

# Energi transfer im System $\text{Ca}_3\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_{12}:\text{Mn, Nd, Yb}$

R. Hirrl und S. Kemmler-Sack

Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen

Z. Naturforsch. **43a**, 81–84 (1988); eingegangen am 23. Oktober 1987

Energy Transfer in the System  $\text{Ca}_3\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_{12}:\text{Mn, Nd, Yb}$

On codoping of the host  $\text{Ca}_3\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_{12}$  with  $\text{Mn}^{4+}$  and  $\text{Nd}^{3+}$  or  $\text{Mn}^{4+}$  and  $\text{Yb}^{3+}$ , respectively, an efficient energy transfer  $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Nd}^{3+}$  or  $\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$  operates. The simultaneous introduction of  $\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$  and  $\text{Yb}^{3+}$  yields additionally an energy transfer  $\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ . The excitation, emission and diffuse reflectance spectra are discussed.

## 1. Einführung

Die Kodotierung eines Leuchtstoffs mit einem Sensibilisator und einem Aktivator findet zur Steigerung der Lumineszenzausbeute vielfältig Verwendung. Werden dreiwertige Seltene Erden ( $\text{Ln}^{3+}$ ) als Aktivator eingesetzt, können sowohl weitere geeignete  $\text{Ln}^{3+}$  als auch Übergangsmetallionen als Sensibilisatoren fungieren [1, 2]. Für den hier interessierenden Energi transfer auf  $\text{Nd}^{3+}$  bzw.  $\text{Yb}^{3+}$  hat sich beispielsweise  $\text{Cr}^{3+}$  als Sensibilisator bewährt. Im Rahmen der vorliegenden Untersuchung wird erstmals über einen Energi transfer  $\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Nd}^{3+}$  bzw.  $\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$  am Beispiel des mit  $\text{Mn}^{4+}$  und  $\text{Nd}^{3+}$  bzw.  $\text{Yb}^{3+}$  aktivierte Wirtsgitters  $\text{Ca}_3\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_{12}$  berichtet. Angaben zum System  $\text{Ca}_3\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_{12}:\text{Mn}^{4+}$  finden sich unter [3] sowie zu  $\text{Ca}_3\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_{12}:\text{Nd}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  unter [4, 5].

## 2. Experimentelle Angaben

Zur Darstellung von Verbindungen der Reihe  $\text{Ca}_{3-2x}\text{La}_{2+2x-y-z}\text{Nd}_z\text{Yb}_y\text{Mn}_x\text{W}_{2-x}\text{O}_{12}$  (im folgenden mit CW:  $\text{Mn}_x\text{Yb}_y\text{Nd}_z$  bezeichnet) wurde unter Verwendung von  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La, Nd, Yb}$ ; 99,99%; Rhône Poulenc) sowie W (99,98%) und  $\text{MnCO}_3$  (99,999%; Ventron) wie in [3] verfahren. Die Gitterkonstanten der ausnahmslos röntgenographisch einheitlichen Präparate (Pulverdiffraktometer von Philips, CuK $\alpha$ -Strahlung) liegen jeweils nahe bei dem

im  $\text{Ca}_5\text{Re}_2\text{O}_{12}$ -Typ [6] kristallisierenden, reinen Wirtsgitter ( $a = 9,76(1)$ ;  $c = 55,4(1)$  Å [4]). Zur Aufnahme der Photolumineszenz (PL)-, -Anregungs- und -Emissionsspektren wurde wie unter [7] verfahren; im langwelligen Bereich diente eine PbS-Zelle als Empfänger. Die Aufnahme der Kathodolumineszenz (CL)-Spektren geschah wie unter [8] sowie der diffusen Reflexionsspektren analog [9]; im Bereich von 200–800 nm fand ein Hamamatsu Multiplier R636 als Empfänger und  $\text{SiO}_2$  als Standard Verwendung.

