

## Ba 11: Optische Messungen an einem Isolatorkristall

### 1. Übersicht zum Thema und Zusammenfassung der Ziele

In diesem Praktikumsversuch soll ein Isolatorkristall vermessen werden, der Ihnen wahrscheinlich als Schmuckstein oder als Lagerstein in einer mechanischen Uhr schon einmal begegnet ist, nämlich ein Rubin. Hauptsächlich besteht dieser Kristall aus Korund ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Korund ist ein farbloses Material, das zum Schleifen benutzt wird. Durch Verunreinigung mit Cr-Ionen, die Al-Plätze besetzen, ändert sich die Farbe zu purpurrot. Ein Ziel des Versuches und Ihrer Vorbereitung ist es, die Farbe des Rubins zu verstehen und erklären zu können, warum andere Verunreinigungen (z.B. Ni, Ti) andere Farben hervorrufen können. Einige dieser Systeme sind wichtige Festkörper-Lasermaterialien (außer Rubin noch Ti:Saphir, Nd:YAG). Außerdem besteht eine enge Verbindung zu den chemischen Komplexverbindungen. Die zugehörige physikalische Theorie ist die **Kristallfeld- oder Ligandenfeldtheorie\***.

Im Versuch wird ein optisches Spektrometer mit Vergleichsstrahlengang aufgebaut und das Absorptionsspektrum des Rubinkristalls gemessen.

### 2. Theoretische Grundlagen

Im Rubin sind die drei d-Elektronen der  $\text{Cr}^{3+}$ -Ionen einem annähernd oktaedrischen kristallelektrischen Feld ausgesetzt. Das Kristallfeld hebt die **Spin-Bahn-Kopplung** weitgehend auf, so dass hier nur seine Wirkung auf die Orbitale betrachtet werden muss. Im oktaedrischen Feld ( $O_h$ ) spaltet für *ein einzelnes* d-Elektron ( $3d^1$ ) der fünffach entartete Ausgangszustand zweifach auf ( $^2E_g$ ,  $^2T_{2g}$ ). Für den Rubin ist der Ausgangszustand ( $3d^3$ ) siebenfach entartet, und aus Symmetrieverlegungen erfolgt im oktaedrischen Kristallfeld eine **dreifache Aufspaltung** ( $^4A_2$ ,  $^4T_2$  und  $^4T_1$ , letztere im untenstehenden Diagramm (Abb. 2) mit  $^4F_2$  und  $^4F_1$  bezeichnet). Die höherliegenden Triplettzustände sind zu Banden ( $U$ ,  $Y$ ) verbreitert. Die vereinfachten Grundprinzipien der **Ligandenfeldtheorie** [2,4,5] können ohne Beschränkungen angewendet werden.

Zum Verständnis des Absorptionsspektrums des Rubins muss die **Elektronenkonfiguration des freien Ions** bekannt sein, die sich aus den **Hundschen Regeln** ergibt. Man erhält sowohl für das freie Ion als auch für das Ion im Kristallfeld elektronisch angeregte Zustände, zu denen Übergänge unter den **Auswahlregeln für optische Übergänge** stattfinden können. Allerdings können beim Rubin auch "verbogene" Übergänge beobachtet werden (Phosphoreszenz, Laserübergang).

Die Aufspaltungsenergie der elektronischen Zustände hängt von der **Kristallfeldstärke** ab, die durch den Parameter  $Dq$  ausgedrückt wird. Für ein *einzelnes* d-Elektron ( $d^1$ ) gilt für die Aufspaltungsenergie  $\Delta$ :

$$\Delta = 10 Dq$$

Eine grobe Abschätzung erhält man, wenn man ein freies Elektron in der Nähe ( $r \approx 0,2$  nm) eines Ions betrachtet ( $\Delta \propto e^2/r$ ). Aus den Aufspaltungsenergien kann  $Dq$  bestimmt

