

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

R. Braun und S. Kemmler-Sack

Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen

Z. Naturforsch. **39a**, 1115–1119 (1984); eingegangen am 15. August 1984

*Sensitized IR Emission of the Trivalent Rare Earths in  $\text{Sr}_3\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_{12}$*

By activation of the host lattice  $\text{Sr}_3\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_{12}$  with the trivalent rare earth ions Nd, Ho, Er, Tm and Yb an intense IR emission is observed, which can be sensitized by energy transfer from  $\text{Nd}^{3+}$  to  $\text{Yb}^{3+}$ , from  $\text{Er}^{3+}$  to  $\text{Ho}^{3+}$  or  $\text{Tm}^{3+}$ , from  $\text{Tm}^{3+}$  to  $\text{Ho}^{3+}$ , and from  $\text{Yb}^{3+}$  to  $\text{Ho}^{3+}$  or  $\text{Tm}^{3+}$ . For all other couples of trivalent rare earth ions no significant energy transfer is detected.

## 1. Einführung

Das neue Wirtsgitter  $\text{Sr}_3\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_{12}$  zeigt bei Aktivierung mit einigen dreiwertigen Seltenen Erden eine intensive Emission im sichtbaren Gebiet und/oder nahen IR [1, 2]. Nachdem Untersuchungen an anderen Wirtsgittern ergaben, daß die IR-Emission des Aktivators durch Einbau einer zweiten Seltenen Erde sensibilisiert werden kann ([3, 4] sowie die dort zitierte Literatur), wurde das  $\text{Sr}_3\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_{12}$ -Gitter mit allen Zweierkombinationen der dreiwertigen Seltenen Erden dotiert und die Photolumineszenz im nahen IR untersucht.

## 2. Experimentelle Angaben

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

## 3. Ergebnisse und Diskussion

Im reinen Wirtsgitter  $\text{Sr}_3\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_{12}$  emittieren bei 77 K die  $\text{WO}_6$ -Gruppen (breite Bande bei  $\sim 20800 \text{ cm}^{-1}$ ); das zugehörige Anregungsmaximum liegt bei  $\sim 32000 \text{ cm}^{-1}$ . Bei Raumtemperatur (RT) ist die  $\text{WO}_6$ -Lumineszenz weitgehend thermisch gelöscht.

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

Emissionen im nahen IR treten bei Aktivierung mit  $\text{Ln}^{3+} = \text{Nd}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$  und  $\text{Yb}$  auf. Die intensivsten Emissionsmaxima liegen bei  $\sim 1,1 \mu$  ( $\text{Nd}$ ;  $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ );  $\sim 2,0 \mu$  ( $\text{Ho}$ ;  $^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_8$ );  $\sim 1,5 \mu$  ( $\text{Er}$ ;  $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ );  $\sim 1,9 \mu$  ( $\text{Tm}$ ;  $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ ; Termbezeichnung hier und im folgenden nach [3, 4]) und  $\sim 1,0 \mu$  ( $\text{Yb}$ ;  $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$ ) [1]. In den entsprechenden Anregungsspektren tritt neben den in die üblichen Bereiche fallenden  $4\text{f} \rightarrow 4\text{f}$ -Übergängen für  $\text{Ln} = \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$  bei 77 K das  $\text{WO}_6$ -Anregungsmaximum bei  $\sim 32000 \text{ cm}^{-1}$  hinzu, das sich mit  $\text{Ln} = \text{Nd}$  nicht beobachten läßt. Bei Yb-Aktivierung ist eine Bandenverschiebung nach  $\sim 30000 \text{ cm}^{-1}$  zu erkennen. Da das diffuse Reflexionsspektrum eine dem Charge Transfer Anstieg (CT) vorgelagerte energiearme Bande zeigt [1], könnte das Maximum bei  $\sim 30000 \text{ cm}^{-1}$  einer Anregung von fehlerhaft gebauten Wolframat-Gruppen entsprechen, deren CT stets bei niedrigeren Energien liegt [5].

