

Photolumineszenz und sensibilisierte IR-Emission der dreiwertigen Seltenen Erden in $\text{Ca}_3\text{La}_2\text{Te}_2\text{O}_{12}$

H.-D. Autenrieth, B. Kottmann und S. Kemmler-Sack
Institut für Anorganische Chemie der Universität

Z. Naturforsch. **40 a**, 699–705 (1985); received April 29, 1985

Photoluminescence and Sensitized IR Emission of the Trivalent Rare Earths in $\text{Ca}_3\text{La}_2\text{Te}_2\text{O}_{12}$

By activation of the new host lattice $\text{Ca}_3\text{La}_2\text{Te}_2\text{O}_{12}$ with trivalent rare earth ions an emission in the visible ($\text{Ln}^{3+} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$) or near infrared region ($\text{Nd}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$) is observed. Energy transfer from Nd^{3+} to Yb^{3+} , from Er^{3+} , Yb^{3+} to Ho^{3+} and from Yb^{3+} to Tm^{3+} has been found to occur. The excitation, emission and diffuse reflectance spectra are analyzed.

1. Einführung

Im Rahmen von Untersuchungen über die Lumineszenz Te^{6+} -haltiger Oxide [1–3] wurde bei Aktivierung des neuen, im $\text{Ca}_3\text{Re}_2\text{O}_{12}$ -Typ [4] kristallisierenden Wirtsgitters $\text{Ca}_3\text{La}_2\text{Te}_2\text{O}_{12}$ [1] mit einigen dreiwertigen Seltenen Erden (Ln) eine Emission im sichtbaren Gebiet und/oder nahen IR beobachtet. Durch Einbau weiterer, als Sensibilisator wirkender Selten Erd-Ionen (Ln') läßt sich die IR-Emission verstärken. Im folgenden werden die Anregungs-, Emissions- und diffusen Reflexionsspektren von $\text{Ca}_3\text{La}_2\text{Te}_2\text{O}_{12}:\text{Ln}$ sowie $\text{Ca}_3\text{La}_2\text{Te}_2\text{O}_{12}:\text{Ln}, \text{Ln}'$ diskutiert.

2. Experimentelle Angaben

Zur Darstellung von $\text{Ca}_3\text{La}_2\text{Te}_2\text{O}_{12}$ sowie der dotierten Verbindungen $\text{Ca}_3\text{La}_{2-(x+y)}\text{Ln}_x\text{Ln}'_y\text{Te}_2\text{O}_{12}$ (Aktivator: Ln; Sensibilisator: Ln' ; im folgenden mit $\text{CaT}:\text{Ln}$ ($y = 0$) bzw. $\text{CaT}:\text{Ln}, \text{Ln}'$ abgekürzt; bei Verwendung von zwei bzw. drei Sensibilisatoren werden diese nacheinander angeführt und ihre Konzentration mit y , y' bzw. y'' bezeichnet) wurde wie unter [1] verfahren. Ausgangsprodukte für die Seltenen Erden waren die Oxide Ln_2O_3 ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$) und $\text{LnO}_{1,75}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Tb}$; jeweils 99,9%; Rasmus u. Co). Die Verbindungen $\text{CaT}:\text{Ln}$ und $\text{CaT}:\text{Ln}, \text{Ln}'$ sind weiß oder zeigen ganz schwach die Farben der entsprechenden Ln-

bzw. Ln' -Ionen. Die Gitterkonstanten (Pulverdiffraktometer von Philips, $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung) liegen jeweils nahe bei den Werten des reinen Wirtsgitters ($a = 9,79(1)$; $c = 55,5(1)$ Å [1]); Analysendaten und Pyknometerdichten (Sperrflüssigkeit n-Okтан; 22,2 °C) stimmen mit den berechneten Werten überein (z.B. $\text{CaT}:\text{Te}[\%] = 30,1$ (gef.); 30,19 (ber.); ρ (gcm^{-3}) = 5,25 (gef.); 5,482 (ber.)). Die spektroskopischen Untersuchungen wurden wie unter [5] durchgeführt; an Stelle des RCA-Multipliers 1P28 fand der Typ 4832 Verwendung.

3. Ergebnisse

3.1 Lumineszenz im sichtbaren Gebiet

Die aktivierten Verbindungen $\text{CaT}:\text{Ln}$ zeigen ebenso wie das reine Wirtsgitter eine starke optische Absorption, welche bei $\sim 35000 \text{ cm}^{-1}$ einsetzt und einem charge transfer (CT) vom Sauerstoff zum Tellur innerhalb der oktaedrischen TeO_6 -Gruppen des Wirtsgitters entspricht. Bei Anregung in die Bandkante ($\sim 38000 \text{ cm}^{-1}$) wird für $\text{CaT}:\text{Ln}$ weder bei Raumtemperatur (RT) noch bei 77 K eine Emission der TeO_6 -Gruppen registriert.

Bei Ln-Aktivierung treten für $\text{Ln}^{3+} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$ Emissionen im sichtbaren Gebiet auf, welche $4f \rightarrow 4f$ -Übergängen in den jeweiligen Ln^{3+} -Termsystemen zuzuordnen sind. Die Lumineszenzfarben finden sich gemeinsam mit den intensivsten Emissionsmaxima in Tabelle 1. Die mit Pr^{3+} dotierte Verbindung zeigt keine nennenswerte Emission.

