

# Photolumineszenz und Energietransfer in Seltenerd-aktivierten Granat $\text{Gd}_3\text{Te}_2\text{Li}_3\text{O}_{12}$

B. Köngeter und S. Kemmler-Sack

Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen

Z. Naturforsch. **39a**, 490–494 (1984); eingegangen am 13. Februar 1984

*Photoluminescence and Energy Transfer in the Rare Earth Activated Garnet  $\text{Gd}_3\text{Te}_2\text{Li}_3\text{O}_{12}$*

By activation of the cubic garnet host lattice  $\text{Gd}_3\text{Te}_2\text{Li}_3\text{O}_{12}$  with trivalent rare earth ions the most intense visible emission is observed for  $\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}, \text{Tb}$ . Energy transfer from  $\text{Gd}^{3+}$  to  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  or  $\text{Dy}^{3+}$ , from  $\text{Tb}^{3+}$  to  $\text{Eu}^{3+}$  and from  $\text{Er}^{3+}$  to  $\text{Tm}^{3+}$  has been found to occur. The luminescence properties are strongly influenced by the substitution of  $\text{Te}^{6+}$  by  $\text{W}^{6+}$  (systems  $\text{Gd}_{3-x}\text{Ln}_x\text{Te}_{2-y}\text{W}_y\text{Li}_3\text{O}_{12}$ ).

## 1. Einführung

Verbindungen von Typ  $\text{A}_3\text{Te}_2\text{Li}_3\text{O}_{12}$  mit  $\text{A} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$  bis  $\text{Lu}$  [1] kristallisieren in der kubischen Granatstruktur (Raumgruppe  $\text{Ia } 3d - \text{O}_h^{10}$ ), wobei die A-Ionen eine Lage der Symmetrie  $\text{D}_2$  besetzen. Am Beispiel der Reihen  $\text{Gd}_{3-x}\text{Ln}_x\text{Te}_2\text{Li}_3\text{O}_{12}$  wird über die Photolumineszenz im sichtbaren Gebiet und nahen IR für die dreiwertigen Seltenen Erden  $\text{Ln}^{3+} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$  berichtet. Weitere Untersuchungen beschäftigen sich mit den Eigenschaftsänderungen beim Ersatz von  $\text{Te}^{6+}$  durch  $\text{W}^{6+}$ : Systeme  $\text{Gd}_{3-x}\text{Ln}_x\text{Te}_{2-y}\text{W}_y\text{Li}_3\text{O}_{12}$ .

## 2. Experimentelle Angaben

Zur Darstellung der Granate  $\text{Gd}_{3-x}\text{Ln}_x\text{Te}_{2-y}\text{W}_y\text{Li}_3\text{O}_{12}$  wurde das in einer Achatreibschale sorgfältig verriebene stöchiometrische Gemisch aus  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$ ) bzw.  $\text{LnO}_{1.75}$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Tb}$ ; jeweils 99,9%; Rasmus & Co.),  $\text{TeO}_2$  und  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (99,9%; Merck) je 30 min bei 500, 600 und 700 °C sowie 2 bis  $4 \times 8$  h bei 850 °C in Korundtieglern (Degussit Al 23) an der Luft geblüht und zwischen den einzelnen Heizphasen erneut fein verrieben. Bei allen einheitlichen Präparaten traten keine Gewichtsverluste auf. Nach den röntgenographischen Untersuchungen (Pulverdiffraktometer von Philips,  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung) sind die  $\text{Ln}^{3+}$ -dotierten reinen Te-Granate mit  $\text{Gd}_3\text{Te}_2\text{Li}_3\text{O}_{12}$  isotyp, die Gitterkonstanten liegen nahe bei dem unter [1] an-

gegebenen Wert. Pyknometerdichten (Sperrflüssigkeit  $n$ -Oktan; 22,2 °C), Te- (nach [3]) und Li-Gehalt (flammenphotometrisch; Atomabsorptions-Spektrophotometer 4000 von Perkin Elmer) fallen in die Fehlergrenze der berechneten Werte (z.B.  $\text{Gd}_{2.5}\text{Eu}_{0.5}\text{Te}_2\text{Li}_3\text{O}_{12}$ :  $\rho = 6,55$  (ber); 6,44(5)  $\text{g cm}^{-3}$  (gef); Te [%]: 27,62 (ber); 27,5 (gef); Li [%]: 2,22 (ber); 2,2 (gef)).