---

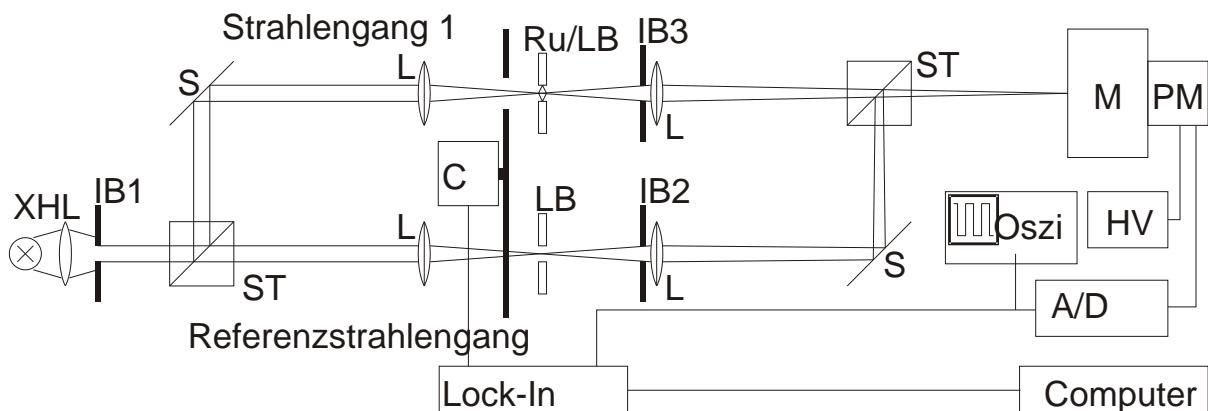
\* Die Themenkreise zu den **fett** gedruckten Stichworten sollten Sie zum Versuchsbeginn beherrschen.

werden. Dazu wird das **Tanabe-Sugano-Diagramm** [Abb. 2; 4, Abb. A.51; 7] verwendet, in denen die Größen bezogen auf den Parameter  $B$  gegeneinander aufgetragen werden.

### 3. Experimentelles

#### 3.1 Aufbau des Absorptionsspektrometers

Bei dem Versuchsaufbau handelt es sich um ein Zweistahl-Absorptionsspektrometer (Abb. 1). Das Licht einer Xenon-Hochdrucklampe wird aufgespalten und mit Hilfe von Linsen auf die Probe (Rubin, Dicke ca. 2 mm) und auf eine Lochblende als Referenz abgebildet. Vor einem Monochromator als spektral dispersivem Element werden beide Strahlengänge wieder vereinigt. Die Lichtmessung erfolgt mit einem Photomultiplier (Sekundärelektronenvervielfacher). Die anschließend notwendige Trennung der beiden Intensitäten ( $I_{\text{Probe}}$  und  $I_{\text{Referenz}}$ ) erhält man mit Hilfe eines mechanischen Choppers, der die Strahlengänge abwechselnd unterbricht und der einen Lock-In-Verstärker synchronisiert, in dem das gemessene Signal ausgewertet wird.



XHL - Xe-Hochdrucklampe + Kondensor

IB - Irisblenden

ST - Strahlteiler

S - Spiegel

L - Linsen ( $f=10$  cm Achromaten)

CH - Chopper

Ru/LB - Rubin-Probe oder Lochblende

LB - Lochblende

M - Monochromator mit Elektromotor

PM - Photomultiplier

HV - Hochspannungsnetzgerät

A/D – A/D-Wandler

Lock-In-Verstärker

Computer

Oszilloskop

Abb. 1: Versuchsaufbau

#### 3.2 Messverfahren

Im Lock-In-Verstärker [10] wird die Signalspannung, die aus dem Photomultiplier kommt, mit einer Referenzspannung  $U_r$ , die dieselbe Frequenz wie der Chopper hat, multipliziert.

Die Intensitäten  $I_{\text{Probe}}$  und  $I_{\text{Referenz}}$  sind gegeneinander um  $180^\circ$  phasenverschoben. Durch Multiplikation mit  $U_r$  erhält man - bei richtiger Phasenverschiebung zwischen den Intensitäten und  $U_r$  - für  $I_{\text{Probe}}$  weiterhin ein positives Signal, für  $I_{\text{Referenz}}$  ein negatives Signal (vgl. Abb. 2). Durch die zeitliche Mittelung im nachgeschalteten Tiefpass wird aus dem Ausgangssignal des Lock-In-Verstärkers die Differenz  $I_{\text{Probe}} - I_{\text{Referenz}}$ . Zur Bestim-

mung der Wellenlängen der Absorptionsbanden kann dieses Differenzsignal verwendet werden.

Durch Abdecken eines der beiden Strahlengänge können mit demselben Aufbau die beiden Intensitäten auch einzeln gemessen werden. Ggf. muss die Phase des Lock-In-Verstärkers dazu um 180° verstellt werden.

Die Wellenlänge des Monochromators wird mit einem Motor kontinuierlich durchgefahre und die Spektren mit einem Computer aufgezeichnet. Die jeweilige Monochromator-Wellenlänge sollte in geeigneten Abständen auf dem Papier notiert werden.