In den Anregungsspektren von $\text{CaT}:\text{Ln}$ treten mit Ausnahme von $\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}$ sowohl bei RT als auch 77 K allein $4f \rightarrow 4f$ -Übergänge auf; das jeweils

Reprint requests to Herrn Prof. Dr. S. Kemmler-Sack, Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen.

0340-4811 / 85 / 0700-0699 \$ 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.

intensivste Anregungsmaximum zeigt Tabelle 1. Für CaT:Eu läßt sich neben den Übergängen innerhalb der Konfiguration $4f^6$ eine breite Bande bei $\sim 33000 \text{ cm}^{-1}$ erkennen, die dem CT vom Sauerstoff zum Eu^{3+} entspricht. Bei 77 K hat gegenüber RT die Intensität aller Anregungsbanden, die von dem dem Grundzustand (7F_0) eng benachbarten Term 7F_1 ausgehen, abgenommen, da dessen thermische Besetzung zurückgegangen ist.

Das Emissionsspektrum von CaT:Eu zeigt neben den intensiveren Übergängen $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ schwächere Banden vom Typ $^5D_2, ^5D_1 \rightarrow ^7F_J$, deren relative Intensität (I_{rel}) mit steigender Eu-Konzentration aufgrund einer Kreuzrelaxation sinkt. Für $x = \text{const.}$ wird bei Anregung in den CT gegenüber $4f$ -Einstrahlung ebenfalls eine Intensitätsverminderung der Gruppe $^5D_2, ^5D_1 \rightarrow ^7F_J$ beobachtet, was bei einem energetisch relativ niedrig liegenden CT zu erwarten ist [6]. Aus den beobachteten Auswahlregeln ($^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ als Singulett beobachtbar, $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ zum Triplett aufgespalten, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ dominierend) geht für Eu^{3+} die Besetzung einer Lage der Symmetrie C_s, C_n oder C_{nv} hervor. In Übereinstimmung steht die Strukturuntersuchung, welche für Eu^{3+} eine Lage der Symmetrie C_{3v} ergibt [4].

Bei 77 K steigt die relative Emissionsintensität (I_{rel}) für $\text{Ln}^{3+} = \text{Sm, Eu, Tb, Dy, Tm}$ an. Mit $\text{Ln}^{3+} = \text{Ho, Er}$ trifft dies im Gebiet von 18500 cm^{-1} allein auf die Übergänge $^5S_2 \rightarrow ^5I_8$ bzw. $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ zu, während die thermische Besetzung des energetisch knapp oberhalb von 5S_2 bzw. $^4S_{3/2}$ angesiedelten Terme 5F_4 (Ho) bzw. $^2H_{11/2}$ (Er) zurückgegangen ist, wodurch I_{rel} von $^5F_4 \rightarrow ^5I_8$ bzw. $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ sinkt.

3.2 Lumineszenz im nahen IR

Bei Aktivierung von CaT mit $\text{Ln}^{3+} = \text{Nd, Ho, Er, Tm, Yb}$ treten Emissionen im nahen IR auf. Die Bandenlagen und ihre Zuordnung zeigt Tabelle 2 gemeinsam mit den jeweils intensivsten Anregungsmaxima. Die stärksten Emissionsmaxima lassen sich bei breitbandiger Anregung in den diffusen Reflexionsspektren beobachten (Nd^{3+} : $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}, ^4I_{11/2}, ^4I_{9/2}$; Ho^{3+} : $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$; Er^{3+} : $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$; Tm^{3+} : $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$; (Termbezeichnung hier und im folgenden nach [7, 8]); Yb^{3+} : $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$; Abb. 1).

Für die sowohl im sichtbaren Gebiet als auch im nahen IR emittierenden Aktivatoren Ho^{3+} und Er^{3+} stimmt das intensivste Anregungsmaximum für die Emissionen in beiden Spektralbereichen überein

Tab. 1. Lumineszenzfarben und intensivste $4f \rightarrow 4f$ -Übergänge im System CaT:Ln (RT).

Ln^{3+}	Lumineszenzfarbe	$4f \rightarrow 4f$ -Übergang	
		Emission	Anregung
Sm	orange	$^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$	$^6H_{5/2} \rightarrow ^4L_{13/2}$
Eu	rot	$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	$^7F_0 \rightarrow ^5L_6$
Tb	grün	$^5D_4 \rightarrow ^7F_5$	$^7F_6 \rightarrow ^5G_6$
Dy	gelb	$^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$	$^6H_{15/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$
Ho	grün	$^5S_2, ^5F_4 \rightarrow ^5I_8$	$^5I_8 \rightarrow ^5G_6, ^3K_8$
Er	grün	$^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	$^4I_{15/2} \rightarrow ^4G_{11/2}$
Tm	blau	$^1G_4 \rightarrow ^3H_6$	$^3H_6 \rightarrow ^1D_2$

Tab. 2. IR-Emission bei RT (cm^{-1}) und ihre intensivsten Anregungsmaxima.