In den Reihen  $\text{Gd}_{3-x}\text{Ln}_x\text{Te}_{2-y}\text{W}_y\text{Li}_3\text{O}_{12}$  konnten bis zu  $y = 1$  einheitliche kubische Granate erhalten werden, wobei die Gitterkonstante leicht ab- und die Dichte zunimmt (z.B.  $\text{Gd}_{2.5}\text{Eu}_{0.5}\text{Te}_2\text{Li}_3\text{O}_{12}$ :  $a = 12,39(1)$ ;  $\text{Gd}_{2.5}\text{Eu}_{0.5}\text{TeWLi}_3\text{O}_{12}$ :  $a = 12,36(1)$  Å;  $\rho = 6,99$  (ber); 6,80(5)  $\text{g cm}^{-3}$  (gef)). In Übereinstimmung mit den Angaben unter [1] schlugen Versuche zur Darstellung von  $\text{Gd}_{3-x}\text{Ln}_x\text{W}_2\text{Li}_3\text{O}_{12}$  fehl.

Die Anregungs- und Emissionsspektren wurden bei Raumtemperatur (RT) und 77 K mit einem Zeiss PMQ II-System, einer Xenon-Hochdrucklampe XBO 450 (Osram) als Lichtquelle und einem Multiplier 1P28 (RCA) bzw. einer PbS-Zelle als Empfänger registriert. Zur Aufnahme der diffusen Reflexionsspektren diente der Zeiss-Spektrograph DMR 21 mit Reflexionsansatz ZR 21, einer Halogenlampe als Lichtquelle und einem Hamamatsu-Multiplier R 446 ( $> 12\,500 \text{ cm}^{-1}$ ; Standard  $\text{BaSO}_4$ ) bzw. einer PbS-Zelle ( $< 16\,700 \text{ cm}^{-1}$ ; sublimierter Schwefel) als Empfänger.

## 3. Ergebnisse und Diskussion

### 3.1 Lumineszenz im sichtbaren Gebiet

Das reine Wirtsgitter  $\text{Gd}_3\text{Te}_2\text{Li}_3\text{O}_{12}$  zeigt eine starke optische Absorption, die bei  $\sim 39\,000 \text{ cm}^{-1}$

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

0340-4811 / 84 / 0500-0490 \$ 01.3 0/0. – 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.

einsetzt und dem charge transfer vom Sauerstoff zum Tellur innerhalb der  $\text{TeO}_6$ -Oktaeder (CT ( $\text{TeO}_6$ )) entspricht. Die Absorptionskante liegt im gleichen Bereich, wie Blasse für  $\text{TeO}_6$ -Oktaeder angibt [4]. Im Bandenanstieg sind die Übergänge  $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{I}_J$  im  $\text{Gd}^{3+}$ -Termssystem als schwache Maxima bei  $\sim 36\,400\text{ cm}^{-1}$  erkennbar. Bei Anregung in die Bandkante ( $\sim 42\,000\text{ cm}^{-1}$ ) wird weder bei Raumtemperatur (RT) noch 77 K eine nennenswerte Emission beobachtet. Nach teilweisem Ersatz von  $\text{Te}^{6+}$  durch  $\text{W}^{6+}$  ( $\text{Gd}_3\text{Te}_{2-y}\text{W}_y\text{Li}_3\text{O}_{12}$ ) tritt in den diffusen Reflexionsspektren der CT ( $\text{WO}_6$ ) hinzu; ebenso wie in anderen polynären Oxiden mit  $\text{WO}_6$ -Oktaedern liegt die Bandenkante bei  $\sim 33\,000\text{ cm}^{-1}$  [5, 6]. Bei Anregung in die  $\text{WO}_6$ -Gruppen ( $\sim 32\,000\text{ cm}^{-1}$ , breites Maximum) wird bereits bei RT eine schwache blaue Emission als breite Bande bei  $\sim 21\,000\text{ cm}^{-1}$  beobachtet. Aus der großen Stokeschen Verschiebung von  $\sim 11\,000\text{ cm}^{-1}$  geht hervor, daß die  $\text{WO}_6$ -Anregungsenergie im Gitter keine Mobilität besitzt.

