

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

R. Hirrlinger 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 $\text{Ca}_3\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_{12}:\text{Mn}, \text{Nd}, \text{Yb}$

On codoping of the host $\text{Ca}_3\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_{12}$ with Mn^{4+} and Nd^{3+} or Mn^{4+} and Yb^{3+} , respectively, an efficient energy transfer $\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Nd}^{3+}$ or $\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ operates. The simultaneous introduction of Mn^{4+} , Nd^{3+} and 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 (Ln^{3+}) als Aktivator eingesetzt, können sowohl weitere geeignete Ln^{3+} als auch Übergangsmetallionen als Sensibilisatoren fungieren [1, 2]. Für den hier interessierenden Energietransfer auf Nd^{3+} bzw. Yb^{3+} hat sich beispielsweise Cr^{3+} als Sensibilisator bewährt. Im Rahmen der vorliegenden Untersuchung wird erstmals über einen Energietransfer $\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Nd}^{3+}$ bzw. $\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ am Beispiel des mit Mn^{4+} und Nd^{3+} bzw. Yb^{3+} aktivierten 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 $\text{Ca}_3\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_{12}:\text{Nd}^{3+}$, 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 Ln_2O_3 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Yb}$; 99,99%; Rhône Poulenc) sowie W (99,98%) und MnCO_3 (99,999%; Ventron) wie in [3] verfahren. Die Gitterkonstanten der ausnahmslos röntgenographisch einheitlichen Präparate (Pulverdiffraktometer von Philips, CuK_α -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 SiO_2 als Standard Verwendung.

3. Ergebnisse

3.1. Diffuse Reflexionsspektren

Die unter polychromatischer Anregung erhaltenen diffusen Reflexionsspektren zeigt 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 Nd^{3+} , Yb^{3+} bzw. Mn^{4+} sind neben den üblichen Absorptionen im Termsystem von Nd^{3+} ($4f^3$), Yb^{3+} ($4f^{13}$) bzw. Mn^{4+} ($3d^3$) Emissionen von Nd^{3+} ($^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}; ^1I_{1/2}; ^9F_{7/2}$) bzw. Yb^{3+} ($^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$) oder 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 Nd^{3+} - und Mn^{4+} -Banden dar; dagegen fehlt die Mn^{4+} -Emission vollständig, während die Nd^{3+} -Emissionen erhalten bleiben. Gegenüber CW: $\text{Nd}_{0,1}$ zeigen letztere beispielsweise für CW: $\text{Nd}_{0,1}\text{Mn}_{0,005}$ einen Intensitätsgewinn von $\sim 10\%$, woraus ein Energietransfer $\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Nd}^{3+}$ 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 digitalized 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.

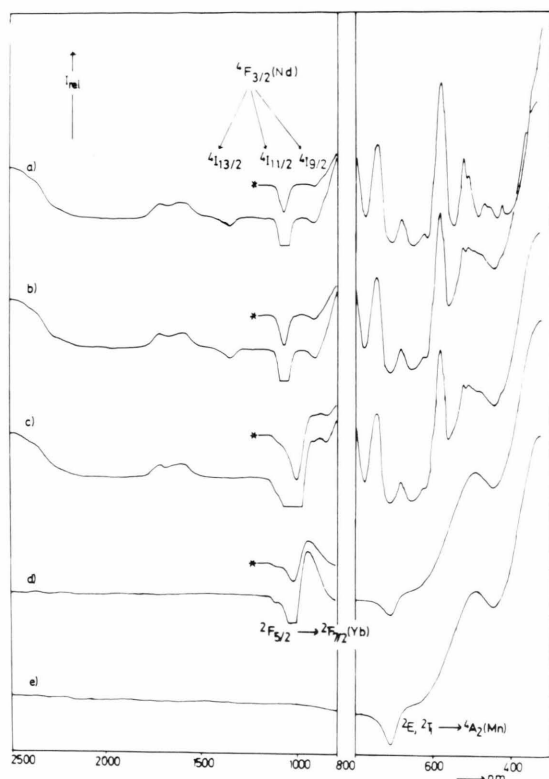


Abb. 1. Diffuse Reflexionsspektren von a) CW:Nd_{0,1}; b) CW:Nd_{0,1}Mn_{0,005}; c) CW:Nd_{0,1}Yb_{0,1}Mn_{0,005}; d) CW:Yb_{0,1}Mn_{0,005}; e) CW:Mn_{0,005}; *) Verstärkungsfaktor 0,5.

