

BRIEF COMMUNICATIONS

**Lumineszenz des Selten Erd-aktivierten polymorphen Perowskits
 $Sr_2Sr_{1/4}Gd_{1/2}\square_{1/4}WO_6 (= Sr_8SrGd_2\square W_4O_{24})$**

K. K. CLOB UND S. KEMMLER-SACK

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen,
 Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen, West Germany*

Received November 19, 1982; in revised form February 1, 1983

Kürzlich konnte für den polymorphen Perowskit $Sr_2Sr_{1/4}Gd_{1/2}\square_{1/4}WO_6 = Sr_8SrGd_2\square W_4O_{24}$ die reversible Umwandlung einer kubischen Hochtemperatur (HT; $a = 2 \times 8,234(3) \text{ \AA}$) in eine dichtere hexagonale Tieftemperatur (TT)-Modifikation ($a = 9,954(5) \text{ \AA}$; $c = 19,04(1) \text{ \AA}$) aufgefunden werden (1). Die mit der polymorphen Phasenumwandlung verbundenen Änderungen der Photolumineszenz werden für die mit den dreiwertigen Seltenen Erden dotierten Verbindungen $Sr_8SrGd_{2-x}SE_x\square W_4O_{24}$ ($x = 0,1$; $SE = Pr, Nd, Sm, Eu, Tb\text{--}Yb$) an Hand der Anregungs-, Emissions-, und diffusen Reflexionsspektren untersucht.

Die in einer Achatreibschale sorgfältig verriebenen Ausgangsprodukte $SrCO_3$ (Selectipur; Merck); SE_2O_3 ($SE = Nd, Sm, Eu, Gd, Dy\text{--}Yb$) bzw. $SEO_{1,75}$ ($SE = Pr, Tb$; jeweils 99,9% Rasmus & Co.) sowie W (M3N8; Ventron) wurden in Korundtiegeln (Degussit Al 23) an der Luft geglüht (HT: 3 bis 4×1 Tag bei $1200^\circ C$; Umwandlung nach TT: 6 bis 8×3 Tage bei $900^\circ C$), dazwischen erneut fein verrieben und der Reaktionsfortgang röntgenographisch ($Cu K\alpha$ -Strahlung) und an Hand der Emissionsspektren untersucht. Die Gitterkon-

stanten stimmen im Rahmen der Fehlergrenze mit denjenigen der undotierten HT- und TT-Form überein. Zur Aufnahme der Anregungs-, Emissions-, und diffusen Reflexionsspektren (Zimmertemperatur) dienten die unter (2) angeführten Geräte.

Die SE^{3+} -aktivierten HT- und TT-Modifikationen emittieren mit $SE^{3+} = Nd, Tb, Yb$ nicht im sichtbaren Gebiet; für Pr ist allein bei der TT-Form eine schwach rötlich-weiße Emission erkennbar.

Mit $SE^{3+} = Sm, Eu, Dy, Ho, Er, Tm$ zeigen die Anregungsspektren im längerwelligen Bereich $4f \rightarrow 4f$ -Übergänge und im uv eine breite strukturlose Bande bei $31000\text{--}32000 \text{ cm}^{-1}$, die einer Anregung über den charge transfer $O \rightarrow W$ innerhalb der WO_6 -Gruppen entspricht. Für Sm, Dy, Ho, Er, Tm ist der Bandenschwerpunkt in den TT-Modifikationen mit $\sim 32000 \text{ cm}^{-1}$ gegenüber $\sim 31000 \text{ cm}^{-1}$ (HT) leicht in das uv verschoben, was durch den unterschiedlichen Aufbau bedingt sein dürfte. Dagegen läßt die Eu-aktivierte TT-Form keine Verschiebung des uv-Maximums ($\sim 31000 \text{ cm}^{-1}$) erkennen (s. hierzu unter (3)). Die Emissionsspektren weisen unabhängig von der gewählten Anregungsfrequenz ausnahmslos $4f \rightarrow 4f$

Übergänge auf, die in die üblichen Bereiche fallen.

