

Untersuchungen an Chrom-Leuchtzentren in Magnesiumtitanat

R. DITTMANN, D. HAHN und J. STADE

Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Institut Berlin

Herrn Professor Dr.-Ing. H. GOBRECHT zum 60. Geburtstag gewidmet

(Z. Naturforsch. **24 a**, 1323—1328 [1969]; eingegangen am 6. Juni 1969)

Chromium activated powdery Mg_2TiO_4 was prepared using the oxides MgO and TiO_2 with LiCl as a flux. The preparation was realized by two annealing processes one after another at 850°C and 1400°C for activated specimens and for samples without activator.

The excitation spectra were measured at room temperature and 77 K . The difference in remission was investigated at 293 K for activated samples and specimens without chromium and also the difference in absorption for the same samples.

The excitation-, remission- and absorption spectra show three peaks with a different behaviour if the activator concentration increases. Therefore the chromium luminescence centres in the Mg_2TiO_4 prove to be Cr^{3+} -ions surrounded by six oxygen ions and chromium clusters respectively. The assumption of two different luminescence centres is supported by the results of the emission spectra.

An energy transfer exists between these two types of centres and depends on the activator concentration.

Magnesium-Titanat, Mg_2TiO_4 , besitzt die Kristallstruktur eines inversen Spinells, d.h. im Sauerstoffgrundgitter sind Zwischengitterplätze vorhanden, die entweder von 4 oder 6 O^{2-} -Ionen umgeben sind.

Wird das Magnesiumtitanat mit vierwertigem Mangan dotiert, erhält man einen Leuchtstoff, der bei der Anregung mit Strahlung von $250\text{--}500\text{ nm}$ eine rote Lumineszenz zeigt. Das Leuchtzentrum ist dabei das vierwertige Mn -Ion, welches auf einem Oktaederplatz im Spinellgitter von 6 O^{2-} -Ionen umgeben wird^{1,2}

Das dreiwertige Chrom-Ion stimmt nun hinsichtlich der Elektronenkonfiguration ($3d^3$) mit dem Mn^{4+} überein. Auch bezüglich der Ionenradien besteht für beide Ionen kein großer Unterschied ($\text{Mn}^{4+} = 0,60\text{ \AA}$, $\text{Cr}^{3+} = 0,63\text{ \AA}$). Es ist daher die Frage interessant, ob beim Ersatz des Mn^{4+} durch das Cr^{3+} als Aktivatorion die Ergebnisse hinsichtlich des Leuchtzentrums bestätigt werden, oder inwieweit die Lumineszenzeigenschaften des mit verschiedenen Ionen aktivierten Mg_2TiO_4 voneinander abweichen werden, denn die Fluoreszenz des Rubins, in dem das Chromion ebenfalls von 6 Sauerstoffionen oktaedrisch koordiniert ist, beruht nachweislich auf der Existenz von Leuchtzentren verschiedenen Typs. Neben einfachen Cr^{3+} -Ionen und größeren Ionen-Ballungen (engl. „cluster“) sind es

vor allem austauschgekoppelte Chromionen-Paare, denen die Emission von zum Teil sehr scharfen Linien im roten Spektralbereich zuzuschreiben ist³. Beim $\text{Mg}_2\text{TiO}_4 : \text{Cr}^{3+}$ könnte danach auch die Möglichkeit bestehen, neben dem Cr^{3+} -Ion noch Chromionen-Paare bzw. größere Cr^{3+} -Ansammlungen als Leuchtzentren vorzufinden. Eine Antwort auf diese Frage müßte aus der Konzentrationsabhängigkeit der Anregungsspektren zu erhalten sein. Ein hier unterschiedliches Verhalten der einzelnen Anregungsmaxima würde für die Existenz verschiedener Leuchtzentren sprechen. Daraus ergibt sich dann allerdings die Frage nach dem Mechanismus der Anregung, nämlich, ob die verschiedenen Zentren selbst absorbieren, vom Grundgitter Energie aufnehmen oder ob zwischen den unterschiedlichen Zentren eine Energieübertragung stattfindet.

