

# 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  $\text{Te}^{6+}$ -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:  $\text{Ln}$ , im folgenden mit BLM:  $\text{Ln}$  ( $\text{B} = \text{Mg}$ ) und BLZ:  $\text{Ln}$  ( $\text{B} = \text{Zn}$ ) abgekürzt) wurde das in einer Achatreibschale sorgfältig verriebene Gemisch aus  $\text{BaCO}_3$  (zur Analyse; Merck),  $\text{La}_2\text{O}_3$  (Optique; Rhône Progil; bei  $700^\circ\text{C}$  zur Gewichtskonstanz geglüht),  $\text{MgO}$  (Puratronic;

Ventron),  $\text{ZnO}$  (zur Analyse; Riedel de Haën),  $\text{TeO}_2$  (99,9%; Merck) sowie  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Dy-Yb}$ ) bzw.  $\text{LnO}_{1,75}$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Tb}$ ; jeweils 99,9%; Rasmus & Co.) in Korundtiegeln (Degussit A1 23) 2 h bei  $700^\circ\text{C}$  sowie 2mal 1 h bei  $1000^\circ\text{C}$  an der Luft geäglüht, 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  $\bar{R}\bar{3}m$ ; 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:  $\varrho_{\text{gef}} = 6,29(5)$ ;  $\varrho_{\text{ber}} = 6,614$  g · cm $^{-3}$ ; Te [%] = 24,8 (gef.); 24,92 (ber.); BLZ:  $\varrho_{\text{gef}} = 6,55(5)$ ;  $\varrho_{\text{ber}} = 6,833$  g · cm $^{-3}$ ; 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 digitized 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.

### 3. Ergebnisse

### *3.1. Photolumineszenz*

Die reinen Wirtsgitter BLM und BLZ zeigen weder bei Raumtemperatur (RT) noch bei 77 K eine meßbare Photolumineszenz (PL). Eine Emission im sichtbaren Gebiet wird bei Aktivierung mit  $\text{Ln} = \text{Pr}$ ,  $\text{Sm}$ ,  $\text{Eu}$ ,  $\text{Tb}$ ,  $\text{Dy}$ ,  $\text{Ho}$ ,  $\text{Er}$ ,  $\text{Tm}$  beobachtet; für  $\text{Ln} = \text{Ho}$ ,  $\text{Er}$ ,  $\text{Tm}$  tritt zusätzlich sowie für  $\text{Ln} = \text{Nd}$ ,  $\text{Yb}$  ausschließlich eine Emission im nahen IR auf, welche in die üblichen Bereiche fällt [5].

In den Anregungsspektren der jeweils intensivsten sichtbaren Emission (in Tab. 1 am Beispiel des Systems BLZ:Ln<sup>3+</sup> aufgeführt) treten mit Ln = Pr, Tb breite Maxima bei ~ 38 000 cm<sup>-1</sup> auf, die einem Übergang vom Typ 4f<sup>2</sup> → 4f 5d (Pr) bzw. 4f<sup>8</sup> → 4f<sup>7</sup> 5d (Tb) entsprechen. Für Ln = Eu liegt die erste charge transfer-Bande (CT) O → Eu<sup>3+</sup> bei ~ 31 500 cm<sup>-1</sup> (Abbildung 1). Diese relativ energiearme Lage ist typisch für 12fach koordiniertes Eu<sup>3+</sup>; im isotypen Ba<sub>2</sub>La<sub>2</sub>MgW<sub>2</sub>O<sub>12</sub>:Eu<sup>3+</sup> wird ein Wert von ~ 31 000 cm<sup>-1</sup> [7] und für Ca<sub>3</sub>La<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>O<sub>12</sub>:Eu<sup>3+</sup> von ~ 33 000 cm<sup>-1</sup> [4] beobachtet. Mit zunehmendem Dotierungsgrad geht die Intensität der CT-Bande im Vergleich zu den 4f → 4f-Übergängen zurück; in gleicher Richtung gewinnt der hypersensitive Übergang <sup>7</sup>F<sub>0</sub> → <sup>5</sup>D<sub>2</sub> gegenüber der für kleinere Eu<sup>3+</sup>-Konzentrationen intensivsten Bande <sup>7</sup>F<sub>0</sub> → <sup>5</sup>L<sub>6</sub> an Intensität (Abbildung 1). In den Anregungsspektren für Ln = Sm, Dy, Ho, Er, Tm lassen sich ausschließlich 4f → 4f-Übergänge beobachten, welche

in die üblichen Bereiche fallen; die intensivsten Anregungsmaxima zeigt Tabelle 1.

