachverhalt macht sich auch in den deutlich kleineren Lebensdauern von wenigen Nanosekunden bemerkbar. Im Vergleich dazu besitzen f-f-Übergänge Lebensdauern von mehreren Millisekunden. Ebenfalls charakteristisch für diese Übergänge ist, dass auf Grund der starken Wechselwirkung von d-Orbitalen mit den Liganden diese stark von der kristallinen Umgebung abhängen [23]. Diese Abhängigkeit ist in Abb. 2 schematisch dargestellt und lässt sich in mehrere Teilbereiche gliedern.

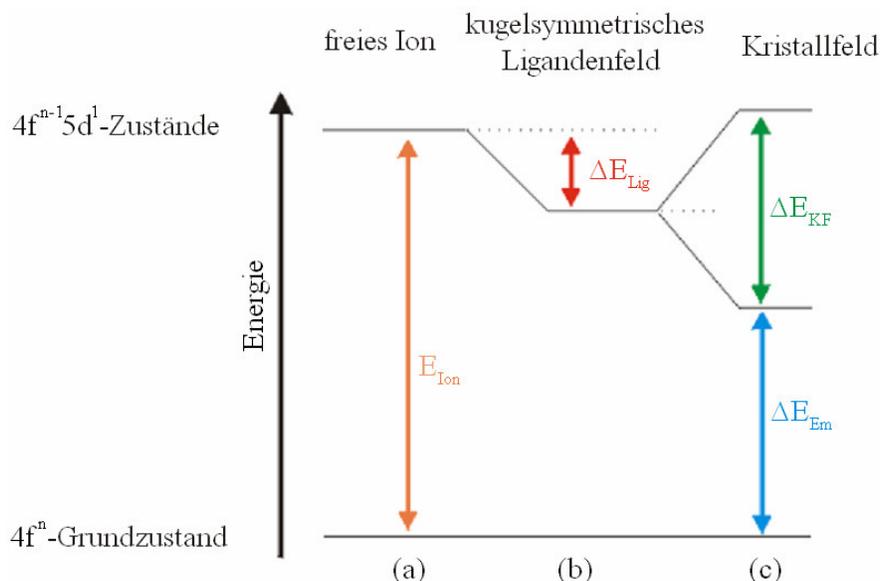


Abb. 2 : Schematische Darstellung der energetischen Lage der $4f^n5d^1$ -Zustände eines zweiwertigen Selten-Erd-Ions

Wichtig ist die Lage des angeregten Zustands $4f^n5d^1$ im freien „gasförmigen“ Ion, wo diese Zustände fünffach entartet sind. Die Differenz zum Grundzustand E_{Ion} (Abb. 3 (a)) ist konstant für ein gegebenes Ion und sollte mit dem Reduktionspotential $\text{SE}^{2+}/\text{SE}^{3+}$ [24-26] korrelieren. Die entsprechenden Werte für E_{Ion} sind in [27] tabelliert. Die Lage dieser Zustände ist in Abb. 1 schematisch dargestellt.

Auf Grund der Tatsache, dass die Anregung eines Elektrons unter Spin-Erhalt oder Spin-Umkehr erfolgen kann, existieren zwei angeregte $4f^n5d^1$ -Zustände bei unterschiedlicher Energie. Dies sind die so genannten High-Spin- und Low-Spin-Zustände, wobei der High-Spin-Zustand immer bei tieferer Energie liegt. Anzumerken ist jedoch, dass in diesen Systemen der Gesamtspin keine gute Quantenzahl ist und somit die oben genannten Ausdrücke nur aus Anschauungsgründen verwendet werden. Für Samarium und Ytterbium sind die beiden möglichen Zustände mit ihrer jeweiligen Elektronenkonfiguration in Abb. 3 dargestellt.

Sm^{2+}	4f	5d	Yb^{2+}	4f	5d
Low Spin, $4f^65d^1$	↑ ↑ ↑ ↑ ↑	↓	Low Spin, $4f^{13}5d^1$	↑↓↑↓↑↓↑↓↑↓↑↓↑	↓
High Spin, $4f^65d^1$	↑ ↑ ↑ ↑ ↑	↑	High Spin, $4f^{13}5d^1$	↑↓↑↓↑↓↑↓↑↓↑↓↑	↑
Grundzustand, $4f^6$	↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑		Grundzustand, $4f^{14}$	↑↓↑↓↑↓↑↓↑↓↑↓↑↓	

Abb. 3 : Elektronenkonfigurationen der Grundzustände, High- und Low-Spin-Zustände in Sm^{2+} und Yb^{2+}

Da jedoch bei elektronischen Übergängen die Auswahlregel $\Delta S = 0$ gilt, sind die erlaubten Übergänge ohne Spin-Umkehr intensiver als die verbotenen Übergänge mit Spin-Umkehr. Dies führt dazu, dass für Ionen mit der Elektronenzahl $n+1 \leq 7$ (Abb. 3: Sm^{2+}) ausschließlich Übergänge zwischen dem High-Spin-Zustand und dem Grundzustand beobachtbar sind, da der intensive Spin-erlaubte Übergang den Spin-verbotenen Übergang vom Low-Spin-Zustand in den Grundzustand überlagert. Anders ist dies bei Ionen mit der Elektronenzahl $n+1 > 7$ (Abb. 3: Yb^{2+}). Hier ist der Übergang zwischen dem energetisch tief liegenden High-Spin-Zustand und dem Grundzustand Spin-verboten und bildet nur einen schwachen Übergang. Der Spin-erlaubte Übergang liegt bei höherer Energie und ist nicht in der Lage, den tiefer liegenden Übergang zu überlagern, weshalb hier zwei unterschiedliche Übergänge detektierbar sind. In Abb. 1 sind deshalb für Ionen mit $n+1 > 7$ zwei angeregte Zustände eingezeichnet.

In einem hypothetischen „kugelsymmetrischen“ Kristallfeld wird die energetische Lage der entarteten 5d-Zustände um den Betrag ΔE_{Lig} (Abb. 3 (b)) gesenkt. Anzumerken ist jedoch, dass dieses hypothetische Kristallfeld keine physikalische Bedeutung hat und nur die Wechselwirkungen der Zustände mit den Liganden beschreiben soll, ohne die tatsächliche Symmetrie in Betracht zu ziehen. Der Energiegewinn ist auf die Bindung zu den Liganden zurückzuführen und ist umso stärker je kovalenter die Bindung ist („nephelauxetischer Effekt“). Der Betrag der Energie ΔE_{Lig} ist somit hauptsächlich abhängig von der Art des Liganden in der Koordinationssphäre.

Anschließend betrachtet man das reale Kristallfeld (Abb. 3 (c)), in dem auf Grund der entsprechenden Punktsymmetrie die Entartung der einzelnen d-Zustände aufgehoben wird. Dies ist mit Hilfe der Ligandenfeldtheorie möglich [28]. Hierbei hängt ΔE_{KF} von zahlreichen Faktoren ab. Dies ist zum einen natürlich die entsprechende Punktsymmetrie, wobei Koordinationssphären mit hoher Symmetrie nur eine partielle Aufhebung der Entartung verursachen (Bsp.: Punktsymmetrie $O_h \rightarrow$ Aufspaltung in t_{2g} und e_g), während bei der niedrigen Punktsymmetrie C_1 , C_2 und C_s fünf einzelne 5d-Zustände auftreten [29]. Allerdings ist sie auch für die Größe der Aufspaltung verantwortlich. So zeigt sich zum Beispiel in oktaedrischer Symmetrie eine große Aufspaltung von 10 D_q , während in tetraedrischer Symmetrie lediglich $4/9$ der Aufspaltung bei oktaedrischer Symmetrie beobachtet wird. Weiterhin spielt der Kation-Ligand-Abstand eine wichtige Rolle. So bewirkt ein kleiner Abstand eine große Kristallfeldaufspaltung und somit eine Verschiebung des tiefsten angeregten d-Zustandes zu kleinerer Energie. Weiteren Einfluss hat die Polarisierbarkeit bzw. Kovalenz der Bindungen, aber auch der Einfluss der zweiten Koordinationssphäre ist nicht

vernachlässigbar [30]. Wie Messungen von Anregungsspektren im Vakuum-UV-Bereich an dreiwertigen Selten-Erd-Ionen gezeigt haben, scheint der Kation-Ligand-Abstand eine entscheidende Rolle zu spielen [31]. Man findet im Gegensatz zu Übergangsmetallionen, bei denen Übergänge zwischen den einzelnen Kristallfeldniveaus stattfinden, eine Emission vom tiefsten 5d-Zustand zum $4f^{n+1}$ -Grundzustand, wenn keine anderen $4f^{n+1}$ -Zustände unter dem 5d-Zustand liegen, wie dies z.B. bei Sm^{2+} (siehe V 3.) der Fall sein kann.

Auf Grund der Vielzahl der möglichen Einflüsse mit teils gegenläufigen Auswirkungen ist eine genaue Vorhersage der Wellenlänge der Emission nur sehr schwer möglich. So nimmt z.B. in der Reihe der Halogenide die Polarisierbarkeit von F^- nach I^- zu, der Schwerpunkt der 5d-Zustände und somit auch die Emission sollten damit zu tiefen Energien verschoben werden. Allerdings vergrößert sich auch der Kation-Ligand-Abstand bei den schwereren Halogeniden, was eine kleinere Kristallfeldaufspaltung bewirkt und somit den tiefsten 5d-Zustand und die Emission zu höheren Energien verschiebt. Aus diesem Grunde ist es wichtig, viele unterschiedliche Wirtsgitter zu betrachten, aber auch Wirtsgitter, in denen sich nur vereinzelt Parameter ändern. Eine genaue Auswertung der erzielten Ergebnisse sollte es dann gestatten, abschätzen zu können welcher Beitrag die Emission am stärksten beeinflusst, um somit genauere Vorhersagen treffen zu können.

Ein weiterer, nicht zu vernachlässigender Punkt ist, dass die Ionenradien der Kationen im Wirtsgitter nicht identisch sind mit jenen des dotierten Selten-Erd-Ions. Dies kann eine Verzerrung der lokalen Symmetrie am Lumineszenzzentrum zur Folge haben, die wiederum die Vorhersage der energetischen Lage der d-Zustände erschweren kann. Weiterhin ist auch die Ladung des zu ersetzenden Kations im Wirtsgitter von Bedeutung, da bei unterschiedlicher Ladung Kationenfehlstellen zur Wahrung der Elektroneutralität entstehen müssen, die die Lumineszenz eher unvorteilhaft beeinflussen können. Dies wird an Messungen von mit Eu^{2+} dotierten Alkalimetallhalogeniden deutlich [32]. Aus diesem Grunde wurden in der vorliegenden Arbeit ausschließlich Wirtsgitter verwendet, in denen das zu dotierende Kation die zweiwertige und somit gleiche Oxidationsstufe wie das Selten-Erd-Ion besitzt.

Um die möglichen Einflüsse auf die Lumineszenzeigenschaften von zweiwertigen Selten-Erd-Ionen zu komplettieren, sei darauf hingewiesen, dass insbesondere bei Europium und Ytterbium, bei denen die angeregten d-Zustände bei hohen Energien liegen, die relative Lage des Valenz- und Leitungsbandes der Wirtsverbindung von entscheidender Bedeutung sein kann. So zeigen eine Vielzahl von Wirtsgittern dotiert mit Eu^{2+} bzw. Yb^{2+} , bei denen das Valenzband bei ähnlicher Energie liegt wie die angeregten d-Zustände, eine „anomale

Lumineszenz“ bei tiefer Energie, die auf Autoionisationsprozesse zurückgeführt werden kann [33]. Im Falle von $\text{BaFBr}:\text{Eu}^{2+}$ bilden sich, nach Anregung des Elektrons mit Röntgenstrahlen ins Leitungsband, excitonische Zustände aus, deren Lebensdauer einige Monate beträgt [34]. Somit ist die Detektion von Röntgenstrahlen möglich, so dass $\text{BaFBr}:\text{Eu}^{2+}$ in vielen Geräten als Röntgenspeicherphosphor kommerziell eingesetzt wird. In $\text{BaGa}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ schließlich liegt der tiefste 5d-Zustand im Leitungsband, und es lässt sich selbst bei tiefen Temperaturen keine Lumineszenz beobachten [23].

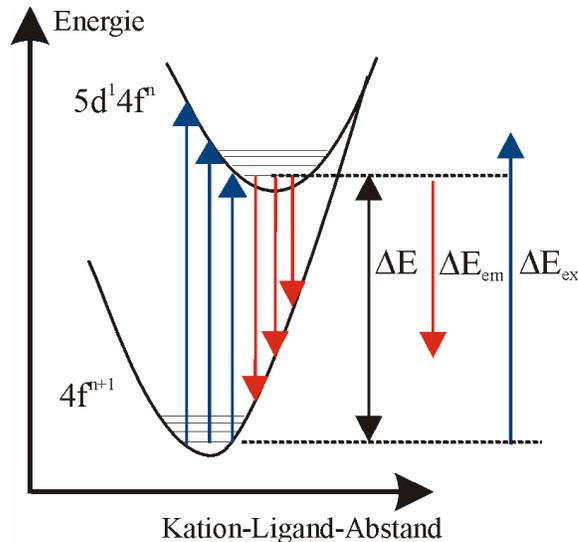


Abb. 4 : Schematische Darstellung der $4f^{n+1} \leftrightarrow 4f^n 5d^1$ -Übergänge

Abschließend muss noch in Betracht gezogen werden, dass im Gegensatz zu f-f-Übergängen, bei denen sich der Kation-Ligand-Abstand im angeregten Zustand kaum ändert, bei f-d-Übergängen eine starke Änderung des Abstandes stattfindet. Dies hat zur Folge, dass man breite Banden in den Emissions- und Anregungsspektren detektiert, wobei die Differenz der Maxima als Stokes-Shift SS bezeichnet wird. Aus den Lagen der Maxima und dem Stokes-Shift kann man

anschließend die Energiedifferenz zwischen beiden Zuständen berechnen.

$$\Delta E = \Delta E_{\text{em}} + \frac{1}{2} \text{SS} \quad \Delta E = \Delta E_{\text{ex}} - \frac{1}{2} \text{SS}$$

Da teilweise eine exakte Bestimmung des tiefsten angeregten d-Zustandes nicht möglich ist, auf Grund einer mangelnden Auflösung der einzelnen Zustände, schätzt man in diesem Falle das Anregungsmaximum ab, indem man die Energie einsetzt bei der die Intensität der Anregungsbande 20% von der des beobachteten Maximums erreicht [18]. Der Stokes-Shift SS hängt direkt mit dem anschaulichen Hyang-Rhys-Parameter S zusammen [35].

$$\text{SS} = (S + 1/2) h \nu,$$

welcher die Zahl der Photonen beschreibt, die während eines elektronischen Übergangs im Mittel angeregt werden, also den vibronischen Übergang mit der höchsten Wahrscheinlichkeit. Bei sehr kleinen Hyang-Rhys-Parametern können die vibronischen Übergänge aufgelöst werden [35].

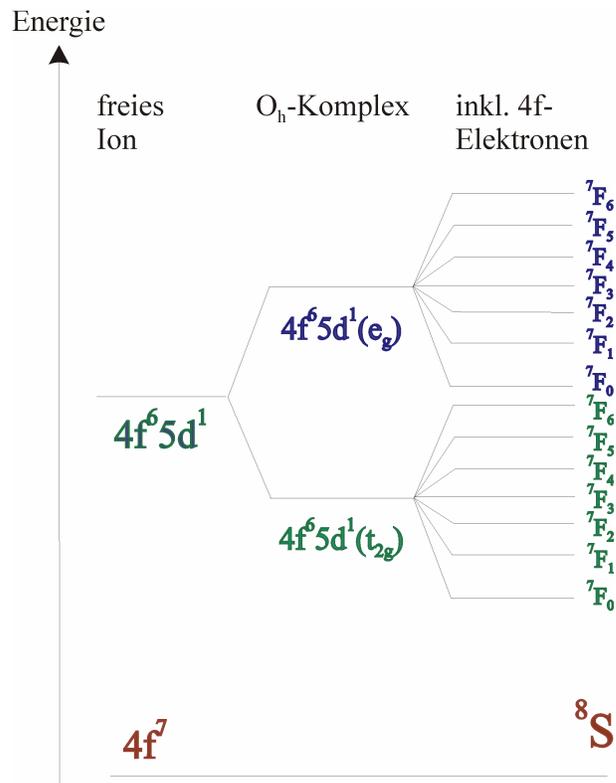


Abb. 5 : Schematische Darstellung der Zustände des Eu^{2+} -Ions im oktaedrischen Kristallfeld

Aufspaltung lässt sich jedoch nur bei großen Kristallfeldaufspaltungen und ionischen Wirtverbindungen beobachten.

Zusätzlich zur Anregung eines Elektrons in einen 5d-Zustand kann auch eine Anregung der $4f^n$ -Elektronen des $4f^n5d^1$ -Zustandes stattfinden. Dies soll am Beispiel von Eu^{2+} im oktaedrischen Kristallfeld verdeutlicht werden, wie in Abb. 5 dargestellt. Hierbei werden die 5d-Zustände in bekannter Weise in t_{2g} - und e_g -Zustände aufgespalten. Die verbleibende $4f^n$ -Konfiguration kann nun im Grundzustand 7F_0 vorliegen oder auch in einem angeregten Zustand 7F_j ($j = 1-6$). Die Größe der Energiedifferenz zwischen den einzelnen 7F_j ist abhängig von der Kristallfeldstärke [36] und analog zum Grundzustand der tief liegenden angeregten Zustände von Eu^{3+} . Diese

III. Allgemeiner Teil

1. Apparative Methoden

Prinzipiell lassen sich drei Arten von präparativen Vorgehensweisen zur Darstellung der in dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen unterscheiden. Einerseits wurden Reaktionen auf festkörperchemischem Wege durch Aufschmelzen der Edukte in vorher präparierten Kieselglas- oder Metallampullen bei definierten Temperaturen im elektrischen Widerstandsofen durchgeführt. Andererseits erfolgte die Umsetzung im geeigneten Lösungsmittel entweder im Hochdruck-Teflonautoklaven unter hydrothermalen Bedingungen oder auf normalem nasschemischem Wege. Des Weiteren erfolgte die gezielte Zersetzung von Substanzen oder deren Reaktion mit reaktiven Gasen bei bestimmten Temperaturen in einer Zersetzungsapparatur.

1.1 Arbeiten unter Schutzgas – „Die Argon-Glove-Box“

Da geringste Verunreinigungen die Effizienz spektroskopischer Prozesse negativ beeinflussen können sowie wegen der starken Hydrolyse- und Luftempfindlichkeit der verwendeten Substanzen wurden die meisten Arbeitsschritte in einer Glove-Box (Abb. 6) unter Argon-Atmosphäre durchgeführt.

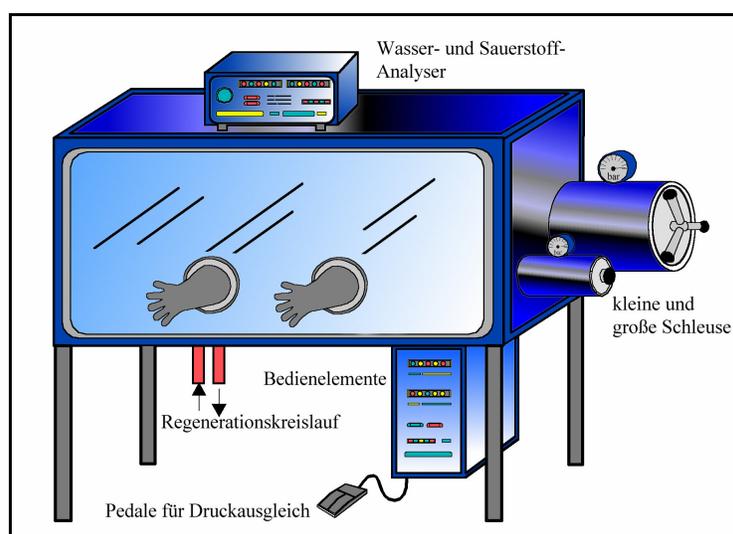


Abb. 6 : Schematischer Aufbau einer Argon-Glove-Box

In dieser kann der Sauerstoff- und Wassergehalt durch ständiges Umwälzen über einen Kupferkatalysator und ein Molekularsieb unter 0,3 bzw. 0,5 ppm gehalten werden. Um das Herein- und Herausbringen von Chemikalien und Arbeitsgeräten zu ermöglichen, ist die Box mit zwei verschieden großen Vakuumschleusen ausgestattet. Des Weiteren ist die Glove-Box mit einem Polarisationsmikroskop ausgestattet, unter dem die entstandenen Produkte untersucht werden können.

1.2 Präparation in Ampullen

In der Glove-Box wurden die zur Synthese verwendeten Edukte abgewogen und in eine Kieselgas- oder Metallampulle (Niob oder Tantal) gefüllt. Die Kieselglasampullen wurden mit Hilfe eines Quick-Fits (Abb. 7) luftdicht verschlossen und anschließend unter Vakuum mit Hilfe eines Knallgasgebläses an der Verjüngung abgeschmolzen.

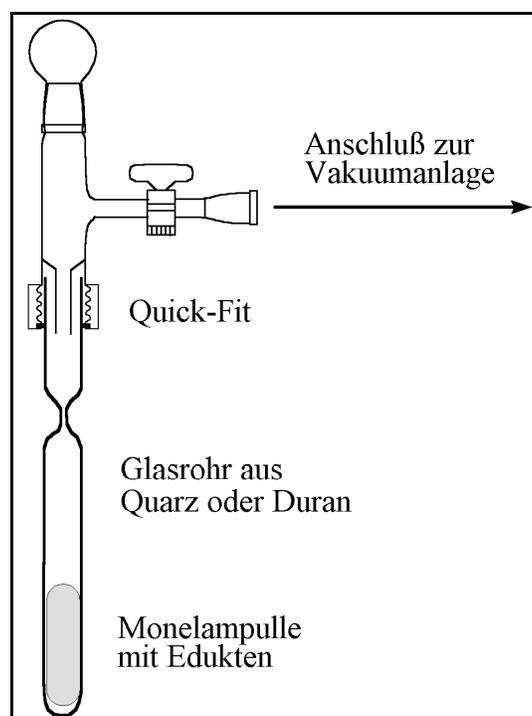


Abb. 7 : „Quick-Fit“-Ansatz mit verjüngtem Kieselglasrohr und Metallampulle

Bei den Metallampullen wurden diese zuerst nur provisorisch, aber luftdicht mit Hilfe einer Kombizange verschlossen. Der endgültige Verschluss der Ampullen fand in einem Lichtbogenschweißer (Abb. 8) statt.



Abb. 8 : Lichtbogenschweißgerät

Dieser besteht aus einem zylindrischen Stahlgehäuse, welcher luftdicht verschließbar ist und über zwei Ventile evakuiert bzw. mit Schutzgas befüllt werden kann. Eine der Elektroden ist verschiebbar in den Flanschdeckel eingelassen und am Ende dieser lassen sich bis zu sechs Metallampullen einspannen. Die Gegenelektrode ist ebenfalls verschiebbar in die Mitte des Stahlzylinders eingelassen und besitzt eine Spitze aus Wolfram. Der Schweißvorgang erfolgt nach Evakuieren des Gerätes unter einer Heliumatmosphäre bei 750 mbar und kann durch ein Sichtschutzfenster verfolgt werden. Die hohe Wärmeleitfähigkeit des Heliums unterstützt zusätzlich die schnelle Abfuhr der Wärme und trägt vor allem den Lichtbogen. Der für den Schweißvorgang nötige Strom von ca. 7-10 A wird über einen regelbaren Transformator erzeugt. Die so luftdicht verschlossenen Metallampullen werden zum Schutz mit einer Kieselglasampulle ummantelt. Hierzu werden die Ampullen in ein einseitig geschlossenes Kieselglasrohr gegeben, welches mit Hilfe eines Knallgasgebläses an der späteren Abschmelzstelle verjüngt wird. Anschließend wurde das so präparierte Kieselglasrohr mit Hilfe eines Quick-Fits (Abb. 7) an eine Vakuumanlage angeschlossen und unter Vakuum an der verjüngten Stelle abgeschmolzen.



Abb. 9 : Mit Kieselglas ummantelte Tantalampullen

Die so erhaltenen Kieselglasampullen bzw. die mit Kieselgas ummantelten Metallampullen (Abb. 9) wurden in einen elektrischen Widerstandsofen (Abb. 10) gegeben und über einen computergesteuerten Regler einem Temperaturprogramm ausgesetzt. Es lassen sich zwei verwendete Ofentypen unterscheiden: Zum einen ein Röhrenofen mit symmetrischer Wicklung (kein Temperaturgradient), zum anderen ein Bridgman-Ofen mit asymmetrischer Wicklung und einem Temperaturgradienten von etwa 10 K/cm.

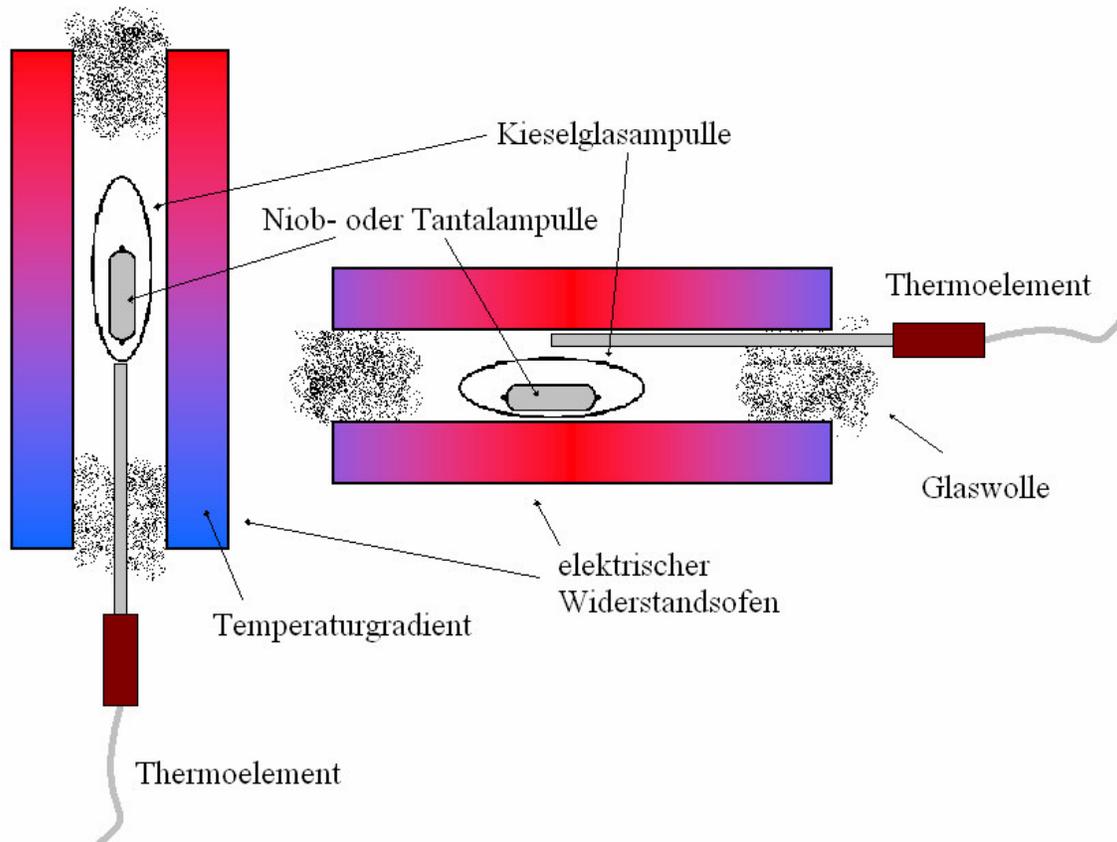


Abb. 10 : Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus
[Links: Bridgman-Ofen; rechts: Röhrenofen]

Nach Ablauf der Reaktion wurden die Ampullen in der Argon-Handschuhbox geöffnet. Mit Hilfe des in der Box vorhandenen Polarisations-Lichtmikroskops konnten aus den jeweiligen Ansätzen geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse ausgewählt oder Proben für die Pulverdiffraktometrie vorbereitet werden.

1.3 Hydrothermalsynthese

Die Hydrothermalsynthese [37] stellt eine nützliche Methode für die präparative Festkörperchemie dar, um Einkristalle von Verbindungen zu erhalten, die auf normalem nasschemischem Wege oder in einer Festkörperreaktion nicht darstellbar sind.

Als Reaktionsgefäß für die Hydrothermalsynthese wurden Säureaufschlussbomben verwendet (Abb. 11). Die Edukte wurden in Behälter aus Teflon eingewogen und, nachdem die Substanz mit dem gewählten Lösungsmittel überschichtet worden war, in einen genau passenden Autoklaven aus Edelstahl eingesetzt. Dieser wurde verschlossen, in einen elektrischen Widerstandsofen gegeben und über einen computergesteuerten Regler einem Temperaturprogramm ausgesetzt.

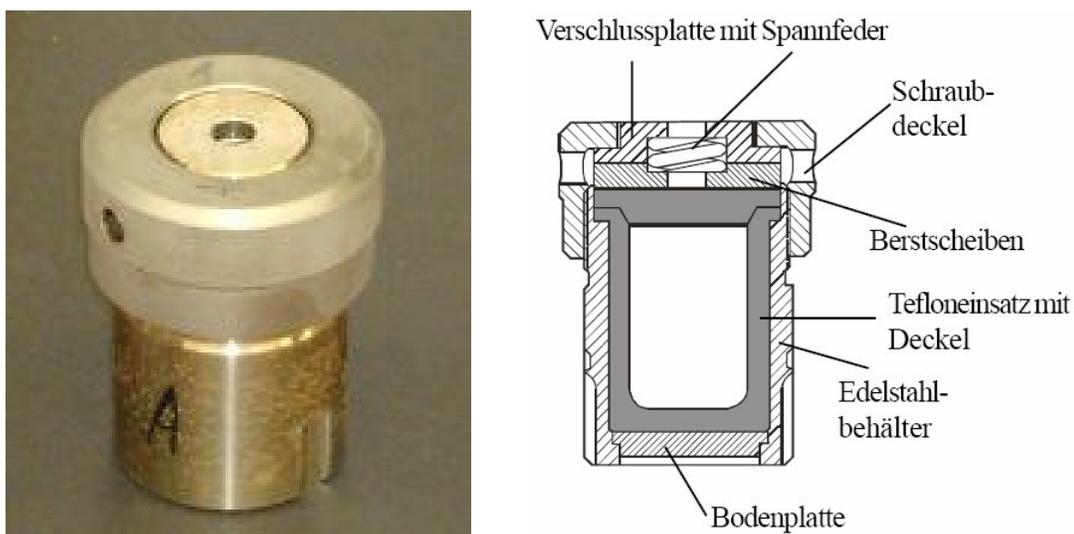


Abb. 11 : Reale und schematische Ansicht einer Säureaufschlussbombe

1.4 Zersetzungsapparatur

Zur gezielten Zersetzung von Substanzen oder deren Reaktion mit reaktiven Gasen bei bestimmten Temperaturen wurde eine Zersetzungsapparatur verwendet, wie sie in Abb. 12 schematisch gezeigt ist.

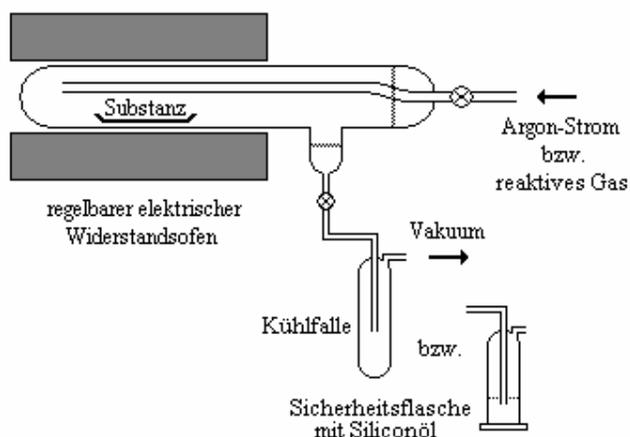


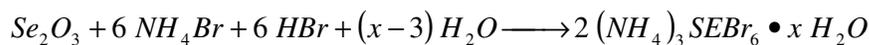
Abb. 12 : Schematische Darstellung einer Zersetzungsapparatur

In ihr können je nach Aufbau Substanzen im Vakuum (Kühlfalle) oder stetem Argonstrom (Sicherheitsflasche) getrocknet werden oder Substanzen bei hohen Temperaturen mit Wasserstoff (Sicherheitsflasche) umgesetzt werden.

2. Darstellung wasserfreier Bromide

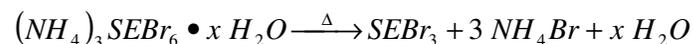
2.1 Selten-Erd-tribromide, $SEBr_3$ (SE = La, Eu, Yb, Sm)

Zur Darstellung der in dieser Arbeit verwendeten Selten-Erd-tribromide $SEBr_3$ (SE = La, Eu, Sm, Yb) wurde die so genannte „Ammoniumhalogenid-Route“ [38] verwendet. Hierzu wird das entsprechende Selten-Erd-sesquioxid SE_2O_3 zusammen mit Ammoniumbromid in konzentrierter Bromwasserstoffsäure gelöst.



Zur Vermeidung der Bildung von Oxidhalogeniden ist darauf zu achten, dass Ammoniumbromid im molaren Überschuss von mindestens 1:7 vorgelegt wird, um die vollständige Reaktion zum entsprechendem $(NH_4)_3SEBr_6 \cdot x H_2O$ zu gewährleisten. Zum anderen darf die entstandene Lösung vor dem Eindampfen keine Anzeichen von nicht gelösten Substanzen aufweisen. Dieses würde auf die Anwesenheit von Selten-Erd-sesquioxid-Partikeln hindeuten. Nach dem Eindampfen der Lösung erhält man in allen Fällen einen

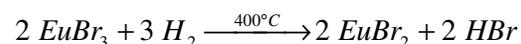
weißen bis leicht orangefarbenen Feststoff. Dieser wird im nächsten Schritt in einer Zersetzungsapparatur (Abb. 12) mehrere Stunden unter Vakuum bei 400 °C zersetzt.



Der entstandene weißlich graue Feststoff wird in die Handschuhbox eingeschleust. Die Phasenreinheit der Substanz wurde anschließend durch Pulverdiffraktometrie überprüft.

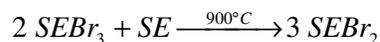
2.2 Selten-Erd-dibromide, SEBr₂ (SE = Eu, Yb, Sm)

Zur Darstellung von Selten-Erd-dibromiden SEBr₂ (SE = Eu, Yb, Sm) wurden in dieser Arbeit zwei unterschiedliche Methoden angewandt. Für Europium, dessen Standardpotential $E_0(\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}) = -0,35 \text{ V}$ [39,40] auf eine leichte Reduzierbarkeit des dreiwertigen Zustandes hindeutet, ist die Reduktion mit Wasserstoff zum Erhalt von phasenreinem Europiumdibromid EuBr₂ [41] ausreichend.



Hierzu wird Europiumtribromid EuBr₃ in einem Kieselglasschiffchen in einer Zersetzungsapparatur (Abb. 12) vorgelegt. Anschließend wird ein steter Wasserstoffstrom über die Substanz geleitet, während man die Temperatur langsam auf etwa 400 °C erhöht und dort für mehrere Stunden belässt. Nach Beendigung der Reaktion, sichtbar durch das Verschwinden der während der Reaktion auftretenden blauen Färbung von Eu₃Br₇ [42,43], spült man die Apparatur mit Argon und überführt den entstandenen weißen Feststoff in eine Argon-Handschuhbox. Die Phasenreinheit der Substanz wurde anschließend durch Pulverdiffraktometrie überprüft.

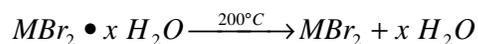
Für Ytterbium und Samarium, deren niedrigere Standardpotentiale ($E_0(\text{Yb}^{3+}/\text{Yb}^{2+}) = -1,15 \text{ V}$; $E_0(\text{Sm}^{3+}/\text{Sm}^{2+}) = -1,56 \text{ V}$ [39,40]) eine vollständige Reduktion mit Wasserstoff sehr erschweren, ist die Darstellung phasenreiner zweiwertiger Bromide durch metallothermische Reduktion möglich. Hierzu werden in einer Tantalampulle das entsprechende Selten-Erd-tribromid und das Selten-Erd-Metall im molaren Verhältnis von 2:1 vorgelegt. Die Ampulle wird verschlossen. Die Umsetzung erfolgt im Röhrenofen bei einer Temperatur von 900 °C.



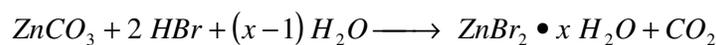
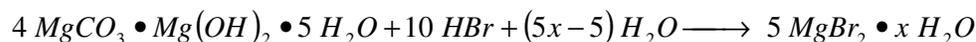
Nach dem Abkühlen wird die Ampulle in einer Argon-Handschuhbox geöffnet. Man erhält im Falle des Ytterbiums einen gelben kristallinen Feststoff [43] (siehe IV 3.). Für Samarium ist dieser dunkelrot [44]. Auch hier wurde die Phasenreinheit durch Pulverdiffraktometrie überprüft.

2.3 Bromide der verwendeten Haupt- und Nebengruppenelemente

Im Falle der Bromide der Haupt- und Nebengruppenelemente war die Synthese der wasserfreien Bromide durch Trocknung der entsprechenden Hydrate in einer Zersetzungsapparatur (III 1.4) möglich.



Hierzu wurden die handelsüblichen Hydrate oder die kommerziellen wasserfreien Bromide (siehe III 4.) in einem Kieselglasschiffchen in einer Zersetzungsapparatur (Abb. 12) vorgelegt. Im Falle von Magnesium, Zink und Cadmium mussten die entsprechenden Hydrate in einem vorherigen Schritt auf nasschemischem Wege dargestellt werden.



Hierzu wurden die entsprechenden Carbonate oder Oxide in einer stark konzentrierten Lösung von Bromwasserstoffsäure gelöst und zur Trockne eingedampft. Insbesondere beim Magnesium ist darauf zu achten, dass das Eindampfen immer im stark sauren Medium erfolgt, da sonst die Bildung von Oxid beobachtet wird. Anschließend trocknet man die vorgelegte Substanz im Vakuum bei etwa 200 °C für mehrere Stunden. Der erhaltene Feststoff wird in eine Handschuhbox eingeschleust. Anschließend wird die Phasenreinheit durch Pulverdiffraktometrie überprüft.

3. Physikalische Methoden

3.1 Röntgenographische Methoden

Im Rahmen dieser Dissertation wurden verschiedene Aufnahmeverfahren zur röntgenographischen Untersuchung der verwendeten Edukte sowie der erhaltenen Produkte angewandt. Für polykristalline Substanzen wurde die Pulverdiffraktometrie benutzt. Einkristall-Untersuchungen erfolgten an einem Imaging Plate Diffraction System (IPDS).

3.1.1 Pulverdiffraktometrie

Die Pulverdiffraktometrie dient zur Bestimmung von Gitterkonstanten und Reflexintensitäten von polykristallinen Substanzen zur Überprüfung der Phasenreinheit von Proben. Bei dem vorhandenen Pulverdiffraktometer der Firma STOE (Typ Stadi P; Abb. 13) wird die Probe in einem Kapillarrohr (Durchmesser zwischen 0,1 und 0,3 mm) in der Mitte eines Drehtisches platziert und einem Röntgenstrahl (Cu-Anode) ausgesetzt. Als Ergebnis erhält man die Intensität der gebeugten Reflexe in Abhängigkeit vom Beugungswinkel Θ . Da bei dem verwendeten Pulverdiffraktometer die Intensitäten mit einer Imaging-Plate detektiert werden, ist dieses Verfahren genauer und schneller als Filmverfahren.



Abb. 13 : Pulverdiffraktometer (STOE, Stadi P)

Da jede kristalline Phase ein charakteristisches Pulverdiagramm besitzt, ist die wichtigste Anwendung der Pulvermethode die qualitative Identifikation kristalliner Verbindungen [45].

3.1.2 Imaging-Plate-Diffraktometer

Bei dem verwendeten IPDS (Abb. 14) handelt es sich um ein automatisches Diffraktometer, bei dem der Einkristall auf eine drehbare Achse montiert wird, die senkrecht zum eingestrahlten Röntgenstrahl steht.

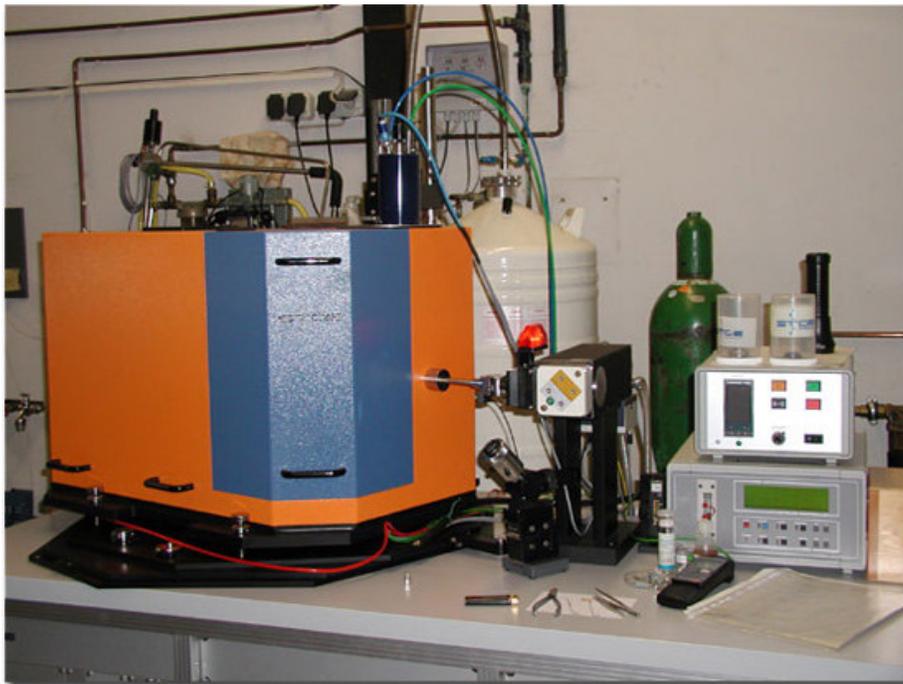


Abb. 14 : Imaging-Plate-Diffraktometer (STOE, IPDS I)

Die gebeugten Röntgenstrahlen werden auf einer Bildplatte, der mit BaFBr : Eu²⁺ [8,9] beschichteten so genannten Imaging-Plate, registriert. Die Speicherung der Informationen auf der Bildplatte findet durch Anregungsprozesse von Elektronen ins Leitungsband statt („Elektronen-Loch-Paare“), die durch die gebeugten Röntgenstrahlen initiiert werden und sehr langlebig sind [10]. Anschließend lassen sich die gespeicherten Informationen mit Hilfe eines Lasers auslesen. Die Bildplatte lässt sich mit weißem Licht löschen und steht danach für weitere Messungen zur Verfügung. Da bei diesem Verfahren viele Reflexe simultan detektiert werden können, sind die Messzeiten kurz verglichen mit anderen Verfahren. Für einen vollständigen Datensatz werden ungefähr 100 Belichtungen durchgeführt und ausgewertet, wobei der Kristall bei jeder Messung um einen kleinen Winkel gedreht wird.

3.1.3 Einkristallstrukturbestimmung

Die Aufklärung von Kristallstrukturen basiert auf der Möglichkeit, die komplexe Elektronendichtefunktion durch Fouriertransformation in Einzelwellen $F_0(hkl)$ zu zerlegen. Sind die Fourierkoeffizienten mit der Amplitude $|F_{hkl}|$ und dem koordinatenabhängigen Term $e^{i\varphi}$, die „Phase“, bekannt, so lässt sich durch Fouriersynthese die Kristallstruktur bestimmen [47].

$$\begin{aligned} P(xyz) &= \frac{1}{V} \sum_{hkl} F_{hkl} \cdot e^{-2\pi(hx+ky+lz)} \\ &= \frac{1}{V} \sum_{hkl} F_{hkl} \cdot (\cos[2\pi(hu + kv + lw)]) + i \sin[2\pi(hu + kv + lw)] \end{aligned}$$

Das Problem der Röntgenstrukturanalyse liegt darin, dass Amplitude und Phaseninformation nicht zu erhalten sind. Vielmehr lassen sich nur Intensitäten $I_0(hkl)$, die dem Quadrat des Betrages der Strukturamplitude proportional sind, aus den Fourierkoeffizienten ermitteln.

$$I_0(hkl) = |F_{hkl}|^2 \cdot e^{i\varphi}$$

Mit Hilfe von verschiedenen Verfahren lässt sich das „Phasenproblem“ [48,49] der Röntgenstrukturanalyse lösen.

Mit der *Patterson-Synthese* erhält man vorwiegend das Teilgitter der „schweren“ Atome. Dabei verwendet man die direkt gemessenen F^2 -Werte zur Berechnung der Patterson-Funktion:

$$P(u, v, w) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} F_{hkl}^2 \cdot (\cos[2\pi(hu + kv + lw)]) + i \sin[2\pi(hu + kv + lw)]$$

Als Ergebnis erhält man keine Atomlagen, sondern Abstandsvektoren zwischen den einzelnen Gitterteilchen mit den zugehörigen Intensitäten.

Die „direkten Methoden“ ermitteln direkt über statistische Methoden Zusammenhänge zwischen den Strukturfaktoren und den Millerschen Indices (hkl). Dabei ist das Phasenproblem bereits berücksichtigt. Die erhaltenen Ergebnisse führen zu weiteren

Strukturfaktoren. Mit einer Fouriersynthese erhält man aus den Strukturfaktoren die gesuchten Lageparameter.

$$R = \frac{\sum_{hkl} \left| |F_0| - |F_c| \right|}{\sum_{hkl} |F_0|}$$

(F_0 = beobachteter Strukturfaktor, F_c = berechneter Strukturfaktor)

Mit Hilfe der Differenz-Fourier-Synthese lassen sich durch Vergleich der berechneten und beobachteten Strukturfaktoren die Lagen der leichten Atome bestimmen. Mittels „least-square“-Verfeinerung (Berechnung mehrerer Zyklen unter möglichst ständiger Verbesserung des R-Wertes) ist es möglich, die Lageparameter der einzelnen Atome sehr genau zu bestimmen. Das erhaltene Strukturmodell kann durch Absorptionskorrektur, Einführung anisotroper Temperaturfaktoren und Hinzunahme eines Wichtungsfaktors weiter verfeinert werden.

3.1.4 Verwendete Computerprogramme

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die folgenden Computerprogramme zur Aufklärung und Darstellung der Kristallstrukturen sowie zur Überprüfung der Phasenreinheit verwendet:

- X-RED [50] und X-SHAPE [51]
Programme zur Optimierung der Gestalt von Einkristallen und anschließender numerischer Absorptionskorrektur
- X-STEP [52]
Graphische Oberfläche für die Einkristallstrukturbestimmung
- SHELXS-86/ -97 [53]
Programme zur Berechnung eines Strukturvorschlags aus Diffraktometerdaten unter Verwendung von Patterson- bzw. direkten Methoden

- SHELXL-93/ -97 [54]
Programme zur Strukturverfeinerung durch Differenz-Fourier-Synthese, “least-squares”-Verfeinerung und Wichtungsfunktion mit Darstellung von Bindungslängen und –winkeln
- Platon [55,56]
Programm zur Raumgruppen- und Symmetrieanalyse
- Diamond 2.1c [57]
Visualisierungs- und Archivierungsprogramm für Kristallstrukturen
- STOE Visual X-POW [58] und STOE Win XPOW [59]
Programme zur Steuerung von Pulverdiffraktometern und zur graphischen Erstellung und Auswertung von Pulverdiffraktogrammen.

3.2 Lumineszenz-Spektroskopie

Im Rahmen dieser Dissertation wurden zur Charakterisierung der elektronischen Struktur der in ausgewählte bromidische Wirtsgitter dotierten zweiwertigen Lanthanidionen Lumineszenz-Spektren aufgenommen.

3.2.1 Theorie

Trifft ein Photon mit geeigneter Frequenz ν auf ein Ion im Festkörper im Grundzustand Ψ_0 , so kann es absorbiert werden und das Molekül bzw. Atom in einen elektronisch angeregten Zustand Ψ_1 anheben. Durch spontane Emission bzw. durch zusätzlich unter dem Einfluss der Lichtquelle stimulierter Emission kann das System in den Grundzustand zurückkehren. Bei diesem Prozess wird Energie frei:

$$\Delta E = E(\Psi_1) - E(\Psi_0) = h\nu$$

h	:	Plancksches Wirkumsquantum
ν	:	Frequenz des Photons
$E(\Psi_i)$:	Energie des Zustandes i
ΔE	:	Energiedifferenz

Typische Energien von solchen elektronischen Übergängen betragen einige Elektronenvolt ($1\text{eV} = 8065,5\text{ cm}^{-1}$). Die beteiligten Photonen besitzen im Falle der hier untersuchten zweiwertigen Seltenen-Erd-Ionen Wellenlängen im sichtbaren oder ultravioletten Bereich des Spektrums, das von ungefähr 14000 cm^{-1} für rotes Licht über 25000 cm^{-1} für violettes Licht bis 50000 cm^{-1} für ultraviolette Strahlung reicht. Durch Messen eines UV/VIS-Spektrums lassen sich somit Informationen über den elektronischen Aufbau der Ionen gewinnen. Anzumerken ist, dass aufgrund von quantenmechanischen Auswahlregeln für Elektronenübergänge manche Übergänge nicht erlaubt sind (z.B. Paritätsverbot bei f-f-Übergängen). Dies bewirkt, dass solche Übergänge eine sehr geringe Übergangswahrscheinlichkeit besitzen und somit von sehr geringer Intensität sind, was eine Detektion erschweren kann bzw. unmöglich macht.

3.2.2 UV/VIS-Spektrometer

Bei dem im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Gerät handelt es sich um ein Fluoreszenzspektrometer der Firma Jobin Yvon (Abb. 15).

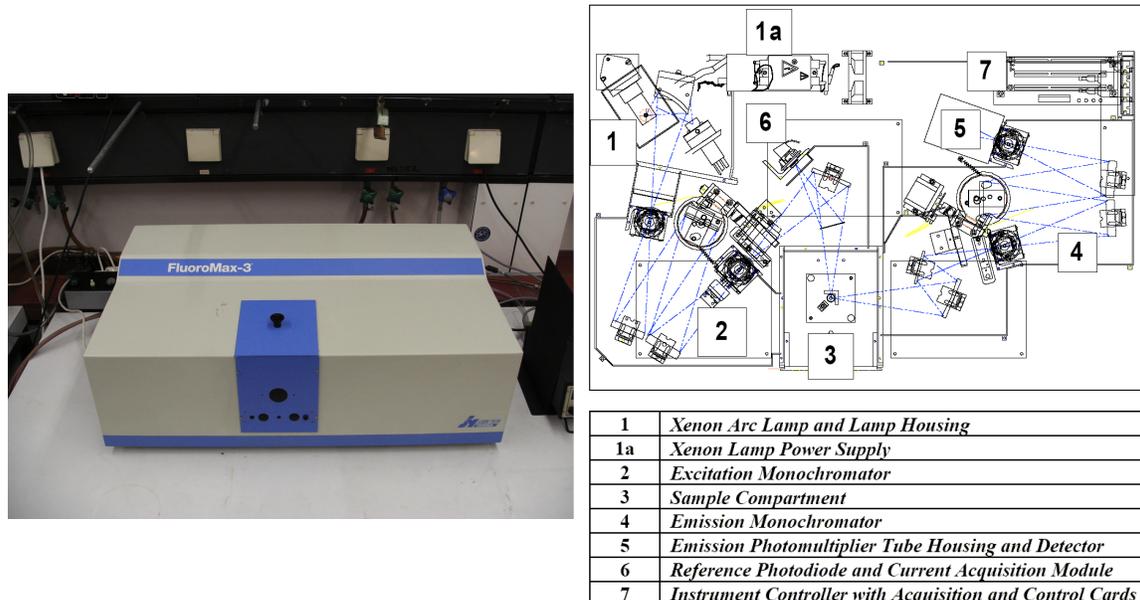


Abb. 15 : Reale und schematische Ansicht des Fluoromax-3 Spektrofluorometer

Es ist ausgestattet mit einer Xenon-Lampe (150 W), die eine Anregung der Probe im Bereich von 200-850 nm gestattet. Des Weiteren verfügt es über zwei Czerny-Turner-Monochromatoren für die Emission und Anregung, deren Einstellgenauigkeit 0,5 nm beträgt.

Anhand von verstellbaren Schlitzen lässt sich die Auflösung zwischen 1 und 8 nm regulieren. Zur Detektion der Strahlung werden zwei unterschiedliche Detektoren verwendet. Der Signaldetektor besteht aus einem R928P-Photomultiplier mit Photonenzählmodul, während als Referenzdetektor eine aus einer UV-Silicon-Photodiode verwendet wird, mit Hilfe der die gemessenen Anregungsspektren korrigiert werden können.

Zur Kühlung der Proben bzw. zur Messung der Temperaturabhängigkeit der Emission wurde ein Stickstoff-Kryostat mit Temperaturregler verwendet (Abb. 16). Er erlaubt das Einstellen jeder gewünschten Messtemperatur zwischen 76 und 350 K.



Abb. 16
Variable-Temperature-Liquid-Nitrogen-Cryostat DN1704
mit 3120 Temperatur Controller

3.2.3 Messmethoden

Prinzipiell lassen sich zwei Typen von Spektren unterscheiden. Bei den gemessenen Emissionsspektren wird die Probe mit einer festen Anregungswellenlänge bestrahlt und man detektiert die Intensität der auftretenden Emission in Abhängigkeit von der Wellenlänge (Abb. 17). Man erhält Informationen über den Grundzustand des Systems. Da jedoch die Empfindlichkeit des Detektors von der Wellenlänge abhängig ist, muss das gemessene Spektrum bzgl. der Sensitivität des Detektors (Abb. 18) korrigiert werden.

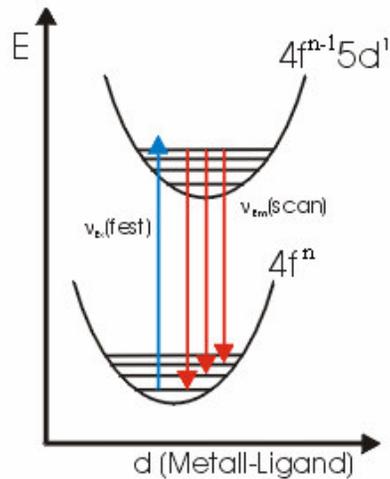


Abb. 17
Vorgehensweise bei der Messung von
Emissionsspektren

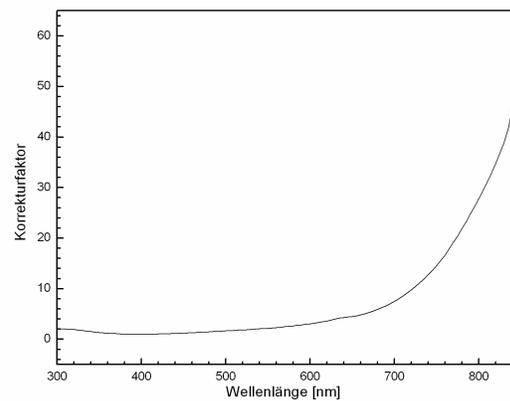


Abb. 18
Empfindlichkeit des Detektors in
Abhängigkeit der Wellenlänge

Bei Anregungsspektren wird die Intensität einer vorgegebenen Emission in Abhängigkeit von der Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes detektiert (Abb. 19). Hierdurch erhält man Informationen über den angeregten Zustand des Systems. Da die Intensität der detektierten Emission unter anderem abhängig ist von der Intensität der Strahlung, mit welcher die Probe angeregt wird, muss das gemessene Spektrum bzgl. der Intensität der Anregungsquelle (Abb. 20) korrigiert werden.

