

Kathodolumineszenz der neuen Selten Erd-aktivierten Granate $A_2A'Sb_2Zn_3O_{12}$ ($A = Gd, Y; A' = Sr, Ca$)

R. BRAUN UND S. KEMMLER-SACK*

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen, Auf der
Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen, Bundesrepublik Deutschland*

Received October 14, 1985; in revised form December 16, 1985

By activation of the new garnet host lattices $A_2A'Sb_2Zn_3O_{12}$ ($A = Gd, Y; A' = Sr, Ca$) with the trivalent rare earth ions ($Ln^{3+} = Pr, Eu, Tb, Tm$) a cathodoluminescence in the visible region is observed. The influence of the electronic structure and concentration of the activator on the relative intensity as well as the host lattice participation in the energy transfer processes are discussed. © 1986 Academic Press, Inc.

Einführung

Bei Kathodenstrahlanregung können zu den Isolatoren gehörende, Selten Erd-aktivierte oxidische Wirtsgitter Lumineszenz im sichtbaren Gebiet zeigen. Nach Modellvorstellungen zum Lumineszenzmechanismus (1, 2; sowie die dort zitierte Literatur) lassen sich bezüglich des Einfangquerschnitts für die thermalisierten Elektronen-Loch-Paare (e^-h^+) und der Übertragungsrate der Rekombinationsenergie zwei Gruppen von Aktivatorgruppen unterscheiden. Für die aufgrund ihrer Redox-eigenschaften zu einem Ladungswechsel befähigten Aktivatorgruppen Ce^{3+} , Pr^{3+} , Tb^{3+} (Defektelektronenfallen) bzw. Eu^{3+} (Elektronenfälle) ist der Einfangquerschnitt hoch. Die Übertragungsrate ist ebenfalls hoch, da die Ionen über stark paritätserlaubte Übergänge knapp unterhalb der Absorptionskante des Wirtsgitters verfügen

($4f \rightarrow 5d$ -Übergänge für Ce^{3+} , Pr^{3+} , Tb^{3+} ; charge transfer (CT) $O \rightarrow Eu^{3+}$ für Eu). Dagegen besitzen die zur zweiten Gruppe gehörenden Aktivatorgruppen Sm^{3+} , Gd^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , und Tm^{3+} innerhalb der verbotenen Zone allein paritätsverbotene $4f \rightarrow 4f$ -Übergänge und vermögen Ladungsträger nur schwach zu binden. Die Kathodolumineszenzemission ist stets gering.

Ozawa (3) unterteilt die Ln^{3+} -Aktivatoren ebenfalls in 2 Gruppen: Ionen mit Möglichkeit zum Wertigkeitswechsel ($Ln^{3+} \rightarrow Ln^{2+}$: Eu, Dy, Sm ; $Ln^{3+} \rightarrow Ln^{4+}$: Pr, Tb) stellen Rekombinationszentren der e^-h^+ -Paare dar. In die zweite Gruppe fallen Ln^{3+} -Ionen ohne Wertigkeitswechsel (z.B. Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+}), die ausschließlich direkt (über Primär- oder Sekundärelektronen) anregbar sind; die Kathodolumineszenz (CL) bleibt in der Regel schwach. Für die Aktivatorgruppen Pr^{3+} , Tb^{3+} wurde gezeigt, daß sie je nach Wirtsgitter auch in die zweite Gruppe fallen können.

Für die Aktivierung der neuen Granat-Wirtsgitter $A_2A'Sb_2Zn_3O_{12}$ ($A = Gd, Y; A'$

* Autor zu dem alle Korrespondenz gesendet werden soll.