## 3. Ergebnisse

### 3.1. Diffuse Reflexionsspektren

Die unter polychromatischer Anregung erhaltenen diffusen Reflexionsspektren zeigen am Beispiel von CW:  $\text{Nd}_{0,1}\text{Mn}_{0,005}$ ; CW:  $\text{Yb}_{0,1}\text{Mn}_{0,005}$  und CW:  $\text{Nd}_{0,1}\text{Yb}_{0,1}\text{Mn}_{0,005}$  ausschnittsweise Abbildung 1; zum Vergleich sind die Spektren von CW:  $\text{Mn}_{0,005}$  und CW:  $\text{Nd}_{0,1}$  mitaufgenommen. Die Bandkante des reinen Wirtsgitters liegt bei 310 nm [4]. Bei Aktivierung mit  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  bzw.  $\text{Mn}^{4+}$  sind neben den üblichen Absorptionen im Termsystem von  $\text{Nd}^{3+}$  ( $4f^3$ ),  $\text{Yb}^{3+}$  ( $4f^{13}$ ) bzw.  $\text{Mn}^{4+}$  ( $3d^3$ ) Emissionen von  $\text{Nd}^{3+}$  ( $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2; 11/2; 9/2}$ ) bzw.  $\text{Yb}^{3+}$  ( $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ ) oder  $\text{Mn}^{4+}$  ( $^2E, ^2T_1 \rightarrow ^4A_2$ ) zu erkennen (in Abb. 1 gekennzeichnet). Die Spektren der  $\text{Nd}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ -koaktivierten Verbindungen stellen bezüglich der Absorptionen eine Überlagerung der individuellen  $\text{Nd}^{3+}$ - und  $\text{Mn}^{4+}$ -Banden dar; dagegen fehlt die  $\text{Mn}^{4+}$ -Emission vollständig, während die  $\text{Nd}^{3+}$ -Emissionen erhalten bleiben. Gegenüber CW:  $\text{Nd}_{0,1}$  zeigen letztere beispielweise für CW:  $\text{Nd}_{0,1}\text{Mn}_{0,005}$  einen Intensitätsgewinn von ~10%, woraus ein Energi transfer  $\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Nd}^{3+}$  hervorgeht. In den diffusen

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. S. Kemmler-Sack, Institut für Anorganische Chemie, Auf der Morgenstelle 18, 7400 Tübingen.

0932-0784 / 88 / 0100-0081 \$ 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.

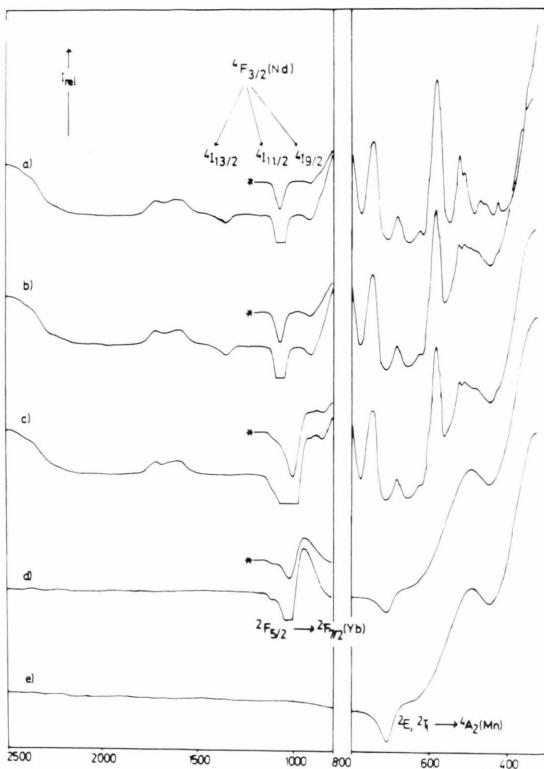


Abb. 1. Diffuse Reflexionsspektren von a) CW:  $\text{Nd}_{0,1}$ ; b) CW:  $\text{Nd}_{0,1}\text{Mn}_{0,005}$ ; c) CW:  $\text{Nd}_{0,1}\text{Yb}_{0,1}\text{Mn}_{0,005}$ ; d) CW:  $\text{Yb}_{0,1}\text{Mn}_{0,005}$ ; e) CW:  $\text{Mn}_{0,005}$ ; \*) Verstärkungsfaktor 0,5.