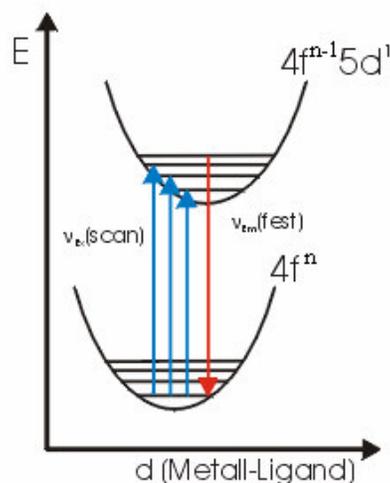


Abb. 19
Vorgehensweise bei der Messung von
Anregungsspektren

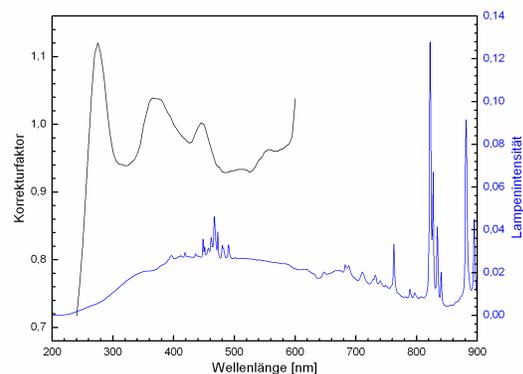


Abb. 20
Intensitätsverteilung der verwendeten
Anregungsquelle mit Korrekturfaktor

3.2.4 Verwendete Computerprogramme

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die folgenden Computerprogramme zur Aufnahme und Auswertung von Spektren verwendet:

- Datamax v.2.20 [60]
Programm zur Steuerung von Spektrometern.
- Grams/32 v.4.14 [61]
Programme zur graphischen Erstellung und Auswertung von Spektren.
- Origin 6.0 [62]
Programm zur graphischen Erstellung und Auswertung von Spektren.

4. Verwendete Geräte, Materialien und Chemikalien

Tab. 1 : Verwendete Materialien und Chemikalien

Chemikalie	Formel	Reinheit	Bezugsquelle
Nb-Rohr	---	---	Fa.Heraeus, Karlsruhe / D
Ta-Rohr	---	---	Firma Plansee, Reuthe / D
Argon	---	4.8	Linde AG, Hannover / D
Helium	---	4.6	Linde AG, Hannover / D
Bromwasserstoffsäure, 48%	HBr	p.a.	Fluka , Buchs / CH
Ammoniumbromid	NH ₄ Br	reinst	Merck, Darmstadt / D
Europiumoxid	Eu ₂ O ₃	99,99%	Acros, Geel / Bel
Ytterbiumoxid	Yb ₂ O ₃	99%	Acros, Geel / Bel
Ytterbium-Metall	Yb	99,9%	Acros, Geel / Bel
Samariumoxid	Sm ₂ O ₃	99,9%	Acros, Geel / Bel
Samarium-Metall	Sm	99,9%	Acros, Geel / Bel
Lanthanoxid	La ₂ O ₃	99,99%	Acros, Geel / Bel
Bariumbromid-dihydrat	BaBr ₂ • 2 H ₂ O	99%	Strem Chemicals, Newburyport / USA
Strontiumbromid	SrBr ₂	99,99%	Chempur, Karlsruhe / D
Calciumbromid-dihydrat	CaBr ₂ • 2 H ₂ O	pure	Riedel-de Haen, Seelze / D
Magnesiumcarbonat, basisch	4 MgCO ₃ • Mg(OH) ₂ • 5 H ₂ O	p.a.	Merck, Darmstadt / D
Zinkcarbonat	ZnCO ₃	p.a.	Fluka , Buchs / CH
Cadmiumoxid	CdO	pure	Merck, Darmstadt / D
Cäsiumbromid	CsBr	99,9%	Chempur, Karlsruhe / D
Rubidiumbromid	RbBr	99,99%	Merck, Darmstadt / D
Kaliumbromid	KBr	p.a.	Riedel-de Haen, Seelze / D
Natriumbromid	NaBr	99%	Sigma-Aldrich, Taufkirchen / D
Lithiumbromid	LiBr	99%	Sigma-Aldrich, Taufkirchen / D

Tab. 2 : Verwendete Geräte

Gerätebezeichnung, Typ	Hersteller
Argon-Glove-Box, versch. Typen	M. Braun, Garching / D
Lichtbogenschweißgerät	Eigenbau
Säureaufschlußbomben, 4744 / 4749	Parr Instrument Company, Moline / USA
Imaging-Plate-Diffraction-System, IPDS I	Stoe.& Cie, Darmstadt / D
Imaging-Plate-Diffraction-System, IPDS II	Stoe.& Cie, Darmstadt / D
Pulverdiffraktometer, $\theta/2\theta$ STADI P	Stoe.& Cie, Darmstadt / D
Pulverdiffraktometer, θ/θ	Stoe.& Cie, Darmstadt / D
Pulverdiffraktometer, G670	Huber, Rimsting / D
Generatoren und Röntgenröhren, verschiedene Typen	Philips, Eindhoven / NL Seifert, Hamburg / D
Spex Fluoromax-3 Spectrofluorometer	Jobin Yvon Inc., Longjumeau cedex / F
Variable Temperature Liquid Nitrogen Cryostat DN1704 / 3120 Temperature Controller	Oxford Instruments Limited, Witney / GB

IV. Präparativer Teil

1. Synthese und Charakterisierung von Hydraten ternärer Bromide des Typs $\text{BaM}^{\text{II}}\text{Br}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Zn, Cd}$)

Die Synthese von Verbindungen des Typs $\text{M}_a^{\text{II}}\text{M}_b^{\text{II}}\text{Br}_4$ ($\text{M}_a^{\text{II}} = \text{Ba, Sr}$; $\text{M}_b^{\text{II}} = \text{Cd, Zn}$) und deren Verwendung als Wirtsgitter für zweiwertige Selten-Erd-Ionen ist von Interesse, da so der Vergleich mit entsprechenden chloridischen Wirtsgittern [15,63] ermöglicht wird, was zu einem besseren Verständnis der Abhängigkeit der Lumineszenz vom verwendeten Liganden führt und somit die Möglichkeit der gezielten Beeinflussung der Lumineszenz ermöglichen wird. Da jedoch die Synthese der Bromide durch Aufschmelzen der entsprechenden Edukte auf Grund der geringen Sublimationstemperaturen einiger Edukte bisher nicht möglich war, stellt sich die Frage, ob die Trocknung entsprechender Hydrate zu den gesuchten Verbindungen führen kann. Betrachtet man sich die Literatur, so sind bisher zwei Arten von Hydraten ternärer Bromide bekannt. Zum einen Verbindungen des Typs $\text{M}_a^{\text{II}}\text{M}_b^{\text{II}}\text{Br}_6 \cdot z \text{H}_2\text{O}$ (Bsp.: $\text{SrCd}_2\text{Br}_6 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ [64]) bzw. $\text{M}_a^{\text{II}}\text{M}_b^{\text{II}}\text{Br}_4 \cdot z \text{H}_2\text{O}$ (Bsp.: $\text{MgZnBr}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ [65]). Auffällig hierbei ist, dass bisher mit Ausnahme der oben genannten Strontiumverbindung nur Verbindungen mit leichteren zweiwertigen Elementen dargestellt wurden. Des Weiteren sind ausschließlich Verbindungen mit einem Hydratwassergehalt von mindestens sechs bekannt. Aus diesem Grunde beobachtet man bei diesen Verbindungen ausschließlich Strukturen mit isolierten Koordinationspolyedern oder durch Wasserstoffbrückenbindungen verknüpfte Stränge von verknüpften Polyedern.

1.1 Bariumtetrabromozinkat-Trihydrat, $\text{BaZnBr}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$

Einkristalle von $\text{BaZnBr}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ entstanden bei der Reaktion von Bariumbromid und Zinkbromid durch Umsetzung der Edukte im molaren Verhältnis 1:1 in wässriger Lösung in einem Hochdruck-Teflonautoklaven (Heizrate $50 \text{ }^\circ\text{C/h}$ bis $200 \text{ }^\circ\text{C}$; 24 h tempem; Abkühlrate $1 \text{ }^\circ\text{C/h}$ bis $100 \text{ }^\circ\text{C}$, $5 \text{ }^\circ\text{C/h}$ bis RT). Darüber hinaus lässt sie sich durch sehr langsames Einengen einer wässrigen Lösung von Bariumbromid und Zinkbromid im molaren Verhältnis von 1:1 erhalten. Jedoch zeigt sich, dass hierbei nur Kristalle von schlechter Qualität erhalten werden können. Die phasenreine Darstellung von $\text{BaZnBr}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ist nur auf

hydrothermale Wege möglich, wie eine pulverdiffraktometrische Untersuchung der jeweiligen Produkte gezeigt hat, da im Falle der Umsetzung in wässriger Lösung als Hauptbestandteil des Produktes die entsprechenden Hydrate der Edukte charakterisiert werden konnten.

Die entstandenen farblosen, klaren Kristalle besitzen eine Größe von ca. 5 mm^3 und sind von quaderförmiger Gestalt. Geeignete Einkristalle wurden unter dem Polarisationsmikroskop ausgewählt, in ein Markröhrchen eingeschmolzen und mit Einkristall-Filmaufnahmen auf ihre Güte hin überprüft. Von einem ausgewählten Einkristall wurde auf dem Imaging-Plate-Diffraktometer ein vollständiger Intensitätsdatensatz erstellt. Die kristallographischen Daten von $\text{BaZnBr}_4 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ sind in Tab. 3, Lageparameter und äquivalente Temperaturfaktoren in Tab. 4 und die anisotropen Temperaturfaktoren in Tab. 5 zusammengestellt.

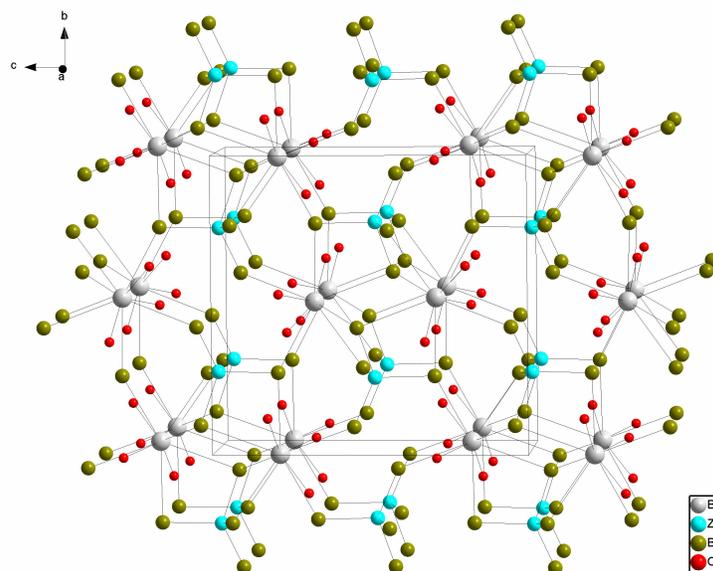


Abb. 21 : Darstellung der Kristallstruktur von $\text{BaZnBr}_4 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ entlang [100]

Bariumtetrabromozinkat-trihydrat, $\text{BaZnBr}_4 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$, kristallisiert in einer bisher unbekanntem Kristallstruktur im monoklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr.14) und vier Formeleinheiten pro Elementarzelle (Abb. 21). Alle Atome in der Kristallstruktur nehmen allgemeine Lagen ein, wobei zwischen vier kristallographisch unterschiedlichen Bromidionen und drei unterschiedlichen Sauerstoffatomen unterschieden werden kann. Die Wasserstoffpositionen des Hydratwassers konnten nicht bestimmt werden. Wie Abb. 22 zeigt, wird Ba^{2+} von sechs Bromidionen und drei Sauerstoffatomen in Form eines verzerrten dreifach-überkappten trigonalen Prismas koordiniert. Die Ba-Br-Bindungslängen nehmen mit

Werten von 336 - 351 pm Werte an, die vergleichbar sind mit jenen in $\text{BaBr}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ [66] (Ba-Br: 338 - 351 pm). Mit Werten von etwa 280 pm liegen die Ba-O-Bindungslängen zwischen jenen, die in $\text{BaBr}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ [66] beobachtet wurden (Ba-O: 279, 292 pm). Die Zn^{2+} -Ionen in der Struktur werden von vier Bromidionen in Form eines leicht verzerrten Tetraeders koordiniert (Abb. 23). Die Zn-Br-Bindungslängen nehmen Werte von 238 - 245 pm ein und entsprechen in etwa jenen, die in $\text{ZnBr}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ [67] (Zn-Br: 236, 248 pm) bzw. ZnBr_2 [68] (Zn-Br: 240 - 243 pm) beobachtet werden. Ausgewählte Abstände und Winkel in $\text{BaZnBr}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ sind in Tab. 6 aufgelistet.

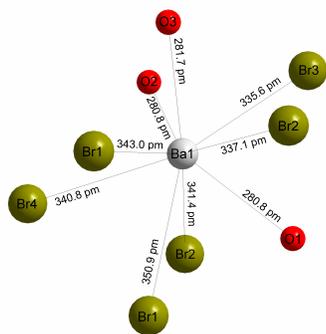


Abb. 22
Koordination der Ba^{2+} -Ionen in
 $\text{BaZnBr}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$

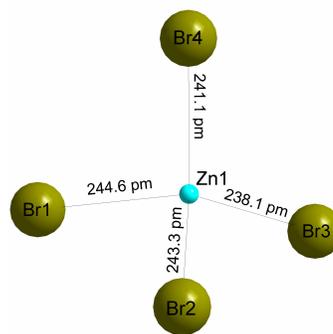


Abb. 23
Koordination der Zn^{2+} -Ionen in
 $\text{BaZnBr}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$

Die einzelnen Ba^{2+} -Koordinationspolyeder verknüpfen untereinander, über gemeinsame Br-Kanten und über Br-Ecken zu Schichten parallel (011) wie in Abb. 24 dargestellt.

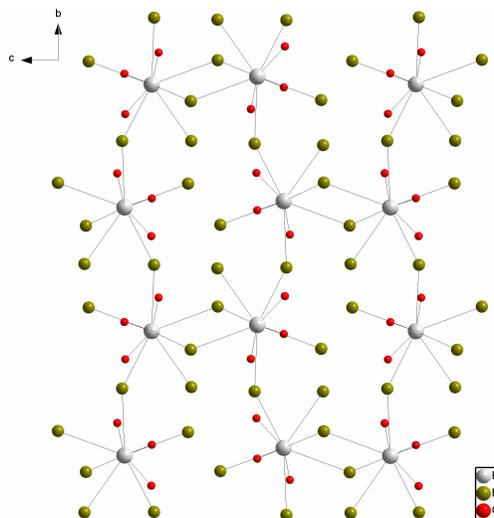


Abb. 24 : Darstellung der Schichten der Ba^{2+} -Koordinationspolyeder in
 $\text{BaZnBr}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ entlang [100]

Innerhalb dieser Schichten bilden sich Tetraederlücken aus, in die die Zn^{2+} -Ionen zu liegen kommen, wie Abb. 25 verdeutlicht. Die einzelnen Schichten bestehen somit aus über Bromidionen verknüpften Ba^{2+} - und Zn^{2+} -Koordinationspolyedern. Die Sauerstoffatome des Hydratwassers sind nicht am Aufbau der Schichten beteiligt, sondern ragen an beiden Seiten aus der Schicht heraus.

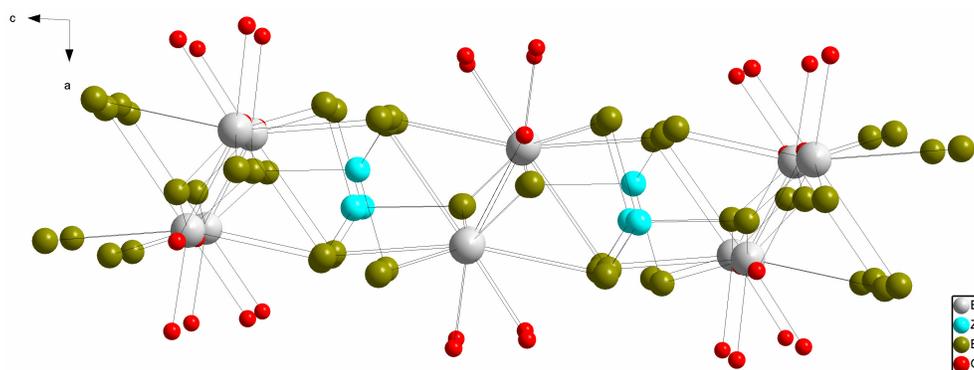


Abb. 25 : Darstellung der Schichten entlang [100] und [010] in $\text{BaZnBr}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$

Die so gebildeten Schichten sind entlang [100] gestapelt und werden durch ein Wasserstoffbrückensystem miteinander verbunden. Die abgeschätzten Bindungslängen von 290 - 350pm für die Wasserstoffbrückenbindungen ($\text{O}(\text{H})\cdots\text{X}$) deuten auf eine merkliche Wechselwirkung hin [69]. Dies führt zu Ausbildung der in Abb. 21 dargestellten Gesamtstruktur.

Tab. 3 : Kristallographische Daten von BaZnBr₄ • 3 H₂O und ihre Bestimmung

Gitterkonstanten	a = 682,5(1) pm b = 1209,5(3) pm c = 1284,2(2) pm $\beta = 92,90(2)^\circ$
Zellvolumen [pm ³]	1058,6(4)
Molares Volumen [cm ³ /mol]	159,4
Berechnete Dichte ρ [g/cm ³]	3,617
Zahl der Formeleinheiten	4
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c (Nr. 14)
Messgerät	Stoe IPDS I
Strahlung	Mo-K α (Graphit-Monochrom., $\lambda = 71,07$ pm)
Messtemperatur [K]	293
Messbereich	$4^\circ < 2\theta < 56^\circ$
Drehwinkel; φ -Inkrement	$0^\circ < \varphi < 250^\circ$, 2°
Index-Bereich	$-9 \leq h \leq 9$; $-15 \leq k \leq 15$; $-15 \leq l \leq 15$
Anzahl der Bilder	125
Belichtungszeit [min]	20
Detektorabstand [mm]	60
Absorptionskorrektur	numerisch, nach Kristallgestaltoptimierung [50,51]
μ [cm ⁻¹]	21,01
Symmetrieunabhängige Reflexe	2377
davon mit $I_0 > 2\sigma(I)$	1050
R _{int}	0,1689
Strukturbestimmung	SHELXS-97 und SHELXL-97 [53,54]
Streufaktoren	Nach Intern. Tables, Vol. C
Goodness of fit	0,816
R1; wR2 ($I_0 > 2\sigma(I)$)	0,0595; 0,1298
R1; wR2 (alle Daten)	0,1519; 0,1626

**Tab. 4 : Lageparameter und äquivalente Temperaturfaktoren von
BaZnBr₄ • 3 H₂O**

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	U _{eq} /pm ²
Ba1	4e	0,3313(2)	0,0134(1)	0,2001(1)	333(3)
Zn1	4e	0,5640(3)	0,2404(2)	0,4996(2)	343(5)
Br1	4e	0,7267(3)	0,4140(2)	0,5497(2)	357(5)
Br2	4e	0,5412(3)	0,2445(2)	0,3100(2)	370(5)
Br3	4e	0,7438(3)	0,0822(2)	0,5598(2)	411(5)
Br4	4e	0,2305(2)	0,2588(2)	0,5507(2)	374(5)
O1	4e	0,2995(16)	0,4749(12)	0,2000(11)	398(33)
O2	4e	0,0429(20)	0,1300(15)	0,3036(14)	578(44)
O3	4e	0,0045(18)	0,3785(12)	0,3234(12)	450(36)

$$U_{eq} = \frac{1}{3} \left[U_{22} + \frac{1}{\sin^2 \beta} (U_{11} + U_{33} + 2U_{13} \cos \beta) \right] \quad [70]$$

Tab. 5 : Anisotrope Temperaturfaktoren U_{ij} [pm²] in BaZnBr₄ • 3 H₂O

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Ba1	372(5)	305(6)	327(7)	2(5)	57(4)	10(6)
Zn1	340(10)	359(13)	332(14)	24(9)	24(8)	8(10)
Br1	381(9)	356(11)	334(13)	-29(8)	32(7)	-34(9)
Br2	496(10)	324(10)	290(12)	-56(9)	2(7)	-7(9)
Br3	458(11)	437(12)	341(14)	91(9)	52(8)	75(9)
Br4	322(8)	409(11)	391(12)	20(9)	26(7)	3(10)
O1	330(62)	449(84)	407(88)	5(58)	-44(53)	-77(72)
O2	481(78)	545(103)	719(130)	48(72)	144(73)	-111(92)
O3	468(76)	375(83)	517(105)	-62(62)	118(63)	45(72)

$$U_{ij} = \exp \left[-2\pi^2 (U_{ii} h^2 a^{*2} + U_{22} k^2 b^{*2} + U_{33} l^2 c^{*2} + 2U_{12} hka^* b^* + 2U_{13} hla^* c^* + 2U_{23} klb^* c^*) \right] \quad [71]$$

Tab. 6 : Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°] in BaZnBr₄ • 3 H₂O

Ba1 – O1	280,8(11)	Br1 – Zn1 – Br2	104,5(1)
Ba1 – O2	280,8(15)	Br1 – Zn1 – Br3	112,6(1)
Ba1 – O3	281,7(14)	Br1 – Zn1 – Br4	105,8(1)
Ba1 – Br1	343,0(3)	Br2 – Zn1 – Br3	110,3(1)
	350,9(2)	Br2 – Zn1 – Br4	104,9(1)
Ba1 – Br2	337,1(3)	Br3 – Zn1 – Br4	117,6(1)
	341,4(2)		
Ba1 – Br3	335,6(3)	O1 – Ba1 – O3	131,3(4)
Ba1 – Br4	340,8(2)	O1 – Ba1 – Br4	122,8(3)
Zn1 – Br1	244,6(3)	O3 – Ba1 – Br4	105,5(3)
Zn1 – Br2	243,3(3)		
Zn1 – Br3	238,1(3)		
Zn1 – Br4	241,1(3)		

1.2 Bariumtetrabromocadmat-tetrahydrat, $\text{BaCdBr}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

Einkristalle von $\text{BaCdBr}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ entstanden bei der Reaktion von Bariumbromid und Cadmiumbromid durch Umsetzung der binären Bromide im molaren Verhältnis von 1:1 in wässriger Lösung in einem Hochdruck-Teflonautoklaven (Heizrate $50 \text{ }^\circ\text{C/h}$ bis $200 \text{ }^\circ\text{C}$; 24 h tempern; Abkühlrate $1 \text{ }^\circ\text{C/h}$ bis $100 \text{ }^\circ\text{C}$, $5 \text{ }^\circ\text{C/h}$ bis RT). Wie bei $\text{BaZnBr}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ lässt sich auch diese Verbindung ebenfalls durch sehr langsames Einengen einer wässrigen Lösung von Bariumbromid und Cadmiumbromid im molaren Verhältnis von 1:1 erhalten. Jedoch erhält man wiederum nur vereinzelt Einkristalle von schlechter Qualität. Nur auf hydrothermale Wege ist eine phasenreine Darstellung möglich, wie pulverdiffraktometrische Untersuchungen der jeweiligen Produkte gezeigt haben.

Die entstandenen farblosen, klaren Kristalle besitzen eine Größe von ca. 3 mm^3 und sind von quaderförmiger Gestalt. Geeignete Einkristalle wurden unter dem Polarisationsmikroskop ausgewählt, in ein Markröhrchen eingeschmolzen und mit Einkristall-Filmaufnahmen auf ihre Güte hin überprüft. Von einem ausgewählten Einkristall wurde auf dem Imaging-Plate-Diffraktometer ein vollständiger Intensitätsdatensatz erstellt. Die kristallographischen Daten von $\text{BaCdBr}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ sind in Tab. 7, Lageparameter und äquivalente Temperaturfaktoren in Tab. 8 und die anisotropen Temperaturfaktoren in Tab. 9 zusammengestellt.

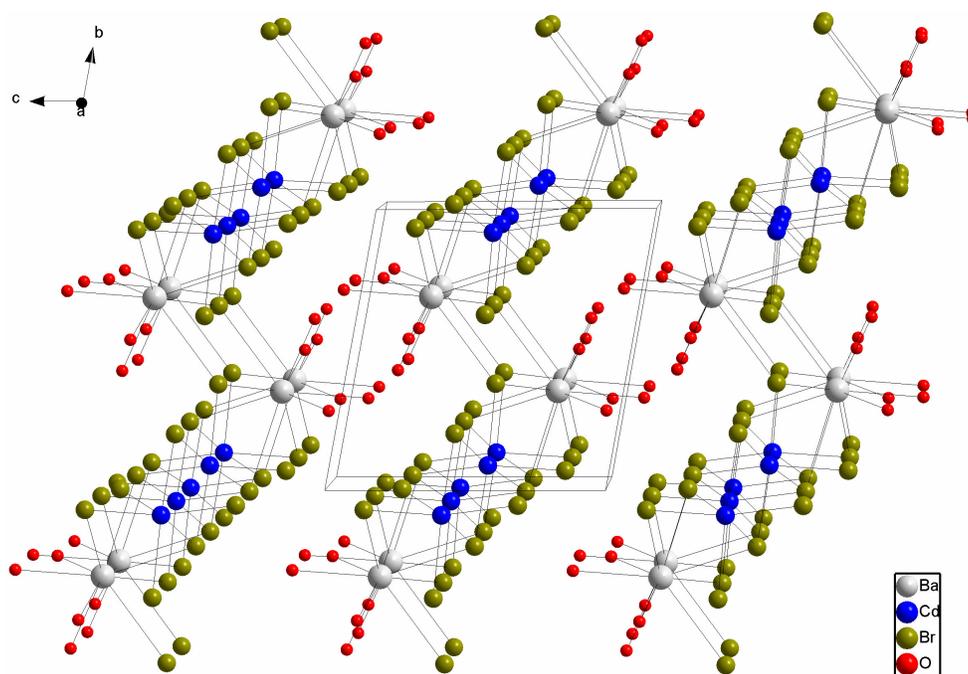


Abb. 26 : Darstellung der Kristallstruktur von $\text{BaCdBr}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ entlang $[100]$

Bariumtetrabromocadmat-tetrahydrat, $\text{BaCdBr}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, kristallisiert isotyp zu $\text{BaCdCl}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ [72] im triklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr.2) und zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Vergleicht man die kristallographischen Daten dieser Verbindungen, so korreliert wie erwartet die Zunahme der Achsenlängen in $\text{BaCdBr}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ mit der Zunahme des Ionenradius vom Chlorid zum Bromid [73]. In der Kristallstruktur nehmen alle Atome allgemeine Lagen ein, wobei zwischen jeweils vier kristallographisch unterschiedlichen Bromidionen und vier Sauerstoffatomen unterschieden werden kann. Die Positionen der Wasserstoffatome konnten nicht bestimmt werden.

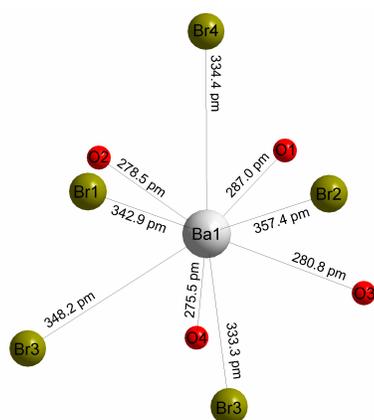


Abb. 27
Koordination der Ba^{2+} -Ionen in
 $\text{BaCdBr}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

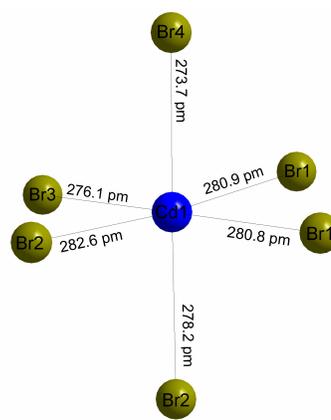


Abb. 28
Koordination der Cd^{2+} -Ionen in
 $\text{BaCdBr}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

Die Ba^{2+} -Ionen werden, wie Abb. 27 zeigt, in Form eines verzerrten dreifach-überkappten trigonalen Prismas von fünf Bromidionen und vier Sauerstoffatomen des Hydratwassers koordiniert. Die Ba-Br-Bindungslängen liegen mit Werten von 333 - 357 pm im Bereich derer, die man in $\text{BaBr}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ [66] (Ba-Br: 338 - 351 pm) beobachtet. Auch die Ba-O-Bindungslängen zeigen mit Werten von 275-287 pm keine signifikanten Abweichungen zu jenen, die in $\text{BaBr}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ [66] beobachtet werden (Ba-O: 279, 292 pm). Wie Abb. 28 zeigt, werden die Cd^{2+} -Ionen von sechs Bromidionen in Form eines verzerrten Oktaeders koordiniert. Die Cd-Br-Bindungslängen nehmen mit 274 - 283 pm Werte ein, wie man sie auch für CsCdBr_3 [74] (Cd-Br: 277 pm) bzw. CdBr_2 [75] (Cd-Br: 279 pm) beobachtet. Ausgewählte Abstände und Winkel in $\text{BaZnBr}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ sind in Tab. 10 aufgelistet.

Die Ba^{2+} -Koordinationpolyeder bilden durch Verknüpfung über gemeinsame Br-Kanten Dimere (Abb. 29) aus, und die Cd^{2+} -Koordinationpolyeder sind über gemeinsame Br-Kanten zu Strängen entlang [100] (Abb. 30) verknüpft.

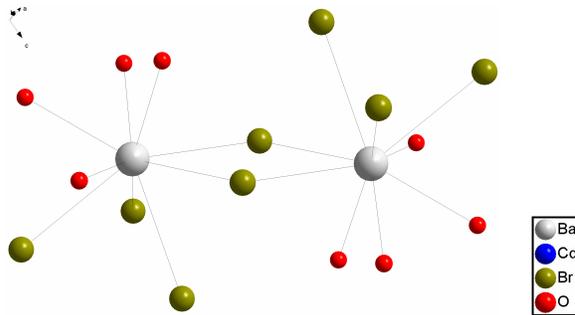


Abb. 29
Darstellung der Dimere aus
 Ba^{2+} -Koordinationspolyedern in
 $\text{BaCdBr}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

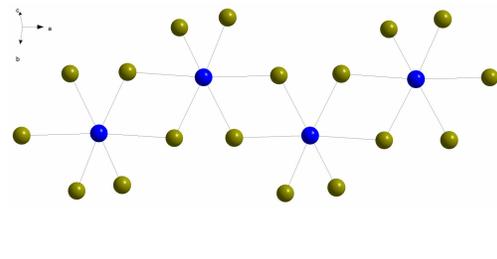


Abb. 30
Darstellung der ${}^1_{\infty}[\text{CdBr}_2\text{Br}_{4/2}]$ -Stränge
entlang [100] in $\text{BaCdBr}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

Die $[\text{Ba}_2\text{Br}_8\text{O}_8]$ -Dimere verknüpfen jeweils zwei Stränge über eine gemeinsame Br-Fläche, was zu Schichten parallel (110) führt (Abb. 31).

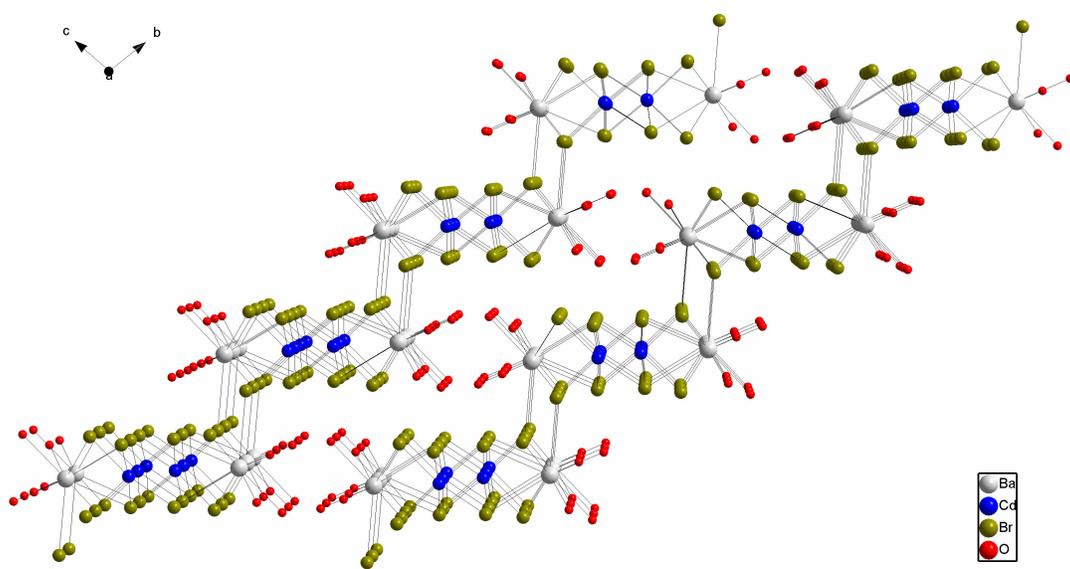


Abb. 31 : Darstellung der treppenartigen Schichten entlang [100] in $\text{BaCdBr}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

Die einzelnen Schichten werden durch ein Wasserstoffbrückensystem entlang [100] miteinander verbunden. Die abgeschätzten Bindungslängen von 290 - 360 pm für die Wasserstoffbrückenbindungen ($\text{O}(\text{H})\cdots\text{X}$) deuten auf eine merkliche Wechselwirkung hin [69].

Tab. 7 : Kristallographische Daten von BaCdBr₄ • 4 H₂O und ihre Bestimmung

Gitterkonstanten	a = 718,2(2) pm b = 916,1(3) pm c = 923,2(4) pm $\alpha = 98,64(4)^\circ$ $\beta = 101,99(4)^\circ$ $\gamma = 99,14(4)^\circ$
Zellvolumen [pm ³]	575,9(4)
Molares Volumen [cm ³ /mol]	173,4
Berechnete Dichte ρ [g/cm ³]	3,699
Zahl der Formeleinheiten	2
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr.2)
Messgerät	Stoe IPDS I
Strahlung	Mo-K α (Graphit-Monochrom., $\lambda = 71,07$ pm)
Messtemperatur [K]	293
Messbereich	$4^\circ < 2\theta < 56^\circ$
Drehwinkel; ϕ -Inkrement	$0^\circ < \phi < 250^\circ$, 2°
Index-Bereich	$-9 \leq h \leq 9$; $-12 \leq k \leq 12$; $-12 \leq l \leq 12$
Anzahl der Bilder	125
Belichtungszeit [min]	10
Detektorabstand [mm]	60
Absorptionskorrektur	numerisch, nach Kristallgestaltoptimierung [50,51]
μ [cm ⁻¹]	19,09
Symmetrieeunabhängige Reflexe	2580
davon mit $I_0 > 2\sigma(I)$	745
R_{int}	0,2537
Strukturbestimmung	SHELXS-97 und SHELXL-97 [53,54]
Streufaktoren	nach Intern. Tables, Vol. C
Goodness of fit	0,683
R1; wR2 ($I_0 > 2\sigma(I)$)	0,0560; 0,1122
R1; wR2 (alle Daten)	0,2232; 0,1604

Tab. 8 : Lageparameter und äquivalente Temperaturfaktoren von BaCdBr₄ • 4 H₂O

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	U _{eq} /pm ²
Ba1	2i	0,7653(3)	0,6800(2)	0,7522(2)	320(6)
Cd1	2i	0,2479(4)	0,9236(2)	0,5604(3)	288(6)
Br1	2i	0,1443(5)	0,2071(3)	0,5684(3)	291(8)
Br2	2i	0,3569(5)	0,9639(3)	0,2948(3)	297(8)
Br3	2i	0,3205(5)	0,6349(3)	0,5333(4)	334(8)
Br4	2i	0,1760(5)	0,9388(3)	0,8415(4)	348(8)
O1	2i	0,9535(31)	0,7128(21)	0,0651(24)	413(58)
O2	2i	0,0864(38)	0,5421(22)	0,7963(27)	515(65)
O3	2i	0,5195(35)	0,7400(25)	0,9443(25)	484(61)
O4	2i	0,6219(44)	0,4123(25)	0,8277(29)	742(94)

$$U_{eq} = \frac{1}{3} \left[U_{22} + \frac{1}{\sin^2 \beta} (U_{11} + U_{33} + 2U_{13} \cos \beta) \right] \quad [70]$$

Tab. 9 : Anisotrope Temperaturfaktoren U_{ij} [pm²] in BaCdBr₄ • 4 H₂O

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Ba1	314(13)	336(10)	319(11)	263(9)	85(9)	112(9)
Zn1	281(14)	290(11)	316(13)	56(10)	103(10)	80(10)
Br1	302(19)	263(14)	314(17)	24(13)	103(14)	67(13)
Br2	268(19)	349(15)	259(16)	20(13)	65(13)	52(13)
Br3	335(20)	271(14)	372(18)	33(13)	62(14)	47(13)
Br4	364(20)	373(16)	318(18)	23(14)	129(14)	85(14)
O1	359(140)	384(108)	371(129)	-84(98)	12(103)	-48(97)
O2	669(187)	401(118)	520(153)	163(115)	199(131)	83(110)
O3	423(159)	721(147)	345(132)	290(121)	2(110)	151(116)
O4	1096(262)	558(149)	586(180)	-120(153)	448(176)	100(137)

$$U_{ij} = \exp \left[-2\pi i (U_{ii} h^2 a^{*2} + U_{22} k^2 b^{*2} + U_{33} l^2 c^{*2} + 2U_{12} hka^* b^* + 2U_{13} hla^* c^* + 2U_{23} klb^* c^*) \right] \quad [71]$$

Tab. 10 : Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°] in BaCdBr₄ • 4 H₂O

Ba1 – O1	287,0(2)	Br1 – Cd1 – Br1	88,1(1)
Ba1 – O2	278,5(3)	Br1 – Cd1 – Br2	95,5(1)
Ba1 – O3	280,8(3)		175,2(1)
Ba1 – O4	275,5(2)	Br1 – Cd1 – Br3	86,5(1)
Ba1 – Br1	342,9(4)	Br1 – Cd1 – Br4	175,0(1)
Ba1 – Br2	357,4(4)		
Ba1 – Br3	333,3(4)	O3 – Ba1 – Br3	125,5(5)
	348,2(4)	O3 – Ba1 – Br4	112,0(5)
Ba1 – Br4	334,4(4)	Br3 – Ba1 – Br4	122,3(1)
Cd1 – Br1	280,8(4)		
	280,9(4)		
Cd1 – Br2	278,2(4)		
	282,6(4)		
Cd1 – Br3	276,1(4)		
Cd1 – Br4	273,7(4)		

2. Synthese und Charakterisierung von wasserfreien Bromiden

2.1 Rubidiumcalciumbromid, RbCaBr_3

Die Familie der Perowskite umfasst eine große Zahl von Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung AMX_3 . Die Kristallstruktur lässt sich durch eine dichteste Kugelpackung der Ionensorten A und X beschreiben, in welcher die Kationen M die durch die Anionen gebildeten Oktaederlücken besetzen. Durch Variation der Packungsart (kubisch-dichtest oder hexagonal-dichtest) sowie durch Verkipfung der $[\text{MX}_6]$ -Oktaeder gegeneinander kommt es zur Ausbildung unterschiedlichster Varianten. Um das Ausmaß der Verzerrung abzuschätzen und Strukturvorhersagen treffen zu können, wurde der GOLDSCHMIDT'sche Toleranzfaktor t eingeführt.

$$t = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{r(A) + r(X)}{r(M) + r(X)}$$

Wie frühere Untersuchungen gezeigt haben, existieren unverzerrte Perowskitvarianten bei den Bromiden für einen GOLDSCHMIDT'schen Toleranzfaktor von $t \geq 0,877$ [76]. Im Bereich von $0,877 > t \geq 0,8$ findet man verzerrte Varianten, und unterhalb 0,8 bildet sich der Ilmenit-Typ aus.

Einkristalle von RbCaBr_3 entstanden bei der Umsetzung von Rubidiumbromid und Calciumbromid im molaren Verhältnis 1:1 in einer Kieselglas-Ampulle (Heizrate 50 °C/h bis 750 °C ; 48 h tempern; Abkühlrate 1 °C/h bis 650 °C , 5 °C/h bis RT) mit Hilfe der Bridgman-Technik (siehe III 1.2). Die entstandenen farblos-klaren Kristalle sind von quaderförmiger Gestalt und besitzen einen Durchmesser von ca. $2\text{--}4\text{ mm}^2$. Geeignete Einkristalle wurden unter dem Polarisationsmikroskop ausgewählt, in ein Markröhrchen eingeschmolzen und mit Einkristall-Filmaufnahmen auf ihre Güte hin überprüft. Von einem ausgewählten Einkristall wurde auf dem Imaging-Plate-Diffraktometer ein vollständiger Intensitätsdatensatz erstellt. Die kristallographischen Daten von RbCaBr_3 sind in Tab. 11, Lageparameter und äquivalente Temperaturfaktoren in Tab. 12 und die anisotropen Temperaturfaktoren in Tab. 13 zusammengestellt.

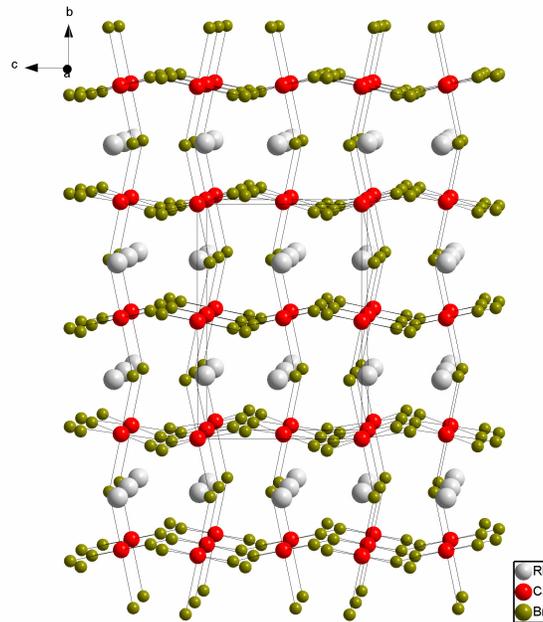


Abb. 32 : Perspektivische Darstellung der Kristallstruktur von RbCaBr_3 entlang $[100]$

Rubidiumcalciumbromid, RbCaBr_3 , kristallisiert isotyp zu CsSrBr_3 [77] in einer verzerrten Perowskitvariante, dem GdFeO_3 -Typ [78], im orthorhombischen Kristallsystem mit der Raumgruppe $Pnma$ (Nr. 62) und einer Formeleinheit pro Elementarzelle, wie im Hinblick auf den Toleranzfaktor ($t = 0,874$) zu erwarten ist. In der Kristallstruktur bilden die Rubidium- und Bromidionen eine verzerrte kubisch-dichteste Kugelpackung aus. Hierbei hat das Rubidiumion die Koordinationszahl 8+2 (Abb. 33) im Gegensatz zum unverzerrten Perowskit, in dem die Koordinationszahl der Ionensorte A 12 beträgt. Die Rb-Br-Bindungslängen betragen 345 - 382 pm und ähneln jenen in RbCdBr_3 [79] (Rb-Br: 344 - 397 pm) sind jedoch deutlich länger als die in RbBr [80] (Rb-Br: 343 pm).

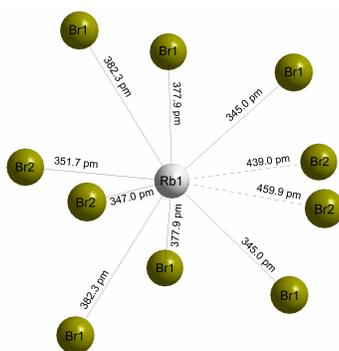


Abb. 33
Koordinationspolyeder des Rb^+ -Ions in RbCaBr_3

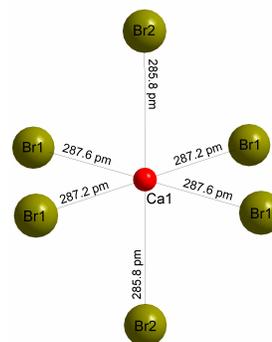


Abb. 34
Koordinationspolyeder des Ca^{2+} -Ions in RbCaBr_3

Die Ca^{2+} -Ionen sind sechsfach in Form eines leicht gestreckten Oktaeders von sechs Bromidionen koordiniert (Abb. 34). Mit Werten von 286 und 288 pm für die Ca-Br-Bindungslängen entsprechen diese jenen in CsCaBr_3 [81] (Ca-Br: 285 pm) und CaBr_2 [82] (Ca-Br: 289, 290 pm). Ausgewählte Abstände und Winkel in RbCaBr_3 sind in Tab. 14 aufgelistet.

Die einzelnen $[\text{CaBr}_6]$ -Oktaeder sind über gemeinsame Ecken gemäß $[\text{CaBr}_{6/2}]$ verknüpft. Im Gegensatz zum unverzerrten kubischen Perowskit (CaTiO_3 [83]; Raumgruppe Pm-3m), in dem die Winkel $(\text{M}_1 - \text{X} - \text{M}_2) = 180^\circ$ betragen, findet in RbCaBr_3 eine Verkippung der $[\text{CaBr}_6]$ -Oktaeder entlang aller drei Raumrichtungen statt, wie in Abb. 32 erkennbar ist. Dies führt zur Erniedrigung des Winkels von 180° auf ca. 150° , sowie zum orthorhombischen Kristallsystem und zur Erniedrigung der Koordinationszahl des Rubidiums auf 8+2.

Tab. 11 : Kristallographische Daten von RbCaBr₃ und ihre Bestimmung

Gitterkonstanten	a = 799,4(2) pm b = 1118,6(2) pm c = 778,2(2) pm
Zellvolumen [pm ³]	695,8(2)
Molares Volumen [cm ³ /mol]	104,8
Berechnete Dichte ρ [g/cm ³]	3,487
Zahl der Formeleinheiten	4
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	Pnma (Nr.62)
Messgerät	Stoe IPDS I
Strahlung	Mo-Kα (Graphit-Monochrom., λ = 71,07 pm)
Messtemperatur [K]	293
Messbereich	4° < 2θ < 56°
Drehwinkel; φ-Inkrement	0° < φ < 200°, 2°
Index-Bereich	-10 ≤ h ≤ 10; -13 ≤ k ≤ 12; -10 ≤ l ≤ 10
Anzahl der Bilder	100
Belichtungszeit [min]	25
Detektorabstand [mm]	60
Absorptionskorrektur	numerisch, nach Kristallgestaltoptimierung [50,51]
μ [cm ⁻¹]	24,942
Symmetrieunabhängige Reflexe	772
davon mit I ₀ > 2σ(I)	436
R _{int}	0,2241
Strukturbestimmung	SHELXS-97 und SHELXL-97 [53,54]
Streufaktoren	nach Intern. Tables, Vol. C
Goodness of fit	0,988
R1; wR2 (I ₀ > 2σ(I))	0,0817; 0,1410
R1; wR2 (alle Daten)	0,1898; 0,2180

Tab. 12 : Lageparameter und äquivalente Temperaturfaktoren von RbCaBr₃

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	U_{eq}/pm^2
Rb1	4c	0,4453(4)	0,25	0,9853(4)	434(9)
Ca1	4a	0	0	0	158(9)
Br1	8d	0,2024(2)	0,0386(2)	0,7002(3)	333(7)
Br2	4c	0,0140(5)	0,25	0,0744(4)	396(9)

$$U_{eq} = \frac{1}{3} \left[U_{22} + \frac{1}{\sin^2 \beta} (U_{11} + U_{33} + 2U_{13} \cos \beta) \right] \quad [70]$$

Tab. 13 : Anisotrope Temperaturfaktoren U_{ij} [pm^2] in RbCaBr₃

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Rb1	537(18)	259(19)	506(19)	0	141(14)	0
Ca1	192(20)	76(23)	204(21)	2(15)	-8(18)	2(16)
Br1	321(10)	358(13)	319(10)	44(8)	151(8)	48(8)
Br2	644(20)	33(15)	512(19)	0	109(14)	0

$$U_{ij} = \exp \left[-2\pi^2 (U_{ii} h^2 a^{*2} + U_{22} k^2 b^{*2} + U_{33} l^2 c^{*2} + 2U_{12} hka^* b^* + 2U_{13} hla^* c^* + 2U_{23} klb^* c^*) \right] \quad [71]$$

Tab. 14 : Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°] in RbCaBr₃

Ca1 – Br1	287,2(2) [2x]	Rb1 – Br1	345,0(3) [2x]
	287,6(2) [2x]		377,9(4) [2x]
Ca1 – Br2	285,8(1) [2x]		382,3(3) [2x]
Br1 – Ca1 – Br1	90,20(2)	Rb1 – Br2	347,0(5)
	89,80(2)		351,7(5)
	180,00(7)		
Br1 – Ca1 – Br2	89,74(9)	Ca1 – Br1 – Ca1	152,06(6)
	90,26(8)	Ca1 – Br2 – Ca1	156,12(1)
Br1 – Ca1 – Br2	180,0(1)		

2.2 Lithiumdistrontiumbromid, LiSr_2Br_5

In den Systemen LiX / MX_2 ($\text{X} = \text{Halogenid}$; $\text{M} = \text{Erdalkalimetall}$) sind bisher nur die Verbindungen Li_2MgBr_4 [84] und Li_2MgCl_4 [85] strukturell charakterisiert worden. Da jedoch Verbindungen vom Typs LiM_2Br_5 ($\text{M} = \text{Dy, Sm, Tm}$) [77] und LiM_2Cl_5 ($\text{M} = \text{Dy, Yb}$) [86,87] bekannt sind, sollte eine entsprechende Strontium-Verbindung synthetisiert werden, insbesondere da diese ein äußerst interessantes Wirtsgitter für zweiwertige Lanthanidionen darstellen würde.

Farblose Einkristalle von LiSr_2Br_5 entstanden bei der Umsetzung von Lithiumbromid und Strontiumbromid im molaren Verhältnis 1:2 in einer Kieselglas-Ampulle (Heizrata $50\text{ }^\circ\text{C/h}$ bis $700\text{ }^\circ\text{C}$; 48 h tempern; Abkühlrate $1\text{ }^\circ\text{C/h}$ bis $600\text{ }^\circ\text{C}$, $5\text{ }^\circ\text{C/h}$ bis RT) mit Hilfe der Bridgman-Technik (siehe III 1.2). Die Kristalle besitzen eine Größe von ca. $1\text{-}3\text{ mm}^3$ und sind von quaderförmiger Gestalt. Geeignete Einkristalle wurden unter dem Polarisationsmikroskop ausgewählt, in ein Markröhrchen eingeschmolzen und mit Einkristall-Filmaufnahmen auf ihre Güte hin überprüft. Von einem ausgewählten Einkristall wurde auf dem Imaging-Plate-Diffraktometer ein vollständiger Intensitätsdatensatz erstellt. Die kristallographischen Daten von LiSr_2Br_5 sind in Tab. 15, Lageparameter und äquivalente Temperaturfaktoren in Tab. 16 und die anisotropen Temperaturfaktoren in Tab. 17 zusammengestellt.

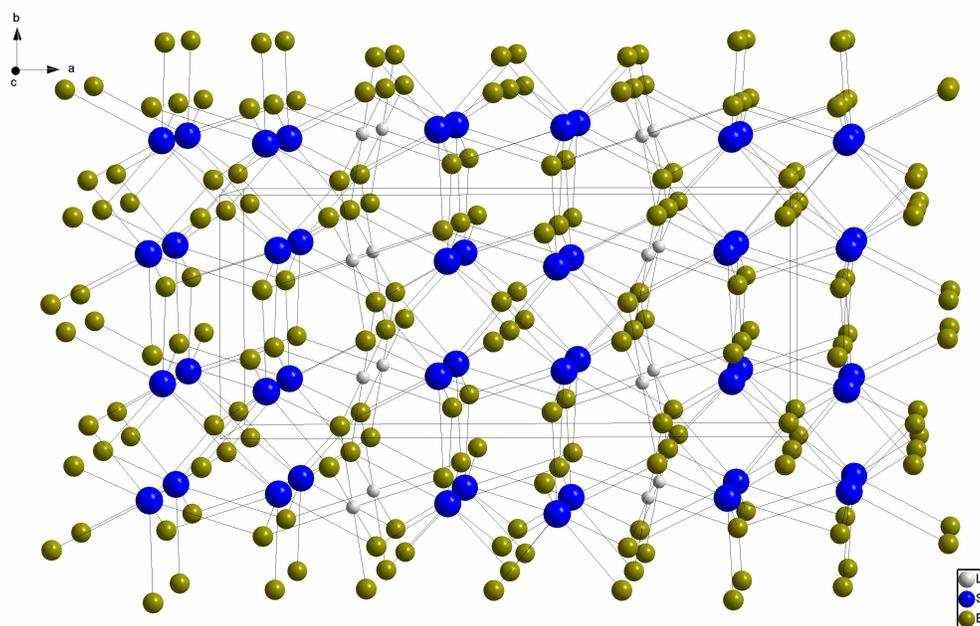


Abb. 35 : Darstellung der Kristallstruktur von LiSr_2Br_5

LiSr_2Br_5 kristallisiert isotyp zu LiDy_2Br_5 [88] im FeU_2S_5 -Typ [89] im monoklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe $C2/c$ (Nr. 15) und vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Ionen besetzen dabei allgemeine (Sr1, Br2, Br3) und spezielle (Li1, Br1) Lagen, wobei zwischen drei kristallographisch unterschiedlichen Bromidionen unterschieden werden kann. Die Lithiumionen konnten ausschließlich isotrop verfeinert werden. Wie Abb. 36 zeigt, wird Sr^{2+} von acht Bromidionen in Form eines verzerrten zweifach-überkappten trigonalen Prismas koordiniert. Die Sr-Br-Bindungslängen nehmen mit Werten von 304 - 343 pm Werte ein, wie man sie auch in SrBr_2 [90] (Sr-Br: 316-346 pm) beobachtet. Die Lithiumionen werden sind sechsfach in Form eines verzerrten Oktaeders von Bromidionen koordiniert. Die Li-Br-Bindungslängen liegen mit Werten von 269 - 287 pm und einem Durchschnittswert von 278 pm nahe bei LiBr [91,92] (Li-Br: 274 pm). Ausgewählte Abstände und Winkel in $\text{BaZnBr}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ sind in Tab. 18 aufgelistet.

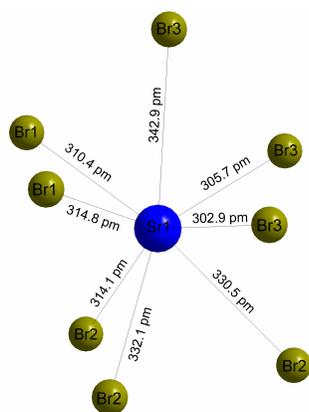


Abb. 36
Koordination der Sr^{2+} -Ionen in LiSr_2Br_5

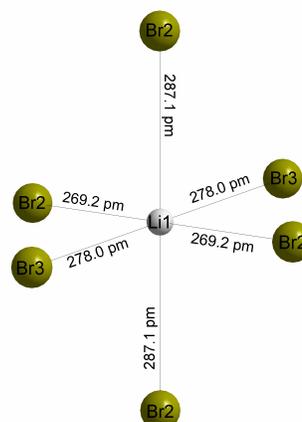


Abb. 37
Koordination der Li^+ -Ionen in LiSr_2Br_5

In der Kristallstruktur sind die $[\text{LiBr}_6]$ -Oktaeder über jede Ecke der quadratischen Grundfläche (gebildet durch Br2) mit dem nächsten $[\text{LiBr}_6]$ -Oktaeder verknüpft, so dass Schichten parallel (011) entstehen, wie Abb. 39 verdeutlicht.