Die auffälligsten Unterschiede zwischen HT- und TT-Modifikation finden sich bei den Tm-aktivierten Verbindungen (s. die Anregungs und Emissionsspektren in Abb. 1). Die HT-Form läßt sich allein über die Wolframatgruppen ($\sim 31000 \text{ cm}^{-1}$) anregen, was zu einer sehr schwachen blauen Tm^{3+} -Emission mit Maximum bei 20800 cm^{-1} (${}^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$) führt. Die TT-Modifikation emittiert bei Wolframat-Anregung ($\sim 32000 \text{ cm}^{-1}$) ebenfalls nur schwach im Blauen (stärkste Bande bei 20800 cm^{-1}); in diesem Fall kann jedoch zusätzlich über einen $4f \rightarrow 4f$ -Übergang (${}^3H_6 \rightarrow {}^1D_2$) bei $\sim 27900 \text{ cm}^{-1}$ angeregt werden. Das zugehörige Emissionsspektrum zeigt eine um etwa 1000 cm^{-1} nach höheren Frequenzen verschobene, scharfe Bande bei 21700 cm^{-1} , wobei die Intensität um etwa den Faktor 200 zunimmt. Dagegen erscheint diese frequenzhöhere Emission bei Einstrahlung mit $\sim 32000 \text{ cm}^{-1}$ nur als schwache Bande. Da sowohl die Emission bei 20800 cm^{-1} als auch bei 21700 cm^{-1} dem gleichen Elektronenübergang im freien Ion (${}^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$) zuzuordnen sind, muß die beobachtete unterschiedliche Bandenlage auf Ligandenfeldeffekte—hervorgerufen durch Änderungen in der Tm^{3+} -Umgebung—zurückgehen. Hieran ist zu erkennen, daß in der HT- und TT-Modifikation verschiedene Tm-Zentren vorliegen, wobei die bei 20800 cm^{-1} emittierenden bevorzugt über Wolframatgruppen und diejenigen, die bei 21700 cm^{-1} emittieren, über den $4f \rightarrow 4f$ -Übergang ${}^3H_6 \rightarrow {}^1D_2$ anregbar sind. Nachdem die Emission bei 21700 cm^{-1} in der HT-Form nicht erkennbar ist, können die zugehörigen Tm^{3+} -Zentren erst bei der Umwandlung nach TT entstehen.

Aus den Veränderungen der Anregungs- und Emissionsspektren der HT- und TT-Modifikationen mit den anderen SE^{3+} -Ionen Sm, Eu, Dy, Ho, Er geht ebenfalls die Gegenwart verschiedener SE^{3+} -Zentren

hervor, die sich allerdings nicht vergleichbar selektiv wie die einzelnen Tm^{3+} Zentren anregen lassen. Für die in den TT-Formen vorherrschend vorhandenen Emissionszentren geht die Bevorzugung des $4f \rightarrow 4f$ -Anregungswegs aus einer um etwa den Faktor 5 bis 40 intensiveren Emission (bei Einstrahlung in denselben Übergang) hervor. Mit Ausnahme von $SE^{3+} = \text{Eu} (3)$ sind alle $4f \rightarrow 4f$ -Übergänge der Konzentrationslöschung unterworfen; insbesondere werden hiervon die Übergänge im nahen IR betroffen (s.u.), die bereits für $x = 0,5$ vollständig (Ho, Er, Tm) bzw. weitgehend (Nd) verschwunden sind.

Ein Vergleich der relativen Intensitäten bei $4f \rightarrow 4f$ - und Wolframat-anregung ergibt, daß letztere in den HT-Modifikationen gegenüber den entsprechenden TT-Formen um etwa den Faktor 2–3 intensiver ausfällt und damit dieser Anregungsweg für die dort vorherrschenden Emissionszentren entsprechend begünstigt ist. In keinem Fall läßt sich bei einer Anregung in die Wolframatgruppen jedoch eine Wolframat-Emission beobachten, so daß bei Zimmertemperatur eine Energieübertragung auf die SE^{3+} -Zentren stattfindet.

Die diffusen Reflexionsspektren der SE^{3+} -dotierten HT- und TT-Modifikationen (Abb. 2) zeigen im uv übereinstimmend den Anstieg zum CT $O \rightarrow W$; in der unaktivierten TT-Form liegt der Wendepunkt im CT-Anstieg mit $\sim 26700 \text{ cm}^{-1}$ gegenüber der HT-Form ($\sim 25500 \text{ cm}^{-1}$) um $\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ energiereicher. In der Lage der Wolframat-anregungsmaxima werden zwischen HT und TT Energieunterschiede von der gleichen Größenordnung gefunden (s.o.). Für $SE^{3+} = \text{Pr, Tb}$ sind dem CT $O \rightarrow W$ zusätzlich $4f \rightarrow 5d$ -Übergänge ($4f^2 \rightarrow 4f^5d(\text{Pr})$ bzw. $4f^8 \rightarrow 4f^75d^1(\text{Tb})$) vorgelagert. Der energiearme Teil läßt ausnahmslos $4f \rightarrow 4f$ -Übergänge erkennen, die in der Mehrzahl der Fälle ihren Ausgang vom Grundzustand (bzw. bei Eu^{3+} auch von 7F_1) nehmen und in die für die betreffenden freien SE^{3+} -Ionen

