

Kathodolumineszenz der Seltenerd-aktivierten Wirtsgitter $\text{Sr}_3\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_{12}$ und $\text{Ca}_2\text{La}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{WO}_6$

R. Braun, R. Otto, W. Wischert und S. Kemmler-Sack

Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen

Z. Naturforsch. **40 a**, 503–507 (1985); eingegangen am 12. Februar 1985

Cathodoluminescence of the Rare Earth Activated Host Lattices $\text{Sr}_3\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_{12}$ and $\text{Ca}_2\text{La}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{WO}_6$

By activation of the host lattices $\text{Sr}_3\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_{12}$ and $\text{Ca}_2\text{La}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{WO}_6$ with the trivalent rare earth ions $\text{Ln}^{3+} = \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$ a cathodoluminescence in the visible region is obtained. The influence of the electronic structure and concentration of the activator on the relative emission efficiency as well as the host lattice participation in the energy transfer processes are discussed.

1. Einführung

Bei Kathodenstrahlanregung können Seltenerd-aktivierte, oxidische Wirtsgitter Lumineszenz im sichtbaren Gebiet zeigen. Nach Modellvorstellungen zum Lumineszenzmechanismus ([1, 2] sowie die dort zitierte Literatur) werden bei der Anregung nach Absorption der auftreffenden hochenergetischen ionisierenden Strahlung durch das Wirtsgitter in einem Kaskadenprozeß thermalisierte Elektronen-Loch-Paare (e^-h^+) erzeugt. Ist der Aktivator in der Lage die Ladungsträger einzufangen und die Rekombinationsenergie der e^-h^+ -Paare aufzunehmen, erfolgt von dort die Photonenemission. Bezüglich des Einfangquerschnitts und der Übertragungsrate der Rekombinationsenergie lassen sich zwei Gruppen von Aktivatoren bilden.

Für $\text{Ln}^{3+} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Tb}, \text{Eu}$ ist die Übertragungsrate hoch, da die Ionen stark paritäts-erlaubte dipolare Übergänge knapp unterhalb der Absorptionskante vom Wirtsgitter besitzen. Diese entsprechen für Ce, Pr und Tb Übergängen vom $4f \rightarrow 5d$ -Typ und für Eu^{3+} einem charge transfer. Der durch die Redox Eigenschaften der Ln^{3+} -Ionen bestimmte Einfangquerschnitt ist für diese erste Ionengruppe ebenfalls hoch. Die Aktivatoren $\text{Ce}^{3+}, \text{Pr}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ sind Defektelektronenfallen, während Eu^{3+} eine Elektronenfaller darstellt; dabei bilden erstere eine flachere Potentialmulde als letzteres.

Zur zweiten Gruppe gehören die Aktivatoren $\text{Sm}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Ho}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ und Tm^{3+} , welche

innerhalb der verbotenen Zone allein paritätsverbotene $4f \rightarrow 4f$ -Übergänge aufweisen und Ladungsträger nur schwach zu binden vermögen. Die Kathodolumineszenzemission ist stets gering.

Die von Ozawa [3] entwickelten Lumineszenzmechanismen erfordern ebenfalls eine Unterteilung der Ln^{3+} -Aktivatoren in 2 Gruppen. Die Gruppe 1 umfaßt Aktivatoren, die Rekombinationszentren der e^-h^+ -Paare darstellen: es handelt sich um Ln^{3+} -Ionen mit der Möglichkeit zum Wertigkeitswechsel ($\text{Ln}^{3+} \rightarrow \text{Ln}^{2+}$: Eu, Dy, Sm; $\text{Ln}^{3+} \rightarrow \text{Ln}^{4+}$: Pr, Tb). In die zweite Gruppe fallen die Ln^{3+} -Ionen ohne Wertigkeitswechsel (z. B. $\text{Ho}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$), sie sind ausschließlich direkt anregbar (über primäre oder sekundäre Elektronen); die Kathodolumineszenz ist schwach. Wie für die Aktivatoren Pr^{3+} und Tb^{3+} gezeigt wurde, können diese je nach Wirtsgitter auch in die Gruppe 2 fallen.