In den Emissionsspektren treten unabhängig von der Anregungswellenlänge ausschließlich  $4f \rightarrow 4f$ -Übergänge auf. Die mit Abstand größte relative Lumineszenzintensität ( $I_{rel}$ ) zeigen die Eu<sup>3+</sup>-aktivierte Verbindungen. Dabei wächst  $I_{rel}$  mit steigender Eu-Konzentration und nimmt – entsprechend den Anregungsspektren (Abb. 1) – bei  $4f \rightarrow 4f$ -Einstrahlung relativ stärker zu als bei CT-Anregung. Für BLZ:Eu<sup>3+</sup> ( $x = 0,2$ ) wird bei CT-Einstrahlung die Intensität von Standard-Leuchtsstoffen erreicht.

Bei  $Tb^{3+}$ -Aktivierung treten in den Emissionspektren Unterschiede im Intensitätsverhältnis der beiden Bandengruppen  $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$  und  $^5D_3 \rightarrow ^7F_J$  auf. Für  $4f \rightarrow 4f$ -Anregung sind beide Sorten an Übergängen sichtbar, während die Gruppe  $^5D_3 \rightarrow ^7F_J$  unter  $4f \rightarrow 5d$ -Einstrahlung fehlt.

### 3.2. Kathodolumineszenz

Bei Kathodenstrahlanregung zeigen die mit  $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb-Tm}$  aktivierten Wirtsgitter eine

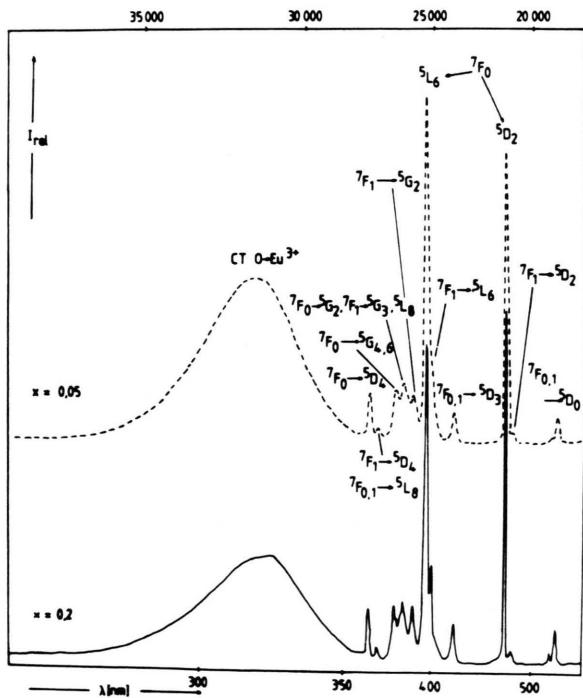


Abb. 1. PL-Anregungsspektren von  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  für BLZ:Eu $^{3+}$  mit  $x = 0,05$  und  $0,2$ .

<sup>a</sup>  $4f^2 \rightarrow 4f\ 5d$ -Übergang.

b) Bei  $x = 0,2$ ; für  $x = 0,05$  und  $x = 0,1$  ist  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$  intensiver.