In den  $\text{Ln}^{3+}$ -aktivierten Reihen  $\text{Gd}_3\text{Te}_2\text{Li}_3\text{O}_{12}$ :  $\text{Ln}^{3+}$  zeigen die diffusen Reflexionsspektren neben den CT ( $\text{TeO}_6$ ) die in die üblichen Bereiche fallenden  $4f \rightarrow 4f$ -Übergänge. Für  $\text{Ln}^{3+} = \text{Pr}, \text{Eu}, \text{Tb}$  ist dem CT ( $\text{TeO}_6$ ) eine breite Schulter bei  $\sim 34\,000\text{ cm}^{-1}$  (Pr, Tb) bzw.  $\sim 37\,500\text{ cm}^{-1}$  (Eu) vorgelagert, die einem Übergang vom Typ  $4f^2 \rightarrow 4f\,5d$  ( $\text{Pr}^{3+}$ ) bzw.  $4f^8 \rightarrow 4f^7\,5d$  ( $\text{Tb}^{3+}$ ) bzw. dem CT vom Sauerstoff zum  $\text{Eu}^{3+}$  entspricht. Neben den  $4f \rightarrow 4f$ -Absorptionen lassen sich bei kleinen  $\text{Ln}^{3+}$ -Konzentrationen für einige Aktivatoren die intensivsten, im sichtbaren Gebiet ( $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ; Tab. 1) bzw. im nahen IR ( $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ ; s. unter 3.2) liegenden Emissionen erkennen. In den W-haltigen Reihen treten diese ebenfalls auf, besitzen jedoch für gleiches  $x$  eine verminderte Intensität.

Tab. 1. Lumineszenzfarben und intensivster  $4f \rightarrow 4f$ -Übergang.

$\text{Ln}^{3+}$	Lumineszenzfarbe	$4f \rightarrow 4f$ -Übergang	
		Emission	Anregung
Pr	fahl-rosa	$^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$	$^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_2$
Sm	orange	$^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$	$^6\text{H}_{5/2} \rightarrow ^4\text{L}_{13/2}, ^6\text{P}_{3/2}$
Eu	rot	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$	$^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$
Tb	grün	$^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$	$^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{G}_6, ^5\text{L}_{10}, ^5\text{G}_5$
Dy	gelb-grün	$^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$	$^6\text{H}_{15/2} \rightarrow ^6\text{P}_{7/2}$
Ho	grün	$^5\text{S}_2, ^5\text{F}_4 \rightarrow ^5\text{I}_8$	$^5\text{I}_8 \rightarrow ^3\text{K}_8, ^5\text{G}_6$
Er	grün	$^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	$^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{G}_{11/2}$
Tm	blau	$^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$	$^3\text{H}_6 \rightarrow ^1\text{D}_2$

Verbindungen der Reihe  $\text{Gd}_3\text{Te}_2\text{Li}_3\text{O}_{12}$ :  $\text{Ln}^{3+}$  lumineszieren mit  $\text{Ln}^{3+} = \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$  im sichtbaren Gebiet. Die Lumineszenzfarben und intensivsten  $4f \rightarrow 4f$ -Übergänge sind in Tab. 1 angeführt. Die Anregungsspektren zeigen mit  $\text{Ln}^{3+} = \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$  allein die entsprechenden  $\text{Ln}^{3+}$ -Banden. Für Sm, Eu, Dy sind daneben die  $\text{Gd}^{3+}$ -Übergänge  $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{P}_J$  bei etwa  $32\,200\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{I}_J$  im Gebiet um  $\sim 36\,300\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen (Abb. 1). Hieraus geht eine Energieübertragung von  $\text{Gd}^{3+}$  auf  $\text{Sm}^{3+}$  bzw.  $\text{Eu}^{3+}$  oder  $\text{Dy}^{3+}$  hervor. Für einige andere Wirtsgitter wurde über einen Energietransfer  $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$  unter [7] berichtet. Mit  $\text{Ln}^{3+} = \text{Pr}, \text{Eu}, \text{Tb}$  treten zu den  $4f \rightarrow 4f$ -Übergängen breite Maxima bei  $\sim 33\,000\text{ cm}^{-1}$  (Pr, Tb) bzw.  $\sim 36\,500\text{ cm}^{-1}$  (Eu; Abb. 1) hinzu, die wie in den diffusen Reflexionsspektren  $f \rightarrow d$ -Übergängen (Pr, Tb) bzw. dem CT von  $\text{Eu}^{3+}$  zugeordnet werden.

