

Kathodo- und Photolumineszenz der Seltenerd-aktivierten Wirtsgitter $\text{Ba}_2\text{La}_2\text{B}^{2+}\text{Te}_2\text{O}_{12}$ ($\text{B} = \text{Zn}, \text{Mg}$)

H.-D. Autenrieth und S. Kemmler-Sack

Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen

Z. Naturforsch. **41a**, 866–870 (1986); eingegangen am 8. März 1986

Cathodo- and Photoluminescence of the Rare Earth Activated Host Lattices $\text{Ba}_2\text{La}_2\text{B}^{2+}\text{Te}_2\text{O}_{12}$ ($\text{B} = \text{Zn}, \text{Mg}$)

By activation of the new host lattices $\text{Ba}_2\text{La}_2\text{B}^{2+}\text{Te}_2\text{O}_{12}$ ($\text{B} = \text{Zn}, \text{Mg}$) with trivalent rare earth ions $\text{Ln}^{3+} = \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Tm}$ an emission in the visible region is observed. The influence of the electronic structure and concentration on the relative emission efficiency as well as the host lattice participation in the energy transfer processes are discussed.

1. Einführung

Im Rahmen von Untersuchungen über die Lumineszenz Te^{6+} -haltiger Oxide [1–4] wurde bei Aktivierung der neuen Wirtsgitter $\text{Ba}_2\text{La}_2\text{B}^{2+}\text{Te}_2\text{O}_{12}$ ($\text{B} = \text{Mg}, \text{Zn}$) mit einigen dreiwertigen Seltenen Erden unter Kathodenstrahl bzw. UV-Anregung eine Emission im sichtbaren Gebiet beobachtet. Im folgenden werden die Photolumineszenz-Anregungs- und -Emissionsspektren sowie die Kathodolumineszenz-Spektren diskutiert.

2. Experimentelle Angaben

Zur Darstellung von $\text{Ba}_2\text{La}_2\text{B}^{2+}\text{Te}_2\text{O}_{12}$ ($\text{B} = \text{Mg}, \text{Zn}$) sowie der dotierten Verbindungen $\text{Ba}_2\text{La}_{2-x}\text{Ln}_x^{3+}\text{B}^{2+}\text{Te}_2\text{O}_{12}$ (Aktivator: Ln, im folgenden mit BLM:Ln ($\text{B} = \text{Mg}$) und BLZ:Ln ($\text{B} = \text{Zn}$) abgekürzt) wurde das in einer Achatreischale sorgfältig verriebene Gemisch aus BaCO_3 (zur Analyse; Merck), La_2O_3 (Optique; Rhône Progil; bei 700°C zur Gewichtskonstanz gegläht), MgO (Puratronic;

Ventron), ZnO (zur Analyse; Riedel de Haën), TeO_2 (99,9%; Merck) sowie Ln_2O_3 ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Dy-Yb}$) bzw. $\text{LnO}_{1,75}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Tb}$; jeweils 99,9%; Rasmus & Co.) in Korundtiegeln (Degussit Al 23) 2 h bei 700°C sowie 2mal 1 h bei 1000° an der Luft gegläht, zwischen den einzelnen Heizphasen erneut verrieben und der Reaktionsfortgang röntgenographisch (Pulverdiffraktometer von Philips; $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung) verfolgt. BLM und BLZ sind isotyp und kristallisieren in einer rhomboedrischen 12 Schichtenstruktur (12 R; Raumgruppe $R\bar{3}m$; Sequenz hhcc; $a = 5,673(3)$; $c = 27,67(8)$ Å (BLM); $a = 5,697(3)$; $c = 27,62(8)$ Å (BLZ)). Zum Strukturbeweis wurden Intensitätsberechnungen an Pulverdaten von BLZ durchgeführt, welche ein $R' = \sum |I_0 - I_c| / \sum I_c = 0,12$ liefern [5]. Die Pyknometerdichten ($22,2^\circ\text{C}$; Sperrflüssigkeit n-Oktan) und der Tellurgehalt liegen nahe bei den berechneten Werten (BLM: $\rho_{\text{gef}} = 6,29(5)$; $\rho_{\text{ber}} = 6,614 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; $\text{Te} [\%] = 24,8$ (gef.); 24,92 (ber.); BLZ: $\rho_{\text{gef}} = 6,55(5)$; $\rho_{\text{ber}} = 6,833 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; $\text{Te} [\%] = 23,8$ (gef.); 23,96 (ber.)). Zum gleichen Strukturtyp gehört das blaue $\text{Ba}_2\text{La}_2\text{CoTe}_2\text{O}_{12}$ ($a = 5,698(3)$; $c = 27,59(8)$ Å) und das gelbe $\text{Ba}_2\text{La}_2\text{NiTe}_2\text{O}_{12}$ ($a = 5,675(3)$; $c = 27,60(8)$ Å) [5]. Die Gitterkonstanten der aktivierten Verbindungen liegen nahe bei den Werten der reinen Wirtsgitter. Die spektroskopischen Untersuchungen wurden wie unter [6] durchgeführt.

