

# Kathodolumineszenz der Seltenerd-aktivierten Granate

## $Gd_3Te_2Li_3O_{12}$ und $Y_3Te_2Li_3O_{12}$

R. Otto und S. Kemmler-Sack

Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen

Z. Naturforsch. **41a**, 1228–1232 (1986); eingegangen am 8. Juli 1986

*Cathodoluminescence of the Rare Earth Activated Host Lattices  $Gd_3Te_2Li_3O_{12}$  and  $Y_3Te_2Li_3O_{12}$*

By activation of the host  $Gd_3Te_2Li_3O_{12}$  with the trivalent rare earth ions  $Ln^{3+} = Pr, Sm, Eu, Tb-Tm$  and of  $Y_3Te_2Li_3O_{12}$  with  $Ln^{3+} = Pr, Eu, Tb$  a cathodoluminescence in the visible region is obtained. The influence of the electronic structure and concentration of the activator on the relative emission efficiency as well as the host lattice participation in the energy transfer processes are discussed.

### 1. Einführung

Zu den Isolatoren gehörende, Seltenerd-aktivierte oxidische Wirtsgitter können bei Kathodenstrahlanregung Lumineszenz im sichtbaren Gebiet zeigen. Nach Modellvorstellungen zum Lumineszenzmechanismus lassen sich die Aktivatoren in verschiedene Gruppen einteilen. Für die aufgrund ihrer Redox-eigenschaften zu einem Ladungswechsel befähigten Aktivatoren  $Ce^{3+}, Pr^{3+}, Tb^{3+}$  (Defektelektronen-fallen) bzw.  $Eu^{3+}$  (Elektronenfalle) ist der Einfangquerschnitt für die thermalisierten Elektronen-Loch-Paare ( $e^-h^+$ ) hoch. Die Übertragungsrate der Rekombinationsenergie ist ebenfalls hoch, wenn stark paritätserlaubte Übergänge  $4f \rightarrow 5d$  ( $Ce^{3+}, Pr^{3+}, Tb^{3+}$ ) bzw. charge transfer (CT)  $O \rightarrow Eu^{3+}$  knapp unterhalb der Bandkante des Wirtsgitters vorhanden sind. Dagegen besitzen die Aktivatoren  $Sm^{3+}, Gd^{3+}, Dy^{3+}, Ho^{3+}, Er^{3+}$  und  $Tm^{3+}$  innerhalb der verbotenen Zone in der Regel allein paritäts-verbotene  $4f \rightarrow 4f$ -Übergänge und vermögen Ladungsträger nur schwach zu binden ([1, 2]; sowie die dort zitierte Literatur). Nach Ozawa [3] stellen  $Ln^{3+}$ -Aktivatoren mit Möglichkeit zum Wertigkeitswechsel ( $Ln^{3+} \rightarrow Ln^{2+}$ : Eu, Sm, Dy;  $Ln^{3+} \rightarrow Ln^{4+}$ : Pr, Tb) Rekombinationszentren der  $e^-h^+$ -Paare dar, während  $Ln^{3+}$ -Ionen ohne Wertigkeitswechsel (z. B.  $Ho^{3+}, Er^{3+}, Tm^{3+}$ ) ausschließlich direkt (über Primär- oder Sekundärelektronen) anregbar sind, so daß die Kathodolumineszenz (CL) schwach bleibt. Bei  $Ln^{3+} = Pr, Tb$  wurde gezeigt, daß sie je nach

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

Wirtsgitter auch in die zweite Gruppe fallen können.

Zur Untersuchung der CL wurden hier die erstmals von Kasper [4] dargestellten Granate  $Gd_3Te_2Li_3O_{12}$  und  $Y_3Te_2Li_3O_{12}$  als Wirtsgitter für die  $Ln^{3+}$ -Aktivierung ausgewählt und die bei Kathodenstrahlanregung ablaufenden Prozesse unter Berücksichtigung der Meßergebnisse der Photolumineszenz (PL) sowie der diffusen Reflexionspektren untersucht.