In den Anregungsspektren der W-haltigen Granate  $\text{Gd}_3\text{Te}_{2-y}\text{W}_y\text{Li}_3\text{O}_{12}$ :  $\text{Ln}^{3+}$  ( $y = 0,5; 1,0$ ) liegen die  $4f \rightarrow 4f$ -Übergänge bei praktisch denselben Wellenzahlen wie für  $y = 0$ . Daneben läßt sich ausnahmslos das  $\text{WO}_6$ -Anregungsmaximum bei  $\sim 32\,000\text{ cm}^{-1}$  beobachten (Abbildung 1). Aus dem mit steigendem  $y$  auftretenden Intensitätsgewinn der  $\text{WO}_6$ -Bande geht ein zunehmender Energietransfer  $\text{WO}_6 \rightarrow \text{Ln}^{3+}$  hervor. Für  $\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}$  läßt sich bereits mit  $y = 0,5$  der CT von  $\text{Eu}^{3+}$  nicht mehr beobachten (Abb. 1), so daß die Energieaufnahme in den W-haltigen Granaten bevorzugt über die  $\text{WO}_6$ -Gruppen und  $4f$ -Terme von  $\text{Eu}^{3+}$  geschieht.

In den Emissionsspektren der Reihen  $\text{Gd}_3\text{Te}_2\text{Li}_3\text{O}_{12}$ :  $\text{Ln}^{3+}$  treten unabhängig von der Anregungswellenlänge ausnahmslos  $4f \rightarrow 4f$ -Übergänge auf. Die am Beispiel von  $\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}$  beobachteten Auswahlregeln ( $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  zum Triplett aufgespalten;  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$  nicht sichtbar) entsprechen der Symmetrie  $\text{D}_2$  für dodekaedrisch koordiniertes  $\text{Eu}^{3+}$ . Der CT von  $\text{Eu}^{3+}$  liegt im gleichen Bereich, wie für  $\text{LaPO}_4$ :  $\text{Eu}^{3+}$  und  $\text{LaTaO}_4$ :  $\text{Eu}^{3+}$  mit  $\text{Eu}^{3+}$  in der Koordinationszahl 8 angeführt wird [8]. Die breite CT-Bande erstreckt sich auf der energiereichen Seite bis etwa 240 nm, so daß die  $\text{Eu}^{3+}$ -Lumineszenz bereits durch die intensivste Hg-Linie (254 nm) anregbar ist. Mit Ausnahme von  $\text{Eu}^{3+}$  ( $x \sim 0,6$ ) und  $\text{Tb}^{3+}$  ( $x \sim 1,0$ ) liegt die optimale Aktivatorkonzentration bei  $x \sim 0,1$ . Die höchsten Quantenausbeuten werden für  $\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}, \text{Tb}$  beobachtet, die die Größenordnung von Standard-Leuchtstoffen erreichen. Bei gleichzeitigem Einbau von  $\text{Eu}^{3+}$  und  $\text{Tb}^{3+}$  findet ein Energie-