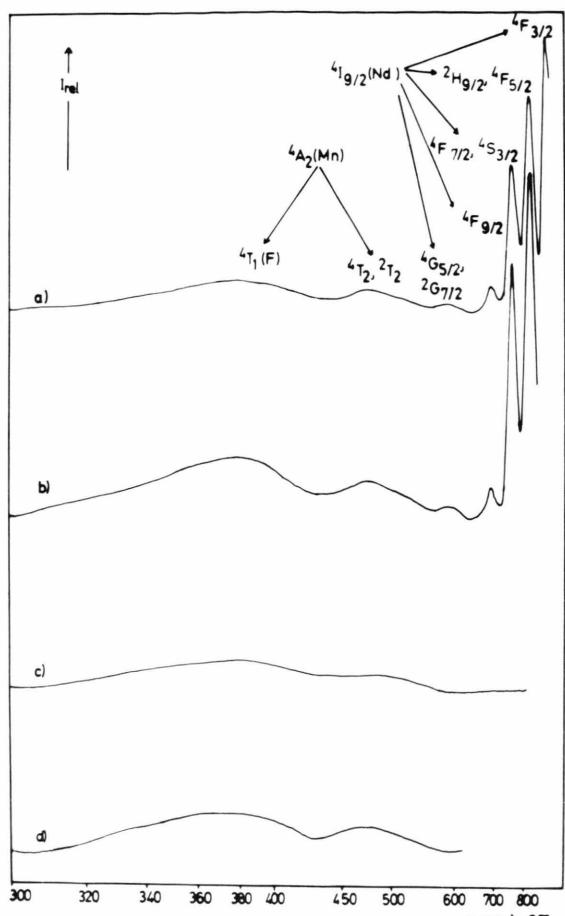


Abb. 2. RT-Anregungsspektren von a) CW:  $\text{Nd}_{0,1}\text{Mn}_{0,005}$  ( $\lambda_E \approx 1080 \text{ nm}$ ); b) CW:  $\text{Nd}_{0,1}\text{Yb}_{0,1}\text{Mn}_{0,005}$  ( $\lambda_E \approx 1010 \text{ nm}$ ); c) CW:  $\text{Yb}_{0,1}\text{Mn}_{0,005}$  ( $\lambda_E \approx 1010 \text{ nm}$ ); d) CW:  $\text{Mn}_{0,005}$  ( $\lambda_E \approx 710 \text{ nm}$ ); jeweils gleiche Geräteparameter.

Reflexionsspektren der  $\text{Yb}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ -koaktivierten Verbindungen treten ebenfalls die individuellen  $\text{Yb}^{3+}$ - und  $\text{Mn}^{4+}$ -Absorptionen nebeneinander auf. Im Gegensatz zur entsprechenden  $\text{Nd}^{3+}$ -Reihe ist die  $\text{Mn}^{4+}$ -Emission zwar geschwächt, bleibt jedoch hier deutlich sichtbar, was einen unvollständigen Energietransfer  $\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$  anzeigen.