Außerdem sollte geklärt werden, ob die speziellen Spinellstrukturen Einfluß auf das Emissionsspektrum der Leuchtstoffe haben. Man kennt nämlich im Einzelnen normale und inverse Spinelle⁴, die sich in der Anordnung sogenannter A- und B-Kationen unterscheiden. Bekanntlich besteht ein Zusammenhang zwischen der Leitfähigkeit bzw. dem magnetischen Verhalten bestimmter Spinellverbindungen und dem spezielleren Spinelltypus, dem die jeweilige Substanz angehört.

Sonderdruckanforderungen erbeten an Prof. Dr. D. HAHN, Physikalisch-Technische Bundesanstalt, D-1000 Berlin 10, Abbe-Str. 2—12.

¹ R. DITTMANN u. D. HAHN, Z. Phys. **207**, 484 [1967].

² R. DITTMANN, Z. Phys. **216**, 183 [1968].

³ G. F. IMBUSCH, Phys. Rev. **153**, 326 [1967].

⁴ H. G. F. WINKLER, Struktur und Eigenschaften der Kristalle, Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1955.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition “no derivative works”). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Die publizierten Ergebnisse sind hinsichtlich der obenangeschnittenen Fragen nicht so umfangreich, daß sich aus ihnen eine Beantwortung ergäbe. Das chromaktivierte Magnesium-ortho-Titanat wurde bisher nur hinsichtlich seines Emissionsspektrums von DEUTSCHBEIN⁵ untersucht. Daher schien es wünschenswert, am chromdotierten Mg_2TiO_4 erneut Untersuchungen durchzuführen.

Die Untersuchungen fanden an pulverförmigen Präparaten statt und erstreckten sich auf die Remissions-, Absorptions-, Anregungs- und Emissionsspektren, die bei verschiedenen Temperaturen gemessen wurden.

Experimentelles

Zur Anregung diente eine Xe-Lampe (XBO 450 W) bzw. eine Hg-Lampe (HBO 200). Die Strahlung wurde mittels eines Doppelprismen-Monochromators (Kipp) spektral zerlegt und mit Hilfe von Quarzlinsen auf die Leuchtstoffprobe, die sich in einem Kryostaten befand, konzentriert.

Zur Aufnahme der Anregungsspektren wurde die integrale Strahllichte der Lumineszenz mit einem Photovervielfacher registriert, dem zur Messung der Emissionsspektren ein Gitter-Monochromator vorgeschaltet wurde. Die geringe relative spektrale Strahllichte der Lumineszenz machte hierbei den Einsatz eines Lock-in-Verstärkers erforderlich.

Die Präparation erfolgte mit Hilfe eines Flußmittels, welches einerseits zur Ladungskompensation diente und andererseits das Entstehen eines Zwischenproduktes begünstigte, aus dem sich dann das gewünschte ortho-Titanat bildete. Am geeignetsten erwies sich LiCl als Flußmittel. Die endgültige Herstellung erfolgte nach einem kombinierten Flußmittel-Hochtemperaturverfahren.

Aus dem molaren Gemisch $2 \text{MgO} + \text{TiO}_2$, welchem die gewünschte Aktivatorkonzentration als wäßrige Lösung

zugesetzt worden war, wurde eine Aufschlammung bereitet, die zunächst einem Trocknungs- und danach bei 1200°C einem Glühprozeß unterworfen wurde. Der so entstandenen Substanz wird die doppelte Gewichtsmenge LiCl zugesetzt und das Gemisch bei $850\text{--}900^\circ\text{C}$ 4–6 h geglüht. Nach dem Auswaschen ergibt sich als Zwischenprodukt ein Gemisch aus Mg_2TiO_4 , MgTiO_3 , MgTi_2O_5 , MgO und TiO_2 , was durch Debye-Scherrer-Aufnahmen festgestellt werden konnte. Vor allem scheint durch das Flußmittel die Bildung des MgTi_2O_5 begünstigt zu sein, welches sich mit den Ausgangsmaterialien MgO und TiO_2 sowie dem MgTiO_3 bei einer Temperatur von 1400°C zu Mg_2TiO_4 umsetzt.

