3.5 Eigene spektroskopische Untersuchungen

Zur spektroskopischen Charakterisierung der Proben wurden bei der Aufnahme der Emissionsspektren Anregungswellenlängen entsprechend der laut Röntgenanalyse enthaltenen Phasen gewählt. Entsprechend wurden auch die beobachteten Emissionswellenlängen beim Messen der Anregungsspektren ausgewählt. Die dazu notwendige Information aus der Literatur wurde bereits in Kapitel 3.3 und 3.4 zusammengestellt.

Die aufgenommenen Emissionsspektren wurden um die Empfindlichkeit des Detektors und die Anregungsspektren bezüglich der Lampenintensität korrigiert. Bei beiden Messmethoden wurde eine Korrektur für die Transmission des Monochromators vorgenommen. Alle Messungen wurden in Probenröhrchen aus Quarzglas durchgeführt, die vorher auf die Abwesenheit lumineszierender Verunreinigungen überprüft wurden. Bei der Datenansammlung wurde eine Integrationszeit von 0,1 s verwendet, die Wellenlängen wurden in Schritten von 0,1 nm durchgestimmt und je nach Signalqualität über 3 bis 5 Messdurchgänge summiert.

Für die Analyse der Lumineszenz wurde angenommen, dass der Aktivator proportional zu den zur Verfügung stehenden Gitterplätzen auf die verschiedenen Phasen verteilt ist.
Als mögliche Gitterplätze wurden ausschließlich die Sr^{2+}-Lagen in Betracht gezogen, da Eu^{2+} und Sr^{2+} annähernd gleiche Atomradien aufweisen. In den Phasen, in denen mehrere Sr-Lagen vorkommen, wurde die Besetzung proportional zur Zahl der Wyckoff-Positionen angenommen.

3.5.1 Probe 1: 1,5% Eu

Da dieser Leuchtstoff kommerziell in Quecksilber-Gasentladungslampen eingesetzt wird, wurde zunächst ungeachtet der Zusammensetzung ein Emissionsspektrum für eine Anregung mit Licht der Wellenlänge 254 nm aufgenommen. Dieses Emissionsspektrum ist in Abbildung 3.17 dargestellt.

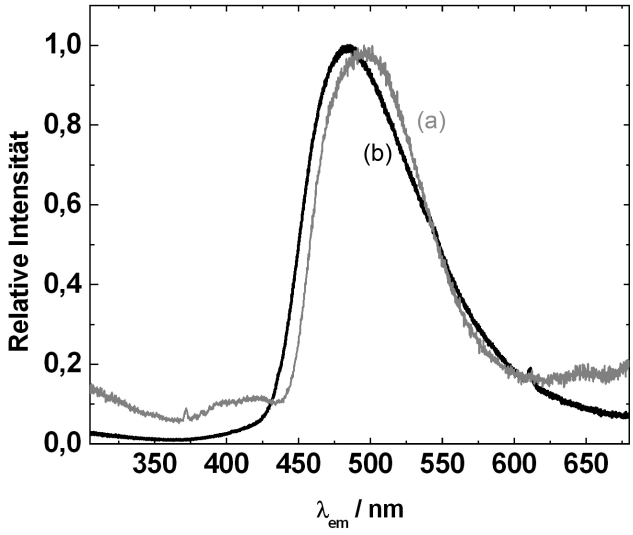


Abb. 3.17: *Emissionsspektrum der Probe 1 für die Anregung mit 254 nm gemessen bei (a) 80 K und (b) 298 K(= RT)*

Dieses Emissionsspektrum zeigt eine Hauptemission um 480 nm und mindestens eine weitere sehr schwache Emission um 400 nm. Der Farbeindruck dieses Leuchtstoffs ist demgemäss blau-grün.

Entsprechend dem festgestellten Gehalt (s. Tab. 3.2 auf S. 35) an $Sr_3(PO_4)_2$ wurde an der Probe eine Anregung mit der Wellenlänge λ = 367 nm vorgenommen. Abbildung 3.18 zeigt das daraus resultierende Emissionsspektrum sowohl bei 298 (a) als auch bei 80 K (b).

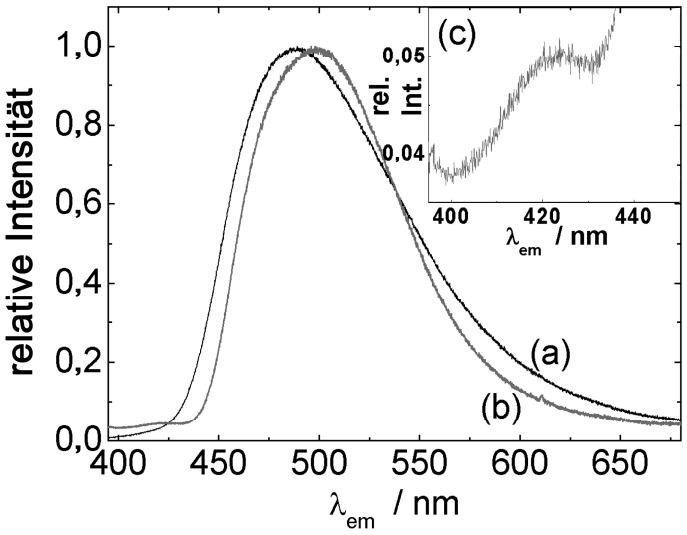


Abb. 3.18: *Emissionsspektrum der Probe 1 für eine Anregung bei 367 nm, gemessen bei (a) 298 K und (b),(c) 80 K.*

Wie erwartet (siehe Seite 36) findet man eine Emission um 480 nm, die sich bei genauer Betrachtung als aus zwei Emissionsbanden bei 475 nm und 505 nm bestehend erweist.
Bei 80 K findet man für die Emission bei 505 nm eine zunehmende Intensität im Verhältnis zu jener bei 475 nm.
Für diese beiden Emissionsbanden ist anzunehmen, dass sie von Europium-Ionen stammen, die Gitterplätze der beiden kristallographisch unterschiedlichen Strontium-Ionen im $Sr_6B(PO_4)_4PO_4$-Wirtsgitter besetzen.
Des Weiteren beobachtet man bei 80 K, jedoch nicht bei Zimmertemperatur, eine Emission bei 420 nm. Aus diesem Grund ist der Bereich des Tieftemperaturspektrums zwischen ca. 400 nm und 440 nm in Abbildung 3.18 c noch einmal vergrößert dargestellt.

Da in $Sr_6B(PO_4)_4PO_4$ nur zwei kristallographisch unterschiedliche Gitterplätze für Eu auf Sr-Lagen zur Verfügung stehen, könnten weitere Eu-Ionen in $Sr_6B(PO_4)_4PO_4$ nur Zwischengitterplätze einnehmen. Aufgrund der Röntgenanalyse ist allerdings bekannt, dass diese Probe als Fremdphase $Sr_3(PO_4)_2$:Eu enthält. Wie bereits in Kapitel 3.4.3 dargestellt, emittiert $Sr_3(PO_4)_2$ Eu entsprechend der beiden kristallographisch unterschiedlichen Eu_{Sr}-Plätze bei 400 nm und 420 nm im Intensitätsverhältnis 2:1. Die dementsprechend zu erwartende stärkere Emission bei 400 nm tritt bei dieser Probe entweder nicht auf oder sie ist zu schwach, um sie zu beobachten.
Um festzustellen, ob sich die beiden Emissionen bei 475 nm und 505 nm durch unterschiedliche Wellenlängen anregen lassen, wurden die in Abbildung 3.19 dargestellten Anregungsspektren bei 298 K und 80 K aufgenommen.

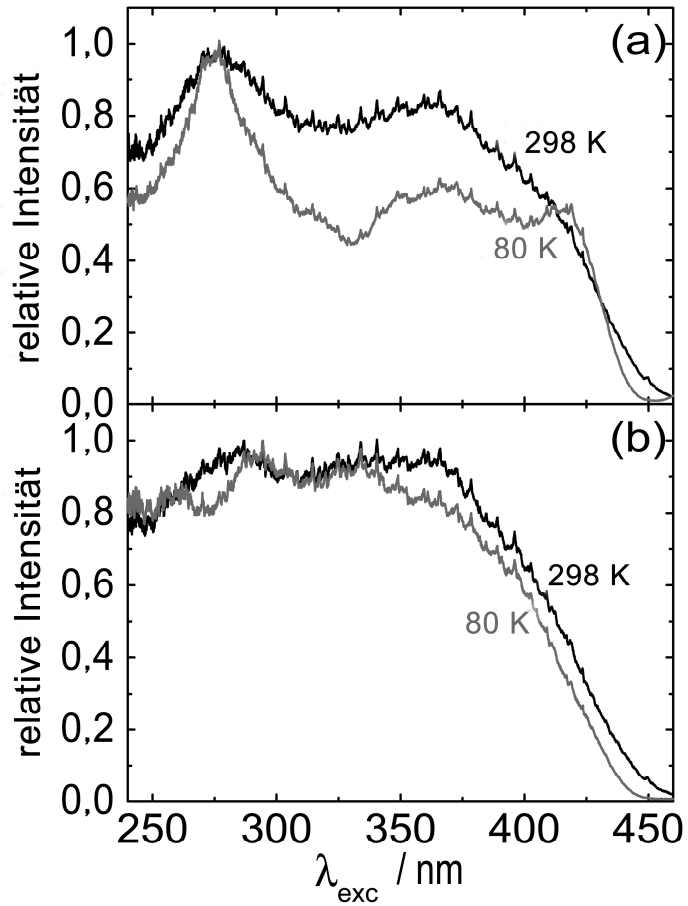


Abb. 3.19: *Anregungsspektren der Probe 1 für Emissionen bei (a) 475 nm und (b) 505 nm*

Die bei 298 K gemessenen Anregungsspektren beider Emissionen weisen zwei breite Banden um 275 nm und 375 nm mit einer Schulter bei ca. 400 nm auf. Die bei 80 K gemessenen Anregungsspektren beider Proben unterscheiden sich dahingehend deutlich voneinander, dass für die Emission bei 475 nm (Abb. 3.19 a) drei deutlich zu erkennende Banden um 275 nm, 300 nm und 415 nm sowie ein schwach angedeuteter Peak um 325 nm auftreten. Hierbei grenzt sich der Peak um 275 nm relativ deutlich von den anderen ab und weist auch deutlich die größte Intensität auf. In dem Bereich, in dem eine Quecksilber-Gasentladungslampe den Großteil ihrer ultra-violetten Strahlung emittiert, ist die Intensität im Anregungsspektrum jedoch deutlich niedriger als bei höherer Wellenlänge. Der Peak um 415 nm könnte eine Erklärung dafür sein, warum die erwartete Emission von Eu^{2+} in $Sr_3(PO_4)_2$ bei 400 nm im Emissionsspektrum (Abb. 3.18 b) fehlt. Diese Emission wird offenbar von Europium-Ionen in $Sr_6B(PO_4)_4PO_4$ absorbiert.