Reprint requests to Prof. Dr. S. Kemmler-Sack, Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen.

0340-4811 / 86 / 0600-0866 \$ 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.

Abb. 1. PL-Anregungsspektren von ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ für BLZ:Eu $^{3+}$ mit $x = 0,05$ und $0,2$.

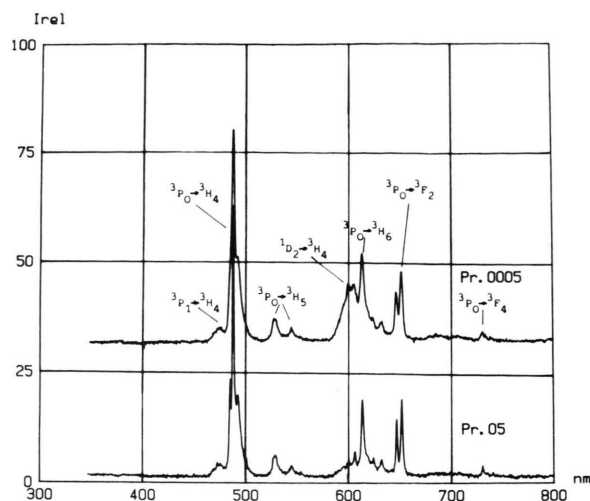
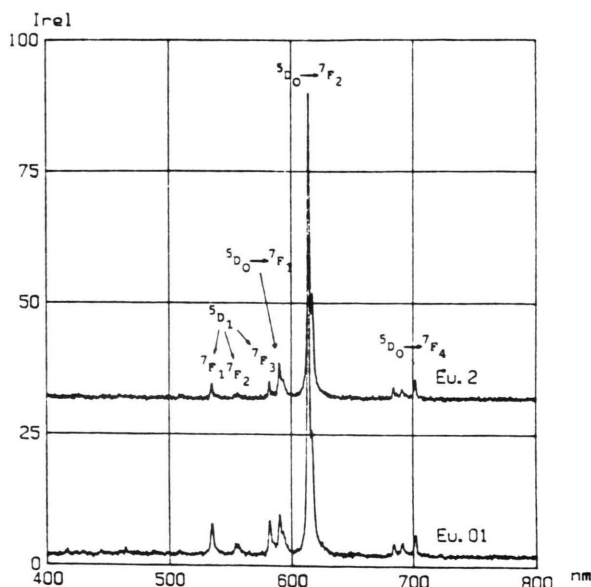
Tab. 2. S_{rel} für das System $\text{BLZ}:\text{Ln}^{3+}$.

Ln	x	S_{rel}	Ln	x	S_{rel}
Pr	0,0001	1	Eu	0,01	4
	0,001	15		0,05	11
	0,01	100		0,1	18
	0,05	73		0,2	35
	0,1	44		0,01	11
Sm	0,01	9	Tb	0,05	16
	0,05	15		0,1	18
	0,1	29		0,05	5
	0,2	20	Dy	0,05	2
	0,3	11		0,05	2
			Er	0,05	2
			Tm	0,05	< 1

Emission im sichtbaren Gebiet. Es werden ausschließlich $4f \rightarrow 4f$ -Übergänge beobachtet, die Bandenlage stimmt mit derjenigen der PL-Emissionsspektren überein. Die in Kathodolumineszenz (CL) erzielten relativen Strahlungsleistungen (S_{rel}) fallen stark unterschiedlich aus und sind am Beispiel des Systems $\text{BLZ}:\text{Ln}^{3+}$ in Tabelle 2, bezogen auf den Wert $S_{\text{rel}} = 100$ für $\text{BLZ}:\text{Pr}$ ($x = 0,1$), zusammengestellt. Die bei $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}$ durchgeführte Untersuchung der Konzentrationsabhängigkeit von S_{rel} ergibt für Pr mit $x = 0,01$ und Sm mit $x = 0,1$ deutliche Maxima. Für $\text{BLM}:\text{Ln}^{3+}$ werden stets etwas geringere S_{rel} erhalten als für $\text{BLZ}:\text{Ln}^{3+}$.