Ergebnisse

Um die Absorptionsverhältnisse zu untersuchen, wurden bei Zimmertemperatur von chromdotierten und nichtaktivierten Mg_2TiO_4 -Proben die Remissionsspektren im Wellenlängenbereich von 240 nm bis 650 nm gemessen und danach die Differenz des spektralen Remissionsvermögens der aktivierten und unaktivierten Probe gebildet. Abbildung 1 zeigt im Verlauf der Differenzkurve drei Maxima, die bei 350 nm, 420 nm und 620 nm liegen. Das Auftreten von drei Maxima im Verlauf der Differenzkurve für das chromaktivierte Titanat stellt einen deutlichen Unterschied zu manganaktivierten Titanatphosphoren dar, da für diese in der entsprechenden Kurve nur zwei Maxima bei 320 nm und 480 nm auftreten². Da die Präparation der Proben sowie der Remissionsschichten jeweils gleich war, können die Unterschiede in den beiden Verläufen der spektralen Remission nur durch den Aktivator verursacht werden.

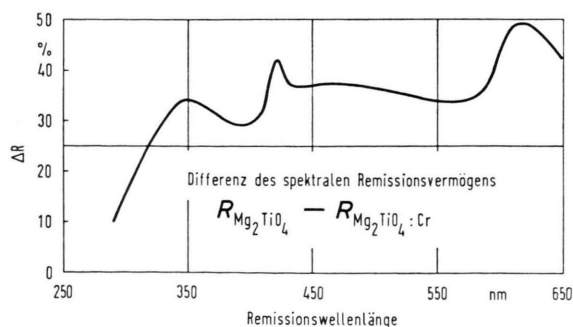


Abb. 1. Differenz des spektralen Remissionsvermögens zwischen unaktiviertem und aktiviertem Mg_2TiO_4 .

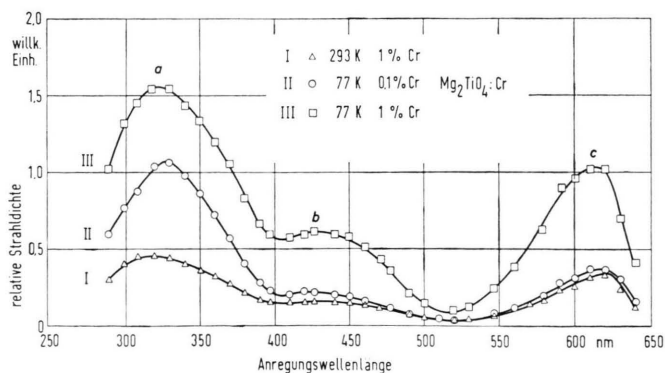


Abb. 2. Anregungsspektren von $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:\text{Cr}^{3+}$ für verschiedene Temperaturen.

⁵ O. DEUTSCHBEIN, Physikal. Z. **33**, 874 (1932).

Zur Überprüfung der Remissionsspektren wurden Absorptionmessungen durchgeführt. Dazu wurden aus einer Mischung von KBr und dem Leuchtstoff bzw. reinem Mg_2TiO_4 0,9 mm dicke Tabletten gepreßt, die 2 Gew.-Proz. der zu untersuchenden Substanz enthielten. Die auf diese Weise erhaltenen Absorptionsspektren zeigten Maxima bei 320 nm, 425 nm und 620 nm.

Da sich die Remissionsspektren aufgrund experimenteller Schwierigkeiten nur bei Zimmertemperatur messen ließen, wurden außerdem noch die Anregungsspektren aufgenommen, da diese sowohl bei Zimmertemperatur als auch bei 77 K untersucht werden konnten. Dabei ergab sich, daß die spektrale Lage der Maxima bei den Anregungsspektren bei 293 K und 77 K, sowie die Maxima der Differenz des spektralen Remissionsvermögens innerhalb der Fehlergrenze die gleiche ist. Abbildung 2 zeigt den Verlauf der integralen Strahl-dichte der Lumineszenz in Abhängigkeit von der