Im folgenden wird über die Kathodolumineszenz der Ln^{3+} -aktivierten Wirtsgitter $\text{Sr}_3\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_{12}$ und $\text{Ca}_2\text{La}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{WO}_6$ berichtet. Angaben zur Photolumineszenz finden sich unter [4, 5]: $\text{Sr}_3\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_{12}$: Ln^{3+} bzw. [6]: $\text{Ca}_2\text{La}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{WO}_6$: Ln^{3+} .

2. Experimentelle Angaben

Zur Darstellung der aktivierten Wirtsgitter $\text{Sr}_3\text{La}_{2-x}\text{Ln}_x\text{W}_2\text{O}_{12}$ (im folgenden mit SW: Ln abgekürzt) bzw. $\text{Ca}_2\text{La}_{0.5-x}\text{Ln}_x\text{Na}_{0.5}\text{WO}_6$ (CLW: Ln) sowie zur Messung der Photolumineszenz-, Anregungs- und Emissionsspektren und der diffusen Reflexionsspektren wurde wie unter [4] bzw. [6] verfahren.

Sonderdruckanforderungen an Prof. S. Kemmler-Sack, Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle 18, 7400 Tübingen.

0340-4811 / 85 / 0500-0503 \$ 01.30/0. – Please order a reprint rather than making your own copy.



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.

Für die Messung der Kathodolumineszenz fand eine demontierbare Teströhre RKS 74703b in Verbindung mit dem Emissionsstabilisator S71T521 (beide AEG-Telefunken) und einem Hochspannungsnetzgerät HNCs 40000-1 neg (Heinzinger) Verwendung. Die Bedampfung der beschichteten und befilmten Testscheiben mit Aluminium erfolgte in einer Aufdampfanlage E 306 A (Fa. Edwards), die gleichzeitig zur Evakuierung der Teströhre diente. Die Steuerung des experimentellen Ablaufs übernahm ein Rechner HP 87 (Fa. Hewlett Packard). Der für die spektrale Zerlegung des von der Probe emittierten Lichts verwendete Monochromator MB 3 (Fa. Carl Zeiss) wird von einem Schrittmotor angetrieben. Das mit Hilfe eines Choppers 9479 (Eg & G, Brookdeal) modulierte Lichtsignal trifft auf den Photoempfänger 4832 (RCA); dessen Ausgangssignal nach Verstärkung (Lock In Verstärker 5205; EG & G, Princeton Applied Research) und Digitalisierung über den IEEE 488 Bus zum Rechner HP 87 gelangt. Die Standardanregungsbedingungen waren eine Beschleunigungsspannung von 15 kV bei einer Stromdichte von $2,22 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Als ungefähres Maß für die relative Strahlungsleistung (S_{rel}) dienten die normierten Flächen unter den Meßkurven.

3. Ergebnisse

Bei Kathodenstrahlanregung zeigen die mit $\text{Ln}^{3+} = \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$ aktivierten Wirtsgitter SW und CLW eine Emission im sichtbaren Gebiet. Die auftretenden $4f \rightarrow 4f$ -Übergänge fallen in die üblichen Bereiche. Die erzielten S_{rel} -Werte sind stark unterschiedlich und in Tab. 1 für einige Verbindungen bezogen auf $S_{\text{rel}} = 100$ für $\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}$ angeführt.