Die diffusen Reflexionsspektren der mit  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  und  $\text{Mn}^{4+}$ -koaktivierten Verbindungen bestehen ebenfalls aus einer Überlagerung der entsprechenden Absorptionen. Von den Emissionen ist praktisch ausschließlich die  $\text{Yb}^{3+}$ -Emission sichtbar. Sie hat stark an Intensität gewonnen ( $\sim 300\%$  für CW:  $\text{Nd}_{0,1}\text{Yb}_{0,1}\text{Mn}_{0,005}$  gegenüber CW:  $\text{Yb}_{0,1}\text{Mn}_{0,005}$ ). Ein Vergleich mit dem beobachteten Intensitätszuwachs zwischen den  $\text{Mn}^{4+}$ -freien Verbindungen CW:  $\text{Nd}_{0,1}\text{Yb}_{0,1}$  gegenüber CW:  $\text{Yb}_{0,1}$  von ebenfalls  $\sim 300\%$  zeigt, daß bei polychromatischer Anregung der Energietransfer  $\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$  gegenüber  $\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Nd}^{3+}$  und  $\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$  stark überwiegt.

### 3.2. Photolumineszenz

Die Raumtemperatur(RT)-Anregungsspektren zeigen am Beispiel von CW:  $\text{Nd}_{0,1}\text{Mn}_{0,005}$ ; CW:  $\text{Yb}_{0,1}\text{Mn}_{0,005}$  und CW:  $\text{Nd}_{0,1}\text{Yb}_{0,1}\text{Mn}_{0,005}$  die Abb. 2; sie wurden ebenso wie das zum Vergleich gemessene Spektrum von CW:  $\text{Mn}_{0,005}$  mit den gleichen Geräteparametern aufgenommen. Bei Anregung in  $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$  ( $\text{Nd}^{3+}$ ;  $\sim 1080 \text{ nm}$ ) enthält das Anregungsspektrum von CW:  $\text{Nd}_{0,1}\text{Mn}_{0,005}$  neben den schmäleren  $\text{Nd}^{3+}$ -Absorptionen auch die  $\text{Mn}^{4+}$ -Banden  $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_1(\text{F})$ ;  $^4\text{T}_2$ ,  $^2\text{T}_2$ ; hieraus geht ein Energietransfer  $\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Nd}^{3+}$  hervor. Im Anregungsspektrum des  $\text{Yb}^{3+}$  ( $^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$ ) in CW:  $\text{Yb}_{0,1}\text{Mn}_{0,005}$  sind die  $\text{Mn}^{4+}$ -Anregungsbanden

ebenfalls sichtbar, so daß ein Energietransfer  $\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$  stattfindet. Für CW:Nd<sub>0,1</sub>Yb<sub>0,1</sub>Mn<sub>0,005</sub> erscheinen die Anregungsbanden von Nd<sup>3+</sup> und Mn<sup>4+</sup> gemeinsam.

Gegenüber RT treten bei 77 K in den Anregungsspektren der koaktivierten Verbindungen bei Einstrahlung in Nd<sup>3+</sup> bzw. Yb<sup>3+</sup> keine Veränderungen auf. Die Lumineszenzausbeute ist temperaturunabhängig. Dagegen steigt bei Mn<sup>4+</sup>-Anregung die Intensität der Mn<sup>4+</sup>-Banden für 77 K um etwa den Faktor 2 im Vergleich zu RT.

Die bei Anregung in den Mn<sup>4+</sup>-Übergang  $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_1(\text{F})$  mit identischen Geräteparametern erhaltenen RT-Emissionsspektren zeigt am Beispiel von CW:Nd<sub>0,1</sub>Mn<sub>0,005</sub>, CW:Yb<sub>0,1</sub>Mn<sub>0,005</sub> und CW:Nd<sub>0,1</sub>Yb<sub>0,1</sub>Mn<sub>0,005</sub> die Abb. 3; das unter denselben Bedingungen aufgenommene Spektrum von CW:Mn<sub>0,005</sub> wurde zum Vergleich mitaufgenommen. Für CW:Nd<sub>0,1</sub>Mn<sub>0,005</sub> tritt neben einer schwachen Mn<sup>4+</sup>-Bande hauptsächlich die Nd<sup>3+</sup>-Emission  $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$  auf. Die Quantenausbeute des Energietransfers