Reflexionsspektren der Yb³⁺/Mn⁴⁺-koaktivierten Verbindungen treten ebenfalls die individuellen Yb³⁺- und Mn⁴⁺-Absorptionen nebeneinander auf. Im Gegensatz zur entsprechenden Nd³⁺-Reihe ist die Mn⁴⁺-Emission zwar geschwächt, bleibt jedoch hier deutlich sichtbar, was einen unvollständigen Energietransfer Mn⁴⁺ → Yb³⁺ anzeigt.

Die diffusen Reflexionsspektren der mit Nd³⁺, Yb³⁺ und Mn⁴⁺-koaktivierten Verbindungen bestehen ebenfalls aus einer Überlagerung der entsprechenden Absorptionen. Von den Emissionen ist praktisch ausschließlich die Yb³⁺-Emission sichtbar. Sie hat stark an Intensität gewonnen (~ 300% für CW:Nd_{0,1}Yb_{0,1}Mn_{0,005} gegenüber CW:Yb_{0,1}Mn_{0,005}). Ein Vergleich mit dem beobachteten Intensitätszuwachs zwischen den Mn⁴⁺-freien Verbindungen CW:Nd_{0,1}Yb_{0,1} gegenüber CW:Yb_{0,1} von ebenfalls ~ 300% zeigt, daß bei polychromatischer Anregung der Energietransfer Nd³⁺ → Yb³⁺ gegenüber Mn⁴⁺ → Nd³⁺ und Mn⁴⁺ → Yb³⁺ stark überwiegt.

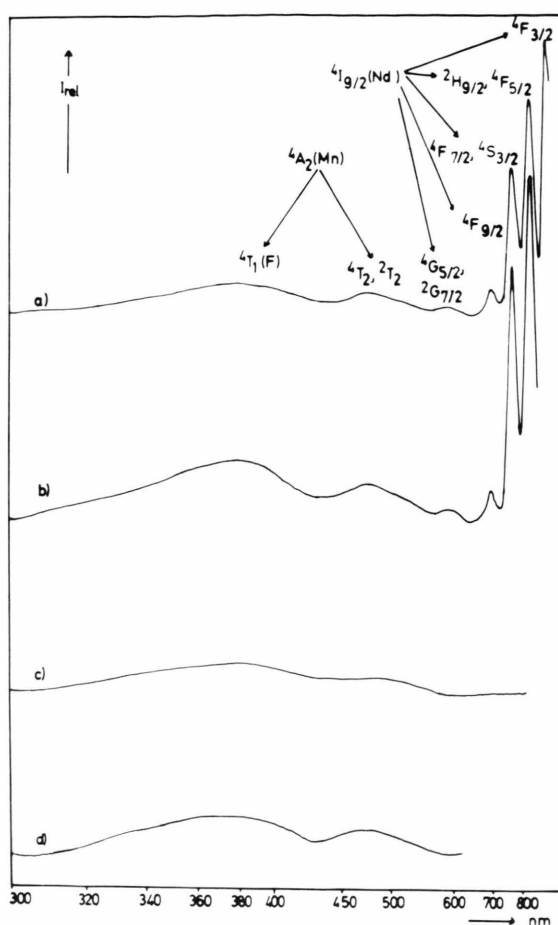


Abb. 2. RT-Anregungsspektren von a) CW:Nd_{0,1}Mn_{0,005} ($\lambda_E \approx 1080$ nm); b) CW:Nd_{0,1}Yb_{0,1}Mn_{0,005} ($\lambda_E \approx 1010$ nm); c) CW:Yb_{0,1}Mn_{0,005} ($\lambda_E \approx 1010$ nm); d) CW:Mn_{0,005} ($\lambda_E \approx 710$ nm); jeweils gleiche Geräteparameter.