Ln^{3+}	Emissionen		intensivste Anregungsmaxima
	Bandenlage	Zuordnung	
Nd	7300	$^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$	$\left[\begin{array}{l} ^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{5/2}, ^2H_{9/2} \\ ^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{7/2}, ^4S_{3/2} \end{array} \right]$
	9300	$^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$	
	10900 ^a	$^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$	
Ho	5000	$^5I_7 \rightarrow ^5I_8$	$^5I_8 \rightarrow ^5G_6, ^3K_8, ^5F_2$
	8500	$^5I_6 \rightarrow ^5I_8$	
	10900	$^5I_5 \rightarrow ^5I_8$	
	13200	$^5I_4 \rightarrow ^5I_8$	
Er	6500	$^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	$^4I_{15/2} \rightarrow ^4G_{11/2}$
	10000	$^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	
	15200	$^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	
Tm ^b	5500	$^3H_4 \rightarrow ^3H_6$	$\left[\begin{array}{l} ^3H_6 \rightarrow ^3F_4 \\ ^3H_6 \rightarrow ^3F_{3,2} \end{array} \right]$
	6800	$^3F_4 \rightarrow ^3H_4$	
Yb	9900 ^a	$^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$	$^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$

^a Aus den diffusen Reflexionsspektren.

^b Termbezeichnung nach [7, 8].

(vgl. Tab. 1 und 2 sowie Abbildung 2). Dagegen ist bei $\text{Ln}^{3+} = \text{Tm}$ die blaue Emission $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ über $^3H_6 \rightarrow ^1D_2$ anregbar, während I_{rel} für die IR-Emission bei Einstrahlung in die eng benachbarten Übergänge $^3H_6 \rightarrow ^3F_{4,3,2}$ gegenüber $^3H_6 \rightarrow ^1D_2$ um etwa den Faktor 15 steigt (s. das Anregungsspektrum von CaT:Tm in Abbildung 2). Bei Temperaturniedrigung (77 K) geht die Intensität der IR-Emissionen in allen Fällen zurück.

3.3 Sensibilisierte Emission im nahen IR

Werden in das Wirtsgitter CaT neben den Aktivatoren (Ln) eine zweite Sorte an dreiwertigen Seltenen Erden (Ln') eingebaut, läßt sich für die

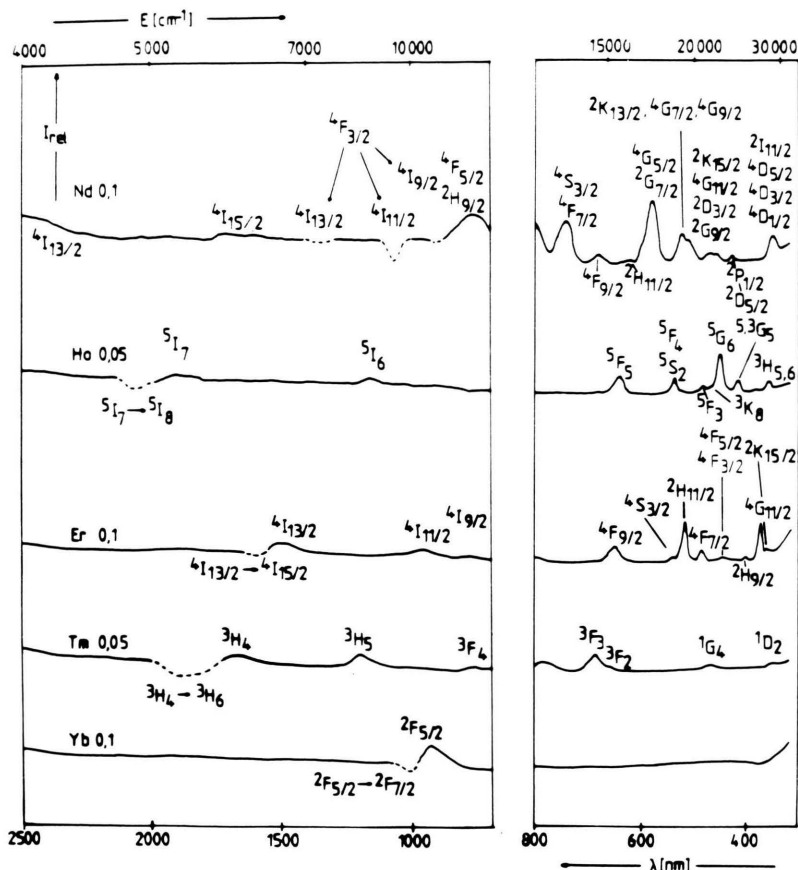


Abb. 1. Diffuse Reflexionsspektren von CaT:Nd ($x=0,1$; Grundzustand $^4I_{9/2}$; CaT:Ho ($x=0,05$; 5I_8); CaT:Er ($x=0,1$; $^4I_{15/2}$); CaT:Tm ($x=0,05$; 3H_6) und CaT:Yb ($x=0,1$; $^2F_{7/2}$). Relativ Intensität (I_{rel}) in Abhängigkeit von λ (nm); —: Absorptionen; ----: Emissionen.