Anregungswellenlänge, wobei die Aktivatorkonzentration einen Parameter für jede Kurve darstellt und die Anregung des Leuchtstoffes stets mit konstanter Photonenzahl im untersuchten Anregungsbereich erfolgte. Eine Vergleich zwischen dem Verlauf für eine Probe mit 0,1% Cr- und 1% Cr-Dotierung (Kurve II und III jeweils bei 77 K) zeigt zunächst, daß die integrale Strahldichte erwartungsgemäß wächst. Darüberhinaus ist aber noch zu erkennen, daß die integrale Strahldichte der Maxima b (426 nm) und c (620 nm) wesentlich stärker anwächst als die des Maximums a (320 nm), wenn die Konzentration des Aktivators von 0,1% auf 1% Cr erhöht wird, und zwar wächst bei Erhöhung der Chromkonzentration das Maximum a um den Faktor 1,4, hingegen die Maxima b, c um den Faktor 2,8.

Dieses unterschiedliche Verhalten des Maximums a einerseits und der Maxima b, c andererseits, läßt darauf schließen, daß für sie offensichtlich zwei verschiedene Chrom-Zentren verantwortlich sind. Die Auswertung der Anregungs- bzw. Remissions- und Absorptionsspektren erfolgt mit Hilfe der von ORGEL⁶ berechneten Energieaufspaltungsdiagramme für Ionen der Elektronenkonfiguration $3d^3$ entweder in oktaedrischen oder tetraedrischen Kristallfeldern. Dabei ergab sich, daß dem Cr^{3+} -Ion im Gitter des Mg_2TiO_4 ein von 6 Sauerstoffionen oktaedrisch koordinierter Gitterplatz zuzuordnen ist. Die Absorptionsmaxima b und c (23400 cm^{-1} bzw. 16130 cm^{-1}) lassen sich sehr gut in das berechnete Dq -Diagramm einpassen (Abb. 3), wobei die Abweichung geringer als 3% ist. In Tab. 1 sind in vergleichender Gegenüberstellung die experimentell gefundenen Termdifferenzen und die entsprechenden theoretischen Werte für oktaedrische oder tetraedrische Koordination angegeben. Die Einordnung des Maximums a (320 nm) mit 31200 cm^{-1} bereitet hingegen Schwierigkeiten, da

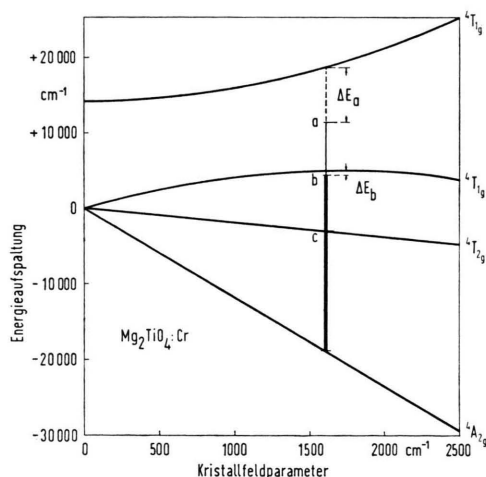


Abb. 3. Termschema der Elektronenkonfiguration $3d^3$ in einem oktaedrischen Kristallfeld nach ORGEL⁶.

Anregungs- maximum nm	E cm ⁻¹	Dq cm ⁻¹	Mg ₂ TiO ₄ .		Dq cm ⁻¹	Tetraeder E theor. cm ⁻¹	ΔE cm ⁻¹	
			Oktaeder E theor. cm ⁻¹	ΔE cm ⁻¹				
620 (c)	16130		16130	—		16130	—	—
426 (b)	23400	1600	24100	700	2,9	30100	6700	22
320 (a)	31200		38000	6800	17,8	34100	2900	8,5

Tab. 1. Kristallfeldparameter Dq und Termdifferenzen für oktaedrische und tetraedrische Koordination des Cr^{3+} -Ions im Mg_2TiO_4 .

⁶ O. ORGEL, J. Chem. Phys. **23**, 1004 [1955].

es erheblich vom theoretischen Wert 38000 cm^{-1} abweicht.