Gegenüber SW: Ln wird bei Einbau einer zweiten Seltenen Erde (SW: Ln, Ln') und breitbandiger Anregung für einige Ln/Ln'-Kombinationen eine Sensibilisierung der Ln-Emission beobachtet. Die bei Einstrahlung mit einer Halogenlampe erhaltenen diffusen Reflexionsspektren (Abb. 1) zeigen neben den in die üblichen Bereiche fallenden  $4\text{f} \rightarrow 4\text{f}$ -Absorptionen von Ln und Ln' sowie dem CT-Anstieg im kurzweligen Gebiet die verstärkten Ln-Emissionen. Zum Vergleich sind die diffusen Reflexionsspektren der Ln-aktivierten Verbindungen SW: Ln (Ln = Ho, Er, Tm, Yb [1]) in Abb. 1 ausschnittsweise mit aufgenommen. In den Kombinationen Ho/Er, Ho/Tm und Ho/Yb wirken  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  bzw.  $\text{Yb}^{3+}$  als Sensibilisator und die Intensität der  $\text{Ho}^{3+}$ -Emission nimmt im Vergleich zu SW: Ho

0340-4811 / 84 / 1100-1115 \$ 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.

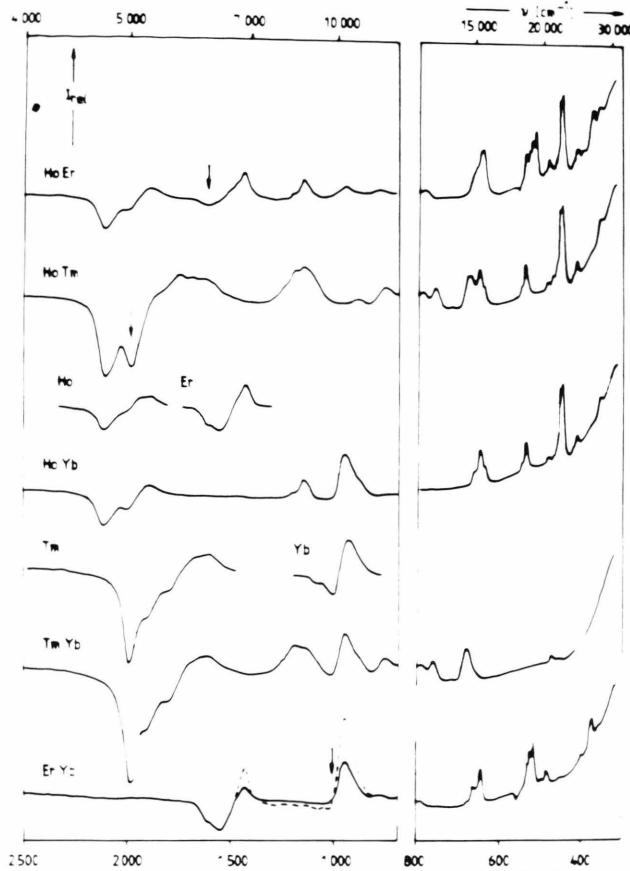


Abb. 1. Diffuse Reflexionsspektren für SW: Ln, Ln' mit Ln/Ln' = Ho/Er; Ho/Tm; Ho/Yb; Tm/Yb; Er/Yb (gestrichelt: mit doppelter Verstärkung) sowie ausschnittsweise Spektren für SW: Ln mit Ln = Ho, Er, Tm, Yb; jeweils  $x$  bzw.  $y = 0.1$ .

um etwa 50%, 350% bzw. 40% zu (jeweils durch Ausschneiden und Wiegen bestimmt; für Ho/Tm wurde die gleiche Intensitätsverteilung innerhalb des Ho-Multipletts wie für Ho/Yb angenommen). Die  $\text{Er}^{3+}$ -Emission lässt sich durch  $\text{Yb}^{3+}$  (Anstieg im Vergleich zu SW:Er um etwa 50%) und diejenige von  $\text{Tm}^{3+}$  durch  $\text{Er}^{3+}$  (Steigerung um etwa 50% [1]) bzw.  $\text{Yb}^{3+}$  (Zunahme um ca. 30% gegenüber SW:Tm) sensibilisieren. In der Kombination Yb/Nd steigt die Intensität der  $\text{Yb}^{3+}$ -Emission im Vergleich zu SW:Yb um etwa 150% [1]. Für die Ln/Ln'-Paare Ho/Er, Ho/Tm und Er/Yb ist im diffusen Reflexionsspektrum neben der intensivsten Aktivatoremission (Ln) mit geringerer Intensität die Emission des betreffenden Sensibilisators (Ln') zu erkennen (in Abb. 1 mit einem Pfeil gekennzeich-

net), woraus eine unvollständige Energieübertragung hervorgeht.

