



FAKULTÄT FÜR NATURWISSENSCHAFTEN
DEPARTMENT PHYSIK

Structure Sensitive Investigations on Mn-activated Perovskites and Rare-Earth-doped Aluminates

Von der Universität Paderborn
zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
genehmigte

Dissertation

von
BASTIAN HENKE

Gutachter: PD Dr. STEFAN SCHWEIZER
Zweitgutachter: Prof. Dr. GERHARD WORTMANN

Abgabe der Dissertation: 19. Oktober 2007
Datum der mündlichen Prüfung: 11. Dezember 2007

Abstract

Optische, magnetische Resonanz und optisch detektierte magnetische Resonanz Untersuchungen wurden im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt, um sowohl die Mn-aktivierten Fluoroperowskite RbCdF_3 und LiBaF_3 als auch die Seltenen-Erden dotierten langleuchtende Phosphore SrAl_2O_4 und CaAl_2O_4 .

In Mn-aktiviertem RbCdF_3 zeigt sich eine Photolumineszenz (PL) Bande bei 560 nm, die man der Mn^{2+} -Dotierung zuordnen kann. Die entsprechenden Anregungsbanden liegen zwischen 240 und 520 nm. Diese Mn^{2+} -Emission kann durch Röntgenbestrahlung erhöht werden, wobei im Anregungsspektrum eine weitere intensive, breite Bande bei 300 nm zu sehen ist. Entsprechende Anregung bei 300 nm führt zu einer schwächer werdenden Mn^{2+} -Emissionsintensität, wohingegen eine Anregung bei 240 nm zu einer ansteigenden Mn^{2+} -Emissionsintensität führt. Elektronen-Paramagnetische Resonanz (EPR) zeigte, dass sich die Zahl der Mn^{2+} -Ionen mit zunehmender Röntgenbestrahlung reduziert. Mittels optischen Bleichens kann das ursprüngliche Mn^{2+} -Level wieder hergestellt werden.

In LiBaF_3 war es möglich einen optisch aktiven Sauerstoff-Lücken-Komplex zu identifizieren, dessen PL-Emission im blauen Spektralbereich liegt. Die Struktur dieses Komplexes wurde mit PL und PL detekтирter Elektronen Paramagnetischer Resonanz (PL-EPR) untersucht. Bei 20 K zeigt der Sauerstoff-Lücken-Komplex zwei Lumineszenzbanden, die ihre Maxima jeweils bei 430 und 475 nm haben, werden sie bei 220 nm angeregt. Diese Bänder können einem angeregten Triplet-Zustand ($S = 1$) zugeordnet werden, dessen z -Achse des Feinstrukturtensors parallel zur $\langle 110 \rangle$ -Richtung liegt. Es wird angenommen, dass dieser Komplex neben einer Mn^{2+} -Verunreinigung auf einem Ba^{2+} -Platz zu finden ist. Er kann durch ein Sauerstoffion auf einem Fluorplatz mit einer Fluorlücke als nächstem Nachbarn in $\langle 110 \rangle$ -Richtung liegend beschrieben werden.

Vor Röntgenbestrahlung liegt die Mn^{2+} -Emission von LiBaF_3 bei 710 nm, wobei die entsprechenden Anregungsbanden zwischen 210 und 620 nm liegen. Nach Röntgenbestrahlung zeigt das PL-Spektrum einen neuen Emissionspeak bei ungefähr 610 nm, der vorläufig einer gestörten Mn^{2+} -Emission zugeordnet wird. Die PL aller Banden ist erhöht. Struktursensitive Untersuchungen der strahlungsinduzierten Emissionsbande wurden mit PL-EPR bei einer Temperatur von 1.5 K durchgeführt. Die Analyse der winkelabhängigen PL-EPR Spektren, die bei unterschiedlichen Orientierungen des Magnetfeldes aufgenommen wurden, zeigte, dass die 610 nm Lumineszenzbande einem angeregten Triplet-Zustand ($S = 1$) eines Mn-basierten Zentrums zugeordnet werden kann, dessen z -Achse des Feinstrukturtensors nah an der $\langle 110 \rangle$ Richtung liegt.

Einkristalline MAl_2O_4 ($\text{M}=\text{Ca}$ and Sr) langleuchtende Phosphore, die undotiert oder mit Eu und Nd oder Dy dotiert wurden, sind untersucht worden. Ihre Rekombinations-Lumineszenz (RL) und mikrowelleninduzierte Änderungen in der RL in hohen Magnetfeldern (RL-EPR) wurden untersucht, nachdem sie mit ultraviolettem Licht bei tiefen Temperaturen angeregt wurden. Wellenlängenabhängige RL-EPR Messungen deuten darauf hin, dass nur ein intrinsischer Donator aber mindestens zwei verschiedene intrinsische Akzeptoren an dem Rekombinationsprozess beteiligt sind. Die Energie der Donator-Akzeptor-Rekombination wird entweder direkt emittiert (undotierte Proben) oder fast komplett zu den Seltenen-Erden-Aktivatoren übertragen (dotierte Proben).