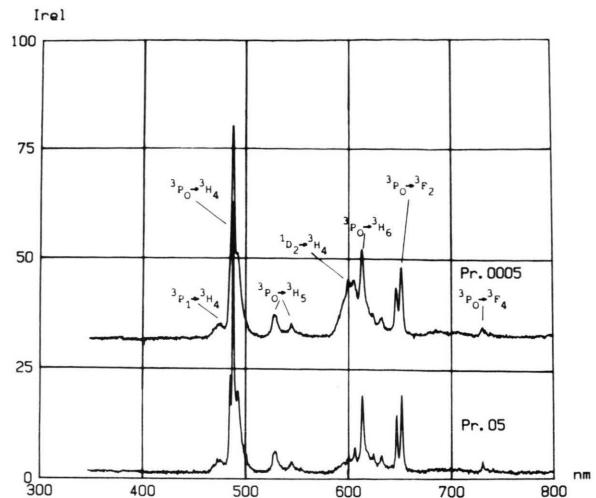
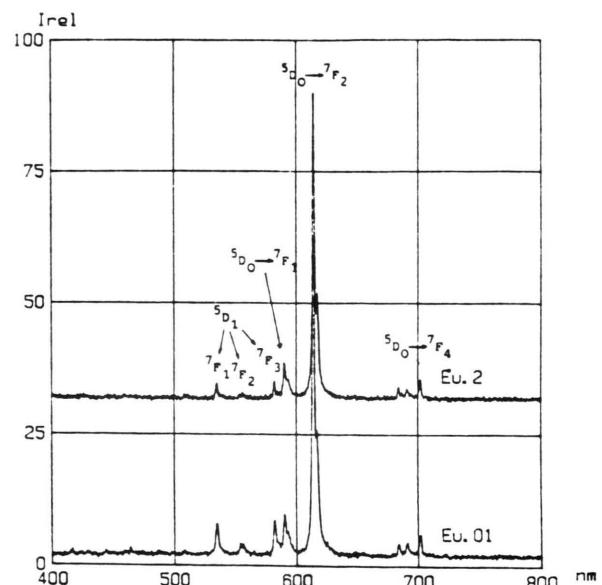
Tab. 2.  $S_{\text{rel}}$  für das System BLZ:Ln<sup>3+</sup>.

Ln	$x$	$S_{\text{rel}}$	Ln	$x$	$S_{\text{rel}}$
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
	0,01	9		0,05	16
	0,05	15		0,1	18
	0,1	29		0,05	5
	0,2	20		0,05	2
	0,3	11		Er	0,05
Sm				Tm	< 1

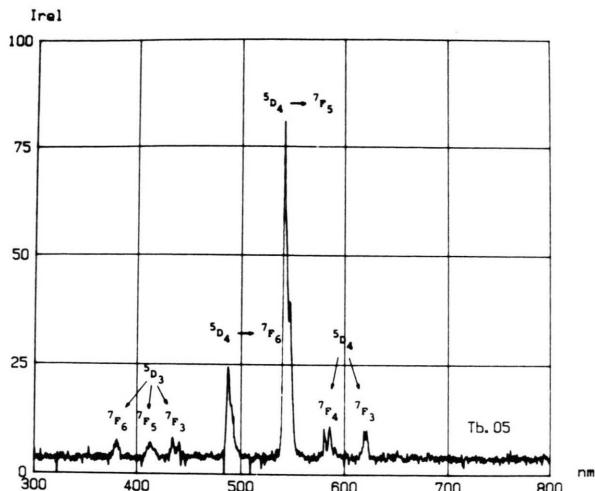
Emission im sichtbaren Gebiet. Es werden ausschließlich  $4f \rightarrow 4f$ -Übergänge beobachtet, die Bandenlage stimmt mit derjenigen der PL-Emissionsspektren überein. Die in Kathodolumineszenz (CL) erzielten relativen Strahlungsleistungen ( $S_{\text{rel}}$ ) fallen stark unterschiedlich aus und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

In den CL-Spektren von BLZ:Pr<sup>3+</sup> 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 strahlunglosen 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  $S_{\text{rel}}$  eintritt und die Lumineszenzfarbe praktisch weiß bleibt.

Bei Eu<sup>3+</sup>-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<sup>3+</sup>, 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<sup>3+</sup> hat die Symmetrie  $C_{3v}$ . Mit steigender Eu<sup>3+</sup>-Konzentration geht aufgrund der Kreuzrelaxation die Intensität der Übergänge vom Typ  $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_J$  zurück (Abbildung 3).