Die gute Übereinstimmung der Maxima b und c mit dem Termschema und die starke Abweichung des Maximums a zeigt, daß die Annahme von verschiedenen Chromzentren gerechtfertigt scheint, was bereits aus dem unterschiedlichen Verhalten der Maxima b, c einerseits und des Maximums a andererseits bei Veränderung der Chromkonzentration aus den Anregungsspektren nahegelegt wurde.

Die oktaedrische Koordination des Cr^{3+} -Ions im Mg_2TiO_4 ist darüberhinaus kein Einzelfall, sondern scheint im Gegenteil der Regelfall zu sein⁷⁻¹⁵.

Weiterhin wurden die Emissionsspektren bei verschiedenen Anregungswellenlängen untersucht. Dabei ergab sich der in Abb. 4 dargestellte Verlauf der relativen spektralen Strahldichte $L_{e\lambda}$ bei einer Temperatur von 77 K. Das Emissionsspektrum zeigt bei allen Anregungswellenlängen zwei breite und starke sogen. N-Linien (bei 711,6 nm und 733,8 nm), zu denen auf der kurzwelligen Seite noch zwei zusätzliche sogen. R-Linien¹⁶ (bei 695,8 nm und 697,2 nm) hinzutreten, wenn der Leuchtstoff mit langwelliger Strahlung angeregt wird, also Strahlung, die den Anregungsbereichen b und c entspricht (punktierter Verlauf in Abb. 4).

Wieder zeigt sich das auffallend unterschiedliche Verhalten bei der Anregung mit Strahlung des Anregungsmaximums a bzw. b und c. Das Auftreten der R-Linien nur bei der Anregung mit Strahlung des Bereiches b und c bei dauerndem Erscheinen der N-Linien, kann somit als Beweis für das Vorhandensein von zwei verschiedenen Chromzentren angesehen werden.

Aus den Emissionsspektren ergibt sich ferner folgende experimentelle Tatsache: Das Verhältnis der integralen Strahldichte der R- und N-Linien L_{eR}/L_{eN} , wofür die Fläche unter den entsprechenden Maxima ein Maß ist, ist ungefähr 1/200, so daß die integrale Strahldichte der Lumineszenz praktisch durch die Größe der N-Linien gegeben ist. Das An-

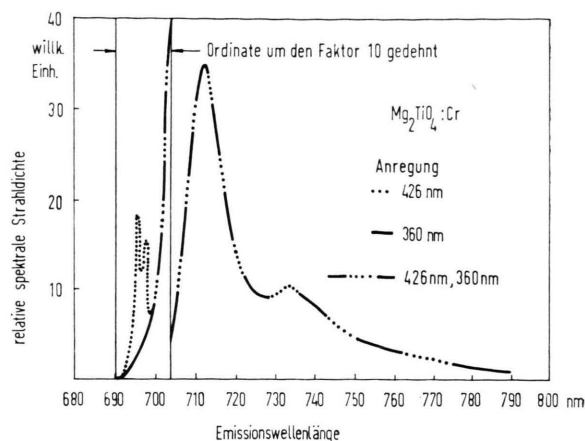


Abb. 4. Emissionsspektrum von $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:\text{Cr}^{3+}$ bei verschiedenen Anregungswellenlängen.

regungsspektrum gibt also den Verlauf der Strahldichte der N-Linien in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge wieder, denn die spektrale Strahldichte der R-Linien ist gegenüber der der N-Linien zu vernachlässigen, wie das Emissionsspektrum zeigt.

Diskussion

Zwischen dem Maximum a des Anregungs- bzw. Remissionsspektrums einerseits und den Maxima b, c bestehen deutliche Differenzen. So zeigte sich ein unterschiedliches relatives Anwachsen bei Erhöhung der Chromkonzentration. Außerdem paßt das Maximum a nicht in das Energiediagramm (Abb. 3) für das Cr^{3+} -Ion in oktaedrischen Feldern, und darüberhinaus treten im Emissionsspektrum des $\text{MgTiO}_4:\text{Cr}$ bei der Anregung mit Strahlung des Anregungsbereiches a keine R-Linien auf. Aus diesen einzelnen Ergebnissen läßt sich folgern, daß es sich nicht nur um ein Cr^{3+} -Zentrum, sondern noch um weitere Chrom-Zentren handelt, welche wie beim Rubin oder bei dem Zn-, Mg-Spinellen aus einer Zusammenballung — „cluster“ — von mehreren Cr-Ionen bestehen^{3,17}. Im Folgenden sollen