Die am Beispiel von SW:Ln ($\text{Ln}^{3+} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$) und CLW: Er^{3+} durchgeführte Untersuchung der Konzentrationsabhängigkeit von S_{rel} ergab eine Zunahme mit wachsendem x . Für $\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}$ verlieren weiterhin die Übergänge $^5\text{D}_3, ^5\text{D}_2, ^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_j$ gegenüber $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ mit steigender Eu-Konzentration an Intensität (Abbildung 1). Mit $x = 0,1$ beträgt der Anteil des intensivsten Übergangs $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ ($\sim 620 \text{ nm}$) an S_{rel} etwa 50%, während er für $x = 0,6$ auf $\sim 70\%$ gewachsen ist. Mit Ausnahme der Eu-aktivierten Verbindungen sowie von CLW:Sm und CLW:Dy tritt bei beiden Wirtsgittern für kleinere Ln-Konzentrationen zu den $4f \rightarrow 4f$ -Übergängen eine breite Bande mit Maximum bei

$\sim 470 \text{ nm}$ hinzu, die einer Emission der WO_6 -Gruppen des Wirtsgitters entspricht und bei UV-Anregung ebenfalls beobachtbar ist [4–6]. Bei Ho^{3+} -Aktivierung lassen sich die in den Bereich des WO_6 -Maximums fallenden Ho-Anregungsbanden $^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{G}_6, ^3\text{K}_8$ als Absorptionen bei $\sim 460 \text{ nm}$ beobachten (Abb. 2), was eine geringe strahlende Energieübertragung $\text{WO}_6 \rightarrow \text{Ho}^{3+}$ anzeigt. Mit steigendem x geht jeweils die Stärke der WO_6 -Emission

Tab. 1. S_{rel} -Werte für einige Verbindungen SW:Ln und CLW:Ln.

| Ln^{3+} | SW:Ln | | | CLW:Ln | | |
|------------------|-------|------------------|---------------------------|--------|------------------|---------------------------|
| | x | S_{rel} | WO_6 -Anteil [%] | x | S_{rel} | WO_6 -Anteil [%] |
| Pr | 0,1 | < 1 | a | 0,1 | 20 | > 90 ^b |
| Sm | 0,025 | 30 | 30 | 0,05 | 60 | 0 |
| | 0,2 | 40 | 20 | | | |
| Eu | 0,1 | 60 | 0 | 0,175 | 100 | 0 |
| | 0,6 | 100 | 0 | | | |
| Tb | 0,1 | < 1 | a | 0,1 | 5 | 20–50 ^b |
| Dy | 0,2 | 40 | 0 | 0,05 | 55 | 0 |
| Ho | 0,05 | 20 | 30 | 0,05 | 50 | 40 |
| | 0,15 | 40 | 10 | | | |
| Er | 0,02 | 20 | 40 | 0,025 | 20 | 30 |
| | 0,17 | 90 | 0 | | | |
| Tm | 0,02 | 10 | 70 | 0,025 | 30 | 15 |
| | 0,14 | 20 | 30 | | | |

^a nicht bestimmbar; ^b geschätzt

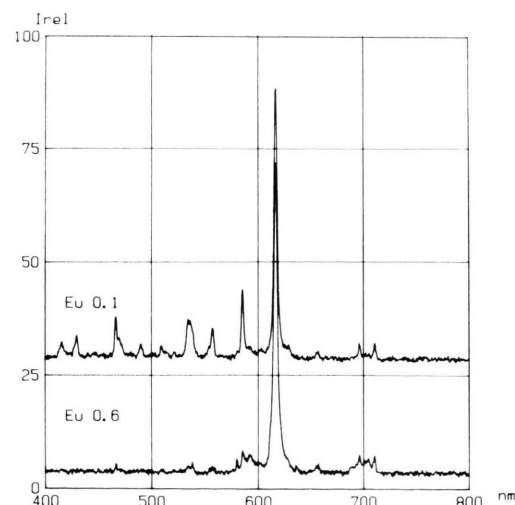


Abb. 1. Kathodolumineszenz-Emissionsspektren von SW:Eu mit $x = 0,1$ und $0,6$; für $x = 0,1$ wurde der Nullpunkt um 25 Einheiten gegenüber $x = 0,6$ nach oben verschoben.