Im Gegensatz zum bei 298 K aufgenommenen Spektrum zeigt das bei 80 K gemessene Anregungsspektrum der Emission bei 505 nm (Abb. 3.19 b) zwei breite Peaks um 300 nm

und 350 nm. Möglicherweise gibt es noch einen dritten Peak um 400 nm, der jedoch mit dem Peak um 350 nm zu einer breiten Bande zusammenfällt.
Zusammengefasst lässt sich aus den Tieftemperatur-Anregungsspektren der beiden Emissionen die Aussage treffen, dass die kurzwellige Emission, nämlich die bei 475 nm, eher durch Strahlung mit größerer Wellenlänge angeregt wird und die langwellige Emission bei 505 nm eher durch Strahlung mit kürzerer Wellenlänge hervorgerufen wird.
Die bei 298 K aufgenommenen Anregungsspektren für beide Emissionswellenlängen 475 nm und 505 nm unterscheiden sich kaum voneinander. Offensichtlich werden beide Emissionen gleichermaßen durch die Emissionen des Eu^{2+} in $Sr_3(PO_4)_2$ bei 400 nm und 420 nm angeregt, da bei 298 K auch keine dieser beiden Emissionen im Spektrum in Abbildung 3.18 a beobachtet wird und die Anregungsspektren für 475 nm und 505 nm beide zeigen, dass ihre Anregung sowohl mit 400 nm als auch mit 420 nm möglich ist.

Die Aufspaltung der beiden in Abbildung 3.19 a und b dargestellten Anregungsspektren in zwei Banden um 275 nm und 350 nm spiegelt die Aufspaltung der *5d*-artigen Zustände durch das Kristallfeld wider. Offenbar ist das Kristallfeld für beide Eu_{Sr}-Positionen nicht wesentlich unterschiedlich. Dies hat zur Folge, dass beide Peaks deutlich verbreitert sind. Die thermische Verbreiterung der beiden Peaks bewirkt, dass die im Tieftemperaturspektrum sichtbaren Peakstrukturen bei Raumtemperatur kaum noch sichtbar sind. Für die Emission bei 475 nm gleichen sich die Intensitäten der Signale um 275 nm und 350 nm bei Raumtemperatur einander an (Abb. 3.19 a).

Unter Beobachtung der Emissionswellenlänge 420 nm ergibt sich bei 80 K das in der folgenden Abbildung 3.20 a bzw. b dargestellte Anregungsspektrum. Das bei 298 K gemessene Anregungsspektrum ist in Abbildung 3.20 c bzw. d gezeigt.

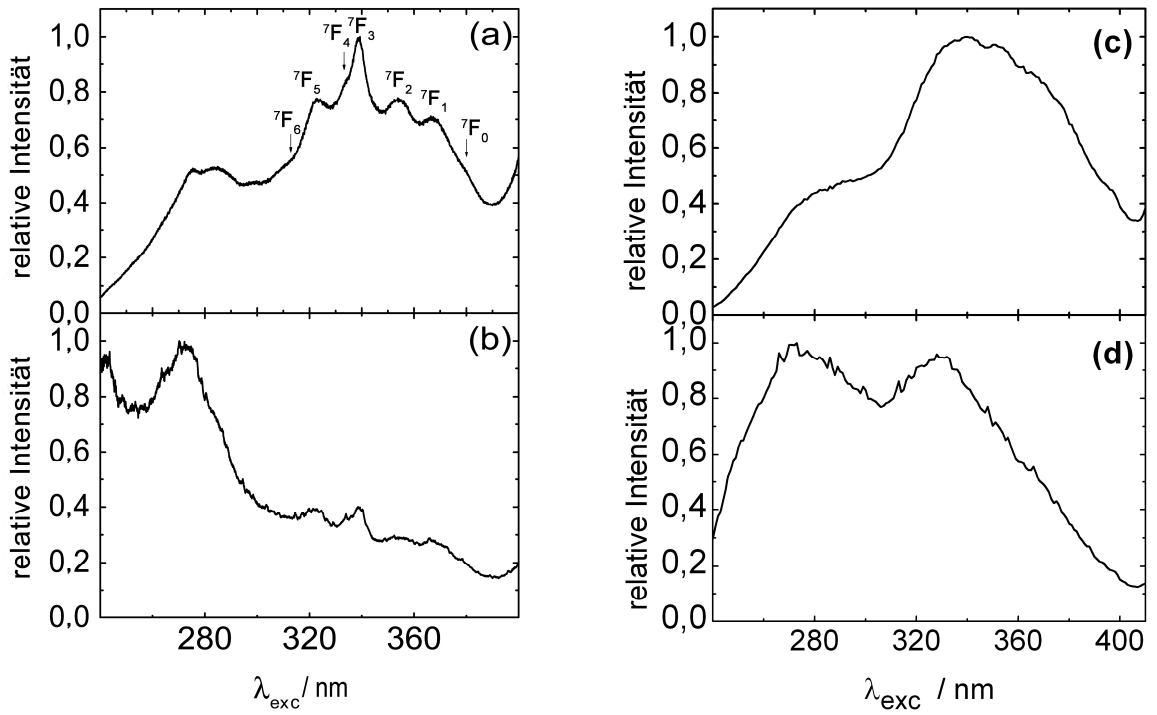


Abb. 3.20: *(a) unkorrigiertes und (b) um die Lampenintensität korrigiertes Anregungsspektrum der Probe 1 für die Emission bei 420 nm, gemessen bei 80 K. Im unkorrigierten Spektrum wurde die Zuordnung der ^7F_J-Aufspaltung analog zu $Sr_3(PO_4)_2$:Eu* [Poo96] *vorgenommen.*
(c) unkorrigiertes und (d) um die Lampenintensität korrigiertes Anregungsspektrum der Probe 1 für die Emission bei 420 nm, gemessen bei 298 K

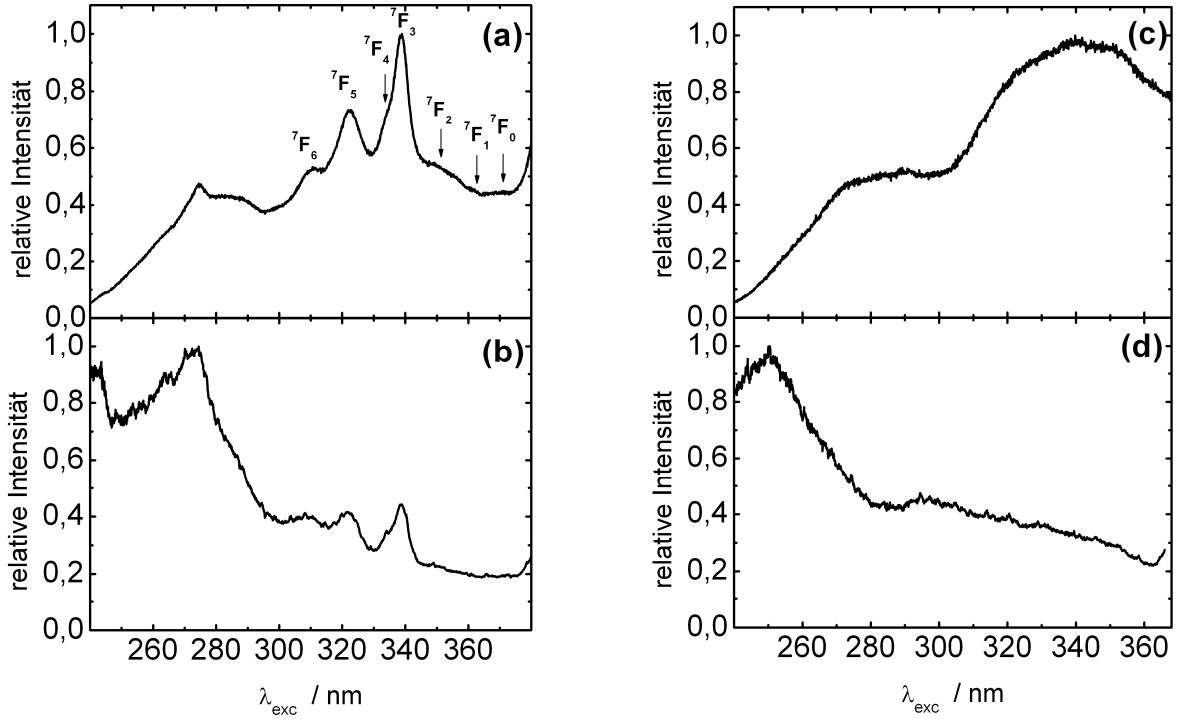
In dieser Abbildung wird sowohl das um die Lampenintensität korrigierte als auch das unkorrigierte Spektrum gezeigt. Die Korrektur um die Lampenintensität erlaubt einen Vergleich von Spektren untereinander, die mit unterschiedlichen Strahlungsquellen gewonnen wurden. In der Literatur wird dennoch häufig keine Intensitätskorrektur vorgenommen, da alle gängigen Spektrometer mit Xenonlampen arbeiten, die im Wesentlichen ähnliche Intensitätsverläufe aufweisen. Im Tieftemperaturspektrum ist die Feinstruktur deutlicher aufgelöst, da durch die niedrigere Temperatur verständlicherweise eine geringere Verbreiterung der Signale auftritt.

Beim Vergleich mit dem von Poort *et al.* [Poo96] für $Sr_3(PO_4)_2$:Eu veröffentlichten (nicht korrigierten) Anregungsspektrum ergibt sich eine bedeutende Ähnlichkeit, wie ein Vergleich mit dem in Abbildung 3.10 (s. Seite 45) bereits gezeigten Spektrum ergibt. Das Spektrum besteht im Wesentlichen aus zwei breiten Peaks um 285 nm und ca. 350 nm. Letzterer erstreckt sich von etwa 300 nm bis 380 nm und weist eine sogenannte Treppenstufenstruktur (engl.: staircase structure) auf, die man der Feinstruktur aufgrund der $4f^6 5d^1$-Konfiguration des angeregten Zustands zuordnen kann. Diese Zuordnung der Peakstruktur zu den

dazugehörigen Multiplett-Zuständen wurde von Poort *et al.* vorgenommen und stimmt in bemerkenswerter Weise gut mit der an dieser Probe beobachteten Feinstruktur überein. Selbst die schwache Einkerbung aufgrund der von Poort *et al.* beschriebenen Fano-Antiresonanz bei 364 nm ist ganz schwach zu erkennen.