Unter allen weiteren Ln/Ln'-Kombinationen ließ sich bei RT im zugänglichen Meßbereich ( $\leq 2,5 \mu$ ) kein zusätzliches Aktivator/Sensibilisator-Paar für eine sensibilisierte IR-Emission finden. Bei Gegenwart eines für sich allein im IR emittierenden Aktivators ging in SW: Ln Ln' die Bandenintensität entweder stark zurück oder die IR-Emission verschwand praktisch vollständig.

Informationen über die Energieübertragung  $\text{Ln}' \rightarrow \text{Ln}$  liefern die Anregungs- und Emissionspektren von SW: Ln, Ln'.

Das RT-Anregungsspektrum der Yb-Emission  $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$  von SW: Yb, Nd zeigt allein Nd $^{3+}$ -Banden, wovon die im Roten liegenden Übergänge  $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{F}_{5/2}$ ,  $^2\text{H}_{9/2}$  ( $\sim 12500 \text{ cm}^{-1}$ ) und  $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{F}_{7/2}$ ,  $^4\text{S}_{3/2}$  ( $\sim 13500 \text{ cm}^{-1}$ ) die größte Intensität besitzen. Bei 77 K kommt das  $\text{WO}_6$ -Anregungsmaximum als breite Bande bei  $32000 \text{ cm}^{-1}$  hinzu; daraus folgt, daß bei hinreichend tiefen Temperaturen die Wahrscheinlichkeit einer Energieübertragung von  $\text{WO}_6$ -Gruppen auf die Seltenen Erd-Ionen größer ist als die der strahlunglosen Desaktivierung. Bei Anregung in die Nd $^{3+}$ -Übergänge sowie in die  $\text{WO}_6$ -Gruppen (77 K) tritt stets eine intensive Emission bei  $\sim 10000 \text{ cm}^{-1}$  auf. Diese ist dem  $\text{Yb}^{3+}$ -Übergang  $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$  zuzuordnen. Die stärkste Nd $^{3+}$ -Emission  $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$  ( $\sim 9200 \text{ cm}^{-1}$ ) erscheint als sehr schwache, energiearme Schulter ( $\nu_A \sim 12500 \text{ cm}^{-1}$ ). Es liegt somit eine fast vollständige Energieübertragung Nd $^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$  vor. Zwischen RT und 77 K zeigt die Emissionsintensität praktisch keine Temperaturabhängigkeit. Das Transferausgangsniveau  $^4\text{F}_{3/2}$  (Nd;  $\sim 11500 \text{ cm}^{-1}$ ) liegt etwa  $1500 \text{ cm}^{-1}$  oberhalb des Endniveaus  $^2\text{F}_{5/2}$  (Yb;  $\sim 10000 \text{ cm}^{-1}$ ), so daß ein Resonanzaustausch auszuschließen ist. Die Energiedifferenz muß bei der Übertragung in Form von Phononen abgegeben werden. Diese kann das Wirtsgitter leicht aufnehmen. Die  $\text{WO}_6$ -Valenzschwingungen liegen in  $\text{Sr}_3\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_{12}$  bei  $\sim 810 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_1$ -Gebiet) und  $\sim 580 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_3$ -Gebiet); Deformationen  $\sim 350 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_4$ ) bzw.  $\sim 440 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_5$ ) [1].

Für die Kombination Ho/Er treten sowohl im RT- als auch im 77 K-Anregungsspektrum der intensivsten Ho-Emission  $^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_8$  die  $4\text{f} \rightarrow 4\text{f}$ -Übergänge von  $\text{Er}^{3+}$  und  $\text{Ho}^{3+}$  nebeneinander auf (Abbildung 2). Bei 77 K kommt die  $\text{WO}_6$ -Anregungsbande ( $\sim 32000 \text{ cm}^{-1}$ ) hinzu. Nach Einstrahlung mit