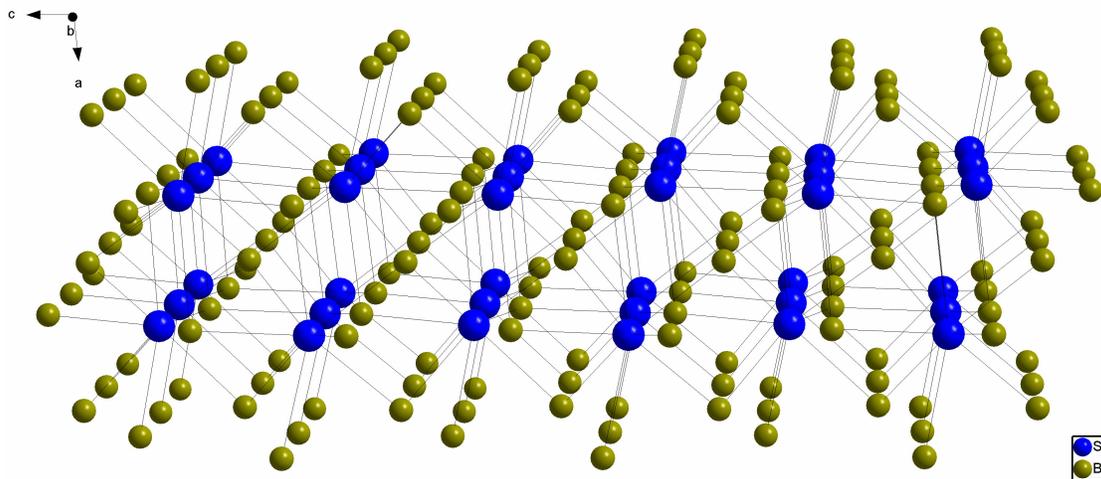


Abb. 38 : Darstellung der Doppelschichten aus $[\text{SrBr}_8]$ -Polyedern in LiSr_2Br_5

Die $[\text{SrBr}_8]$ -Polyeder bilden durch Kanten- und Eckenverknüpfung Doppelschichten parallel (011) aus (Abb. 38), während die $[\text{LiBr}_6]$ -Oktaeder über Ecken zu Schichten verknüpft sind (Abb. 39). Beide Schichten sind abwechselnd entlang $[100]$ gestapelt, was zu der in Abb. 35 dargestellten Gesamtstruktur führt.

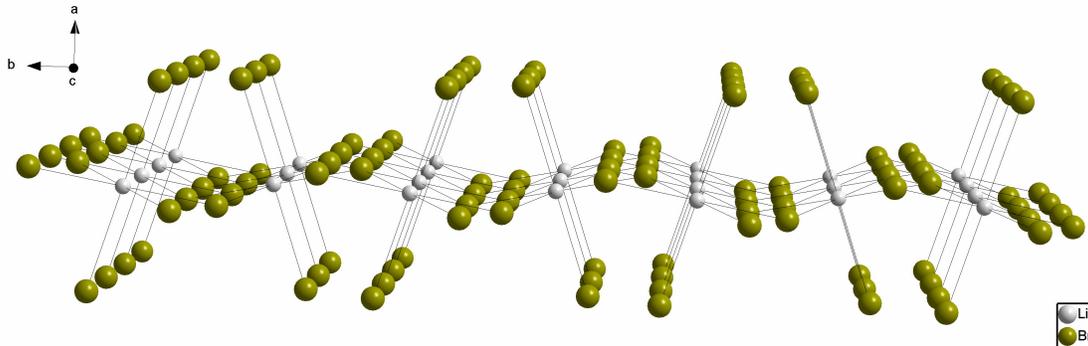


Abb. 39 : Darstellung der Schichten verknüpfter $[\text{LiBr}_6]$ -Oktaeder in LiSr_2Br_5

Tab. 15 : Kristallographische Daten von LiSr_2Br_5 und ihre Bestimmung

Gitterkonstanten	a = 1669,1(5) pm b = 708,4(1) pm c = 783,7(2) pm $\beta = 95,89(4)^\circ$
Zellvolumen [pm^3]	921,7(4)
Molares Volumen [cm^3/mol]	138,8
Berechnete Dichte ρ [g/cm^3]	4,192
Zahl der Formeleinheiten	4
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	C2/c (Nr.15)
Messgerät	Stoe IPDS I
Strahlung	Mo-K α (Graphit-Monochrom., $\lambda = 71,07$ pm)
Messtemperatur [K]	293
Messbereich	$4^\circ < 2\theta < 56^\circ$
Drehwinkel; φ -Inkrement	$0^\circ < \varphi < 200^\circ$, 2°
Index-Bereich	$-20 \leq h \leq 20$; $-8 \leq k \leq 8$; $-9 \leq l \leq 9$
Anzahl der Bilder	100
Belichtungszeit [min]	10
Detektorabstand [mm]	60
Absorptionskorrektur	numerisch, nach Kristallgestaltoptimierung [50,51]
μ [cm^{-1}]	33,16
Symmetrieunabhängige Reflexe	904
davon mit $I_0 > 2\sigma(I)$	434
R_{int}	0,1762
Strukturbestimmung	SHELXS-97 und SHELXL-97 [53,54]
Streufaktoren	nach Intern. Tables, Vol. C
Goodness of fit	0,882
R1; wR2 ($I_0 > 2\sigma(I)$)	0,0568; 0,1099
R1; wR2 (alle Daten)	0,1314; 0,1226

Tab. 16 : Lageparameter und äquivalente Temperaturfaktoren von LiSr_2Br_5 ; [*] isotroper Temperaturfaktor

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	U_{eq}/pm^2
Li1	4c	0,25	0,25	0	434(182)[*]
Sr1	8f	0,3958(1)	0,2743(3)	0,4299(3)	109(9)
Br1	4e	0	0,0702(3)	0,25	124(13)
Br2	8f	0,2211(1)	0,0673(3)	0,3149(3)	105(9)
Br3	8f	0,4083(1)	0,1284(3)	0,0703(3)	146(10)

$$U_{eq} = \frac{1}{3} \left[U_{22} + \frac{1}{\sin^2 \beta} (U_{11} + U_{33} + 2U_{13} \cos \beta) \right] \quad [70]$$

Tab. 17 : Anisotrope Temperaturfaktoren U_{ij} [pm^2] in LiSr_2Br_5

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Li1	-	-	-	-	-	-
Sr1	109(9)	159(14)	146(13)	-21(9)	30(8)	-9(12)
Br1	124(13)	133(18)	143(19)	0	-1(13)	0
Br2	105(9)	132(13)	189(14)	-24(9)	38(9)	-15(11)
Br3	146(10)	182(14)	175(15)	-28(9)	49(9)	-47(12)

$$U_{ij} = \exp \left[-2\pi (U_{ii} h^2 a^{*2} + U_{22} k^2 b^{*2} + U_{33} l^2 c^{*2} + 2U_{12} hka^* b^* + 2U_{13} hla^* c^* + 2U_{23} klb^* c^*) \right] \quad [71]$$

Tab. 18 : Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [$^\circ$] in LiSr_2Br_5

Sr1 – Br1	310,4(3)	Li1 – Br2	269,2(3) [2x]
	314,8(3)		287,1(3) [2x]
Sr1 – Br2	314,1(3)	Li1 – Br3	278,0(2) [2x]
	330,5(3)	Br2 – Li1 – Br2	87,13(4)
	332,1(3)		92,87(4)
Sr1 – Br3	302,9(4)		180,0(0)
	305,7(3)	Br2 – Li1 – Br3	87,81(7)
	342,9(3)		92,19(7)

2.3 Lithiumdieuropiumbromid, LiEu_2Br_5

Farblose etwa 1 mm^3 große Einkristalle von LiEu_2Br_5 entstanden bei der Umsetzung von Lithiumbromid und Europiumbromid im molaren Verhältnis 1:2 in einer Kieselglas-Ampulle (Heizrate $50 \text{ }^\circ\text{C/h}$ bis $700 \text{ }^\circ\text{C}$; 48 h tempern; Abkühlrate $1 \text{ }^\circ\text{C/h}$ bis $600 \text{ }^\circ\text{C}$, $5 \text{ }^\circ\text{C/h}$ bis RT) mit Hilfe der Bridgman-Technik (siehe III 1.2). Geeignete Einkristalle wurden unter dem Polarisationsmikroskop ausgewählt, in ein Markröhrchen eingeschmolzen und mit Einkristall-Filmaufnahmen auf ihre Güte hin überprüft. Von einem ausgewählten Einkristall wurde auf dem Imaging-Plate-Diffraktometer ein vollständiger Intensitätsdatensatz erstellt. Die kristallographischen Daten von LiEu_2Br_5 sind in Tab. 20, Lageparameter und „äquivalente“ Temperaturfaktoren in Tab. 21 und die anisotropen Temperaturfaktoren in Tab. 22 zusammengestellt.

Lithiumdieuropiumbromid, LiEu_2Br_5 , kristallisiert isotyp zu LiSr_2Br_5 (siehe IV 2.2) im FeU_2S_5 -Typ [89] im monoklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe $C2/c$ (Nr. 15) und vier Formeleinheiten je Elementarzelle. Auf Grund der sehr ähnlichen Ionenradien von Strontium und Europium [73] lassen sich kaum nennenswerte Unterschiede in der Struktur sowie in den auftretenden Abständen und Winkeln erkennen. So nehmen die Eu-Br-Bindungslängen mit 304 - 340 pm Werte ein, die vergleichbar sind mit jenen, die man in EuBr_2 [93] (Eu-Br: 309 - 352 pm) beobachten kann, aber auch den Sr-Br-Abständen in LiSr_2Br_5 entsprechen. Die Li-Br-Bindungslängen verändern sich nicht, jedoch ließen sich die Li-Lagen im Gegensatz zur Strontiumverbindung vollständig anisotrop verfeinern. Ausgewählte Abstände und Winkel in LiEu_2Br_5 sind in Tab. 19 aufgelistet.

Tab. 19 : Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [$^\circ$] in LiEu_2Br_5

Eu1 – Br1	309,6(1)	Li1 – Br2	269,2(1)
	314,7(1)		286,9(1) [2x]
Eu1 – Br2	313,4(2)	Li1 – Br3	277,3(1) [2x]
	328,1(1)	Br2 – Li1 – Br2	86,91(2)
	331,5(1)		93,09(2)
Eu1 – Br3	303,9(2)		180,0(0)
	304,3(2)	Br2 – Li1 – Br3	86,05(4)
	340,2(1)		93,95(4)

Tab. 20 : Kristallographische Daten von LiEu_2Br_5 und ihre Bestimmung

Gitterkonstanten	a = 1658,5(3) pm b = 706,7(1) pm c = 784,4(2) pm $\beta = 95,99(2)^\circ$
Zellvolumen [pm^3]	914,3(3)
Molares Volumen [cm^3/mol]	137,7
Berechnete Dichte ρ [g/cm^3]	5,161
Zahl der Formeleinheiten	4
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	C2/c (Nr.15)
Messgerät	Stoe IPDS I
Strahlung	Mo-K α (Graphit-Monochrom., $\lambda = 71,07$ pm)
Messtemperatur [K]	293
Messbereich	$4^\circ < 2\theta < 56^\circ$
Drehwinkel; φ -Inkrement	$0^\circ < \varphi < 250^\circ$, 2°
Index-Bereich	$-21 \leq h \leq 21$; $-9 \leq k \leq 9$; $-10 \leq l \leq 10$
Anzahl der Bilder	125
Belichtungszeit [min]	5
Detektorabstand [mm]	60
Absorptionskorrektur	numerisch, nach Kristallgestaltoptimierung [50,51]
μ [cm^{-1}]	35,350
Symmetrieunabhängige Reflexe	1102
davon mit $I_0 > 2\sigma(I)$	799
R_{int}	0,1055
Strukturbestimmung	SHELXS-97 und SHELXL-97 [53,54]
Streufaktoren	nach Intern. Tables, Vol. C
Goodness of fit	0,970
R1; wR2 ($I_0 > 2\sigma(I)$)	0,0378; 0,0646
R1; wR2 (alle Daten)	0,0866; 0,0971

Tab. 21 : Lageparameter und äquivalente Temperaturfaktoren von LiEu_2Br_5

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	U_{eq}/pm^2
Li1	4c	0,25	0,75	0,5	386(86)
Eu1	8f	0,3957(1)	0,2258(1)	0,4297(1)	234(2)
Br1	4e	0,5	0,0715(2)	0,75	218(4)
Br2	8f	0,2788(1)	0,0682(2)	0,6849(2)	239(3)
Br3	8f	0,4089(1)	0,3725(2)	0,0695(2)	268(3)

$$U_{eq} = \frac{1}{3} \left[U_{22} + \frac{1}{\sin^2 \beta} (U_{11} + U_{33} + 2U_{13} \cos \beta) \right] \quad [70]$$

Tab. 22 : Anisotrope Temperaturfaktoren U_{ij} [pm^2] in LiEu_2Br_5

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Li1	223(4)	273(4)	205(3)	206(2)	18(2)	7(2)
Sr1	197(8)	253(8)	197(8)	0	-16(6)	0
Br1	199(6)	274(6)	244(6)	13(4)	23(4)	6(5)
Br2	246(6)	303(7)	258(7)	19(5)	36(5)	67(5)
Br3	343(177)	316(175)	439(200)	78(124)	-239(150)	-244(156)

$$U_{ij} = \exp \left[-2\pi (U_{ii} h^2 a^{*2} + U_{22} k^2 b^{*2} + U_{33} l^2 c^{*2} + 2U_{12} hka^* b^{*} + 2U_{13} hla^* c^{*} + 2U_{23} klb^* c^{*}) \right] \quad [71]$$

2.4 Magnesiumtetraeuropiumbromid, $\text{MgEu}_4\text{Br}_{10}$

Im System $\text{MgX}_2/\text{M}^{\text{II}}\text{X}_2$ (M^{II} = Selten-Erd- bzw. Erdalkalimetall; X = Halogenid) sind bisher ausschließlich Fluoride des Typs $\text{M}^{\text{II}}\text{MgF}_4$ (M^{II} = Eu, Sm, Sr, Ba) untersucht und strukturell charakterisiert worden [94,95]. Beim Versuch, analoge Bromide zu synthetisieren, wurde mit $\text{MgEu}_4\text{Br}_{10}$ ein weiteres ternäre Bromid, neben PbPd_2Br_6 [144], mit ausschließlich zweiwertigen Kationen dargestellt und strukturell charakterisiert.

Einkristalle von $\text{MgEu}_4\text{Br}_{10}$ entstanden bei der Umsetzung von MgBr_2 und EuBr_2 im molaren Verhältnis 1:4 in einer Kieselglas-Ampulle (Heizrata 50 °C/h bis 700 °C; 48 h tempern; Abkühlrate 1 °C/h bis 600 °C, 5 °C/h bis RT) mit Hilfe der Bridgman-Technik (siehe III 1.2). Die entstandenen farblos-klaren Kristalle sind von quaderförmiger Gestalt und besitzen eine Größe von ca. 1-2 mm³. Geeignete Einkristalle wurden unter dem Polarisationsmikroskop ausgewählt, in ein Markröhrchen eingeschmolzen und mit Einkristall-Filmaufnahmen auf ihre Güte hin überprüft. Von einem ausgewählten Einkristall wurde auf dem Imaging-Plate-Diffraktometer ein vollständiger Intensitätsdatensatz erstellt. Die kristallographischen Daten von $\text{MgEu}_4\text{Br}_{10}$ sind in Tab. 24, Lageparameter und äquivalente Temperaturfaktoren in Tab. 25 und die anisotropen Temperaturfaktoren in Tab. 26 zusammengestellt.

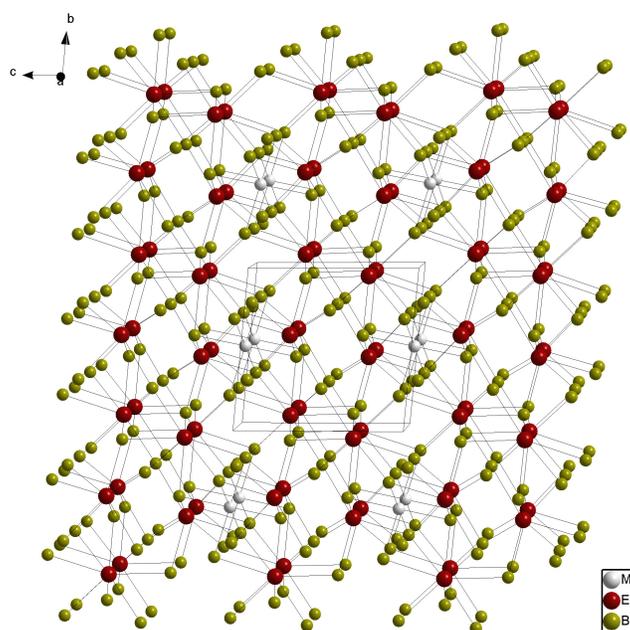


Abb. 40 : Darstellung der Kristallstruktur von $\text{MgEu}_4\text{Br}_{10}$

MgEu₄Br₁₀ kristallisiert in einem bisher unbekanntem Strukturtyp, einer ausgedünnten Variante des FeU₂S₅-Typs [89], im triklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr.2) und einer Formeleinheit pro Elementarzelle. In der Kristallstruktur kann, im Gegensatz zu Verbindungen des FeU₂S₅-Typs zwischen zwei kristallographisch unterschiedlichen Europium- und fünf Bromidionen unterschieden werden. Beide Eu²⁺-Ionen werden jeweils von acht Bromidionen in Form eines verzerrten zweifach überkappten trigonalen Prismas koordiniert (Abb. 41), wobei jedoch im Falle von Eu2 die Koordinationszahl, auf Grund eines langen Eu-Br-Abstandes von 370,1 pm, als 7+1 beschrieben werden sollte. Die Eu-Br-Bindungslängen liegen im Bereich von 298 - 370 pm, welche im Durchschnitt etwas kleiner sind als jene die in EuBr₂ [93] (Eu-Br: 309-352 pm) beobachtet werden. Die Mg²⁺-Ionen sind sechsfach in Form eines verzerrten Oktaeders von Br⁻-Ionen umgeben. Die Mg-Br-Bindungslängen liegen mit Werten von 264 - 269 pm im Bereich von jenen, die man in MgBr₂ [96] (Mg-Br: 271 pm) und CsMgBr₃ [97] (Mg-Br: 267 pm) findet. Ausgewählte Abstände und Winkel in MgEu₄Br₁₀ sind in Tab. 23 aufgelistet.

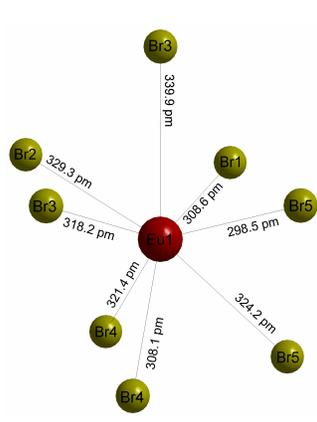


Abb. 41
Koordination der Eu²⁺-Ionen in MgEu₄Br₁₀

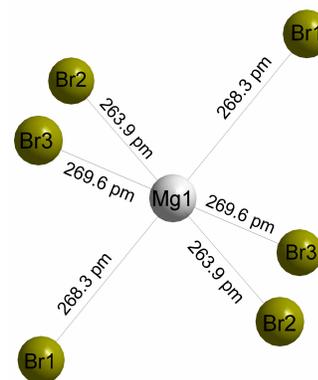
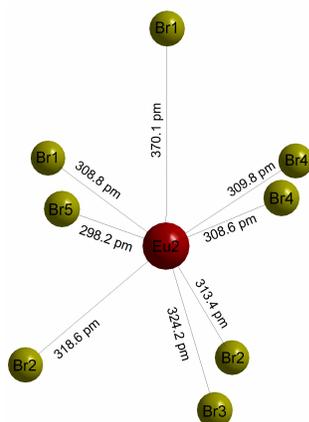


Abb. 42
Koordination der Mg²⁺-Ionen
in MgEu₄Br₁₀

In der Kristallstruktur von MgEu₄Br₁₀ sind zum einen die [(Eu1)Br₈]-Polyeder über gemeinsame Kanten mit dem nächsten [(Eu1)Br₈]-Polyeder verknüpft, so dass Schichten parallel (101) entstehen. Analog hierzu verknüpfen sich die [(Eu2)Br₈]-Polyeder untereinander und bilden ebenfalls Schichten parallel (101) aus. Die einzelnen Schichten sind nun alternierend durch Eckenverknüpfung entlang [010] gestapelt und bilden ein dreidimensionales Netzwerk aus Eu²⁺- und Br⁻-Ionen aus. Das Verknüpfungsmuster entspricht hierbei jenem in LiSr₂Br₅ (siehe 2.2). Innerhalb der einzelnen Schichten bilden sich Oktaederlücken aus, wobei ausschließlich die Oktaederlücken in der durch die [(Eu2)Br₈]-

Polyeder aufgespannten Schicht durch Mg^{2+} -Ionen besetzt werden (Abb. 43), im Gegensatz zu LiSr_2Br_5 , in dem alle Oktaederlücken mit Li^+ -Ionen besetzt sind. Aus diesem Grunde, und um die strukturchemische Verwandtschaft zu LiSr_2Br_5 zu verdeutlichen, lässt sich die Formel auch gemäß $(\text{Mg}_{1/2}\square_{1/2})\text{Eu}_2\text{Br}_5$ (\square = leere Oktaederlücke) schreiben.

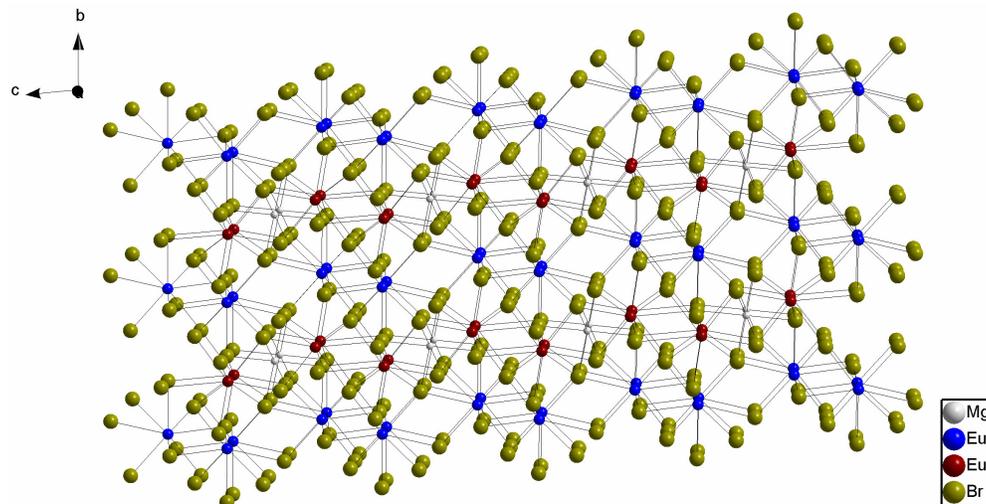


Abb. 43 : Darstellung der Besetzung der Oktaederlücken mit Mg^{2+} in $\text{MgEu}_4\text{Br}_{10}$

Tab. 23 : Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°] in $\text{MgEu}_4\text{Br}_{10}$

Eu1 – Br1	308,1(3)	Mg1 – Br1	268,3(2) [2x]
Eu1 – Br2	329,3(4)	Mg1 – Br2	263,9(2) [2x]
Eu1 – Br3	318,2(4)	Mg1 – Br3	269,6(3) [2x]
	339,9(4)		
Eu1 – Br4	308,6(4)	Br1 – Mg1 – Br1	180,0(0)
	321,4(4)	Br1 – Mg1 – Br2	89,21(9)
Eu1 – Br5	298,5(3)		90,79(9)
	324,2(4)	Br1 – Mg1 – Br3	87,8(1)
Eu2 – Br1	308,8(3)		92,2(1)
	370,1(3)		
Eu2 – Br2	313,4(4)		
	318,6(4)		
Eu2 – Br3	324,2(4)		
Eu2 – Br4	308,6(3)		
Eu2 – Br5	309,8(4)		
	298,2(4)		

Tab. 24 : Kristallographische Daten von MgEu₄Br₁₀ und ihre Bestimmung

Gitterkonstanten	a = 707,0(2) pm b = 777,3(2) pm c = 892,4(3) pm $\alpha = 96,01(3)^\circ$ $\beta = 110,28(3)^\circ$ $\gamma = 90,27(3)^\circ$
Zellvolumen [pm ³]	457,0(2)
Molares Volumen [cm ³ /mol]	275,2
Berechnete Dichte ρ [g/cm ³]	5,200
Zahl der Formeleinheiten	1
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr.2)
Messgerät	Stoe IPDS I
Strahlung	Mo-K α (Graphit-Monochrom., $\lambda = 71,07$ pm)
Messtemperatur [K]	293
Messbereich	$4^\circ < 2\theta < 56^\circ$
Drehwinkel; φ -Inkrement	$0^\circ < \varphi < 250^\circ$, 2°
Index-Bereich	$-9 \leq h \leq 8$; $-10 \leq k \leq 10$; $-11 \leq l \leq 11$
Anzahl der Bilder	125
Belichtungszeit [min]	24
Detektorabstand [mm]	60
Absorptionskorrektur	numerisch, nach Kristallgestaltoptimierung [50,51]
μ [cm ⁻¹]	35,40
Symmetrieunabhängige Reflexe	2064
davon mit $I_0 > 2\sigma(I)$	901
R_{int}	0,1125
Strukturbestimmung	SHELXS-97 und SHELXL-97 [53,54]
Streufaktoren	nach Intern. Tables, Vol. C
Goodness of fit	0,850
R1; wR2 ($I_0 > 2\sigma(I)$)	0,0600; 0,1369
R1; wR2 (alle Daten)	0,1403; 0,1822

Tab. 25 : Lageparameter und äquivalente Temperaturfaktoren von MgEu₄Br₁₀

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	U _{eq} /pm ²
Mg1	1e	0,5	0,5	0	440(34)
Eu1	2i	0,3264(2)	0,0612(2)	0,6996(2)	423(5)
Eu2	2i	0,8928(2)	0,5835(2)	0,7226(2)	417(5)
Br1	2i	0,4744(4)	0,4333(4)	0,6923(4)	421(7)
Br2	2i	0,1593(4)	0,3195(4)	0,9385(4)	402(7)
Br3	2i	0,3069(4)	0,7977(4)	0,9443(4)	414(7)
Br4	2i	0,0684(4)	0,7432(4)	0,4938(4)	413(7)
Br5	2i	0,29145(5)	0,0736(5)	0,3290(4)	478(8)

$$U_{eq} = \frac{1}{3} \left[U_{22} + \frac{1}{\sin^2 \beta} (U_{11} + U_{33} + 2U_{13} \cos \beta) \right] \quad [70]$$

Tab. 26 : Anisotrope Temperaturfaktoren U_{ij} [pm²] in MgEu₄Br₁₀

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Mg1	370(67)	435(91)	555(92)	55(57)	202(65)	95(70)
Eu1	397(8)	398(10)	475(10)	-8(6)	154(7)	43(7)
Eu2	373(8)	415(10)	498(10)	2(6)	193(7)	64(7)
Br1	371(13)	431(18)	457(17)	-73(11)	148(12)	34(13)
Br2	336(13)	429(18)	447(16)	-19(11)	150(12)	36(13)
Br3	402(14)	386(17)	460(17)	11(11)	155(13)	61(13)
Br4	350(13)	416(18)	480(17)	-24(11)	161(12)	29(13)
Br5	496(16)	451(20)	538(19)	95(13)	235(15)	87(15)

$$U_{ij} = \exp \left[-2\pi i (U_{ii} h^2 a^{*2} + U_{22} k^2 b^{*2} + U_{33} l^2 c^{*2} + 2U_{12} hka^* b^* + 2U_{13} hla^* c^* + 2U_{23} klb^* c^*) \right] \quad [71]$$

3. Untersuchungen im System Yb / YbBr₃

Die Dibromide der Selten-Erd-Metalle sind bisher nur vereinzelt strukturell charakterisiert worden. Analog zu den Diiodiden, bei denen man einerseits salzartige ($SE^{2+}I_2$; SE = Nd, Sm, Eu, Dy, Tm, Yb) und (halb-)metallische ($SE^{3+}(e^-)I_2$; SE = La, Ce, Pr, Gd, Sc) Diiodide beobachten kann [98], lassen sich die bisher charakterisierten Dibromide in diese zwei Strukturklassen einordnen. So kristallisiert LaBr₂ [99] isotyp zu PrI₂-II [98] in der 2H₁-MoS₂-Struktur [100]. Hierbei handelt es sich um eine schichtartige Struktur, die eine starke Überlappung der d-Orbitale fördert und die auftretende metallische Leitfähigkeit in diesen Verbindungen erklärt. Die weiteren bisher untersuchten Dibromide kristallisieren in typisch salzartigen Strukturen, meist einfachen Kristallstrukturen, die mit jenen der Erdalkalihalogenide identisch oder verwandt sind. Dies wären zum einen EuBr₂ [93] (SbBr₂-Typ) und zum anderen DyBr₂ [43] (SrI₂-Typ). Bei Thulium und Ytterbium ist eine ausgeprägte Polymorphie zu beobachten, und es existieren jeweils mehrere Modifikationen für SEBr₂ (SE = Tm, Yb). Im Speziellen konnten, bei früheren Untersuchungen im System Yb/YbBr₃ [43], vier Modifikationen für YbBr₂ an Hand von thermischen Untersuchungen ermittelt werden. Es zeigt sich, dass bis zu einer Temperatur von 540 K Ytterbiumdibromid in der SrI₂-Struktur vorliegt (YbBr₂-I), jedoch konnte hierbei die Struktur bisher nur aus Röntgenpulvermessungen bestimmt werden. Ab 540 K bildet sich die α -PbO₂-Struktur aus (YbBr₂-II), die bis zu einer Temperatur von 720 K stabil ist. Darüber liegt Ytterbiumdibromid in der CaCl₂-Struktur vor (YbBr₂-III), und ab 750 K bildet sich die Rutil-Struktur aus (YbBr₂-IV). Bisher sind ausschließlich Einkristalluntersuchungen an den Modifikationen II und III durchgeführt worden.

3.1 Ytterbiumdibromid, YbBr₂-I

Einkristalle von Ytterbiumdibromid in der Modifikation I entstanden bei der Umsetzung von Ytterbiumtribromid, Ytterbiummetall und Zinkbromid im molaren Verhältnis 2:1:3 in einer Niob-Ampulle (Heizrate 100 °C/h bis 950 °C; 76 h tempern; Abkühlrate 25 °C/h bis 450 °C, 48 h tempern Abkühlrate 1 °C/h bis 300 °C, 5 °C/h bis RT). Ziel der Umsetzung war die Synthese eines ternären Bromids der Zusammensetzung „YbZnBr₄“, jedoch zeigte es sich, dass das eingesetzte Zinkbromid ausschließlich als Flussmittel gedient hatte und unverbraucht neben YbBr₂-I im Produktgemenge vorliegt. Die entstandenen gelben, klaren Kristalle sind

von quaderförmiger Gestalt und besitzen eine Größe von ca. 2-3 mm³. Geeignete Einkristalle wurden unter dem Polarisationsmikroskop ausgewählt, in ein Markröhrchen eingeschmolzen und mit Einkristall-Filmaufnahmen auf ihre Güte hin überprüft. Von einem ausgewählten Einkristall wurde auf dem Imaging-Plate-Diffraktometer ein vollständiger Intensitätsdatensatz erstellt. Die kristallographischen Daten von YbBr₂-I sind in Tab. 27, Lageparameter und „äquivalente“ Temperaturfaktoren in Tab. 28 und die anisotropen Temperaturfaktoren in Tab. 29 zusammengestellt.

Ytterbiumdibromid, YbBr₂-I kristallisiert orthorhombisch im SrI₂-Typ mit der Raumgruppe Pbca (Nr.61), wie dies von *Bossert* aufgrund von Pulverproben berichtet [43]. Die Gitterkonstanten zeigen gute Übereinstimmung mit den von *Bossert* gefundenen Werten:

eigene Daten	<i>Bossert</i> [43]
a = 737,4(2) pm	a = 737,9(2) pm
b = 710,7(2) pm	b = 708,7(2) pm
c = 1383,2(3) pm	c = 1378,6(2) pm

In der Kristallstruktur sind die Yb²⁺-Ionen siebenfach von Br⁻-Ionen in Form eines einfach überkappten trigonalen Prismas umgeben. Die Yb-Br-Bindungslängen liegen im Bereich von 292 - 308 pm (Tab. 30) und sind länger als die, die in YbBr₂-III [101] beobachtet wurden (Yb-Br: 291 pm). Die [YbBr₇]-Polyeder verknüpfen über gemeinsame Ecken und Kanten zu einem dreidimensionalen Netzwerk, das in Abb. 44 dargestellt ist.

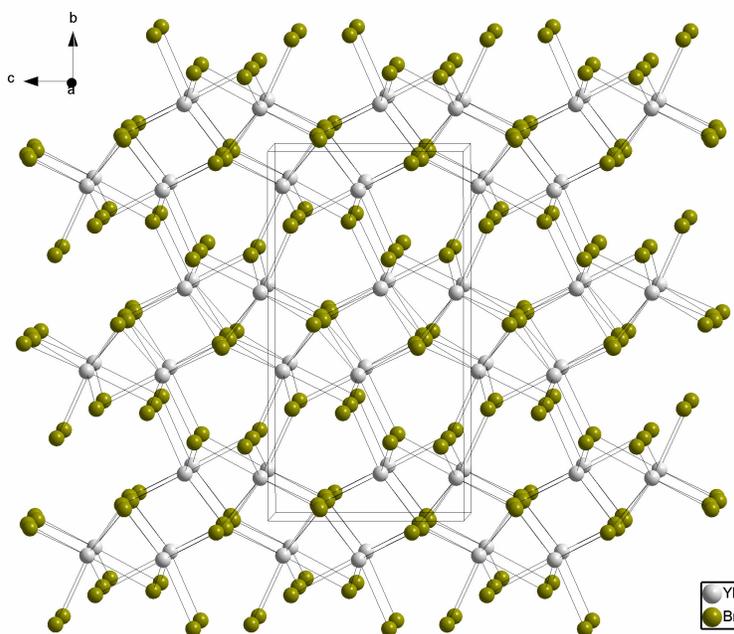


Abb. 44 : Darstellung der Kristallstruktur von YbBr₂-I

Tab. 27 : Kristallographische Daten und ihre Bestimmung von YbBr₂-I

Gitterkonstanten	a = 737,4(2) pm b = 710,7(2) pm c = 1383,2(3) pm
Zellvolumen [pm ³]	724,9(3)
Molares Volumen [cm ³ /mol]	54,6
Berechnete Dichte ρ [g/cm ³]	6,100
Zahl der Formeleinheiten	8
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	Pbca (Nr.61)
Messgerät	Stoe IPDS I
Strahlung	Mo-Kα (Graphit-Monochrom., λ = 71,07 pm)
Messtemperatur [K]	293
Messbereich	4° < 2θ < 56°
Drehwinkel; φ-Inkrement	0° < φ < 200°, 2°
Index-Bereich	-9 ≤ h ≤ 9; -9 ≤ k ≤ 9; -16 ≤ l ≤ 18
Anzahl der Bilder	100
Belichtungszeit [min]	7
Detektorabstand [mm]	60
Absorptionskorrektur	numerisch, nach Kristallgestaltoptimierung [50,51]
μ [cm ⁻¹]	475,66
Symmetrieunabhängige Reflexe	882
davon mit I ₀ > 2σ(I)	519
R _{int}	0,2361
Strukturbestimmung	SHELXS-97 und SHELXL-97 [53,54]
Streufaktoren	nach Intern. Tables, Vol. C
Goodness of fit	0,836
R1; wR2 (I ₀ > 2σ(I))	0,0541; 0,0877
R1; wR2 (alle Daten)	0,1095; 0,0998

Tab. 28 : Lageparameter und äquivalente Temperaturfaktoren von YbBr₂-I

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	U _{eq} /pm ²
Yb1	8c	0,5473(1)	0,7262(1)	0,8886(1)	174(3)
Br1	8c	0,7656(2)	0,4961(3)	0,0317(1)	166(4)
Br2	8c	0,6113(2)	0,3434(3)	0,7955(2)	222(5)

$$U_{eq} = \frac{1}{3} \left[U_{22} + \frac{1}{\sin^2 \beta} (U_{11} + U_{33} + 2U_{13} \cos \beta) \right] \quad [70]$$

Tab. 29 : Anisotrope Temperaturfaktoren U_{ij} [pm²] in YbBr₂-I

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Yb1	129(4)	231(4)	162(5)	3(3)	2(4)	16(4)
Br1	130(8)	199(9)	169(10)	10(7)	-4(9)	-2(8)
Br2	164(8)	321(12)	181(11)	20(7)	-60(8)	-70(9)

$$U_{ij} = \exp \left[-2\pi i (U_{ii} h^2 a^{*2} + U_{22} k^2 b^{*2} + U_{33} l^2 c^{*2} + 2U_{12} hka^* b^* + 2U_{13} hla^* c^* + 2U_{23} klb^* c^*) \right] \quad [71]$$

Tab. 30 : Ausgewählte Abstände [pm] in YbBr₂-I

Yb1 – Br1	300,6(2)	Yb1 – Br2	292,3(2)
	303,0(2)		294,8(2)
	307,1(2)		304,6(2)
	308,3(2)		

3.2 Ytterbiumdibromid, YbBr₂-II

Einkristallstrukturdaten von YbBr₂-II sind schon in der Arbeit von *Bossert* [43] veröffentlicht worden, jedoch in wesentlich schlechterer Qualität als die in dieser Arbeit erhaltenen Daten, so dass eine erneute Auflistung der Daten sinnvoll erscheint.

Einkristalle von Ytterbiumdibromid in der Modifikation II entstanden bei der Umsetzung von Ytterbiumtribromid, Ytterbiummetall und Cadmiumbromid im molaren Verhältnis 2:1:3 in einer Niob-Ampulle (Heizrate 100 °C/h bis 950 °C; 76 h tempern; Abkühlrate 25 °C/h bis

600 °C, 48 h tempern Abkühlrate 1 °C/h bis 500 °C, 5 °C/h bis RT). Wie bei der vorherigen Synthese fungierte das eingesetzte Cadmiumbromid lediglich als Flussmittel und liegt unverbraucht neben dem entstandenen $\text{YbBr}_2\text{-II}$ im Produktgemenge vor. Die entstandenen gelben, klaren Kristalle sind von quaderförmiger Gestalt und besitzen eine Größe von ca. 2 mm^3 . Geeignete Einkristalle wurden unter dem Polarisationsmikroskop ausgewählt, in ein Markröhrchen eingeschmolzen und mit Einkristall-Filmaufnahmen auf ihre Güte hin überprüft. Von einem ausgewählten Einkristall wurde auf dem Imaging-Plate-Diffraktometer ein vollständiger Intensitätsdatensatz erstellt. Die kristallographischen Daten von $\text{YbBr}_2\text{-II}$ sind in Tab. 31, Lageparameter und „äquivalente“ Temperaturfaktoren in Tab. 32 und die anisotropen Temperaturfaktoren in Tab. 33 zusammengestellt.

Ytterbiumdibromid $\text{YbBr}_2\text{-II}$ kristallisiert orthorhombisch im $\alpha\text{-PbO}_2$ -Typ mit der Raumgruppe Pbcn (Nr.60). Die Gitterkonstanten zeigen eine gute Übereinstimmung mit den von *Bossert* gefundenen Werten:

eigene Daten	<i>Bossert</i> [43]
$a = 667,7(2) \text{ pm}$	$a = 666,0(2) \text{ pm}$
$b = 816,7(3) \text{ pm}$	$b = 814,5(2) \text{ pm}$
$c = 731,9(2) \text{ pm}$	$c = 731,9(2) \text{ pm}$

In der Kristallstruktur sind die Yb^{2+} -Ionen sechsfach von Br^- -Ionen in Form eines verzerrten Oktaeders umgeben. Die Yb-Br-Bindungslängen liegen im Bereich von 290 - 295 pm (Tab. 34) und entsprechen jenen, die in $\text{YbBr}_2\text{-III}$ [101] beobachtet wurden (Yb-Br: 291 pm). Die $[\text{YbBr}_6]$ -Polyeder verknüpfen über gemeinsame Ecken und Kanten zu einem dreidimensionalen Netzwerk, das in Abb. 45 dargestellt ist.

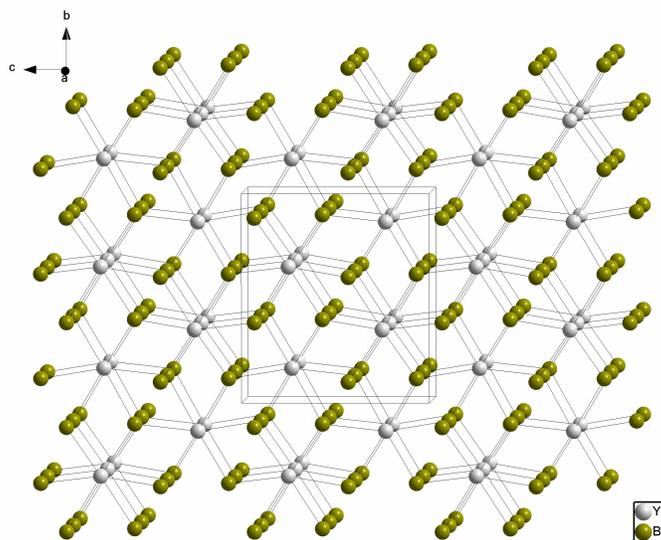


Abb. 45 : Darstellung der Kristallstruktur von $\text{YbBr}_2\text{-II}$

Tab. 31 : Kristallographische Daten und ihre Bestimmung von YbBr₂-II

Gitterkonstanten	a = 667,7(2) pm b = 816,7(3) pm c = 731,9(2) pm
Zellvolumen [pm ³]	399,1(2)
Molares Volumen [cm ³ /mol]	60,1
Berechnete Dichte ρ [g/cm ³]	5,539
Zahl der Formeleinheiten	4
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	Pbcn (Nr.60)
Messgerät	Stoe IPDS I
Strahlung	Mo-Kα (Graphit-Monochrom., λ = 71,07 pm)
Messtemperatur [K]	293
Messbereich	4° < 2θ < 56°
Drehwinkel; φ-Inkrement	0° < φ < 200°, 2°
Index-Bereich	-8 ≤ h ≤ 8; -10 ≤ k ≤ 10; -9 ≤ l ≤ 9
Anzahl der Bilder	100
Belichtungszeit [min]	7
Detektorabstand [mm]	60
Absorptionskorrektur	numerisch, nach Kristallgestaltoptimierung [50,51]
μ [cm ⁻¹]	431,94
Symmetrieunabhängige Reflexe	8434
davon mit I ₀ > 2σ(I)	186
R _{int}	0,2969
Strukturbestimmung	SHELXS-97 und SHELXL-97 [53,54]
Streufaktoren	nach Intern. Tables, Vol. C
Goodness of fit	0,836
R1; wR2 (I ₀ > 2σ(I))	0,0576; 0,1397
R1; wR2 (alle Daten)	0,1314; 0,1527

Tab. 32 : Lageparameter und äquivalente Temperaturfaktoren von YbBr₂-II

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	U _{eq} /pm ²
Yb1	4c	0	0,3496(2)	0,25	343(6)
Br1	8d	0,2579(6)	0,1084(3)	0,4225(5)	404(8)

$$U_{eq} = \frac{1}{3} \left[U_{22} + \frac{1}{\sin^2 \beta} (U_{11} + U_{33} + 2U_{13} \cos \beta) \right] \quad [70]$$

Tab. 33 : Anisotrope Temperaturfaktoren U_{ij} [pm²] in YbBr₂-II

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Yb1	333(9)	328(9)	368(10)	0	-23(10)	0
Br1	416(15)	396(16)	402(17)	-23(13)	-80(15)	126(15)

$$U_{ij} = \exp \left[-2\pi i (U_{ii} h^2 a^{*2} + U_{22} k^2 b^{*2} + U_{33} l^2 c^{*2} + 2U_{12} hka^* b^* + 2U_{13} hla^* c^* + 2U_{23} klb^* c^*) \right] \quad [71]$$

Tab. 34 : Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°] in YbBr₂-II

Yb1 – Br1	290,5(3) [2x]
	291,1(3) [2x]
	294,5(4) [2x]

V. Lumineszenzspektroskopischer Teil

1. Lumineszenz von Eu(II)

Das Lumineszenzverhalten von Eu^{2+} ist charakterisiert durch die relative Lage der einzelnen durch die Elektronenkonfiguration $4f^7 5d^0 6s^0$ vorgegebenen Energieniveaus zueinander. In Abb. 46 ist die Lage der einzelnen Niveaus im freien Ion dargestellt. Es existieren analog zu den dreiwertigen Lanthaniden zahlreiche angeregte $4f^7$ -Zustände im Bereich von $27000\text{--}33000\text{ cm}^{-1}$, die durch die Termsymbole ${}^6P_{7/2}$ und ${}^6I_{7/2}$ charakterisiert sind [18]. Die energetische Lage dieser Zustände ist nahezu unabhängig vom verwendeten Wirtsgitter, da die 4f-Elektronen durch die 5s- und 5p-Elektronen von der Umgebung abgeschirmt sind. Des Weiteren existieren angeregte $4f^6 5d^1$ -Zustände, deren tiefstes Niveau im freien Ion bei 34000 cm^{-1} liegt [11]. Je nach Lage der $4f^6 5d^1$ -Zustände, welche stark vom verwendeten Wirtsgitter abhängen, lassen sich zwei Arten von Übergängen detektieren. Dies sind zum einen intensitätsschwache f-f-Übergänge, die nur dann detektierbar sind, wenn sich der angeregte $4f^6 5d^1$ -Zustand über dem ${}^6P_{7/2}$ -Zustand befindet, was bisher nur in fluoridischen Wirtsgittern beobachtet werden konnte [32]. Zum anderen sind dies intensitätsstarke paritätserlaubte f-d-Übergänge, wie man sie in den meisten anderen bisher untersuchten Wirtsgittern für Eu^{2+} detektieren konnte [11]. Betrachtet man sich die bisher verwendeten Wirtsgitter, so erkennt man, dass es sich hauptsächlich um oxidische und fluoridische Verbindungen handelt, in denen sich das Emissionsmaximum im ultravioletten bis blauen Bereich des Spektrums befindet. Andere Liganden sind bisher nur vereinzelt untersucht worden.

Aus diesem Grunde soll im Folgenden der Einfluss von bromidischen Wirtsgittern auf die Lumineszenz von Eu^{2+} diskutiert und mit jenen anderer Liganden in früheren Untersuchungen verglichen werden.

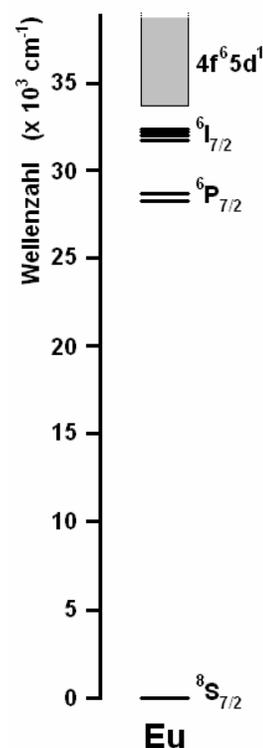


Abb. 46
Lage der
Energieniveaus im
freien Eu^{2+} -Ion

1.1 $M^{II}Br_2 : Eu^{2+}$ ($M^{II} = Ba, Sr, Ca$)

Das Lumineszenzverhalten von Eu^{2+} in binären bromidischen Wirtsgittern ist bisher nur in Alkalimetallbromiden eindeutig untersucht worden [102]. Untersuchungen in entsprechenden Erdalkalimetallbromiden wurden zwar durchgeführt [103]. Es handelt sich um Messungen in einer SiO_2 -Matrix, wobei ungeklärt ist, inwieweit sich diese Matrix auf das Lumineszenzverhalten von Eu^{2+} auswirkt.

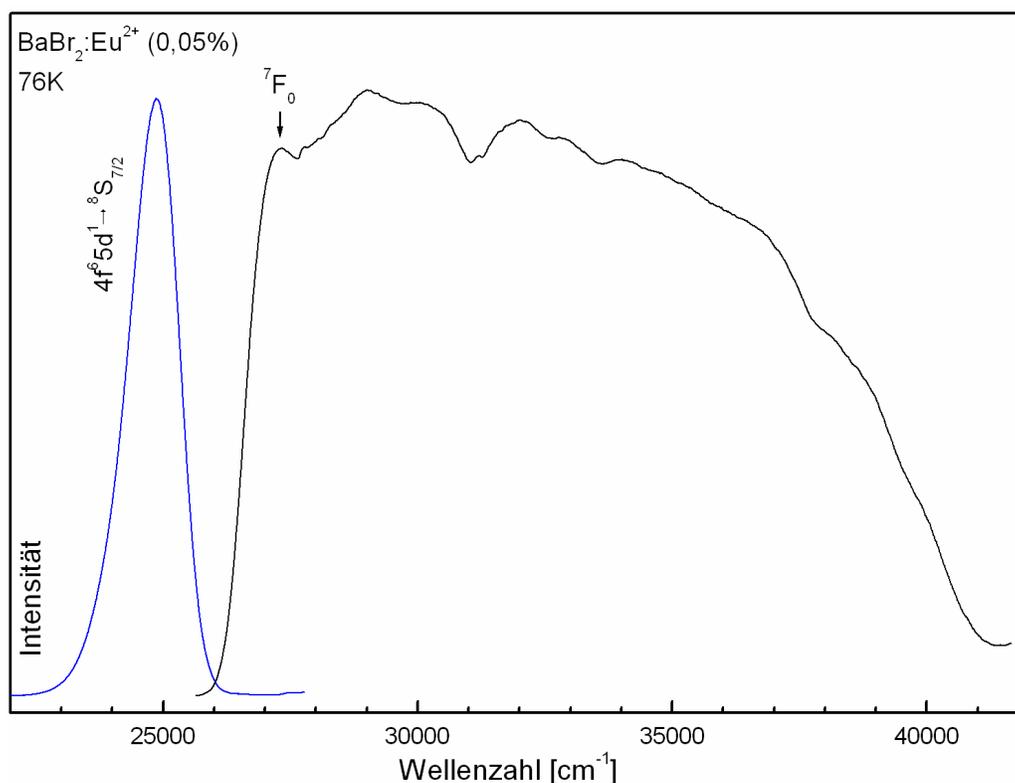
Die im Folgenden untersuchten Proben wurden durch das Aufschmelzen des entsprechenden Erdalkalibromides, welches mit 0,05-0,1% Europium(II)-bromid versetzt wurde, in einer Kieselglasampulle mit Hilfe der Bridgman-Technik (siehe III 1.2) dargestellt. Von dem erhaltenen kristallinen Produkt wurden unter dem Mikroskop klare durchscheinende Kristalle ausgewählt und in eine dünne Kieselglasampulle unter Vakuum eingeschmolzen. Die Messung der Spektren erfolgt wie in Abschnitt III 3.2 beschrieben.

1.1.1 $BaBr_2 : Eu^{2+}$

Bariumbromid kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe Pnma (Nr. 62). Die Ba^{2+} -Ionen in der Struktur besetzen die spezielle Lage 4c mit der Punktsymmetrie C_s und sind neunfach von Br^- -Ionen, in Form eines dreifach überkappten trigonalen Prismas koordiniert, mit einer mittleren Ba-Br-Bindungslänge von 341 pm [104].

Unter Anregung zeigt $BaBr_2 : Eu^{2+}$ eine intensive Lumineszenz im violettblauen Spektralbereich. Die bei 76 K erhaltenen Emissions- und Anregungsspektren sind in kombinierter Weise in Abb. 47 dargestellt. Das nach Anregung bei $\nu_{ex} = 28571 \text{ cm}^{-1}$ (350 nm) erhaltene Emissionsspektrum zeigt eine breite Bande mit einem Emissionsmaximum bei $\nu_{max} = 24866 \text{ cm}^{-1}$ (402 nm), einer Halbwertsbreite von $\Delta_{1/2} = 1012 \text{ cm}^{-1}$ und einer leicht asymmetrischen Gauß-Form. Diese breite Bande lässt sich dem Übergang vom angeregten Zustand ($4f^65d^1; {}^7F_3$) in den Grundzustand ($4f^7; {}^8S_{7/2}$) zuordnen. Vergleicht man dies mit Ergebnissen an isotypen α - $BaCl_2$ [105,106], bei dem ein Emissionsmaximum von $\nu_{max} = 24866 \text{ cm}^{-1}$ (398 nm) beobachtet werden konnte, so zeigt sich eine geringe Rotverschiebung der Emission bei bromidischer Koordination. Dies kann auf einen stärkeren nephelauxetischen Effekt von Bromid zurückgeführt werden, da das Kristallfeld im Gegensatz zum chloridischen Wirtsgitter auf Grund der leichten Vergrößerung der Bindungslängen sowie des schwächeren Liganden Bromid kleiner sein sollte (siehe V 1.4). Das Anregungsspektrum zeigt eine breite Bande mit einem Maximum bei etwa 29000 cm^{-1}

und charakterisiert die durch die Punktsymmetrie C_s aufgespaltenen fünf einzelnen 5d-Zustände, die auf Grund des großen Stokes-Shifts nicht aufgelöst werden können. Der tiefste $f \rightarrow d$ -Übergang (7F_0) liegt bei ca. 27293 cm^{-1} . Auffällig ist der sehr große Stokes-Shift mit ca. 2427 cm^{-1} . Dieser Stokes-Shift zeigt eine große Änderung der Metall-Ligand-Abstände im angeregten Zustand an.



**Abb. 47 : Emissions- und Anregungs-Spektrum von $\text{BaBr}_2 : \text{Eu}^{2+}$;
 $T = 76 \text{ K}$, $\nu_{\text{em}} = 24875 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{ex}} = 28571 \text{ cm}^{-1}$**

Zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Emission in $\text{BaBr}_2 : \text{Eu}^{2+}$ wurden bei unterschiedlichen Temperaturen Emissions-spektren abgenommen. Diese sind in kombinierter Weise in Abb. 49 dargestellt. Wie Abb. 48 verdeutlicht lässt sich zum einen eine Blauverschiebung des Emissions-maximums mit Erhöhung der Temperatur beobachten (**rote Punkte**). Des Weiteren kann man einen linearen Zusammenhang zwischen der Intensität der Emissionsbande und der Temperatur aufstellen (**blaue Punkte**). Die Abnahme der Emission lässt sich durch die Erhöhung der Wahrscheinlichkeit von strahlungslosen Prozessen bei höheren Temperaturen erklären. Die Halbwertsbreite $\Delta_{1/2}$ erhöht sich im Gegensatz dazu linear mit der Temperatur (**grüne Punkte**). Dies ist darauf zurückzuführen, dass bei Erhöhung

der Temperatur mehr Schwingungszustände besetzt sind, was dazu führt, dass mehr Übergänge möglich sind und somit die Breite des Emissionssignals zunimmt.