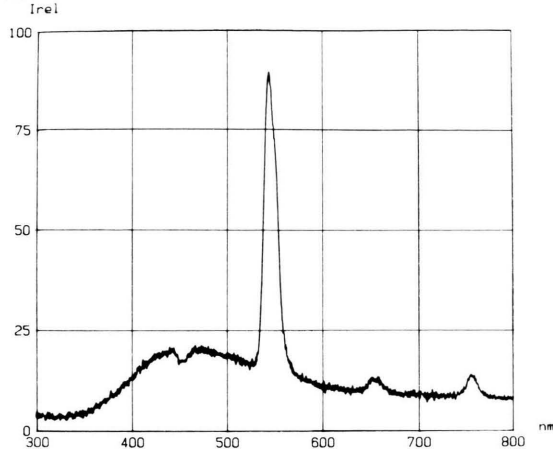


Abb. 2. Kathodolumineszenz-Emissionsspektrum von CLW:Ho ($x = 0,05$).

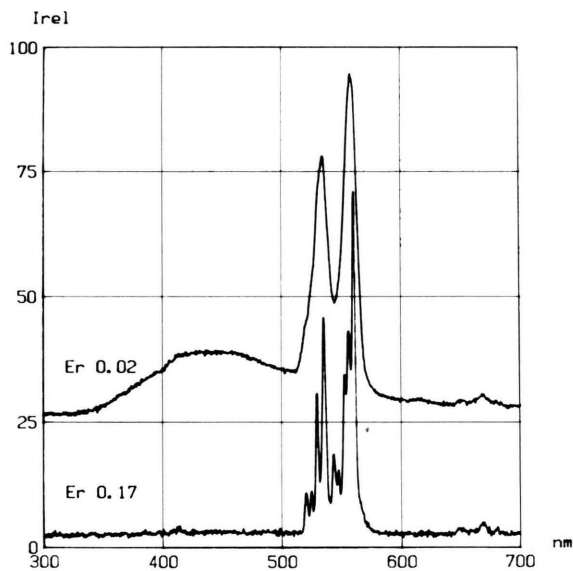


Abb. 3. Kathodolumineszenz-Emissionsspektren von SW:Er mit $x = 0,02$ und $0,17$; für $x = 0,02$ wurde der Nullpunkt um 25 Einheiten gegenüber $x = 0,17$ nach oben verschoben.

im Vergleich zu den $4f \rightarrow 4f$ -Übergängen zurück (Abbildung 3). In Tab. 1 ist der in S_{rel} enthaltene WO_6 -Anteil gesondert angeführt.

Ein Vergleich der Kathodolumineszenz- mit den bei Raumtemperatur registrierten Photolumineszenz-Emissionsspektren ergibt für beide Wirtsgitter bei Aktivierung mit $Ln^{3+} = Sm, Dy, Ho, Er$ im $4f$ -Bereich eine völlige Übereinstimmung. Eine WO_6 -Emission tritt dort allein bei Einstrahlung in die WO_6 -Gruppen bei tiefen Temperaturen (77 K)

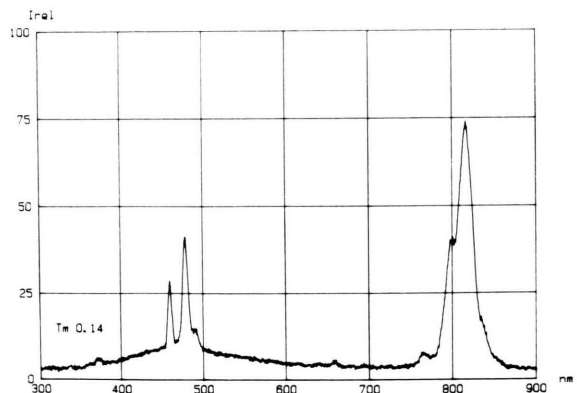
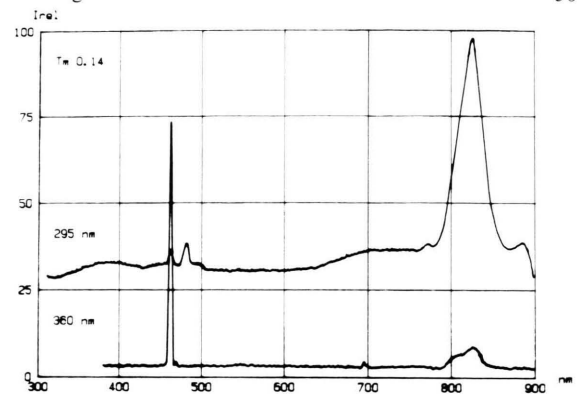