- ⁷ H. L. SCHLÄFER, H. GAUSMANN u. H. WITZKE, J. Chem. Phys. **46**, 1423 (1967).
- ⁸ P. ALMANDAREZ u. L. S. FORSTER, J. Chem. Phys. **40**, 273 [1964].
- ⁹ G. B. PORTER u. H. L. SCHLÄFER, Z. Phys. Chem. **40**, 280 (1964).
- ¹⁰ K. K. CHATTERJEE u. L. S. FORSTER, Spectrochim. Acta **20**, 1603 [1962].
- ¹¹ G. BLASSE u. A. BRILL, Phys. Status Solidi **20**, 551 [1967].
- ¹² R. J. LANDRY, J. T. FOURNIER u. G. G. YOUNG, J. Chem. Phys. **46**, 1285 [1967].

- ¹³ G. B. PORTER u. H. L. SCHLÄFER, Z. Phys. Chem. **37**, 109 [1963].
- ¹⁴ S. L. HAU, R. W. SUMMIT u. R. F. TUCKER, Phys. Rev. **154**, 258 [1967].
- ¹⁵ V. V. GRECU u. B. M. WANKLYN, Proc. Phys. Soc. — J. Phys. C, (2) **1**, 387 [1968].
- ¹⁶ O. DEUTSCHBEIN, Ann. Phys. (5) **14**, 730 [1932].
- ¹⁷ D. L. WOOD, G. F. IMBÜSCH, R. M. MACFAIRLANE, P. KISLIUK u. D. M. LARKIN, J. Chem. Phys. **48**, 5255 [1968].

diese als N-Zentren bezeichnet werden, während wir das dem Cr^{3+} zuzuordnende Leuchtzentrum R-Zentrum nennen wollen.

Da bei der Anregung mit Strahlung des Anregungsbereiches a keine R-Linien im Emissionszentrum zu beobachten waren und das Anregungsmaximum a nicht in das Termschema paßt und in seinem Verhalten gegenüber Konzentrationsänderungen nicht mit den Maxima b und c übereinstimmt, läßt sich schließen, daß in diesem Spektralbereich nur die N-Zentren absorbieren und angeregt werden. Das Emissionsspektrum zeigt nun aber, daß auch bei der Anregung mit Strahlung der Wellenlängenbereiche b und c das emittierte Licht im wesentlichen von den N-Zentren herrührt, denn die Strahldichte der R-Linien ist nur 1/200 von der der N-Linien. Bei der Anregung mit Strahlung der Bereiche b und c liegt aber eine Absorption der R-Zentren vor, wie einerseits die gute Übereinstimmung mit dem Energiediagramm und andererseits das Auftreten der R-Linien nur bei dieser Anregungsstrahlung zeigt.

Da aber das Lumineszenzlicht fast ausschließlich von den N-Zentren emittiert wird, wie die Emissionsspektren zeigen (auch bei Anregung mit Strahlung b, c), muß zwischen den R-Zentren, die im Falle der langwelligen Anregung die Strahlung absorbieren (was die gute Übereinstimmung mit den Energieaufspaltungsbildern zeigt), und den N-Zentren eine Energieübertragung von den R- zu den N-Zentren stattfinden.

Auf die Existenz eines Energieübertragungsmechanismus weisen auch die experimentellen Befunde der Anregungsspektren bei den verschiedenen Chromkonzentrationen hin, und zwar aufgrund des wesentlich stärkeren Anwachsens der Maxima b, c gegenüber dem Maximum a bei Erhöhung der Konzentration. Würden nämlich die Maxima b und c nur durch die N-Zentren hervorgerufen, wie das Maximum a, dann dürften b und c mit steigender Konzentration auch nur so wenig wachsen wie Maximum a; tatsächlich wachsen die Anregungsmaxima b, c um den Faktor 2,8, hingegen das Maximum a nur um den Faktor 1,4, wenn die Konzentration von 0,1% Cr auf 1% Cr erhöht wird.