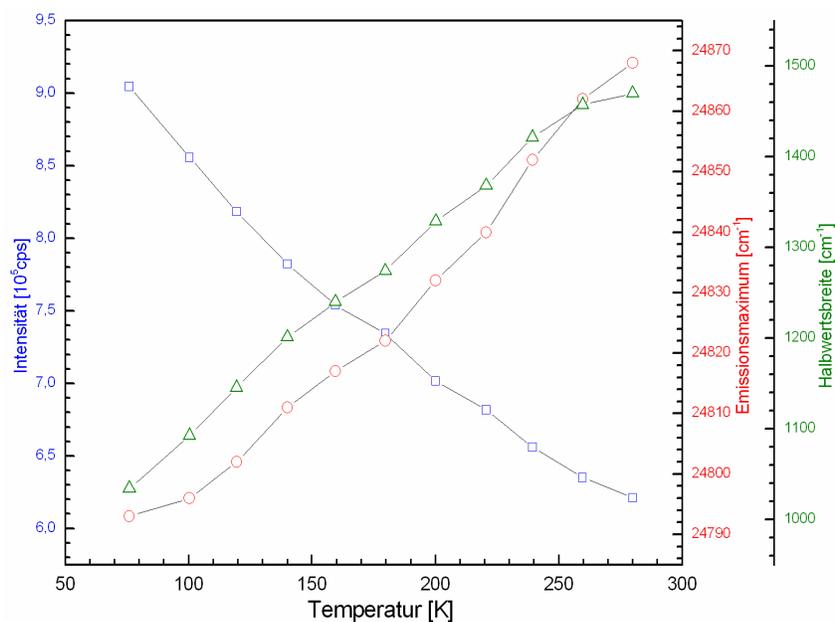


Abb. 48 : Temperaturabhängigkeit der Emission in $\text{BaBr}_2 : \text{Eu}^{2+}$

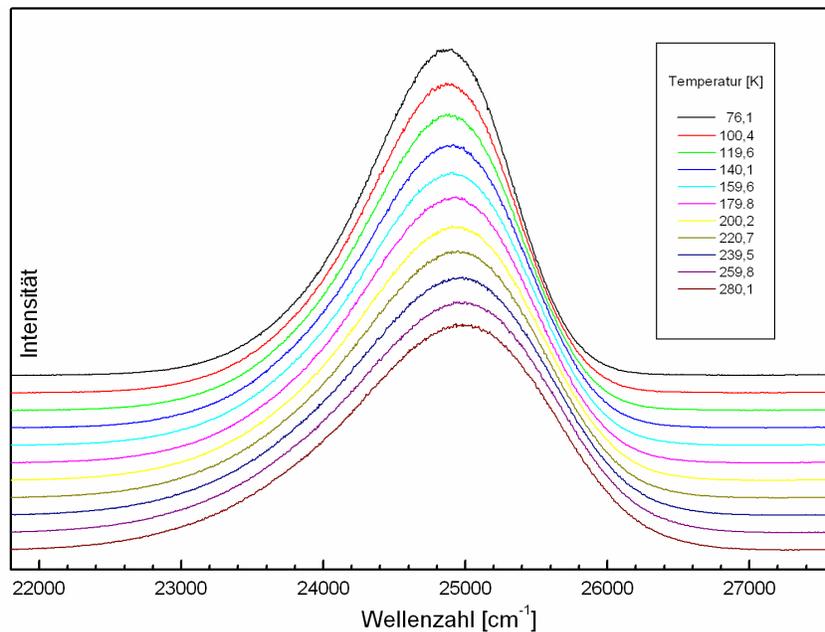


Abb. 49 : Emissionsspektren von $\text{BaBr}_2 : \text{Eu}^{2+}$ bei unterschiedlichen Temperaturen

Die hier für das Wirtsgitter Bariumbromid vorgestellte Temperaturabhängigkeit für die Lumineszenz von Europium(II) ist vergleichbar mit jenen der im Folgenden beschriebenen Wirtsgittern, so dass im Weiterem auf eine Darstellung verzichtet werden kann.

1.1.2 SrBr₂ : Eu²⁺

Strontiumbromid kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe Pnma (Nr. 62). Die Sr²⁺-Ionen in der Struktur besetzen die spezielle Lage 4c mit der Punktsymmetrie C_s und sind siebenfach koordiniert von Br⁻-Ionen mit einer mittleren Sr-Br-Bindungslänge von 325 pm [90].

Das bei 76 K aufgenommene Emissions- und Anregungsspektrum ist in kombinierter Weise in Abb. 50 dargestellt. Es zeigt zum einen die bei Anregung mit $\nu_{\text{ex}} = 26316 \text{ cm}^{-1}$ (380 nm) auftretende breite Bande mit einem Emissionsmaximum bei $\nu_{\text{max}} = 24366 \text{ cm}^{-1}$ (410 nm), einer Halbwertsbreite von $\Delta_{1/2} = 538 \text{ cm}^{-1}$ und einer leicht asymmetrischen Gauß-Form. Diese breite Bande lässt sich dem Übergang vom angeregten Zustand ($4f^6 5d^1$; 7F_j) in den Grundzustand ($4f^7$; ${}^8S_{7/2}$) zuordnen. Der Shift zu niedriger Energie in Vergleich mit BaBr₂ lässt sich auf die im Mittel um 16 pm kürzeren Sr-Br-Bindungslängen zurückführen, was eine größere Kristallfeldaufspaltung zur Folge hat. Ebenfalls zeigt sich eine leichte Rotverschiebung des Emissionsmaximums in Vergleich zu SrCl₂ : Eu²⁺ [105], wo diese bei $\nu_{\text{max}} = 24450 \text{ cm}^{-1}$ (409 nm) beobachtet wurde.

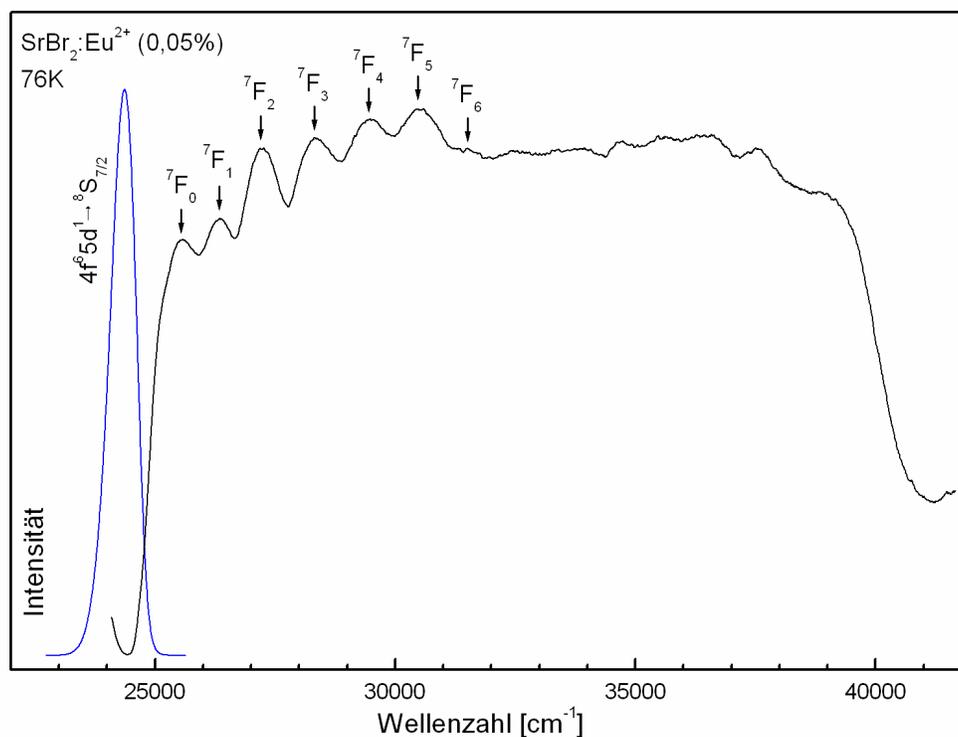


Abb. 50 : Emissions- und Anregungs-Spektrum von SrBr₂ : Eu²⁺;
T = 76 K, $\nu_{\text{em}} = 23809 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{ex}} = 26315 \text{ cm}^{-1}$

Tab. 35
Lage der 7F_j -Zustände in
 $\text{SrBr}_2 : \text{Eu}^{2+}$

$(4f^6 5d^1) {}^7F_j$	E [cm^{-1}]
7F_0	25546
7F_1	26319
7F_2	27218
7F_3	28328
7F_4	29459
7F_5	30520
7F_6	31610

Das Anregungsspektrum zeigt eine breite Bande und charakterisiert die durch die Punktsymmetrie C_s aufgespaltenen fünf einzelnen 5d-Zustände. Auf Grund der größeren Kristallfeldaufspaltung und der dadurch bedingten größeren Energiedifferenz zwischen den einzelnen d-Zuständen ist es sogar möglich, für den ersten angeregten d-Zustand die durch die Kopplung mit den f-Zuständen auftretenden 7F_j ($j = 0-6$) aufzulösen. Die Lage der beobachteten Banden ist in Tab. 35 aufgelistet.

Der Stokes-Shift ist mit einem Wert von 1197 cm^{-1} deutlich geringer als in $\text{BaBr}_2 : \text{Eu}^{2+}$ und deutet auf eine geringere Änderung der Metall-Ligand-Abstände im angeregten Zustand hin. Die Temperaturabhängigkeit der Emission ist vergleichbar mit jener in $\text{BaBr}_2 : \text{Eu}^{2+}$ und wird hier deshalb nicht ausführlich diskutiert.

1.1.3 $\text{CaBr}_2 : \text{Eu}^{2+}$

Calciumbromid kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe Pnmm (Nr. 58). Die Ca^{2+} -Ionen besetzen die spezielle Lage 2a mit der Punktsymmetrie C_{2h} und sind sechsfach koordiniert von Br^- -Ionen mit einer mittleren Ca-Br-Bindungslänge von 291 pm [82].

Wie in den beiden vorherigen Wirtsgittern zeigt auch $\text{CaBr}_2 : \text{Eu}^{2+}$ unter Anregung eine intensive Lumineszenz im blauen Spektralbereich, die bei 76 K aufgenommenen Emissions- und Anregungsspektren sind in kombinierter Weise in Abb. 51 dargestellt. Das nach Anregung bei $\nu_{\text{ex}} = 27397 \text{ cm}^{-1}$ (365 nm) erhaltene Emissionsspektrum zeigt eine breite Bande mit einem Emissionsmaximum bei $\nu_{\text{max}} = 23143 \text{ cm}^{-1}$ (432 nm), einer Halbwertsbreite von $\Delta_{1/2} = 712 \text{ cm}^{-1}$ und einer leicht asymmetrischen Gauß-Form. Diese breite Bande lässt sich dem Übergang vom angeregten Zustand ($4f^6 5d^1; {}^7F_j$) in den Grundzustand ($4f^7; {}^8S_{7/2}$) zuordnen. Auch in diesem Wirtsgitter zeigt sich eine leichte Rotverschiebung der Emission im Vergleich mit $\text{CaCl}_2 : \text{Eu}^{2+}$ ($\nu_{\text{max}} = 23201 \text{ cm}^{-1}$; 431 nm) [105].

Tab. 36
Lage der 7F_j -Zustände in $\text{CaBr}_2 : \text{Eu}^{2+}$

$(4f^6 5d^1) {}^7F_j$	$E_1 [\text{cm}^{-1}]$	$E_2 [\text{cm}^{-1}]$
7F_0	24375	37544
7F_1	25078	38358
7F_2	26076	38971
7F_3	27270	39627
7F_4	28409	40535
7F_5	29373	41537
7F_6	30464	-

Auffällig ist weiterhin, dass das Emissionsmaximum im Vergleich mit den vorherigen Wirtsgittern stark zu kleineren Energien verschoben ist, was auf die stärkere Kristallfeldaufspaltung bei einer Koordinationszahl von sechs und wesentlich kürzeren Ca-Br-Bindungslängen zurückgeführt werden kann. Das Anregungsspektrum zeigt zwei breite Banden und charakterisiert zwei der durch die Punktsymmetrie C_{2h} aufgespaltenen 5d-Zustände. Diese beiden Banden weisen auf Grund der Kopplung mit f-Zuständen und dem Ausbilden der einzelnen 7F_j -Zustände eine ausgeprägte Feinstruktur auf. Die Lage der beobachteten Banden ist in Tab. 36 aufgelistet. Der Stokes-Shift nimmt mit einem Wert von 1232 cm^{-1} einen für halogenidische Koordination üblichen Wert ein [11].

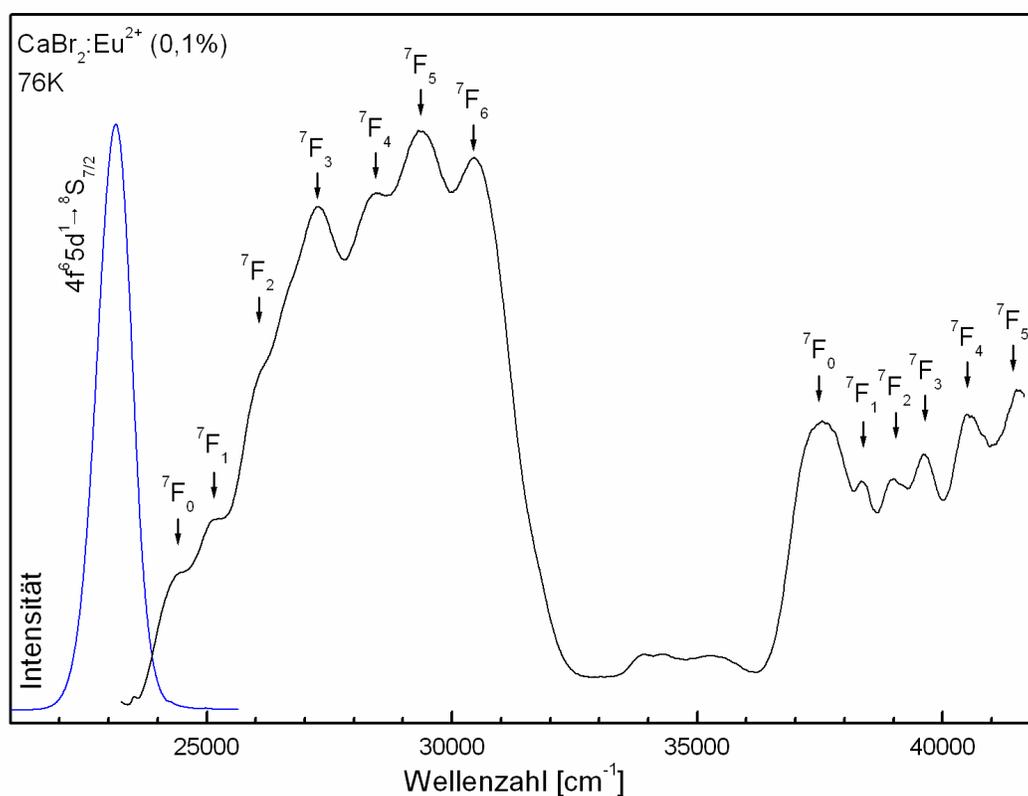


Abb. 51 : Emissions- und Anregungs-Spektrum von $\text{CaBr}_2 : \text{Eu}^{2+}$;
 $T = 76\text{ K}$, $\nu_{\text{em}} = 22727\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{ex}} = 27397\text{ cm}^{-1}$

1.2 $\text{AM}^{\text{II}}_2\text{Br}_5 : \text{Eu}^{2+}$ (A = Li; $\text{M}^{\text{II}} = \text{Sr}$)

In den bisher vorgestellten Wirtsgittern besaß das M^{2+} -Ion die Koordinationszahl neun, sieben und sechs. Um auch eine Aussage zu treffen, in welchem Maße die Koordinationszahl Einfluss auf die Lumineszenz besitzt, ist es von Interesse, ein Wirtsgitter zu wählen, in dem

das M^{2+} -Ion nur eine kristallographische Lage einnimmt und eine Koordinationszahl von acht besitzt. Dies findet man in der in Abschnitt IV 3.1 vorgestellten Verbindung LiSr_2Br_5 .

Die im Folgenden untersuchte Probe wurde dargestellt durch die Umsetzung von Lithiumbromid und Strontiumbromid, welches mit 0,05% Europium(II)-bromid versetzt wurde, im molaren Verhältnis 1:2 in einer Kieselglas-Ampulle (siehe IV 2.2) mit Hilfe der Bridgman-Technik (siehe III 1.2). Von dem erhaltenen kristallinen Produkt wurden unter dem Mikroskop klare durchscheinende Kristalle ausgewählt und in eine dünne Kieselglasampulle unter Vakuum eingeschmolzen. Die Messung der einzelnen Spektren erfolgt wie in Abschnitt III 3.2 beschrieben.

1.2.1 $\text{LiSr}_2\text{Br}_5 : \text{Eu}^{2+}$

Lithiumdistrontiumbromid kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe C2/c (Nr. 15). Die Sr^{2+} -Ionen in der Struktur besetzen die spezielle Lage 8f mit der Punktsymmetrie C_1 und sind achtfach koordiniert von Br^- -Ionen, mit einer mittleren Sr-Br-Bindungslänge von 319 pm (siehe IV 2.2).

Unter Anregung zeigt $\text{LiSr}_2\text{Br}_5 : \text{Eu}^{2+}$ eine intensive Lumineszenz im violettblauen Spektralbereich. Die bei 76 K gemessenen Emissions- und Anregungsspektren sind in kombinierter Weise in Abb. 52 dargestellt. Die nach Anregung bei $\nu_{\text{ex}} = 27777 \text{ cm}^{-1}$ (360 nm) im Emissionsspektrum auftretende breite Bande mit einem Emissionsmaximum von $\nu_{\text{max}} = 24762 \text{ cm}^{-1}$ (404 nm), einer Halbwertsbreite von $\Delta_{1/2} = 712 \text{ cm}^{-1}$, lässt sich dem Übergang vom angeregten Zustand ($4f^65d^1; {}^7F_j$) in den Grundzustand ($4f^7; {}^8S_{7/2}$) zuordnen. Die Tatsache, dass die Bande eine fast ideale Gauß-Form ohne Schultern aufweist, deutet darauf hin, dass Europium nur die Strontiumlagen besetzt. Auffällig ist, dass trotz der relativ kurzen mittleren Sr-Br-Bindungslängen von 319 pm das Emissionsmaximum kaum zu niedrigeren Energie verschoben ist, wie das die oben beschriebenen Ergebnisse erwarten ließen, und eher dem in $\text{BaBr}_2 : \text{Eu}^{2+}$ ähnelt. Dies ist möglicherweise auf die ähnliche Form des Koordinationspolyeders in den beiden Verbindungen zurückzuführen. Das Anregungsspektrum zeigt eine breite Bande und charakterisiert die durch die Punktsymmetrie C_1 aufgespaltenen fünf 5d-Zustände. Auch hier ist es möglich, die Aufspaltung des ersten

Tab. 37
Lage der 7F_j -Zustände in
 $\text{LiSr}_2\text{Br}_5 : \text{Eu}^{2+}$

$(4f^65d^1){}^7F_j$	E [cm^{-1}]
7F_0	26028
7F_1	26947
7F_2	27723
7F_3	28832
7F_4	29822
7F_5	30931
7F_6	31640

angeregten d-Zustandes in die einzelnen 7F_j ($j=0-6$) zu beobachten. Die Lage der beobachteten Banden ist in Tab. 37 aufgelistet. Der Stokes-Shift liegt mit einem Wert von 1266 cm^{-1} im erwarteten Bereich [11]. Die Temperaturabhängigkeit der Emission in diesem Wirtsgitter ist vergleichbar mit jener in $\text{BaBr}_2 : \text{Eu}^{2+}$ und es kann somit auf eine ausführliche Darstellung verzichtet werden.

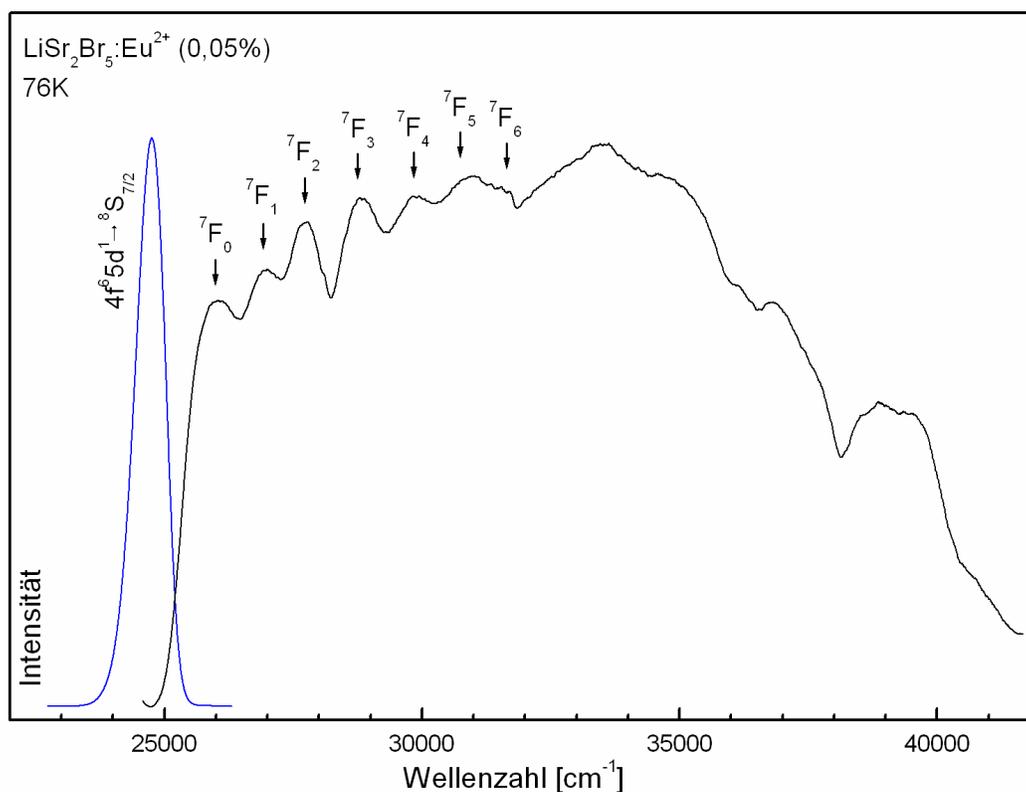


Abb. 52 : Emissions- und Anregungs-Spektrum von $\text{LiSr}_2\text{Br}_3 : \text{Eu}^{2+}$;
 $T = 76\text{ K}$, $\nu_{\text{em}} = 20833\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{ex}} = 23808\text{ cm}^{-1}$

1.3 $\text{AM}^{\text{II}}\text{Br}_3 : \text{Eu}^{2+}$ (A = Cs, Rb, K; M^{II} = Sr, Ca, Mg, Cd)

In den Systemen Alkalimetallbromid/Metall(II)-bromid sind bisher nur zwei Verbindungen als Wirtsgitter für Europium(II) verwendet worden. Dies ist zum einen Rb_2ZnBr_4 [107]. In diesem besetzt jedoch das Eu^{2+} -Ion auf Grund des kleineren Ionenradius von Zink die beiden kristallographisch unterschiedlichen Rb-Lagen. Aus diesem Grunde ist ein interessanter Energietransfer zwischen den beiden möglichen Lumineszenzzentren zu beobachten. Des Weiteren wurde CsCdBr_3 als Wirtsgitter verwendet [36]. Bei der Messung zeigte sich jedoch das Vorhandensein von nicht unwesentlichen Anteilen an Eu^{3+} in der Probe, so dass die Frage

besteht, in wieweit die Beobachtungen aus Wechselwirkungen dieser beiden Lumineszenzzentren resultieren.

Die im Folgenden untersuchten Proben wurden durch Aufschmelzen eines Gemisches des entsprechenden Alkalibromides mit dem entsprechenden zweiwertigen Metallbromid, welches mit 0,05-0,1% Europium(II)-bromid versetzt wurde, in einer Kieselglasampulle mit Hilfe der Bridgman-Technik (siehe III 1.2) dargestellt. Von dem erhaltenen kristallinen Produkt wurden unter dem Mikroskop klare durchscheinende Kristalle ausgewählt und in eine dünne Kieselglasampulle unter Vakuum eingeschmolzen. Die Messung der Spektren erfolgt wie in Abschnitt III 3.2 beschrieben.

1.3.1 CsSrBr₃ : Eu²⁺

Cäsiumstrontiumbromid kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe Pnma (Nr. 62). Die Sr²⁺-Ionen in der Struktur besetzen die spezielle Lage 4b mit der Punktsymmetrie C_i und sind sechsfach von Br⁻-Ionen koordiniert, mit einer mittleren Sr-Br-Bindungslänge von 298 pm [77].

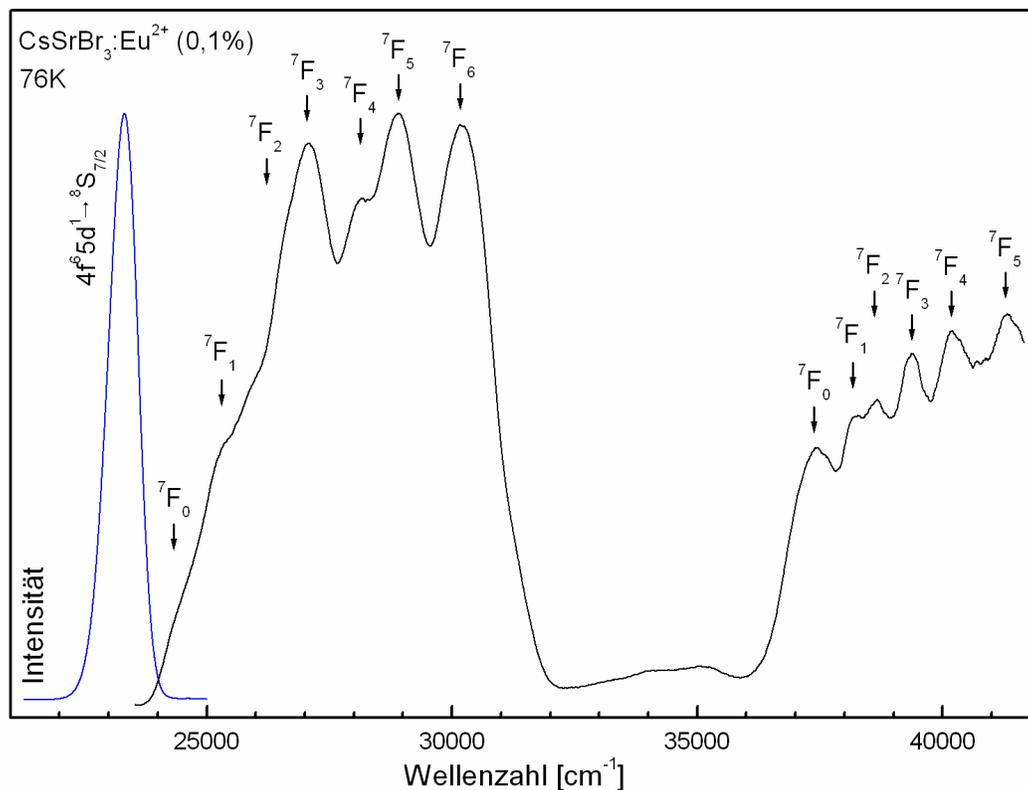
Das bei 76 K und einer Anregung bei $\nu_{\text{ex}} = 27027 \text{ cm}^{-1}$ (370 nm) erhaltene Emissionsspektrum ist in Abb. 53 dargestellt. Es zeigt eine breite Bande mit einem Emissionsmaximum von $\nu_{\text{max}} = 23326 \text{ cm}^{-1}$ (429 nm), einer Halbwertsbreite von $\Delta_{1/2} = 605 \text{ cm}^{-1}$, und lässt sich dem Übergang vom angeregten Zustand ($4f^6 5d^1$; 7F_j) in den Grundzustand ($4f^7$; ${}^8S_{7/2}$) zuordnen. Die Tatsache, dass die Bande eine gleichmäßige, leicht asymmetrische Gauß-Form ohne Schultern aufweist und die Lumineszenz von Eu²⁺ in CsBr bei tieferer Energie ($\nu_{\text{max}} = 22676 \text{ cm}^{-1}$; 441 nm) beobachtet wurde [108] ist Hinweis darauf, dass die Eu²⁺-Ionen nur die Sr-Lagen besetzen. Im Vergleich zu CaBr₂ : Eu²⁺, in dem eine ähnliche Koordination vorliegt, ist das Emissionsmaximum leicht zu höheren Energien verschoben, was auf eine etwa 7 pm längere M^{II}-Br-Bindungslänge in CsSrBr₃

Tab. 38
Lage der 7F_j -Zustände in CsSrBr₃ : Eu²⁺

$(4f^6 5d^1) {}^7F_j$	$E_1 [\text{cm}^{-1}]$	$E_2 [\text{cm}^{-1}]$
7F_0	24458	37403
7F_1	25356	38195
7F_2	26150	38665
7F_3	27061	39360
7F_4	28151	40175
7F_5	28114	41317
7F_6	30206	-

zurückzuführen ist. Das Anregungsspektrum zeigt zwei breite Banden und charakterisiert zwei der durch die Punktsymmetrie C_i aufgespaltenen 5d-Zustände. Diese beiden Banden weisen auf Grund der Kopplung mit f-Zuständen und dem Ausbilden der einzelnen 7F_j -Zustände

eine ausgeprägte Feinstruktur auf. Die Lage der beobachteten Banden ist in Tab. 38 aufgelistet. Der Stokes-Shift nimmt mit einem Wert von 1132 cm^{-1} einen für halogenidische Koordination üblichen Wert ein [11].



**Abb. 53 : Emissions- und Anregungs-Spektrum von $\text{CsSrBr}_3 : \text{Eu}^{2+}$;
 $T = 76\text{ K}$, $\nu_{\text{em}} = 22988\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{ex}} = 27027\text{ cm}^{-1}$**

1.3.2 $\text{CsCaBr}_3 : \text{Eu}^{2+}$

Cäsiumcalciumbromid kristallisiert im kubischen Kristallsystem in der Raumgruppe Pm-3m (Nr. 221). Die Ca^{2+} -Ionen in der Struktur besetzen die spezielle Lage 1b mit der Punktsymmetrie O_h und sind sechsfach von Br^- -Ionen koordiniert, mit einer Ca-Br-Bindungslänge von 285 pm [81].

Wie in den vorher beschriebenen Wirtsgittern zeigt Eu^{2+} auch in $\text{CsCaBr}_3 : \text{Eu}^{2+}$ unter Anregung mit UV-Licht eine intensive Lumineszenz im blauen Spektralbereich. Die bei 76 K erhaltenen Emissions- und Anregungsspektren sind in kombinierter Weise in Abb. 54 dargestellt. Das bei Anregung bei $\nu_{\text{ex}} = 26666\text{ cm}^{-1}$ (375 nm) erhaltene Emissionsspektrum zeigt eine breite Bande mit einem Emissionsmaximum von $\nu_{\text{max}} = 23036\text{ cm}^{-1}$ (434 nm), einer

Halbwertsbreite von $\Delta_{1/2} = 605 \text{ cm}^{-1}$ und lässt sich dem Übergang vom angeregten Zustand ($4f^6 5d^1; {}^7F_j$) in den Grundzustand ($4f^7; {}^8S_{7/2}$) zuordnen. Auch hier zeigt die gleichmäßige, leicht asymmetrische Gauß-Form der Bande an, dass die Eu^{2+} -Ionen ausschließlich die Ca-Lagen besetzen. Der Shift zu niedrigerer Energie im Vergleich mit $\text{CsSrBr}_3 : \text{Eu}^{2+}$ lässt sich auf die im Mittel um 13 pm kürzeren Ca-Br-Bindungslänge zurückführen, die eine größere Kristallfeldaufspaltung zur Folge hat.

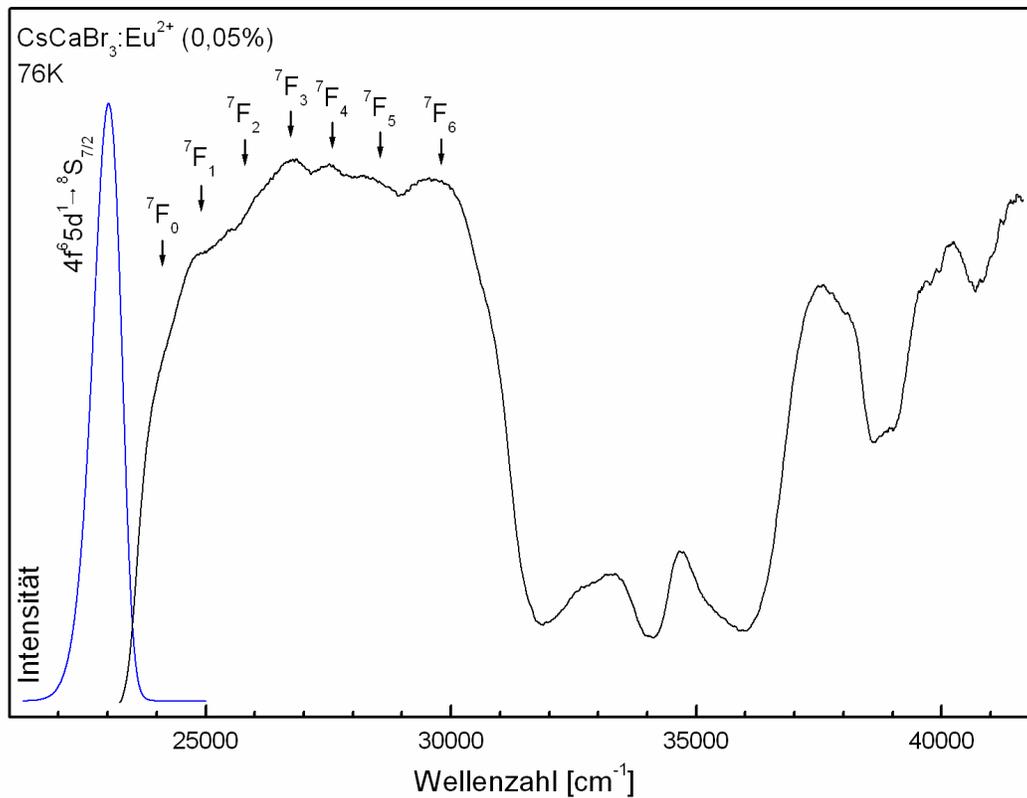


Abb. 54 : Emissions- und Anregungs-Spektrum von $\text{CsCaBr}_3 : \text{Eu}^{2+}$;
 $T = 76 \text{ K}$, $\nu_{\text{em}} = 22727 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{ex}} = 27397 \text{ cm}^{-1}$

Tab. 39
Lage der 7F_j -Zustände in
 $\text{CsCaBr}_3 : \text{Eu}^{2+}$

$(4f^65d^1){}^7F_j$	E [cm^{-1}]
7F_0	26028
7F_1	26947
7F_2	27723
7F_3	28832
7F_4	29822
7F_5	30931
7F_6	31640

möglich, die durch die Kopplung mit den f-Zuständen auftretenden Zustände 7F_j ($j = 0-6$) aufzulösen. Die Lage der beobachteten Banden ist in Tab. 39 aufgelistet. Der Stokes-Shift nimmt mit 947 cm^{-1} einen Wert ein, der vergleichbar ist mit den in den vorherigen Wirtsgittern gefundenen. Es ist anzumerken, dass die Temperaturabhängigkeit der Emission auch in diesen und den folgenden Wirtsgittern jener entspricht, wie sie für $\text{BaBr}_2 : \text{Eu}^{2+}$ beschrieben wurde.

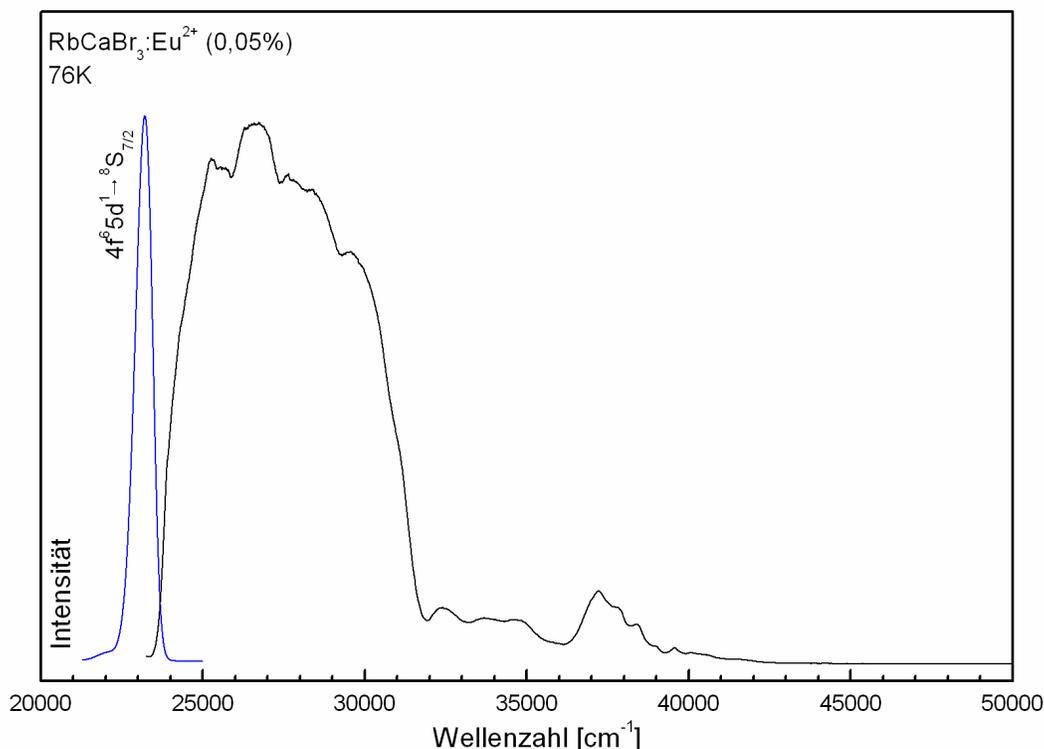
1.3.3 $\text{RbCaBr}_3 : \text{Eu}^{2+}$

Rubidiumcalciumbromid kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe Pnma (Nr. 62). Die Ca^{2+} -Ionen besetzen die spezielle Lage 4a mit der Punktsymmetrie C_i und sind sechsfach von Br^- -Ionen koordiniert, mit einer mittleren Ca-Br-Bindungslänge von 287 pm (siehe IV 2.1).

Die im Durchschnitt etwa 2 pm längeren Ca-Br-Abstände lassen eine Emission bei etwas höherer Energie als in CsCaBr_3 erwarten. Die bei 76 K gemessenen Spektren, welche in kombinierter Weise in Abb. 55 dargestellt sind, bestätigen dies und zeigen eine breite Bande mit einem Emissionsmaximum von $\nu_{\text{max}} = 23234 \text{ cm}^{-1}$ (430 nm) und einer Halbwertsbreite von $\Delta_{1/2} = 628 \text{ cm}^{-1}$. Dies ist ein Shift von etwa 200 cm^{-1} zu höherer Energie im Vergleich zu CsCaBr_3 . Die Form der Bande kann auch hier als leicht asymmetrische Gauß-Form beschrieben werden und deutet darauf hin, dass nur die Ca-Lagen von Eu^{2+} besetzt werden. Das Anregungsspektrum zeigt eine breite Bande mit einem Maximum bei etwa 27000 cm^{-1} und charakterisiert die durch die Punktsymmetrie C_i aufgespaltenen fünf 5d-Zustände. Der tiefste f \rightarrow d-Übergang (7F_0) liegt bei ca. 24222 cm^{-1} . Eine Auflösung in die einzelnen 7F_j kann nur im Ansatz beobachtet werden lässt aber keine eindeutige Zuordnung zu. Der Stokes-Shift

Erstaunlich ist, dass das Anregungsspektrum mehr Banden aufweist als man durch die Punktsymmetrie O_h in die Zustände e_g und t_{2g} aufgespaltenen 5d-Zustände erwarten ließen. Ein möglicher Grund hierfür kann in der verzerrten lokalen Symmetrie des Lumineszenzzentrums liegen, da Eu^{2+} einen um etwa 17 pm größeren Ionenradius als Ca^{2+} aufweist [73] und somit eine Aufweitung und Verzerrung des Koordinationspolyeders möglich ist. Für den ersten angeregten d-Zustand ist es

beträgt 988 cm^{-1} und deutet eine nicht so starke Änderung der Metall-Ligand-Abstände im angeregten Zustand hin.



**Abb. 55 : Emissions- und Anregungs-Spektrum von RbCaBr₃ : Eu²⁺;
T = 76 K, $\nu_{\text{em}} = 22727 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{ex}} = 26666 \text{ cm}^{-1}$**

1.3.4 KCaBr₃ : Eu²⁺

Kaliumcalciumbromid kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe Pnma (Nr.62). Die Ca²⁺-Ionen in der Struktur besetzen die spezielle Lage 4a mit der Punktsymmetrie C_i und sind sechsfach von Br⁻-Ionen koordiniert, mit einer mittleren Ca-Br-Bindungslänge von 282 pm [77].

Das bei 76 K und einer Anregung bei $\nu_{\text{ex}} = 23810 \text{ cm}^{-1}$ (420 nm) erhaltene Emissionsspektrum ist in Abb. 56 dargestellt. Es zeigt eine breite Bande mit einem Emissionsmaximum von $\nu_{\text{max}} = 22277 \text{ cm}^{-1}$ (449 nm), einer Halbwertsbreite von $\Delta_{1/2} = 583 \text{ cm}^{-1}$, und lässt sich dem Übergang vom angeregten Zustand ($4f^65d^1$; ⁷F_j) in den Grundzustand ($4f^7$; ⁸S_{7/2}) zuordnen. Auch hier besetzen die Eu²⁺-Ionen nur die Ca-Lagen wie die fast ideale Gauß-Form der Emissionsbande verdeutlicht. Ebenso wird die Lumineszenz von Eu²⁺ in KBr bei wesentlich höherer Energie ($\nu_{\text{max}} = 22530 \text{ cm}^{-1}$; 425 nm) beobachtet.

Vergleicht man die einzelnen in den ACaBr_3 ($A = \text{Cs, Rb, K}$) beobachteten Emissionen, so stellt man fest, dass insbesondere bei KCaBr_3 ein großer Shift zu kleineren Energien beobachtet wird. Dieser lässt sich nicht nur durch die Abnahme der mittleren Bindungslänge um etwa 5 pm erklären. Grund hierfür ist möglicherweise, dass bei Abnahme der Weichheit des Alkalimetalls die Struktur nicht mehr so stark in der Lage ist, beim Dotieren mit dem größerem Eu^{2+} -Ion zu verzerren und somit die Kristallfeldaufspaltung der d-Zustände von Eu^{2+} in KCaBr_3 größer ist.

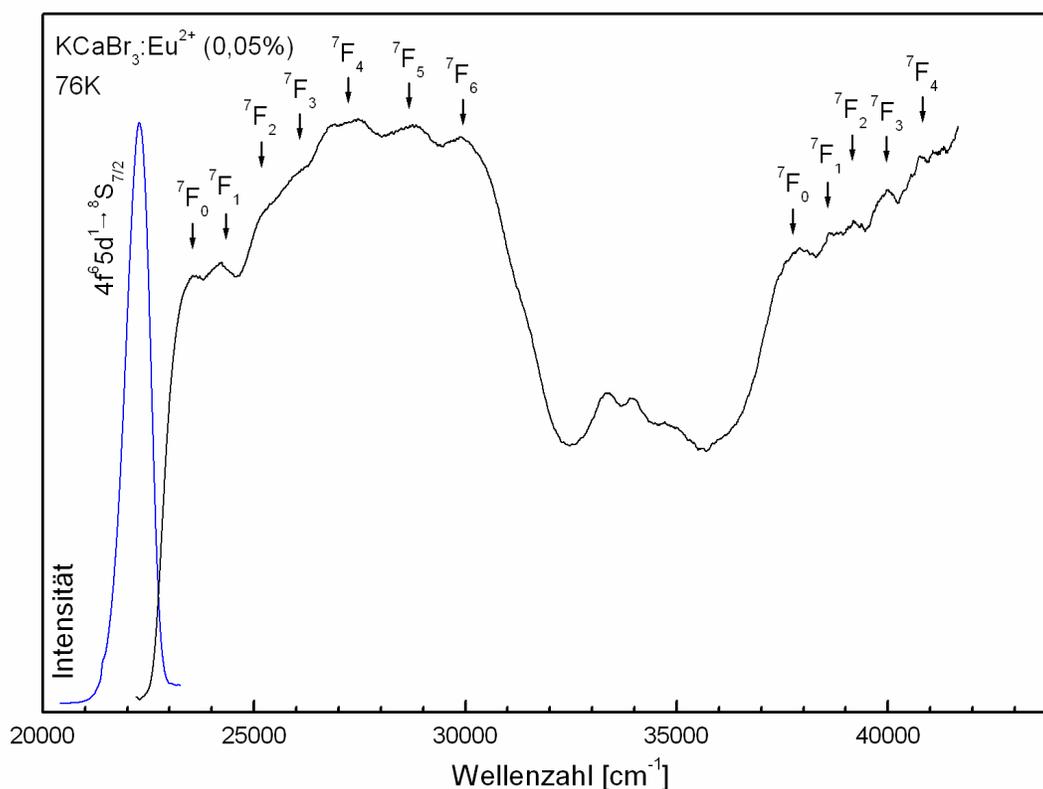


Abb. 56 : **Emissions-** und Anregungs-Spektrum von $\text{KCaBr}_3 : \text{Eu}^{2+}$;
 $T = 76 \text{ K}$, $\nu_{\text{em}} = 21739 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{ex}} = 23810 \text{ cm}^{-1}$

Das Anregungsspektrum weist eine breite Bande, bestehend aus drei überlappenden Banden, auf und charakterisiert einen Teil der durch die Punktsymmetrie C_i aufgespaltenen fünf 5d-Zustände. Zwei der beobachteten Banden weisen auf Grund der Kopplung mit f-Zuständen und dem Ausbilden der einzelnen 7F_j -Zustände

Tab. 40
Lage der 7F_j -Zustände in $KCaBr_3 : Eu^{2+}$

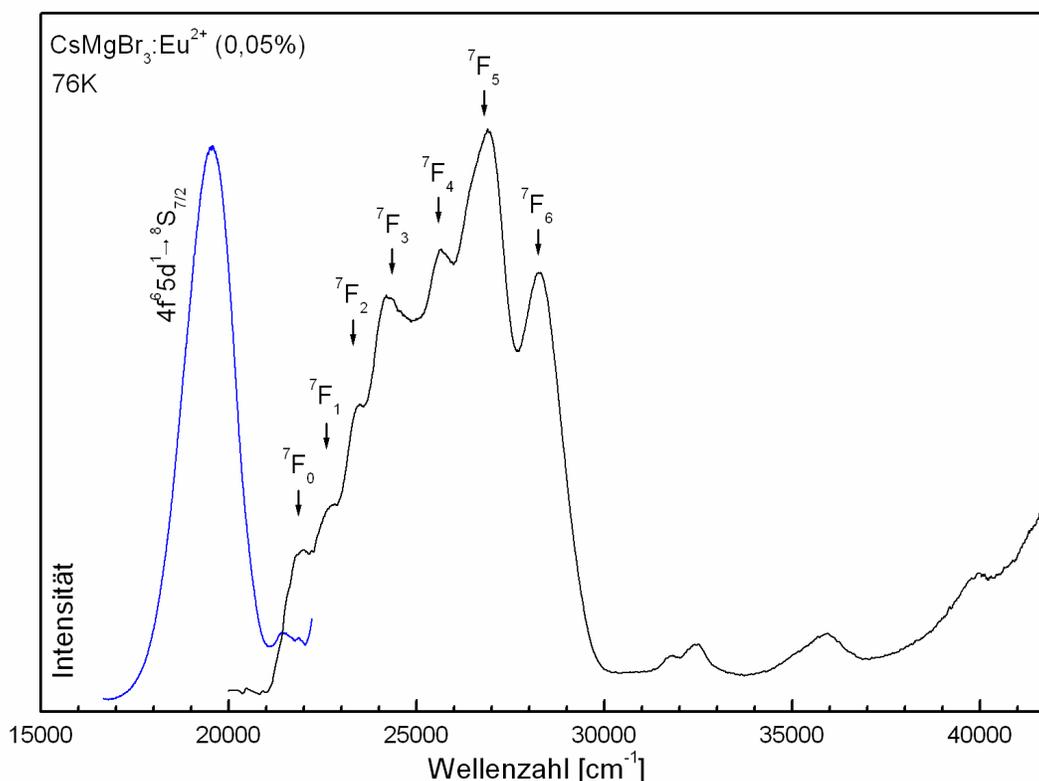
$(4f^65d^1){}^7F_j$	E_1 [cm^{-1}]	E_3 [cm^{-1}]
7F_0	23561	37900
7F_1	24211	38635
7F_2	25136	39186
7F_3	25890	39986
7F_4	27173	40766
7F_5	28770	-
7F_6	29885	-

eine ausgeprägte Feinstruktur auf. Eine Auflösung der einzelnen Zustände 7F_j für die mittlere der drei Banden ist nur im Ansatz möglich, lässt aber keine Eindeutige Zuordnung zu. Die Lage der beobachteten Banden ist in Tab. 38 aufgelistet. Der Stokes-Shift nimmt mit einem Wert von 1284 cm^{-1} einen für halogenidische Koordination üblichen Wert ein [11].

1.3.5 $CsMgBr_3 : Eu^{2+}$

Cäsiummagnesiumbromid kristallisiert im hexagonalen Kristallsystem in der Raumgruppe $P6_3/mmc$ (Nr. 194). Die Mg^{2+} -Ionen besetzen die spezielle Lage 2a mit der Punktsymmetrie D_{3d} und sind sechsfach von Br^- -Ionen koordiniert, mit einer mittleren Mg-Br-Bindungslänge von 267 pm [77].

In diesem Wirtsgitter liegen die kürzesten Metall-Ligand-Abstände vor, was eine starke Rotverschiebung des Emissionsmaximums der Lumineszenz von Eu^{2+} erwarten lässt. Die bei 76 K aufgenommenen Spektren, die in Abb. 57 in kombinierter Weise dargestellt sind, bestätigen diese Erwartung und zeigen eine breite Bande mit einem Emissionsmaximum von $\nu_{max} = 19545\text{ cm}^{-1}$ (512 nm) und einer Halbwertsbreite von $\Delta_{1/2} = 1335\text{ cm}^{-1}$. Diese Bande lässt sich dem Übergang vom angeregten Zustand $(4f^65d^1; {}^7F_j)$ in den Grundzustand $(4f^7; {}^8S_{7/2})$ zuordnen. Des Weiteren bestätigt die gleichmäßige, leicht verzerrte Gauß-Form der Bande, dass die Eu^{2+} -Ionen ausschließlich die Mg-Lagen in der Struktur besetzen. Die im Emissionsspektrum weiterhin auftretende Bande bei etwa 21500 cm^{-1} lässt sich auf eine leichte Verunreinigung der Probe mit $CsBr : Eu^{2+}$ zurückführen [108].



**Abb. 57 : Emissions- und Anregungs-Spektrum von $\text{CsMgBr}_3 : \text{Eu}^{2+}$;
 $T = 76 \text{ K}$, $\nu_{\text{em}} = 19047 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{ex}} = 22727 \text{ cm}^{-1}$**

Das Anregungsspektrum weist eine breite Bande auf und charakterisiert die durch die Punktsymmetrie D_{3d} aufgespaltenen 5d-Zustände. Wie in den oben beschriebenen Spektren lässt sich auch hier eine ausgeprägte Feinstruktur detektieren, die auf die Ausbildung der einzelnen 7F_j zurückgeführt werden kann. Die Lagen der beobachteten Banden sind in Tab. 41 aufgelistet. Der Stokes-Shift nimmt mit einem Wert von 2354 cm^{-1} einen für halogenidische Koordination üblichen Wert ein [11], ist jedoch im Vergleich mit den vorherigen Wirtsgittern um einen Faktor zwei größer und deutet auf eine große Änderung der Metall-Ligand-Abstände im angeregten Zustand hin.

**Tab. 41
 Lage der 7F_j -Zustände in
 $\text{CsMgBr}_3 : \text{Eu}^{2+}$**

$(4f^65d^1){}^7F_j$	E [cm^{-1}]
7F_0	21899
7F_1	22667
7F_2	23464
7F_3	24224
7F_4	25626
7F_5	28895
7F_6	28268

1.3.6 KMgBr₃ : Eu²⁺

Kaliummagnesiumbromid kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe Pnma (Nr. 62). Die Mg²⁺-Ionen besetzen die spezielle Lage 4a mit der Punktsymmetrie C_i und sind sechsfach von Br⁻-Ionen koordiniert, mit einer mittleren Mg-Br-Bindungslänge von 282 pm [109].

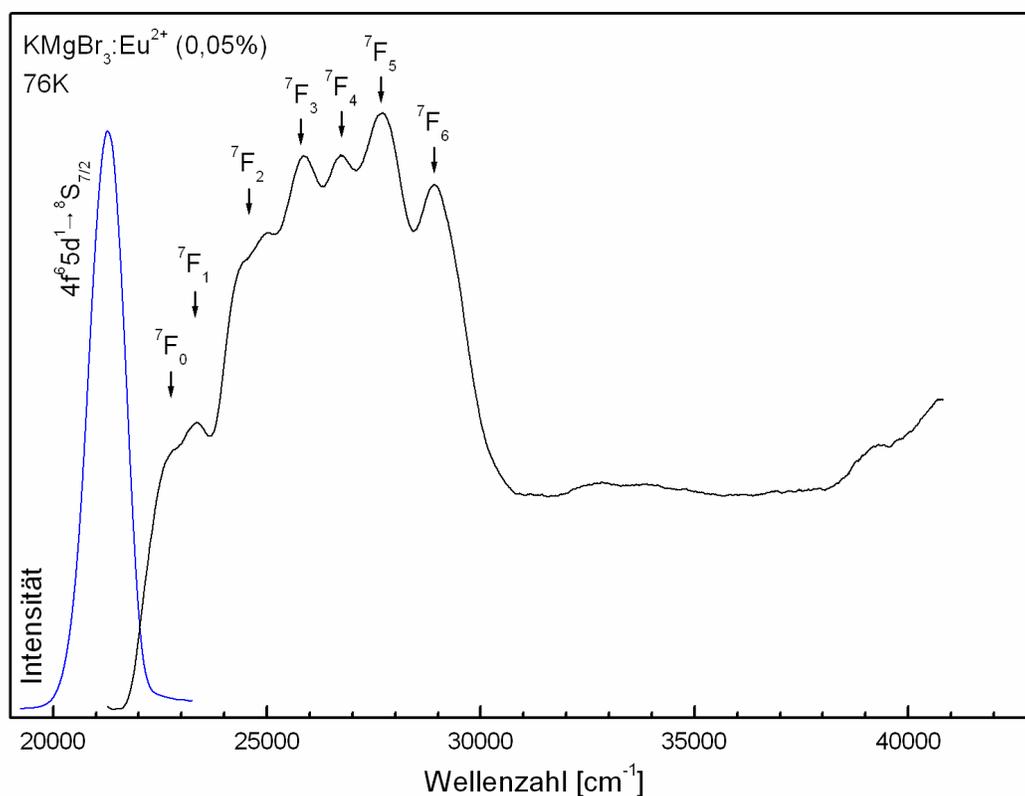
Unter Anregung zeigt KMgBr₃ : Eu²⁺ eine intensive Lumineszenz im blauen Spektralbereich. Die bei 76 K gemessenen Emissions- und Anregungsspektren sind in kombinierter Weise in Abb. 58 dargestellt. Die nach Anregung bei $\nu_{\text{ex}} = 23810 \text{ cm}^{-1}$ (420 nm) im Emissionsspektrum auftretende breite Bande mit einem Emissionsmaximum von $\nu_{\text{max}} = 21283 \text{ cm}^{-1}$ (470 nm), einer Halbwertsbreite von $\Delta_{1/2} = 823 \text{ cm}^{-1}$ lässt sich dem Übergang vom angeregten Zustand ($4f^6 5d^1$; 7F_j) in den Grundzustand ($4f^7$; ${}^8S_{7/2}$) zuordnen. Die Tatsache dass die Bande eine fast ideale Gauß-Form ohne Schultern aufweist, deutet darauf hin, dass Europium nur die

Tab. 42
Lage der 7F_j -Zustände in
KMgBr₃ : Eu²⁺

$(4f^6 5d^1) {}^7F_j$	E [cm ⁻¹]
7F_0	22778
7F_1	23322
7F_2	24624
7F_3	25861
7F_4	26727
7F_5	27677
7F_6	28924

Magnesiumlagen besetzt. Das im Vergleich zu CsMgBr₃ um etwa 1700 cm^{-1} zu höherer Energie verschobene Emissionsmaximum lässt sich eindeutig auf die Vergrößerung der Mg-Br-Bindungslängen um im Mittel etwa 15 pm zurückführen. Das Anregungsspektrum zeigt eine breite Bande und charakterisiert die durch die Punktsymmetrie C_i aufgespaltenen 5d-Zustände. Die Aufspaltung des ersten angeregten Zustandes in die durch die Kopplung mit den 4f-Zuständen auftretenden einzelnen 7F_j -Zustände lässt sich auch hier detektieren,

und die Lagen der beobachteten Banden sind in Tab. 42 aufgelistet. Der Stokes-Shift nimmt mit einem Wert von 1495 cm^{-1} einen für halogenidische Koordination üblichen Wert ein [11].