Abb. 4. Obere Hälfte: Photolumineszenz-Emissionsspektrum von SW:Tm ($x = 0,14$) bei Anregung in den $CT(WO_6)$ - (~ 295 nm) und in den Tm^{3+} -Übergang $^3H_6 \rightarrow ^1D_2$ (~ 360 nm). Untere Hälfte: Kathodolumineszenz-Emissionsspektrum von SW:Tm ($x = 0,14$).

auf, während sie unter den gleichen Anregungsbedingungen bei RT fehlt [4, 6]. Für die Aktivatoren $Ln^{3+} = Sm, Dy, Ho, Er$ zeigen die Photolumineszenz-Emissionsspektren im $4f$ -Gebiet keine Abhängigkeit von der gewählten Anregungsenergie (WO_6 - bzw. $4f$ -Einstrahlung). Mit $Ln^{3+} = Tm$ ergeben sich dagegen bei RT zwischen $4f$ - und WO_6 -Anregung starke Intensitätsunterschiede im Gebiet der $4f$ -Emission (Abbildung 4). Für die bei Kathodenstrahlanregung aufgenommenen Emissionsspektren von SW:Tm und CLW:Tm besteht keine Übereinstimmung mit den bei $4f$ -Einstrahlung erhaltenen Photolumineszenz-Spektren. Die Intensitätsverteilung entspricht jedoch weitgehend den für WO_6 -Einstrahlung erhaltenen Photolumineszenz-Emissionsspektren (Abbildung 4).

Bei den beiden mit Pr^{3+} - bzw. Tb^{3+} -aktivierten Wirtsgittern SW und CLW tritt unabhängig von der Anregungswellenlänge eine sehr schwache Photo-

lumineszenz auf. Für die Eu^{3+} -aktivierten Verbindungen nimmt die Intensität der Übergänge ${}^5\text{D}_3$, ${}^5\text{D}_2$, ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ gegenüber ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ ebenso wie bei Kathodenstrahlanregung mit steigendem x wegen der zunehmenden Kreuzrelaxation ab. Ein Vergleich zwischen den Emissionsspektren bei 4f-Anregung und der Einstrahlung in den charge transfer der WO_6 -Gruppen ($\text{CT}(\text{WO}_6)$) bzw. vom Sauerstoff zum Eu^{3+} ($\text{CT}(\text{O} \rightarrow \text{Eu})$) läßt, für gleiches x , ebenfalls eine Intensitätsverminderung der Bandengruppen ${}^5\text{D}_3$, ${}^5\text{D}_2$, ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ deutlich werden, was bei einem energetisch relativ niedrig liegenden $\text{CT}(\text{O} \rightarrow \text{Eu})$ zu erwarten ist. Die zugehörigen Kathodolumineszenz-Spektren zeigen weitgehend die Intensitätsabfolge der bei 4f-Einstrahlung erhaltenen Spektren.