Die Abb. 5 zeigt das aufgrund dieser Überlegungen aufgestellte Lumineszenzmodell des $\text{Mg}_2\text{TiO}_4 : \text{Cr}^{3+}$. Das Termschema für das Cr^{3+} -Ion,

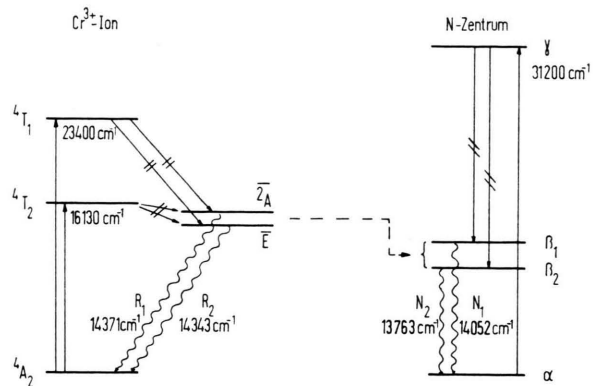


Abb. 5. Lumineszenzmodell für $\text{Mg}_2\text{TiO}_4 : \text{Cr}^{3+}$ (R-Zentrum = Cr^{3+} -Ion, N-Zentrum = Cr^{3+} -cluster).

welches aus den Zuständen $4T_1$, $4T_2$ und $4A_2$ sowie den beiden Zuständen $2\bar{A}$ und \bar{E} besteht, ist das in der Literatur bekannte Termschema für Chromionen in oktaedrischer Koordination, wie es z.B. in¹⁸ angegeben wird. Für das N-Zentrum werden nun aber unter Berücksichtigung seiner Absorptions- und Emissionslinien neue zusätzliche Terme eingeführt, die mit α , β_1 , β_2 , γ bezeichnet sind. Zwischen den beiden Systemen soll eine strahlungslose Energieübertragung von den R- zu den N-Zentren stattfinden.

Die Energieübertragung über sogen. Ketten aus R-Zentren auf ein N-Zentrum am Ende dieser Kette soll dabei wie beim Rubin ($\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Cr}^{3+}$) ablaufen³, da die Kristallstrukturen des Rubins und des Mg_2TiO_4 ähnlich sind, denn in beiden Fällen wird der Aktivator von 6 O_2 -Ionen oktaedrisch umgeben. Für den Energieaustausch zwischen den einzelnen R-Zentren des Mg_2TiO_4 kann somit ebenfalls eine Quadrupol-Quadrupol-Wechselwirkung angenommen werden^{3,19}. Die Reichweite der Übertragung von einem Zentrum zum nächsten ist dabei begrenzt und beträgt aufgrund der Verhältnisse im Mg_2TiO_4 etwa 2 bis 3 Gitterkonstanten (16–25 Å). Dieses stimmt recht gut mit den Verhältnissen im Rubin überein, wo der Abstand der R-Zentren etwa 15 Å beträgt. Für die Dauer der Energieübertragung τ_{tr} und die Relaxationszeiten τ_{R} , τ_{N} der R- bzw. N-Zentren im $\text{Mg}_2\text{TiO}_4 : \text{Cr}$ muß wie beim Rubin die Beziehung $\tau_{\text{R}} \gg \tau_{\text{N}} \gg \tau_{\text{tr}}$ gelten.

Die begrenzte Reichweite erklärt auch, daß der Übertragungsvorgang eine Funktion der Konzentration ist, denn bei mehr Cr^{3+} -Ionen durch Er-

¹⁸ S. A. POLLAK, J. Appl. Phys. **38**, 5083 [1967].

¹⁹ R. C. POWELL, Phys. Rev. **173**, 358 [1968].

höhung der Konzentration wird der Bereich, aus dem die Energie übertragen werden kann, größer, und zwar werden die sogen. Chromketten bei Erhöhung der Konzentration um den Faktor 10 etwa um den Faktor $\sqrt[3]{10} = 2,1$ gegenüber den N-Zentren anwachsen. Dieses wird nun aber ausgezeichnet durch die Anregungsspektren bestätigt, denn die Maxima b und c wachsen doppelt so stark wie das Maximum a.