Ln/Ln' -Kombinationen Ho/Er ; Ho/Tm ; Ho/Yb ; Tm/Yb ; Yb/Nd sowie Ho/Er,Yb und Ho/Er,Tm,Yb eine Sensibilisierung der IR-Emission von Ln herbeiführen.

Die für CaT:Ln,Ln' bei breitbandiger Einstrahlung gegenüber CaT:Ln zu erzielende Intensitätssteigerung (Abb. 3; Faktoren sind jeweils vermerkt) geht aus einem Vergleich mit den diffusen Reflexionsspektren der Abb. 1 (CaT:Ln) hervor, welche mit derselben Verstärkung registriert wurden. Gegenüber CaT:Ho steigt bei gleicher Aktivatorkonzentration ($x=0,05$) I_{rel} für die Kombination Ho/Er und Ho/Yb um etwa den Faktor 4; sowie für Ho/Tm um etwa 3 (bei letzterem blieb der zusätzlich vorhandene Anteil an Tm^{3+} -Emission $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$ unberücksichtigt; vgl. das Emissionsspektrum in Abbildung 5). Die Sensibilisierung der Tm-Emission ($x=0,05$) durch Yb^{3+} führt zu einer Verstärkung um etwa den Faktor 2 und bei der Kombination Yb/Nd gegenüber CaT:Yb (x jeweils 0,1) um

den Faktor 6. Eine weitere Steigerung der Sensibilisierungsrate bei breitbandiger Anregung um etwa den Faktor 5,5 bzw. 6,5 ist durch gleichzeitige Kombination des Aktivators Ho^{3+} mit zwei (Er, Yb) bzw. drei Sensibilisatoren (Er, Tm, Yb) zu erzielen.

Auskünfte über die bei der Sensibilisierung stattfindenden Energieübertragungsprozesse liefern die Anregungs- und Emissionsspektren.

In den Anregungsspektren der intensivsten Aktivatoremission treten für alle Ln/Ln' -Kombinationen zu den Anregungsmaxima des Aktivators die Sensibilisatorbanden hinzu. In Abb. 4 sind als Beispiel die Anregungsspektren von CaT:Ho,Yb und CaT:Ho,Er,Tm,Yb angegeben (Anregungsspektren von CaT:Ho , CaT:Er , CaT:Tm in Abbildung 2). Für CaT:Ho,Yb , das eine vierfach größere Sensibilisatorkonzentration besitzt ($x=0,05$; $y=0,2$), zeigt der Yb^{3+} -Übergang $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ bei $\sim 10900 \text{ cm}^{-1}$ eine höhere Intensität als die Ho-Banden. Bei CaT:Ho,Er,Tm,Yb , das sowohl den Aktivator als

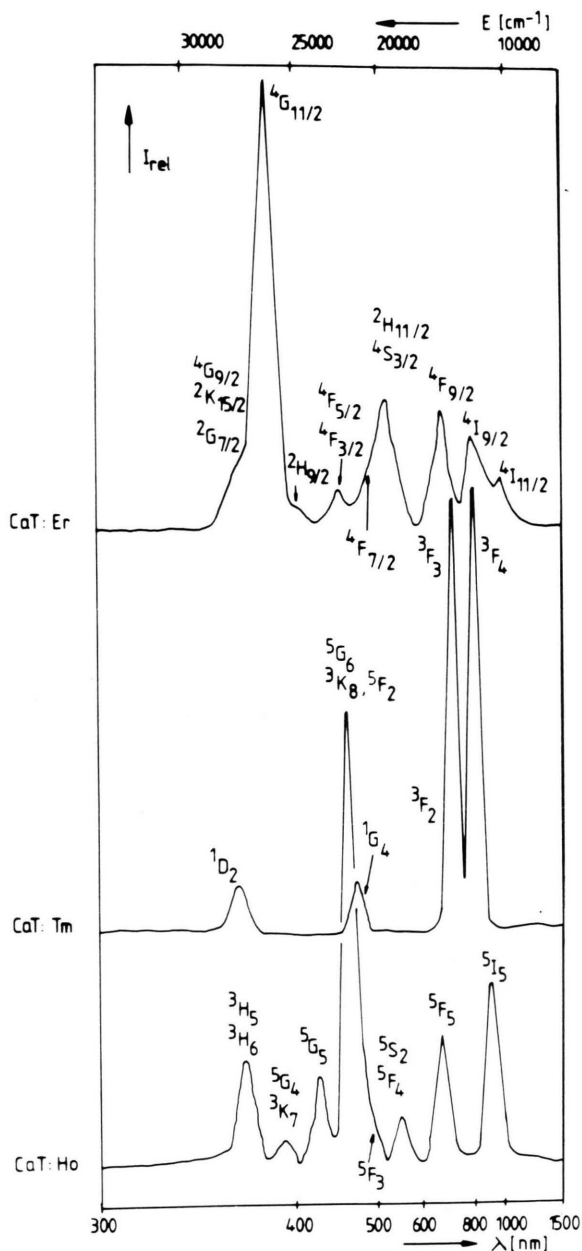


Abb. 2. Anregungsspektren von CaT:Er ($x = 0,1$; $\nu_E \sim 6500 \text{ cm}^{-1}$; Grundzustand $4I_{15/2}$); CaT:Ho ($x = 0,05$; $\nu_E \sim 5000 \text{ cm}^{-1}$; $5I_8$) und CaT:Tm ($x = 0,05$; $\nu_E \sim 5500 \text{ cm}^{-1}$; $3H_6$).

auch die Sensibilisatoren in gleicher Konzentration enthält ($x = 0,05$; $y = y' = y'' = 0,05$), besteht das Anregungsspektrum aus einer dichten Bandenfolge, welche einen Bereich von $\sim 28000\text{--}10000 \text{ cm}^{-1}$ überstreicht.