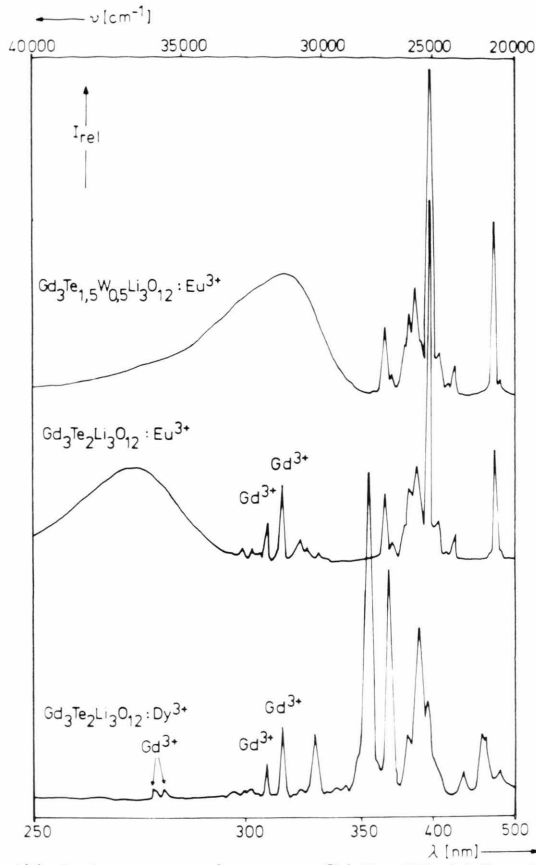


Abb. 1. Anregungsspektren von  $\text{Gd}_3\text{Te}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{Li}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$  und  $\text{Gd}_3\text{Te}_2\text{Li}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$  ( $\nu_E \sim 16\,400\text{ cm}^{-1}$ ;  $x = 0,1$ ) sowie  $\text{Gd}_3\text{Te}_2\text{Li}_3\text{O}_{12}:\text{Dy}^{3+}$  ( $\nu_E \sim 17\,400\text{ cm}^{-1}$ ;  $x = 0,05$ ).

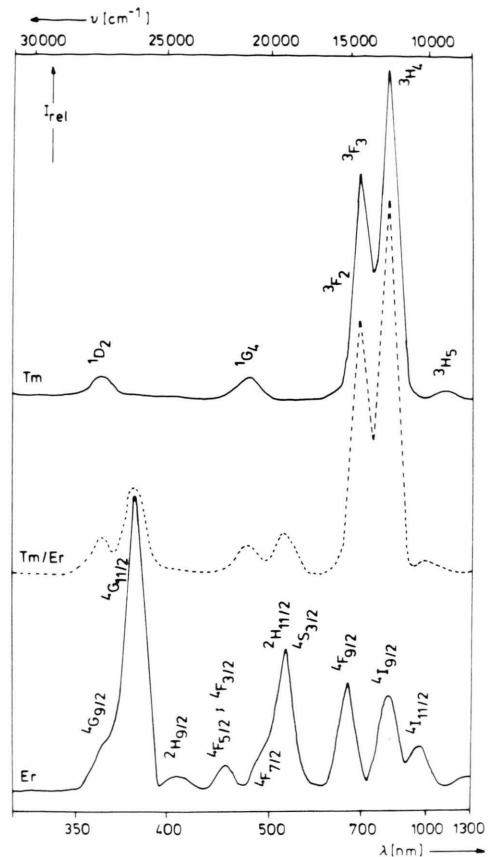


Abb. 3. Anregungsspektren von  $\text{Gd}_3\text{Te}_2\text{Li}_3\text{O}_{12}:\text{Tm}$  und  $\text{Gd}_3\text{Te}_2\text{Li}_3\text{O}_{12}:\text{Er}$  ( $\nu_E \sim 5600\text{ cm}^{-1}$ ;  $x$  jeweils 0,07) sowie  $\text{Gd}_3\text{Te}_2\text{Li}_3\text{O}_{12}:\text{Er}$  ( $\nu_E \sim 6500\text{ cm}^{-1}$ ;  $x = 0,07$ ); Grundzustand  $\text{Tm}^{3+}:$   $^3\text{H}_6$ ;  $\text{Er}^{3+}:$   $^4\text{I}_{15/2}$ .

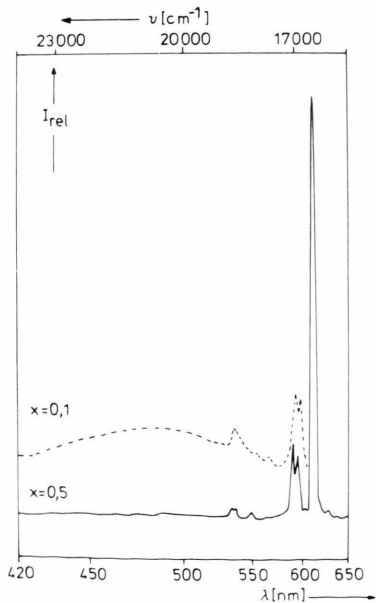


Abb. 2. Emissionsspektren von  $\text{Gd}_3\text{Te}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{Li}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$  ( $x = 0,1$ ; -----;  $x = 0,5$ ; —;  $\nu_A \sim 32\,700\text{ cm}^{-1}$ ).