$$\eta_{\text{ET}} = 1 - I_D/I_D^0$$

( $I_D$  = Lumineszenzausbeute des Donors D im Donor-Akzeptor-System CW:D, A;  $I_D^0$  = Lumineszenzausbeute des reinen Donorsystems CW:D) liegt bei ca. 87%. Für CW:Yb<sub>0,1</sub>Mn<sub>0,005</sub> tritt neben einer im Vergleich zum entsprechenden Nd<sup>3+</sup>-System deutlich intensiveren Mn<sup>4+</sup>-Emission der Yb<sup>3+</sup>-Übergang  $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$  auf;  $\eta_{\text{ET}}$  liegt mit  $\sim 43\%$  bei einem etwa halb so großen Wert für CW:Nd<sub>0,1</sub>Mn<sub>0,005</sub>. In der mit Nd<sup>3+</sup>-, Yb<sup>3+</sup>- und Mn<sup>4+</sup>-koaktivierten Verbindung CW:Nd<sub>0,1</sub>Yb<sub>0,1</sub>Mn<sub>0,005</sub> hat sich die Mn<sup>4+</sup>-Emission deutlich vermindert ( $\eta_{\text{ET}} \approx 92\%$ ). Die Mn<sup>4+</sup>-Anregungsenergie kommt jedoch der Nd<sup>3+</sup>- und Yb<sup>3+</sup>-Emission nicht zu gleichen Teilen zugute, denn die Nd<sup>3+</sup>-Emission ist ebenfalls stark zurückgegangen, während die Lumineszenzausbeute der Yb<sup>3+</sup>-Emission gegenüber CW:Yb<sub>0,1</sub>Mn<sub>0,005</sub> um etwa den Faktor 2 zugenommen hat, da zusätzlich ein Energietransfer Nd<sup>3+</sup> → Yb<sup>3+</sup> stattfindet, der bereits im System CW:Nd<sub>0,1</sub>Yb<sub>0,1</sub> beobachtet wurde [4].

### 3.3. Kathodolumineszenz

Unter Kathodenstrahlanregung zeigt CW:Mn<sub>0,005</sub> ebenso wie in PL ausschließlich eine rote Emission ( $^2\text{E}, ^2\text{T}_1 \rightarrow ^4\text{A}_2$ ; Abb. 4); Die Lumineszenzausbeute liegt jedoch deutlich niedriger. Für CW:Nd<sub>0,1</sub> läßt sich im zugänglichen Meßbereich der energiereiche

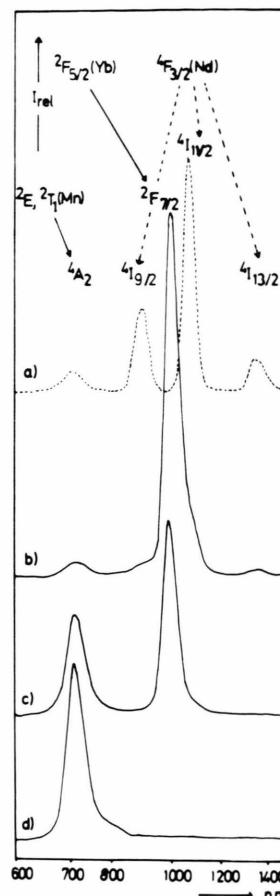


Abb. 3. RT-Emissionsspektren von a) CW:Nd<sub>0,1</sub>Mn<sub>0,005</sub>; b) CW:Nd<sub>0,1</sub>Yb<sub>0,1</sub>Mn<sub>0,005</sub>; c) CW:Yb<sub>0,1</sub>Mn<sub>0,005</sub>; d) CW:Mn<sub>0,005</sub>; jeweils  $\lambda_A = 380 \text{ nm}$  ( $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_1(\text{F})$ ) und gleiche Geräteparameter.