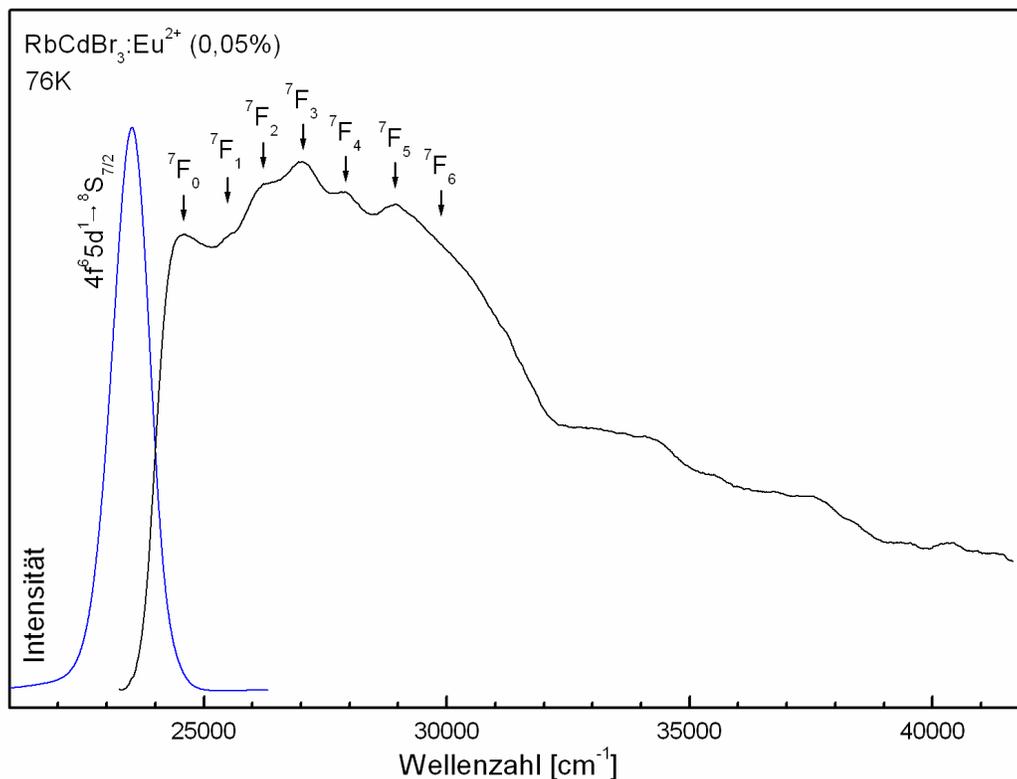
**Abb. 58 : Emissions- und Anregungs-Spektrum von KMgBr₃ : Eu²⁺;
T = 76 K, $\nu_{em} = 20833 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{ex} = 23808 \text{ cm}^{-1}$**

1.3.7 RbCdBr₃ : Eu²⁺

Rubidiumcadmiumbromid kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe Pnma (Nr. 62). Die Cd²⁺-Ionen besetzen die spezielle Lage 4c mit der Punktsymmetrie C_s und sind sechsfach von Br⁻-Ionen koordiniert, mit einer mittleren Cd-Br-Bindungslänge von 279 pm [79].

Wie im oben untersuchten Wirtsgitter zeigt auch RbCdBr₃ : Eu²⁺ eine intensive Lumineszenz im blauen Spektralbereich bei Anregung mit UV-Strahlung. Die bei 76 K aufgenommenen Anregungs- und Emissionsspektren sind in kombinierter Weise in Abb. 59 dargestellt. Der bei Anregung mit $\nu_{ex} = 27777 \text{ cm}^{-1}$ (360 nm) erhaltene breite Peak, mit einem Emissionsmaximum von $\nu_{max} = 23525 \text{ cm}^{-1}$ (425 nm), einer Halbwertsbreite von $\Delta_{1/2} = 795 \text{ cm}^{-1}$ im Emissionsspektrum lässt sich auch hier dem für Eu²⁺ typischen Übergang vom angeregten Zustand (4f⁶5d¹; ⁷F_j) in den Grundzustand (4f⁷; ⁸S_{7/2}) zuordnen. Im Vergleich zu KCaBr₃, welches die gleiche Struktur und ähnliche Bindungslängen aufweist, ist das Emissionsmaximum jedoch zu höherer Energie verschoben. Grund hierfür kann die größere

Weichheit von Cadmium und der dadurch leichteren Verzerrungsmöglichkeit des Wirtsgitters sein. Auch hier weist die glatte schulterlose und leicht asymmetrische Gauß-Form der Bande darauf hin, dass Europium ausschließlich die Cadmiumlagen besetzt.



**Abb. 59 : Emissions- und Anregungs-Spektrum von RbCdBr₃ : Eu²⁺;
T = 76 K, $\nu_{em} = 22727 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{ex} = 27777 \text{ cm}^{-1}$**

Das Anregungsspektrum zeigt eine breite Bande und charakterisiert die durch die Punktsymmetrie C_s aufgespaltenen 5d-Zustände. Die Aufspaltung des ersten angeregten Zustandes in die durch die Kopplung mit den 4f-Zuständen auftretenden einzelnen 7F_j -Zustände lässt sich auch hier detektieren, und die Lagen der beobachteten Banden sind in Tab. 43 aufgelistet. Der Stokes-Shift nimmt mit einem Wert von 1022 cm^{-1} einen für halogenidische Koordination üblichen Wert ein [11].

**Tab. 43
Lage der 7F_j -Zustände in
RbCdBr₃ : Eu²⁺**

$(4f^65d^1){}^7F_j$	E [cm ⁻¹]
7F_0	24547
7F_1	25488
7F_2	26148
7F_3	27003
7F_4	27875
7F_5	28880
7F_6	29924

1.4 Zusammenfassung

Alle untersuchten und mit Eu^{2+} dotierten Proben zeigen bei Anregung eine intensive Lumineszenz im violettblauen bis grünen Spektralbereich. In den entsprechenden Emissionsspektren konnte jeweils ausschließlich eine breite Bande detektiert werden, die dem Übergang vom angeregten $4f^65d^1$ -Zustand in den ${}^8S_{7/2}$ -Grundzustand zugeordnet werden kann. Übergänge zwischen den f-Orbitalen konnten nicht beobachtet werden, da in allen Verbindungen der $4f^65d^1$ -Zustand immer energetisch deutlich unterhalb des ersten angeregten f-Zustandes (${}^6P_{7/2}$) lokalisiert war und nur dann f-f-Übergänge auftreten, wenn dieser energetisch über diesem Zustand liegt, wie dies bisher nur in fluoridischen Wirtsgittern (z.B. $\text{BaSiF}_6:\text{Eu}^{2+}$ [110]) beobachtet werden konnte. Dieser Sachverhalt ist in Abb. 60 in einem Konfigurations-Kurven-Diagramm schematisch dargestellt.

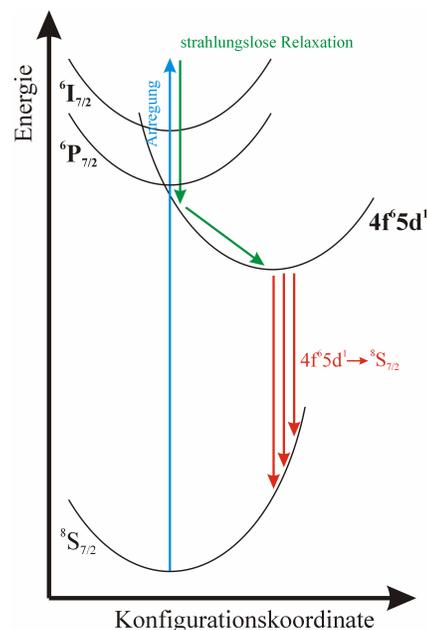


Abb. 60
Schematisches Konfigurations-Kurven-Diagramm für Eu^{2+} in den untersuchten Proben

Vergleicht man die erhaltenen Emissionsmaxima der gemessenen Proben und jener aus der Literatur bekannten bromidischen Wirtsgitter, die in Tab. 45 aufgelistet sind, mit jenen, die in Wirtsgittern mit halogenidischer Koordination aufgenommen worden sind [11]. Von ausgewählten charakteristischen Wirtsgittern sind entsprechende Werte in Tab. 44 aufgelistet. So erkennt man, dass das Emissionsmaximum beim Gang von fluoridischer zu iodidischer Koordination immer weiter zu tieferer Energie verschoben wird. Dies wird besonders deutlich aus Abb. 61, in der die Lage des Emissionsmaximums in Abhängigkeit von den verwendeten halogenidischen Wirtsgittern dargestellt ist. Aus der Ligandenfeldtheorie [28] ist bekannt, dass die Stärke des Liganden von Fluorid nach Iodid hin abnimmt und daraus eine stärkere Kristallfeldaufspaltung (ΔE_{KF}) in fluoridischer Koordination im Vergleich zur iodidischer bzw. bromidischer Koordination auftritt. Des Weiteren nehmen die Metall-Halogen-Bindungslängen von Fluorid nach Iodid hin zu, was ebenfalls zu einer schwächeren Kristallfeldaufspaltung (ΔE_{KF}) beim Gang von fluoridischen zu iodidischen Wirtsgittern führt. Die Verschiebung zu tieferer Energie ist somit in entscheidendem Maße abhängig von der Art des Liganden und des nephelauxetischer Effektes (ΔE_{Lig}). Ein schwächeres Kristallfeld müsste eine Verschiebung des

Emissionsmaximums zu höherer Energie zur Folge haben. Aus den erhaltenen Daten und den bisher bekannten lässt sich des Weiteren aussagen, dass ΔE_{Lig} mit der Weichheit des Liganden, wie im oben gezeigten Fall für die Halogenide, zunimmt.

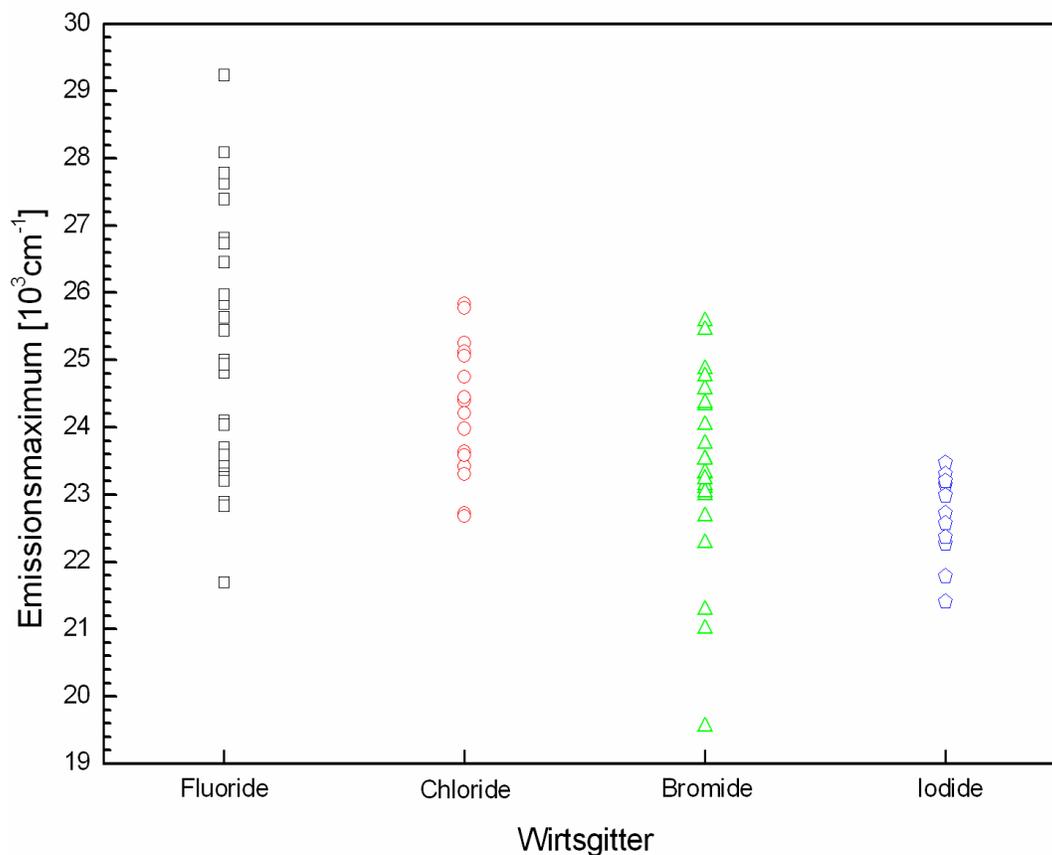


Abb. 61 Lage des Emissionsmaximum von Eu^{2+} in halogenidischen Wirtsgittern

Tab. 44 : Lumineszenzeigenschaften von Eu^{2+} in unterschiedlichen nicht bromidischen Wirtsgittern [(Atomsymbol) gibt die mit Eu^{2+} dotierte Lage an]

Fluoride	ΔE_{Em} [cm^{-1}]	Ref.	Chloride	ΔE_{Em} [cm^{-1}]	Ref.	Iodide	ΔE_{Em} [cm^{-1}]	Ref.
CsMgF ₃ :(Cs)	27777	[114]	I-BaZnCl ₄	25062	[117]	SrI ₂	23201	[118]
LiBaAlF ₆	27700	[115]	SrZnCl ₄	24752	[117]	CsEuI ₃	22271	[119]
SrF ₂	24038	[116]	SrCl ₂	24390	[105]	CaI ₂	21413	[118]
CsSrF ₃	23474	[114]	CaCl ₂	23310	[105]			

Tab. 45 : Lumineszenzeigenschaften von Eu^{2+} in unterschiedlichen bromidischen Wirtsgittern [d.A. = diese Arbeit]

Wirtsgitter	C.N.	\bar{d} ($\text{M}^{\text{II}}\text{-Br}$) [pm]	ΔE_{Em} [cm^{-1}]	ΔE_{SS} [cm^{-1}]	$\Delta_{1/2}$ [cm^{-1}]	ΔE [cm^{-1}]	Ref.	#
BaBr ₂	9	341	24866	2427	1012	26080	d.A.	9a
Rb ₂ ZnBr ₄	8	378	22989	1108	-	23543	[107]	8a
CsBr	8	370	22675	1134	-	23242	[108]	8b
LiSr ₂ Br ₅	8	319	24762	1266	576	25395	d.A.	8c
SrBr ₂	7	325	24366	1197	538	24965	d.A.	7a
RbBr	6	344	24038	1407	-	24742	[111]	6a
KBr	6	328	23529	1737	-	24398	[112]	6b
NaBr	6	305	23310	1080	-	23850	[113]	6c
CsSrBr ₃	6	298	23326	1132	605	23892	d.A.	6d
CaBr ₂	6	290	23143	1243	715	23765	d.A.	6e
RbCaBr ₃	6	287	23234	988	528	23728	d.A.	6f
CsCaBr ₃	6	285	23036	947	578	23510	d.A.	6g
KCaBr ₃	6	280	22277	1284	583	22919	d.A.	6h
RbCdBr ₃	6	279	23525	1022	795	24036	d.A.	6i
CsCdBr ₃	6	277	21008	1018	-	21517	[36]	6j
KMgBr ₃	6	277	21283	1495	823	22031	d.A.	6k
CsMgBr ₃	6	267	19545	2354	1335	20722	d.A.	6l

Jedoch ist auch der Grad der Kovalenz der entsprechenden Bindungen von Bedeutung. So zeigen Untersuchungen an Wirtsgittern mit Schwefel- bzw. Stickstoff-Koordination (SrS, $\nu_{\text{max}} = 16129 \text{ cm}^{-1}$ (620 nm) [120]; BaSi₇N₁₀, $\nu_{\text{max}} = 15038 \text{ cm}^{-1}$ (665 nm) [121]; Sr(SCN), $\nu_{\text{max}} = 19670 \text{ cm}^{-1}$ (508 nm) [122]) eine deutliche Verschiebung des d-Zustandes zu tieferer Energie.

Die Art des Liganden in der Koordinationssphäre hat somit einen entscheidenden Einfluss auf die Lumineszenz von Eu^{2+} . In Abb. 61 wird jedoch auch deutlich, dass weitere Faktoren die Lage des d-Zustandes beeinflussen, wie auch in II 1. beschrieben. Im Folgenden soll durch Vergleich der erhaltenen Daten im Falle bromidischer Koordination der Einfluss weiterer Parameter auf die Lumineszenz diskutiert werden.

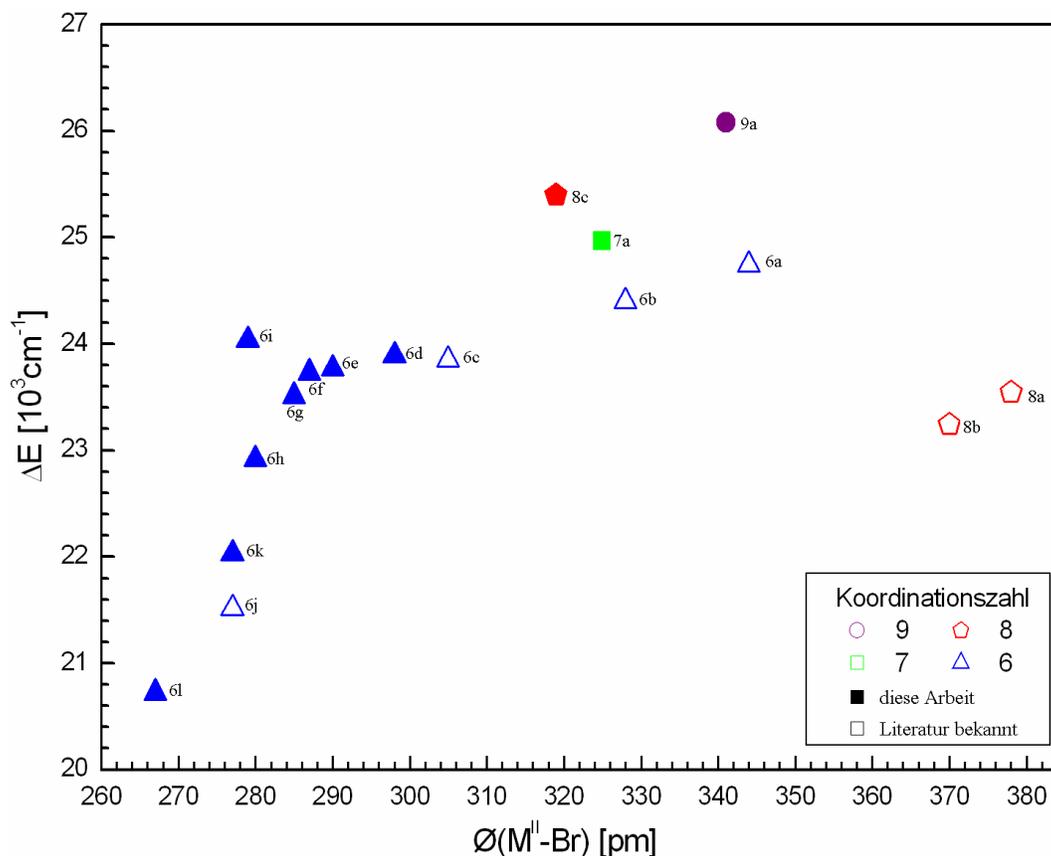


Abb. 62 : Energiedifferenz zwischen angeregten Zustand und Grundzustand (ΔE) in Eu^{2+} in Abhängigkeit von der durchschnittlichen $\text{M}^{\text{II}}\text{-Br}$ -Bindungslänge im untersuchten Wirtsgitter

Betrachtet man die tatsächliche Energiedifferenz vom Grundzustand zum ersten angeregten d-Zustand (siehe II 1.) in Abhängigkeit vom Metall-Brom-Abstand, wie in Abb. 62 dargestellt, so wird folgendes deutlich: Wie zu erwarten liegt das Emissionsmaximum von Eu^{2+} bei kleinerer Koordinationszahl bei tieferer Energie auf Grund der größeren Kristallfeldaufspaltung (ΔE_{KF}). Der entsprechende Effekt bei gleichen mittleren Bindungslängen ist jedoch nur gering (vgl. Punkte 6b, 7a, 8c). Wesentlich deutlicher ist der Einfluss der mittleren Metall-Brom-Bindungslänge. Es zeigt sich, dass bis zu einem mittleren Abstand von etwa 290 pm das Emissionsmaximum nur leicht zu tieferer Energie bei kleinerem Abstand verschoben ist. Ab Bindungslängen kleiner 290 pm zeigt sich jedoch eine deutliche Verschiebung zu tieferer Energie. Dies lässt sich an Hand des Hamilton-Operators für ein Mehr-Elektronen-System, mit dem die Orbitalenergien berechnet werden können, erklären. Für ein neutrales System lautet dieser:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \sum_{i<j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$$

und enthält zum einen Informationen über die Form des Orbitals und berücksichtigt im zweiten Term die Coulomb-Anziehung der Elektronen mit dem Kern, während der dritte Term die Coulomb-Abstoßung der einzelnen Elektronen untereinander betrachtet. Im Falle von Europium, dessen Eu-Br-Bindungslängen in entsprechenden Verbindungen im Bereich von etwa 300 - 350 pm liegen, sollten sich die energetische Lage des d-Zustandes in diesem Bereich kaum unterscheiden, wie dies auch beobachtet werden konnte. Für kleinere Abstände gewinnt jedoch der dritte Term, die Coulomb-Abstoßung, immer größere Bedeutung, was zu einer stärkeren energetischen Aufspaltung der d-Zustände führt, woraus eine größere Verschiebung des Emissionsmaximums zu tieferer Energie resultiert, wie dies auch beobachtet wird.

Abschließend wird bei genauer Betrachtung ein weiterer wichtiger Sachverhalt deutlich. Dies ist die tatsächliche Anordnung der Liganden um das Lumineszenzzentrum, die nicht zwangsweise mit der des verwendeten Wirtsgitters übereinstimmen muss. Dies wird zum einen in Ansätzen in den untersuchten Proben deutlich an Hand des Auftretens zusätzlicher Banden im Anregungsspektrum, die auf eine niedrigere Symmetrie hindeuten. Des Weiteren zeigt $\text{RbCdBr}_3 : \text{Eu}^{2+}$ (6i) ein deutlich zu höherer Energie verschobenes Emissionsmaximum, welches höchstwahrscheinlich auf größere Bindungslängen hindeutet. Der Grund hierfür kann in der leichteren Deformierbarkeit des Kristallgitters in RbCdBr_3 im Gegensatz zu den stärker ionischen Erdalkaliverbindungen gesehen werden. Dies erklärt auch die meist sehr starke Verschiebung der energetischen Lage der d-Zustände in starren Wirtsgittern wie z.B. Silikaten und Nitridosilikaten. Beispiele hierfür sind die seit kurzem in LED's verwendeten Leuchtstoffe $\text{M}^{\text{II}}_2[\text{Si}_5\text{N}_8] : \text{Eu}^{2+}$ [124] und $\text{M}^{\text{II}}[\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2] : \text{Eu}^{2+}$ [125] die eine intensive Emission im roten bzw. grüngelben Spektralbereich aufweisen.

2. Lumineszenz von Yb(II)

Im Gegensatz zu allen anderen zweiwertigen Selten-Erd-Ionen besitzt Yb^{2+} mit einer Elektronenkonfiguration von $4f^{14}5d^06s^0$ keine anregbaren f-Zustände. Das Lumineszenzverhalten ist somit ausschließlich abhängig von der Lage der angeregten d-Zustände relativ zum Grundzustand 1S_0 . Wie in II 1. beschrieben existieren, für Selten-Erd-Ionen ($4f^{n+1}5d^06s^0$) mit $n+1 > 7$ zwei angeregte d-Zustände im genannten High- und Low-Spin-Zustand. Das jeweils tiefste Niveau dieser angeregten d-Zustände liegt im freien Ion bei einer Energie von etwa 34000 und 36000 cm^{-1} [18], wobei der High-Spin-Zustand bei niedriger Energie zu liegt. Die Lage der einzelnen Niveaus im freien Ion ist in Abb. 63 dargestellt. Da der Übergang vom tiefsten angeregten d-Zustand (High-Spin-Zustand) in den Grundzustand Spin-verboden ist und die Lebensdauern der einzelnen Übergänge sich stark unterscheiden [126], ist eine starke Temperaturabhängigkeit der Lumineszenz zu erwarten, was jedoch nur vereinzelt untersucht worden ist. Im Gegensatz zu Europium und Samarium, deren Lumineszenzeigenschaften von kommerziellem Interesse sind, sind für Ytterbium wesentlich weniger Wirtsgitter untersucht worden. Auch hier zeigt sich, dass hauptsächlich oxidische und fluoridische Verbindungen verwendet wurden. Das Emissionsmaximum in den bisher untersuchten Wirtsverbindungen liegt ähnlich wie für Europium im ultravioletten bis blauen Spektralbereich.

Da die energetische Lage des angeregten d-Zustandes ähnlich ist wie bei Europium und der Einfluss von bromidischer Koordination auf die Lumineszenz von Yb^{2+} nur in Alkalimetallbromiden untersucht worden ist, soll im folgenden der Einfluss von weiteren bromidischen Wirtsgittern auf die Lumineszenz von Yb^{2+} und deren Temperaturabhängigkeit diskutiert und mit jenen anderer Liganden in früheren Untersuchungen verglichen werden.

2.1 $\text{M}^{\text{II}}\text{Br}_2 : \text{Yb}^{2+}$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$)

Das Lumineszenzverhalten von Yb^{2+} in binären bromidischen Wirtsgittern ist bisher nur in Alkalimetallbromiden untersucht worden [127].

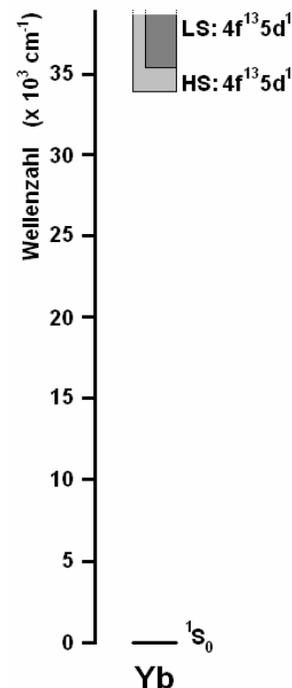


Abb. 63
Lage der
Energieniveaus im
freien Yb^{2+} -Ion

Die im Folgenden untersuchten Proben wurden durch Aufschmelzen des entsprechenden Erdalkalibromides, welches mit 0,05% Ytterbium(II)-bromid versetzt wurde, in einer Niobampulle mit Hilfe der Bridgman-Technik (siehe III 1.2) dargestellt. Von dem kristallinen Produkt wurden unter dem Mikroskop klare durchscheinende Kristalle ausgewählt und in eine dünne Kieselglasampulle unter Vakuum eingeschmolzen. Die Messung der Spektren erfolgte wie in Abschnitt III 3.2 beschrieben.

2.1.1 SrBr₂ : Yb²⁺

Unter Anregung zeigt SrBr₂:Eu²⁺ eine intensive Lumineszenz im violettblauen Spektralbereich. Die bei einer Anregungsenergie von $\nu_{\text{ex}} = 28571 \text{ cm}^{-1}$ (350 nm) und bei Temperaturen von 76 und 300 K aufgenommenen Emissionsspektren sind in Abb. 64 dargestellt. In den Emissionsspektren lassen sich jeweils zwei breite Banden mit leicht asymmetrischer Gauß-Form detektieren, die man dem Spin-erlaubten Übergang vom LS : $4f^{13}5d^1 \rightarrow {}^1S_0$ und Spin-verbotenen Übergang vom HS : $4f^{13}5d^1 \rightarrow {}^1S_0$ zuordnen kann. Hierbei kommt der Spin-erlaubte Übergang bei höherer Energie zu liegen. Die Lage der einzelnen Banden ist in Tab. 46 aufgelistet. Die Energiedifferenz zwischen diesen beiden Übergängen liegt mit Werten von 1550 cm^{-1} (76 K) bzw. 1306 cm^{-1} (300 K) etwas tiefer als im freien Ion, wo eine Energiedifferenz von 1930 cm^{-1} beobachtet wird [18]. Im Vergleich zu SrCl₂ : Yb²⁺ [128] (HS: 24509 cm^{-1} ; LS: 26596 cm^{-1}) ist das Emissionsmaximum leicht auf Grund der bromidischen Koordination zu tieferer Energie verschoben.

Tab. 46 : Emissionsbanden von Yb²⁺ in SrBr₂ bei unterschiedlichen Temperaturen

T [K]	Emission	Maximum [cm ⁻¹]	$\Delta_{1/2}$ [cm ⁻¹]	SS [cm ⁻¹]	ΔE [cm ⁻¹]
76	HS : $4f^{13}5d^1 \rightarrow {}^1S_0$	24134	1136	-	1550
	LS : $4f^{13}5d^1 \rightarrow {}^1S_0$	25684	584	1125	
300	HS : $4f^{13}5d^1 \rightarrow {}^1S_0$	24275	1078	859	1306
	LS : $4f^{13}5d^1 \rightarrow {}^1S_0$	25581	905	1341	

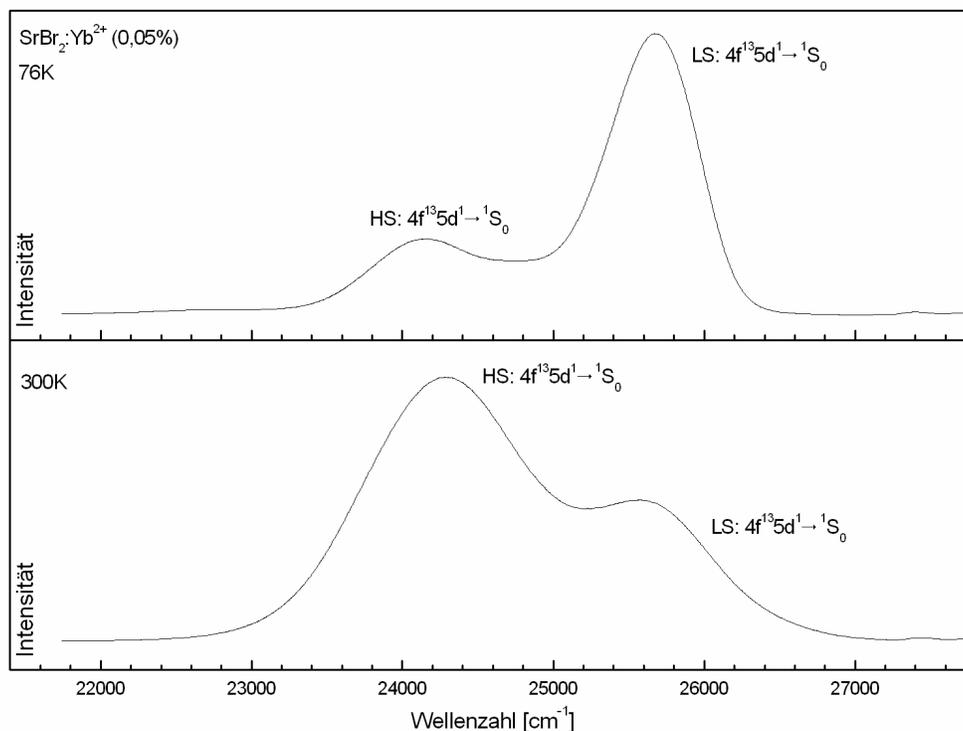


Abb. 64
Emissionsspektren von SrBr₂ : Yb²⁺ bei 76 K (oben) und 300 K (unten)
nach Anregung bei $\nu_{\text{ex}} = 28571 \text{ cm}^{-1}$

Die Anregungsspektren, dargestellt in Abb. 65, zeigen jeweils eine breite Bande und charakterisieren die durch die Punktsymmetrie C_s aufgespaltenen beiden angeregten 5d-Zustände („High-Spin“ und „Low-Spin“). Der jeweils tiefste f-d-Übergang für den „High-Spin“- und „Low-Spin“-Zustand ist lokalisiert bei 25134 cm^{-1} (HS) und 26809 cm^{-1} (LS). Der daraus resultierende Stokes-Shift von etwa $850\text{-}1350 \text{ cm}^{-1}$ für die jeweiligen Übergänge liegt im Bereich der für halogenidische Koordination üblichen Werte [11]. Betrachtet man die bei unterschiedlichen Temperaturen aufgenommenen Emissionsspektren, die in Abb. 66 dargestellt sind, so erkennt man eine deutliche Temperaturabhängigkeit der Intensität der einzelnen Übergänge. So tritt der Spin-erlaubte Übergang (LS : $4f^{13}5d^1 \rightarrow ^1S_0$) ausschließlich bei tiefer Temperatur mit höherer Wahrscheinlichkeit auf. Die Tatsache, dass der eigentlich Spin-verbotene Übergang bei Erhöhung der Temperatur an Intensität gewinnt, lässt sich an Hand früherer kinetischer Untersuchungen der Lumineszenz an NaCl : Yb²⁺ [126] erklären. Hierbei konnte zum einen gezeigt werden, dass die Lebensdauern der einzelnen Übergänge fast unabhängig von der Temperatur sind und der Spin-verbotene Übergang eine um etwa das 500fache höhere Lebensdauer besitzt, was den Spin-erlaubten Übergang wahrscheinlicher macht und somit intensitätsstärker. Jedoch ist der strahlungslose Übergang vom angeregten

„Low-Spin“- in den energetisch tiefer liegenden „High-Spin“-Zustand stark von der Temperatur abhängig, wobei ein logarithmischer Anstieg bei Erhöhung der Temperatur beobachtet werden konnte.

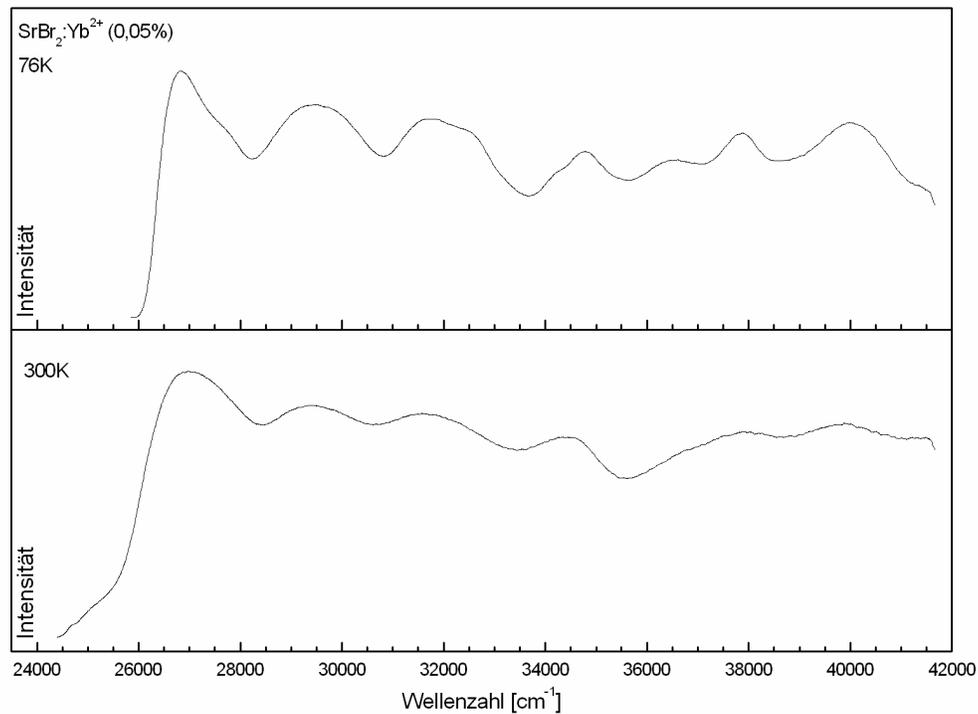


Abb. 65

Anregungsspektren von SrBr₂ : Yb²⁺ bei 76 K (oben) und 300 K (unten) bei einer detektierten Emission von $\nu_{em} = 25316 \text{ cm}^{-1}$ (oben) $\nu_{em} = 23809 \text{ cm}^{-1}$ (unten)

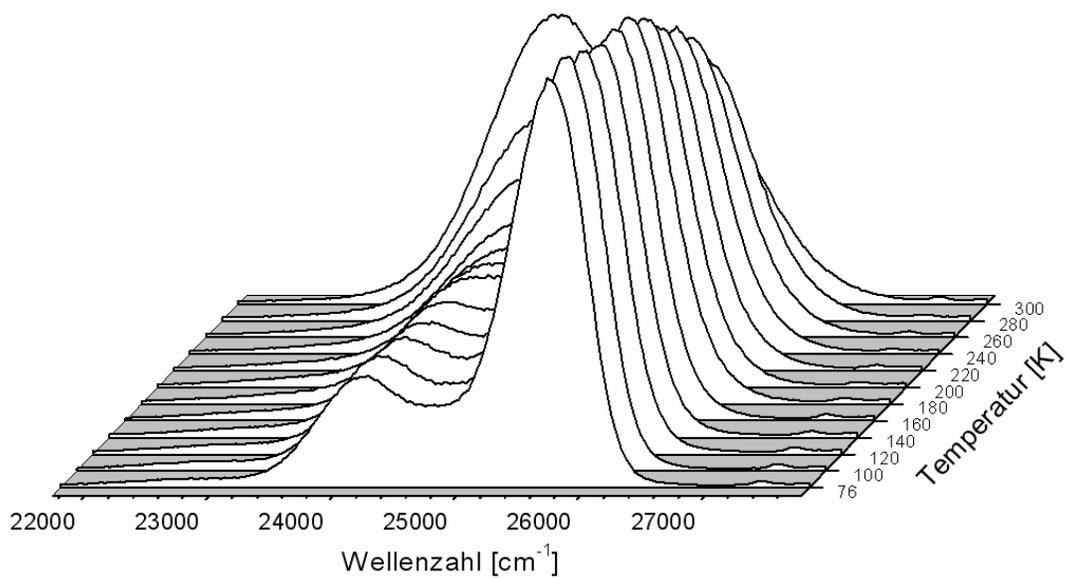


Abb. 66 : Emissionsspektren von SrBr₂ : Yb²⁺ bei unterschiedlichen Temperaturen

Dies bedeutet, dass bei Anregung zuerst nach strahlungsloser Relaxation der angeregte Low-Spin-Zustand populiert wird. Nun kann Lumineszenz in den 1S_0 -Zustand erfolgen, jedoch auch ein strahlungsloser Übergang in den „High-Spin“-Zustand, von dem dann ebenfalls Lumineszenz in den 1S_0 -Zustand erfolgen kann. Da bei Erhöhung der Temperatur der strahlungslose Übergang in den energetisch tieferliegenden „High-Spin“-Zustand bevorzugt ist, kann eine Erhöhung der Intensität beobachtet werden.

2.1.2 $\text{CaBr}_2 : \text{Yb}^{2+}$

Die bei einer Anregungsenergie von $\nu_{\text{ex}} = 25316 \text{ cm}^{-1}$ (395 nm) und bei Temperaturen von 76 und 300 K aufgenommenen Emissionsspektren von $\text{CaBr}_2 : \text{Yb}^{2+}$ sind in Abb. 67 dargestellt. Sie zeigen jeweils zwei breite Banden mit leicht asymmetrischer Gauß-Form, die man dem Spin-erlaubten Übergang vom LS : $4f^{13}5d^1 \rightarrow ^1S_0$ und Spin-verbotenen Übergang vom HS LS : $4f^{13}5d^1 \rightarrow ^1S_0$ zuordnen kann. Die Lage der einzelnen Banden ist in Tab. 47 aufgelistet. Die Energiedifferenz zwischen den beiden Übergängen nimmt mit 1572 cm^{-1} (76 K) bzw. 1228 cm^{-1} (300 K) Werte an die mit jenen in $\text{SrBr}_2 : \text{Yb}^{2+}$ vergleichbar sind und etwas kleiner sind als die im freien Ion [18]. Auch hier zeigen die beiden Spektren sowie die bei unterschiedlichen Temperaturen aufgenommenen Emissionsspektren, die in Abb. 68 dargestellt sind, eine starke Temperaturabhängigkeit der Intensität der einzelnen Übergänge. Dies kann auch in diesem Falle auf die Zunahme der Übergangswahrscheinlichkeit des strahlungslosen Überganges vom Low-Spin-Zustand in den High-Spin-Zustand zurückgeführt werden. Die Intensitätsverteilung zeigt jedoch, dass in diesem Falle die Geschwindigkeitskonstante für den Übergang vom „Low-Spin“- in den „High-Spin“-Zustand größer ist, da schon bei tiefer Temperatur ein intensiver Übergang beobachtet wird.

Tab. 47 : Emissionsbanden von Yb^{2+} in CaBr_2 bei unterschiedlichen Temperaturen

T [K]	Emission	Maximum [cm^{-1}]	$\Delta_{1/2}$ [cm^{-1}]	SS [cm^{-1}]	ΔE [cm^{-1}]
76	HS : $4f^{13}5d^1 \rightarrow ^1S_0$	22678	655	-	1572
	LS : $4f^{13}5d^1 \rightarrow ^1S_0$	24250	502	883	
300	HS : $4f^{13}5d^1 \rightarrow ^1S_0$	22786	889	910	1228
	LS : $4f^{13}5d^1 \rightarrow ^1S_0$	24014	756	998	

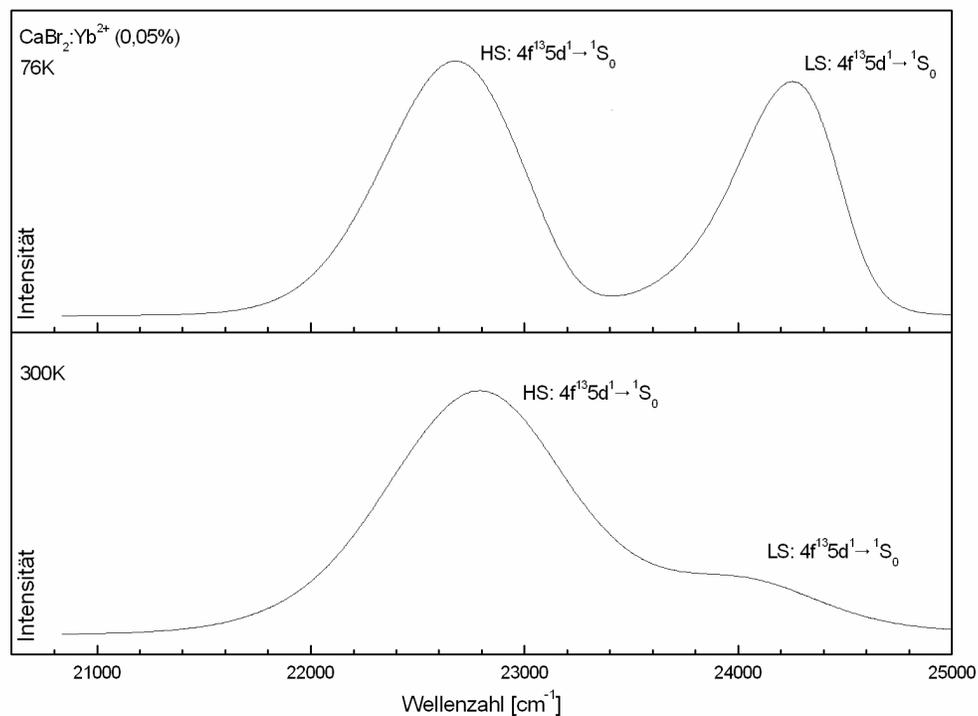


Abb. 67
Emissionsspektren von $\text{CaBr}_2 : \text{Yb}^{2+}$ bei 76 K (oben) und 300 K (unten)
nach Anregung bei $\nu_{\text{ex}} = 25316 \text{ cm}^{-1}$

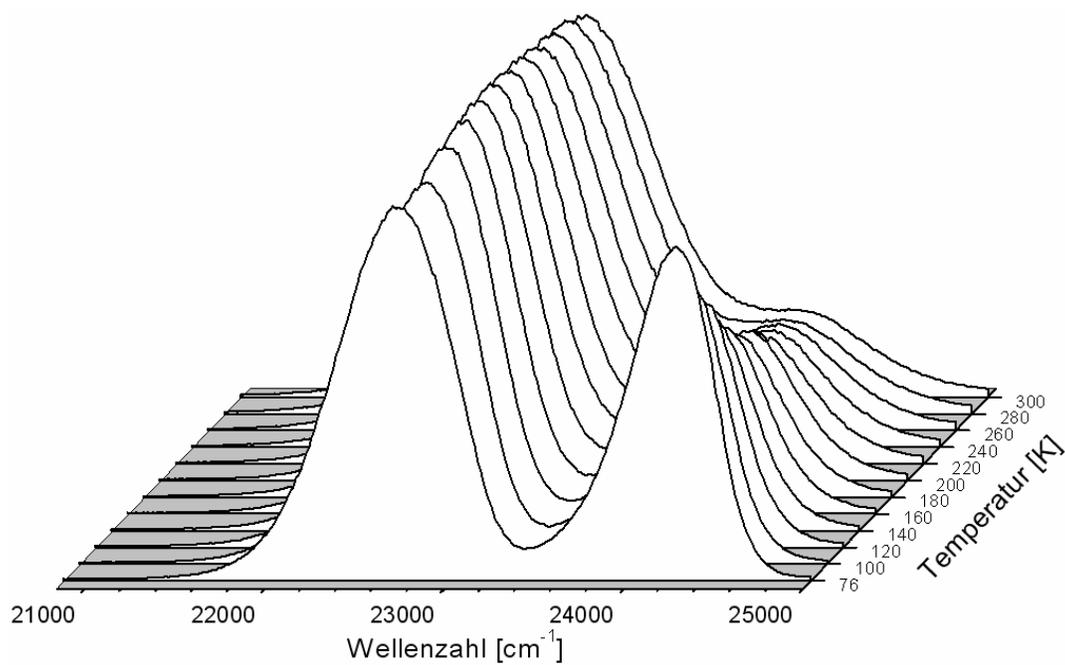


Abb. 68 : Emissionsspektren von $\text{CaBr}_2 : \text{Yb}^{2+}$ bei unterschiedlichen Temperaturen

Die Anregungsspektren, die in Abb. 69 dargestellt sind, zeigen jeweils zwei breite Banden und charakterisieren die durch die Punktsymmetrie C_{2h} aufgespaltenen beiden angeregten 5d-Zustände („High-Spin“ und „Low-Spin“). Der jeweils tiefste f-d-Übergang für den „High-Spin“- und „Low-Spin“-Zustand ist lokalisiert bei 23696 cm^{-1} (HS) und 25133 cm^{-1} (LS). Der daraus resultierende Stokes-Shift von etwa $880\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ für die jeweiligen Übergänge liegt im Bereich der für halogenidische Koordination üblichen Werte [11] und deutet auf eine geringe Vergrößerung der Abstände im angeregten Zustand hin.

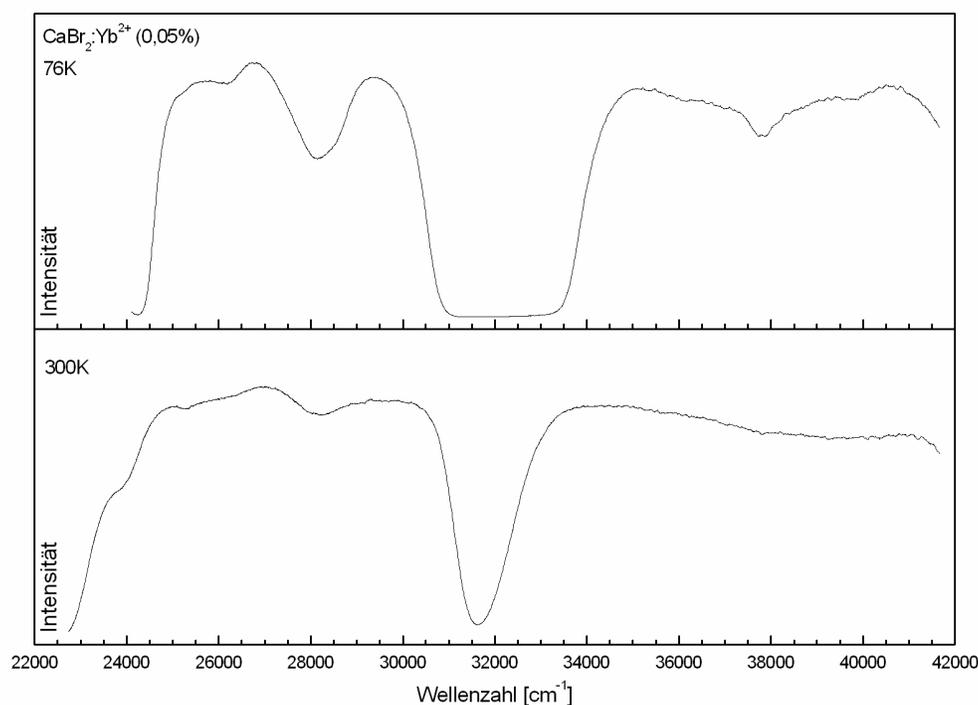


Abb. 69
Anregungsspektren von $\text{CaBr}_2 : \text{Yb}^{2+}$ bei 76 K (oben) und 300 K (unten)
bei einer detektierten Emission von $\nu_{\text{em}} = 23809\text{ cm}^{-1}$ (oben) $\nu_{\text{em}} = 22471\text{ cm}^{-1}$ (unten)

2.2 $\text{AM}^{\text{II}}_2\text{Br}_5 : \text{Yb}^{2+}$ (A = Li; $\text{M}^{\text{II}} = \text{Sr}$)

Die im Folgenden untersuchte Probe wurden durch die Umsetzung von Lithiumbromid mit Strontiumbromid, welches mit 0,05% Ytterbium(II)-bromid versetzt wurde, im molaren Verhältnis 1:2 in einer Niob-Ampulle (siehe IV 2.2) mit Hilfe der Bridgman-Technik (siehe III 1.2) dargestellt. Von dem leicht gelblichen kristallinen Produkt wurden unter dem Mikroskop klare durchscheinende Kristalle ausgewählt und in eine dünne Kieselglasampulle unter Vakuum eingeschmolzen. Die Messung der Spektren erfolgt wie in Abschnitt III 3.2 beschrieben.

2.2.1 LiSr₂Br₅ : Yb²⁺

Auch LiSr₂Br₅ : Yb²⁺ zeigt bei Anregung eine intensive Lumineszenz im blauen Spektralbereich. Die bei einer Anregungsenergie von $\nu_{\text{ex}} = 27777 \text{ cm}^{-1}$ (360 nm) und bei Temperaturen von 76 und 300 K aufgenommenen Emissionsspektren sind in Abb. 70 dargestellt. Die breiten Banden lassen sich ebenfalls dem Spin-erlaubten Übergang vom LS : $4f^{13}5d^1 \rightarrow {}^1S_0$ und Spin-verbotenen Übergang vom HS : $4f^{13}5d^1 \rightarrow {}^1S_0$ zuordnen. Die Lage der einzelnen Banden ist in Tab. 48 aufgelistet. Die Tatsache, dass die Banden eine leicht asymmetrische Gauß-Form ohne erkennbare Feinstruktur und Schultern besitzen, lässt darauf schließen, dass Yb²⁺ nur die Sr-Lagen besetzt. Der kleine Shift zu tieferer Energie im Vergleich zu SrBr₂ : Yb²⁺ lässt sich auf die Verringerung der Koordinationszahl von 8 auf 7 zurückführen. Die Energiedifferenz zwischen den beiden Übergängen beträgt etwa 1600 cm^{-1} und liegt im Gegensatz zu den vorherigen Messungen näher an den im freien Ion beobachteten Werten von 1960 cm^{-1} [18]. Die Temperaturabhängigkeit der Emission, dargestellt in Abb. 72, zeigt die bekannte Zunahme der Intensität des Spin-verbotenen Übergangs (HS LS : $4f^{13}5d^1 \rightarrow {}^1S_0$) bei Erhöhung der Temperatur. Die Geschwindigkeitskonstante für den strahlungslosen Übergang vom „Low-Spin“- in den „High-Spin“-Zustand ist größer als in SrBr₂ : Yb²⁺, jedoch kleiner als in CaBr₂ : Yb²⁺. Weiterhin zeigen die Anregungsspektren, die in Abb. 71 dargestellt sind, jeweils eine breite Bande und charakterisieren die durch die Punktsymmetrie C₁ aufgespaltenen beiden angeregten 5d-Zustände („High-Spin“ und „Low-Spin“). Der jeweils tiefste f-d-Übergang für den „High-Spin“- und „Low-Spin“-Zustand ist lokalisiert bei 25690 cm^{-1} (HS) und 26836 cm^{-1} (LS). Der daraus resultierende Stokes-Shift von etwa $590\text{-}1200 \text{ cm}^{-1}$ für die jeweiligen Übergänge liegt im Bereich der für halogenidische Koordination üblichen Werte [11].