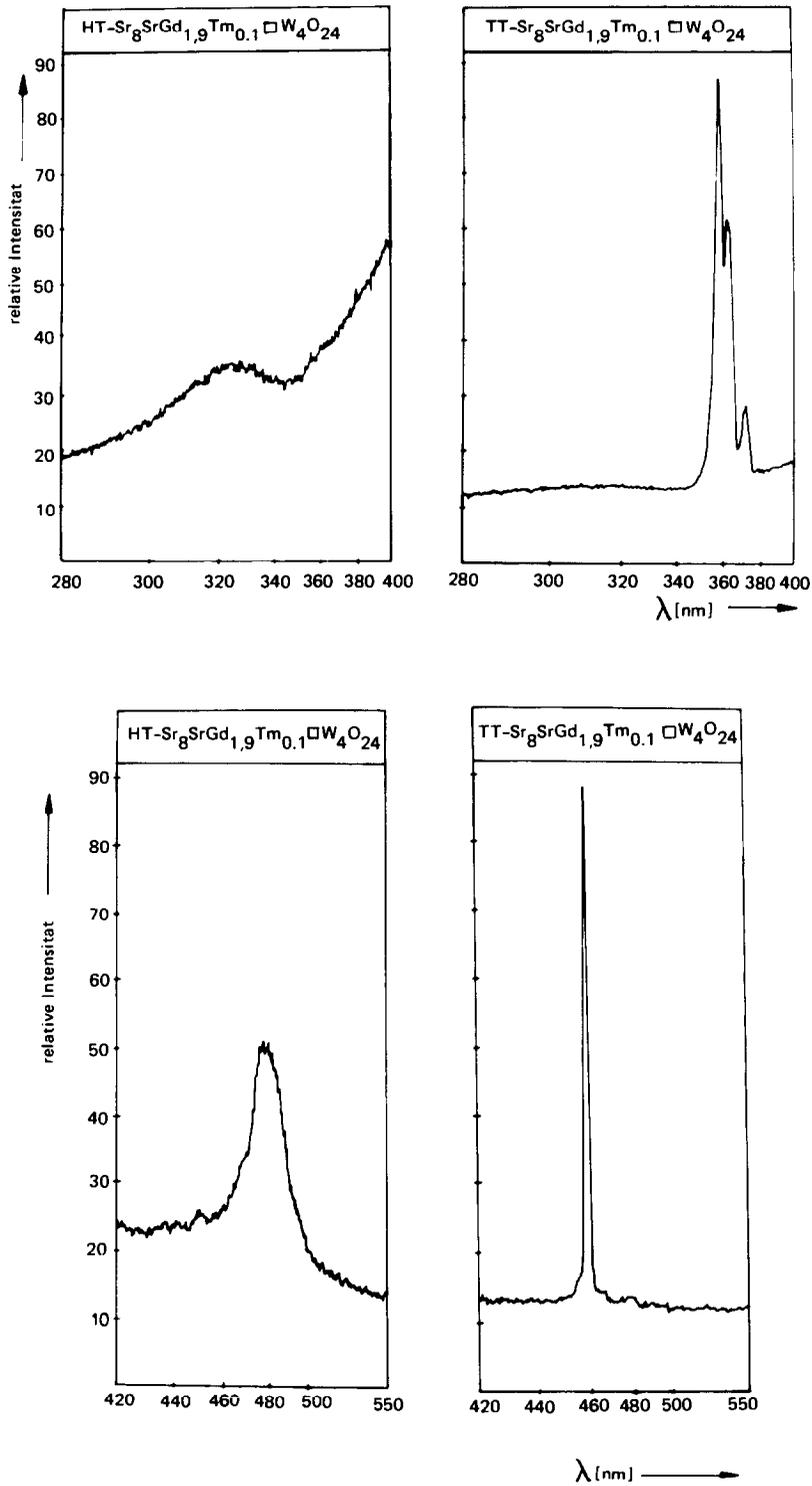


ABB. 1. Anregungs- (oben) und Emissionsspektren (unten) für HT- und TT-Sr₈SrGd_{1.9}Tm_{0.1}W₄O₂₄.