**Achtung!**

- *Der Monochromator darf nur mit dem Elektromotor durchgefahre werden.*
- *Wenn die Xenon-Hochdrucklampe ausgeschaltet wird, kann sie erst nach ca. 1 Stunde wieder eingeschaltet werden. Darum möglichst während des ganzen Versuchstages anlassen.*

**4. Aufgaben**

- a) Aufbau des Absorptionsspektrometers mit Referenzstrahlengang (Rubinkristall in Strahlengang 1). Bei einer Wellenlänge von 700 nm (dort ist die Absorption des Rubins vernachlässigbar) werden die beiden Strahlengänge auf gleiche Intensität eingestellt (Regulierung mit Blenden IB1 und IB2, Blende IB3 zunächst ganz offen). Der Chopper soll beide Teilstrahlen genau abwechselnd unterbrechen.

4.1 Messungen (jeweils im Bereich von 350 bis 720 nm):

- b) Differenzspektrum der beiden Strahlengänge (Rubin gegen Referenzstrahlengang).
- c) Intensitätsspektrum der Xe-Hochdrucklampe.
- d) Intensitätsspektrum von Strahlengang 1 mit Rubin allein (Lock-In-Phaseneinstellung!).
- e) Differenz- oder Einzellmessung mit 5 bis 10-fach höherer Empfindlichkeit im Bereich von 670-720nm. Hierbei entscheiden Sie welche der beiden Messmethoden sinnvoller ist.
- f) "Basislinie" der Apparatur. Dazu wird der Rubin-Kristall durch eine Lochblende ersetzt. Bei 700 nm werden die Intensitäten der beiden Strahlengänge mit Blende IB3 abglichen. Die Empfindlichkeit des Lock-In-Verstärkers wird auf den alten Wert zurückgestellt.
- g) Spektrum einer Quecksilber-Niederdrucklampe für die Wellenlängen-Kalibration des Monochromators. Die Quecksilber-Lampe wird direkt vor den Eintrittsspalt des Monochromators gestellt, Messung ohne Chopper und Lock-In-Verstärker.

4.2 Auswertung und Diskussion

- h) Überprüfen Sie die Monochromator-Eichung mit Hilfe von Messung g) und erstellen Sie eine geeignete Wellenlängenkalibration.

- i) Erstellen Sie das Absorptionsspektrum von Rubin im Bereich von 350-720 nm. Tragen Sie diejenige physikalische Größe auf, mit der Sie Aufgabenteil j) sinnvoll bearbeiten können. Sie können alle oder auch nur einige der gemessenen Spektren verwenden. Begründen Sie Ihre Vorgehensweise.
- j) Die Absorptionsbanden des Rubins (U-, Y-Banden) sind sehr breit. Wählen Sie als Wellenlänge der Übergänge die Schwerpunkte der Banden (wie zu bestimmen?). [4, Kap. I.10]
- k) Bestimmung des Kristallfeldparameters  $Dq$  mit Hilfe des Tanabe-Sugano-Diagramms (Abb. 2). Verwenden Sie für  $B$  den Wert  $765 \text{ cm}^{-1}$  [4, Kap. I.8; 7].
- l) Werten Sie das Spektrum aus e) aus. Was wird hier gemessen?

## 5. Literatur

### 5.1 Monographien und Lehrbücher

- [1] K. Nassau, Spektrum der Wissenschaft 12/1980, S. 65ff.
- [2] J. W. Orton, "Electric Paramagnetic Resonance", JLIFFE-BOOKS, 1968, Ch. 6.
- [3] K.-H. Hellwege, "Einführung in die Festkörperphysik", Springer-Verlag, 1981, S. 191ff.
- [4] H.L. Schläfer, G. Gliemann, "Einführung in die Ligandenfeldtheorie", Akademische Verlagsgesellschaft, 1967, Kap. I.8.
- [5] J.N. Murrell, S.F.A. Kettle, J.M. Tedder, "Valence Theory", John Wiley, 1965, Ch. 13.1-13.3.
- [6] E. Riedel, "Anorganische Chemie", 4. Auflage, de Gruyter, Berlin, 1999.