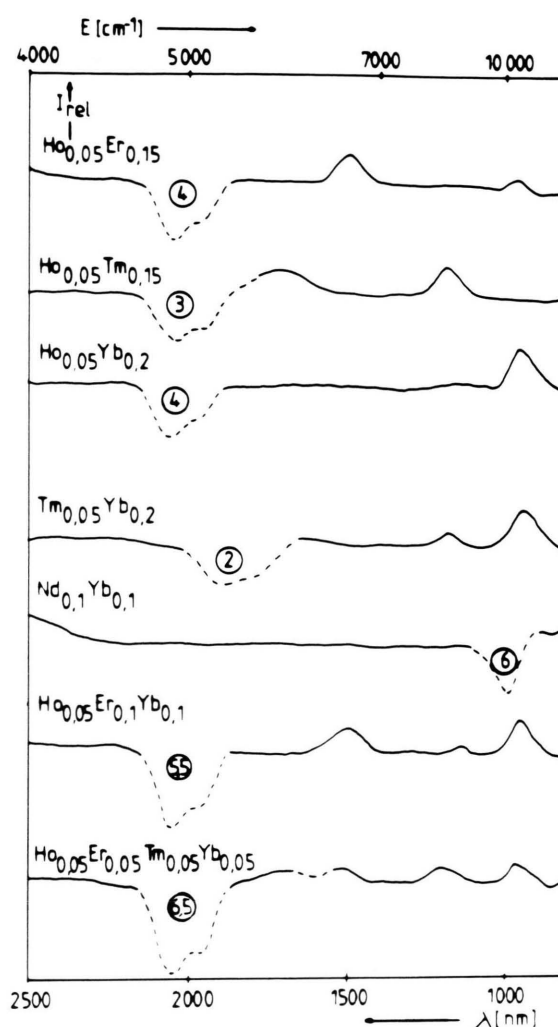


Abb. 3. Ausschnitt aus den diffusen Reflexionsspektren von CaT:Ho, Er ($x = 0,05$; $y = 0,15$); CaT:Ho, Tm ($x = 0,05$; $y = 0,15$); CaT:Ho, Yb ($x = 0,05$; $y = 0,2$); CaT:Tm, Yb ($x = 0,05$; $y = 0,2$); CaT:Yb, Nd ($x = y = 0,1$); CaT:Ho, Er, Yb ($x = 0,05$; $y = y' = 0,1$) und CaT:Ho, Er, Tm, Yb ($x = 0,05$; $y = y' = y'' = 0,05$); ----: Absorptionen; -----: Emissionen (Zunahme von I_{rel} gegenüber CaT:Ln für gleiches x ist jeweils vermerkt). Gleicher Maßstab wie in Abbildung 1.

Bei Einstrahlung in das intensivste Sensibilisator-Anregungsmaximum wird für die Kombinationen Yb/Nd, Ho/Yb und Tm/Yb ausschließlich eine Aktivator-Emission beobachtet, während für Ho/Er und Ho/Tm neben einer intensiven Aktivator-Emission mit geringerer Intensität auch Banden des Sensibilisators Er^{3+} bzw. Tm^{3+} auftreten. In Abb. 5 sind