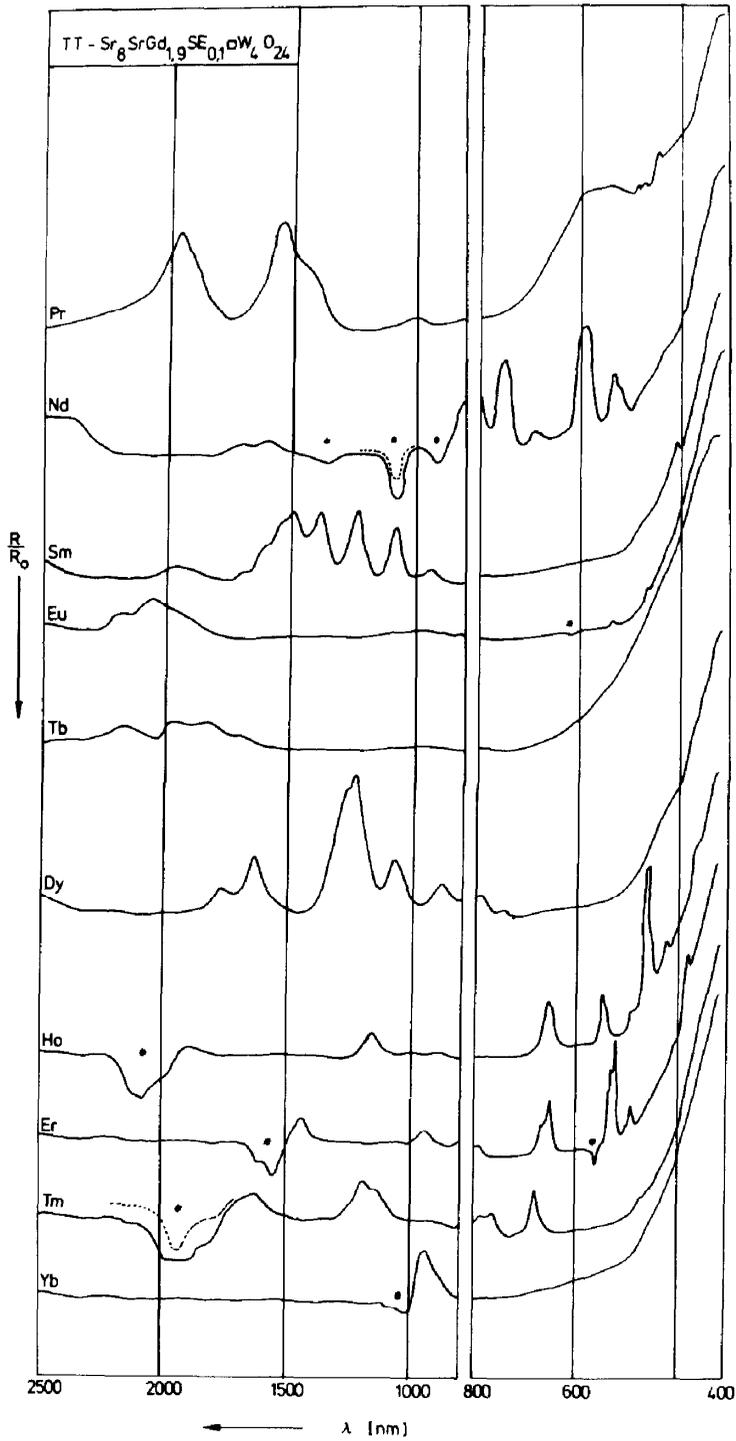


ABB. 2. Diffuse Reflexionsspektren von TT-Sr₈SrGd_{1.9}SE_{0.1}□W₄O₂₄ (SE = Pr, Nd, Sm, Eu, Tb-Yb; gestrichelte Kurven mit um 50% verminderter Intensität registriert).

üblichen Bereiche fallen. Im Gebiet des jeweils selben Elektronenübergangs sind zwischen den HT- und TT-Spektren an unterschiedlichen Strukturierungen sowie an Intensitätsumverteilungen Ligandenfeldänderungen und damit die Gegenwart verschiedener SE^{3+} -Zentren zu erkennen. Für $SE^{3+} = \text{Nd, Eu, Ho, Er, Tm, und Yb}$ treten neben den Absorptionsbanden zusätzliche Emissionen auf (in Abb. 2, jeweils mit einem Stern gekennzeichnet), die ausnahmslos laseraktiven Übergängen entsprechen. Für $SE^{3+} = \text{Ho, Er, Tm, und Yb}$ wächst ihre Intensität beim Übergang nach TT jeweils an.

Dank

Frau A. Ehmman und Frau R. Hüpper gilt unser Dank für ihre Hilfe. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung der Arbeit.

Literatur

1. S. KEMMLER-SACK UND A. EHMANN, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **479**, 184 (1980).
2. S. KEMMLER-SACK, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **489**, 55 (1982).
3. S. KEMMLER-SACK UND B. BETZ, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.