Durch die Korrektur der Lampenintensität geht das Markante der Feinstruktur deutlich zurück. Der starke Peak um 275 nm ist möglicherweise auf Eu^{2+} in $Sr_6B(PO_4)_4PO_4$ zurückzuführen. Im korrigierten Spektrum erscheint er deshalb besonders stark im Vergleich zu den Peaks bei 285 nm und 350 nm, da die beobachtete Emission bei 420 nm auch durch Ausläufer der breiten Emission von Eu^{2+} in $Sr_6B(PO_4)_4PO_4$ hervorgerufen wird und $Sr_6B(PO_4)_4PO_4$:Eu den größten Phasenanteil stellt.
Auffällig ist jedoch, dass der Peak bei 285 nm von Poort *et al.* bei Beobachtung der Emission bei 420 nm nicht detektiert wird, sondern nur bei Beobachtung der Emission um 400 nm.

Unter Beobachtung der Emission bei 400 nm wurden folgende Anregungsspektren aufgenommen.

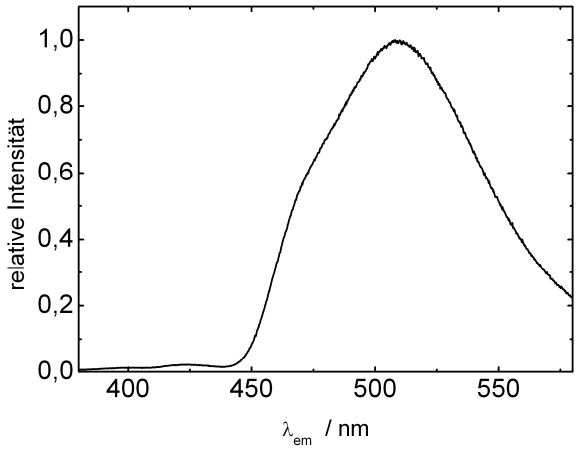


(a)

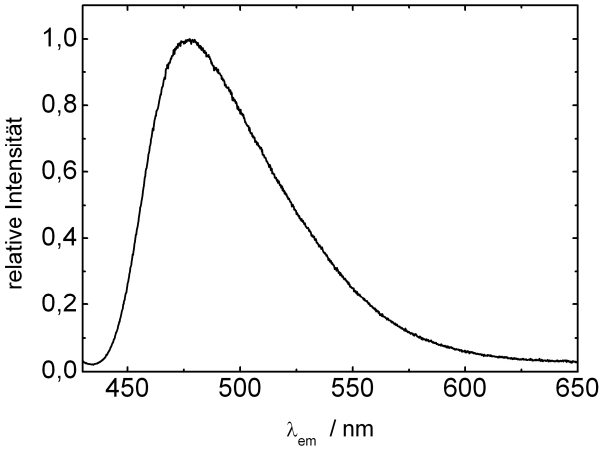
Abb. 3.21: *(a) unkorrigiertes und (b) um die Lampenintensität korrigiertes Anregungsspektrum der Probe 1 für die Emission bei 400 nm, gemessen bei 80 K. Im unkorrigierten Spektrum wurde die Zuordnung der ^7F_J-Aufspaltung analog zu $Sr_3(PO_4)_2$:Eu* [Poo96] *vorgenommen.*
(c) unkorrigiertes und (d) um die Lampenintensität korrigiertes Anregungsspektrum der Probe 1 für die Emission bei 400 nm, gemessen bei 298 K

Weiterhin wurden die Emissionsspektren der Probe 1 für Anregungen mit kürzeren Wellenlängen zwischen 303 nm und 420 nm gemessen. Diese sind in den folgenden Abbildungen 3.22 a-e dargestellt.

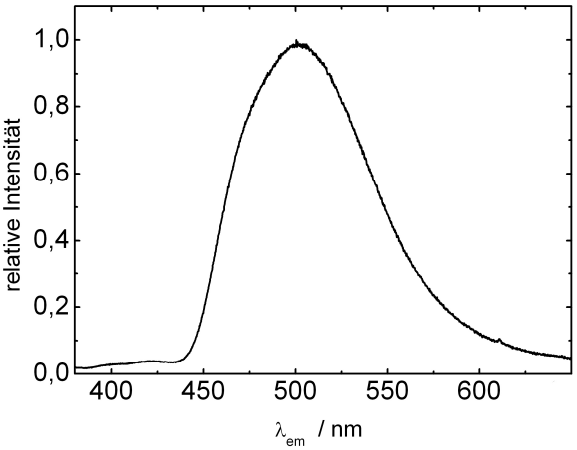
(a)



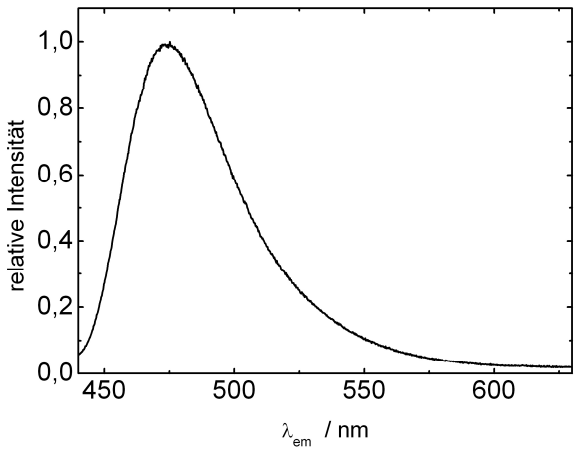
(d)



(b)



(e)



(c)

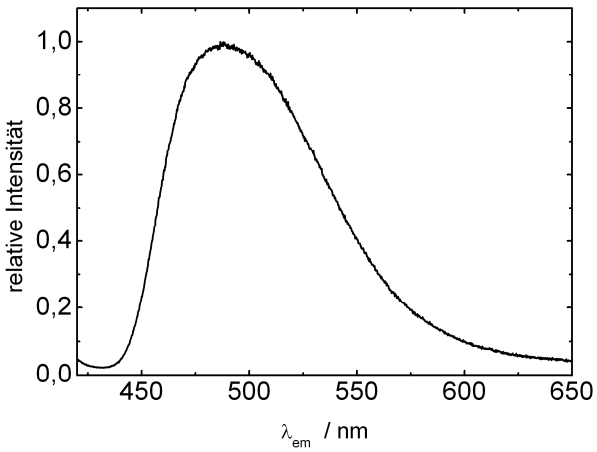


Abb. 3.22:
Emissionsspektren der Probe 1 für die Anregungswellenlängen (a) 303 nm, (b)350 nm, (c) 400 nm, (d) 410 nm und (e) 420 nm, gemessen bei 80 K

Die Emissionsspektren für die Anregungswellenlängen 254 nm und 367 nm wurden bereits in den Abbildungen 3.17 und 3.18 (s. S. 55) gezeigt und fügen sich in die in Abbildung 3.22 gezeigte Serie der Spektren gut ein.

Die in den Abbildungen 3.22 a-e sowie 3.17 und 3.18 (s. S. 55) gezeigten Emissionsspektren sind sehr ähnlich. Für die gezeigten Messungen bei 80 K lässt sich die Aussage treffen, dass Anregungen bei längeren Wellenlängen λ_{exc} (λ_{exc} = 410 nm, 420nm) eine höhere Intensität der kürzeren Emissionswellenlänge λ_{em} (λ_{em} = 475 nm) liefern, während die Anregung bei kürzeren Wellenlängen λ_{exc} (λ_{exc} = 303 nm, 350 nm und 367 nm) zu einer höheren Intensität der längeren Emissionswellenlänge λ_{em} (λ_{em} = 505 nm) führt. Bei einer Anregung mit der Wellenlänge λ_{exc} = 400 nm sind die Intensitäten der Emissionen bei 475 nm und 505 nm annähernd gleich groß. Bei 298 K ist dies nicht so deutlich zu beobachten.

Die Anwesenheit von Eu^{3+} in der Probe lässt sich durch die Emissionsspektren in Abbildung 3.23 belegen, die aus der Anregung mit der Wellenlänge 464 nm resultieren.
Diese Anregungswellenlänge ist mit *ff*-Übergängen des dreiwertigen Europium-Ions assoziiert.

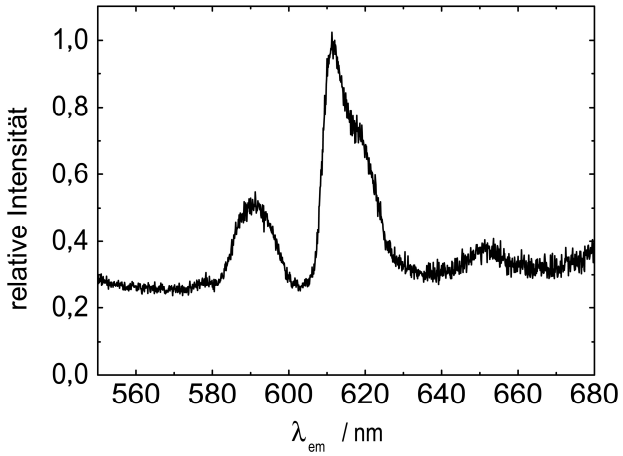


Abb. 3.23: *Emissionsspektrum der Probe 1, angeregt durch die Wellenlänge 464 nm, gemessen bei 80 K*

Der stärkste Peak bei 612 nm in diesem Spektrum wird durch den $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$-Übergang hervorgerufen. Dieser Übergang ist hier deutlich verbreitert im Gegensatz zur typischen Emission von Eu^{3+} in Oxiden. Dies könnte ein Anzeichen dafür sein, dass sich Eu^{3+} hier möglicherweise in einer glasartigen Umgebung befindet.

Die Emission aus einem Übergang mit $\Delta J = 2$ wie dieser fällt üblicherweise stark aus, wenn keine Inversionssymmetrie vorliegt. Ob dieser Übergang von Eu^{3+} in $Sr_6B(PO_4)_4PO_4$ oder in $Sr_3(PO_4)_2$ verursacht wird, ist nicht festzustellen, da in beiden Wirtsgittern Sr-Gitterplätze ohne Inversionssymmetrie vorkommen. Es wäre auch möglich, dass noch eine weitere Fremdphase mit Sr-Gitterplätzen ohne Inversionssymmetrie vorhanden ist, deren Phasenanteil so gering ist, dass sie durch die Röntgenanalyse nicht nachgewiesen werden konnte.