Abb. 2. CL-Spektren von BLZ:Pr<sup>3+</sup> mit  $x = 0,05$  und  $0,0005$ .Abb. 3. CL-Spektren von BLZ:Eu<sup>3+</sup> mit  $x = 0,01$  und  $0,2$ .

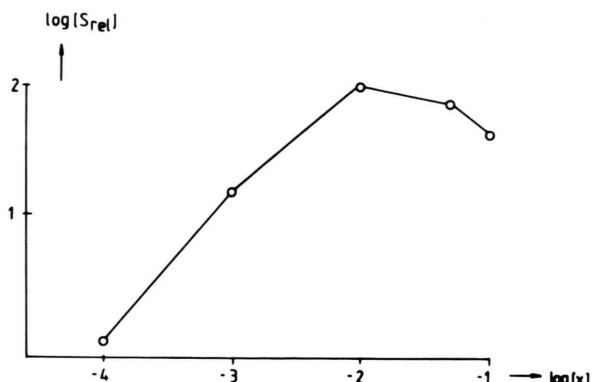
Die bei Tb<sup>3+</sup>-Aktivierung erhaltene Intensitätsverteilung über die beiden Bandengruppen vom Typ  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$  und  $^3\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_J$  (CL-Spektrum von BLZ:Tb<sup>3+</sup> in Abb. 4 entspricht weitgehend dem PL-Emissionsspektrum bei 4f-Einstrahlung.

Abb. 4. CL-Spektren von BLZ:Tb<sup>3+</sup> ( $x = 0,05$ ).

#### 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  $\text{TeO}_6$ -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  $\sim 38\,000 \text{ cm}^{-1}$ ; CT O  $\rightarrow \text{Eu}^{3+}$  bei  $31\,500 \text{ cm}^{-1}$  (3.1)). Sowohl für  $\text{Eu}^{3+}$ - als auch für  $\text{Tb}^{3+}$ -Aktivierung wird jedoch eine deutlich schwächere CL als bei  $\text{Pr}^{3+}$ -Dotierung beobachtet.

Die Untersuchung der Konzentrationsabhängigkeit von  $S_{rel}$  ergibt für  $\text{Pr}^{3+}$ -Aktivierung (Abb. 5) den von Ozawa [12] geforderten Verlauf für eine Anregung über mobile  $e^- h^+$ -Paare. Dagegen stellt der Aktivator  $\text{Tb}^{3+}$  entweder eine weniger wirksame Defektelektronenfalle als  $\text{Pr}^{3+}$  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-Emissionspektren 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  $\text{Tb}^{3+}$ -Übergänge vom Typ

Abb. 5. Konzentrationsabhängigkeit der relativen Strahlungsleistung von BLZ:Pr<sup>3+</sup> für  $10^{-4} \leq x \leq 0,1$ .

$^5D_4 \rightarrow ^7F_J$  und  $^5D_3 \rightarrow ^7F_J$  beobachtet. Dagegen fehlen bei  $4f \rightarrow 5d$ -Einstrahlung die Übergänge  $^5D_3 \rightarrow ^7F_J$ , denn über den energietisch relativ niedrig liegenden  $4f^7 5d$ -Term von  $\text{Tb}^{3+}$  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  $\text{Tb}^{3+}$  entsprechende direkte und daher weniger wirksame Anregung erfolgt. In den PL-Emissionsspektren der  $\text{Eu}^{3+}$ -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  $\text{Tb}$  auch  $\text{Sm}$  und  $\text{Dy}$  Rekombinationszentren für die  $e^- h^+$ -Paare darstellen. Die vergleichweise geringen  $S_{rel}$ -Werte für die entsprechend aktivierte Wirtsgitter BLZ und BLM zeigen, daß dies hier nicht zutrifft. Die beobachteten niedrigen Strahlungsleistungen bei Aktivierung mit  $\text{Ho}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  und  $\text{Tm}^{3+}$  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. Königter u. S. Kemmler-Sack, Z. Naturforsch. **39a**, 490 (1984).
- [2] B. Königter 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).