Nd<sup>3+</sup>-Übergang  $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$  erkennen. Für CW:Nd<sub>0,1</sub>Mn<sub>0,005</sub> tritt die Mn<sup>4+</sup>- und Nd<sup>3+</sup>-Emission nebeneinander auf (Abb. 4; jeweils gleiche Geräteparameter). Gegenüber den beiden einfach aktivierten Verbindungen ist die Mn<sup>4+</sup>-Emission wie in PL zwar stark zurückgegangen, die Nd<sup>3+</sup>-Bande hat jedoch ihre Intensität etwa beibehalten. Damit findet in CL kein Energietransfer Mn<sup>4+</sup> → Nd<sup>3+</sup> statt, vielmehr wirkt Nd<sup>3+</sup> als Killer für die Mn<sup>4+</sup>-Emission.

## 4. Diskussion

Bei Kodotierung von  $\text{Ca}_3\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  mit Mn<sup>4+</sup> und Yb<sup>3+</sup> bzw. Mn<sup>4+</sup> und Nd<sup>3+</sup> findet in PL ein Energietransfer Mn<sup>4+</sup> → Yb<sup>3+</sup> bzw. Mn<sup>4+</sup> → Nd<sup>3+</sup> statt, der bei selektiver Mn<sup>4+</sup>-Anregung deutlich stär-

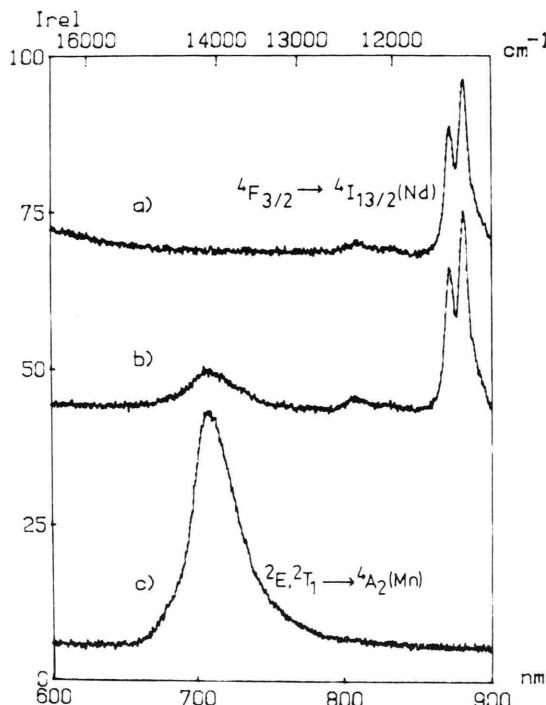


Abb. 4. CL-Spektren von a) CW:Nd<sub>0,1</sub>; b) CW:Nd<sub>0,1</sub> Mn<sub>0,005</sub>; c) CW:Mn<sub>0,005</sub>; jeweils gleiche Geräteparameter.

ker ausgeprägt ist als bei breitbandiger Einstrahlung. In CL stellt dagegen weder Mn<sup>4+</sup> noch Nd<sup>3+</sup> ein wirkungsvolles Rekombinationszentrum für die e<sup>-</sup>h<sup>+</sup>-Paare dar, ein Energietransfer findet nicht statt.

Ein Vergleich der in PL für den Transfer Mn<sup>4+</sup> → Nd<sup>3+</sup> bzw. Mn<sup>4+</sup> → Yb<sup>3+</sup> erzielten Quantenausbeuten ergibt im Nd<sup>3+</sup>-Fall eine etwa doppelt so hohe Transferrate (CW:Nd<sub>0,1</sub>Mn<sub>0,005</sub>: $\eta_{\text{ET}} \approx 90\%$ ) wie für CW:Yb<sub>0,1</sub>Mn<sub>0,005</sub> ( $\eta_{\text{ET}} \approx 43\%$ ). Diese Unterschiede erklären sich aus der wesentlich geringeren Energiedifferenz zwischen der Mn<sup>4+</sup>-Emission <sup>2</sup>E, <sup>2</sup>T<sub>1</sub> → <sup>4</sup>A<sub>2</sub> und den Nd<sup>3+</sup>-Übergängen in die angeeregten Zustände <sup>4</sup>F<sub>7/2</sub>, <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub>; <sup>4</sup>F<sub>5/2</sub>, <sup>2</sup>H<sub>9/2</sub>; <sup>4</sup>F<sub>3/2</sub> von minimal 750 cm<sup>-1</sup> (Abb. 5) im Vergleich zum