3.5.2 Probe 2: 2% Eu

Um einen direkten Vergleich zur Probe 1 bezüglich der Anwendung in Quecksilber-Gasentladungslampen zu haben, wurde auch von der Probe 2 ein Emissionsspektrum für die Anregung bei 254 nm gemessen und in Abbildung 3.24 wiedergegeben.

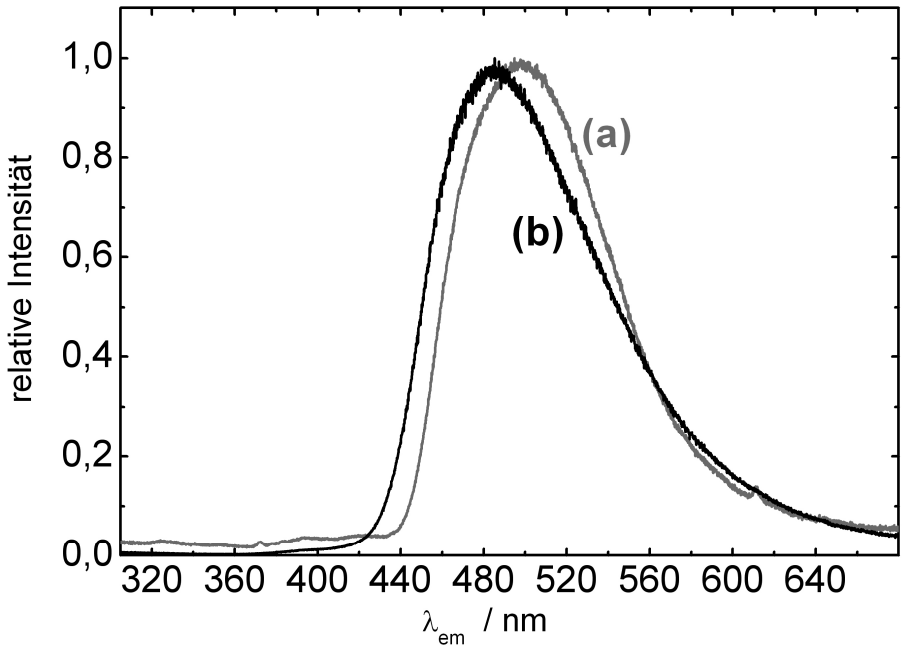


Abb. 3.24: *Emissionsspektrum der Probe 2 für die Anregung mit 254 nm, gemessen bei (a)80 K und (b) 298 K.*

Abgesehen von der deutlich schwächeren Emission um 420 nm erhält man für die Probe 2 in etwa das gleiche Emissionsspektrum wie für die Probe 1 (s. Abb. 3.17 auf S. 55) mit einer blau-grünen Hauptemission um 480 nm. Dies ist für die mit der Röntgenanalyse bestimmte Phasenzusammensetzung auch nicht anders zu erwarten.

Beim Vergleich der Tieftemperaturspektren der beiden Proben ist eine etwas schwächere Intensität für die relativ scharfe Emission um 615 nm festzustellen, was auf einen geringeren Anteil an lumineszierenden Eu^{3+}-Ionen hindeutet. Dies kann darin begründet sein, dass die Probe 2 entweder Anteil an Eu^{3+}-dotiertem $Sr_3(PO_4)_2$ enthält, der so klein ist, dass er anhand der Röntgenanalyse nicht nachzuweisen ist, oder dass $Sr_6B(PO_4)_4PO_4$ auch als Wirtgitter für dreiwertige Europium-Ionen dienen kann.

Die Anregung mit 367 nm ergibt die in Abbildung 3.25 gezeigten Emissionsspektren. Laut Röntgenanalyse enthält die Probe kein mit dieser Methode nachweisbares $Sr_3(PO_4)_2$. Das bei 80 K aufgenommene Emissionsspektrum zeigt jedoch wie in Probe 1 eine - wenn auch schwächere - Emission um 420 nm, die vermutlich auf einen sehr geringen Anteil an $Sr_3(PO_4)_2$:Eu zurückzuführen ist. Die Tatsache, dass die Emission hier schwächer ausfällt als in Probe 1, bestätigt die Vermutung, dass die Emission entweder von Eu^{2+} in $Sr_3(PO_4)_2$ oder einer weiteren Fremdphase mit einem Phasenanteil unterhalb der Nachweisgrenze herrührt und nicht durch Eu^{2+} auf anderen Plätzen als den Sr-Lagen in $Sr_6B(PO_4)_4PO_4$ hervorgerufen wird.

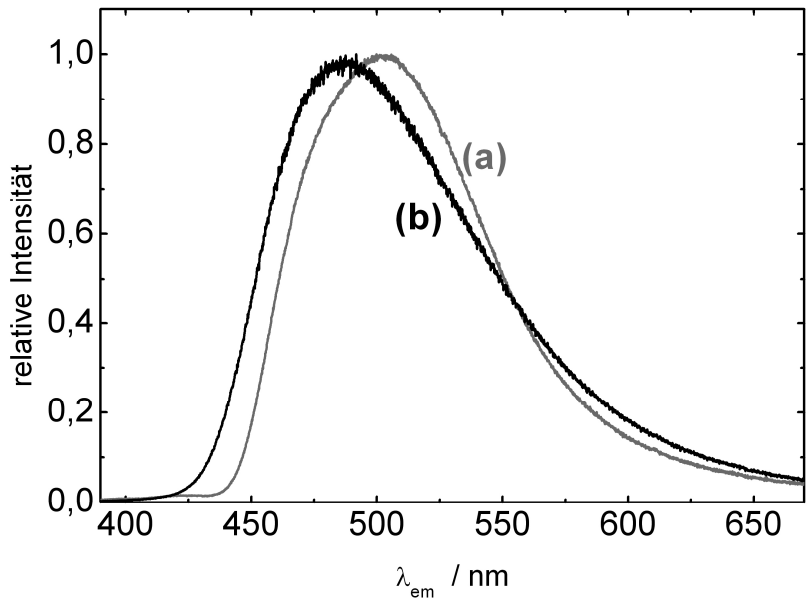


Abb. 3.25: *Emissionsspektrum der Probe 2 für eine Anregung bei 367 nm, gemessen bei (a) 80 K und (b) 298 K.*

Die mit Hilfe der Röntgenanalyse in Probe 2 gefundene Fremdphase $Sr_3Eu(PO_4)_3$ enthält Europium in dreiwertiger Form. Um die Emission dreiwertigen Europiums nachzuweisen,

wurde die Probe bei 464 nm - entsprechend dem $^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$-Übergang - angeregt. Das resultierende Emissionsspektrum ist in Abbildung 3.26 gezeigt.

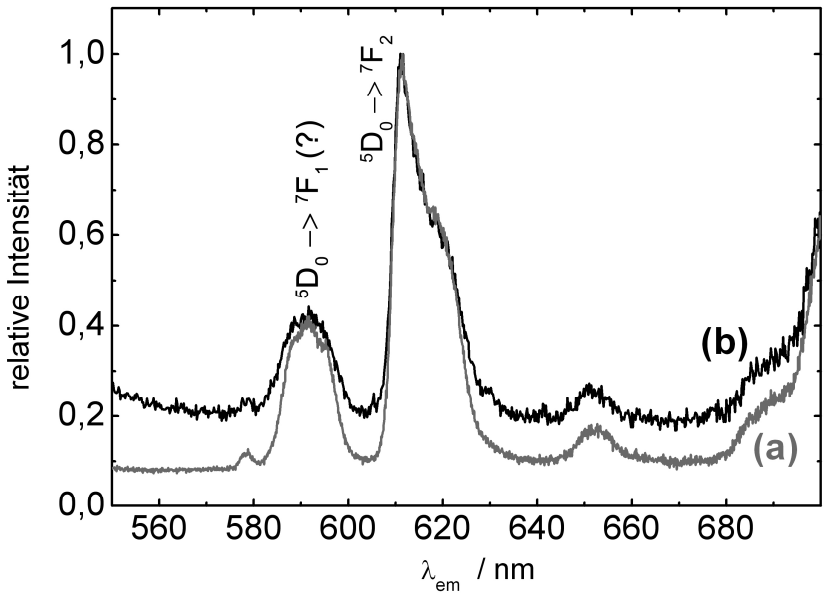


Abb. 3.26: *Emissionsspektrum der Probe 2 für eine Anregung bei 464 nm, gemessen bei (a) 80 K und (b) 298 K*

Es zeigt eine starke Ähnlichkeit zum korrespondierenden Spektrum der Probe 1 (s. Abb. 3.23 auf S. 62). Die zu beobachtende Emission liegt im Bereich, in dem typischerweise Übergänge innerhalb der *4f*-Niveaus eines dreiwertigen Europiums zu finden sind. Üblicherweise sind diese Emissionen sehr scharf und werden daher auch Linienemissionen genannt. Die hier beobachteten Signale sind relativ breit. Dies kann - wie bereits bei den Messungen an Probe 1 auf Seite 62 erwähnt - evtl. an einer glasartigen Umgebung oder der Besetzung mehrerer sehr ähnlicher, aber nicht kristallographisch gleicher, Plätze durch das Europium-Ion liegen.

Das Signal bei 611 nm kann dem $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$-Übergang zugewiesen werden, während das Signal bei 590 nm möglicherweise auf den $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$-Übergang zurückzuführen ist. Ob $Sr_3Eu(PO_4)_3$ der Ursprung dieser Emissionen ist, kann nicht mit Sicherheit gesagt werden. Wenn man davon ausgeht, dann ist $Sr_3Eu(PO_4)_3$ möglicherweise auch als Fremdphase in Probe 1 mit einem sehr geringen Anteil unterhalb der Nachweisgrenze der Röntgenanalyse enthalten. Die Lumineszenzspektroskopie als die sensitivere Methode kann trotzdem zu einem positiven Nachweis kommen.

Die Anregungsspektren für die Emission bei 475 nm und bei 505 nm sind in Abbildung 3.27 dargestellt. Man beobachtet hier die gleichen Spektren wie für die Probe 1 (Abb. 3.19 auf S. 57).

