

Sensibilisierte IR-Emission der Dreiwertigen Seltenen Erden in $\text{Ca}_3\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_{12}$

H.-D. AUTENRIETH UND S. KEMMLER-SACK*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen, Bundesrepublik Deutschland

Received August 27, 1984; in revised form December 26, 1984

By activation of the new host lattice $\text{Ca}_3\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_{12}$ with Er^{3+} , Ho^{3+} , or Yb^{3+} in combination with one of the remaining trivalent rare-earth ions a sensitized IR emission is observed for the couples $\text{Ho}^{3+}/\text{Er}^{3+}$, $\text{Ho}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$, $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, $\text{Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}$, and $\text{Yb}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$, which is due to an energy transfer from Er^{3+} , Tm^{3+} , or Yb^{3+} to Ho^{3+} , from Yb^{3+} to Er^{3+} , from Er^{3+} to Tm^{3+} , and from Nd^{3+} to Yb^{3+} . For all other couples no enhancement of the IR emission is detected. The excitation, emission, and diffuse reflectance spectra are discussed. © 1985 Academic Press, Inc.

1. Einführung

Bei Aktivierung des neuen Wirtsgitters $\text{Ca}_3\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_{12}$ mit den Ionen einiger dreiwertiger Seltenen Erden wird im sichtbaren Gebiet und/oder nahen IR eine intensive Lumineszenz erhalten (1). Nachdem Untersuchungen an anderen Wirtsgittern ergeben haben, daß die IR-Emission durch den Einbau eines zweiten Seltenen Erds sensibilisiert werden kann (2, 3; sowie die dort zitierte Literatur), war hierdurch eine weitere Intensitätssteigerung zu erwarten. In das $\text{Ca}_3\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_{12}$ -Gitter wurden daher die Ionen Er^{3+} , Ho^{3+} , oder Yb^{3+} in Kombination mit je einem der restlichen dreiwertigen Seltenen Erden eingebaut und die Photolumineszenz im nahen IR untersucht.

* Zu dem alle korrespondenz gesendet werden soll.

2. Experimenteller Teil

Zur Darstellung der dotierten Verbindungen $\text{Ca}_3\text{La}_{2-(x+y)}\text{Ln}_x\text{Ln}'_y\text{W}_2\text{O}_{12}$ mit $x = y = 0,1$ (im folgenden mit $\text{CaW} : \text{Ln}, \text{Ln}'$ abgekürzt) wurde ebenso wie bei der Messung der Anregungs-, Emissions-, und diffusen Reflexionsspektren wie unter (1) verfahren.

3. Ergebnisse

Im reinen Wirtsgitter $\text{Ca}_3\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_{12}$ emittieren bei 77 K die WO_6 -Gruppen (breite Bande bei 20200 cm^{-1}); das zugehörige Anregungsmaximum liegt bei $\sim 32000 \text{ cm}^{-1}$ (1). Bei Raumtemperatur (RT) ist die WO_6 -Lumineszenz weitgehend thermisch gelöst. Emissionen im nahen IR treten für Aktivierung mit $\text{Ln}^{3+} = \text{Nd}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$ auf (Intensivste Emissionsmaxima bei $\sim 1,1 \mu\text{m}$ ($\text{Nd}; {}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$); $\sim 2,0 \mu\text{m}$ ($\text{Ho};$