TABELLE I
RELATIVE STRAHLUNGSLEISTUNG (S_{rel}) DER
DOTIERTEN GRANATSYSTEME $A_{2-x}Ln_xA'Sb_2Zn_3O_{12}$
($A = Gd, Y$ UND $A' = Sr, Ca$)

Aktivator Ln	A.-Konzentration x	S_{rel} des Typs			
		GS: Ln	GC: Ln	YS: Ln	YC: Ln
Pr	0,1	134	117	131	75
	0,01	166	142	160	137
	0,0001	15	18	15	16
Eu	0,1	13	13	22	16
	0,3	31			
Tb	0,1	17	19	17	24

= Sr, Ca) wurden die Ln^{3+} -Ionen Pr, Eu, Tb, Tm ausgewählt und die bei Kathodenstrahlanregung ablaufenden Lumineszenzprozesse unter Berücksichtigung der Ergebnisse der Photolumineszenz (PL)-Messungen untersucht.

Experimenteller Teil

Zur Darstellung der Ln^{3+} -aktivierten Wirtsgitter $Gd_{2-x}Ln_xSrSb_2Zn_3O_{12}$ (im folgenden mit GS: Ln_x abgekürzt); $Gd_{2-x}Ln_xCaSb_2Zn_3O_{12}$ (GC: Ln_x); $Y_{2-x}SrSb_2Zn_3O_{12}$ (YS: Ln_x) und $Y_{2-x}Ln_xCaSb_2Zn_3O_{12}$ (YC: Ln_x) wurde das in einer Achatreibschale sorgfältig verriebene stöchiometrische Gemisch der Ausgangsprodukte Ln_2O_3 ($Ln = Y$ (99,99%), Eu (99,99%), Gd (99,9%); Rhône Poulenc bzw. Tm (99,9%); Rasmus & Co.) bzw. $LnO_{1,75}$ ($Ln = Pr$ (99,9%; Ventron), Tb (99,9%; Rhône Poulenc); für kleine Pr^{3+} -Konzentrationen wurde $PrO_{1,75}$ in HNO_3 (p.A.; Merck) gelöst und dem homogenisierten Gemisch der restlichen Reaktionspartner zugetropft); $SrCO_3$ (Lumipur; Riedel de Haën) bzw. $CaCO_3$ (99,9975%; Ventron); Sb_2O_3 (Ultrapure; Ventron) und ZnO (Ultrapure; Ventron) in Korundtieglern (Degusit A123) an der Luft 5×10 min bei $700^\circ C$ sowie 2×2 bis 5×2 Stunden bei $1300^\circ C$ geglüht, dazwischen erneut verrieben und der Reaktionsfortgang röntgenographisch

(Pulverdiffraktometer von Philips; $CuK\alpha$ -Strahlung) und gravimetrisch verfolgt. Zum Ausgleich der in einigen Fällen auftretenden geringen Gewichtsverlusten wurden 2–4% ZnO (bezogen auf die ZnO -Einwaage) zugesetzt.

Die ausnahmslos weißen Verbindungen kristallisieren in einem kubischen Granatgitter; die Auslöschungsbedingungen entsprechen der Raumgruppe $Ia3d$. Die Gitterkonstanten der aktivierten Granate liegen jeweils nahe bei den Werten der reinen Wirtsgitter (GS: $a = 12,716(5) \text{ \AA}$; YS: $a = 12,657(5) \text{ \AA}$; GC: $a = 12,616(5) \text{ \AA}$; YC: $a = 12,553(5) \text{ \AA}$; die Pyknometerdichte ($22,2^\circ C$; Sperrflüssigkeit n -Oktan) steht in Übereinstimmung mit der Röntgendichte (z.B. GS: $\rho_{gef} = 6,51(5)$; $\rho_{ber} = 6,68 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; YS: $\rho_{gef} = 5,73(5)$; $\rho_{ber} = 5,88 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$). Die Verbindungen sind weder in Säuren (HCl , HBr , HNO_3 , H_2SO_4 , Königswasser) noch in Laugen ($NaOH$ oder NH_3) löslich.

Zur Messung der CL wurde wie unter (4) verfahren. Zur Aufnahme der PL-Anregungs- und -Emissionsspektren fanden zwei Einfachmonochromatoren M4Q2 (Zeiss), eine Xenon-Hochdrucklampe XB0 450 (Osram), der Photomultiplier R636 (Hamamatsu) sowie ein Boxcar Averager Modell 162 mit dem gated Integrator Modell 164 (beide EG&G, Princeton Applied Research) Verwendung.