Tab. 48 : Emissionsbanden von Yb²⁺ in LiSr₂Br₅ bei unterschiedlichen Temperaturen

T [K]	Emission	Maximum [cm ⁻¹]	$\Delta_{1/2}$ [cm ⁻¹]	SS [cm ⁻¹]	ΔE [cm ⁻¹]
76	HS : $4f^{13}5d^1 \rightarrow {}^1S_0$	24613	902	-	1636
	LS : $4f^{13}5d^1 \rightarrow {}^1S_0$	26249	707	587	
300	HS : $4f^{13}5d^1 \rightarrow {}^1S_0$	24782	1227	908	1606
	LS : $4f^{13}5d^1 \rightarrow {}^1S_0$	26388	874	1191	

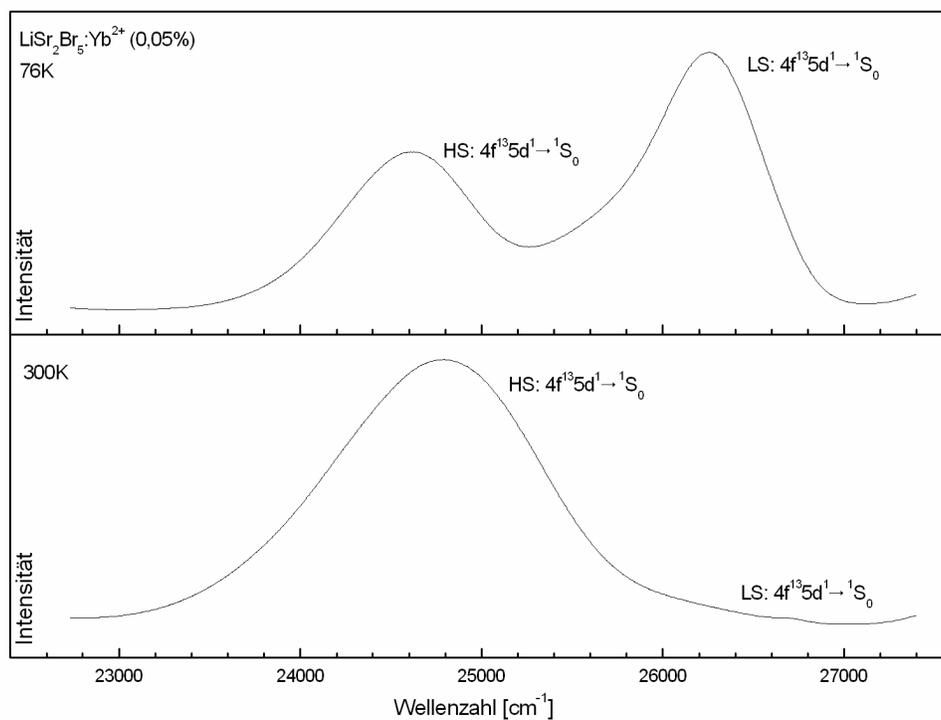


Abb. 70
Emissionsspektren von $\text{LiSr}_2\text{Br}_5 : \text{Yb}^{2+}$ bei 76 K (oben) und 300 K (unten)
nach Anregung bei $\nu_{\text{ex}} = 27777 \text{ cm}^{-1}$

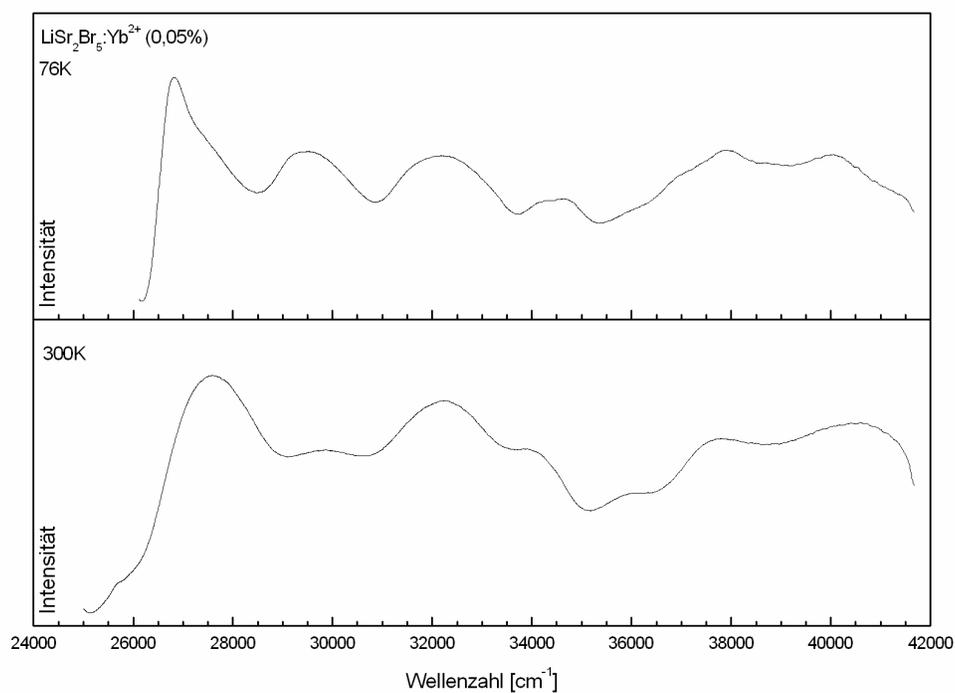


Abb. 71
Anregungsspektren von $\text{LiSr}_2\text{Br}_5 : \text{Yb}^{2+}$ bei 76 K (oben) und 300 K (unten)
bei einer detektierten Emission von $\nu_{\text{em}} = 25641 \text{ cm}^{-1}$ (oben) $\nu_{\text{em}} = 24691 \text{ cm}^{-1}$ (unten)

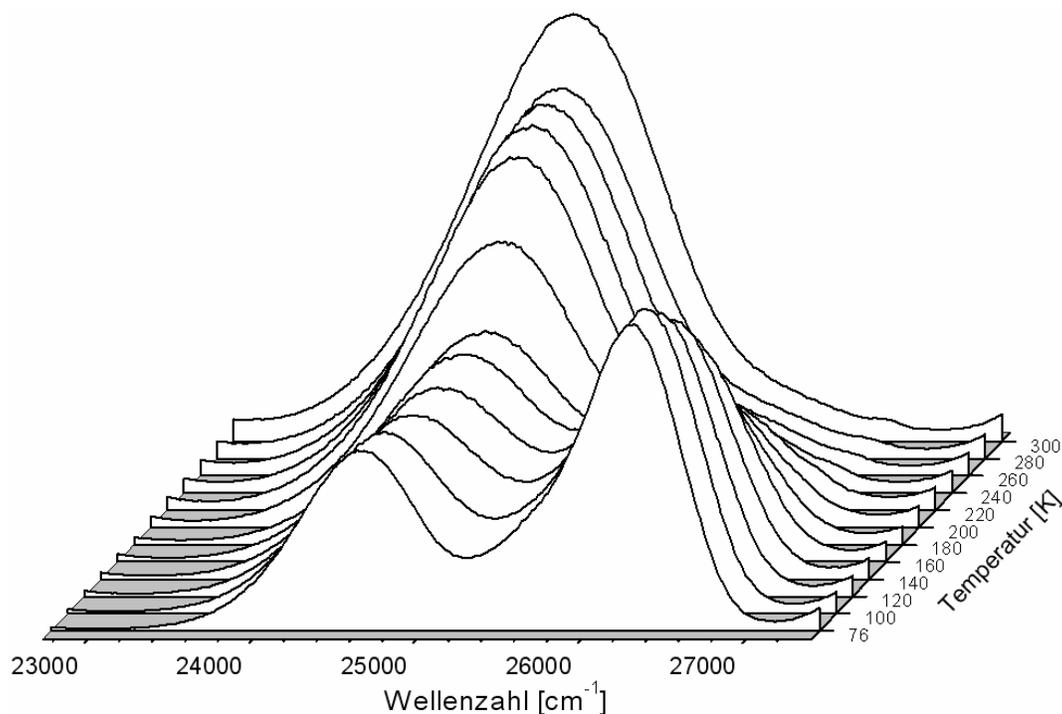


Abb. 72 : Emissionsspektren von $\text{LiSr}_2\text{Br}_5 : \text{Yb}^{2+}$ bei unterschiedlichen Temperaturen

2.3 $\text{AM}^{\text{II}}\text{Br}_3 : \text{Yb}^{2+}$ (A = Cs; M^{II} = Sr, Ca)

Die Darstellung der im folgenden untersuchten Probe gelang durch Aufschmelzen eines Gemisches von Cäsiumbromid mit dem entsprechenden Metall(II)-bromid, welches mit 0,05% Ytterbium(II)-bromid versetzt wurde, in einer Niobampulle mit Hilfe der Bridgman-Technik (siehe III 1.2). Von dem erhaltenen farblosen bis leicht gelblichen kristallinen Produkt wurden unter dem Mikroskop klare durchscheinende Kristalle ausgewählt und in eine dünne Kieselglasampulle unter Vakuum eingeschmolzen. Die Messung der einzelnen Spektren erfolgt wie in Abschnitt III 3.2 beschrieben.

2.3.1 $\text{CsSrBr}_3 : \text{Yb}^{2+}$

Die bei einer Anregungsenergie von $\nu_{\text{ex}} = 26315 \text{ cm}^{-1}$ (380 nm) und bei Temperaturen von 76 und 300 K aufgenommenen Emissionsspektren von $\text{CsSrBr}_3 : \text{Yb}^{2+}$ sind in Abb. 73 dargestellt. Sie zeigen analog zu den vorher beschriebenen Messungen zwei breite Banden, wobei jeweils eine eine deutlich geringere Intensität besitzt. Diese Banden lassen sich zum einen dem Spin-erlaubten Übergang vom LS : $4f^{13}5d^1 \rightarrow {}^1S_0$ und zum anderen dem Spin-verbotenen Übergang vom HS : $4f^{13}5d^1 \rightarrow {}^1S_0$ zuordnen. Ebenfalls kann hier an Hand der

leicht asymmetrischen Gauß-Form der Banden darauf geschlossen werden, dass Yb^{2+} nur die Sr-Lagen besetzt. Die Lage des energetisch tiefsten Überganges (HS : $4f^{13}5d^1 \rightarrow {}^1S_0$) liegt im Bereich, der für $\text{CaBr}_2 : \text{Yb}^{2+}$ beobachtet wurde, nur bei einer um etwa 250 cm^{-1} höheren Energie. Auf Grund der im Mittel um etwa 8 pm längeren $M^{\text{II}}\text{-Br}$ -Abstände in CsSrBr_3 . Die gemessene Energiedifferenz von ca. 1600 cm^{-1} entspricht dem in LiSr_2Br_5 detektierten Wert und ist etwas kleiner als jener, der im freien Ion bestimmt wurde [18].

Tab. 49 : Emissionsbanden von Yb^{2+} in CsSrBr_3 bei unterschiedlichen Temperaturen

T [K]	Emission	Maximum [cm^{-1}]	$\Delta_{1/2}$ [cm^{-1}]	SS [cm^{-1}]	ΔE [cm^{-1}]
76	HS : $4f^{13}5d^1 \rightarrow {}^1S_0$	22925	-	-	1619
	LS : $4f^{13}5d^1 \rightarrow {}^1S_0$	24544	677	1364	
300	HS : $4f^{13}5d^1 \rightarrow {}^1S_0$	22747	974	-	1656
	LS : $4f^{13}5d^1 \rightarrow {}^1S_0$	24403	918	1493	

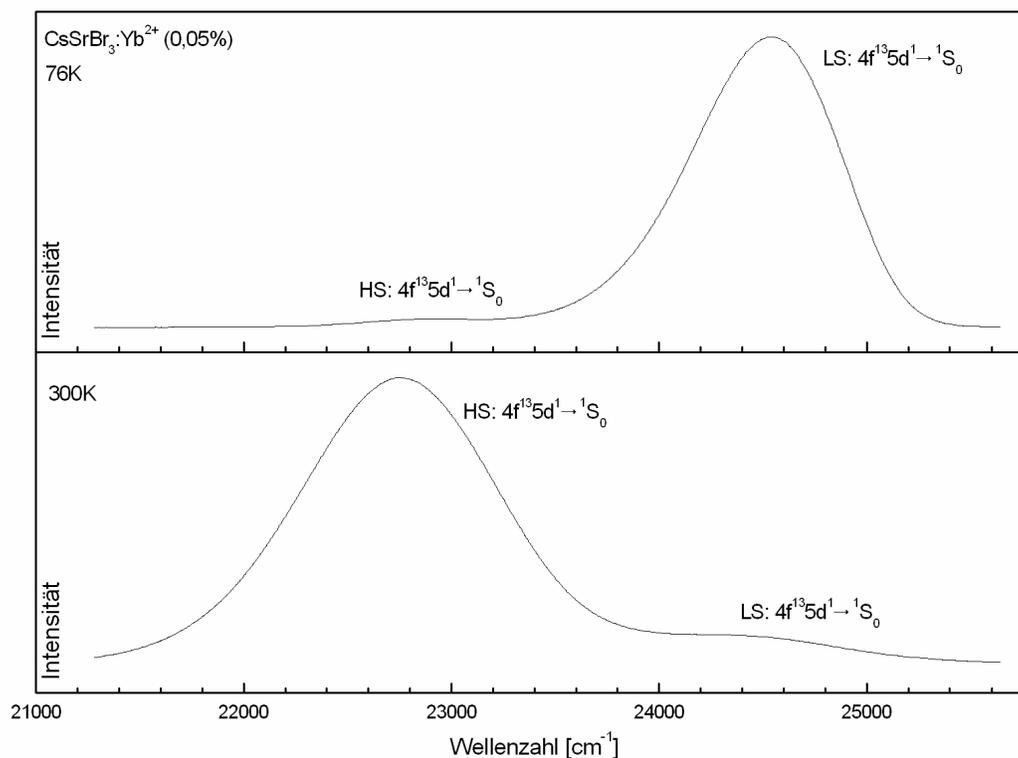


Abb. 73
Emissionsspektren von $\text{CsSrBr}_3 : \text{Yb}^{2+}$ bei 76 K (oben) und 300 K (unten)
nach Anregung bei $\nu_{\text{ex}} = 26315 \text{ cm}^{-1}$

Auch hier zeigt die temperaturabhängige Messung der Emission, welche in Abb. 74 dargestellt ist, eine starke Abhängigkeit der Intensität der einzelnen Übergänge von der Temperatur, die auf die Zunahme des strahlungslosen Übergangs vom „Low-Spin“- in den „High-Spin“-Zustand bei Zunahme der Temperatur zurückzuführen ist. Die Geschwindigkeitskonstante für diesen Übergang ist schätzungsweise kleiner als in den bisher untersuchten Proben, da eine Zunahme der Intensität des Spin-verbotenen Überganges erst bei höherer Temperatur zu beobachten ist.

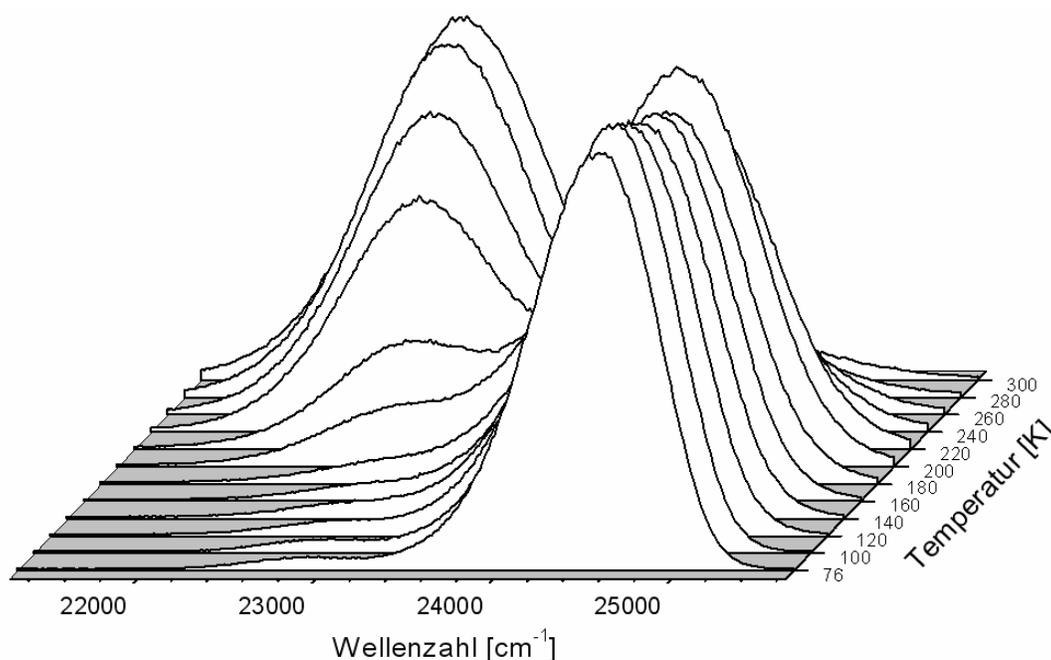


Abb. 74 : Emissionsspektren von CsSrBr₃ : Yb²⁺ bei unterschiedlichen Temperaturen

Die Anregungsspektren, die in Abb. 75 dargestellt sind, zeigen mehrere breite Bande und charakterisieren die durch die Punktsymmetrie C_i aufgespaltenen beiden angeregten 5d-Zustände („High-Spin“ und „Low-Spin“). Der tiefste f-d-Übergang für den „Low-Spin“-Zustand liegt bei 25908 cm⁻¹. Auch hier weist der Stokes-Shift von 1364 cm⁻¹ auf eine geringe Änderung der Metall-Ligand-Abstände im angeregten Zustand hin.

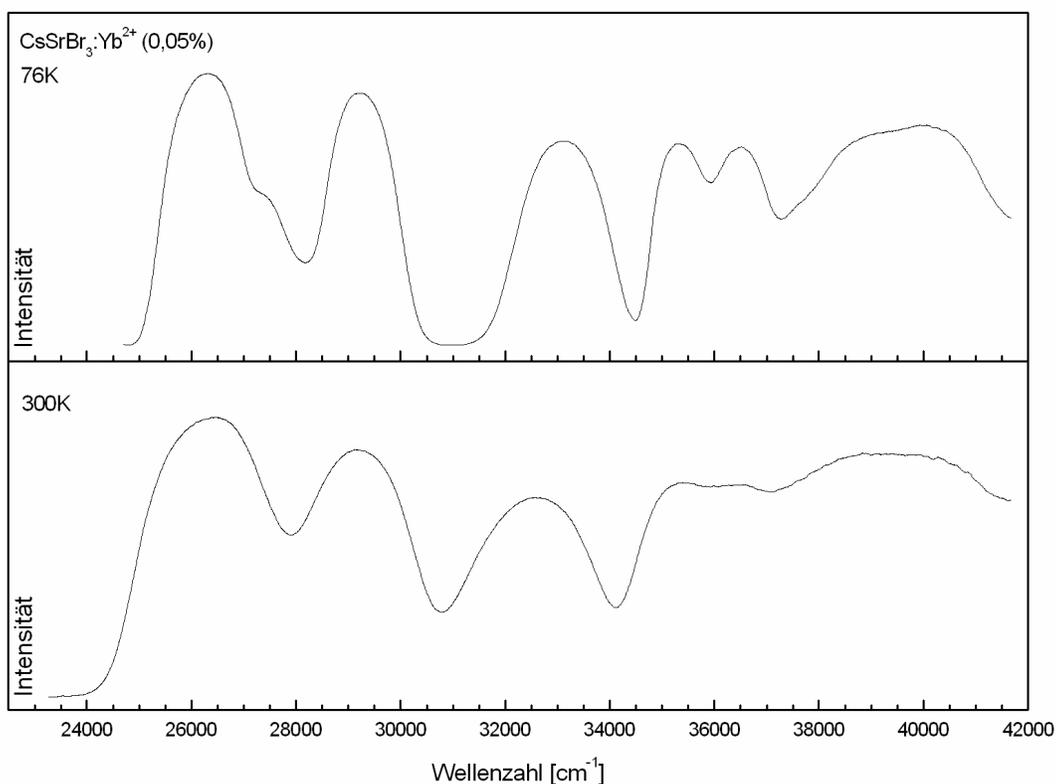


Abb. 75
Anregungsspektren von CsSrBr₃ : Yb²⁺ bei 76 K (oben) und 300 K (unten)
bei einer detektierten Emission von $\nu_{em} = 24390 \text{ cm}^{-1}$ (oben) $\nu_{em} = 22727 \text{ cm}^{-1}$ (unten)

2.3.2 CsCaBr₃ : Yb²⁺

CsCaBr₃ : Yb²⁺ zeigt bei Anregung eine intensiv blaue Lumineszenz. Das bei einer Anregungsenergie von $\nu_{ex} = 26315 \text{ cm}^{-1}$ (380 nm) und bei einer Temperatur von 300 K aufgenommene Emissionsspektrum von CsCaBr₃ : Yb²⁺ ist in Abb. 76 dargestellt. Eine temperaturabhängige Messung sowie Messungen bei tiefer Temperatur waren in diesem Falle aus technischen Gründen nicht möglich. Das Emissionsspektrum zeigt zwei breite Banden in Form einer leicht asymmetrischen Gauß-Kurve, die die Übergänge vom „Low-Spin“- und vom „High-Spin“-Zustand in den ¹S₀-Grundzustand charakterisiert. Im Gegensatz zu CaBr₂ : Yb²⁺ ist die Lage des tiefsten energetischen Überganges auf Grund der im Mittel um etwa 5 pm kürzeren Bindungslängen in CsCaBr₃ um etwa 230 cm⁻¹ zu tieferer Energie verschoben. Das Anregungsspektrum, dargestellt in Abb. 77, zeigt zwei breite Banden mit einem Maximum bei 25048 cm⁻¹ und charakterisiert die durch die Punktsymmetrie O_h aufgespaltenen einzelnen d-Zustände („High-Spin“ und „Low-Spin“). Der resultierende

Stokes-Shift von 942 cm^{-1} liegt im Bereich der für halogenidische Koordination beobachteten Werte [11].

Tab. 50 : Emissionsbanden von Yb^{2+} in CsCaBr_3 bei 300 K

T [K]	Emission	Maximum [cm^{-1}]	$\Delta_{1/2}$ [cm^{-1}]	SS [cm^{-1}]	ΔE [cm^{-1}]
300	HS : $4f^{13}5d^1 \rightarrow ^1S_0$	22556	878	-	1550
	LS : $4f^{13}5d^1 \rightarrow ^1S_0$	24106	826	942	

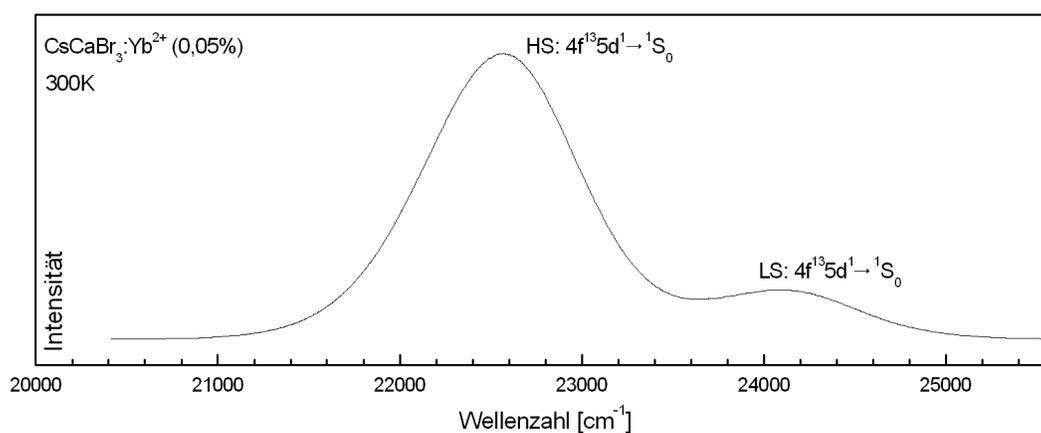


Abb. 76
Emissionsspektren von $\text{CsCaBr}_3 : \text{Yb}^{2+}$ bei 300 K
nach Anregung bei $\nu_{\text{ex}} = 26315\text{ cm}^{-1}$

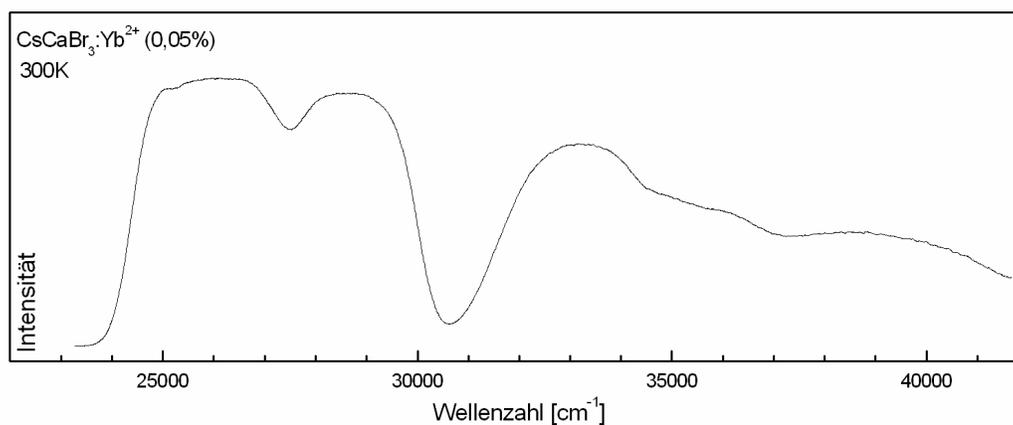


Abb. 77
Anregungsspektren von $\text{CsCaBr}_3 : \text{Yb}^{2+}$ bei 300 K
bei einer detektierten Emission von $\nu_{\text{em}} = 22472\text{ cm}^{-1}$

2.4 Zusammenfassung

Alle untersuchten und mit Yb^{2+} dotierten Proben zeigen bei Anregung eine intensive Lumineszenz im violettblauen bis blauen Spektralbereich des Lichtes, vergleichbar mit der, die in mit Eu^{2+} dotierten Proben beobachtet wurden. In den entsprechenden Emissionsspektren konnten jeweils zwei breite Banden detektiert werden. Diesen kann man Übergänge vom „Low-Spin“- und vom „High-Spin“-Zustand in den $^1\text{S}_0$ -Zustand zuordnen, wobei der Spin-verbotene Übergang (HS: $4f^{13}5d^1 \rightarrow ^1\text{S}_0$) bei tieferer Energie lokalisiert ist. Im Vergleich zu den entsprechenden Eu^{2+} -dotierten Proben liegt der tiefste energetische Übergang bei etwas tieferer Energie, bedingt durch den um etwa 700 cm^{-1} tiefer liegenden angeregten d-Zustand („High-Spin“) im freien Ion [11]. Die Intensität der beiden Übergänge ist stark von der Temperatur abhängig, und man kann beobachten, dass nur bei tiefer Temperatur der eigentlich Spin-erlaubte Übergang (LS: $4f^{13}5d^1 \rightarrow ^1\text{S}_0$) am intensivsten ist. Die Tatsache, dass bei höherer Temperatur der eigentlich Spin-verbotene Übergang (LS: $4f^{13}5d^1 \rightarrow ^1\text{S}_0$) wahrscheinlicher ist, ist in der Kinetik der einzelnen möglichen Übergänge begründet. So zeigten frühere kinetische Messungen an $\text{NaCl} : \text{Yb}^{2+}$ [126], dass zwar die Geschwindigkeitskonstanten für die beiden lumineszierenden Übergänge kaum von der Temperatur abhängen, aber der strahlungslose Übergang vom „Low-Spin“- in den „High-Spin“-Zustand stark temperaturabhängig ist. Hierbei konnte ein logarithmischer Anstieg der Geschwindigkeitskonstanten in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt werden. Dies hat zur Folge, dass bei Anregung zuerst, nach strahlungsloser Relaxation, der angeregte Low-Spin-Zustand populierte wird. Nun kann Lumineszenz in den $^1\text{S}_0$ -Zustand erfolgen aber auch ein strahlungsloser Übergang in den „High-Spin“-Zustand, von dem dann ebenfalls Lumineszenz in den $^1\text{S}_0$ -Zustand erfolgen kann. Da bei Erhöhung der Temperatur der strahlungslose Übergang in den energetisch tiefer liegenden „High-Spin“-Zustand bevorzugt ist und die Energiedifferenz zwischen den beiden angeregten d-Zuständen zu groß ist, um thermische Population des „Low-Spin“-Zustandes zu erlauben, kann eine Erhöhung der Intensität des Spin-verbotenen Überganges beobachtet

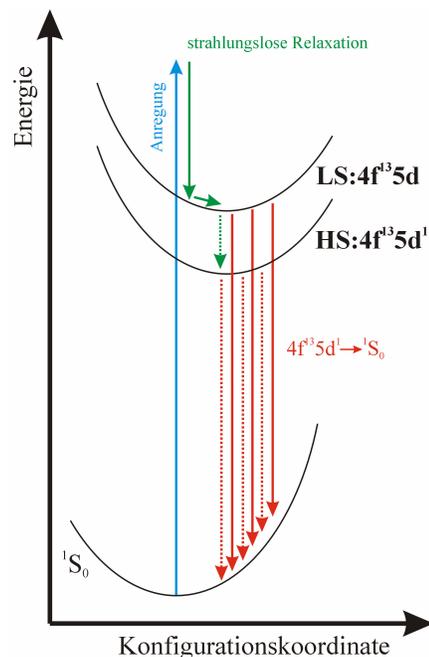


Abb. 78
Schematisches Konfigurationskurven-Diagramm für Yb^{2+} in den untersuchten Proben

werden. Dieser Sachverhalt ist in Abb. 78 in einem Konfigurations-Kurven-Diagramm schematisch dargestellt.

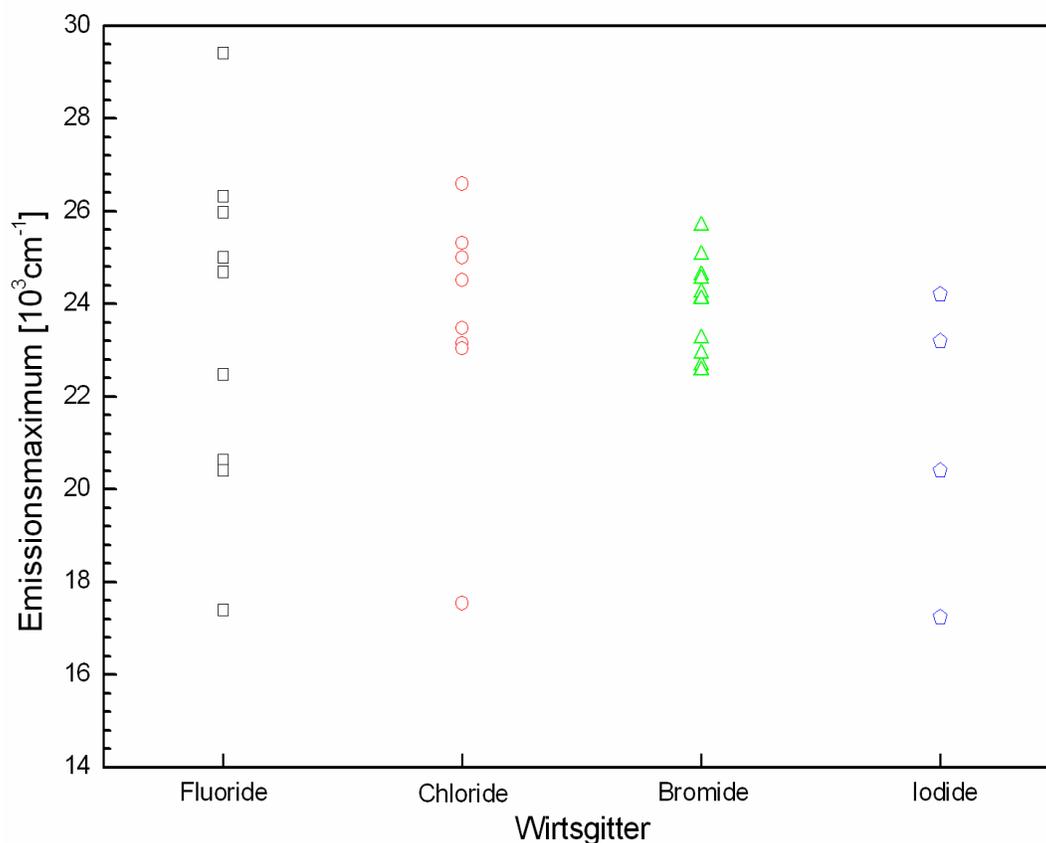


Abb. 79 Lage des f-d-Emissionsmaximums von Yb^{2+} in halogenidischen Wirtsgittern

Vergleicht man die erhaltenen Emissionsmaxima des tiefsten energetischen Überganges der gemessenen Proben mit jenen der bisher aus der Literatur bekannten bromidischen Wirtsgitter, die in Tab. 51 aufgelistet sind, mit jenen, die in Wirtsgittern mit halogenidischer Koordination aufgenommen wurden [11] (hierbei sind von ausgewählten charakteristischen Wirtsgittern entsprechende Werte in Tab. 52 aufgelistet) so ist zum einen auffällig, dass im Gegensatz zu Eu^{2+} -dotierten Proben insbesondere bei fluoridischen Wirtsgittern einige Fälle von deutlich zu tieferer Energie verschobenen Emissionen auftreten. Dies wird besonders deutlich in Abb. 79, in der die Lage des Emissionsmaximums in Abhängigkeit vom verwendeten halogenidischen Wirtsgitter dargestellt ist. Dieser spezielle Effekt, der auch als anomale Lumineszenz bezeichnet wird [18], ist auf die Tatsache zurückzuführen, dass in diesen entsprechenden Wirtsverbindungen Autoionisationsprozesse stattfinden. Das dabei gebildete Yb^{3+} besitzt bei etwa 10000 cm^{-1} lokalisierte $^2\text{F}_{7/2}$ -Zustände. In diesem Falle findet Lumineszenz nicht vom angeregten d-Zustand in den $^1\text{S}_0$ -Zustand statt, sondern in den

energetisch höher liegenden $^2F_{7/2}$ -Zustand. Daraus resultiert eine um etwa 10000 cm^{-1} zu tieferer Energie verschobene Lumineszenz in mit Yb^{2+} dotierten Proben. Dieser Effekt tritt insbesondere bei Wirtsgittern auf, in denen angeregte d-Zustände im Bereich des Leitungsbandes lokalisiert sind. Zieht man dies in Betracht so wird auch im Falle von Yb^{2+} deutlich, dass die Emissionsmaxima beim Gang von fluoridischer zu iodidischer Koordination immer weiter zu tieferer Energie verschoben sind. Auch hier wird der entscheidende Einfluss des nephelauxetischen Effektes und der Art der Liganden auf die Lumineszenz von zweiwertigen Selten-Erd-Ionen deutlich. Zusätzlich zum Einfluss der bromidischen Koordination ist natürlich auch von Interesse, wie sich bei der Lumineszenz von Yb^{2+} die direkte Koordinationssphäre auswirkt. Hierzu wurde in Abb. 80 die Lage des energetisch tiefstliegenden Emissionsmaximums in Abhängigkeit von dem durchschnittlichen $\text{M}^{\text{II}}\text{-Br}$ -Bindungslängen im verwendeten Wirtsgitter aufgetragen.

Tab. 51 : f-d-Emission von Yb^{2+} in unterschiedlichen bromidischen Wirtsgittern [d.A. = diese Arbeit]

Wirtsgitter	C.N.	\bar{d} ($\text{M}^{\text{II}}\text{-Br}$) [pm]	ΔE_{Em} [cm^{-1}]	Ref.	#
LiSr_2Br_5	8	319	24782	d.A.	8a
SrBr_2	7	325	24275	d.A.	7a
KBr	6	328	22573	[129]	6a
CsSrBr_3	6	298	22747	d.A.	6b
CaBr_2	6	290	22786	d.A.	6c
CsCaBr_3	6	285	22556	d.A.	6d

Tab. 52 : Lumineszenzeigenschaften von Yb^{2+} in unterschiedlichen nicht bromidischen Wirtsgittern

Fluoride	ΔE_{Em} [cm^{-1}]	Ref.	Chloride	ΔE_{Em} [cm^{-1}]	Ref.	Iodide	ΔE_{Em} [cm^{-1}]	Ref.
KMgF_3	22472	[130]	SrCl_2	24510	[128]	KI	23202	[131]
NaMgF_3	20408	[130]	NaCl	23041	[131]	CsYbI_3	17241	[132]
SrF_2	12500	[128]	KCl	23148	[131]	RbYbI_3	20408	[132]

Auf Grund der geringen Datendichte für f-d-Emissionen von Yb^{2+} in bromidischen Wirtsgittern lassen sich daraus aber nur geringe Rückschlüsse auf den Einfluss der direkten

Koordination ziehen. Ähnlich wie in Eu^{2+} -dotierten Proben zeigt sich, dass bei ähnlichen $\text{M}^{\text{II}}\text{-Br}$ -Abständen, aber unterschiedlicher Koordinationszahl die Emissionsmaxima bei kleinerer Koordinationszahl zu tieferer Energie verschoben sind, auf Grund der größeren Kristallfeldaufspaltung (ΔE_{KF}). Des Weiteren ist eine geringe Verschiebung des Emissionsmaximums zu tieferer Energie bei kleineren mittleren $\text{M}^{\text{II}}\text{-Br}$ -Bindungslängen im entsprechenden Wirtsgitter sichtbar, jedoch lässt sich kein signifikanter Abfall zu tieferer Energie beobachten, wie bei Eu^{2+} ab mittleren $\text{M}^{\text{II}}\text{-Br}$ -Bindungslängen von ca. 290 pm.

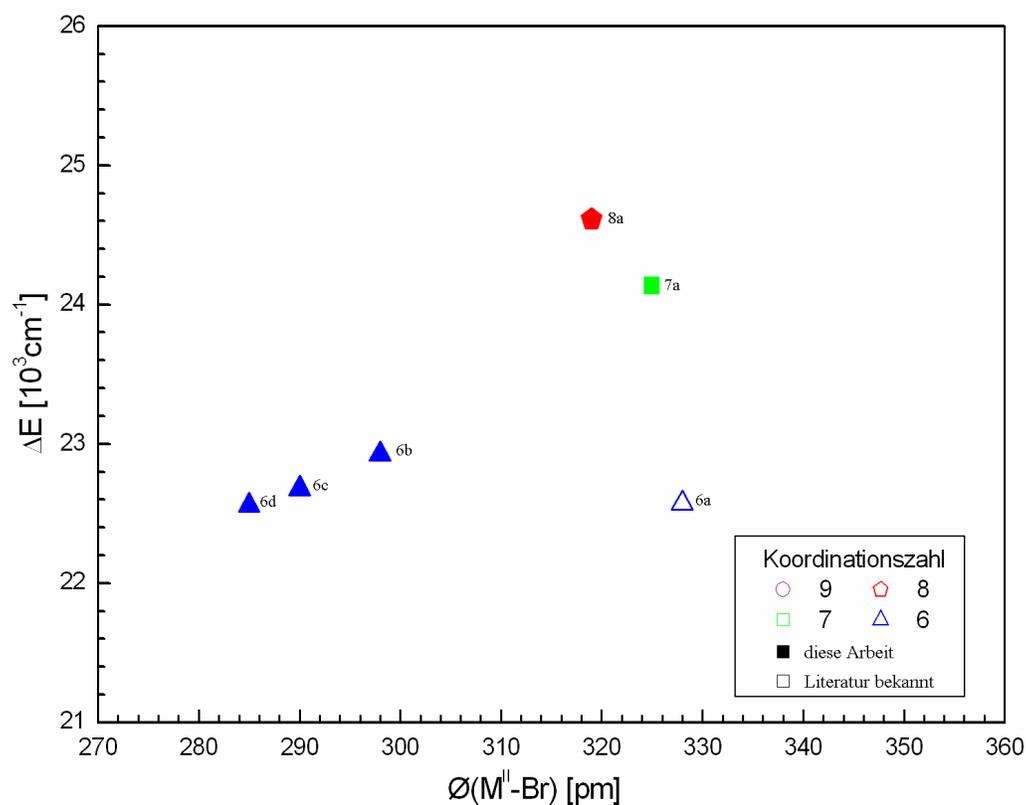


Abb. 80 : Lage der Emission ($\text{HS} : 4\text{f}^{13}5\text{d}^1 \rightarrow {}^1\text{S}_0$) von Yb^{2+} in Abhängigkeit von der durchschnittlichen $\text{M}^{\text{II}}\text{-Br}$ -Bindungslänge im untersuchten Wirtsgitter

3. Lumineszenz von Sm(II)

Das Lumineszenzverhalten von Sm^{2+} mit der Elektronenkonfiguration $4f^65d^06s^0$ ist durch die Lage der angeregten f-Zustände im Bereich von $14000\text{-}22000\text{ cm}^{-1}$ geprägt, die durch das Termsymbol 5D_j charakterisiert sind [18]. Ihre energetische Lage ist nahezu unabhängig vom Wirtsgitter. Des Weiteren existieren angeregte $4f^55d^1$ -Zustände, deren tiefstes Niveau im freien Ion bei 24000 cm^{-1} liegt [11]. In Abb. 81 ist die Lage der einzelnen Niveaus im freien Ion dargestellt. Für den Fall, dass die angeregten d-Zustände energetisch über dem 5D_0 -Zustand liegen, ist die Lumineszenz durch scharfe f-f-Übergänge bestimmt, deren Intensität stark von der Lage des angeregten d-Zustandes abhängt, da sich die Intensität der normalerweise schwachen f-f-Übergänge durch partielle Zumischung von energetisch nahe liegenden d-Zuständen erheblich steigern lässt [19,20]. In den bisher untersuchten Wirtsgittern lag der angeregte d-Zustand meist immer über dem 5D_0 -Zustand, so dass die Lumineszenz mit wenigen Ausnahmen durch den Übergang vom 5D_0 -Zustand in den 7F_0 -Grundzustand charakterisiert ist, der im roten Spektralbereich liegt. Jedoch zeigen frühere Untersuchungen an chloridischen Wirtsgittern [133], in denen der angeregte d-Zustand energetisch bei fast gleicher Energie wie der 5D_0 -Zustand liegt, dass insbesondere bei höheren Temperaturen intensitätsstarke f-d-Übergänge zu beobachten sind. Es ist wichtig Wirtsgitter auszuwählen, in denen ausschließlich f-d-Lumineszenz beobachtet werden kann. Es ist somit erforderlich, den angeregten d-Zustand zu tieferer Energie zu verschieben. Aus diesem Grunde und der Tatsache, dass bisher ähnlich wie bei den anderen zweiwertigen Selten-Erd-Ionen ausschließlich Wirtsgitter mit harten Liganden untersucht worden sind, soll im Folgenden der Einfluss von bromidischen Wirtsgittern auf die Lumineszenz von Sm^{2+} und deren Temperaturabhängigkeit diskutiert werden.

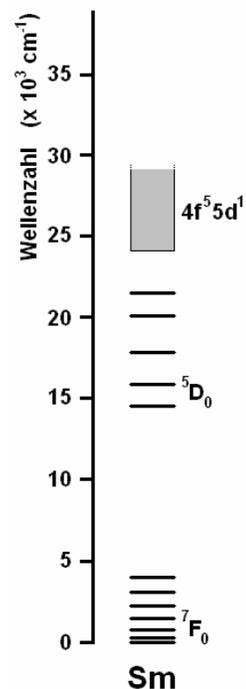


Abb. 81
Lage der
Energieniveaus im
freien Sm^{2+} -Ion

3.1 $M^{II}Br_2 : Sm^{2+}$ ($M^{II} = Ba, Sr, Ca$)

Ähnlich wie bei den im oben vorgestellten zweiwertigen Selten-Erd-Ionen ist das Lumineszenzverhalten von Sm^{2+} in binären bromidischen Wirtsgittern bisher nur an Beispiel von Alkalimetallbromiden untersucht worden [134-136].

Die im Folgenden untersuchten Proben wurden durch Aufschmelzen des entsprechenden Erdalkalibromides, welches mit 0,05% Samarium(II)-bromid versetzt wurde, in einer Tantalampulle mit Hilfe der Bridgman-Technik (siehe III 1.2) dargestellt. Von dem hell- bis dunkelroten kristallinen Produkt wurden unter dem Mikroskop klare durchscheinende Kristalle ausgewählt und in eine dünne Kieselglasampulle unter Vakuum eingeschmolzen. Die Messung der Spektren erfolgte wie in Abschnitt III 3.2 beschrieben.

3.1.1 $BaBr_2 : Sm^{2+}$ (0,05%)

Die bei einer Anregungsenergie von $\nu_{ex} = 18181 \text{ cm}^{-1}$ (550 nm) und bei Temperaturen von 76 und 300 K aufgenommenen Emissionsspektren von $BaBr_2 : Sm^{2+}$ sind in Abb. 83 dargestellt. Sie zeigen, die für Sm^{2+} typischen scharfen und schmalen Banden im roten Spektralbereich, die man Übergängen vom angeregten 5D_0 -Zustand in die einzelnen 7F_j -Grundzustände ($j = 0-6$) zuordnen kann. Hierbei liegt der tiefste Übergang ($^5D_0 \rightarrow ^7F_0$) bei 14577 cm^{-1} (76 K) bzw. 14581 cm^{-1} (300 K). Die einzelnen Banden zeigen weiterhin eine Aufspaltung in mehrere kleine Peaks, bedingt durch die Kristallfeldaufspaltung bei der Punktsymmetrie C_s . Die Lage der einzelnen Banden ist in Tab. 53 aufgelistet. Betrachtet man die Lage der Banden bei unterschiedlichen Temperaturen, so fällt auf, dass sich die Lage der Maxima kaum ändert, was in der geringen Wechselwirkung der f-Elektronen mit der Umgebung begründet liegt. Im Gegensatz dazu seien die temperaturabhängigen Messungen bei Europium- bzw. Ytterbium-dotierten Wirtsgittern erwähnt, wo man bei Erhöhung der Temperatur eine Blauverschiebung des Emissionsmaximums beobachten konnte.

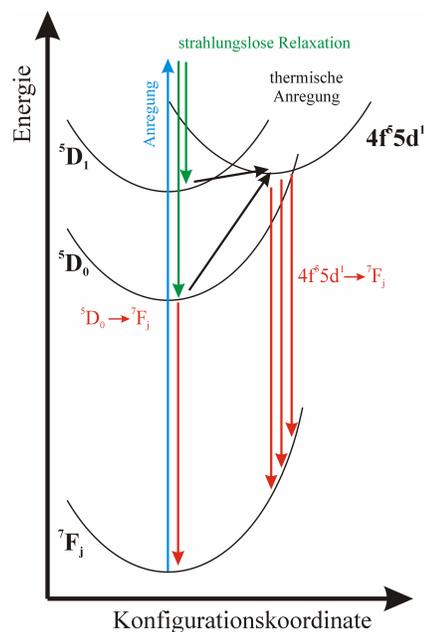


Abb. 82
Konfigurations-Kurven-
Diagramm von $BaBr_2 : Sm^{2+}$

Tab. 53 : Emissionsbanden von Sm^{2+} in BaBr_2 bei unterschiedlichen Temperaturen

Emission bei 76 K	Maximum [cm^{-1}]	Emission bei 300 K	Maximum [cm^{-1}]
$4f^55d^1 \rightarrow ^7F_j$	-	$4f^55d^1 \rightarrow ^7F_j$	ca. 14800
$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$	14577	$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$	14581
$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	14324	$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	14323
	14283		14289
	14238		14248
$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	13770	$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	13772
	13718		13725
$^5D_0 \rightarrow ^7F_3$	13092	$^5D_0 \rightarrow ^7F_3$	13095
$^5D_0 \rightarrow ^7F_4$	12342	$^5D_0 \rightarrow ^7F_4$	12331
	12325		12272
	12285		
	12265		

Des Weiteren lässt sich in dem bei 300 K aufgenommenen Spektrum eine schwache, breite Bande bei etwa 14800 cm^{-1} (675 nm) detektieren, die den Übergang vom angeregten $4f^55d^1$ -Zustand in den 7F_j -Grundzustand charakterisiert. Im Vergleich zu $\text{BaCl}_2 : \text{Sm}^{2+}$ [137] ist das Maximum um etwa 100 cm^{-1} zu tieferer Energie verschoben. Die Tatsache, dass dieser Übergang nur bei höheren Temperaturen zu beobachten ist, lässt sich anhand der in Abb. 84 dargestellten Anregungsspektren erklären. Man erkennt zum einen schwache Banden, die den angeregten 5D_j -Zuständen zugeordnet werden können, wobei das tiefste Niveau (5D_0) bei einer Energie von 14585 cm^{-1} liegt. Daraus resultiert weiterhin ein sehr kleiner Stokes-Shift von etwa 8 cm^{-1} , der für f-f-Übergänge charakteristisch ist. Weiterhin erkennt man eine breite Bande ab ca. 16500 cm^{-1} , die die durch die Punktsymmetrie C_s aufgespaltenen fünf einzelnen 5d-Zustände charakterisiert. Diese sind bei höherer Temperatur zu tieferer Energie verschoben, und es wird möglich, diesen durch thermische Anregung von Elektronen aus dem 5D_0 -Zustand zu besetzen. Dies hat zur Folge, dass bei höheren Temperaturen das Auftreten des paritätserlaubten Übergangs $4f^55d^1 \rightarrow ^7F_j$ begünstigt ist, wie dies auch beobachtet wurde. Betrachtet man sich die temperaturabhängigen Spektren, die in Abb. 85 dargestellt sind, so erkennt man die Abnahme der Intensität der f-f-Übergänge bei steigender Temperatur sowie das Auftreten von f-d-Emission ab einer Temperatur von etwa 260 K.

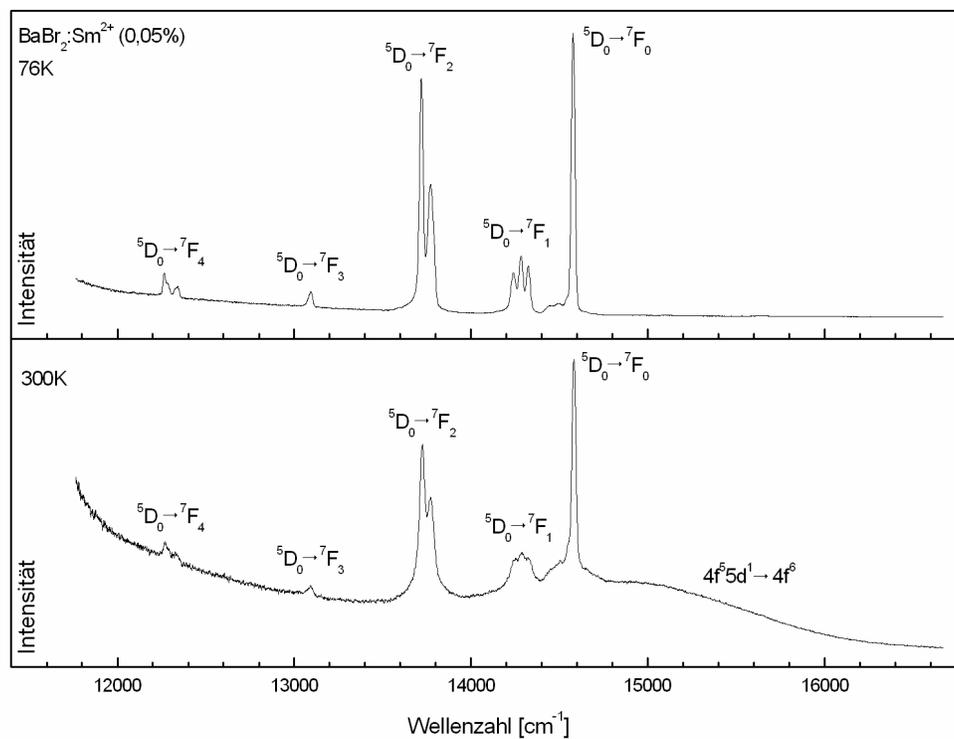


Abb. 83
Emissionsspektren von BaBr₂ : Sm²⁺ bei 76 K (oben) und 300 K (unten)
nach Anregung bei $\nu_{\text{ex}} = 18181 \text{ cm}^{-1}$

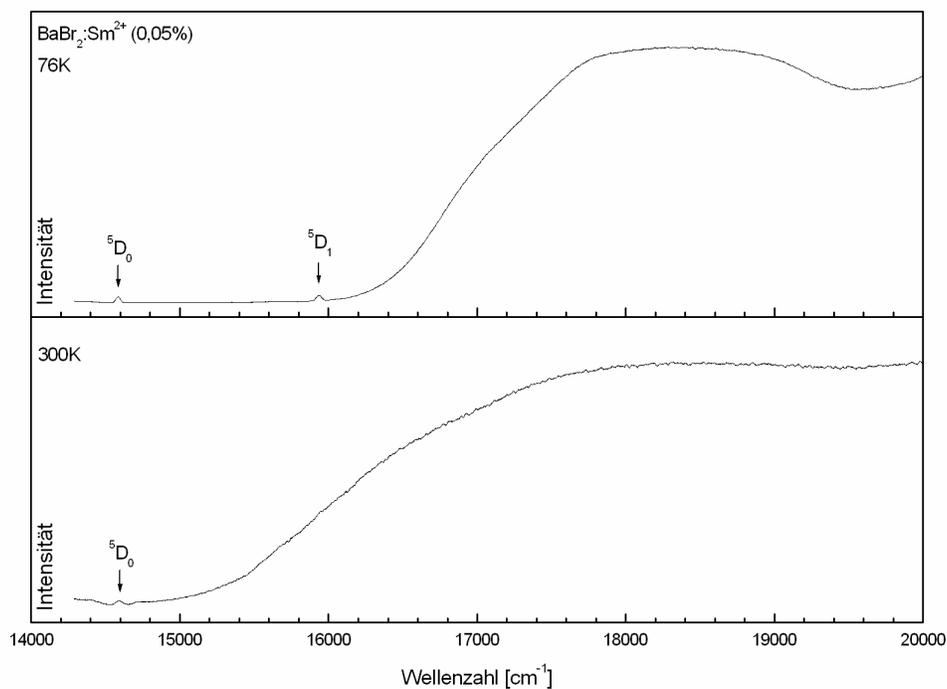


Abb. 84
Anregungsspektren von BaBr₂ : Sm²⁺ bei 76 K (oben) und 300 K (unten)
bei einer detektierten Emission von $\nu_{\text{em}} = 13717 \text{ cm}^{-1}$

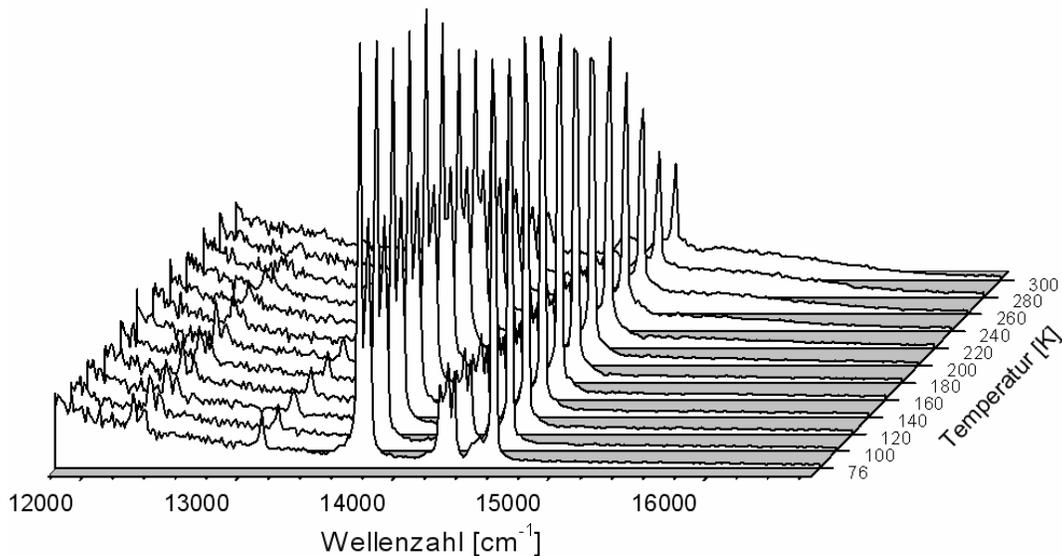
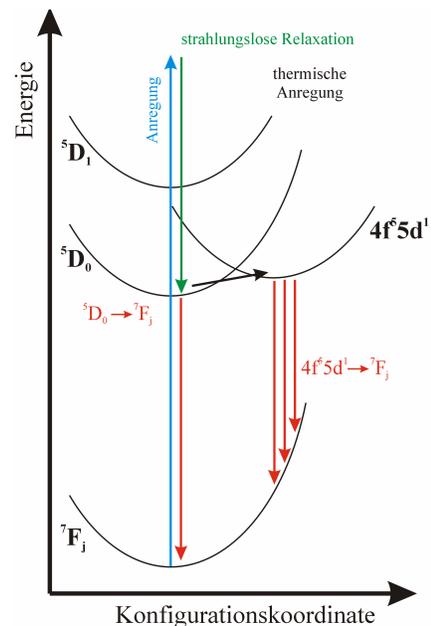


Abb. 85 : Emissionsspektren von BaBr₂ : Sm²⁺ bei unterschiedlichen Temperaturen

3.1.2 SrBr₂ : Sm²⁺ (0,05%)

Wie die Anregungsspektren, die in Abb. 89 dargestellt sind, zeigen, ist der angeregte d-Zustand selbst bei tiefer Temperatur energetisch knapp über dem ⁵D₀-Zustand lokalisiert. Dies führt zu einer thermischen Population des 4f⁵d¹-Zustandes auch bei tiefer Temperatur, so dass im Emissionsspektrum bei 76 K (Abb. 88) zusätzlich zu den scharfen und schmalen Peaks eine breite Bande sichtbar wird. Die Bande mit einem Emissionsmaximum bei etwa 14170 cm⁻¹ (706 nm) lässt sich dem Übergang 4f⁵d¹ → ⁷F₀ zuordnen, was eine Rotverschiebung der Emission von etwa 200 cm⁻¹ im Vergleich zu SrCl₂ : Sm²⁺ [137] bedeutet. Die scharfen Banden charakterisieren Übergänge vom ⁵D₀-Zustand in die jeweiligen ⁷F_j-Grundzustände. Die Aufspaltung der einzelnen Peaks ist im Gegensatz zu BaBr₂ trotz der gleichen Punktsymmetrie ausgeprägter. Dies könnte ein Indiz dafür sein, dass die lokale Symmetrie des Lumineszenzzentrums verschieden zur Symmetrie der entsprechenden dotierten Atomlage ist. Die Lage der einzelnen Banden ist in Tab. 54 aufgelistet. Wie die temperaturabhängigen Messungen, die in Abb. 87 dargestellt sind,



**Abb. 86
Konfigurations-Kurven-
Diagramm von SrBr₂ : Sm²⁺**

deutlich machen, führt die stärkere thermische Population der d-Zustände ab einer Temperatur von etwa 160 K zum fast vollständigen Auftreten der paritätserlaubten f-d-Lumineszenz.