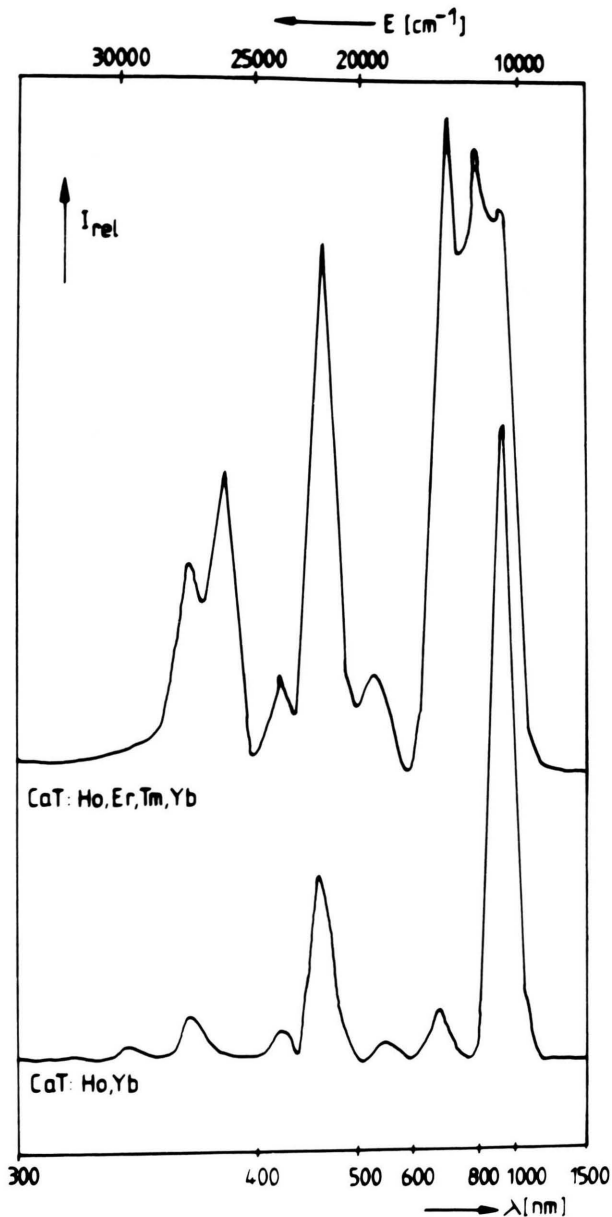


Abb. 4. Anregungsspektren von CaT:Ho, Yb ($x = 0,05$; $y = 0,2$; $\nu_E \sim 5000 \text{ cm}^{-1}$) und CaT:Ho, Er, Tm, Yb ($x = 0,05$; $y = y' = y'' = 0,05$; $\nu_E \sim 5000 \text{ cm}^{-1}$).

die Emissionsspektren von CaT:Ho, CaT:Tm sowie CaT:Ho, Tm und CaT:Tm, Yb gegenübergestellt. Für eine Kombination der Sensibilisatoren Er^{3+} und Yb^{3+} (CaT:Ho, Er, Yb) bzw. Er^{3+} , Tm^{3+} und Yb^{3+} (CaT:Ho, Er, Tm, Yb) ergibt sich bei selek-

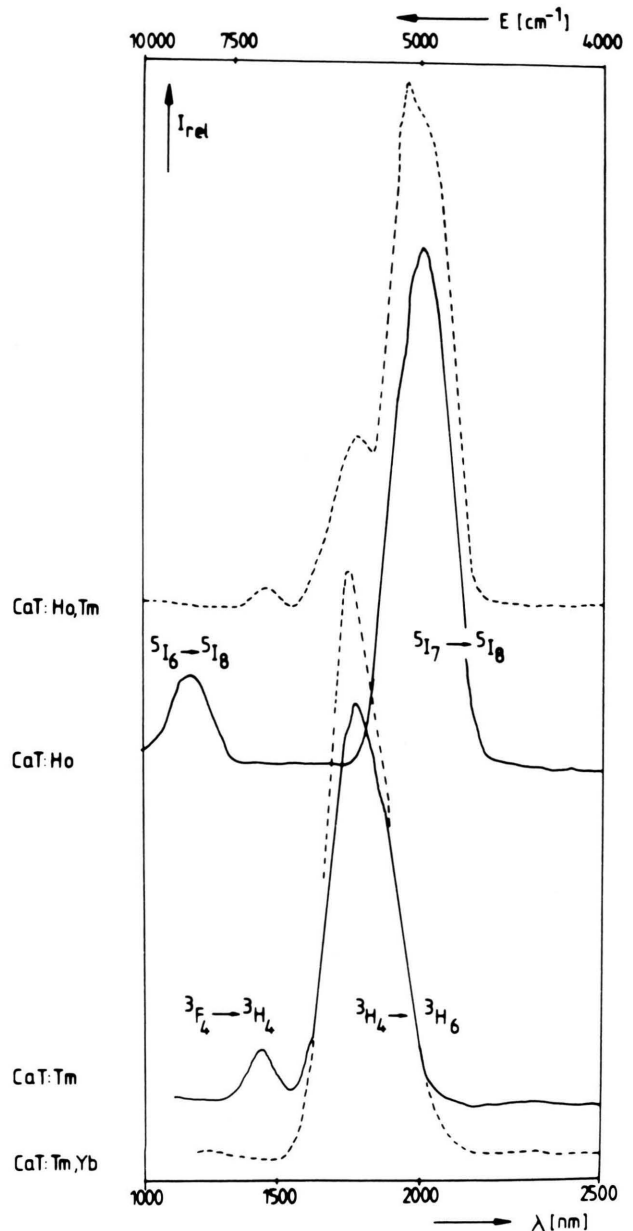


Abb. 5. Emissionsspektren von CaT:Ho, Tm ($x = 0,05$; $y = 0,15$; $\nu_A \sim 13500 \text{ cm}^{-1}$) und CaT:Ho ($x = 0,05$; $\nu_A \sim 22000 \text{ cm}^{-1}$; gegenüber CaT:Ho, Tm vierfache Verstärkung) sowie von CaT:Tm ($x = 0,05$; $\nu_A \sim 13500 \text{ cm}^{-1}$) und CaT:Tm, Yb ($x = 0,05$; $y = 0,2$; $\nu_A \sim 10500 \text{ cm}^{-1}$; gleiche Verstärkung wie für CaT:Tm).

tiver Sensibilisatoreinstrahlung ein jeweils entsprechendes Emissionsverhalten wie für CaT:Ln, Ln'.