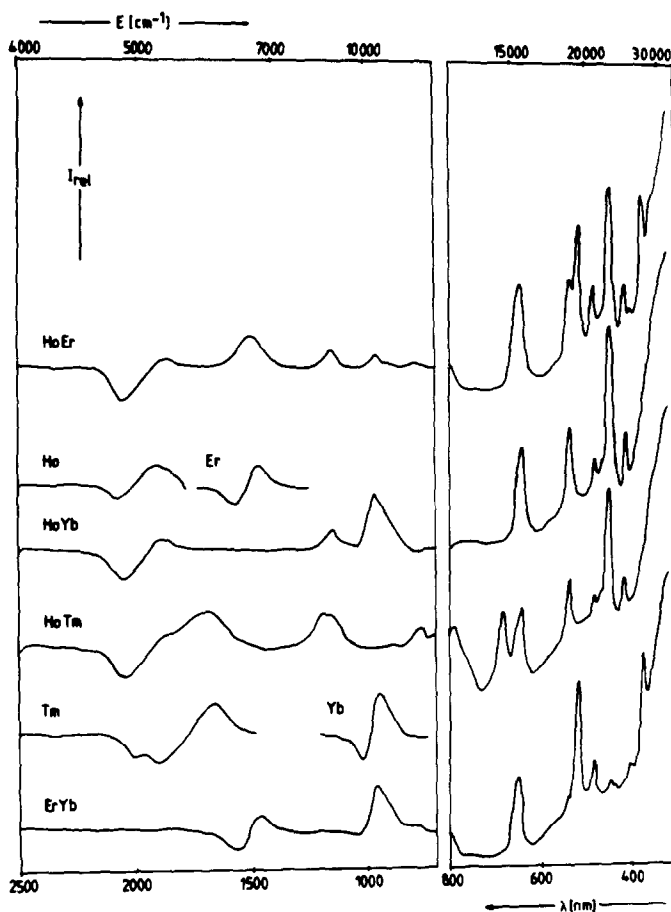


ABB. 1. Diffuse Reflexionsspektren von CaW:Ho,Er; CaW:Ho,Yb; CaW:Ho,Tm und CaW:Er,Yb sowie ausschnittsweise für CaW:Ho; CaW:Er, CaW:Tm, und CaW:Yb; jeweils $x = y = 0,1$.

$^5I_7 \rightarrow ^5I_8$); $\sim 1,5 \mu\text{m}$ (Er; $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$); $\sim 1,9 \mu\text{m}$ (Tm; $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$; Termbezeichnung hier und im folgenden nach (2, 3)) und $\sim 1,0 \mu\text{m}$ (Yb; $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$) (1). In den entsprechenden Anregungsspektren tritt neben den in die üblichen Bereiche fallenden $4f \rightarrow 4f$ -Übergängen bei RT und 77 K das WO_6 -Anregungsmaximum als schwächere bis schwache Bande auf.

Gegenüber den aktivierten Verbindungen CaW:Ln wird bei Einbau eines zweiten Seltenen Erds (CaW:Ln, Ln') für einige Ln/Ln'-Kombinationen eine Sensibilisierung der Ln^{3+} -Emission beobachtet. Die bei breitbandiger Anregung (Halogenlampe)

erhaltenen diffusen Reflexionsspektren (Abb. 1) zeigen neben den in die üblichen Bereiche fallenden $4f \rightarrow 4f$ -Absorptionen von Ln und Ln' sowie dem bei $\sim 28500 \text{ cm}^{-1}$ einsetzenden charge transfer-Anstieg die verstärkten Ln^{3+} -Emissionen. Zum Vergleich sind die diffusen Reflexionsspektren der Verbindungen CaW:Ln (Ln = Ho, Er, Tm, Yb (1)) in Abb. 1 ausschnittsweise mitaufgenommen. In den Kombinationen Ho/Er, Ho/Tm, und Ho/Yb wirken Er^{3+} , Tm^{3+} bzw. Yb^{3+} als Sensibilisatoren; die Intensität der Ho^{3+} -Emission nimmt gegenüber CaW:Ho ($x = 0,1$) um etwa den Faktor 3 (Ho/Er), 2,5 (Ho/Tm) bzw. 2,5