Ergebnisse

Bei Kathodenstrahlanregung zeigen die mit $Ln^{3+} = Pr, Eu, Tb$ aktivierten Wirtsgitter eine weiße (Pr), rote (Eu) bzw. grüne (Tb) Emission. Die erzielten relativen Strahlungsleistungen (S_{rel}) sind stark unterschiedlich; Tab. I zeigt einige Beispiele. Bei Tm-Aktivierung wird eine lediglich geringere Emission erhalten.

Pr^{3+} -Aktivierung. Die Pr-Konzentration wurde über einen Bereich von $10^{-4} \leq x \leq 0,15$ variiert. Die optimale Aktivatorkonzentration

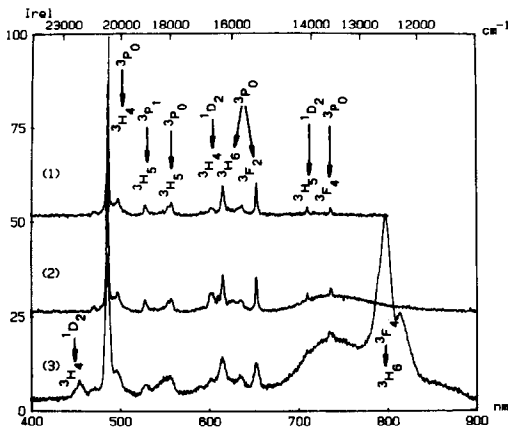


ABB. 1. Kathodolumineszenzspektrum von GS: $Pr_{0,1}$ (1); GS: $Pr_{0,0001}$ (2), und GS: $Tm_{0,1}$ (3).

zentration liegt bei $x \sim 0,01$. Die beiden Srhaltigen Wirtsgitter GS und YS ergeben etwas höhere S_{rel} als GC und YC; sie erreichen etwa 15% des Weiß-Leuchtstoffs $Y_2SiO_5:Ce,Tb$ (Riedel de Haen). Abb. 1 zeigt die CL-Spektren am Beispiel von GS: $Pr_{0,1}$ und GS: $Pr_{0,0001}$. Für GS: $Pr_{0,1}$ werden ausschließlich $4f \rightarrow 4f$ -Übergänge im Pr^{3+} -Termssystem beobachtet. Bei GS: $Pr_{0,0001}$ tritt daneben eine breite Bande bei ~ 720 nm auf; ein Vergleich mit der CL von deformiertem ZnO (5) ergibt, daß es sich vermutlich um eine Emission von defekten Zink-Sauerstoff-Gruppierungen handelt. Gegenüber GS: $Pr_{0,1}$ zeigt bei GS: $Pr_{0,0001}$ die Bandengruppe vom Typ $1D_2 \rightarrow 3H_4$ einen leichten Intensitätsgewinn (Abb. 1). Dieser Effekt ist deutlich geringer als er von Szymański (6, 7) bei Pentaphosphaten beobachtet wurde, so daß keine Steigerung der Lumineszenzintensität eintritt und die Farbe der Emission weiß bleibt.

Eu^{3+} -Aktivierung. Die Eu -Emission zeigt ein vergleichsweise geringes S_{rel} , das bei etwa 3% von Standard-Leuchtstoffen liegt, während bei UV-Anregung die Intensität von Standard-Leuchtstoffen erreicht wird. Die optimale Aktivatorkonzentration beträgt $x \sim 0,3$ bis $0,4$. In den CL-Spektren

(Abb. 2 für GS: $Eu_{0,3}$) treten ausschließlich $4f \rightarrow 4f$ -Übergänge im Termssystem von Eu^{3+} auf. Die beobachteten Auswahlregeln ($5D_0 \rightarrow 7F_2$ dominierend; $5D_0 \rightarrow 7F_0$ nicht beobachtbar) stehen in Übereinstimmung mit der Besetzung einer Lage der Punktsymmetrie D_2 (Dodekaederplatz) durch Eu^{3+} , was aufgrund der Radienverhältnisse zu erwarten ist.