Ein Vergleich der bei Sensibilisator-Anregung erhaltenen Emissionsspektren von CaT:Ln, Ln' mit den bei Aktivator-Einstrahlung beobachteten Spek-

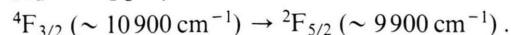
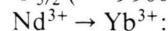
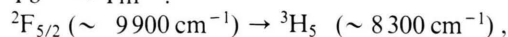
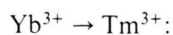
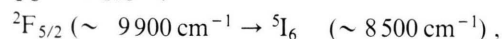
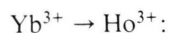
tren CaT:Ln zeigt für die Kombinationen Ho/Tm und Tm/Yb charakteristische Unterschiede (Abbildung 5). Gegenüber CaT:Ho treten für CaT:Ho,Tm zwar die beiden Tm -Übergänge $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ und $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_4$ (s.o.) hinzu, dagegen fehlt die höherfrequente Ho^{3+} -Emission $^5\text{I}_6 \rightarrow ^5\text{I}_8$ bei 8500 cm^{-1} . Im Emissionsspektrum von CaT:Tm,Yb läßt sich der Tm^{3+} -Übergang $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_4$ ($\sim 6800\text{ cm}^{-1}$) nicht beobachten, welcher für CaT:Tm vorhanden ist.

Bei Temperaturerniedrigung auf 77 K sinkt I_{rel} für CaT:Ln,Ln' im IR ab, während im sichtbaren Gebiet ein Intensitätszuwachs auftritt.

4. Diskussion

Bei Aktivierung von CaT mit dreiwertigen Seltenen Erden ist mit Ausnahme von $\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}$ im Gebiet von $\sim 40000\text{ cm}^{-1}$ eine Anregung allein über $4f \rightarrow 4f$ -Übergänge möglich. Eine Beteiligung von Wirtsgitterbestandteilen an der Energieaufnahme wird nicht beobachtet. Für CaT:Eu läßt sich zusätzlich eine Anregung über den CT vom Sauerstoff zum Eu^{3+} erzielen. Mit $\sim 33000\text{ cm}^{-1}$ liegt dieser gegenüber der isotypen W^{6+} -Verbindung $\text{Ca}_3\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_{12}:\text{Eu}$ ($\sim 29000\text{ cm}^{-1}$ [9]) bei höheren Energien. Aufgrund der, auf das weitgehende Fehlen von π -Bindungen zurückzuführenden, geringen Stärke der $\text{Te}^{6+}-\text{O}$ - gegenüber $\text{W}^{6+}-\text{O}$ -Bindungen und der damit einhergehenden Verstärkung des auf das Eu^{3+} wirkenden Felds der Sauerstoffliganden, ist dieser Effekt zu erwarten.

In den Verbindungen CaT:Ln liegt die Aktivatorkonzentration bei etwa $0,2 \cdot 10^{21}\text{ Ln}^{3+}$ -Ionen pro cm^3 ($x = 0,05$) bzw. bei $0,4 \cdot 10^{21}\text{ Ln}^{3+}$ -Ionen pro cm^3 ($x = 0,1$), der durchschnittliche $\text{Ln}-\text{Ln}$ -Abstand liegt bei $\sim 17\text{ Å}$ ($x = 0,05$) bzw. 14 Å ($x = 0,1$). Bei Einbau des gleichen Anteils an Sensibilisator (Ln') beträgt der mittlere $\text{Ln}-\text{Ln'}$ -Abstand etwa 14 Å ($x = y = 0,05$) bzw. 11 Å ($x = y = 0,1$), so daß die Wahrscheinlichkeit einer Austauschkopplung bzw. von multipolaren Wechselwirkungen stark reduziert ist. Wird als Sensibilisator Yb^{3+} verwendet, ergibt sich im Bereich der $4f$ -Terme jeweils nur ein Transferweg [7], der das energetisch relativ niedrig liegende $^2\text{F}_{5/2}$ Multiplett miteinbezieht:



In allen Fällen besteht zwischen Sensibilisator- und Aktivatorterm keine Resonanz. Das Aktivatorniveau ist um $1000-1600\text{ cm}^{-1}$ abgesenkt. Beim Transferprozeß muß die Energiedifferenz in Form von Phononen an das Gitter abgegeben werden. Diese können von den oktaedrischen TeO_6 -Gruppen des Wirtsgitters aufgenommen werden. Die Valenzschwingungen liegen bei $\sim 720\text{ cm}^{-1}$ (ν_1 -Gebiet), $\sim 570\text{ cm}^{-1}$ (ν_2) und $\sim 670\text{ cm}^{-1}$ (ν_3); Deformation $\sim 430\text{ cm}^{-1}$ (ν_4) und 450 cm^{-1} (ν_5) [10].

Für die Kombination Tm/Yb zeigt das bei Yb^{3+} -Einstrahlung erhaltene Emissionsspektrum, daß die Energie über den $^2\text{F}_{5/2}$ -Term von Yb^{3+} zum Tm^{3+} geführt wird, denn es tritt ausschließlich die energiearme Tm^{3+} -Emission $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ auf (Abbildung 5). Bei Abwesenheit des Sensibilisators (CaT:Tm) fließt die Energie im Tm^{3+} -Termssystem und es erfolgt neben $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ auch eine Emission von einem energetisch höher liegenden Tm^{3+} -Term $^3\text{F}_4$ ($\sim 12500\text{ cm}^{-1}$), welcher für CaT:Tm,Yb bei Yb^{3+} -Einstrahlung nicht mehr erreichbar ist.