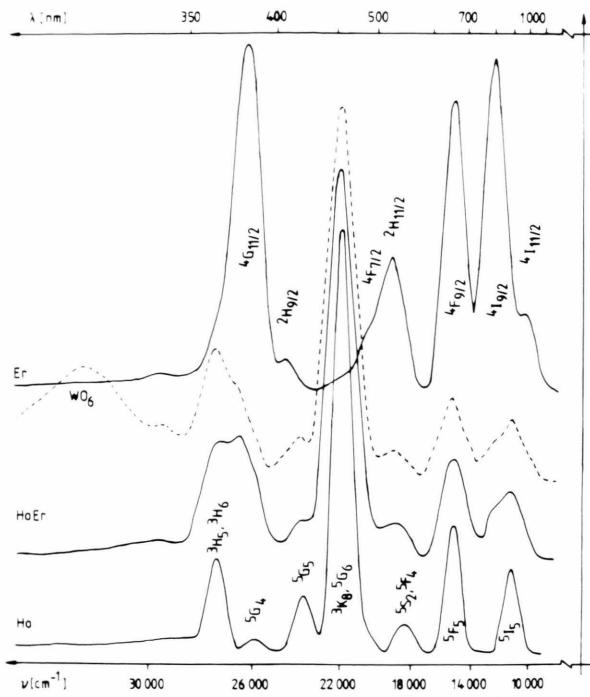


Abb. 2. Anregungsspektren in  $^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_8$  ( $\text{Ho}^{3+}$ ) für SW: Ho, Er bei RT (—) und 77 K (----) sowie für SW: Ho (Grundzustand  $^5\text{I}_8$ ) und SW: Er (Grundzustand  $^4\text{I}_{15/2}$ ); jeweils  $x$  bzw.  $y = 0,1$ .

$\sim 32000 \text{ cm}^{-1}$  (77 K) wird ebenso wie bei Anregung in die Er- und Ho-Übergänge sowohl  $\text{Ho}^{3+}$ - als auch  $\text{Er}^{3+}$ -Emission beobachtet (Abbildung 3). Die Energieübertragung  $\text{Er}^{3+} \rightarrow \text{Ho}^{3+}$  ist somit unvollständig, was bereits die Analyse des diffusen Reflexionspektrums ergab. Ein Vergleich der bei RT und 77 K gemessenen Anregungsspektren in  $^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_8$  zeigt, daß bei 77 K die Intensität der stärksten Er-Bande  $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{G}_{11/2}$  abgenommen hat, was auf einen Rückgang der Energieübertragung  $\text{Er} \rightarrow \text{Ho}$  mit sinkender Temperatur hindeuten könnte. Entsprechend ist im 77 K-Emissionsspektrum bei Einstrahlung mit  $\nu_A \sim 26500 \text{ cm}^{-1}$  die Intensität des Ho-Übergangs  $^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_8$  gegenüber RT gesunken. Da im Vergleich zu RT die Stärke der Er-Emission  $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  jedoch nicht zu- sondern ebenfalls abgenommen hat, dürften die beobachteten Intensitätsveränderungen insgesamt auf eine mit fallender Temperatur sinkende Intensität der Er-Emission zurückführbar sein, wie sie auch für SW: Er [1] bzw. SW: Er/Yb (s.u.) beobachtet wird. Das 77 K-Anregungsspektrum der Er-Emission  $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  in SW: Ho/Er zeigt gegenüber RT ebenfalls einen starken Rückgang der Er-Bandenintensitäten.

Für die Kombination Ho/Tm ist mit einer Energieübertragung  $\text{Tm}^{3+} \rightarrow \text{Ho}^{3+}$  zu rechnen [3, 4]. Bei Einstrahlung im Bereich der intensivsten Tm-Übergänge  $^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{F}_3$ ,  $^3\text{F}_4$  ( $\sim 14500$  bzw.  $\sim 12800 \text{ cm}^{-1}$ ) wird vorwiegend die stärkste  $\text{Ho}^{3+}$ -Emission  $^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_8$  erhalten (Abbildung 4). Eine  $\text{Tm}^{3+}$ -Emission sollte daneben, trotz der eng benachbarten Lage des  $\text{Ho}^{3+}$ - und  $\text{Tm}^{3+}$ -Multipletts ( $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ ) an dem Auftreten einer Bande bei  $\sim 5600 \text{ cm}^{-1}$  erkennbar sein. Wie aus einem Vergleich der Emissionsspektren von SW: Ho, Tm mit SW: Tm und SW: Ho in Abb. 4 hervorgeht, wird für SW: Ho, Tm bei RT und Tm-Anregungsenergie in diesem Bereich nur eine sehr schwache Tm-Bande beobachtet. Ein größerer Teil der Tm-Anregungsenergie wird somit auf das  $\text{Ho}^{3+}$  übertragen. Bei 77 K ist im Emissionsspektrum von SW: Ho, Tm im Gebiet um  $5600 \text{ cm}^{-1}$  keine Tm-Emission mehr erkennbar. Dagegen besitzt im RT- und 77 K-Emissionsspektrum von SW: Ho, Tm der energiereiche Tm-Übergang  $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_4$  ( $\sim 6900 \text{ cm}^{-1}$ ) im Vergleich zu SW: Tm (Abb. 4) eine ungewöhnlich hohe Intensität. Ein Teil der  $\text{Tm}^{3+}$ -Ionen muß also, ehe sie ihre Energie auf das  $\text{Ho}^{3+}$  übertragen ( $^3\text{H}_4(\text{Tm}^{3+}) \rightarrow ^5\text{I}_7(\text{Ho}^{3+})$  [3]), strahlend in das Übertragungsausgangsniveau übergehen. Wird bei 77 K in die  $\text{WO}_6$ -Gruppen angeregt, tritt neben einer starken Ho- auch Tm-Emission auf.