Tab. 54 : Emissionsbanden von Sm^{2+} in SrBr_2 bei unterschiedlichen Temperaturen

Emission bei 76 K	Maximum [cm^{-1}]	Emission bei 300 K	Maximum [cm^{-1}]
$4f^5 5d^1 \rightarrow ^7F_j$	ca. 14177	$4f^5 5d^1 \rightarrow ^7F_j$	14130
$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$	14589	$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$	
	14550		
	14501		
$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	14322	$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	
	14238		
	14209		
$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	13781	$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	13784
	13755		13763
	13707		
	13684		
$^5D_0 \rightarrow ^7F_3$	13070	$^5D_0 \rightarrow ^7F_3$	
	13049		
	13018		
$^5D_0 \rightarrow ^7F_4$	12327	$^5D_0 \rightarrow ^7F_4$	12251
	12303		12226
	12278		
	12262		
	12247		
	12221		

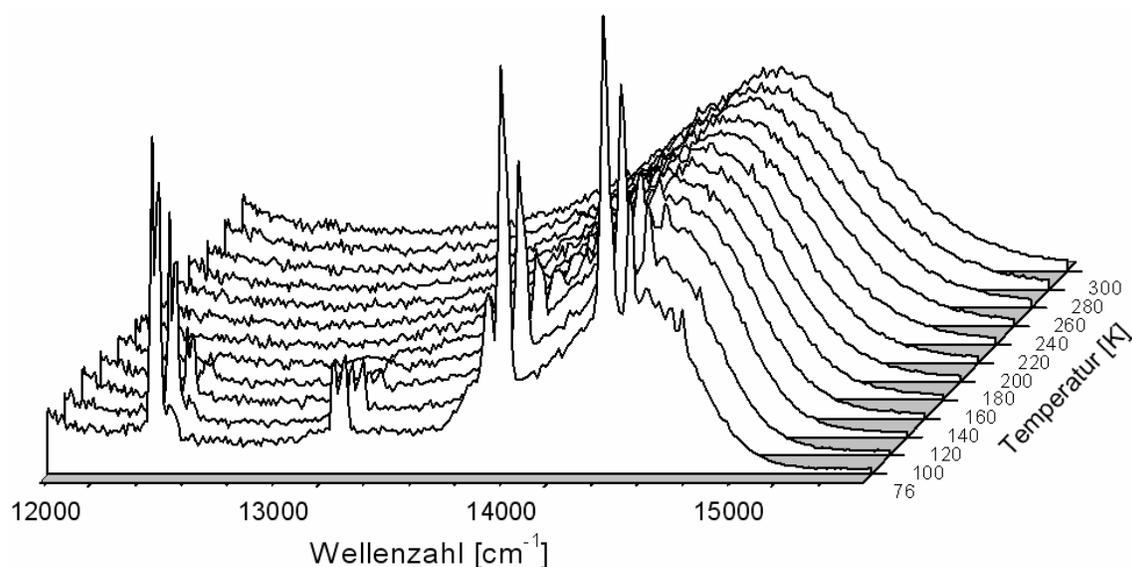


Abb. 87 : Emissionsspektren von $\text{SrBr}_2 : \text{Sm}^{2+}$ bei unterschiedlichen Temperaturen

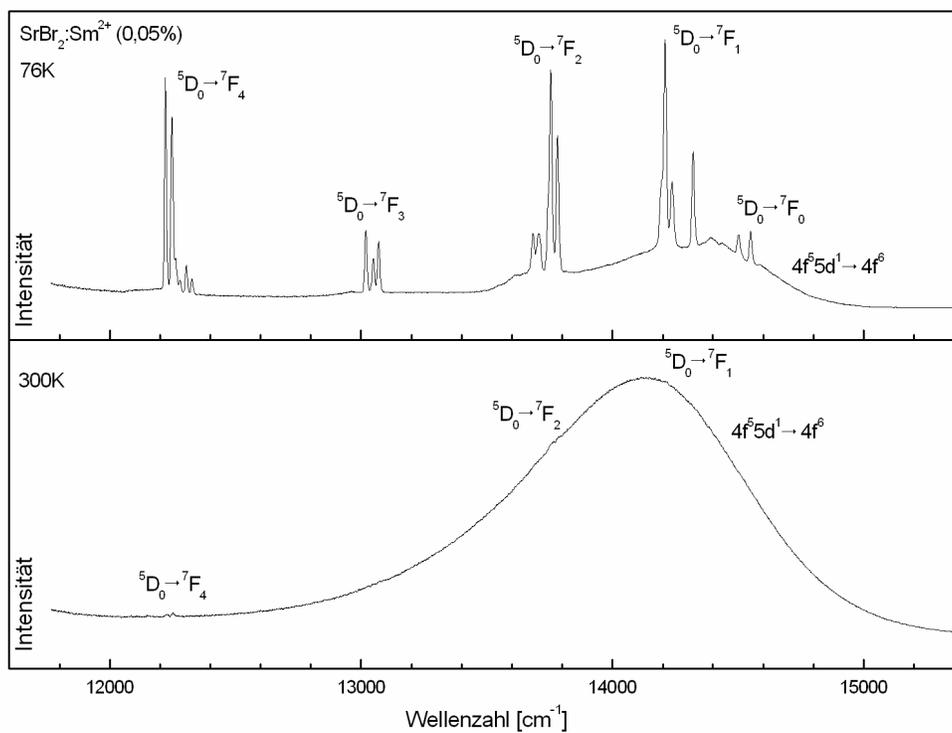


Abb. 88
Emissionsspektren von SrBr₂ : Sm²⁺ bei 76 K (oben) und 300 K (unten)
nach Anregung bei $\nu_{\text{ex}} = 16666 \text{ cm}^{-1}$

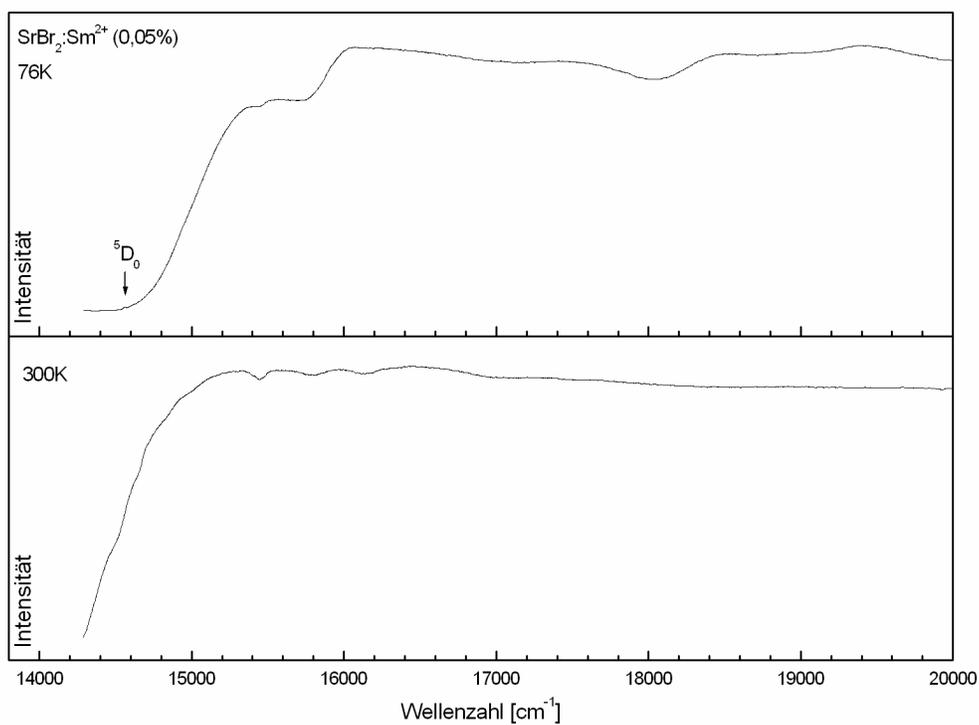


Abb. 89
Anregungsspektren von SrBr₂ : Sm²⁺ bei 76 K (oben) und 300 K (unten)
bei einer detektierten Emission von $\nu_{\text{em}} = 13736 \text{ cm}^{-1}$

3.1.3 CaBr₂ : Sm²⁺ (0,05%)

In CaBr₂ : Sm²⁺ liegt der angeregte d-Zustand bei den untersuchten Temperaturen immer energetisch unter dem ⁵D₀-Zustand. Dies hat zur Folge, dass in den bei einer Anregungsenergie von $\nu_{\text{ex}} = 15384 \text{ cm}^{-1}$ (650 nm) und bei Temperaturen von 76 und 300 K aufgenommenen Emissionsspektren, dargestellt in Abb. 91, ausschließlich breite Banden beobachtet werden können. Diese Banden können den Übergängen vom 4f⁵5d¹-Zustand in die entsprechenden ⁷F_j-Grundzustände zugeordnet werden, wobei jedoch nur bei tiefer Temperatur eine Zuordnung zu den einzelnen ⁷F_j-Zuständen möglich ist. Die Maxima der einzelnen Banden sind in Tab. 55 aufgelistet. Die Anregungsspektren, dargestellt in Abb. 92, zeigen eine breite Bande und charakterisieren die durch die Punktsymmetrie C_{2h} aufgespaltenen 5d-Zustände. Im

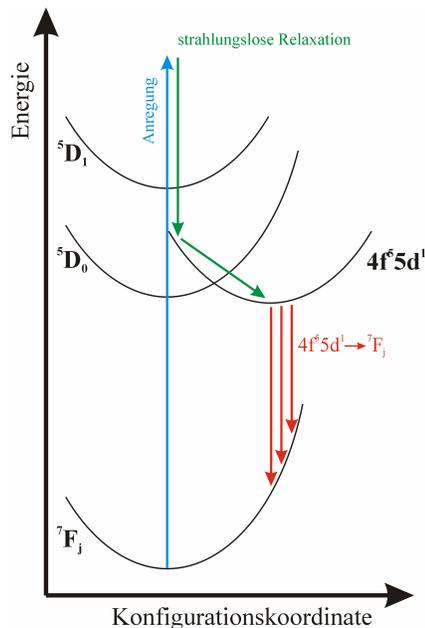


Abb. 90
Konfigurations-Kurven-
Diagramm von CaBr₂ : Sm²⁺

Spektrum aufgenommen bei 76 K liegt das Maximum bei etwa 13420 cm^{-1} , der tiefste f → d-Übergang liegt bei ca. 14940 cm^{-1} . Der daraus resultierende Stokes-Shift von ca. 1540 cm^{-1} ist vergleichbar mit denen in anderen halogenidischen Wirtsgittern [11]. Die im Anregungsspektrum bei 300 K auftretenden schmalen Banden lassen sich nicht eindeutig erklären, sind aber höchstwahrscheinlich nicht auf eine Verunreinigung der Probe zurückzuführen, da dieses Phänomen auch in CsSrBr₃ : Sm²⁺ beobachtet werden kann. Die temperaturabhängigen Messungen, welche in Abb. 93 dargestellt sind, zeigen die Anwesenheit der breiten Banden über den gesamten Temperaturbereich sowie die langsame Aufspaltung eines breiten Signals in die entsprechenden einzelnen Übergänge.

Tab. 55 : Emissionsbanden von Sm²⁺ in CaBr₂ bei unterschiedlichen Temperaturen

Emission bei 76 K	Maximum [cm ⁻¹]	Emission bei 300 K	Maximum [cm ⁻¹]
4f ⁵ 5d ¹ → ⁷ F ₀	13420	4f ⁵ 5d ¹ → ⁷ F _j	13000
4f ⁵ 5d ¹ → ⁷ F ₁	12930		
4f ⁵ 5d ¹ → ⁷ F ₂	12260		

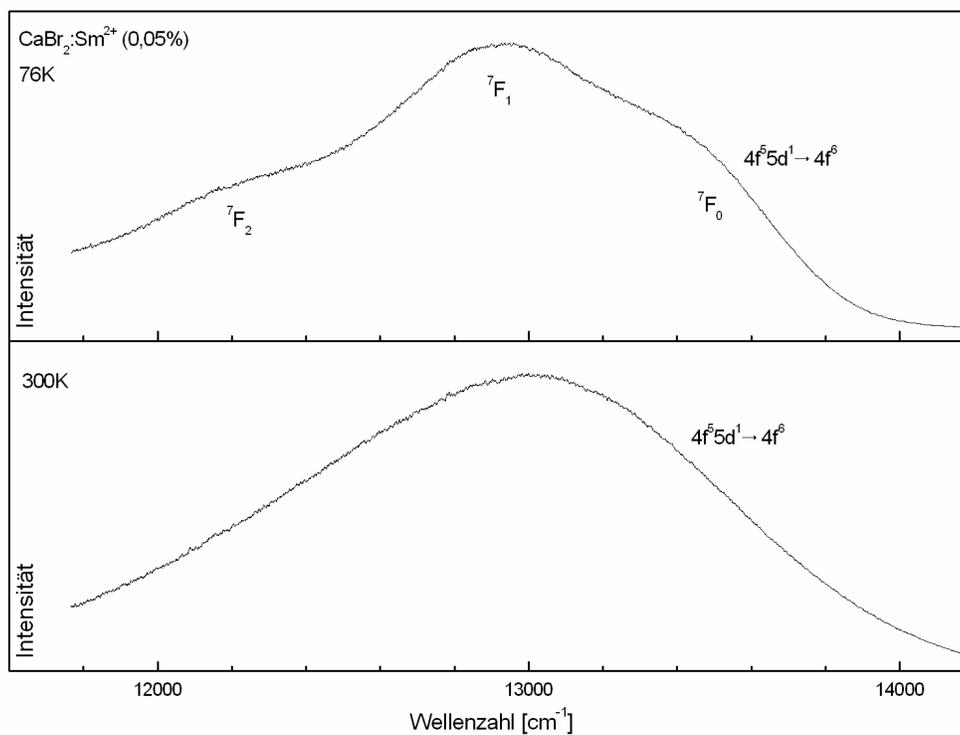


Abb. 91
Emissionsspektren von $\text{CaBr}_2 : \text{Sm}^{2+}$ bei 76 K (oben) und 300 K (unten)
nach Anregung bei $\nu_{\text{ex}} = 15384 \text{ cm}^{-1}$

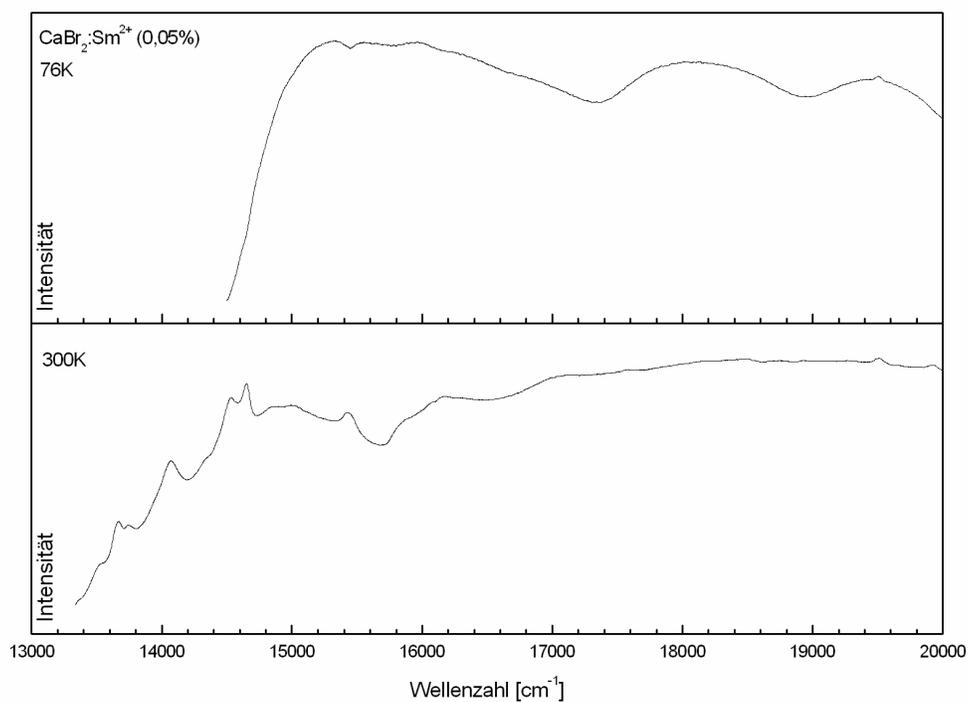


Abb. 92
Anregungsspektren von $\text{CaBr}_2 : \text{Sm}^{2+}$ bei 76 K (oben) und 300 K (unten)
bei einer detektierten Emission von $\nu_{\text{em}} = 12987 \text{ cm}^{-1}$

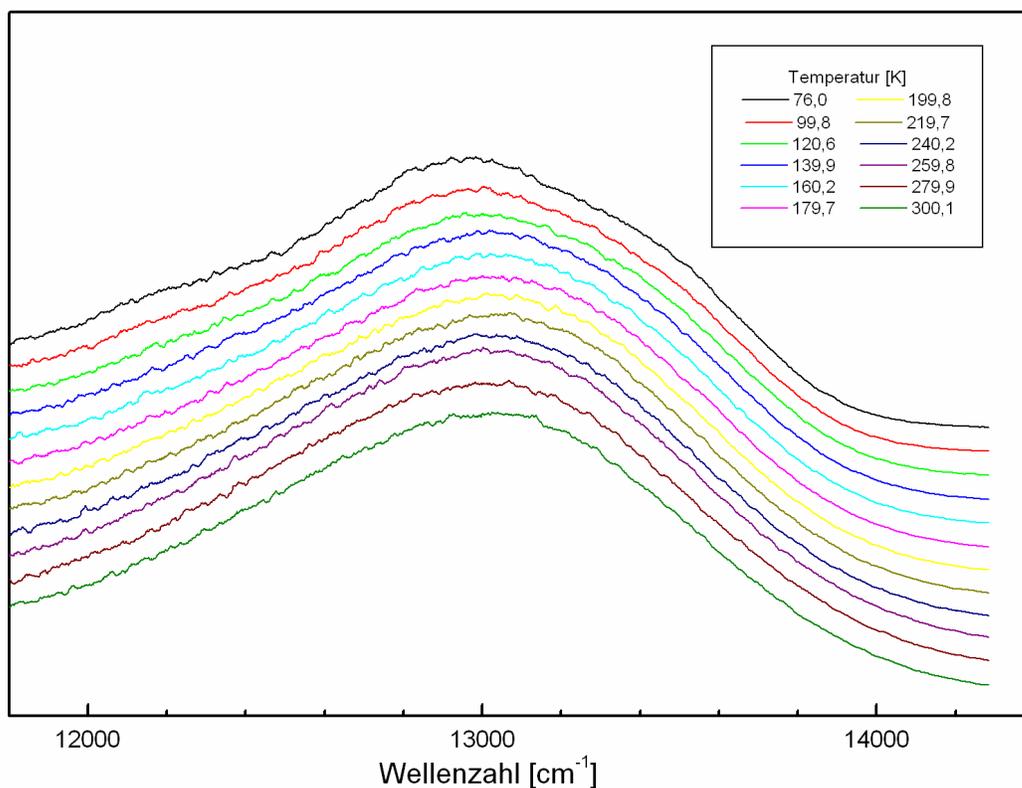


Abb. 93 : Emissionsspektren von CaBr₂ : Sm²⁺ bei unterschiedlichen Temperaturen

3.2 AM^{II}₂Br₅ : Sm²⁺ (A = Li; M^{II} = Sr)

Um wie bei Europium und Ytterbium die Lücke zwischen Verbindungen mit einer Koordinationszahl von acht (BaBr₂) und sieben (SrBr₂) zu schließen, wurde als Wirtsgitter LiSr₂Br₅ gewählt, da dort die Sr-Lage eine Koordinationszahl von acht besitzt. Die Kristallstruktur von LiSr₂Br₅ wurde in Abschnitt IV 3.1 vorgestellt.

Die im Folgenden untersuchte Probe wurde durch Umsetzung von Lithiumbromid mit Strontiumbromid, welches mit 0,05% Samarium(II)-bromid versetzt wurde, im molaren Verhältnis 1:2 in einer Tantal-Ampulle (siehe IV 2.2) mit Hilfe der Bridgman-Technik (siehe III 1.2) dargestellt. Von dem roten kristallinen Produkt wurden unter dem Mikroskop klare durchscheinende Kristalle ausgewählt und in eine dünne Kieselglasampulle unter Vakuum eingeschmolzen. Die Messung der Spektren erfolgt wie in Abschnitt III 3.2 beschrieben.

3.2.1 $\text{LiSr}_2\text{Br}_5 : \text{Sm}^{2+}$ (0,05%)

Die bei einer Anregungsenergie von $\nu_{\text{ex}} = 17241 \text{ cm}^{-1}$ (580 nm) und bei Temperaturen von 76 und 300 K aufgenommenen Emissionsspektren von $\text{LiSr}_2\text{Br}_5 : \text{Sm}^{2+}$ sind in Abb. 96 dargestellt. Sie zeigen ähnlich wie in $\text{BaBr}_2 : \text{Sm}^{2+}$ bei tiefer Temperatur ausschließlich schmale Banden im roten Spektralbereich, die den Übergängen vom angeregten $^5\text{D}_0$ -Zustand in die einzelnen $^7\text{F}_j$ -Grundzustände zugeordnet werden können. Der tiefste Übergang ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$) liegt hierbei bei 14531 cm^{-1} (76 K) bzw. 14536 cm^{-1} (300 K). Die einzelnen Banden zeigen eine Aufspaltung in mehrere kleine Peaks, bedingt durch die Kristallfeldaufspaltung bei Punktsymmetrie C_1 . Die Lage der einzelnen Banden ist in Tab. 56 aufgelistet. In den bei 300 K aufgenommenen Spektrum kann man zusätzlich zu den oben beschriebenen f-f-Übergängen eine breite intensitätsstarke Bande, mit einem Emissionsmaximum von $\nu_{\text{max}} = 14612 \text{ cm}^{-1}$ (684 nm) und einer Halbwertsbreite von $\Delta_{1/2} = 1187 \text{ cm}^{-1}$ detektieren. Diese Bande kann dem Übergang $4f^55d^1 \rightarrow ^7\text{F}_0$ zugeordnet werden. Das Auftreten von Übergängen zu anderen $^7\text{F}_j$ ($J > 0$), wie in $\text{CaBr}_2 : \text{Sm}^{2+}$, kann hier nicht beobachtet werden. Die Tatsache, dass der f-d-Übergang eine größere Intensität als im vorher betrachteten BaBr_2 besitzt, lässt sich anhand der Anregungsspektren, die in Abb. 97 dargestellt sind, eindeutig erklären. Man erkennt hier schwache Peaks, die den angeregten $^5\text{D}_j$ -Zuständen zugeordnet werden können. Das tiefste Niveau ($^5\text{D}_0$) ist bei einer Energie von 14539 cm^{-1} lokalisiert, woraus ein Stokes-Shift für die f-f-Übergänge von 8 cm^{-1} folgt; dies entspricht jenem, welcher in $\text{BaBr}_2 : \text{Sm}^{2+}$ beobachtet werden konnte. Des Weiteren zeigt das Anregungsspektrum eine breite Bande mit einem Maximum bei etwa 16900 cm^{-1} , welche die durch die Punktsymmetrie C_1 aufgespaltenen d-Zustände charakterisiert. Es ist zudem möglich, die Aufspaltung des ersten angeregten d-Zustandes in die einzelnen $^6\text{H}_j$ -Zustände zu detektieren. Der tiefste angeregte d-Zustand liegt bei einer Energie von etwa 15935 cm^{-1} , aus dem ein Stokes-Shift für den f-d-Übergang von 1323 cm^{-1} resultiert, der im Bereich der für halogenidische Wirtsgitter üblichen Bereich liegt [11]. Der angeregte d-Zustand ist somit im Vergleich zu

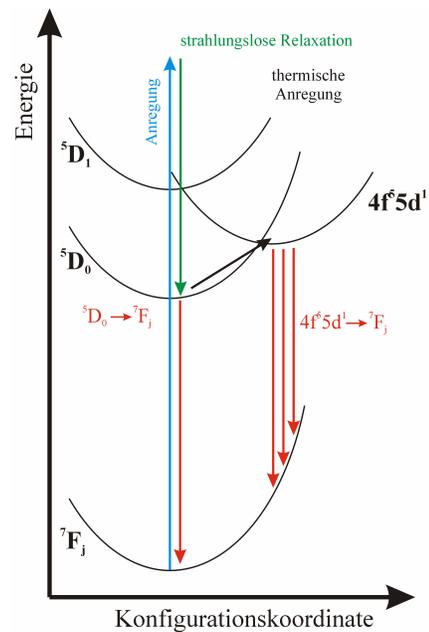


Abb. 94
Konfigurations-Kurven-
Diagramm von
 $\text{LiSr}_2\text{Br}_5 : \text{Sm}^{2+}$

BaBr₂ um ca. 600 cm⁻¹ zu tieferer Energie verschoben. Dadurch ist schon bei niedrigerer Energie eine thermische Population des d-Zustandes möglich und somit das Auftreten des paritätserlaubten f-d-Überganges begünstigt. Temperaturabhängige Messungen, die in Abb. 95 dargestellt sind, zeigen, dass schon bei etwa 140 K f-d-Übergänge detektierbar sind. In BaBr₂ konnten diese erst ab etwa 260 K beobachtet werden.

Tab. 56 : Emissionsbanden von Sm²⁺ in LiSr₂Br₅ bei unterschiedlichen Temperaturen

Emission bei 76 K	Maximum [cm ⁻¹]	Emission bei 300 K	Maximum [cm ⁻¹]
4f ⁵ 5d ¹ → ⁷ F _j	-	4f ⁵ 5d ¹ → ⁷ F _j	14612
⁵ D ₀ → ⁷ F ₀	14531	⁵ D ₀ → ⁷ F ₀	14536
⁵ D ₀ → ⁷ F ₁	14263	⁵ D ₀ → ⁷ F ₁	14267
	14242		14248
	14202		14204
⁵ D ₀ → ⁷ F ₂	13740	⁵ D ₀ → ⁷ F ₂	13743
	13719		13721
	13709		13690
	13686		
⁵ D ₀ → ⁷ F ₃	13053	⁵ D ₀ → ⁷ F ₃	13056
	13031		13035
⁵ D ₀ → ⁷ F ₄	12290	⁵ D ₀ → ⁷ F ₄	12255
	12271		12242
	12252		12224
	12240		
	12218		

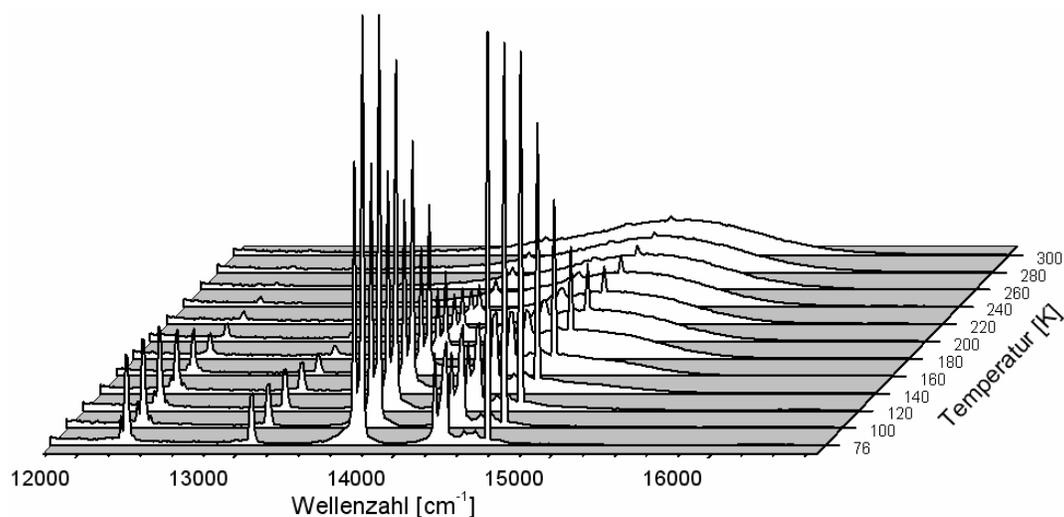


Abb. 95 : Emissionsspektren von LiSr₂Br₅ : Sm²⁺ bei unterschiedlichen Temperaturen

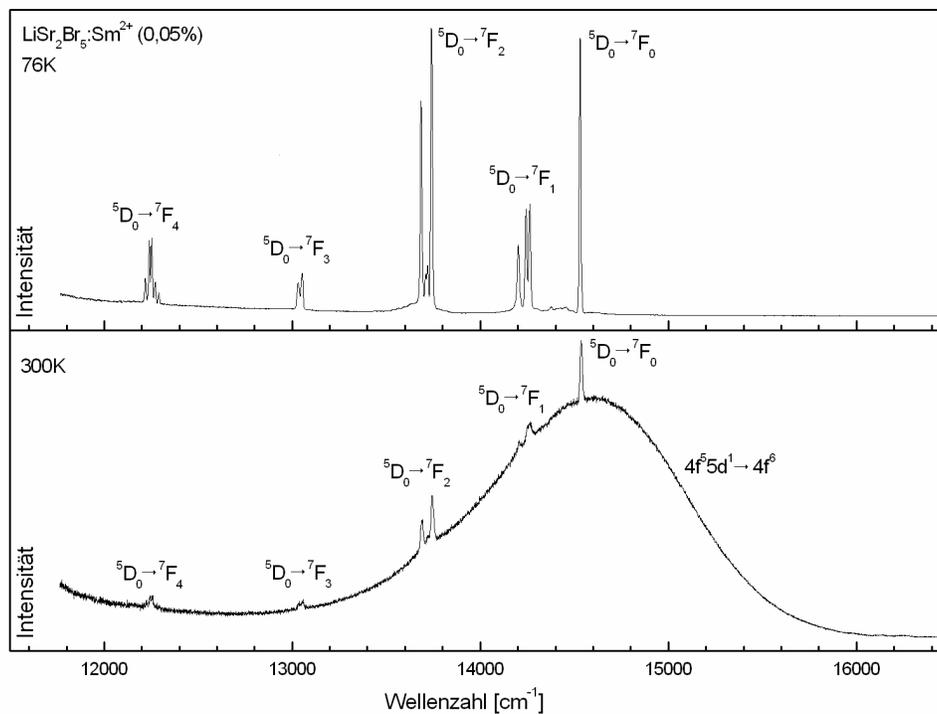


Abb. 96
Emissionsspektren von LiSr₂Br₅ : Sm²⁺ bei 76 K (oben) und 300 K (unten)
nach Anregung bei $\nu_{\text{ex}} = 17241 \text{ cm}^{-1}$

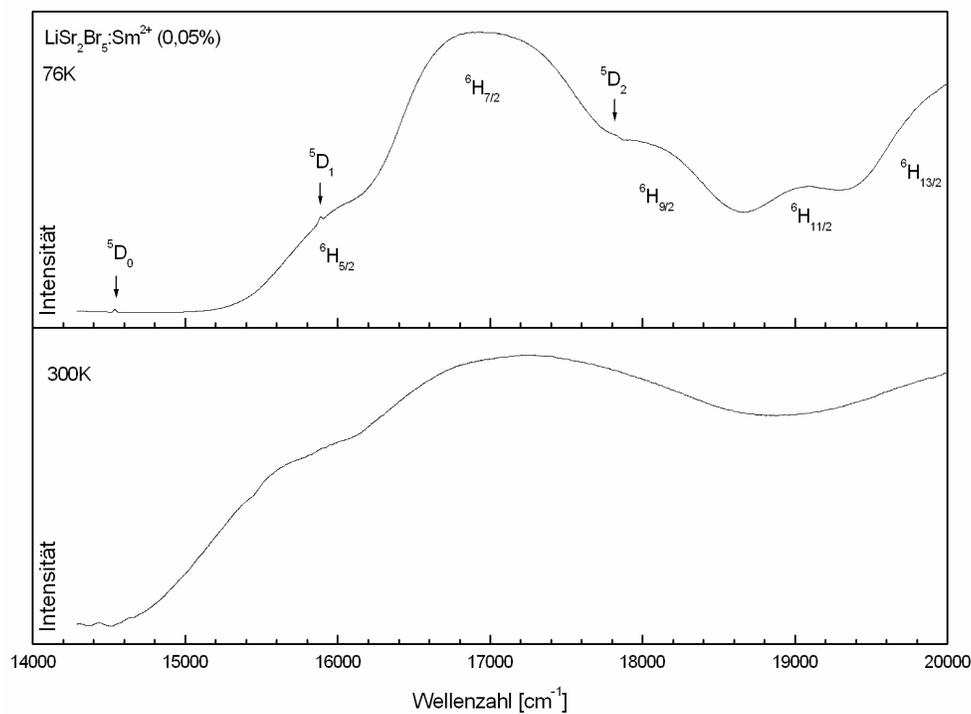


Abb. 97
Anregungsspektren von LiSr₂Br₅ : Sm²⁺ bei 76 K (oben) und 300 K (unten)
bei einer detektierten Emission von $\nu_{\text{em}} = 13736 \text{ cm}^{-1}$

3.3 $AM^{II}Br_3 : Sm^{2+}$ ($A = Cs; M^{II} = Sr, Ca, Mg$)

Die im Folgenden untersuchten Proben wurden durch Aufschmelzen eines Gemisches von Cäsiumbromid mit dem entsprechenden Metall(II)-bromid, welches mit 0,05% Samarium(II)-bromid versetzt wurde, in einer Tantalampulle mit Hilfe der Bridgman-Technik (siehe III 1.2) dargestellt. Von dem dunkelroten kristallinen Produkt wurden unter dem Mikroskop klare durchscheinende Kristalle ausgewählt und in eine dünne Kieselglasampulle unter Vakuum eingeschmolzen. Die Messung der Spektren erfolgte wie in Abschnitt III 3.2 beschrieben.

3.3.1 $CsSrBr_3 : Sm^{2+}$ (0,05%)

Auf Grund der Ähnlichkeit der M^{II} -Br-Bindungslängen in $CaBr_2$ und $CsSrBr_3$ sollte man in beiden Wirtsgittern ein ähnliche Lumineszenz von Sm^{2+} beobachten können, wie dies auch für Eu^{2+} (siehe V 1.) und Yb^{2+} (siehe V 2.) der Fall war. Tatsächlich sehen die, bei einer Anregungsenergie von $\nu_{ex} = 17241 \text{ cm}^{-1}$ (580 nm) und bei Temperaturen von 76 und 300 K, aufgenommenen Emissionsspektren von $LiSr_2Br_5 : Sm^{2+}$, dargestellt in Abb. 99; jenen von $CaBr_2 : Sm^{2+}$ sehr ähnlich. Es zeigt drei breite sich überlappende Banden, die den jeweiligen Übergängen vom $4f^5 5d^1$ -Zustand in die entsprechenden 7F_j -Grundzustände zugeordnet werden können. Die exakte Zuordnung der Übergänge zu den einzelnen 7F_j Zuständen ist jedoch nur bei tiefer Temperatur möglich, bei 300 K lässt sich nur noch eine breite Bande detektieren. Im Gegensatz zu $CaBr_2 : Sm^{2+}$ lässt sich in dem bei 76 K aufgenommenen Spektrum noch ein schwacher f-f-Übergang detektieren, der dem Übergang vom 5D_0 - in den 7F_1 -Zustand zugeordnet werden kann. Die Lage der einzelnen Banden ist in Tab. 57 aufgelistet. Die Anregungsspektren, dargestellt in Abb. 100, zeigen zum einen eine breite Bande, die die durch die Punktsymmetrie C_i aufgespaltenen d-Zustände charakterisiert. Im bei 76 K aufgenommenen Spektrum liegt das Maximum bei etwa 15941 cm^{-1} , der tiefste f \rightarrow d-Übergang ist lokalisiert bei ca. 14566 cm^{-1} .

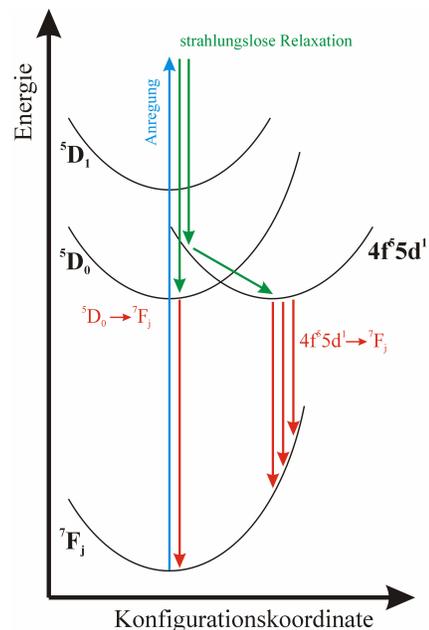


Abb. 98
Konfigurations-Kurven-
Diagramm von $CsSrBr_3 : Sm^{2+}$

Tab. 57 : Emissionsbanden von Sm^{2+} in CsSrBr_3 bei unterschiedlichen Temperaturen

Emission bei 76 K	Maximum [cm^{-1}]	Emission bei 300 K	Maximum [cm^{-1}]
$4f^5 5d^1 \rightarrow {}^7F_0$	13358	$4f^5 5d^1 \rightarrow {}^7F_j$	13000
$4f^5 5d^1 \rightarrow {}^7F_1$	12913		
$4f^5 5d^1 \rightarrow {}^7F_2$	12324		
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$	14318		
	14237		
	14207		

Es ist zudem möglich, die Aufspaltung des ersten angeregten d-Zustandes in die einzelnen 6H_j -Zustände zu detektieren. Der daraus resultierende Stokes-Shift von ca. 1208 cm^{-1} ist vergleichbar mit jenen in anderen halogenidischen Wirtsgittern [11]. Die Tatsache, dass das Maximum des ersten angeregten d-Zustandes bei etwa gleicher Energie liegt wie der erste angeregte f-Zustand (5D_0) (im Gegensatz zu $\text{CaBr}_2 : \text{Sm}^{2+}$, wo dieser auf Grund etwas kleinerer $M^{\text{II}}\text{-Br}$ Bindungslängen bei tieferer Energie liegt) ist womöglich der Grund für das Auftreten von f-f-Lumineszenz. Auch in der hier vorgestellten Probe treten bei 300 K schmale Banden im Bereich von $13000\text{-}16000 \text{ cm}^{-1}$ auf, deren Existenz nicht erklärt werden kann, die aber denen in $\text{CaBr}_2 : \text{Sm}^{2+}$ ähneln.

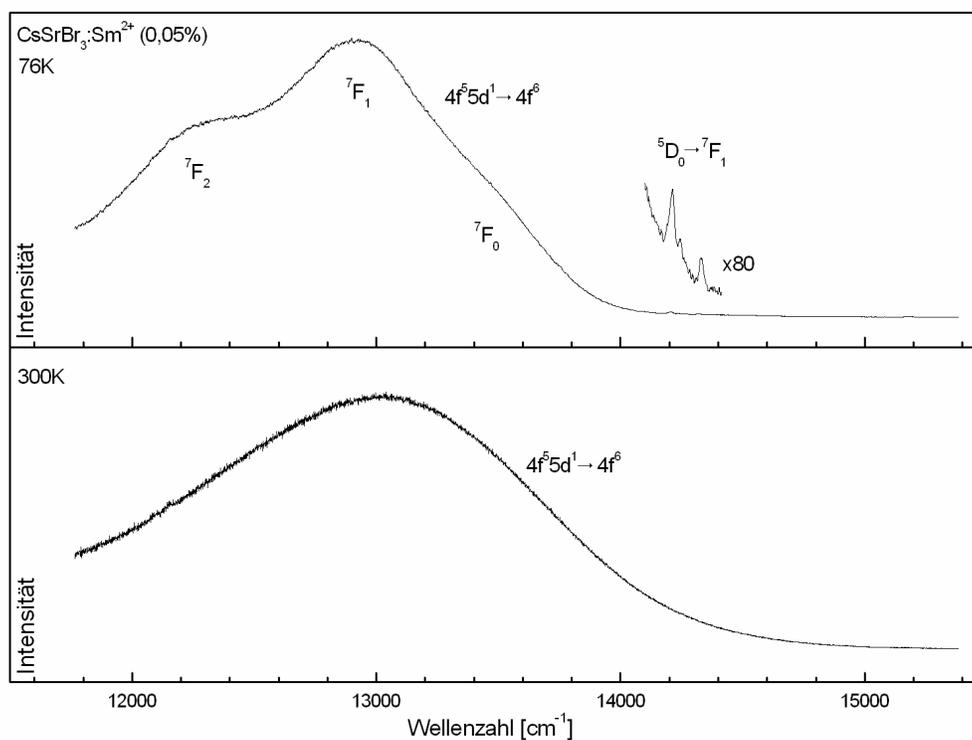


Abb. 99
Emissionsspektren von $\text{CsSrBr}_3 : \text{Sm}^{2+}$ bei 76 K (oben) und 300 K (unten)
nach Anregung bei $\nu_{\text{ex}} = 16666 \text{ cm}^{-1}$

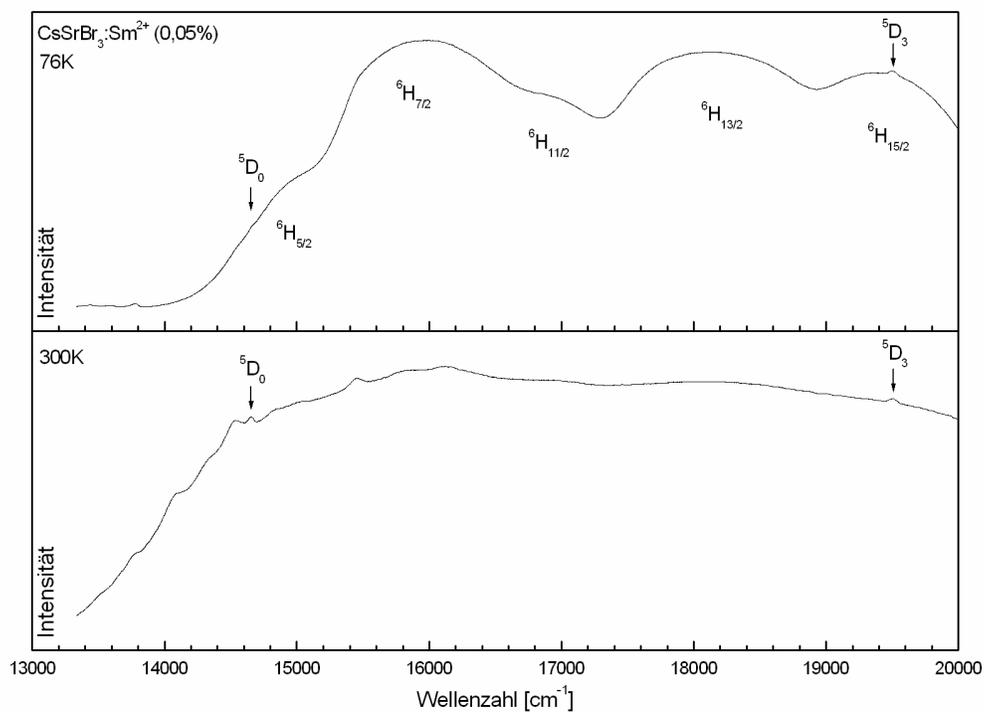


Abb. 100
Anregungsspektren von CsSrBr₃ : Sm²⁺ bei 76 K (oben) und 300 K (unten)
bei einer detektierten Emission von $\nu_{em} = 12870 \text{ cm}^{-1}$

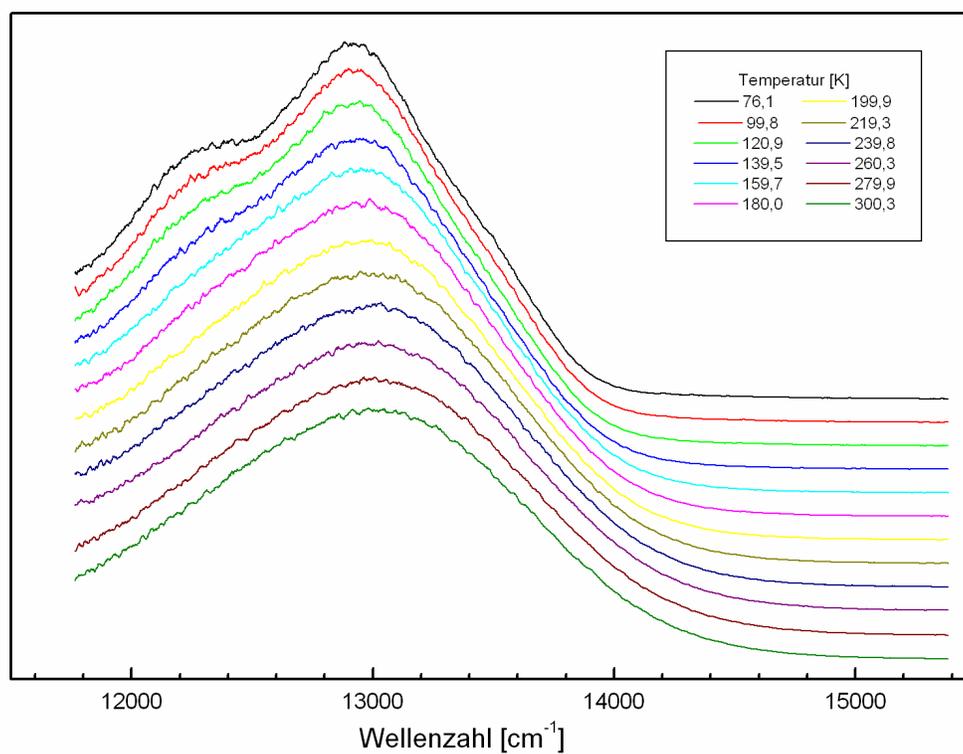


Abb. 101 : Emissionsspektren von CsSrBr₃ : Sm²⁺ bei unterschiedlichen Temperaturen

Die temperaturabhängigen Messungen, welche in Abb. 101 dargestellt sind, zeigen die Anwesenheit der breiten Banden über dem gesamten Temperaturbereich sowie die langsame Aufspaltung eines breiten Signals in die entsprechenden einzelnen Übergänge.

3.3.2 CsCaBr₃ : Sm²⁺ (0,05%)

In CsCaBr₃ : Sm²⁺ liegt der erste angeregte d-Zustand immer energetisch tiefer als der ⁵D₀-Zustand, wie die Anregungsspektren in Abb. 104 zeigen. Aus diesem Grunde werden in den bei einer Anregungsenergie von $\nu_{\text{ex}} = 17241 \text{ cm}^{-1}$ (580 nm) und bei Temperaturen von 76 und 300 K aufgenommenen Emissionsspektren ausschließlich breite intensitätsstarke Banden detektiert. Diese lassen sich wiederum dem Übergang vom 4f⁵5d¹-Zustand in die jeweiligen ⁷F_j-Grundzustände zuordnen. Auch hier lassen sich nur bei tiefer Temperatur die einzelnen Übergänge exakt zuordnen. Bei dem bei 300 K aufgenommenen Spektrum ist nur noch eine breite Bande sichtbar. Die Lage der einzelnen Banden ist in Tab. 57 aufgelistet. Die Anregungsspektren zeigen eine breite Bande, die den ersten angeregten

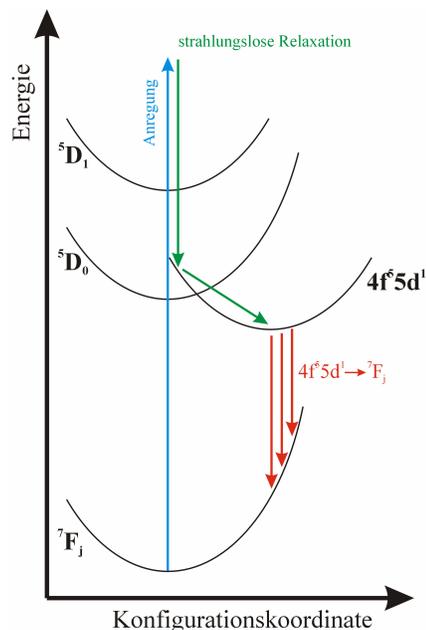


Abb. 102
Konfigurations-Kurven-
Diagramm von CsCaBr₃ : Sm²⁺

d-Zustand charakterisiert. Es ist weiterhin möglich, die Aufspaltung in die einzelnen ⁶H_j-Zustände zu detektieren. In dem bei 76 K aufgenommenen Spektrum liegt das Maximum bei etwa 15250 cm^{-1} , der tiefste f → d-Übergang ist bei ca. 14436 cm^{-1} lokalisiert. Daraus resultiert ein Stokes-Shift von 1404 cm^{-1} ; dieser ist vergleichbar mit jenen, die in den vorherigen Wirtsgittern beobachtet wurden. Die temperaturabhängigen Messungen zeigen auch hier das Auftreten von f-d-Lumineszenz über den gesamten Temperaturbereich und die Auflösung des 4f⁵5d¹ → ⁷F_j-Übergangs in die einzelnen ⁷F_j (j = 0-2) bei tiefer Temperatur.