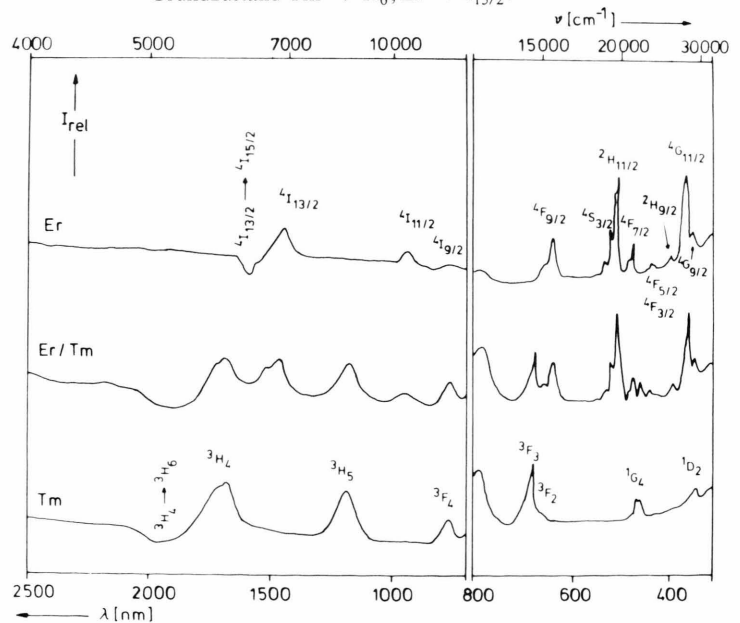


Abb. 4. Diffuse Reflexionsspektren von  $\text{Gd}_3\text{Te}_2\text{Li}_3\text{O}_{12}:\text{Er}$ ,  $\text{Gd}_3\text{Te}_2\text{Li}_3\text{O}_{12}:\text{Tm}$ ,  $\text{Er}$  und  $\text{Gd}_3\text{Te}_2\text{Li}_3\text{O}_{12}:\text{Tm}$  ( $x$  jeweils 0,07); Grundzustand  $\text{Er}^{3+}:$   $^4\text{I}_{15/2}$ ;  $\text{Tm}^{3+}:$   $^3\text{H}_6$ .

transfer  $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$  statt, worüber unter [2] berichtet wurde. Für die Kombination  $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$  läßt sich bezüglich der IR-Emission einer Energieübertragung  $\text{Er}^{3+} \rightarrow \text{Tm}^{3+}$  feststellen (vgl. 3.2).

In den W-haltigen Granaten ( $\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Er}, \text{Tm}$ ) tritt bei  $\text{WO}_6$ -Anregung und kleiner Aktivatorkonzentration die  $\text{WO}_6$ -Emission bei  $\sim 21\,000\text{ cm}^{-1}$  auf. Sie verschwindet mit steigendem  $\text{Ln}^{3+}$ -Gehalt (Abb. 2), da der  $\text{WO}_6$ -Anteil ohne nächste  $\text{Ln}^{3+}$ -Nachbarn in gleicher Richtung zurückgeht, so daß die Anregungsenergie nicht mehr strahlend abgegeben, sondern auf die  $\text{Ln}^{3+}$ -Zentren übertragen werden kann. Mit  $\text{Ln}^{3+} = \text{Tb}, \text{Er}, \text{Tm}$  führt der Ersatz von  $\text{Te}^{6+}$  durch  $\text{W}^{6+}$  bei gleicher Aktivatorkonzentration zu einer Verringerung der Quantenausbeuten.