Das RT- und 77 K-Anregungsspektrum der intensivsten  $\text{Ho}^{3+}$ -Emission  $^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_8$  zeigt für die Kombination Ho/Yb neben den  $\text{Ho}^{3+}$ -Anregungsbanden

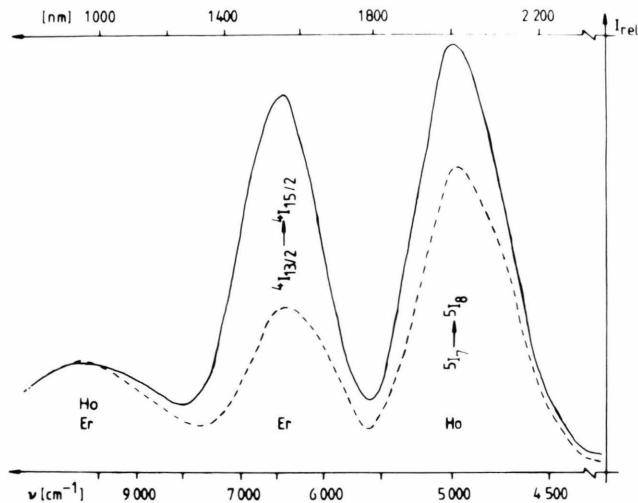


Abb. 3. Emissionsspektren von SW: Ho, Er ( $\nu_A \sim 26500 \text{ cm}^{-1}$ ) bei RT (—) und 77 K (----);  $x = y = 0,1$ ; jeweils gleiche Verstärkung.

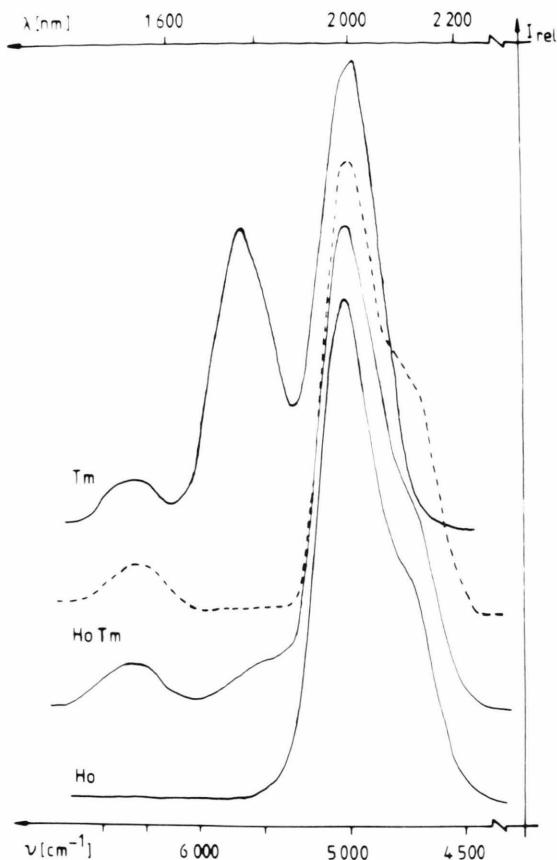


Abb. 4. Emissionsspektren von SW: Ho, Tm ( $v_A \sim 13\ 000\ \text{cm}^{-1}$ ) bei RT (—) und 77 K (---) sowie von SW: Ho (RT) und SW: Tm (77 K);  $x = y = 0,1$ .