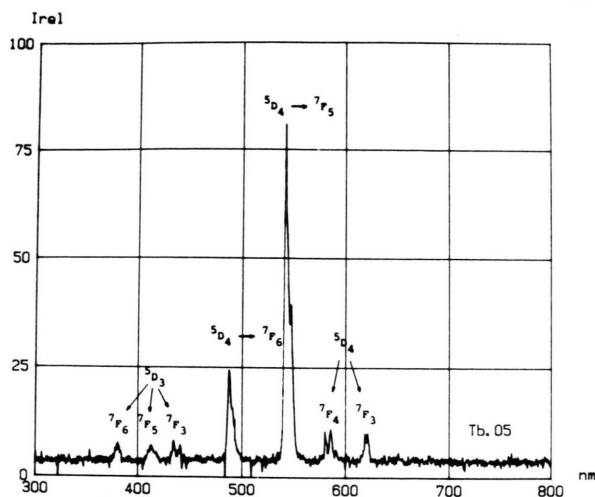
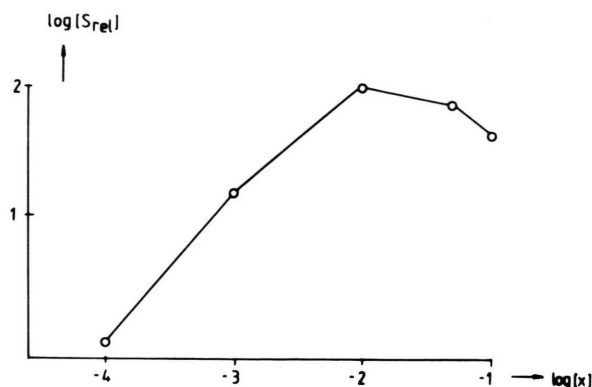
In den CL-Spektren von $\text{BLZ}:\text{Pr}^{3+}$ nimmt die Intensität der Bandengruppe $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ im Vergleich zu den Übergängen mit $^3\text{P}_0$ als Ausgangsterm mit sinkender Pr-Konzentration zu (Abbildung 2). Dieser Effekt, der sich auf eine geringere Konzentrationsabhängigkeit der strahlungslosen Desaktivierung von $^1\text{D}_2$ gegenüber $^3\text{P}_0$ durch Kreuzrelaxation ($^1\text{D}_2 \rightarrow ^1\text{G}_4/^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ bzw. $^3\text{P}_0 \rightarrow ^1\text{G}_4/^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{G}_4$) zurückführen läßt, ist deutlich kleiner als er von Szymański [8, 9] bei Pentaphosphaten beobachtet wurde, so daß keine Steigerung von S_{rel} eintritt und die Lumineszenzfarbe praktisch weiß bleibt.

Bei Eu^{3+} -Aktivierung (CL-Spektrum in Abb. 3) dominiert die Emission $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, während die anderen erzwungenen elektrischen Dipol-Übergänge (z. B. $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$) praktisch abwesend sind. Das entspricht einer Lagesymmetrie für Eu^{3+} , welche nur wenig von der Inversionssymmetrie abweicht; besonders der hypersensitive Übergang $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ reagiert empfindlich auf derartige kleine Deformationen. Die kristallographische Lage für Eu^{3+} hat die Symmetrie C_{3v} . Mit steigender Eu^{3+} -Konzentration

Abb. 2. CL-Spektren von $\text{BLZ}:\text{Pr}^{3+}$ mit $x = 0,05$ und $0,0005$.Abb. 3. CL-Spektren von $\text{BLZ}:\text{Eu}^{3+}$ mit $x = 0,01$ und $0,2$.

geht aufgrund der Kreuzrelaxation die Intensität der Übergänge vom Typ $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_j$ zurück (Abbildung 3).

Die bei Tb^{3+} -Aktivierung erhaltene Intensitätsverteilung über die beiden Bandengruppen vom Typ $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_j$ und $^3\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_j$ (CL-Spektrum von $\text{BLZ}:\text{Tb}^{3+}$ in Abb. 4 entspricht weitgehend dem PL-Emissionsspektrum bei $4f$ -Einstrahlung.

Abb. 4. CL-Spektren von BLZ:Tb^{3+} ($x = 0,05$).Abb. 5. Konzentrationsabhängigkeit der relativen Strahlungsleistung von BLZ:Pr^{3+} für $10^{-4} \leq x \leq 0,1$.