3.2. Photolumineszenz

Die Raumtemperatur(RT)-Anregungsspektren zeigt am Beispiel von CW:Nd_{0,1}Mn_{0,005}; CW:Yb_{0,1}Mn_{0,005} und CW:Nd_{0,1}Yb_{0,1}Mn_{0,005} die Abb. 2; sie wurden ebenso wie das zum Vergleich gemessene Spektrum von CW:Mn_{0,005} mit den gleichen Geräteparametern aufgenommen. Bei Anregung in $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ (Nd³⁺; ~ 1080 nm) enthält das Anregungsspektrum von CW:Nd_{0,1}Mn_{0,005} neben den schmälere Nd³⁺-Absorptionen auch die Mn⁴⁺-Banden $^4A_2 \rightarrow ^4T_1(F)$; 4T_2 , 2T_2 ; hieraus geht ein Energietransfer Mn⁴⁺ → Nd³⁺ hervor. Im Anregungsspektrum des Yb³⁺ ($^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$) in CW:Yb_{0,1}Mn_{0,005} sind die Mn⁴⁺-Anregungsbanden

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

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

Die bei Anregung in den Mn^{4+} -Übergang $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_1(\text{F})$ mit identischen Geräteparametern erhaltenen RT-Emissionsspektren zeigt 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. 3; das unter denselben Bedingungen aufgenommene Spektrum von CW: $\text{Mn}_{0,005}$ wurde zum Vergleich mitaufgenommen. Für CW: $\text{Nd}_{0,1}\text{Mn}_{0,005}$ tritt neben einer schwachen Mn^{4+} -Bande hauptsächlich die Nd^{3+} -Emission $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2; 11/2; 9/2}$ auf. Die Quantenausbeute des Energietransfers

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

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

3.3. Kathodolumineszenz

Unter Kathodenstrahlanregung zeigt CW: $\text{Mn}_{0,005}$ 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: $\text{Nd}_{0,1}$ läßt sich im zugänglichen Meßbereich der energiereiche

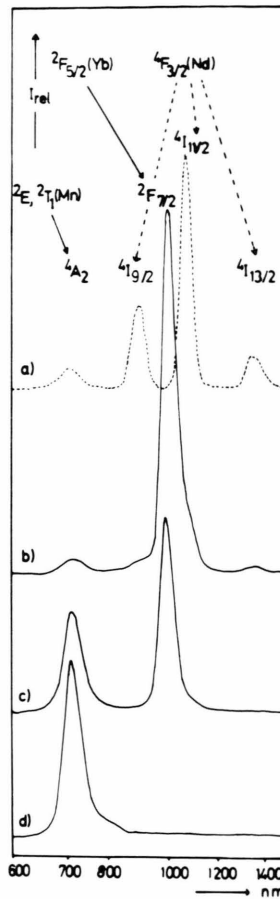


Abb. 3. RT-Emissionsspektren von a) CW: $\text{Nd}_{0,1}\text{Mn}_{0,005}$; b) CW: $\text{Nd}_{0,1}\text{Yb}_{0,1}\text{Mn}_{0,005}$; c) CW: $\text{Yb}_{0,1}\text{Mn}_{0,005}$; d) CW: $\text{Mn}_{0,005}$; jeweils $\lambda_{\text{A}} = 380 \text{ nm}$ ($^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_1(\text{F})$)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