Tab. 58 : Emissionsbanden von Sm²⁺ in CsCaBr₃ bei unterschiedlichen Temperaturen

Emission bei 76 K	Maximum [cm ⁻¹]	Emission bei 300 K	Maximum [cm ⁻¹]
4f ⁵ 5d ¹ → ⁷ F ₀	13032	4f ⁵ 5d ¹ → ⁷ F _j	12600
4f ⁵ 5d ¹ → ⁷ F ₁	12600		
4f ⁵ 5d ¹ → ⁷ F ₂	12022		

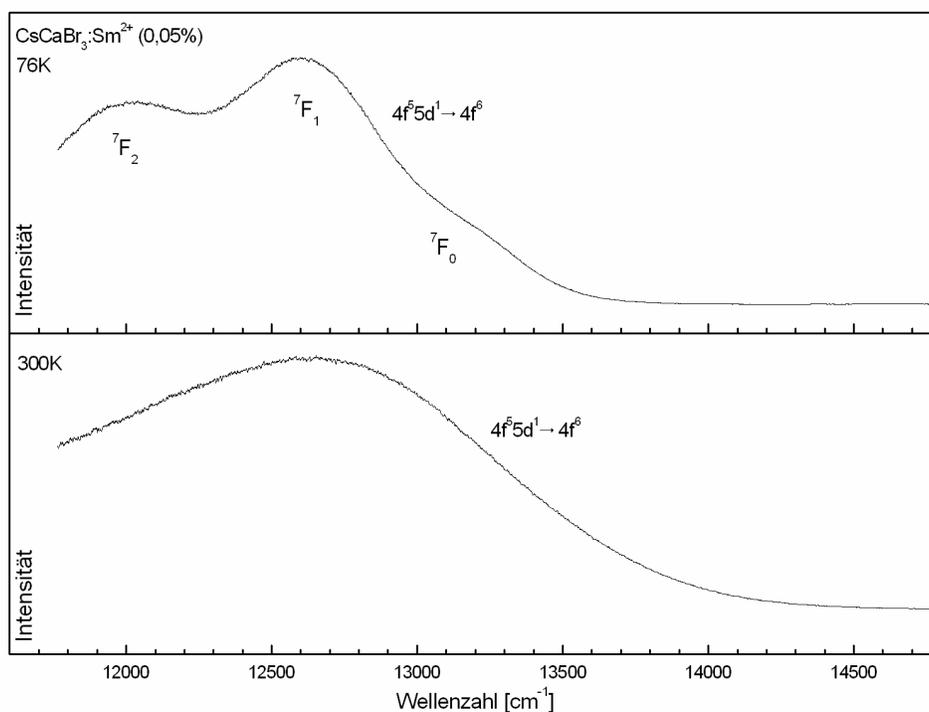


Abb. 103
Emissionsspektren von CsCaBr₃ : Sm²⁺ bei 76 K (oben) und 300 K (unten)
nach Anregung bei $\nu_{\text{ex}} = 15384 \text{ cm}^{-1}$

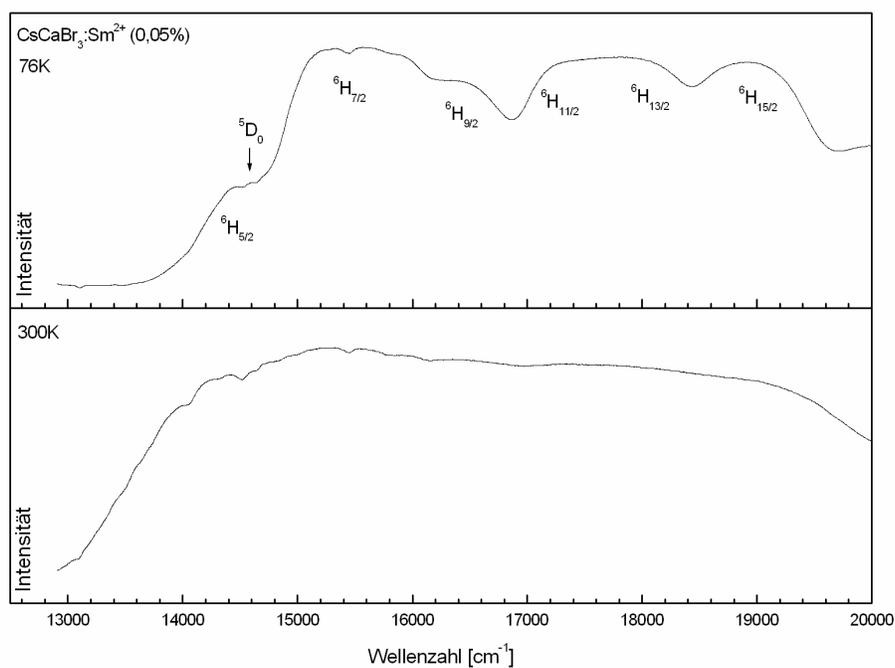


Abb. 104
Anregungsspektren von CsCaBr₃ : Sm²⁺ bei 76 K (oben) und 300 K (unten)
bei einer detektierten Emission von $\nu_{\text{em}} = 12658 \text{ cm}^{-1}$

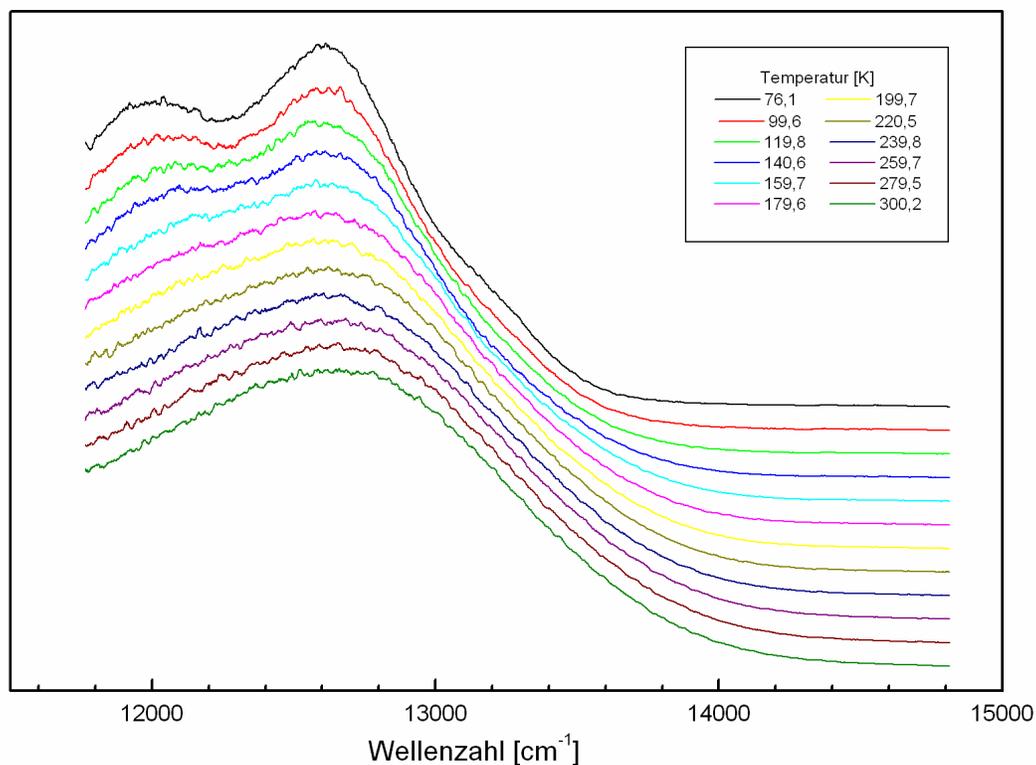


Abb. 105 : Emissionsspektren von CsCaBr₃ : Sm²⁺ bei unterschiedlichen Temperaturen

3.3.3 CsMgBr₃ : Sm²⁺ (0,05%)

CsMgBr₃ : Sm²⁺ zeigt nach Anregung keine Lumineszenz im messbaren Bereich des Spektrometers bis 850 nm. Dies ist im Einklang mit den Ergebnissen bei Europium bzw. Ytterbium wo auf Grund der kleineren Mg-Br-Bindungslängen in CsMgBr₃ die Lumineszenz des jeweiligen Selten-Erd-Ions stark zu tieferer Energie verschoben ist. In diesem Falle sollte die Lumineszenz bei etwa 11500 cm⁻¹ (870 nm) auftreten, was jedoch außerhalb des Messbereiches liegt.

3.4 Zusammenfassung

In Abhängigkeit vom verwendeten Wirtsgitter lassen sich bei den untersuchten Proben zwei Arten der Lumineszenz detektieren. Dies sind zum einen scharfe, intensitätsschwache Übergänge im roten Spektralbereich, die man Übergängen vom angeregten ⁵D₀-Zustand in die einzelnen ⁷F_j-Grundzustände (j = 0-6) zuordnen kann. Sie besitzen einen typischen, kleinen Stokes-Shift von ca. 8 cm⁻¹ und zeigen meist eine ausgeprägte Feinstruktur,

bedingt durch die Kristallfeldaufspaltung. Hier zeigen sich ähnlich wie bei den anderen untersuchten Selten-Erd-Ionen, dass die lokale Symmetrie höchstwahrscheinlich verschieden von der Symmetrie des Wirtsgitters ist, da trotz gleicher Symmetrie unterschiedliche Aufspaltungen beobachtet werden. Des Weiteren können breite Banden im Emissionsspektrum detektiert werden, die man dem Übergang vom angeregten $4f^65d^1$ -Zustand in den 7F_j -Grundzustand zuordnen kann. Das Auftreten dieser Emission ist stark von der energetischen Lage des angeregten d-Zustandes abhängig sowie von der Temperatur. So zeigt sich, dass für den Fall, dass der angeregte d-Zustand über dem 5D_0 -Zustand zu liegen kommt, ausschließlich f-f-Lumineszenz beobachtet werden kann, wobei jedoch bei höherer Temperatur

durch thermische Population des angeregten d-Zustandes auch f-d-Emission möglich wird. Je energetisch näher der angeregte d-Zustand dem 5D_0 -Zustand kommt, desto tiefer ist die Temperatur, bei der noch f-d-Übergänge auftreten können. Auffällig ist, dass in diesem Fall nur der Übergang vom $4f^55d^1$ -Zustand in den tiefsten energetischen 7F_0 -Zustand beobachtet wurde. Für den Fall, dass der $4f^55d^1$ -Zustand energetisch unterhalb des 5D_0 -Zustandes zu liegen kommt, wird ausschließlich f-d-Lumineszenz beobachtet, wobei sogar bei tiefer Temperatur eine Aufspaltung in die einzelnen $4f^55d^1 \rightarrow {}^7F_j$ -Übergänge detektiert werden kann. Dieser Sachverhalt ist in Abb. 106 in einem Konfigurations-Kurven-Diagramm schematisch dargestellt. Auch bei der Lumineszenz von Samarium zeigt sich der starke Einfluss des nephelauxetischen Effektes (ΔE_{Lig}) auf die Lage des Emissionsmaximums der f-d-Übergänge. Vergleicht man die beobachteten und bekannten Emissionsmaxima, die in Tab. 59 aufgelistet sind, mit jenen, die in Wirtsgittern mit halogenidischer Koordination aufgenommen worden sind [11], von denen einige ausgewählte Wirtsgitter in Tab. 60 aufgelistet sind, so erkennt man, dass das Emissionsmaximum beim Gang von fluoridischer zu iodidischer Koordination immer weiter zu tieferer Energie verschoben ist. In Abb. 107 ist die Lage des Emissionsmaximums von Sm^{2+} in unterschiedlichen halogenidischen Wirtsgittern dargestellt. Zusätzlich zum Einfluss der bromidischen Koordination ist natürlich auch von Interesse, wie sich bei der Lumineszenz von Sm^{2+} die direkte Koordinationssphäre

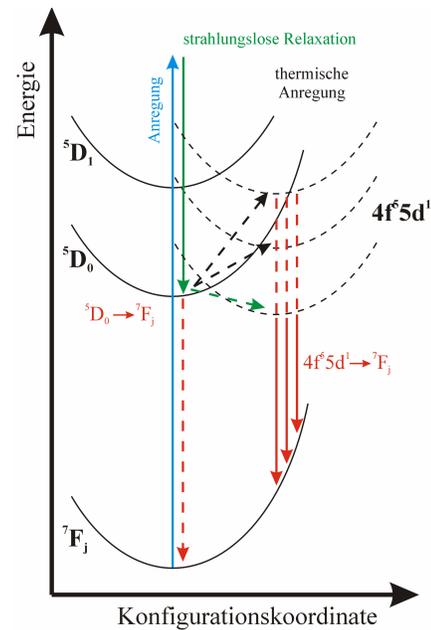


Abb. 106
Schematisches Konfigurationskurven-Diagramm für Sm^{2+} in den untersuchten Proben

auswirkt. Hierzu wurde in Abb. 108 die Lage des Emissionsmaximums in Abhängigkeit der durchschnittlichen M^{II} -Br-Bindungslängen im verwendeten Wirtsgitter aufgetragen. Man erkennt ähnlich wie bei den vorherigen Selten-Erd-Ionen, dass bei ähnlichen M^{II} -Br-Abständen, aber unterschiedlicher Koordinationszahl die einzelnen Emissionsmaxima sich um etwa 500 cm^{-1} energetisch unterscheiden, wobei eine kleinere Koordinationszahl eine Verschiebung zu tieferer Energie zur Folge hat auf Grund der größeren Kristallfeldaufspaltung (ΔE_{KF}). Aus Ermangelung von Daten ist es jedoch nicht möglich abzuschätzen, ob dieser Einfluss groß ist. Im Falle von Europium war die Energiedifferenz ähnlich, aber im Vergleich zu anderen Parametern als gering einzustufen. Die bei Europium beobachtete signifikante Verschiebung des Emissionsmaximums zu tieferer Energie bei mittleren M^{II} -Br-Bindungslängen von ca. 290 pm ist hier nur in Ansätzen beobachtbar, aus Ermangelung von Daten und der Tatsache, dass die hier erwartete Emission im infraroten Bereich stattfindet, der nur durch spezielle Detektoren erfassbar ist.

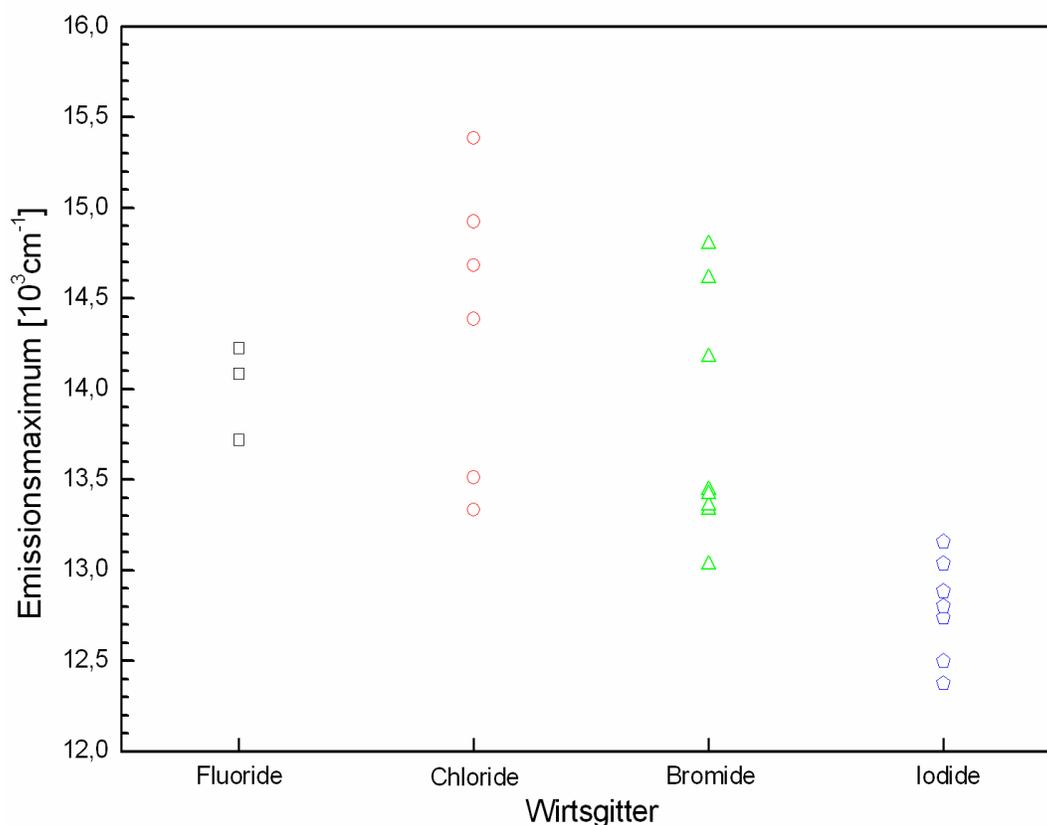


Abb. 107 Lage des f-d-Emissionsmaximums von Sm^{2+} in halogenidischen Wirtsgittern

**Tab. 59 : f-d-Emission von Sm^{2+} in unterschiedlichen bromidischen Wirtsgittern
[d.A. = diese Arbeit]**

Wirtsgitter	C.N.	\bar{d} ($\text{M}^{\text{II}}\text{-Br}$) [pm]	ΔE_{Em} [cm^{-1}]	ΔE_{SS} [cm^{-1}]	ΔE [cm^{-1}]	Ref.	Bez.
BaBr ₂	9	341	„14800“	„800“	„15200“	d.A.	9a
LiSr ₂ Br ₅	8	319	14612	1027	15126	d.A.	8a
SrBr ₂	7	325	14177	1204	14779	d.A.	7a
KBr	6	328	13333	3195	14931	[4]	6a
NaBr	6	305	13440	k.A.	k.A.	[33]	6b
CsSrBr ₃	6	298	13358	1217	13967	d.A.	6c
CaBr ₂	6	290	13420	1520	14180	d.A.	6d
CsCaBr ₃	6	285	13032	1386	13725	d.A.	6e

Tab. 60 : Lumineszenzeigenschaften von Sm^{2+} in unterschiedlichen nicht bromidischen Wirtsgittern

Fluoride	ΔE_{Em} [cm^{-1}]	Ref.	Chloride	ΔE_{Em} [cm^{-1}]	Ref.	Iodide	ΔE_{Em} [cm^{-1}]	Ref.
SmMgF ₄	14085	[138]	I-BaZnCl ₄	15385	[133]	NaI	12500	[142]
SrF ₂	14225	[139]	SrZnCl ₄	14684	[117]	KI	12887	[135]
CaF ₂	13717	[139]	α -BaCl ₂	14925	[140]	CsSmI ₃	12804	[143]
			SrCl ₂	14388	[141]	CsSm ₂ I ₅	13158	[143]

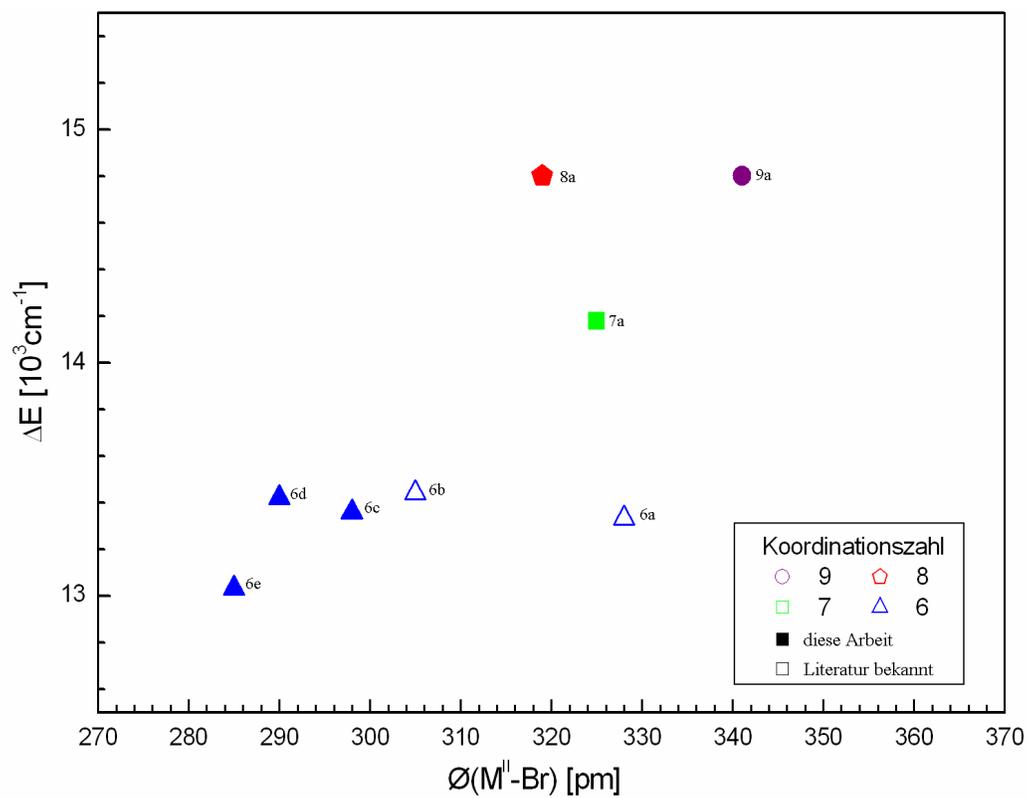


Abb. 108 : Lage der Emission (ΔE_{Em}) von Sm^{2+} in Abhängigkeit von der durchschnittlichen $\text{M}^{\text{II}}\text{-Br}$ -Bindungslänge im untersuchten Wirtsgitter

VI. Zusammenfassung und Ausblick

- Bei Versuchen zur Darstellung wasserfreier ternärer Bromide des Typs $M_a^{II}M_b^{II}Br_4$ auf hydrothermale Wege gelang die Darstellung zweier neuer ternärer Bromid-Hydrate der Zusammensetzung $BaZnBr_4 \cdot 3 H_2O$ und $BaCdBr_4 \cdot 4 H_2O$. Die Zinkverbindung kristallisiert in einem neuen Strukturtyp im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr.14) mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Struktur ist geprägt durch Schichten aus über gemeinsamen Br-Kanten und Br-Ecken verknüpften Ba^{2+} - Br^- -Koordinationspolyedern, parallel (011), innerhalb derer die Zn^{2+} -Ionen in Tetradern liegen. Diese Schichten werden entlang [100] gestapelt und über ein Wasserstoffbrückensystem miteinander verbunden.

$BaZnBr_4 \cdot 3 H_2O$

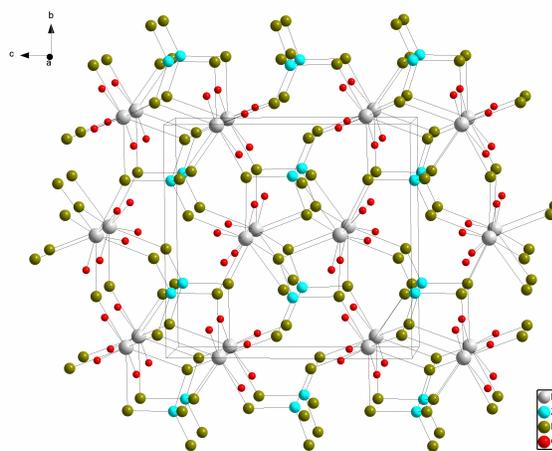
monoklin, $P2_1/c$ (Nr. 14)

$Z = 4$

$a = 682,5(1) \text{ pm}$, $b = 1209,5(3) \text{ pm}$,

$c = 1284,2(2) \text{ pm}$, $\beta = 92,90(2)^\circ$

$R = 0,0595$



$BaCdBr_4 \cdot 4 H_2O$ kristallisiert isotyp zur entsprechenden Chlorverbindung im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr.2) mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. In der Struktur liegen Schichten aus über $[Ba_2Br_8O_8]$ -Dimeren verknüpften Strängen von ${}^\infty[CdBr_2Br_{4/2}]$ parallel (110) vor. Diese Schichten sind entlang [001] gestapelt und werden durch ein Wasserstoffbrückensystem miteinander verbunden.

BaCdBr₄ • 4 H₂O

triklin, $P\bar{1}$ (Nr. 2)

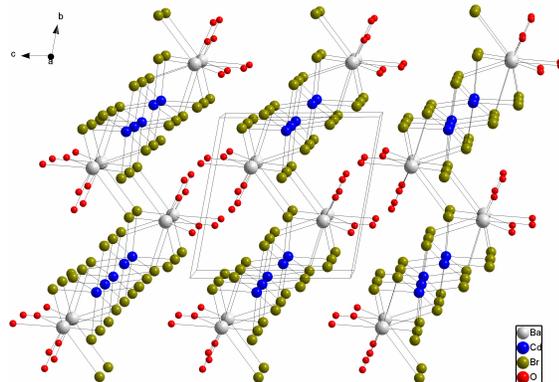
$Z = 2$

$a = 718,2(2)$ pm, $b = 916,1(3)$ pm,

$c = 923,2(4)$ pm, $\alpha = 98,64(4)^\circ$,

$\beta = 101,99(4)^\circ$, $\gamma = 99,14(4)^\circ$

$R = 0,0560$



- Viele $A^I M^{II} X_3$ -Verbindungen, die im Perowskit-Typ oder seinen Verzerrungsvarianten kristallisieren, sind bekannt und strukturell charakterisiert worden. Mit $RbCaBr_3$ konnte ein weiterer Vertreter in Form von Einkristallen dargestellt werden. Es kristallisiert im $GdFeO_3$ -Typ im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe $Pnma$ (Nr.62). Dies war auf Grund des Toleranzfaktors von $t = 0,874$ zu erwarten. In der Kristallstruktur bilden die Rb^+ - und Br^- -Ionen eine kubisch-dichteste Packung aus, in der alle durch die Br^- -Ionen gebildeten Oktaederlücken durch Ca^{2+} -Ionen besetzt sind.

RbCaBr₃

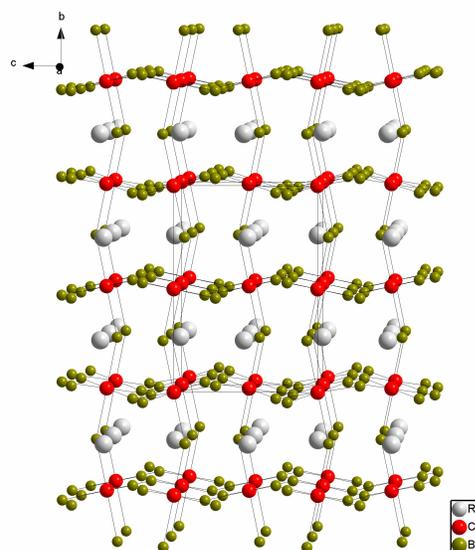
orthorhombisch, $Pnma$ (Nr. 62)

$Z = 1$

$a = 799,4(2)$ pm, $b = 1118,6(2)$ pm,

$c = 778,2(2)$ pm

$R = 0,0817$



- Bei Untersuchungen in den Systemen $\text{LiBr}/\text{M}^{\text{II}}\text{Br}_2$ gelang die Darstellung und strukturelle Charakterisierung von zwei neuen Verbindungen der Zusammensetzung $\text{LiM}^{\text{II}}_2\text{Br}_5$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Eu}, \text{Sr}$). Sie kristallisieren im FeU_2S_5 -Typ im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $\text{C}2/c$ (Nr. 15) mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Struktur ist zum einen geprägt durch ${}^2_{\infty}[\text{LiBr}_2\text{Br}_{4/4}]$ -Schichten parallel (011) und Doppelschichten parallel (011) von kanten- und eckenverknüpften $[\text{M}^{\text{II}}\text{Br}_8]$ -Polyedern. Diese Schichten sind alternierend in Richtung [100] gestapelt und bilden ein dreidimensionales Netzwerk aus M^{II} - und Br^- -Ionen aus, in dem alle entstehenden Oktaederlücken mit Li^+ -Ionen besetzt sind.

$\text{LiM}^{\text{II}}_2\text{Br}_5$ [$\text{M}^{\text{II}} = \text{Eu}, \text{Sr}$]

monoklin, $\text{C}2/c$ (Nr.15)

$Z = 4$

LiEu_2Br_5

$a = 1658,5(3)$ pm, $b = 706,7(1)$ pm,

$c = 784,4(2)$ pm, $\beta = 95,99(2)^\circ$

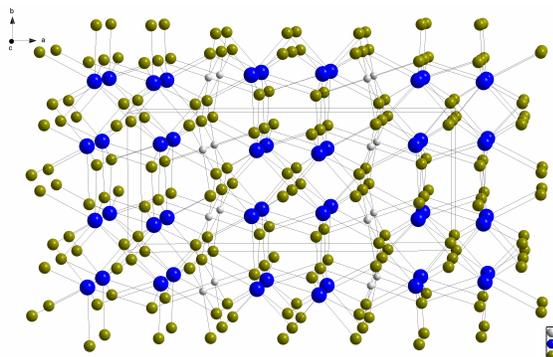
$R = 0,0378$

LiSr_2Br_5

$a = 1669,1(5)$ pm, $b = 708,4(1)$ pm,

$c = 783,7(2)$ pm, $\beta = 95,89(4)^\circ$

$R = 0,0504$



- Bei Versuchen zur Darstellung von Verbindungen der Zusammensetzung $\text{M}^{\text{II}}\text{MgBr}_4$ konnte im System $\text{EuBr}_2/\text{MgBr}_2$ ein neues ternäres Bromid der Zusammensetzung $\text{MgEu}_4\text{Br}_{10}$ dargestellt und strukturell charakterisiert werden. Es kristallisiert in einem neuen Strukturtyp, einer ausgedünnten Variante des FeU_2S_5 -Typs im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$ (Nr. 2). Ähnlich wie im FeU_2S_5 -Typ bilden die Europium- und Bromidionen durch Verknüpfung über gemeinsame Ecken und Kanten ein dreidimensionales Netzwerk aus. Jedoch sind nun die Oktaederlücken im Gegensatz zum FeU_2S_5 -Typ nur zur Hälfte mit Magnesiumionen besetzt. Die Formel kann somit auch als $(\text{Mg}_{1/2}\square_{1/2})\text{Eu}_2\text{Br}_5$ (\square = leere Oktaederlücke) geschrieben werden.

MgEu₄Br₁₀ [(Mg_{1/2} □_{1/2})Eu₂Br₅]

triklin, $P\bar{1}$ (Nr. 2)

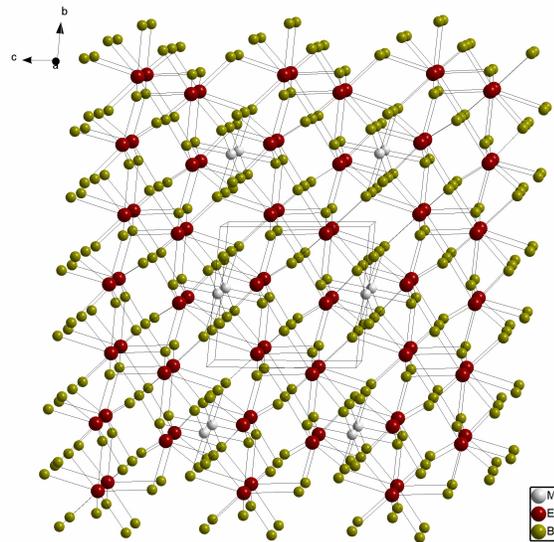
$Z = 1$

$a = 707,0(2)$ pm, $b = 777,3(2)$ pm,

$c = 892,4(3)$ pm, $\alpha = 96,01(3)^\circ$,

$\beta = 110,28(3)^\circ$, $\gamma = 90,27(3)^\circ$

$R = 0,0600$



- Bei früheren Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass Ytterbiumdibromid vier Modifikationen besitzt. Bisher konnten jedoch nur zwei davon in Form von Einkristallen dargestellt werden. Bei der Umsetzung von YbBr_2 mit Übergangmetallbromiden, die auf Grund ihrer niedrigen Schmelzpunkte in diesem Fall als Flussmittel fungierten, konnten nun die bei tiefer Temperatur stabilen Modifikationen in einkristalliner Form erhalten werden. YbBr_2 -I kristallisiert im SrI_2 -Typ in der Raumgruppe Pbca (Nr. 61).

YbBr₂-I

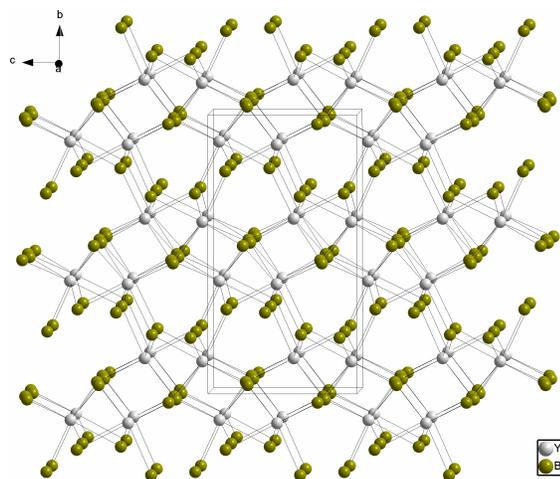
orthorhombisch, Pbca (Nr. 61)

$Z = 8$

$a = 737,4(2)$ pm, $b = 710,7(2)$ pm,

$c = 1383,2(3)$ pm

$R = 0,0541$



YbBr₂-II kristallisiert im α -PbO₂-Typ in der Raumgruppe Pbcn (Nr. 60).

YbBr₂-II

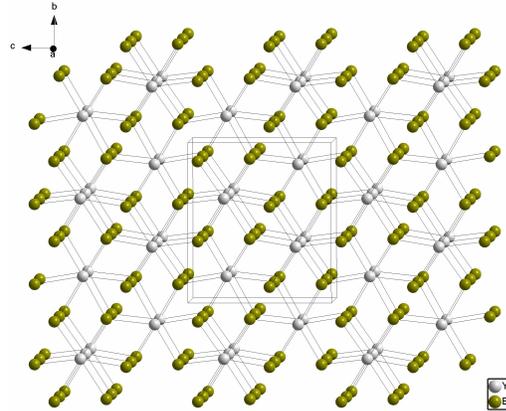
orthorhombisch, Pbcn (Nr. 60)

$$Z = 4$$

$$a = 667,7(2) \text{ pm}, b = 816,7(3) \text{ pm},$$

$$c = 731,9(2) \text{ pm}$$

$$R = 0,0576$$



- Alle untersuchten und mit Eu²⁺ dotierten Wirtsgitter zeigen nach Anregung eine intensive Lumineszenz im violettblauen bis grünen Spektralbereich. In den entsprechenden Emissionsspektren konnte jeweils eine breite Bande detektiert werden, die man dem Übergang vom 4f⁶5d¹-Zustand in den ⁸S_{7/2}-Grundzustand zuordnen kann. In den entsprechenden Anregungsspektren konnten die einzelnen durch die jeweilige Punktsymmetrie aufgespaltenen d-Zustände detektiert werden, wobei teils auch die Aufspaltung in die einzelnen ⁷F_j-Zustände (j = 0-6) beobachtet wird.

Im Falle von mit Yb²⁺-dotierten Proben wurde ebenfalls eine intensive Lumineszenz im violettblauen bis blauen Spektralbereich beobachtet, die im Vergleich zu den entsprechend Eu²⁺-dotierten Proben, bei etwas tieferer Energie liegt. Sie ist auf Übergänge vom „Low-Spin“- bzw. „High-Spin“-Zustand in den ¹S₀-Grundzustand zurückzuführen, wobei der Spin-verbotene Übergang (HS: 4f¹³5d¹ → ¹S₀) bei tieferer Energie liegt. Die Intensitäten, der in den entsprechenden Emissionsspektren auftretenden beiden breiten Banden, sind stark von der Temperatur abhängig, wobei bei höherer Temperatur der Spin-verbotene Übergang wahrscheinlicher wird. Dies ist auf die Zunahme der Geschwindigkeitskonstante für den strahlungslosen Übergang vom „Low-Spin“- in den „High-Spin“-Zustand zurückzuführen. Die entsprechenden Anregungsspektren zeigen die durch die jeweilige Punktsymmetrie aufgespaltenen 5d-Zustände.

Im Gegensatz zu den oben beschriebenen Selten-Erd-Ionen zeigt Sm^{2+} zwei Arten von Lumineszenz in Abhängigkeit vom verwendeten Wirtsgitter. Für den Fall das der angeregte d-Zustand energetisch über den $^5\text{D}_0$ -Zustand liegt lässt sich intensitätsschwache f-f-Lumineszenz [$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ ($j = 0-6$)] im roten Spektralbereich detektieren. Des Weiteren können breite intensitätsstarke Banden im entsprechendem Emissionsspektrum detektiert werden, die man Übergängen vom $4f^65d^1$ -Zustand in den jeweiligen $^7\text{F}_j$ -Grundzustand zuordnen kann, für den Fall das der angeregte d-Zustand energetisch tiefer liegt als der $^5\text{D}_0$ -Zustand oder wenn thermische Population des angeregten d-Zustandes möglich wird. In den entsprechenden Anregungsspektren konnte teilweise die Lage der $^5\text{D}_0$ -Zustände, sowie die einzelnen durch die jeweilige Punktsymmetrie aufgespaltenen d-Zustände detektiert werden, wobei teils auch die Aufspaltung in die einzelnen $^6\text{H}_j$ -Zustände ($j = 5/2-15/2$) beobachtet wird.

- Bei Vergleich der erhaltenen Lagen der Emissionsmaxima der entsprechenden d-f-Lumineszenz mit denen in nicht bromidischer Koordination konnte der entscheidende Einfluss des nephelauxetischen Effektes auf die Lumineszenz und die Verschiebung des Emissionsmaximums zu tieferer Energie bei Verwendung weicherer Liganden bestimmt werden. Des Weiteren konnte der Einfluss der mittleren Metall-Brom-Bindungslängen auf die Lumineszenz geklärt werden. Es zeigte sich, dass im Bereich der für das entsprechende Selten-Erd-Metall typischen SE-Br-Bindungslängen (300 - 350 pm), eine Verkleinerung der Abstände nur eine geringe Verschiebung des Emissionsmaximums zu tieferer Energie zur Folge hat. Ab Bindungslängen kleiner 290 pm zeigt sich jedoch eine deutliche Verschiebung zu tieferer Energie.
- Anhand der im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse ist zwar eine genauere Vorhersage der Lumineszenz von zweiwertigen Selten-Erd-Ionen in halogenidischen Wirtsgittern möglich, jedoch bleiben auch Fragestellungen offen. Zum einen ist aus strukturemischer und präparativer Sicht von Interesse ob Verbindungen der Zusammensetzung $\text{M}_a^{\text{II}}\text{M}_b^{\text{II}}\text{Br}_4$ existieren und ob sie sich als Wirtsgitter für zweiwertige Selten-Erd-Ionen eignen. Des Weiteren ist die Synthese weiterer entsprechender $\text{MgSE}^{\text{II}}_4\text{X}_{10}$ (RE = Selten-Erd-Metall; X = Halogenid) erstrebenswert. Auf spektroskopischer Seite ist, zum einen, auf Grund der teilweise beobachteten Verzerrung der Symmetrie am Lumineszenzzentrum, eine genauere Untersuchung der lokalen Symmetrie durch Messung hochaufgelöster Spektren sinnvoll. Zum anderen sind

insbesondere bei Yb^{2+} -dotierten Wirtsgittern die Durchführung von kinetischen Messung bzw. Messung von Lebensdauern erforderlich um die Temperaturabhängigkeit der entsprechenden Lumineszenz besser zu verstehen. Ebenfalls sollten Untersuchungen an mit Tm^{2+} - bzw. Dy^{2+} -dotierten Wirtsgittern vorgenommen werden, da die beiden aufgeführten Ionen ein interessantes und bisher kaum untersuchtes Lumineszenzverhalten besitzen sollten.

VII. Literatur

- [1] M.C. Dover, C.D. Cordero-Montalvo, H. Crosswhite, *Phys. Rev.*, **1983**, B 28, 4931.
- [2] W.T. Carnall, G.L. Goodman, K. Rajnak, R.S. Rana, *J. Chem. Phys.*, **1989**, 90, 343.
- [3] G. Blasse, B. C. Grabmaier, „*Luminescent Materials*“, Springer Verlag, Berlin, **1994**.
- [4] B.M.J. Smets, *Mat. Chem. Phys.*, **1987**, 16, 283. B. DiBartolo (ed), „*Advances in nonradiative processes in solids*“, Plenum, New York, **1991**, 353. B. DiBartolo (ed), „*Optical properties of excited states in solids*“, Plenum, New York, **1992**, 349.
- [5] F.K. Kneubühl, M.W. Sigrist, „*Laser*“, Teubner Verlag, Stuttgart, **1991**.
- [6] S. Hüfner, „*Optical Spectra of Transparent Rare Earth Compounds*“, Academic Press, New York, San Francisco, London, **1978**.
- [7] S. Shionoya, W.M. Yen (Ed.), „*Phosphor Handbook*“, CRC Press, New York, **1999**.
- [8] D.M. de Leeuw, T. Kovats, S.P. Herko, *J. Elektrochem. Soc.*, **1987**, 134, 491.
- [9] H. von Seggern, T. Voigt, W. Knüpfer, G. Lange, *J. Appl. Phys.*, **1988**, 64, 1405.
- [10] K. Takahashi, J. Miyahara, Y. Shibahara, *J. Elektrochem. Soc.*, **1985**, 132, 1492.
- [11] P. Dorenbos, *J. Lumin.*, **2003**, 104, 239-260.
- [12] S. Lizzo, A. Meijerink, G.J. Dirksen, G. Blasse, *J. Lumin.*, **1995**, 63, 223-234.
- [13] C. Wickleder, *J. Alloys Comp.*, **2000**, 300-301, 193-198.
- [14] O.S. Wenger, C. Wickleder, K. Krämer, H.U. Güdel, *J. Lumin.*, **2001**, 94-95, 101-105.
- [15] C. Wickleder, S. Masselmann, G. Meyer; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1999**, 625, 507-510.
- [16] G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1983**, 507, 111-118.
- [17] W.T. Carnall, G.L. Goodman, K. Rajnak, R.S. Rana, *J. Chem. Phys.*, **1989**, 90, 343.
- [18] P. Dorenbos, *J. Phys.: Condens. Matter.*, **2003**, 15, 575.
- [19] R. Jaaniso, H. Bill; *Phys. Rev.*, **1991**, B44, 2389.
- [20] Y. Shen, K.L. Bray, *Phys. Rev.*, **1998**, B58, 11944.
- [21] C. Görrler-Walrand, K. Binnemans, „*Rationalization of crystal-field parametrization*“, in: Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths; Vol. 23; ch. 155, 121; North-Holland, Amsterdam; **1996**.
- [22] L. van Pieterson, M.F. Reid, R.T. Wegh, S. Soverna, A. Meijerink, *Phys. Rev.*, **2002**, B65, 45113.
- [23] G. Blasse, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **1996**, 33, 175.

- [24] G. Meyer, *Chem. Rev.*, **1988**, 88, 93.
- [25] D.A. Johnson, „*Some Thermodynamic Aspects of Inorganic Chemistry*“, Cambridge University Press, Cambridge, **1982**.
- [26] L.R. Morss, *Chem. Rev.*, **1976**, 76, 827.
- [27] W.C. Martin, R. Zalubas, L. Hagan, „*Atomic Energy Levels - the Rare Earth Elements*“, National Bureau of Standards, Washington, U.S. Government Printing Office, **1978**.
- [28] J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter, „*Anorganische Chemie: Prinzipien von Struktur und Reaktivität*“, deGruyter, 2.Auflage, Berlin New York, **1995**.
- [29] L. Gade, „*Koordinationschemie*“, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- [30] G. Blasse, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **1996**, 33, 175.
- [31] P. Dorenbos, *J. Phys.: Condens. Matter.*, **2003**, 15, 1.
- [32] J. Rubio, *J. Phys. Chem. Solids*, **1991**, 52, 101.
- [33] P. Dorenbos, *J. Phys.: Condens. Matter.*, **2003**, 15(17), 2645-2665.
- [34] G. Blasse, B.C. Grabmaier, „*Luminescent Materials*“, Springer Verlag, Berlin, **1994**.
- [35] B. Henderson, G.F. Imbusch, „*Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*“, Oxford University Press, Oxford, **1989**.
- [36] F. Pelle, N. Gardant, M. Genotelle, Ph. Goldner, P. Pocher, *J. Phys. Chem. Solids*, **1995**, 56, 1003-1012.
- [37] A. Rabenau, *Angew. Chem.*, **1985**, 97, 1017.
- [38] G. Meyer, *Inorg. Synth.*, **1989**, 25, 146-150.
- [39] G. Meyer, *Chem. Rev.*, **1988**, 88, 93.
- [40] D.A. Johnson, „*Some Thermodynamic Aspects of Inorganic Chemistry*“, Cambridge University Press, Cambridge, **1982**.
- [41] Hausvorschrift, Universität zu Koeln, **2000**.
- [42] R.C. Rau, *Acta Cryst.*, **1966**, 20, 716-723.
- [43] W. Bossert, *Diss. Univ. Karlsruhe*, **1981**.
- [44] R.C. Rau, *Acta Cryst.*, **1962**, 15, 1059.
- [45] H. Bärnighausen, *Rev. Chim. Miner.*, **1973**, 10, 77.
- [46] A.R. West, „*Grundlagen der Festkörperchemie*“, VCH, Weinheim, **1992**.
- [47] W. Massa, „*Kristallstrukturbestimmung*“, 2. Aufl., Teubner, Stuttgart, **1996**.
- [48] H. Krischner, B. Koppelhuber-Bitschnau, „*Röntgenstrukturanalyse und Rietveld-Methode*“, 5. neubearbeitete Auflage, Vieweg, Braunschweig, **1994**.

- [49] W. Kleber, H.-J. Bautsch, J. Bohm, „*Einführung in die Kristallographie*“, 18. Aufl., Verlag Technik, Berlin, **1998**.
- [50] Fa. STOE & Cie, *X-Red 1.07*, Data Reduction for STADI4 and IPDS, Darmstadt, **1996**.
- [51] Fa. STOE & Cie, *X-Shape 1.01*, Crystal Optimisation for Numerical Absorption Correction, Darmstadt, **1996**.
- [52] STOE & Cie GMBH, *X-Step Revision 2.11*, Darmstadt, **1997**.
- [53] G.M. Sheldrick, *SHELXS-86 / -97*, Programme zur Röntgenstrukturanalyse, Göttingen, **1986 / 1997**.
- [54] G.M. Sheldrick, *SHELXL-93 / -97*, Program for the Refinement of Crystal Structures, Göttingen, **1996 / 1997**.
- [55] A.L. Spek, *PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool*, Utrecht University, Utrecht, **1998**.
- [56] Farrugia, *32-Bit Windows Implementation*, University of Glasgow, Glasgow, **2000**.
- [57] Crystal Impact, K.Brandenburg, *Diamond Ver. 2.1*, Program for Displaying Crystal Structures, Bonn, **1998**.
- [58] STOE & Cie GMBH, *Visual X-POW 1.07*, Darmstadt, **2000**.
- [59] STOE & Cie GMBH, *Visual Win X-POW 1.04*, Darmstadt, **1998**.
- [60] Instruments SA, Inc., *DataMax for Microsoft Windows*, DataMax Version 2.20, **1997**.
- [61] Galactic Industries Corporation, *Grams/32 Version 4.14 Level II*, **1991-1997**.
- [62] Microcal Software Inc., *Microcal™ Origin®*, Version 6.0, Northampton, **1999**.
- [63] C. Wickleder, *J. Solid State Chem.*, **2001**, 162, 237-242.
- [64] S. Yahyaoui, R. Ben Hassen, V. Petricek, M. Dusek, A. Ben Salah, *Acta Cryst.*, **2003**, C 59, 24-26.
- [65] R. Duhley, I.D. Brown, *Acta Cryst.*, **1989**, C 45, 697-699.
- [66] H.D. Lutz, B. Engelen, C. Freiburg, *Acta Cryst.*, **1980**, B 36, 437-438.
- [67] R. Duhley, I.D. Brown, R. Faggiani, *Acta Cryst.*, **1988**, C 44, 1696-1698.
- [68] C. Chieh, M.A. White, *Z. Krist.*, **1984**, 166, 189-187.
- [69] H.D. Lutz, „*Structure and Bonding 69*“, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, **1988**.
- [70] R.X. Fischer, E. Tilmanns, *Acta Cryst.*, **1988**, C 44, 775.
- [71] G.H. Stout, L.H. Jensen, „*X-Ray Structure Determination*“, Wiley, New York, **1989**.
- [72] M. Ledesert, *Acta Cryst.*, **1985**, C 41, 1154-1157.
- [73] R.D. Shannon, C.T. Prewitt, *Acta Cryst.*, **1969**, B25, 925.
- [74] C. Knakkegaard Moeller, *Acta Chem. Scandinavica*, **1977**, A 31, 669-672.

- [75] R.S. Mitchell, *Zeitschrift für Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie*, **1962**, 117, 309-318.
- [76] H. Fink, H.-J. Seifert, *Acta. Cryst.*, **1982**, B 38, 912.
- [77] G. Schilling, *Diss. Univ. Hannover*, **1994**.
- [78] S. Geller, *J. Chem. Phys.*, **1956**, 24, 1236.
- [79] M. Natarajan-Iyer, R. Faggiani, I. Brown, *Acta. Cryst.*, **1977**, B 33, 127-128.
- [80] H. Ott, *Zeitschrift für Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie*, **1926**, 63, 222-230.
- [81] G. Schilling, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1996**, 622, 759-765.
- [82] B. Anselment, *Diss. Univ. Karlsruhe*, **1985**.
- [83] T. Barth, *Norsk Geologisk Tidsskrift*, **1925**, 8, 201-216.
- [84] M. Schneider, P. Kuske, H.D. Lutz; *Z. Naturforsch., Teil B. Anorganische Chemie, Organische Chemie*, **1993**, 48, 1-6.
- [85] M. Partik, M. Schneider, H.D. Lutz; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1994**, 620, 791-795.
- [86] G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1983**, 507, 111-118.
- [87] T. Schleid, G. Meyer, *Z. Krist.*, **1995**, 210, 144.
- [88] G. Schilling, G. Meyer, *Z. Krist.*, **1996**, 211, 255-256.
- [89] H. Noel, M. Potel, J. Padiou, *Acta. Cryst.*, **1976**, B 32, 605.
- [90] M.A. Kamermans, *Zeitschrift für Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie*, **1939**, 101, 406-411.
- [91] E. Posnjak, R.W.G. Wyckoff, *Journal of the Washington Academy of Sciences*; **1922**, 12, 248-251.
- [92] E. Posnjak, R.W.G. Wyckoff, *Phys. Rev.*, **1923**, 21, 143-161.
- [93] H.P. Beck, H. Baernighausen, *Angew. Chem. (German Edition)*, **1971**, 83, 893-894.
- [94] E. Banks, R. Jenkins, B. Post, *Rare Earths in Modern Science and Technology*, **1982**, 3, 329-334.
- [95] F. Gingl, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1997**, 623, 705-709.
- [96] A. Ferrari, F. Giorgio, *Atti della Accademia Nazionale dei Lincei, Classe di Fisiche, Matematiche e Naturali, Rendiconti*, **1929**, 9, 782-789.
- [97] G.L. Mc Pherson, A.M. Mc Pherson, J.L. Atwood, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **1980**, 41, 495-499.
- [98] N. Gerlitzki, *Diss. Univ. zu Köln*, **2002**.
- [99] K. Krämer, T. Schleid, M. Schulze, W. Urland, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1989**, 575, 61-70.

- [100] R.G. Dickinson, L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.*, **1923**, 45, 1466-1471.
- [101] H.P. Beck, H. Baernighausen, *Anorg. Allg. Chem.*, **1971**, 386, 221-228.
- [102] J.A. Hernandez, W.K. Cory, J.O. Rubio, *J. Chem. Phys.*, **1980**, 72, 198-205.
- [103] W. Lehmann, *J. Electrochem. Soc.*, **1975**, 122, 748-752.
- [104] E.B. Brackett, T.E. Brackett, R.L. Sass, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1939**, 241, 239-258.
- [105] L.H. Brixner, A. Ferretti, *J. Solid State Chem.*, **1976**, 18, 111-116.
- [106] T. Kobayasi, S. Mroczkowski, J.F. Owen, L.H. Brixner, *J. Lumin.*, 21, **1980**, 247.
- [107] G. Blasse, *J. Solid State Chem.*, **1986**, 62, 207.
- [108] P. Hackenschmid, G. Zeitler, M. Batenschuk, A. Winnacker, B. Schmitt, M. Fuchs, E. Hell, W. Knupfer, *Nucl. Instrum. Methods*, **2002**, B 191, 163.
- [109] G. Kellner, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1917**, 99, 137-183.
- [110] C. Fouassier, B. Latourrette, J. Portier, P. Hagenmuller, *Mater. Res. Bull.*, **1976**, 11, 933.
- [111] C.P. Medrano, H.S. Murrieta, J.O. Rubio, *J. Lumin.*, **1984**, 29, 223.
- [112] K. Rajamohan Reddy, K. Annapurna, S. Buddhudu, *Mater. Lett.*, **1996**, 28, 489.
- [113] F.J. López, H.S. Murrieta, J.A. Hernández, J.O. Rubio, *J. Lumin.*, **1981**, 26, 129.
- [114] J.L. Sommerdijk, A. Bril, *J. Lumin.*, **1976**, 11, 363.
- [115] J.L. Sommerdijk, P. Vries, A. Bril, J. Philips, *J. Res.*, **1978**, 33, 117.
- [116] M. Moine, C. Pedrini, *Phys. Rev.*, **1985**, B32, 8465.
- [117] C. Wickleder, *J. Alloys Compounds*, **2000**, 300-301, 193.
- [118] W. Lehmann, *J. Electrochem. Soc.: Solid State Sci. Technol.*, **1975**, 122, 748.
- [119] Z. Zhang, W. Shihua, C. Baopeng, *J. Alloys Compounds*, **1992**, 18, 235.
- [120] N. Yamashita, O. Harada, K. Nakamura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1995**, 34, 5539.
- [121] J.W.H. van Krevel, „On new rare-earth doped M-Si-Al-O-N Materials; luminescence properties and oxidation resistance“, Thesis, Technische Univesiteit Eindhoven, Netherlands, **2000**.
- [122] P. Larsen, *Diplomarbeit*, Universität zu Köln, **2002**.
- [123] J.M. Hollas, „Moderne Methoden in der Spektroskopie“, Vieweg, Braunschweig/Wiesbaden, **1995**.
- [124] H. Hoppe, H. Lutz, P. Moys, W. Schnick, A. Seilmeier, *J. Phys. Chem. Solids*, **2000**, 61, 2001-2006.
- [125] P. Schmidt, T. Jüstel, W. Mayr, H.-D. Bausen, W. Schnick, H. Hoeppe, *PCT Int. Appl.*, **2004**, 25.
- [126] T. Tsuboi, S.D. McClure, C.W. Wong, *Phys. Rev.*, **1993**, B48, 62-67.

- [127] C.P. An, V. Dierolf, F. Luty, *Phys. Rev.*, **2000**, B61, 6565.
- [128] D.S. McClure, C. Pedrini, *Phys. Rev.*, **1985**, B32, 8465.
- [129] V.V. Pologrudov, Z.D. Ibragim, *Phys. Solid. State*, **1999**, 41, 1617.
- [130] S. Lizzo, A. Meijerink, G. Blasse, *J. Phys. Chem. Solids*, **1995**, 7, 959.
- [131] S.W. Bland, M.J.A. Smith, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **1985**, 18, 1525.
- [132] X. Zhao, Y. Deng, Z. Li, S. Wang, *J. Alloys Compounds*, **1997**, 250, 405.
- [133] C. Wickleder, *J. Lumin.*, **2001**, 94&95, 127-132.
- [134] W.E. Bron, W.R. Heller, *Phys. Rev.*, **1964**, A 136, 1433.
- [135] V.E. Karapetyan, B.I. Maksakov, P.P. Feofilov, *Opt. Spectrosc.*, **1963**, 14, 236.
- [136] A.A. Kaplyanskii, P.P. Feofilov, *Opt. Spectrosc.*, **1964**, 16, 144.
- [137] H.V.Jr. Lauer, F.K. Fong, *J. Chem. Phys.*, **1976**, 65, 3108.
- [138] E. Banks, S. Nakajima, M. Shone, *J. Electrochem. Soc.: Solid State Sci. Technol.*, **1980**, 127, 2234.
- [139] D.L. Wood, W. Kaiser, *Phys. Rev.*, **1962**, 12, 2079.
- [140] H.V.Jr. Lauer, F.K. Fong, *J. Chem. Phys.*, **1976**, 65, 3108.
- [141] J.D. Axe, P.P. Sorokin, *Phys. Rev.*, **1963**, 130, 945.
- [142] A.A. Kaplyanskii, P.P. Fofilov, *Opt. Spectrosc. USSR*, **1964**, 16, 144.
- [143] Z. Xinhua, W. Shihua, C. Baopeng, *J. Alloys Compounds*, **1992**, 18, 235.
- [144] M. Duchateau, H.L. Keller, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1996**, 622, 1231-1235.

Erklärung

Ich versichere, dass ich die von mir vorgelegte Dissertation selbstständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit - einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen -, die anderen Werken in Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; dass diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; dass sie noch nicht veröffentlicht worden ist; dass ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluss des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde.

Die Bestimmungen der geltenden Promotionsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Herrn Prof. Dr. Gerd Meyer betreut worden.

Köln, im Oktober 2004

Patrick Larsen

Dank

Hiermit möchte ich allen Personen danken, die direkt oder indirekt zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Meiner Familie für ihre uneingeschränkte Unterstützung.

Herrn Prof. G. Meyer für die Möglichkeit, dieses interessante Thema zu bearbeiten, sowie seinem Interesse an der Arbeit und seiner steten Unterstützung.

Prof. Dr. Claudia Wickleder danke ich für ihre Betreuung und der Hilfe bei der Durchführung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. U. Ruschewitz danke ich für die Übernahme des Koreferats.

Prof. Dr. Matthias Wickleder für seine Hilfe, Ratschläge und Anregungen.

Priv.-Doz. Dr. Angela Möller sowie Dr. Ingo Pantenburg für ihre Hilfe in letzter Sekunde.

Den Operatoren des Einkristalldiffraktometers (Ingrid Müller, Dr. Ingo Pantenburg, Prof. Dr. Matthias Wickleder) für die durchgeführten Messungen.

Allen weiteren Mitarbeitern des AK Meyer für das gute Arbeitsklima, den zahlreichen Ratschlägen und den Spaß während der Durchführung dieser Arbeit.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Patrick Pierre Larsen
Geburtstag: 17. 06. 1975
Geburtsort: München
Anschrift: Luxemburgerstr. 124-136
UNI-Center Whg. 14/15
50939 Köln
E-Mail: patrick.larsen@web.de
Eltern: Heinz und Myrto Larsen, geb. Kehayas
Nationalität: deutsch
Familienstand: ledig

Schulbildung

09/81-07/83 Volksschule Oberthulba
09/83-07/85 Volksschule Hammelburg
09/85-12/90 Staatliches Frobenius-Gymnasium Hammelburg
01/91-07/95 Gymnasium Hürth,
Abschluss: Allgemeine Hochschulreife

Wehrdienst

07/95-06/96 4./Fernmeldebataillon 950 in Mayen

Studium

10/96-02/02 Chemie Diplom an der Universität zu Köln
04/99 Vordiplom
06/01 mündliche Diplomhauptprüfung
06/01-03/02 Diplomarbeit über „**Neue Thiocyanate als Wirtsgitter für Eu(II)**“

Promotion

Seit 03/02 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Anorganische Chemie
der Universität zu Köln