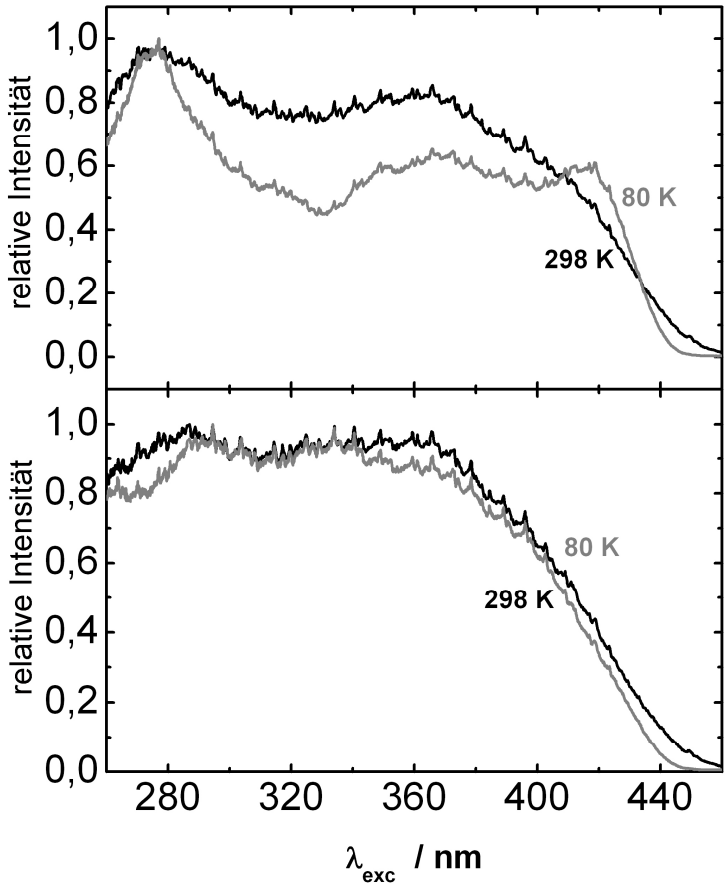


Abb. 3.27: *Anregungsspektrum der Probe 2 für die Emissionen bei (a) 475 nm und (b) 505 nm, gemessen bei 80 K (graue Linie) und 298 K (schwarze Linie).*

3.5.3 Probe 3: 9% Eu

Das Emissionsspektrum der Probe 3 für die Anregung bei 254 nm ist in Abbildung 3.28 dargestellt.

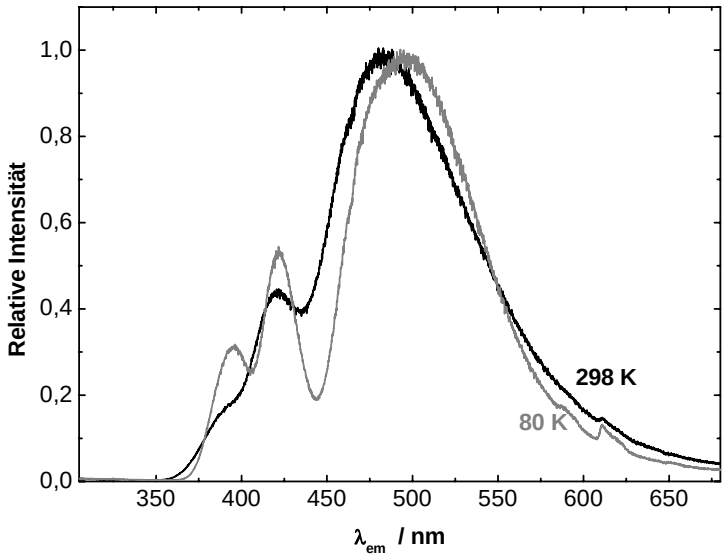


Abb. 3.28: *Emissionsspektrum der Probe 3 für die Anregung mit 254 nm, gemessen bei 80 K (graue Linie) und 298 K (schwarze Linie).*

Mit Hilfe der Röntgenanalyse wurden in dieser Probe vier verschiedene Verbindungen nachgewiesen (s. Tab. 3.2 auf S. 35). Dies spiegelt sich in der Komplexität des Emissionsspektrums wieder. Neben der blau-grünen Emission treten hier weitere Emissionen auf, deren Intensitäten so hoch sind, dass sie einen nennenswerten Beitrag zum Gesamtfarbeindruck leisten.

Ein Vergleich mit den Literaturdaten für die gefundenen Fremdphasen erlaubt eine Zuordnung der Emissionsbanden. Die stärkste Emission zwischen 450 nm und 550 nm wird durch Eu^{2+} in $Sr_6B(PO_4)_4PO_4$ hervorgerufen, die Emission um 420 nm stammt von Eu^{2+} in $Sr_2P_2O_7$ und die Emission um 390 nm wird Eu^{2+} in $SrBPO_5$ zugeordnet. Das Emissionsspektrum weist zudem Einschnitte z. B bei ca. 465 nm und bei ca. 530 nm auf, die im Folgenden noch näher untersucht werden.

Um die Richtigkeit der Zuordnung sicherzustellen, wurden die Emissionsspektren aufgrund der Anregung mit der in der Literatur für die jeweiligen Fremdphasen beschriebenen Wellenlänge aufgenommen. Ebenso wurde für die jeweiligen Anregungsspektren verfahren.

Für einen Vergleich mit der Literatur ist es sinnvoll, die erhaltenen Anregungsspektren auch in der nicht um das Lampenspektrum korrigierten Version darzustellen, da in der Literatur meistens unkorrigierte, jedoch mit dem gleichen Lampentyp, einer Xenonlampe, angeregte Spektren veröffentlicht sind.

Um die Emission des enthaltenen $SrBPO_5$:Eu anzuregen, wurde die Anregungswellenlänge 303 nm verwendet. Hierbei handelt es sich in etwa um die Wellenlänge, die auch in der Literatur [Kar00] für die Aufnahme eines Emissionsspektrums verwendet wurde. Es ergibt sich das folgende Emissionsspektrum:

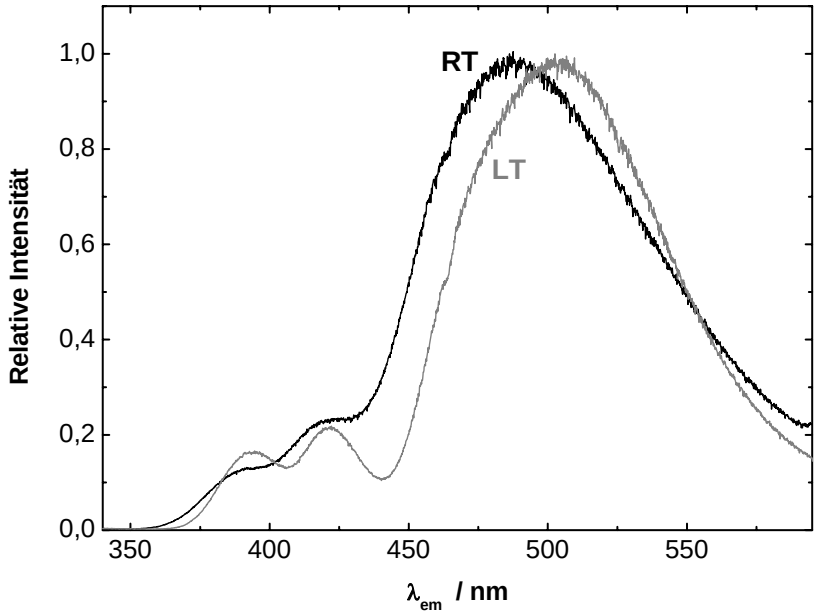


Abb. 3.29: *Emissionsspektrum der Probe 3 für die Anregung mit 303 nm, gemessen bei 80 K (graue Linie) und 298 K (schwarze Linie).*

Auffällig ist, dass mit der Anregung bei 303 nm offenbar nicht nur Eu^{2+} in $SrBPO_5$ angeregt wird, sondern sich auch die Anregungsbereiche der anderen Phasen bis zu 303 nm erstrecken. Auffällig sind auch hier Einschnitte im Emissionsprofil bei 464 nm, 525 nm, 533 nm und 578 nm.

Unter Beobachtung der Emissionswellenlänge 388 nm wurde das in Abbildung 3.30 dargestellte Anregungsspektrum erhalten:

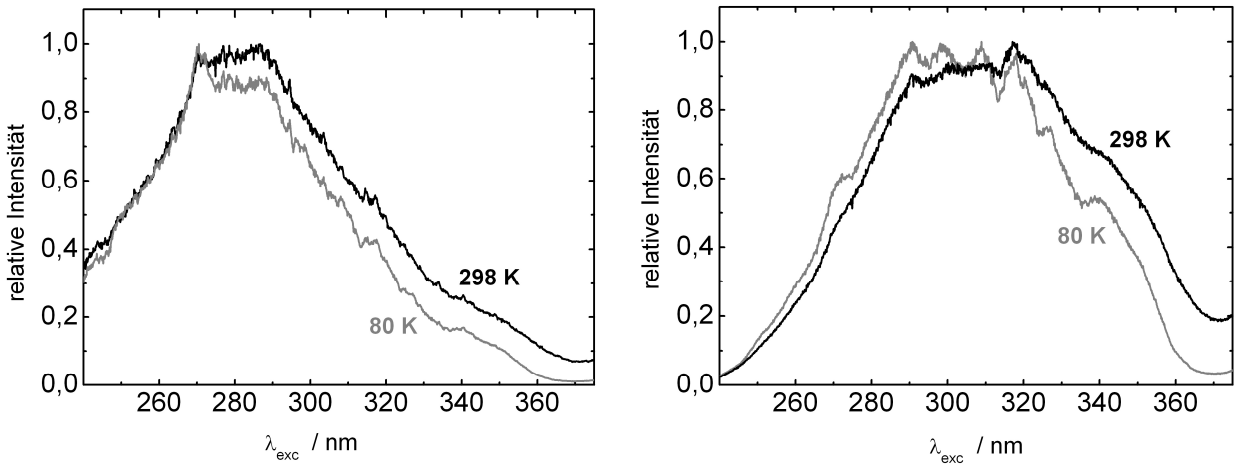


Abb. 3.30: *Anregungsspektrum der Probe 3 für die Emissionen bei 388 nm gemessen bei 80 K und 298 K, (a) um die Lampenintensität korrigiert und (b) unkorrigiert.*

Ein Vergleich mit der Arbeit von Karthikeyani *et al.* [Kar00] (s. Abb. 3.5 auf S. 40) bestätigt, dass es sich hier um das Anregungsspektrum der Fremdphase $SrBPO_5$:Eu handelt. Die größte Ähnlichkeit besteht zum Spektrum aus der Literatur mit einem Europiumgehalt von ca. 0,1%.