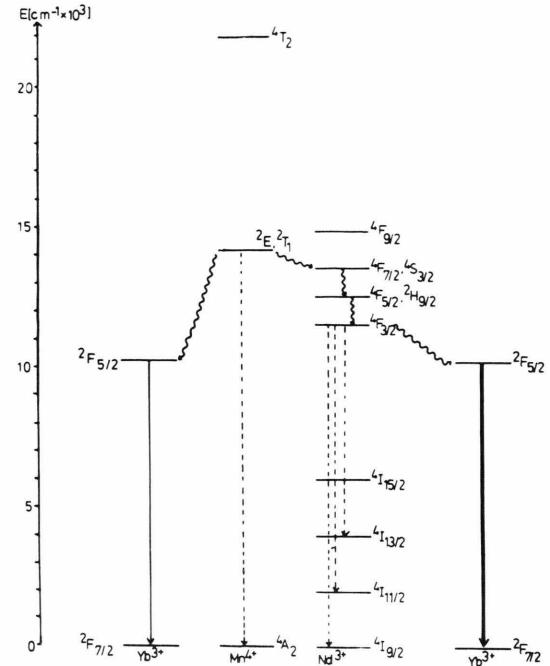


Abb. 5. Energietransfer-Schema für das System CW:Nd<sub>2</sub>Yb<sub>3</sub>Mn<sub>x</sub>.

Yb<sup>3+</sup>-Übergang <sup>2</sup>F<sub>7/2</sub> → <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> mit einer Energiedifferenz von ~ 3300 cm<sup>-1</sup>. Eine deutliche Erhöhung der Transferrate Mn<sup>4+</sup> → Yb<sup>3+</sup> ist bei zusätzlicher Kodotierung mit Nd<sup>3+</sup> zu erzielen. Für CW:Nd<sub>0,1</sub>Yb<sub>0,1</sub>Mn<sub>0,005</sub> steigt  $\eta_{\text{ET}}$  Mn<sup>4+</sup> → Yb<sup>3+</sup> auf ~ 92%. Das entsprechende Energietransfer-Schema zeigt Abbildung 5.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung der Arbeit. Der Firma Rhône Poulenc gilt unser Dank für die Überlassung der Seltenerd-Oxide. Dem Verband der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung der Untersuchung. Frau A. Ehmann und Frau R. Hüpper gilt unser Dank für ihre Hilfe.

- [1] A. A. Kaminskii, Laser Crystals, Their Physics and Properties, Springer Verlag, Berlin 1981.
- [2] Energy Transfer Processes in Condensed Matter, Ed. B. Di Bartolo, Nato ASI Series, Series B: Physics **114**, 497 (1984).
- [3] H.-D. Autenrieth u. S. Kemmler-Sack, Mater. Chem. Phys. **12**, 437 (1985).
- [4] H.-D. Autenrieth, S. Kemmler-Sack u. W. Wischert, phys. stat.-sol. (a) **83**, 631 (1984).
- [5] H.-D. Autenrieth u. S. Kemmler-Sack, J. Solid State Chem. **58**, 335 (1985).
- [6] J. M. Longo, L. Katz u. R. Ward, Inorg. Chem. **4**, 235 (1965).
- [7] R. Braun u. S. Kemmler-Sack, J. Solid State Chem. **64**, 76 (1986).
- [8] R. Braun, R. Otto, W. Wischert u. S. Kemmler-Sack, Z. Naturforsch. **40a**, 503 (1985).
- [9] R. Otto u. S. Kemmler-Sack, Z. Naturforsch. **41a**, 1228 (1986).