den  $\text{Yb}^{3+}$ -Übergang  $^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$  bei  $\sim 10\ 000\ \text{cm}^{-1}$ . Für 77 K tritt die  $\text{WO}_6$ -Anregungsbande ( $\sim 32\ 000\ \text{cm}^{-1}$ ) hinzu. Unabhängig von der gewählten Anregungsfrequenz wird stets  $\text{Ho}^{3+}$ -Emission beobachtet. In Übereinstimmung mit den aus dem diffusen Reflexionsspektrum gewonnenen Ergebnissen dürfte danach die Energieübertragung  $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Ho}^{3+}$  praktisch vollständig sein.

Für die am Beispiel der Kombination Ho/Yb beobachtete sensibilisierte  $\text{Ho}^{3+}$ -Emission ergibt sich eine gleichartige Temperaturabhängigkeit wie für SW: Ho, Er und SW: Ho, Tm. Mit sinkender Temperatur geht die Intensität im IR zurück, während sie im Sichtbaren im Bereich des Übergangs  $^5\text{S}_2 \rightarrow ^5\text{I}_8$  steigt. (Da die thermische Besetzung des  $^5\text{S}_2$  eng benachbarten Terms  $^5\text{F}_4$  bei 77 K zurückgeht, nimmt die Emissionsintensität im Bereich der grünen Ho-Emission  $^5\text{S}_2, ^5\text{F}_4 \rightarrow ^5\text{I}_8$  insgesamt ab.) Danach verlangsamt sich bei tiefen Temperaturen

die Abwärtskaskade zum energetisch tief liegenden Emissionsausgangsniveau  $^5\text{I}_7$  für die IR-Emission. Die Energieübertragung  $\text{Er}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$  oder  $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Ho}^{3+}$  kann zwischen den Termen  $^4\text{I}_{13/2}$  (Er;  $\sim 6500\ \text{cm}^{-1}$ ) bzw.  $^3\text{H}_4$  (Tm;  $\sim 5600\ \text{cm}^{-1}$ ) und  $^5\text{I}_7$  (Ho;  $\sim 5000\ \text{cm}^{-1}$ ) sowie  $^2\text{F}_{5/2}$  (Yb;  $\sim 10\ 000\ \text{cm}^{-1}$ ) und  $^5\text{I}_6$  (Ho;  $\sim 8500\ \text{cm}^{-1}$ ) mit anschließendem strahlunglosem Übergang nach  $^5\text{I}_7$  stattfinden [3]. Da die Sensibilisatorterme etwa  $1000\ \text{cm}^{-1}$  oberhalb des betreffenden Aktivatorterms von  $\text{Ho}^{3+}$  liegen, erfordert der Energietransfer die Abgabe von Phononen an das Gitter (s.o.). Bei selektiver Anregung in den intensivsten Sensibilisatorübergang wird allein für die Kombination Ho/Tm eine etwa gleich intensive  $\text{Ho}^{3+}$ -Emission wie für SW: Ho beobachtet, während sie für Ho/Er und Ho/Yb geringer ausfällt. Bei breitbandiger Einstrahlung ist jedoch in allen drei Fällen ein deutlicher Intensitätsgewinn zu verzeichnen, da die  $\text{Ho}^{3+}$ -Emission sowohl über Sensibilisator- als auch über  $\text{Ho}^{3+}$ -Terme anregbar ist.

Für die Kombination Er/Yb zeigt das RT-Anregungsspektrum neben den  $\text{Er}^{3+}$ -Banden den  $\text{Yb}^{3+}$ -Übergang  $^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$  (Abbildung 5). Letzterer verliert für 77 K, bei insgesamt starkem Intensitätsrückgang im 4f-Bereich, im Vergleich zu den Er-Übergängen deutlich an Intensität; zusätzlich tritt das  $\text{WO}_6$ -Anregungsmaximum ( $\sim 32\ 000\ \text{cm}^{-1}$ ) auf. Wird in den  $\text{Yb}$ -Übergang  $^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$  angeregt, tritt die Er-Emission  $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  auf, deren Intensität mit sinkender Temperatur stark zurückgeht