Regt man die Probe 3 mit der Wellenlänge λ_{exc} = 330 nm an, so erhält man das in Abbildung 3.31 gezeigt Emissionsspektrum. Bei 330 nm handelt es sich laut Natarajan *et al.* [Nat04] um das Maximum im Anregungsspektrum von $Sr_2P_2O_7$:Eu.

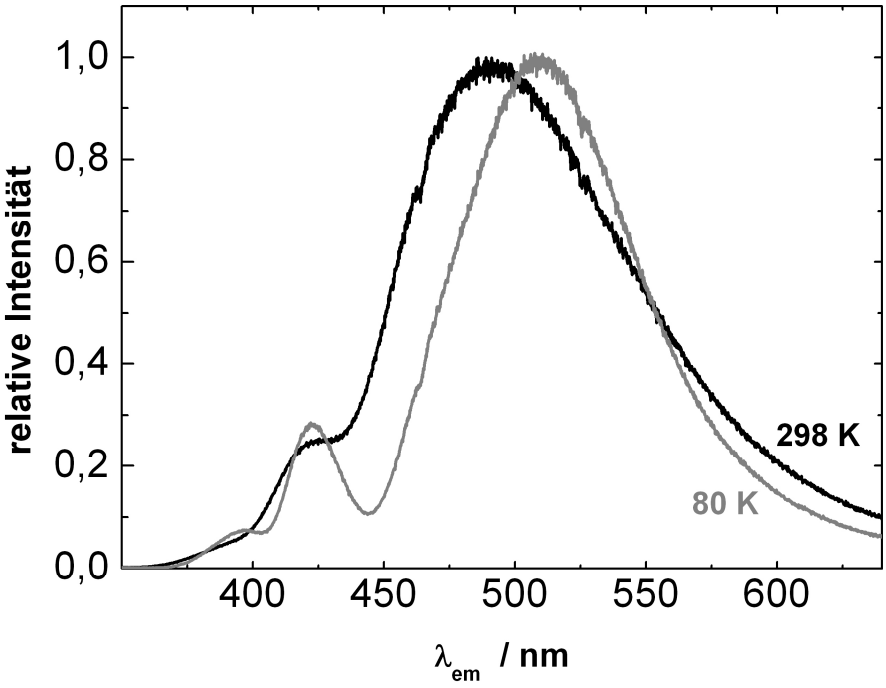


Abb. 3.31: *Emissionsspektrum der Probe 3 für die Anregung mit 330 nm, gemessen bei 80 K (graue Linie) und 298 K (schwarze Linie).*

Im Vergleich zum in Abbildung 3.29 dargestellten Spektrum fällt auf, dass das Signal um 420 nm deutlich an Intensität gewonnen hat. Ein Vergleich mit dem von Natarajan *et al.* [Nat04] veröffentlichten Emissionsspektrum von $Sr_2P_2O_7$:Eu zeigt eine gute Übereinstimmung des Peakprofils. $Sr_3(PO_4)_2$:Eu scheidet als Wirtsgitter für diese Eu^{2+}-Emission aus, da die Verbindung mit der Röntgenanalyse nicht in Probe 3 nachgewiesen wurde (s. Tab 3.2 auf S. 35).

Das Anregungsspektrum für die Emission wurde unter Beobachtung der Emissionswellenlänge Anregung mit λ_{em} = 420 nm aufgenommen. Es ist in Abbildung 3.32 zu sehen.

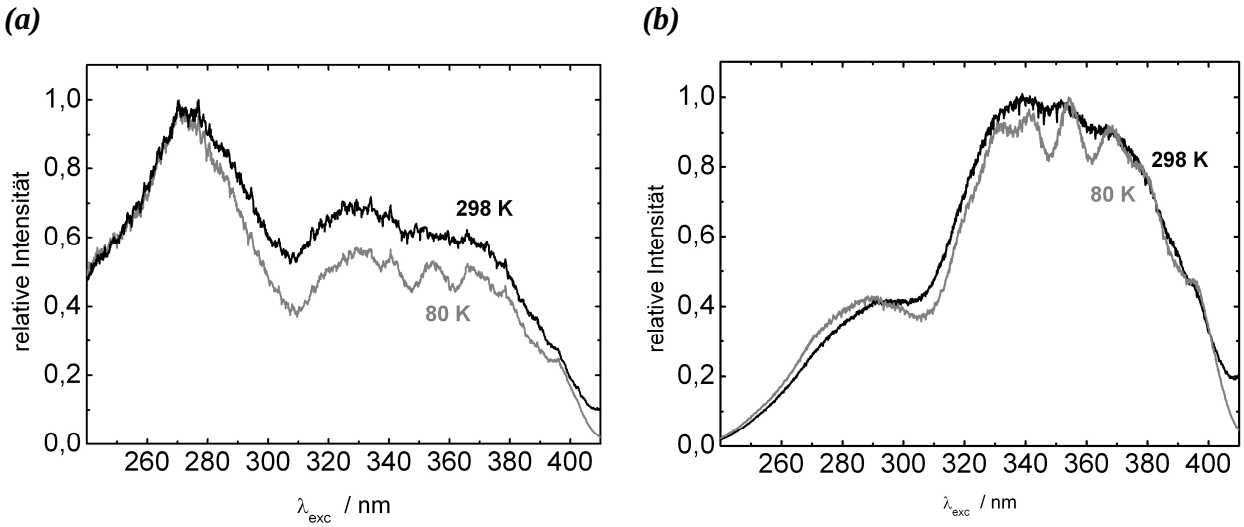


Abb. 3.32: *Anregungsspektrum der Probe 3 für die Emissionen bei 420 nm gemessen bei 80 K und 298 K, (a) um die Lampenintensität korrigiert und (b) unkorrigiert*

Auch hier ist die Übereinstimmung mit dem Spektrum für $Sr_2P_2O_7$:Eu aus der Literatur [Nat04] gegeben, obwohl auch eine große Ähnlichkeit zum Anregungsspektrum der Fremdphase $Sr_3(PO_4)_2$:Eu festzustellen ist (s. Abb. 3.10 auf S. 45, [Poo96]).

Die starke Emission des $Sr_6B(PO_4)_4PO_4$:Eu ist deutlich in den bisher gezeigten Emissionsspektren der Probe 3 zu sehen. Das Anregungsspektrum für die Emissionen bei 475 nm und 505 nm ist in Abbildung 3.33 dargestellt.

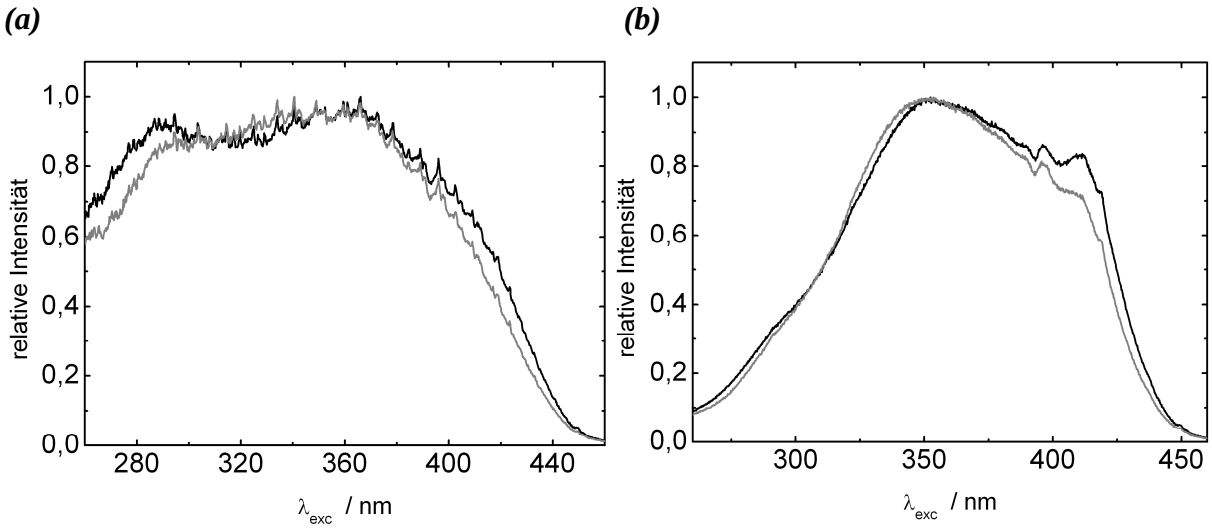


Abb. 3.33: *Anregungsspektrum der Probe 3 für die Emissionen bei 475 nm (schwarze Linie) und 505 nm (graue Linie), gemessen bei 298 K, (a) um die Lampenintensität korrigiert und (b) unkorrigiert*

Ein Vergleich dieses Anregungsspektrums mit den korrespondierenden Anregungsspektren der Proben 1 und 2 zeigt eine Übereinstimmung der Spektren (Vgl. Abb. 3.19 auf S. 57 und Abb. 3.27 auf S. 66). Da Probe 1 und Probe 3 außer $Sr_6B(PO_4)_4PO_4$ keine gemeinsamen Phasen beeinhalten, ist dies noch einmal die Bestätigung, dass das vorliegende Anregungsspektrum der Verbindung $Sr_6B(PO_4)_4PO_4$:Eu zuzuordnen ist.

Um die Ursache der Einschnitte im Emissionsprofil in Abbildung 3.31 zu klären, wurden die Wellenlängen 464 nm, 525 nm, 533 nm und 578 nm zur Anregung verwendet. Diese Anregungen werden mit den $^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$, $^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$, $^7F_1 \rightarrow {}^5D_1$, $^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ Übergängen assoziiert [Car89]. Aufgrund der besseren Signalauflösung werden in Abbildung 3.34 nur die bei 80 K gemessenen Emissionsspektren gezeigt.
Diese Spektren sind den Eu^{3+}-Emissionen der Proben 1 und 2 (s. Abb. 3.23 auf S. 62 und Abb. 3.26 auf S. 65) sehr ähnlich, zeigen aber mehr Signale, die zudem schärfer sind.