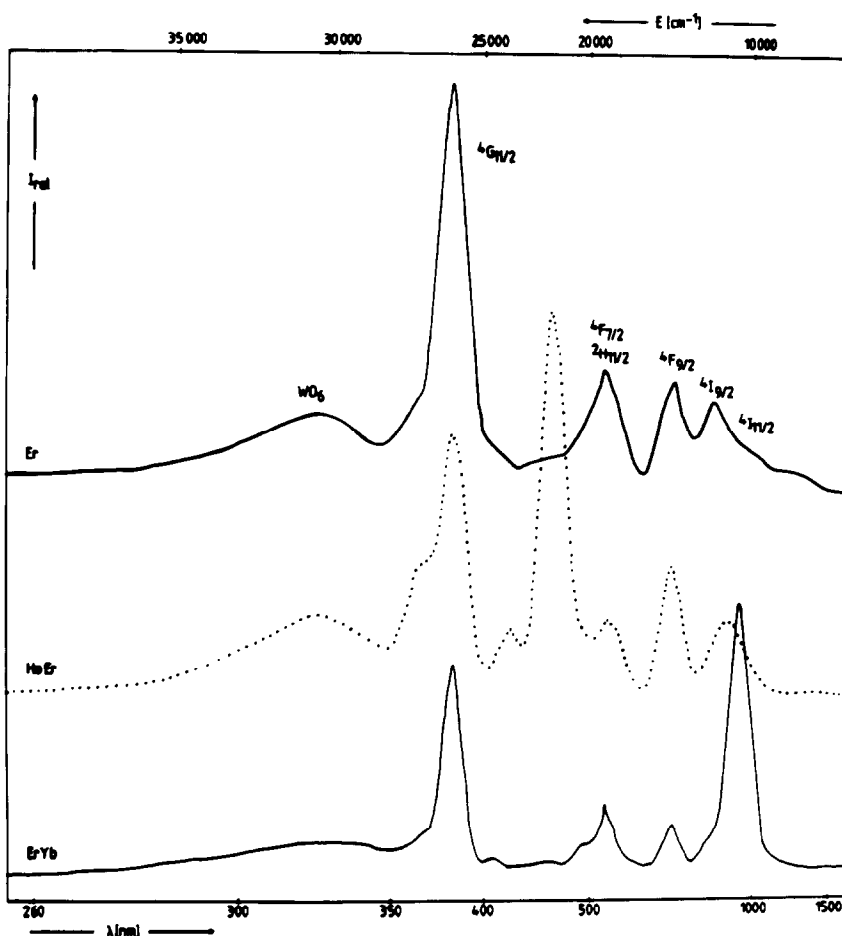


ABB. 2. Anregungsspektrum (RT) von $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$ für CaW:Ho,Er und von $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ für CaW:Er,Yb sowie CaW:Er (Grundzustand $^4I_{15/2}$); jeweils $x = y = 0,1$.

(Ho/Yb) zu. Für die Er^{3+} -Emission läßt sich eine Sensibilisierung durch Yb^{3+} feststellen (Intensitätssteigerung im Vergleich zu CaW:Er ($x = 0,1$) um etwa den Faktor 1,1). In der Kombination $\text{Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ wächst die Intensität der Tm^{3+} -Emission um etwa den Faktor 1,7 (gegenüber CaW:Tm (I)) und für $\text{Yb}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$ diejenige der Yb^{3+} -Emission um 2,5 (gegenüber CaW:Yb (I)). Für das Aktivator/Sensibilisator-Paar $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ ist im diffusen Reflexionsspektrum neben der Er^{3+} -Emission $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ mit geringer Intensität auch die Yb^{3+} -Emission $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ zu erkennen.

Unter allen weiteren hier untersuchten Ln/Ln' -Paaren ließ sich bei RT im Meßbereich $\leq 2,5 \mu\text{m}$ für keine weitere Kombination eine Verstärkung der IR-Emission beobachten.

Informationen über den Energietransfer $\text{Ln}' \rightarrow \text{Ln}$ liefern die Anregungs- und Emissionsspektren von CaW: Ln, Ln' .

Kombination $\text{Ho}^{3+}/\text{Er}^{3+}$. Das Anregungsspektrum der intensivsten Ho^{3+} -Emission $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$ zeigt sowohl bei RT als auch bei 77 K die $4f \rightarrow 4f$ -Übergänge von Er^{3+} und Ho^{3+} nebeneinander (Abb. 2; zum Vergleich ist das Anregungsspektrum von

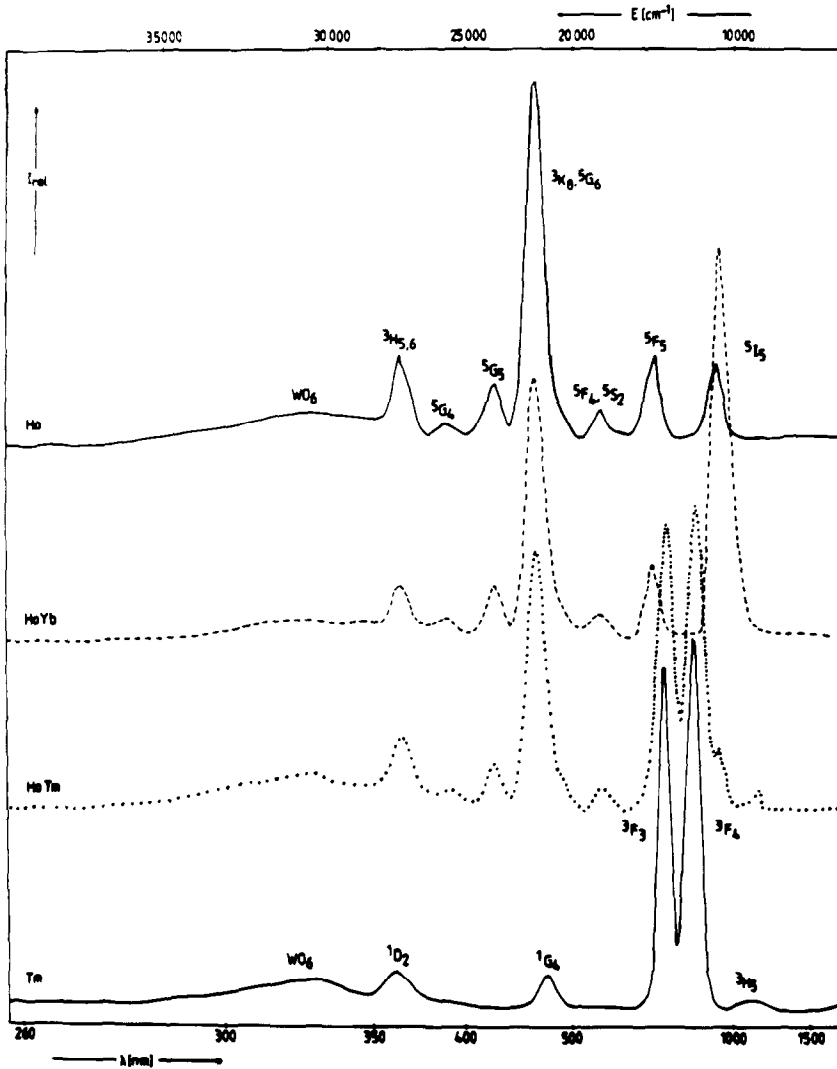


ABB. 3. Anregungsspektrum (RT) von $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$ für CaW:Ho,Yb; CaW:Ho,Tm und CaW:Ho (Grundzustand 5I_8) sowie von $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$ für CaW:Tm (Grundzustand 3H_6); jeweils $x = y = 0,1$.

CaW:Er mitaufgenommen, für CaW:Ho findet es sich in Abb. 3). Daneben tritt die WO_6 -Bande auf, deren Intensität bei 77 K gegenüber den $4f \rightarrow 4f$ -Übergängen zunimmt. Wird bei 77 K in die WO_6 -Gruppen eingestrahlt, steigt die Intensität der Ho^{3+} -Emission gegenüber RT an, so daß bei niedrigeren Temperaturen die Wahrscheinlichkeit einer Energieübertragung, $WO_6 \rightarrow Ln^{3+}$ größer ist als die der

strahlungslosen Desaktivierung. Die entsprechende Beobachtung trifft auf die Kombinationen Ho/Tm und Ho/Yb zu. Bei Anregung in die Er^{3+} - oder Ho^{3+} -Banden tritt unabhängig von der Temperatur fast ausschließlich die Ho^{3+} -Emission $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$ auf, während der stärkste Er^{3+} -Übergang $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ etwa gleiche Intensität wie die schwache, energiereichere Ho^{3+} -Bande $^5I_6 \rightarrow ^5I_8$ besitzt. Danach wird die Er^{3+} -

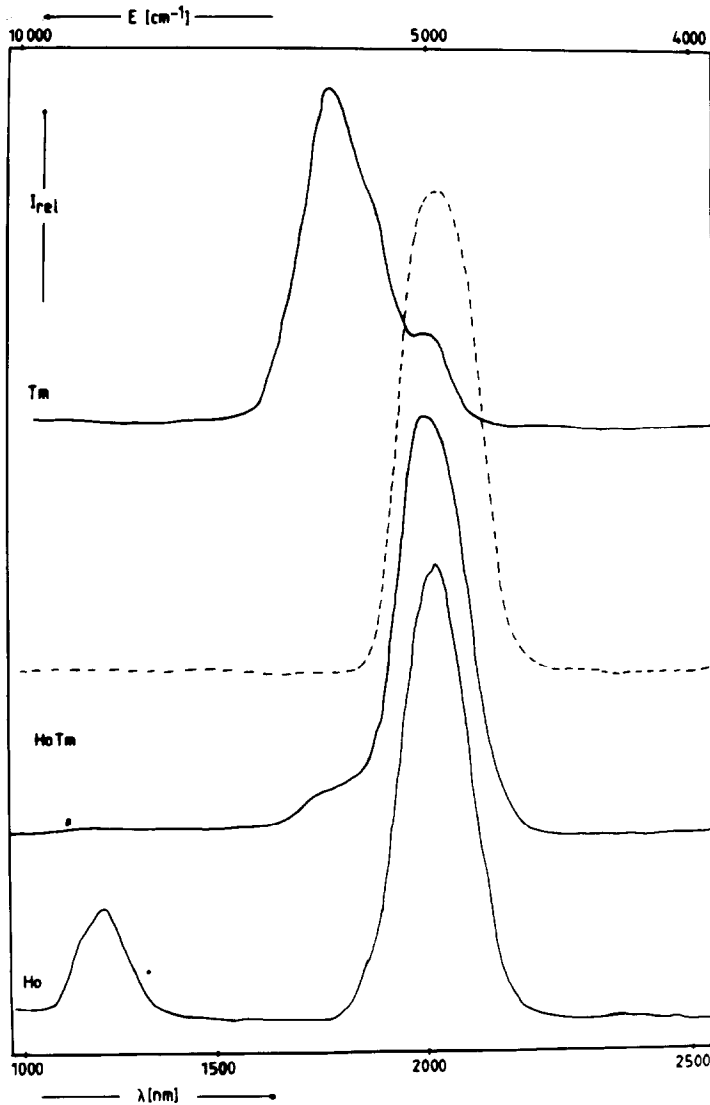


ABB. 4. Emissionsspektren von CaW : Ho,Tm bei Einstrahlung mit $\nu_A \sim 12990 \text{ cm}^{-1}$ (—) RT; (---) 77 K; (jeweils gleiche Verstärkung) sowie von CaW : Ho (RT; $\nu_A \sim 21790 \text{ cm}^{-1}$) und CaW : Tm (RT; $\nu_A \sim 13160 \text{ cm}^{-1}$); jeweils $x = y = 0,1$.

Anregungsenergie weitgehend auf das Ho^{3+} übertragen. Bei 77 K sinkt die Emissionsintensität im IR-Bereich, während sie im sichtbaren Gebiet steigt. Danach verlangsamt sich bei tiefen Temperaturen die Abwärtskaskade zum Emissionsausgangsniveau der IR-Emission und höher angeregte Terme können stärker zur Emission gelangen.

Kombination $\text{Ho}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$. Es findet eine Energieübertragung $\text{Tm}^{3+} \rightarrow \text{Ho}^{3+}$ statt (2, 3). Bei Einstrahlung im Bereich der intensivsten Tm^{3+} -Übergänge ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{F}_3, {}^3\text{F}_4$ (~ 14500 bzw. $\sim 12800 \text{ cm}^{-1}$; vgl. das Anregungsspektrum von CaW:Ho,Tm und CaW:Tm in Abb. 3) wird vorwiegend der stärkste Ho^{3+} -Übergang ${}^5\text{I}_7 \rightarrow {}^5\text{I}_8$ erhalten (Abb. 4). Eine Tm^{3+} -Emission sollte dane-

ben trotz der eng benachbarten Lage des Ho^{3+} - und Tm^{3+} -Multipletts (${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$), an dem Auftreten einer Bande bei $\sim 5600 \text{ cm}^{-1}$ erkennbar sein. Wie aus einem Vergleich der Emissionsspektren von $\text{CaW}:\text{Ho},\text{Tm}$ mit $\text{CaW}:\text{Ho}$ und $\text{CaW}:\text{Tm}$ in Abb. 4 hervorgeht, tritt für $\text{CaW}:\text{Ho},\text{Tm}$ bei RT und Tm^{3+} -Anregung in diesem Bereich nur eine sehr schwache Tm-Bande auf. Ein großer Teil der Tm^{3+} -Anregungsenergie wird somit auf das Ho^{3+} übertragen. Bei 77 K ist im Emissionsspektrum von $\text{CaW}:\text{Ho},\text{Tm}$ im Gebiet von $\sim 5600 \text{ cm}^{-1}$ keine Tm-Emission mehr erkennbar. Gleichzeitig steigt die Intensität von ${}^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$ gegenüber RT leicht an. Im Vergleich zu $\text{CaW}:\text{Ho}$ fehlt im Emissionsspektrum von $\text{CaW}:\text{Ho},\text{Tm}$ der Ho^{3+} -Übergang ${}^5I_6 \rightarrow {}^5I_8$ bei $\sim 8500 \text{ cm}^{-1}$.

Kombination $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$. Im RT- und 77 K-Anregungsspektrum der Ho^{3+} -Emission ${}^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$ tritt neben den Ho^{3+} -Banden und dem WO_6 -Anregungsmaximum der Yb^{3+} -Übergang ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ auf (Abb. 3). Bei Einstrahlung in die Yb^{3+} -Bande wird die Ho^{3+} -Emission ${}^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$ erhalten. Nach Anregung in den intensivsten Ho^{3+} -Übergang ${}^5I_8 \rightarrow {}^3K_8, {}^5G_6$, tritt neben den Ho^{3+} -Maxima ${}^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$ und ${}^5I_6 \rightarrow {}^5I_8$ schwach die Yb^{3+} -Bande ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ auf, was für einen geringen Energietransfer $\text{Ho}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ sprechen könnte. Nach Einstrahlung in ${}^2F_{5/2}$ geht bei 77 K die Emissionsintensität von ${}^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$ gegenüber RT um etwa den Faktor 0,8 zurück, so daß sich die Bedingungen für die Energieübertragung $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Ho}^{3+}$ mit sinkender Temperatur verschlechtern.

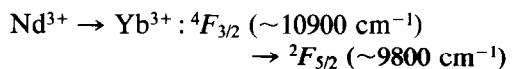
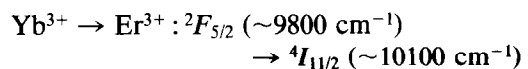
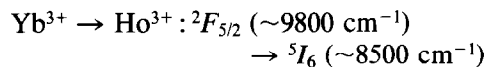
Kombination $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$. Das RT-Anregungsspektrum von ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ zeigt neben Er^{3+} -Banden den Yb^{3+} -Übergang ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ und das WO_6 -Maximum (Abb. 2). Bei 77 K nimmt letzteres, bei insgesamt starkem Intensitätsrückgang im $4f$ -Bereich zu. Nach Anregung in ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ tritt die Er-Emission ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ auf, deren Intensität mit sinkender Temperatur stark zurückgeht (Abnahme bei 77 K auf $\sim 40\%$).

Wird in den Er^{3+} -Übergang ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4G_{11/2}$ eingestrahlt, zeigt das Emissionsspektrum neben dem Er-Übergang ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ die Yb-Bande ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$. Ersterer verliert bei 77 K stark an Intensität.

Kombination $\text{Yb}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$. Das RT- und 77 K-Anregungsspektrum der Yb-Emission ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ zeigt neben dem WO_6 -Maximum, dessen Intensität bei 77 K steigt, zahlreiche Nd^{3+} -Banden, von denen die im Roten liegenden Übergänge ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{5/2}, {}^2H_{9/2} (\sim 12500 \text{ cm}^{-1})$ und ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}, {}^4S_{3/2} (\sim 13500 \text{ cm}^{-1})$ am stärksten sind. Bei Einstrahlung in diesen Bereich wird unabhängig von der Temperatur ausschließlich Yb^{3+} -Emission erhalten, deren Intensität bis 77 K konstant bleibt. Die stärkste Nd^{3+} -Bande ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2} (\sim 9300 \text{ cm}^{-1})$ ist nicht zu erkennen.

4. Diskussion

In den Verbindungen $\text{CaW}:\text{Ln},\text{Ln}'$ liegt sowohl die Aktivator- als auch die Sensibilisatorkonzentration bei etwa $0,4 \times 10^{21} \text{ Ln}$ - bzw. Ln' -Ionen $\times \text{cm}^{-3}$. Der durchschnittliche $\text{Ln}-\text{Ln}'$ -Abstand beträgt etwa 16 \AA , so daß die Wahrscheinlichkeit einer Austauschkopplung bzw. von multipolaren Wechselwirkungen stark reduziert ist. In den Fällen, in denen an der Energieübertragung das Yb^{3+} -Ion beteiligt ist, gibt es im Bereich der $4f$ -Terme jeweils nur einen, das energetisch relativ niedrig liegende ${}^2F_{5/2}$ Multiplett mit einbeziehenden Transferweg (2).



Für die Kombination Ho/Yb und Yb/Nd ist der Aktivatorterm um ~ 1300 bzw. 1100 cm^{-1} gegenüber dem Sensibilisatorterm

abgesenkt, so daß kein Resonanzaustausch stattfinden kann. Die Energiedifferenz muß beim Transferprozess in Form von Phononen an das Gitter abgegeben werden. Diese können leicht von den WO_6 -Gruppen aufgenommen werden. Die Valenzschwingungen liegen bei $\sim 820 \text{ cm}^{-1}$ (ν_1 -Gebiet) und $\sim 650 \text{ cm}^{-1}$ (ν_3); Deformationen $\sim 350 \text{ cm}^{-1}$ (ν_4) und $\sim 440 \text{ cm}^{-1}$ (ν_5) (1). Bei Einstrahlung in den Sensibilisator emittiert jeweils praktisch ausschließlich der Aktivator. Im Gegensatz dazu liegt für das Paar Er/Yb der Aktivatorterm um $\sim 300 \text{ cm}^{-1}$ energiereicher und die Energieübertragung bleibt unvollständig.

Für die Kombination Ho/Tm und insbesondere Ho/Er sind im Bereich der 4f-Terme aufgrund der dichten energetischen Reihenfolge zahlreiche wechselseitige Transferwege gegeben. Ein Vergleich von CaW:Ho,Tm und CaW:Ho zeigt, daß bei ersterer bei Tm-Anregung die Ho-Emission ausschließlich von 5I_7 erfolgt, während in CaW:Ho daneben auch der energiereichere Term 5I_6 emittiert. Hieraus folgt, daß die Energieübertragung $\text{Tm} \rightarrow \text{Ho}$ von einem gegenüber 5I_6 energieärmeren Term, nämlich 3H_4 ausgehen muß. In CaW:Ho,Er wird bei Er-Anregung eine sowohl von 5I_7 als auch 5I_6 ausgehende Ho-Emission beobachtet, so daß die Energieübertragung nicht nur von $^4I_{13/2}$ sondern auch von höher angeregten Er-Termen erfolgen muß. Zwischen 3H_4 (Tm; $\sim 5500 \text{ cm}^{-1}$) bzw. $^4I_{13/2}$ (Er; $\sim 6500 \text{ cm}^{-1}$) und 5I_7 (Ho; $\sim 5000 \text{ cm}^{-1}$) besteht keine Resonanz; der Transferprozess beinhaltet daher die Abgabe von Phononen an das Gitter.

Ein Vergleich der bei selektiver Anregung erzielten Emissionsintensitäten zwischen den sensibilisierten (CaW:Ln, Ln')

und nicht sensibilisierten Verbindungen CaW:Ln für RT, jeweils den gleichen Aktivator Ln und konstante Konzentration ($x = 0,1$) zeigt, daß für alle Ln/Ln'-Kombinationen die Einstrahlung in den stärksten Ln-Übergang zu einer etwa gleich intensiven IR-Emission wie für CaW:Ln führt. Der im CaW:Ln vorhandene Anregungsweg für die Ln-Emission wird durch die Einführung des Sensibilisators Ln' also nicht betroffen. Die Einstrahlung in den stärksten Ln'-Übergang kann gegenüber CaW:Ln eine gesteigerte Emissionsintensität zur Folge haben (CaW:Ho,Tm \sim Faktor 1,5; CaW:Ho,Yb \sim Faktor 2), bzw. praktisch keine Veränderungen (CaW:Er,Yb) oder eine Verringerung erbringen (CaW:Ho,Er \sim Faktor 1,5). In allen hier untersuchten Fällen führen die durch den Ln'-Einbau für CaW:Ln, Ln' eröffneten neuen Anregungswege bei breitbandiger Anregung gegenüber CaW:Ln zu einer Steigerung der Ln-Emission.

Dank

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

Literatur

1. H.-D. AUTENRIETH, S. KEMMLER-SACK, UND W. WISCHERT, *Phys. Status Solidi A* **83**, 631 (1984).
2. A. A. KAMINSKII, "Laser Crystals," Springer Series in Optical Sciences, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York, 1981.
3. M. J. WEBER, in "Lanthanide and Actinide Chemistry and Spectroscopy" (N. M. Edelstein, Ed.), ACS Symposium Series 131, p. 275, Amer. Chem. Soc., Washington, D.C., 1980.