Die diffusen Reflexionsspektren der beiden reinen Wirtsgitter zeigen im UV eine starke optische Absorption, die dem $\text{CT}(\text{WO}_6)$ entspricht (Abb. 5); die Bandkante liegt bei ~ 315 nm [4, 6]. Für die beiden mit $\text{Ln}^{3+} = \text{Sm}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$ aktivierten Wirtsgitter treten in der verbotenen Zone die paritätsverbotenen $4f \rightarrow 4f$ -Übergänge hinzu. Mit $\text{Ln}^{3+} = \text{Pr}, \text{Tb}$ sind dem $\text{CT}(\text{WO}_6)$ die paritäts-erlaubten Übergänge vom $4f \rightarrow 5d$ -Typ vorgelagert (Abb. 5), welche für beide Wirtsgitter in den gleichen Spektralbereich fallen. Der $\text{CT}(\text{O} \rightarrow \text{Eu})$ ist in demselben Gebiet zu erwarten; er wird in den diffusen Reflexionsspektren von SW:Eu und CLW:Eu fast vollständig vom $\text{CT}(\text{WO}_6)$ überdeckt. Im Anregungsspektrum von CLW:Eu läßt sich der $\text{CT}(\text{O} \rightarrow \text{Eu})$ jedoch weitgehend getrennt vom $\text{CT}(\text{WO}_6)$ bei ~ 345 nm beobachten [6].

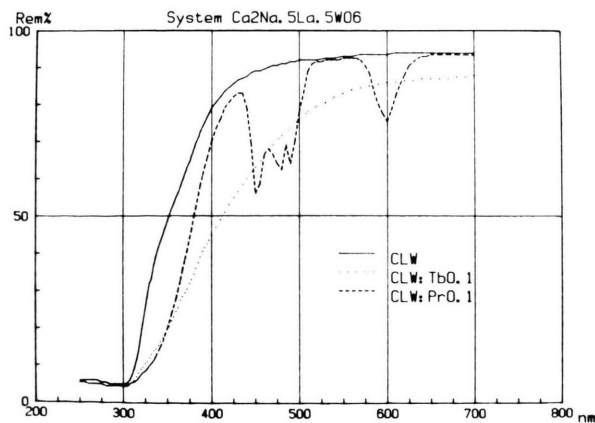


Abb. 5. Diffuse Reflexionsspektren von CLW; CLW:Pr ($x = 0,1$) und CLW:Tb ($x = 0,1$).

4. Diskussion

Bei Aktivierung der Wirtsgitter SW und CLW mit den dreiwertigen Seltenen Erden $\text{Ln}^{3+} = \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$ wird bei Kathodenstrahlanregung eine Emission im sichtbaren Gebiet von stark unterschiedlicher Intensität erhalten. Für beide Wirtsgitter sind nach den vorliegenden Ergebnissen entsprechende Kathodolumineszenzmechanismen wirksam.

Die höchsten S_{rel} -Werte zeigen die Eu^{3+} -aktivierten Verbindungen. Dies steht in Übereinstimmung mit den von Robbins *et al.* [1, 2] sowie von Ozawa [3] für andere Wirtsgitter entwickelte Modellvorstellungen, wonach der als Elektronenfall wirkende Aktivator Eu^{3+} die e^-h^+ -Rekombinationsenergie aufnehmen kann. Wegen der Ähnlichkeit der Energieübertragungs-Prozesse sind nach Robbins bei Aktivierung mit den Defektelektronenfallen Pr^{3+} oder Tb^{3+} Lumineszenzintensitäten von gleicher Größenordnung wie bei Eu -Aktivierung zu erwarten, während Ozawa auch Wirtsgitter anführt (Y_2O_3 ; YVO_4 [3]), in denen eine direkte Anregung erfolgt, welche zu einer deutlich schwächeren Kathodolumineszenz führt. Die hier im Vergleich zu den Eu -aktivierten Wirtsgittern beobachteten, geringen S_{rel} -Werte bei Dotierung mit Pr^{3+} und Tb^{3+} zeigen, daß beide Aktivatoren in den verwendeten Wirtsgittern keine wirkungsvollen Defektelektronenfallen darstellen. Wie aus der für CLW:Pr und CLW:Tb neben der Pr - bzw. Tb -Emission beobachtbaren WO_6 -Emission hervorgeht, treten die WO_6 -Gruppen dieses Gitters mit den Aktivatoren bei der Aufnahme der Anregungsenergie in Konkurrenz.