### 3.2. Lumineszenz im nahen IR

Die mit  $\text{Ln}^{3+} = \text{Nd}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$  aktivierten Granate  $\text{Gd}_3\text{Te}_2\text{Li}_3\text{O}_{12}$  emittieren bei RT im nahen IR. Die Bandenlagen und Zuordnung zeigt Tabelle 2. Das intensivste Emissionsmaximum liegt bei  $\sim 1,1\text{ }\mu$  (Nd);  $\sim 2,0\text{ }\mu$  (Ho);  $\sim 1,5\text{ }\mu$  (Er) bzw.  $\sim 1,8\text{ }\mu$  (Tm). Die optimale Aktivatorkonzentration beträgt  $x \sim 0,1$ . Für  $\text{Ln}^{3+} = \text{Er}, \text{Tm}$  wurde ein Rückgang der Quantenausbeuten bei Ersatz von  $\text{Te}^{6+}$  durch  $\text{W}^{6+}$  beobachtet.

In  $\text{Gd}_3\text{Te}_2\text{Li}_3\text{O}_{12}$ :  $\text{Ln}^{3+}$  läßt sich die intensivste Emission von  $\text{Ho}^{3+}$  ( $^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_8$ ) bzw.  $\text{Er}^{3+}$  ( $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ) ebenso wie die sichtbare Lumineszenz bevorzugt bei Einstrahlung in  $^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{G}_6$  (Ho) bzw.  $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{G}_{11/2}$  (Er; Abb. 3) anregen. Für die  $\text{Tm}^{3+}$ -Emission  $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$  (Abb. 3; Termbezeichnung nach [9, 10]) ist bei Anregung in  $^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{F}_4$  bzw.  $^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{F}_3$ ,  $^3\text{F}_2$  gegenüber  $^3\text{H}_6 \rightarrow ^1\text{D}_2$  (stärkstes Anregungs-

maximum der sichtbaren Lumineszenz) eine Steigerung der Quantenausbeute um etwa den Faktor 30 zu erzielen. Mit  $\text{Nd}^{3+}$  liegen die intensivsten Anregungsmaxima ebenfalls im roten Spektralbereich ( $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{F}_{5/2}$ ,  $^2\text{H}_{9/2}$  ( $\sim 12\,500\text{ cm}^{-1}$ );  $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{F}_{7/2}$ ,  $^4\text{S}_{3/2}$  ( $\sim 13\,500\text{ cm}^{-1}$ )).

In  $\text{Gd}_3\text{Te}_2\text{Li}_3\text{O}_{12}$ : Tm, Er läßt sich die Tm-Emission  $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$  durch Einbau des Sensibilisators  $\text{Er}^{3+}$  stimulieren, wie bereits am Beispiel anderer Wirtsgitter beobachtet wurde [9, 10]. Die Quantenausbeute steigt gegenüber  $\text{Gd}_3\text{Te}_2\text{Li}_3\text{O}_{12}$ : Tm um etwa den Faktor 1,4 ( $x$  jeweils 0,07). Das diffuse Reflexionsspektrum von  $\text{Gd}_3\text{Te}_2\text{Li}_3\text{O}_{12}$ : Tm, Er stellt eine Überlagerung der individuellen  $\text{Tm}^{3+}$ - und  $\text{Er}^{3+}$ -Banden dar (Abb. 4), Anzeichen für die Bildung von Ionenpaaren werden nicht gefunden. Gegenüber der Einzeldotierung läßt sich einzig die  $\text{Er}^{3+}$ -Emission  $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  nicht mehr beobachten, wie beim Vorliegen eines Energietransfers  $\text{Er}^{3+} \rightarrow \text{Tm}^{3+}$  zu erwarten ist. Im Anregungsspektrum der  $\text{Tm}^{3+}$ -Emission von  $\text{Gd}_3\text{Te}_2\text{Li}_3\text{O}_{12}$ : Tm, Er treten neben den  $\text{Tm}^{3+}$ -Banden auch  $\text{Er}^{3+}$ -Übergänge auf (Abbildung 3). Unabhängig von der gewählten Anregungsenergie wird stets  $\text{Tm}^{3+}$ -Emission beobachtet. Für einen Energietransfer zwischen  $^4\text{I}_{13/2}$  ( $\text{Er}^{3+}$ ) und  $^3\text{H}_4$  ( $\text{Tm}^{3+}$ ) ist ein Resonanzaustausch auszuschließen, da der  $\text{Tm}^{3+}$ -Term etwa  $1000\text{ cm}^{-1}$  energieärmer liegt. Zur Energieübertragung ist die Abgabe von Phononen erforderlich, welche von den  $\text{TeO}_6$ -Gruppen des Gitters aufgenommen werden können, deren Valenzschwingungen mit  $\sim 720\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_1$ -Gebiet) bzw.  $\sim 620\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_3$ -Gebiet) relativ hochfrequent liegen. Unter den energiereicheren Termen besteht zwischen  $^4\text{F}_{9/2}$  (Er) und dem um  $\sim 800\text{ cm}^{-1}$  abgesenkten  $\text{Tm}^{3+}$ -Term  $^3\text{F}_3$  ebenfalls günstige Bedingungen für einen Energietransfer  $\text{Er}^{3+} \rightarrow \text{Tm}^{3+}$ , während bei  $^4\text{I}_{9/2}$  ( $\text{Er}^{3+}$ ) und  $^3\text{F}_4$  ( $\text{Tm}^{3+}$ ) bzw.  $^4\text{F}_{9/2}$  ( $\text{Er}^{3+}$ ) und  $^3\text{F}_2$  ( $\text{Tm}^{3+}$ ) eine enge Koinzidenz vorliegt, so daß ein Resonanzaustausch nicht auszuschließen ist.