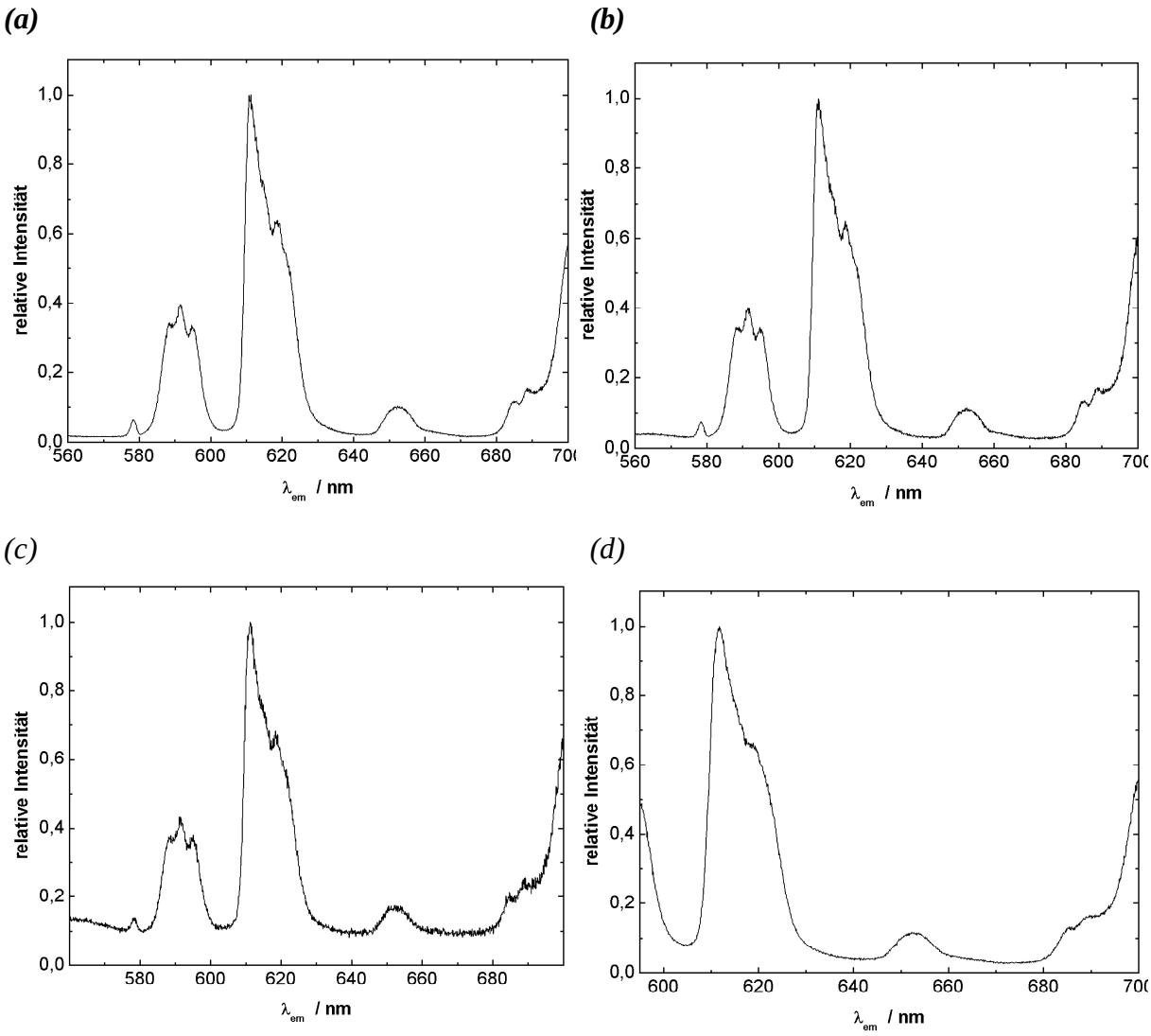


Abb. 3.34: *Emissionsspektren der Probe 3 für Anregungen bei (a) 464 nm, (b) 525 nm, (c) 533 nm und (d) 578 nm, gemessen bei 80 K.*

Ursächlich für die Eu^{3+}-Emissionen ist vermutlich $Sr_3Eu(PO_4)_3$:Eu, da der Phasenanteil dieser Verbindung in Probe 3 gegenüber Probe 2 in gravierendem Maße zugenommen hat und die Einkerbungen im Emissionsprofil (Abb. 3.31) erst bei Probe 3 sichtbar auftreten. Zusätzlich trägt möglicherweise auch Eu^{3+} in $Sr_2P_2O_7$ zu diesen Emissionen bei, da von $Sr_2P_2O_7$ bekannt ist, dass hier zwei- und dreiwertige Europium-Ionen nebeneinander vorliegen [Nat04]. Als alleiniges Wirtgitter für das dreiwertige Europium in dieser Probe kommt $Sr_2P_2O_7$ jedoch nicht in Frage, da das Intensitätsverhältnis der Übergänge $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ und $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ umgekehrt ist als in der Literatur [Nat04] beschrieben. Die Einkerbungen im Emissionsprofil in Abbildung 3.31 sind hiermit als Reabsorption der Emission aufgrund der Übergänge innerhalb der *4f*-Zustände des dreiwertigen Europiums identifiziert.

3.5.4 Probe 4: 16% Eu

Probe 4 ist aus den gleichen Phasen zusammengesetzt wie Probe 3, es liegen jedoch andere Mengenverhältnisse vor (s. Tab. 3.2 auf S. 35). Somit werden für die Spektren Signale bei den gleichen Wellenlängen, jedoch mit anderer Intensität, erwartet.
Das Emissionsspektrum für die Anregung mit λ_{exc} = 254 nm in Abbildung 3.35 bestätigt diese Erwartung.

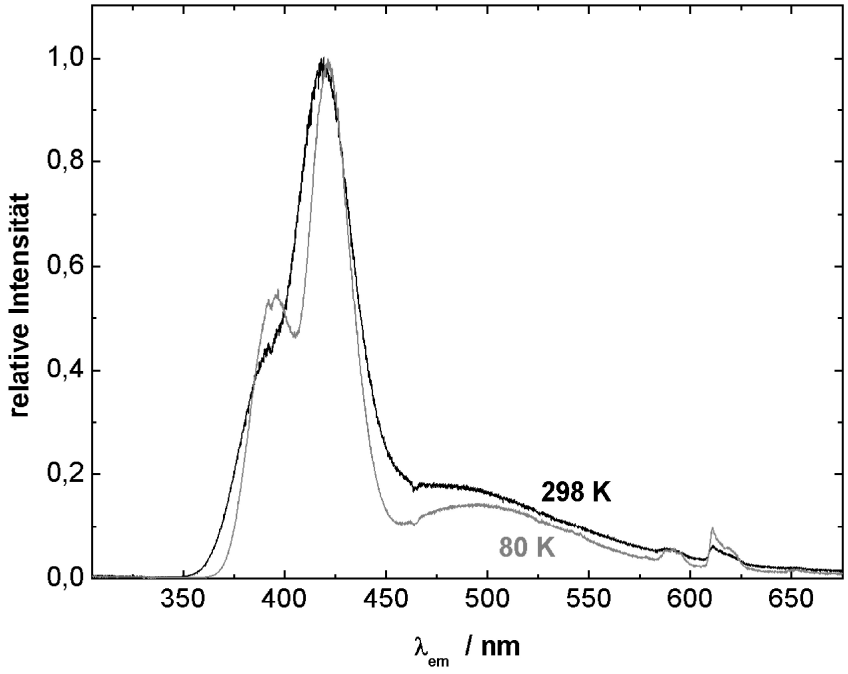


Abb. 3.35: *Emissionsspektrum der Probe 4 für die Anregung mit 254 nm, gemessen bei 80 K (graue Linie) und 298 K (schwarze Linie)*

Entsprechend des nur noch geringen Phasenanteils des $Sr_6B(PO_4)_4PO_4$ ist die Emission um 480 nm herum deutlich schwächer als in den anderen Proben. Die maximale Emission tritt um 420 nm herum auf, gefolgt von der Emission bei 390 nm. Aufgrund der vorhergegangenen Untersuchungen an den anderen Proben und der Kenntnis der Phasenzusammensetzung dieser Probe können diese beiden Emissionen den Übergängen zweiwertigen Europiums in den Verbindungen $Sr_2P_2O_7$ und $SrBPO_5$ zugewiesen werden. Auch in Probe 4 ist nach den zu beobachtenden Emissionen zwischen 590 nm und 620 nm dreiwertiges Europium enthalten. Die Intensität dieser Emissionen ist hier in Probe 4 noch höher als in Probe 3. Dies steht im Einklang mit der oben erfolgten Zuordnung dieser Emissionen hauptsächlich zu $Sr_3Eu(PO_4)_3$ und zusätzlich möglicherweise zu $Sr_2P_2O_7$:Eu und dem im Vergleich zur Probe 3 angestiegenen Phasenanteil beider Verbindungen in Probe 4. Für die Zuweisung der Eu^{3+}-

Emission hauptsächlich zu $Sr_3Eu(PO_4)_3$ spricht auch - wie bei Probe 3 - das Intensitätsverhältnis der einzelnen Eu^{3+}-Emissionen untereinander.

Das Spektrum zeigt schmale Einkerbungen bei 393 nm, 464 nm und 525 nm aufgrund von Absorption durch *4f → 4f* Linienübergängen von Eu^{3+}. Die Emissionsspektren, die aus Anregung mit diesen Wellenlängen resultieren, sind in Abbildung 3.36 gezeigt.