Für die Kombination Ho/Er ist mit einem Energietransfer $^4\text{I}_{13/2}$ (Er ; $\sim 6500\text{ cm}^{-1}$) $\rightarrow ^5\text{I}_7$ (Ho ; $\sim 5000\text{ cm}^{-1}$) zu rechnen [7]. Allerdings bestehen aufgrund der dichten, sowohl für Ho^{3+} als auch Er^{3+} beobachteten Termfolge zahlreiche weitere wechselseitige Transfer-Wege. Für CaT:Ho,Er bleibt die Energieübertragung unvollständig. Auf eine Beteiligung höher angeregter Terme am Energietransfer könnte die Beobachtung hindeuten, daß bei Er -Anregung ($^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{G}_{11/2}$) neben der Ho -Emission $^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_8$ auch der energiereichere Übergang $^5\text{I}_6 \rightarrow ^5\text{I}_8$ auftritt.

Bei der Kombination Ho/Tm kann die Energieübertragung von $^3\text{H}_4$ (Tm ; $\sim 5500\text{ cm}^{-1}$) auf $^5\text{I}_7$ (Ho ; $\sim 5000\text{ cm}^{-1}$) erfolgen [7]. Dieser Transferweg ergibt sich aus dem bei Tm^{3+} -Einstrahlung erhaltenen Emissionsspektrum von CaT:Ho,Tm (Abb. 5): von den Ho -Übergängen wird allein $^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_8$ beobachtet, während die energiereichere Bande $^5\text{I}_6 \rightarrow ^5\text{I}_8$ ($\sim 8500\text{ cm}^{-1}$) im Gegensatz zu CaT:Ho fehlt, da der Term $^5\text{I}_6$ bei dem Transfer $^3\text{H}_4 \rightarrow ^5\text{I}_7$ nicht mehr zu erreichen ist. Insgesamt bleibt in CaT:Ho,Tm der Energietransfer $\text{Tm} \rightarrow \text{Ho}$ jedoch unvollständig, da auch Tm -Terme zur Emission gelangen.

Ein Vergleich der bei selektiver Anregung erzielten relativen Emissionsintensitäten zwischen den sensibilisierten (CaT:Ln,Ln') und nicht sensibilisierten Verbindungen (CaT:Ln ; jeweils für den gleichen Aktivator Ln bei konstanter Konzentration ($x = 0,05$)) zeigt, daß für alle Ln/Ln'-Kombinationen die Einstrahlung in den stärksten Ln-Übergang zu einer praktisch gleich intensiven IR-Emission führt wie bei CaT:Ln . Der in CaT:Ln vorhandene Anregungsweg für die Ln-Emission wird durch den Einbau der Sensibilisatoren Ln' nicht betroffen. Bei den verwendeten Sensibilisatorkonzentrationen hat die Einstrahlung in den stärksten Ln'-Übergang eine gesteigerte Emissionsintensität zur Folge ($\text{CaT:Ho, Er} \sim \text{Faktor } 1,5$; $\text{CaT:Ho,Tm} \sim \text{Faktor } 4$; $\text{CaT:Ho, Yb} \sim \text{Faktor } 3,5$) bzw. erbringt eine leichte Verrin-

gerung ($\text{CaT:Tm,Yb} \sim \text{Faktor } 0,8$). Bei breitbandiger Anregung führen die durch den Ln'-Einbau für CaT:Ln,Ln' eröffneten neuen Anregungswege gegenüber CaT:Ln stets zu einer Steigerung der Ln-Emission. Wie für CaT:Ho, Er, Yb und insbesondere $\text{CaT:Ho, Er, Tm, Yb}$ gezeigt werden konnte, ist dieser Effekt beim gleichzeitigen Einbau mehrerer Sensibilisatoren mit über einen breiten Spektralbereich gestreuten Anregungsmaxima am größten.

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

- [1] H.-D. Autenrieth u. S. Kemmler-Sack, *Mater. Chem. Phys.* **12**, 437 (1985).
- [2] B. Köngeter u. S. Kemmler-Sack, *Z. Naturforsch.* **39a**, 490 (1984).
- [3] B. Köngeter u. S. Kemmler-Sack, *Mater. Chem. Phys.* **11**, 495 (1984).
- [4] J. M. Longo, L. Katz u. R. Ward, *Inorg. Chem.* **3**, 205 (1964).
- [5] R. Otto u. S. Kemmler-Sack, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **88**, 931 (1984).
- [6] W. H. Fonger u. C. W. Struck, *J. Chem. Phys.* **52**, 6344 (1970).
- [7] A. A. Kaminskii, *Laser Crystals*, Springer Series in Optical Sciences, Springer Verlag, Berlin 1981.
- [8] 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.
- [9] H.-D. Autenrieth und S. Kemmler-Sack, *Phys. Stat. Sol. (a)* **83**, 631 (1984).
- [10] H.-D. Autenrieth, unveröffentlichte Ergebnisse.