Wir danken der Stiftung Stipendienfonds des Verbands der Chemischen Industrie für die Gewährung eines Stipendiums an B. Köngeter. Dem Bundesministerium für Forschung und Technologie gilt unser Dank für die Förderung der Arbeit. Frau A. Ehmman, Frau R. Hüpper und Herrn H.-D. Autenrieth danken wir für ihre Hilfe. Die Untersuchung wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Verband der Chemischen Industrie unterstützt.

Tab. 2. IR-Emissionen, Bandenlage [ $\text{cm}^{-1}$ ] und Zuordnung.

Ln <sup>3+</sup>	Banden- lage	Zuordnung	Ln <sup>3+</sup>	Banden- lage	Zuordnung
Nd	7400	<sup>2</sup> F <sub>3/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>13/2</sub>	Er	6530	<sup>4</sup> I <sub>13/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>
	9400	→ <sup>4</sup> I <sub>11/2</sub>		10 160	<sup>4</sup> I <sub>11/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>
	11 000 <sup>a</sup>	→ <sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>	Tm <sup>b</sup>	5060	} <sup>3</sup> H <sub>4</sub> → <sup>3</sup> H <sub>6</sub>
Ho	4840	} <sup>5</sup> I <sub>7</sub> → <sup>5</sup> I <sub>8</sub>		5440	
	5200			5690	
	8550	<sup>5</sup> I <sub>6</sub> → <sup>5</sup> I <sub>8</sub>		6700	<sup>3</sup> F <sub>4</sub> → <sup>3</sup> H <sub>4</sub>

<sup>a</sup> aus den diffusen Reflexionsspektren.

<sup>b</sup> Termbezeichnung nach [9, 10].

- [1] H. M. Kasper, *Inorg. Chem.* **8**, 1000 (1969).
- [2] B. Köngeter u. S. Kemmler-Sack, in *Vorbereitung*.
- [3] H.-J. Schittenhelm u. S. Kemmler-Sack, *Z. anorg. allg. Chem.* **445**, 155 (1978).
- [4] G. Blasse u. A. Bril, *J. Solid State Chem.* **2**, 291 (1970).
- [5] G. Blasse u. S. Kemmler-Sack, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **87**, 352 (1983).
- [6] G. Blasse u. S. Kemmler-Sack, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **87**, 698 (1983).
- [7] A. Bril u. W. L. Wanmaker, *J. Electrochem. Soc.* **111**, 1363 (1964).
- [8] G. Blasse in: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, **Vol. 4**, p. 237, North-Holland Publishing Company, Amsterdam 1979.
- [9] M. J. Weber, in: *Lanthanide and Actinide Chemistry and Spectroscopy*, p. 275 (ed. N. M. Edelstein), ACS Symposium Series 113, American Chemical Society, Washington D.C., 1980.
- [10] A. A. Kaminskii, *Laser Crystals*, Springer Series in Optical Sciences, Springer-Verlag, Berlin 1981.