Aus diesem Sachverhalt und aus der Tatsache, daß die Zahl der N-Zentren bei Erhöhung der Chromkonzentration um den Faktor 10 nur gering anwächst (Maximum a wächst um den Faktor 1,4), erklärt sich auch, daß das Verhältnis der Strahldichten der R- und N-Linien L_{eR}/L_{eN} bei Erhöhung der Konzentration von 0,1% auf 1% Chrom Chrom konstant bleibt. Es werden nämlich immer nur solche R-Zentren „aufleuchten“, die sich in der Nähe eines angeregten N-Zentrums befinden und deshalb ihre Energie nicht an das N-Zentrum abgeben können.

Bezüglich der Frage, wie weit die spezielle Spinellstruktur die Emissionsspektren chromaktivierter Spinelle beeinflusst, ergibt sich, daß die R-Linien im Spektrum des $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:\text{Cr}^{3+}$ bei allen Chromkonzentrationen eine sehr geringe Strahldichte aufweisen, während die entsprechenden Linien im Rubinspektrum bei etwa 0,1% Cr die Strahldichte der N-Linien erheblich übertreffen. Dagegen sind bei etwa 1% Cr die R-Linien des Rubins stark vermindert, während die N-Linien dominieren. Die Ursache für dieses Verhalten wird der Energieübertragung zwischen den verschiedenen Leuchtzentren zugeschrieben³. Es erhebt sich die Frage, weshalb die R-Linien des $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:\text{Cr}^{3+}$ auch bei 0,1% Cr eine geringe Strahldichte aufweisen. In der Literatur⁵ bekannte Spektren von Cr-haltigen Substanzen mit Spinellstruktur zeigen, daß diese Substanzen sich in zwei Gruppen einteilen lassen: Die eine Gruppe ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}$, $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}$, $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}$ und $\text{BeAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}$) zeigte bei geringem

Chromgehalt (etwa 0,1% Cr) starke R-Linien, während die andere Gruppe ($\text{MgGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}$, $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}$ und $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:\text{Cr}$) bei ebenfalls geringer Chromkonzentration schwache R-Linien zeigt. Bei genauerer Klassifizierung dieser Phosphore nach ihrer speziellen Spinellstruktur stellte sich heraus, daß die Leuchtstoffe mit geringer R-Linien-Strahldichte zu den inversen Spinellen gehören, während starke R-Linien bei chromhaltigen normalen Spinellen gefunden werden. Offenbar ist die Symmetrie eines normalen Spinells für die Übergänge $\bar{E} \rightarrow {}^4A_2$, ${}^2\bar{A} \rightarrow {}^4A_2$ günstiger als die des inversen Spinells. Hierbei ist die Symmetrie der nächsten und weiteren Nachbarn des Cr^{3+} -Ions im Spinellgitter zu betrachten, denn die unmittelbare Umgebung hat in beiden Spinelltypen die gleiche (oktaedrische) Symmetrie.

Zusammenfassung

Die Untersuchungen am $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:\text{Cr}$, welche sich auf die Absorptions-, Remissions-, Anregungs- und Emissionsspektren erstreckten und bei verschiedenen Temperaturen und für verschiedene aktivierte Proben durchgeführt wurden, ergaben für die Lumineszenz ein Modell, aufgrund dessen eine Energieübertragung von den R- zu den N-Zentren stattfindet. Mit einer Energieübertragung, deren Wirkungsgrad von der Konzentration abhängig ist, lassen sich die Einzelheiten der einzelnen Spektren deuten. Dabei wird aufgrund der Entfernung der Chrom-Einzelionen (R-Zentren) vermutlich auch beim $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:\text{Cr}$ eine Quadrupol-Quadrupol-Wechselwirkung zwischen den R-Zentren zur Energieübertragung stattfinden, was z.B. aufgrund von Abschätzungen für Rubin von Imbusch und für $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}:\text{Cr}$ von Powell ebenfalls angenommen wird.

Wir danken dem Herrn Senator für Wirtschaft vom Senat Berlin für die finanzielle Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit.