

Neue Selten Erd aktivierte IR-Emitter

K. K. CLOB, S. KEMMLER-SACK, UND W. WISCHERT

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

Received January 3, 1984; in revised form July 5, 1984

Beim Einbau dreiwertiger Seltener Erden in geeignete Wirtsgitter lassen sich Verbindungen erhalten, die nicht nur im sichtbaren Gebiet sondern insbesondere im nahen IR emittieren. Zu diesen Wirtsgitter-Typen gehört der Perowskit $\text{Sr}_2\text{Sr}_{1/4}\text{Gd}_{1/2}\square_{1/4}\text{WO}_6 \equiv \text{Sr}_8\text{SrGd}_2\square\text{W}_4\text{O}_{24}$ (1). Das Lumineszenzverhalten von $\text{Sr}_8\text{SrGd}_2\square\text{W}_4\text{O}_{24} : \text{Ln}^{3+}$ im sichtbaren Gebiet wurde unter (2) mitgeteilt. Intensive IR-Emissionen zeigt die hexagonale Tiefemperaturmodifikation $\text{TT-Sr}_8\text{SrGd}_2\square\text{W}_4\text{O}_{24}$ bei Dotierung mit den dreiwertigen Seltenen Erden $\text{Ln}^{3+} = \text{Nd, Ho, Er, Tm, Yb}$.

Die Darstellung der aktivierten Verbindungen $\text{TT-Sr}_8\text{SrGd}_{2-x}\text{Ln}_x\square\text{W}_4\text{O}_{24}$ mit $x = 0,1$ (im folgenden mit $\text{TT} : \text{Ln}$ bezeichnet) geschah wie unter (2). Die Anregungs- und Emissionsspektren (unkorrigiert) wurden bei Raumtemperatur (RT) und 77K mit einem PMQII-System von Zeiss, einer Xenon-Hochdrucklampe XBO 450 (Osram) als Lichtquelle, zwei Monochromatoren (Zeiss M4QII) und einer PbS-Zelle als Empfänger registriert.

Das reine Wirtsgitter zeigt bei Raumtemperatur praktisch keine Lumineszenz. Bei 77K emittieren die WO_6 -Gruppen (breite

Bande bei $\sim 20,000 \text{ cm}^{-1}$); das zugehörige Anregungsmaximum liegt bei $\sim 32,500 \text{ cm}^{-1}$. Aus der großen Stokes'schen Verschiebung von $\sim 12,500 \text{ cm}^{-1}$ folgt, daß die WO_6 -Anregungsenergie im Gitter nicht mobil ist.

Die aktivierten Verbindungen $\text{TT} : \text{Ln}$ zeigen bei Raumtemperatur eine intensive IR-Emission bei $\sim 1,0\mu$ (Nd), $\sim 1,55\mu$ (Er), $\sim 2,0\mu$ (Ho), $\sim 1,87\mu$ (Tm) bzw. $\sim 1,02\mu$ (Yb); mit Ausnahme von $\text{Ln} = \text{Yb}$ werden daneben weitere, schwächere Banden beobachtet. Bandenlage und Zuordnung zeigt Tabelle I. In den Anregungsspektren der jeweils intensivsten IR-Emission treten bei Raumtemperatur allein $4f \rightarrow 4f$ -Übergänge auf (Abb. 1 für $\text{TT} : \text{Nd}$ und $\text{TT} : \text{Tm}$), die in die üblichen Bereiche fallen. Das intensivste Anregungsmaximum für Ho^{3+} ($\sim 21,800 \text{ cm}^{-1}$; $^5I_8 \rightarrow ^3K_8, ^5G_6$) bzw. Er^{3+} ($\sim 26,400 \text{ cm}^{-1}$; $^4I_{15/2} \rightarrow ^4G_{11/2}$) ist das gleiche wie für die Emissionen im sichtbaren Gebiet. Die Tm^{3+} -Emission ist dagegen bevorzugt im Roten anregbar (Abb. 1; Termbezeichnung für Tm^{3+} nach (3)), während die Einstrahlung in das stärkste Anregungsmaximum der sichtbaren Emission $^3H_6 \rightarrow ^1D_2$ ($\sim 27,800 \text{ cm}^{-1}$) zu einem Absinken der Quantenausbeute

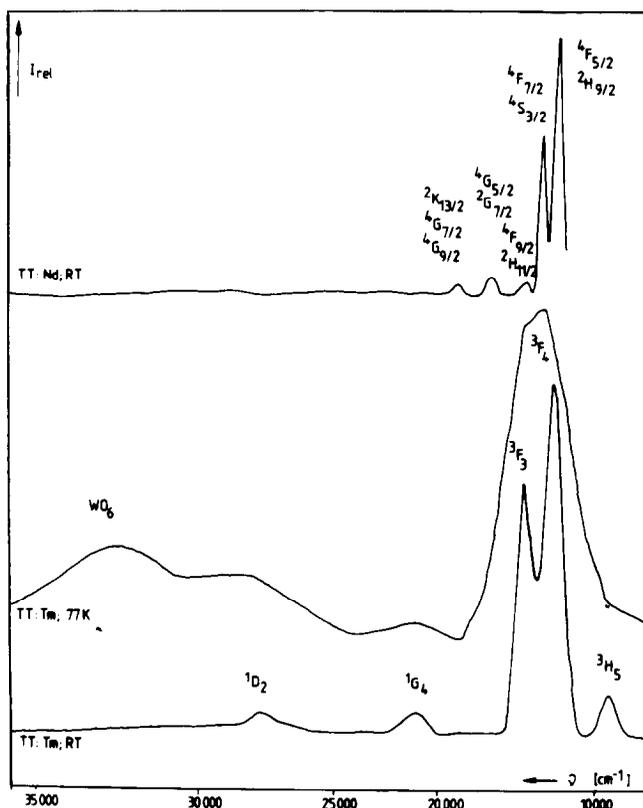


ABB. 1. Anregungsspektren der intensivsten Emission ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ (Nd) bzw. ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$ (Tm).

um etwa den Faktor 8 führt. Die intensivsten Anregungsmaxima der Nd-Emission liegen ebenfalls im Roten (Abb. 1).

Bei 77 K bleibt für TT: Nd die Quantenausbeute praktisch erhalten; das Anre-

gungs- und Emissionsspektrum (bei Einstrahlung in den jeweils intensivsten Übergang) zeigt keine Veränderung. Dagegen sinkt für TT: Ho, TT: Er, und TT: Tm die Quantenausbeute bei 77 K um den Faktor 2 bis 5 ab. In den Anregungsspektren der intensivsten IR-Emission tritt bei $\sim 32,500 \text{ cm}^{-1}$ das WO_6 -Anregungsmaximum hinzu (vgl. Abb. 1 für TT: Tm). Nach WO_6 -Anregung wird neben den $4f \rightarrow 4f$ -Banden auch eine WO_6 -Emission bei $\sim 20,000 \text{ cm}^{-1}$ beobachtet (Abb. 2 für TT: Er). Bei Einstrahlung in energiereiche f-Terme (Ho^{3+} : $\sim 27,400 \text{ cm}^{-1}$; Er^{3+} : $\sim 26,400 \text{ cm}^{-1}$; Tm^{3+} : $\sim 21,300 \text{ cm}^{-1}$) tritt gegenüber Raumtemperatur eine Intensitätsverschiebung zu Gunsten energiereicherer Emissionen auf (vgl. Abb. 2 für TT: Er).

TABELLE I

IR-EMISSIONEN (RAUMTEMPERATUR; cm^{-1})

L_n^{3+}	Bandenlage	Zuordnung	L_n^{3+}	Bandenlage	Zuordnung
Nd	7,350	${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$	Er	6,480	${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$
	9,310	${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$		10,140	${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$
	10,930 ^a	${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$			
Ho	5,050	${}^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$	Tm ^b	5,170	${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$
	8,540	${}^5I_6 \rightarrow {}^5I_8$		5,520	
	11,100	${}^5I_5 \rightarrow {}^5I_8$		6,700	${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_4$
			Yb	9,800 ^a	${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$

^a Aus den diffusen Reflexionsspektren.

^b Termbezeichnung nach (3).

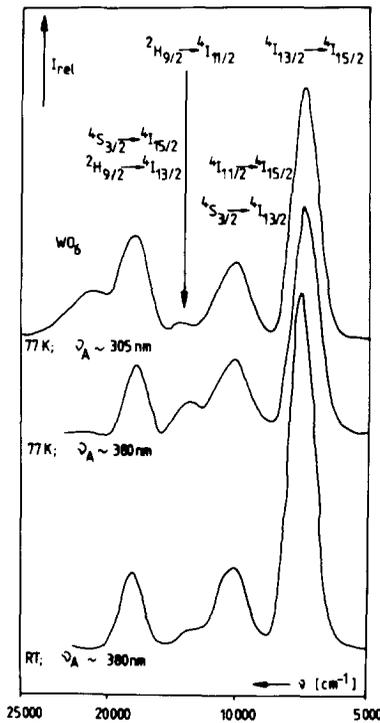


ABB. 2. Emissionsspektrum von TT:Er bei Einstrahlung in ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4G_{11/2}$ (~ 380 nm) bzw. in die WO_6 -Gruppen (~ 305 nm).

Aus der für TT:Ho, TT:Er, und TT:Tm beobachteten Abhängigkeit des Emissionsverhaltens von Temperatur und Anregungsfrequenz lassen sich Hinweise auf den Lumineszenzmechanismus gewinnen. Entsprechend (4) wird bei Einstrahlung in energiereiche f-Terme ein Teil der Anregungsenergie in einer Abwärtskaskade strahlungslos an das Gitter abgegeben bis der Emissionsausgangsterm erreicht ist. Dies zeigt Abb. 3 schematisch für $Ln^{3+} = Er$ (intensivstes Anregungsmaximum ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4G_{11/2}$; intensivste IR-Emission ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$). Die Energiedifferenz kann bei Raumtemperatur von den WO_6 -Gruppen des Wirtsgitters aufgenommen werden. Die WO_6 -Valenzschwingungen liegen bei ~ 800 cm^{-1} (ν_1 -Gebiet); ~ 650 cm^{-1} (ν_3 -Gebiet); Deformationen: ~ 320 cm^{-1} (ν_4) bzw. ~ 440 cm^{-1} (ν_5). Bei 77 K sind die Wirtsgitter-

schwingungen bereits teilweise eingefroren, was die Kaskade nach ${}^4I_{13/2}$ verlangsamt, so daß sich die Übergangswahrscheinlichkeit aus energetisch höher liegenden Termen erhöht. Die Quantenausbeute von ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ sinkt, während diejenige des energiereicheren Übergangs ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ gegenüber Raumtemperatur steigt. Für TT:Ho und TT:Tm gilt entsprechendes. Eine Energieübertragung von den WO_6 -Gruppen auf benachbarte Ln^{3+} -Zentren (Ho, Er, Tm) geht aus dem Auftreten der WO_6 -Anregungsbande im 77K-Anregungsspektrum der Ln^{3+} -Emission hervor. Das Erscheinen einer WO_6 -Bande in den 77K-Emissionsspektren (bei WO_6 -Anregung) ist darauf zurückzuführen, daß in Folge der großen Stokes'schen Verschiebung keine Mobilität der WO_6 -Anregungsenergie besteht und nur diejenigen WO_6 -Gruppen in Nachbarschaft von Ln^{3+} -Zentren ihre Energie auf diese übertragen, während die restlichen emittieren können.

Am Lumineszenzverhalten von TT:Nd sind die WO_6 -Gruppen des Wirtsgitters dagegen praktisch nicht beteiligt. Aus dem Fehlen der WO_6 -Bande im 77K-Anregungsspektrum der Nd-Emission geht hervor, daß keine merkliche Energieübertragung $WO_6 \rightarrow Nd^{3+}$ stattfindet. Im Gegensatz zu TT:Ho, TT:Er, und TT:Tm ist die Quantenausbeute für TT:Nd praktisch tempera-

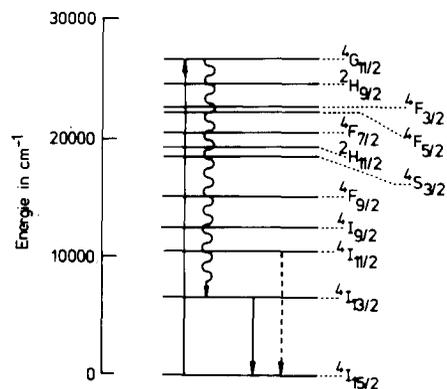


ABB. 3. Energieniveau-Schema von Er^{3+} .

turunabhängig. Die Unterschiede könnten darauf zurückzuführen sein, daß die Energiedifferenz zwischen dem intensivsten $4f \rightarrow 4f$ -Anregungs- und -Emissionsmaximum für TT:Nd mit $\sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ deutlich geringer ausfällt als für TT:Ho ($\sim 17,000 \text{ cm}^{-1}$), TT:Er ($\sim 20,000 \text{ cm}^{-1}$), und TT:Tm ($\sim 8500 \text{ cm}^{-1}$) und damit nur ein verhältnismäßig geringer Betrag der Anregungsenergie strahlungslos abgegeben werden muß.

Dank

Wir danken dem Bundesministerium für Forschung und Technologie für die Förderung der Untersuchung.

Frau A. Ehmann und Frau R. Hüpper gilt unser Dank für ihre Hilfe. Die Arbeit wurde vom Verband der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

Literatur

1. S. KEMMLER-SACK UND A. EHMANN, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **479**, 184 (1980).
2. K. K. CLOB UND S. KEMMLER-SACK, *J. Solid State Chem.* **48**, 295 (1983).
3. A. A. KAMINSKII, "Laser Crystals," Springer Series in Optical Sciences, Vol. 14, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York (1981).
4. F. L. JOHNSON, L. G. VAN UITERT, J. J. RUBIN, UND R. A. THOMAS, *Phys. Rev. A* **133**, 494 (1964).