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

4. Diskussion

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

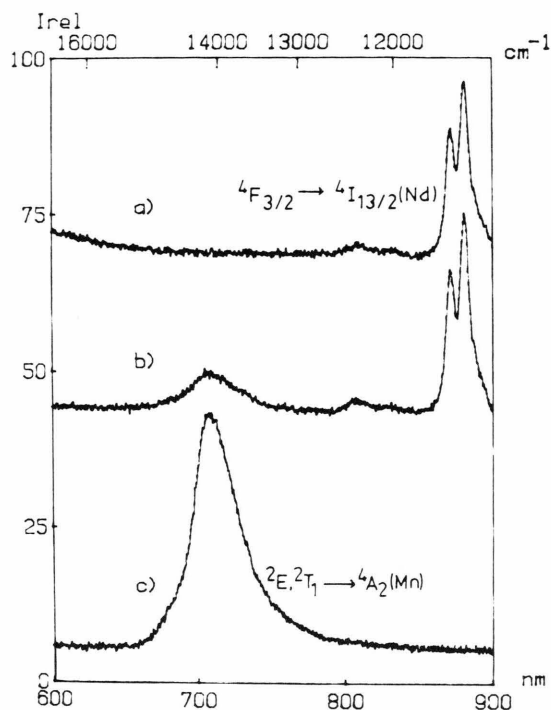


Abb. 4. CL-Spektren von a) CW:Nd_{0,1}; b) CW:Nd_{0,1}Mn_{0,005}; c) CW:Mn_{0,005}; jeweils gleiche Geräteparameter.

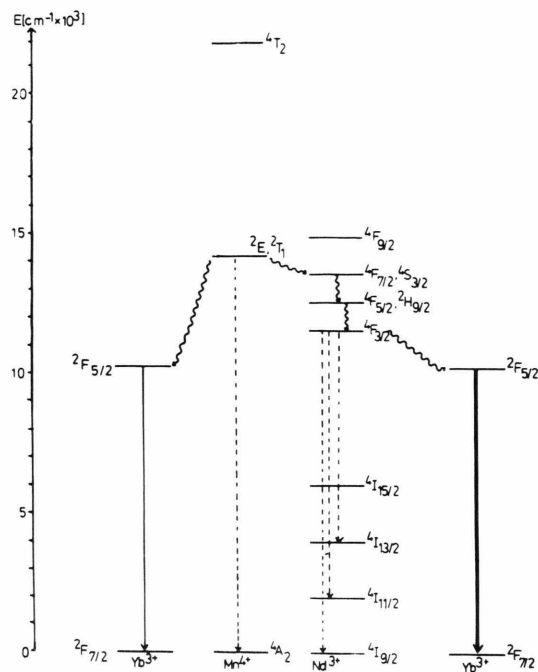


Abb. 5. Energietransfer-Schema für das System CW:Nd_yYb_xMn_x.

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

Ein Vergleich der in PL für den Transfer $\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Nd}^{3+}$ bzw. $\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ erzielten Quantenausbeuten ergibt im Nd^{3+} -Fall eine etwa doppelt so hohe Transferrate (CW:Nd_{0,1}Mn_{0,005}: $\eta_{\text{ET}} \approx 90\%$) wie für CW:Yb_{0,1}Mn_{0,005} ($\eta_{\text{ET}} \approx 43\%$). Diese Unterschiede erklären sich aus der wesentlich geringeren Energiedifferenz zwischen der Mn^{4+} -Emission ${}^2\text{E}, {}^2\text{T}_1 \rightarrow {}^4\text{A}_2$ und den Nd^{3+} -Übergängen in die angeregten Zustände ${}^4\text{F}_{7/2}, {}^4\text{S}_{3/2}, {}^4\text{F}_{5/2}, {}^2\text{H}_{9/2}, {}^4\text{F}_{3/2}$ von minimal 750 cm^{-1} (Abb. 5) im Vergleich zum

Yb^{3+} -Übergang ${}^2\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{5/2}$ mit einer Energiedifferenz von $\sim 3300 \text{ cm}^{-1}$. Eine deutliche Erhöhung der Transferrate $\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ ist bei zusätzlicher Kodo-
dotierung mit Nd^{3+} zu erzielen. Für CW:Nd_{0,1}Yb_{0,1}Mn_{0,005} steigt $\eta_{\text{ET}} \text{ Mn}^{4+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ auf $\sim 92\%$. 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).