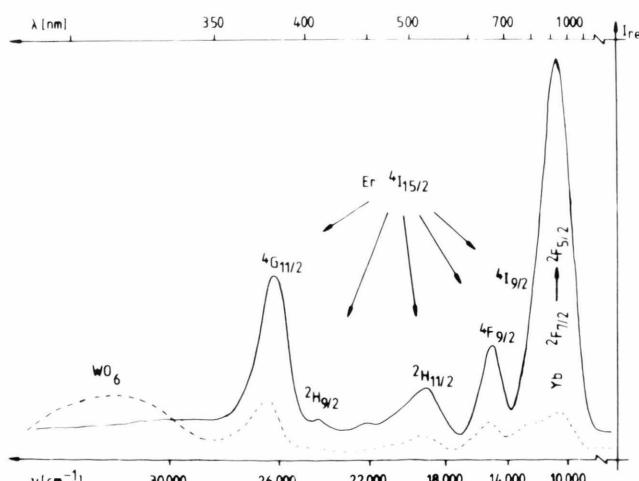


Abb. 5. Anregungsspektrum in  $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  ( $\text{Er}^{3+}$ ) für SW: Er, Yb bei RT (—) und 77 K (---);  $x = y = 0,1$ ; jeweils gleiche Verstärkung.

(Abnahme bei 77 K auf  $\sim 15\%$ ). Nach [3] kann der Energietransfer von  $^2\text{F}_{5/2}$  (Yb;  $\sim 10\,000 \text{ cm}^{-1}$ ) nach  $^4\text{I}_{11/2}$  (Er;  $\sim 10\,300 \text{ cm}^{-1}$ ) mit anschließender strahlungloser Desaktivierung nach  $^4\text{I}_{13/2}$  erfolgen. Transferausgangs- und -endniveau besitzen im Gegensatz zu den restlichen hier behandelten  $\text{Ln}/\text{Ln}'$ -Kombinationen praktisch die gleiche Energie. Wird bei SW: Er, Yb in  $\text{Er}^{3+}$ -Anregungsbanden (z. B.  $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^2\text{H}_{11/2}$  oder  $^4\text{G}_{11/2}$ ) eingestrahlt, zeigt das Emissionsspektrum sowohl bei RT als auch bei 77 K den Er-Übergang  $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  und die Yb-Bande  $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$  mit unveränderter Intensität nebeneinander, was als ein Zeichen für einen partiellen Transfer  $\text{Er}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$  gewertet werden kann. Im diffusen Reflexionsspektrum ist neben der Er- auch die Yb-Emission schwach zu erkennen. Wird bei 77 K in die  $\text{WO}_6$ -Gruppen eingestrahlt, zeigt die Yb-Emission eine deutlich höhere Intensität als der Er-Übergang  $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ .

Das RT- und 77 K-Anregungsspektrum für die Kombination Tm/Yb enthält neben den Tm $^{3+}$ -Übergängen die Yb $^{3+}$ -Bande  $^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$  und für 77 K zusätzlich das  $\text{WO}_6$ -Maximum ( $\sim 32\,000 \text{ cm}^{-1}$ ). Bei Einstrahlung in  $^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$  (RT und 77 K) wird ebenso wie in die  $\text{WO}_6$ -Gruppen (77 K) allein Tm-Emission beobachtet. Eine selektive Yb-Anregung erbringt für SW: Tm, Yb keinen Intensitätsgewinn gegenüber SW: Tm. Bei breitbandiger Anregung treten insbesondere die beiden intensitätsstarken Tm $^{3+}$ -Maxima  $^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{F}_4$ ,  $^3\text{F}_3$  hinzu, so daß eine deutliche Intensitätssteigerung resultiert. Für die Energieübertragung  $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Tm}^{3+}$  [3] zwischen  $^2\text{F}_{5/2}$  (Yb;  $\sim 10\,000 \text{ cm}^{-1}$ ) und  $^3\text{H}_5$  (Tm;  $\sim 8300 \text{ cm}^{-1}$ ) muß die relativ große Energiedifferenz von  $\sim 1700 \text{ cm}^{-1}$  in Form von Phononen an das Gitter abgegeben werden. Hieran schließt sich ein strahlungloser Übergang an das Emissionsausgangsniveau  $^3\text{H}_4$  an.