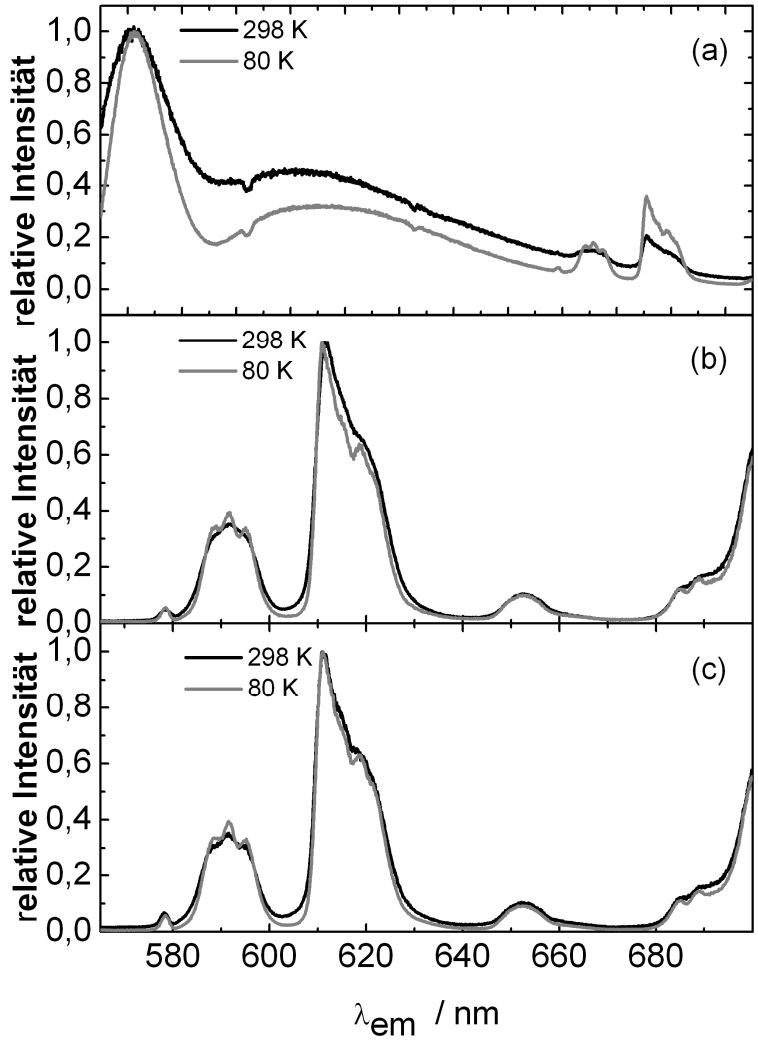


Abb. 3.36: *Emissionsspektren der Probe 4 aus Anregung mit den Wellenlängen (a) 393 nm, (b)464 nm und (c) 525 nm, gemessen bei 80 K (grau Linie) und 298 K (schwarze Linie).*

Die Anregung mit 393 nm (Abb. 3.36 a) regt zusätzlich zur Emission des Eu^{3+} die zweiwertigen Europium-Ionen in den anderen Phasen zur Emission an.

Die Anregung mit 300 nm führt zum in Abbildung 3.37 gezeigten Emissionsspektrum, in dem die Intensität der Emission bei 390 nm, die dem zweiwertigen Europium in $SrBPO_5$

zugeordnet wird, stärker ausfällt als im Emissionsspektrum in Abbildung 3.35, welches mit 254 nm als Anregungswellenlänge gemessen wurde.

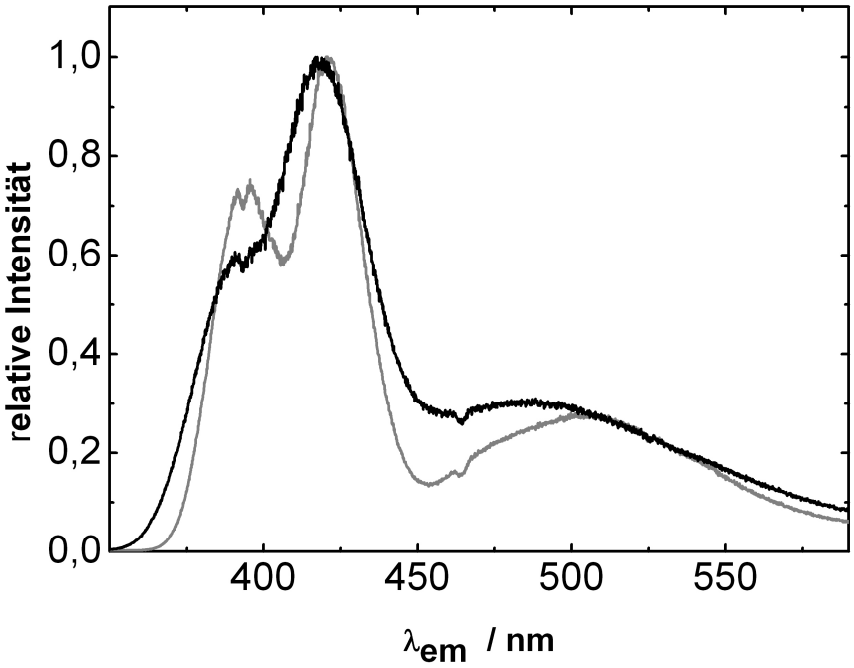


Abb. 3.37: *Emissionsspektrum der Probe 4 für die Anregung mit 300 nm, gemessen bei 80 K (graue Linie) und 298 K (schwarze Linie).*

Das in Abbildung 3.38 gezeigte Anregungsspektrum wurde für die Emissionswellenlänge 388 nm aufgenommen, jedoch wurde aus Gründen eingeschränkter Messzeit nur ein Wellenlängeninkrement von 0,2 nm verwendet.

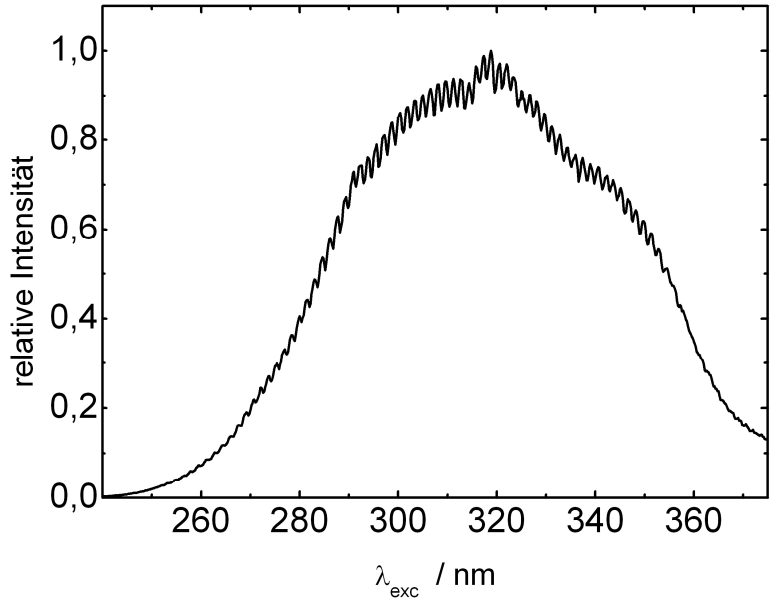


Abb. 3.38: *Anregungsspektrum der Probe 4, gemessen bei 298 K unter Beobachtung der Emissionswellenlänge 388 nm.*

Ein Vergleich mit dem von Karthikeyani et al. [Kar00] (s. Abb. 3.5 auf S. 40) sowie dem an Probe 3 gemessenen Anregungsspektrum (s. Abb. 3.30 auf S.69) bestätigt, dass es sich hierbei um das Anregungsspektrum von $SrBPO_5$:Eu handelt.

Abbildung 3.39 zeigt das Emissionsspektrum, das durch Anregung mit der Wellenlänge 330 nm erzielt wird, wobei es sich um eine geeignete Wellenlänge zur Anregung des $Sr_2P_2O_7$:Eu handelt [Nat04].

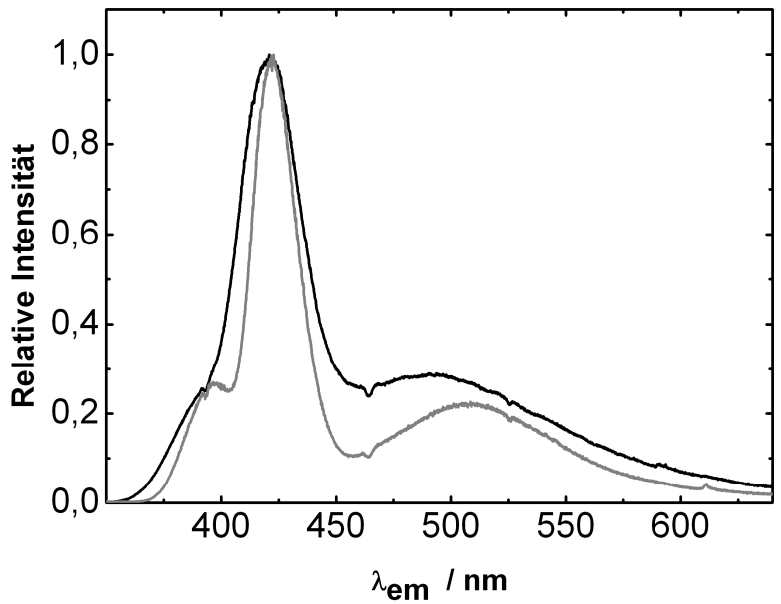


Abb. 3.39: *Emissionsspektrum der Probe 4 für die Anregung mit 330 nm, gemessen bei 80 K (graue Linie) und 298 K (schwarze Linie).*

Die Emission des $Sr_2P_2O_7$:Eu bei 420 nm tritt besonders stark hervor.

Das unter Beobachtung der Emissionswellenlänge 420 nm gemessene Anregungsspektrum ist in Abbildung 3.40 dargestellt.

Auch hier zeigt ein Vergleich mit dem in der Literatur zu findendem Spektrum von Natarajan *et al.* [Nat04] (s. Abb. 3.8 auf S.43) sowie dem an Probe 3 gemessenen Anregungsspektrum (s. Abb. 3.32 auf S. 70), dass es sich hierbei tatsächlich um das Anregungsspektrum von $Sr_2P_2O_7$:Eu handelt.

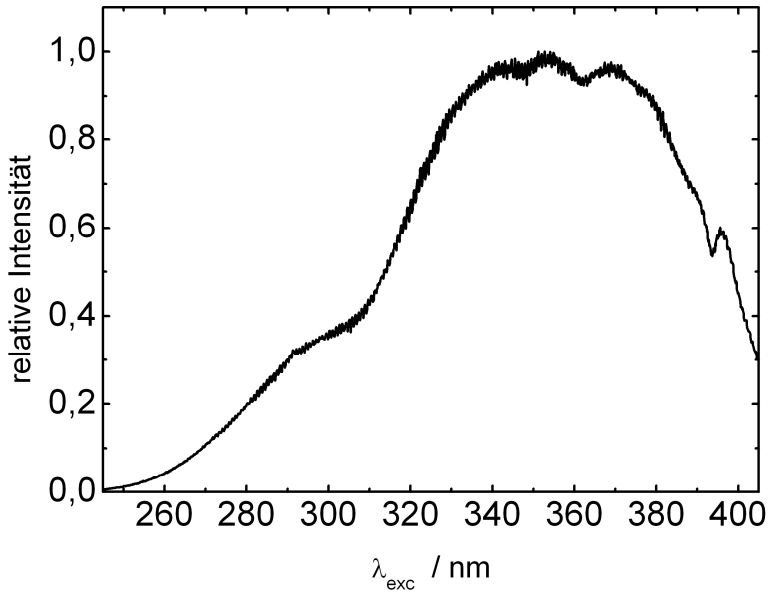


Abb. 3.40: *Anregungsspektrum der Probe 4, gemessen bei 298 K unter Beobachtung der Emissionswellenlänge 420 nm.*