Tb^{3+} -Aktivierung. Die S_{rel} -Werte bleiben im Vergleich zur Pr -Dotierung gering. Im CL-Spektrum (Abb. 2) treten neben Übergängen vom Typ $5D_4 \rightarrow 7F_1$ mit geringerer Intensität auch solche vom Typ $5D_3 \rightarrow 7F_1$ auf. Daneben läßt sich eine breite, schwache Bande bei ~ 720 nm erkennen, die ebenso wie bei GS: $Pr_{0,0001}$ vermutlich auf eine Emission von defekten Zink-Sauerstoff Gruppierungen zurückzuführen ist.

Tm^{3+} -Aktivierung. Im CL-Spektrum von GS: $Tm_{0,1}$ (Abb. 1) treten neben zwei $4f \rightarrow 4f$ -Übergängen im Tm^{3+} -Termssystem mit hoher Intensität Pr^{3+} -Banden (die auf eine Verunreinigung der Ausgangsprodukte zurückzuführen sind; vgl. das Spektrum von GS: $Pr_{0,1}$ in Abb. 1) sowie die Emission der defekten Zink-Sauerstoff-Gruppierungen bei ~ 720 nm auf.

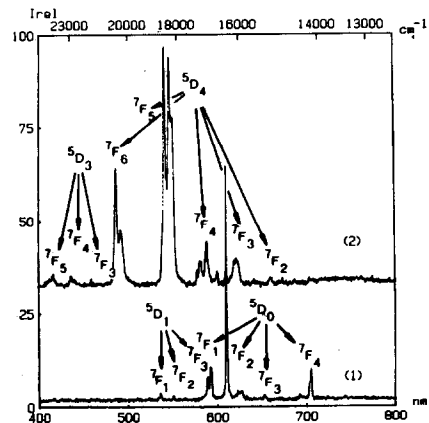


ABB. 2. Kathodolumineszenzspektrum von GS: $Eu_{0,3}$ (1) und GS: $Tb_{0,1}$ (2).

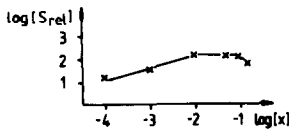


Abb. 3. Konzentrationsabhängigkeit der relativen Strahlungsleistung S_{rel} von GS:Pr_x für $10^{-4} \leq x \leq 0,15$.

Diskussion

Für die hier untersuchten Wirtsgitter GS, YS, GC, und YC sind bei Aktivierung mit $Ln^{3+} = Pr, Eu, Tb$ die Voraussetzungen für eine wirkungsvolle CL gegeben. Aufgrund ihrer Redoxeigenschaften besitzen die drei Aktivatoren einen hohen Einfangquerschnitt für die e^-h^+ -Paare. Die für eine hohe Übertragungsrate der Rekombinationsenergie erforderlichen erlaubten dipolaren Übergänge knapp unterhalb der Bandkante der reinen Wirtsgitter (~ 255 nm) sind ebenfalls vorhanden. Bei Aktivierung mit Pr^{3+} bzw. Tb^{3+} treten $4f \rightarrow 5d$ -Übergänge vom Typ $4f^2 \rightarrow 4f^5d$ (Pr^{3+}) bzw. $4f^8 \rightarrow 4f^75d$ (Tb^{3+}) bei ~ 295 nm auf. In den Eu^{3+} -dotierten Proben liegt die erste CT-Bande $0 \rightarrow Eu^{3+}$ bei ~ 270 nm. Sowohl für Eu^{3+} - als auch für Tb^{3+} -Aktivierung wird jedoch eine deutlich schwächere CL als bei Pr^{3+} -Dotierung beobachtet.