### 5.2 Originalarbeiten

- [7] Y. Tanabe, S. Sugano, "On the absorption spectra of complex ions", J. Phys. Soc. Jpn. **9** (1954) 753, 766.
- [8] S. Sugano, Y. Tanabe, "Absorption spectra of  $\text{Cr}^{3+}$  in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , A", J. Phys. Soc. Jpn. **13** (1958) 880.
- [9] S. Sugano, I. Tsujikawa, "Absorption spectra of  $\text{Cr}^{3+}$  in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , B", J. Phys. Soc. Jpn. **13** (1958) 899.

### 5.3 Experimentelles

- [10] Lock-In-Verstärker.
- [11] Verzeichnis der Eichlinien (am Messplatz).

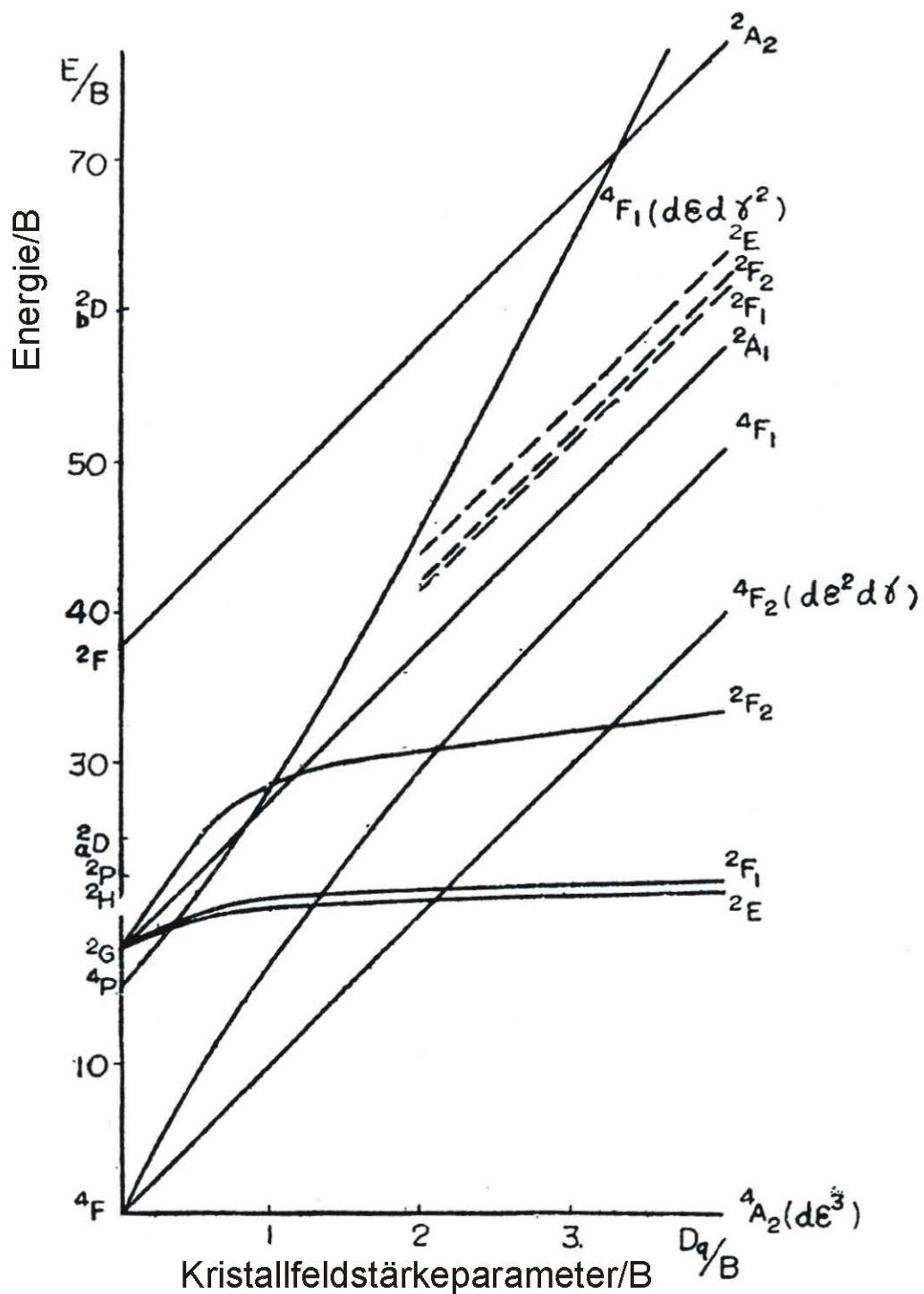


Abb. 2: Tanabe-Sugano-Diagramm für die Elektronenkonfiguration  $d^3$  [7].