4. Diskussion

Für die Wirtsgitter BLZ und BLM sind bei Aktivierung mit $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Eu}, \text{Tb}$ die nach den Modellvorstellungen von Robbins ([10, 11]; sowie die dort zitierte Literatur) erforderlichen Voraussetzungen für eine wirkungsvolle CL gegeben. Aufgrund ihrer Redoxeigenschaften besitzen die drei Aktivatoren einen hohen Einfangsquerschnitt für die e^-h^+ -Paare. Die für eine hohe Übertragungsrate der Rekombinationsenergie erforderlichen erlaubten dipolaren Übergänge knapp unterhalb der Bandkante der reinen Wirtsgitter (CT innerhalb der TeO_6 -Oktaeder: $\sim 41\,500\text{ cm}^{-1}$) sind ebenfalls vorhanden ($4f \rightarrow 5d$ -Übergänge für $\text{Ln}^{3+} = \text{Pr}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ bei $\sim 38\,000\text{ cm}^{-1}$; $\text{CT O} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ bei $31\,500\text{ cm}^{-1}$ (3.1)). Sowohl für Eu^{3+} - als auch für Tb^{3+} -Aktivierung wird jedoch eine deutlich schwächere CL als bei Pr^{3+} -Dotierung beobachtet.

Die Untersuchung der Konzentrationsabhängigkeit von S_{rel} ergibt für Pr^{3+} -Aktivierung (Abb. 5) den von Ozawa [12] geforderten Verlauf für eine Anregung über mobile e^-h^+ -Paare. Dagegen stellt der Aktivator Tb^{3+} entweder eine weniger wirksame Defektelektronenfalle als Pr^{3+} dar oder es liegt die von Ozawa beschriebene Möglichkeit einer direkten $4f$ -Anregung vor [12]. Ein Vergleich der bei Einstrahlung in den $4f \rightarrow 5d$ -Übergang bzw. bei direkter $4f$ -Anregung erhaltenen PL-Emissionsspektren mit dem CL-Spektrum (Abb. 2) ergibt eine weitgehende Übereinstimmung für das bei $4f$ -Anregung erhaltene PL-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 $4f^7\,5d$ -Term von Tb^{3+} erfolgt bei der Relaxation eine direkte Übertragung der Anregungsenergie nach 5D_4 . Aus dem Auftreten der Übergänge $^5D_3 \rightarrow ^7F_J$ im CL-Spektrum kann daher gefolgert werden, daß mit Elektronenstrahlen eine der $4f$ -Anregungen des Tb^{3+} entsprechende direkte und daher weniger 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 möglich sind.

Nach Ozawa [3] können neben $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Eu}$ und Tb auch Sm und Dy Rekombinationszentren für die e^-h^+ -Paare darstellen. Die vergleichsweise geringen S_{rel} -Werte für die entsprechend aktivierten Wirtsgitter BLZ und BLM zeigen, daß dies hier nicht zutrifft. Die beobachteten niedrigen Strahlungsleistungen bei Aktivierung mit Ho^{3+} , Er^{3+} und Tm^{3+} stehen in Übereinstimmung mit den Modellvorstellungen von Robbins und Ozawa [10–12]; aufgrund ihrer Redoxeigenschaften ist der Einfangsquerschnitt für e^-h^+ -Paare gering, und erlaubte dipolare Übergänge der verbotenen Zone fehlen.

Wir danken dem Bundesministerium für Forschung und Technologie für die Unterstützung der Untersuchung. Frau A. Ehmann und Frau R. Hüpper gilt unser Dank für ihre Hilfe. Die Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Verband der Chemischen Industrie gefördert.

- [1] B. Köngeter u. S. Kemmler-Sack, Z. Naturforsch. **39a**, 490 (1984).
- [2] B. Köngeter u. S. Kemmler-Sack, Mater Chem. Phys. **11**, 496 (1984).
- [3] H.-D. Autenrieth u. S. Kemmler-Sack, Mater Chem. Phys. **12**, 437 (1985).
- [4] H.-D. Autenrieth, B. Kottmann u. S. Kemmler-Sack, Z. Naturforsch. **40a**, 699 (1985).
- [5] H.-D. Autenrieth, Dissertation Tübingen 1985.
- [6] R. Braun u. S. Kemmler-Sack, J. Solid State Chem., im Druck.
- [7] G. Blasse u. S. Kemmler-Sack, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **87**, 352 (1983).
- [8] M. Szymański, J. Luminescence **28**, 87 (1983).
- [9] M. Szymański, J. Luminescence **29**, 433 (1984).
- [10] D. J. Robbins, J. Electrochem. Soc. **127**, 2694 (1980).
- [11] D. J. Robbins, B. Cockayne, B. Lent u. J. L. Glasper, J. Electrochem. Soc. **126**, 1559 (1979).
- [12] L. Ozawa, J. Electrochem. Soc. **128**, 140 (1980).