Auf eine Beteiligung der WO_6 -Gruppen am Lumineszenzmechanismus kann für SW:Tm und CLW:Tm aus einem Vergleich der Kathodolumineszenz- und Photolumineszenz-Emissionsspektren geschlossen werden, da ersteres weitgehend dem bei Einstrahlung in den $\text{CT}(\text{WO}_6)$ erhaltenen Spektrum entspricht, während bei direkter Einstrahlung in die 4f-Terme des Tm^{3+} geänderte Intensitätsverhältnisse angetroffen werden. Eine bei Kathodenstrahlanregung stattfindende strahlungslose Energieübertragung $\text{WO}_6 \rightarrow \text{Tm}^{3+}$ wird auch dadurch belegt, daß für SW:Tm mit wachsender Aktivatorkonzentration die S_{rel} -Werte steigen, während der Anteil der WO_6 -Emission in gleicher Richtung zurückgeht. Denn eine wachsende Zahl an den den WO_6 -Gruppen benachbarten Tm^{3+} -Ionen sollte die Übertra-

gungsrate $\text{WO}_6 \rightarrow \text{Tm}^{3+}$ erhöhen. Aus dem gleichartigen Gang der S_{rel} -Werte für SW:Er, SW:Ho, SW:Sm mit steigendem x geht bei diesen Systemen ebenfalls ein strahlungsloser Energietransfer $\text{WO}_6 \rightarrow \text{Ln}^{3+}$ hervor. Eine gering strahlende Energieübertragung $\text{WO}_6 \rightarrow \text{Ho}^{3+}$ wird in den Kathodolumineszenzspektren von SW:Ho³⁺ und CLW:Ho³⁺ beobachtet.

Aus der Ähnlichkeit der für SW:Eu und CLW:Eu bei Kathodenstrahl- und direkter 4f-Anregung angetroffenen Intensitätsverhältnisse zwischen den Bandengruppen $^5\text{D}_3$, $^5\text{D}_2$, $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_j$ und $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ läßt sich schließen, daß das Eu³⁺ in beiden Wirtsgittern zumindest zum Teil auch direkt anregbar sein muß.

Dank

Wir danken der AEG/Telefunken, Ulm, insbesondere den Herren Dipl.-Ing. Ritter und Dr. Junge für ihre Hilfe bei der Konzeption der Kathodolumineszenz-Anlage sowie für die Anfertigung der Elektronenstrahlkanone und des Emissionskonstanterers. Unser Dank gilt dem Bundesministerium für Forschung und Technologie für die Unterstützung der Arbeit. Die Untersuchung wurde durch Mittel der Deutschen Forschungsgemeinschaft und des Verbands der Chemischen Industrie gefördert.

- [1] D. J. Robbins, J. Electrochem. Soc. **127**, 2694 (1980).
- [2] D. J. Robbins, B. Cockayne, B. Leut u. J. L. Glasper, J. Electrochem. Soc. **126**, 1556 (1979).
- [3] L. Ozawa, J. Electrochem. Soc. **128**, 140 (1981).
- [4] R. Braun u. S. Kemmler-Sack, J. Sol. State Chem. **54**, 108 (1984).
- [5] R. Braun u. S. Kemmler-Sack, Z. Naturforsch. **39 a**, 1115 (1984).

- [6] R. Otto u. S. Kemmler-Sack, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **88**, 931 (1984).
- [7] C. W. Struck u. W. H. Fonger, J. Chem. Phys. **52**, 6464 (1970).
- [8] G. Blasse u. S. Kemmler-Sack, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **87**, 698 (1983).