In den hier untersuchten Verbindungen SW: Ln, Ln' liegt sowohl die Aktivator- als auch die Sensibilisatorkonzentration bei etwa  $0,36 \cdot 10^{21} \text{ Ln}$ - bzw.  $\text{Ln}'\text{-Ionen} \cdot \text{cm}^{-3}$ . Der durchschnittliche Ln-Ln'-Abstand beträgt ungefähr 11 Å, so daß die Wahrscheinlichkeit einer Austauschkopplung bzw.

von multipolaren Wechselwirkungen stark reduziert ist. In den Fällen, in denen an der Energieübertragung das  $\text{Yb}^{3+}$ -Ion beteiligt ist (Yb  $\rightarrow$  Ho, Yb  $\rightarrow$  Er, Yb  $\rightarrow$  Tm sowie Nd  $\rightarrow$  Yb) gibt es im Bereich der 4f-Terme jeweils nur eine, das energetisch relativ niedrig liegende  $^2\text{F}_{5/2}$ -Multiplett mit einbeziehende Transfer-Möglichkeit. Erfolgt die Übertragung entsprechend [3] nach  $^4\text{I}_{11/2}$  (Er),  $^5\text{I}_6$  (Ho) und  $^3\text{H}_5$  (Tm) bzw. geht von  $^4\text{F}_{3/2}$  (Nd) aus, liegt der betreffende Aktivatorterm für  $\text{Er}^{3+}$  um  $\sim 300 \text{ cm}^{-1}$  energiereicher, während er bei den Kombinationen Ho/Yb, Tm/Yb und Yb/Nd um  $\sim 1500$ ,  $\sim 1700$  bzw.  $\sim 1500 \text{ cm}^{-1}$  abgesenkt ist. Aufgrund der energetischen Reihenfolge der Aktivator- und Sensibilisatorterme wird verständlich, daß für die  $\text{Ln}/\text{Ln}'$ -Paare Ho/Yb, Tm/Yb und Yb/Nd ein Resonanzaustausch ausgeschlossen und die Energieübertragung praktisch vollständig ist; für die Kombination Er/Yb erfolgt dagegen sowohl ein Transfer Yb  $\rightarrow$  Er als auch in umgekehrter Richtung.

Nach den experimentellen Ergebnissen liegen für die Paare Ho/Tm und insbesondere Ho/Er ebenfalls ungünstige Bedingungen für einen Energietransfer Tm  $\rightarrow$  Ho bzw. Er  $\rightarrow$  Ho vor. Im Vergleich zum Transferausgangsniveau des Sensibilisators Tm $^{3+}$  ( $^3\text{H}_4$ ) bzw. Er $^{3+}$  ( $^4\text{I}_{13/2}$ ) ist der Ho $^{3+}$ -Term  $^5\text{I}_7$  zwar um  $\sim 600$  bzw.  $\sim 1500 \text{ cm}^{-1}$  abgesenkt, jedoch verfügt Tm $^{3+}$  sowie insbesondere Er $^{3+}$  und Ho $^{3+}$  über zahlreiche angeregte, energetisch eng benachbarte Terme, so daß in diesen Bereichen ein Resonanzaustausch nicht auszuschließen ist. Auf eine Beteiligung höherer angeregter Terme am Transfer-Prozeß deutet auch die Beobachtung hin, daß nach Einstrahlung in die  $\text{WO}_6$ -Gruppen (77 K) für die Paare Ho/Er und Ho/Tm sowohl Aktivator- als auch Sensibilisatoremission auftritt. Bei praktisch vollständigem Energietransfer emittiert dagegen der Aktivator (SW: Ho, Yb; SW: Tm, Yb; SW: Yb, Nd).

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

- [1] R. Braun und S. Kemmler-Sack, *J. Solid State Chem.* **54**, 108 (1984).  
 [2] R. Braun und S. Kemmler-Sack, *Naturwiss.* **70**, 463 (1983).  
 [3] A. A. Kaminskii, *Laser Crystals*, Springer Series in Optical Sciences, Springer-Verlag, Berlin 1981.  
 [4] M. J. Weber in "Lanthanide and Actinide Chemistry and Spectroscopy" (N. M. Edelstein, Ed.), p. 275, ACS Symposium Series 131, American Chemical Society, Washington, D.C. 1980.  
 [5] G. Blasse, *Structure and Bonding* **42**, 1 (1980).