Bei den Pr^{3+} -aktivierten Verbindungen ergibt die Untersuchung der Konzentrationsabhängigkeit (Abb. 3) den von Ozawa geforderten Verlauf für eine Anregung über mobile e^-h^+ -Paare (3). Dagegen stellt der Aktivator Tb^{3+} entweder eine weniger wirksame Defektelektronenfalle dar oder es liegt die von Ozawa beschriebene Möglichkeit einer direkten $4f$ -Anregung vor (3). Ein Vergleich der bei Einstrahlung in den $4f \rightarrow 5d$ -Übergang bzw. der bei direkter $4f$ -Anregung erhaltenen PL-Emissionsspektren mit dem CL-Spektrum (Abb. 2) ergibt eine Übereinstimmung für das bei $4f$ -Anregung erhaltene Spektrum. Dort werden ebenso

wie im CL-Spektrum Tb^{3+} -Übergänge vom Typ $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ und $^5D_3 \rightarrow ^7F_J$ beobachtet. Dagegen fehlen bei $4f \rightarrow 5d$ -Einstrahlung die Übergänge $^5D_3 \rightarrow ^7F_J$, denn über den energetisch relativ niedrig liegenden $4f^75d$ -Term von Tb^{3+} erfolgt eine Übertragung der Anregungsenergie nach 5D_4 (Abb. 4). Aus dem Auftreten der Übergänge $^5D_3 \rightarrow ^7F_J$ im CL-Spektrum kann daher gefolgert werden, daß mit Elektronenstrahlen eine der $4f$ -Anregung des Tb^{3+} entsprechende direkte und daher wenig wirksame Anregung erfolgt. In den PL-Emissionsspektren der Eu^{3+} -aktivierten Wirtsgitter läßt sich eine Abhängigkeit von der verwendeten Anregungsenergie (Einstrahlung in den CT bzw. in das $4f$ -Niveau) nicht feststellen, so daß keine Rückschlüsse auf die bei Verwendung von Elektronenstrahlen ablaufenden Anregungsprozesse gezogen werden können.

Die geringen S_{rel} -Werte der Tm-aktivierten Proben stehen in Übereinstimmung mit den von Robbins *et al.* (1, 2) sowie von Ozawa (3) entwickelten Modellvorstellungen. Die beobachtete Emission von Pr^{3+} sowie der defekten Zink-Sauerstoff-Gruppierungen zeigt, daß diese mit Tm^{3+} bei der

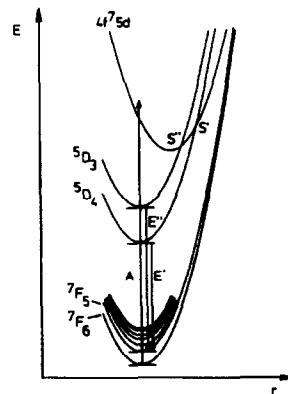


Abb. 4. Schematisches Konfigurationskoordinatendiagramm von Tb^{3+} .

Aufnahme der Anregungsenergie erfolgreich in Konkurrenz treten.

Dank

Wir danken dem Bundesministerium für Forschung und Technologie für die Unterstützung der Arbeit. Der Firma Rhône Poulenc gilt unser Dank für die Überlassung einiger Selten Erdoxide. Frau A. Ehmann und Frau R. Hüpper danken wir für ihre Hilfe. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser Dank für die Förderung der Untersuchung.

References

1. D. J. ROBBINS, *J. Electrochem. Soc.* **127**, 2694 (1980).
2. D. J. ROBBINS, B. COCKAYNE, B. LENT, UND J. L. GLASPER, *J. Electrochem. Soc.* **126**, 1556 (1979).
3. L. OZAWA, *J. Electrochem. Soc.* **128**, 140 (1981).
4. R. BRAUN, R. OTTO, W. WISCHERT, UND S. KEMMLER-SACK, *Z. Naturforsch. A* **40**, 503 (1985).
5. J. PIQUERAS UND E. KUBALEK, *Solid State Commun.* **54**, 745 (1985).
6. M. SZYMAŃSKI, *J. Lumin.* **28**, 87 (1983).
7. M. SZYMAŃSKI, *J. Lumin.* **29**, 433 (1984).