### 2. Experimentelle Angaben

Zur Darstellung der Granate  $A_{3-x}Ln_xTe_2Li_3O_{12}$  ( $A = Gd, Y$ ) wurde entsprechend [5] verfahren. Für die  $Eu^{3+}$ -aktivierten Verbindungen fanden Ausgangsprodukte hoher Reinheit ( $Eu_2O_3$ ,  $Y_2O_3$ ,  $YF_3$  jeweils 99,99% (Rhône Poulenc);  $Gd_2O_3$ , 99,999% (Ventron);  $LiCO_3$ , > 99% (Merck)) Verwendung; bei den besonders gekennzeichneten Präparaten wurde 2,5% des Li- bzw. Y-Gehalts als LiF bzw.  $YF_3$  als Flußmittel zugesetzt und zu Beginn 24 h in einer Achatkugelmühle mit Petrolether als Mahlflüssigkeit und nach Beendigung der Reaktion 1/2 h mit Wasser als Mahlflüssigkeit verrieben. Alle Granate sind röntgenographisch einheitlich; die Gitterkonstanten der aktivierten Verbindungen liegen jeweils nahe bei den Werten der reinen Wirtsgitter ( $Gd_3Te_2Li_3O_{12}$ :  $a = 12,386$ ;  $Y_3Te_2Li_3O_{12}$ :  $a = 12,265 \text{ \AA}$  [6]). Zur Messung der CL wurde die unter [7] und der PL wie unter [8] verfahren. Die diffusen Reflexionsspektren wurden im Bereich von 2500–325 nm mit dem Zeiss-Spektrographen DMR21 und dem

0340-4811 / 86 / 1000-1228 \$ 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.

Reflexionsansatz ZR21 mit einer Halogenlampe als Lichtquelle und einem Hamamatsu-Multiplier R446 (< 800 nm; Standard BaSO<sub>4</sub>) bzw. einer PbS-Zelle (> 800 nm; sublimierter Schwefel) als Empfänger sowie im Bereich von 500–225 nm mit dem Zeiss-Spektrographen PMQII und dem Reflexionsansatz RA2 registriert (Lichtquelle: H<sub>2</sub>-Lampe (< 320 nm) bzw. W-Lampe (> 320 nm); Empfänger: RCA-Multiplier 4832).

### 3. Ergebnisse

Die reinen Wirtsgitter zeigen eine starke optische Absorption bei  $\sim 39000 \text{ cm}^{-1}$  (Gd<sub>3</sub>Te<sub>2</sub>Li<sub>3</sub>O<sub>12</sub>) bzw.  $\sim 42000 \text{ cm}^{-1}$  (Y<sub>3</sub>Te<sub>2</sub>Li<sub>3</sub>O<sub>12</sub>), welche einem CT vom Sauerstoff zum Tellur innerhalb der TeO<sub>6</sub>-Oktaeder des Wirtsgitters entspricht [5]. Bei PL-Anregung in die Bandkante wird weder bei Raumtemperatur (RT) noch bei 77 K eine nennenswerte Emission beobachtet. Unter Kathodenstrahlanregung tritt eine schwache Emission auf. Das CL-Spektrum der beiden jeweils mit hochreinen Ausgangsprodukten dargestellten reinen Wirtsgitter zeigt neben linienartigen, auf eine Eu<sup>3+</sup>-Verunreinigung zurückzuführenden Übergängen (s. u.) eine breite Bande bei 520 nm (Gd<sub>3</sub>Te<sub>2</sub>Li<sub>3</sub>O<sub>12</sub>) bzw. 510 nm (Y<sub>3</sub>Te<sub>2</sub>Li<sub>3</sub>O<sub>12</sub>; Abbildung 1). Da für reguläre Gitterbestandteile in diesem Spektralbereich keine Emission zu erwarten ist, muß sie ihren Ausgang von fehlerhaften Bauteilen nehmen, deren Emissionen bei Kathodenstrahlanregung häufig beobachtbar sind (s. beispielsweise unter [9]).

Bei Ln<sup>3+</sup>-Aktivierung von Gd<sub>3</sub>Te<sub>2</sub>Li<sub>3</sub>O<sub>12</sub> (Ln<sup>3+</sup> = Pr, Sm, Eu, Tb–Tm) bzw. Y<sub>3</sub>Te<sub>2</sub>Li<sub>3</sub>O<sub>12</sub> (Pr, Eu, Tb) wird eine CL-Emission im sichtbaren Gebiet beobachtet. Die auftretenden 4f → 4f-Übergänge fallen in die üblichen Bereiche. Die erzielten relativen Strahlungsleistungen ( $S_{\text{rel}}$ ) sind stark unterschiedlich und in Tab. 1 für einige Granate zusammengestellt.

Bei Pr<sup>3+</sup>-Aktivierung bleibt die CL-Emissionsintensität durchweg gering. Im Bereich der 4f → 4f-Übergänge wird für kleine Pr<sup>3+</sup>-Konzentrationen das Emissionsausgangsniveau <sup>1</sup>D<sub>2</sub> bevorzugt, während mit steigendem  $x$  die von <sup>3</sup>P<sub>0</sub> ausgehenden Übergänge an Intensität gewinnen (Abbildung 2). Dieser Effekt ist bei den Y-Granaten stärker ausgeprägt als in der Gd-Reihe. Allerdings ist die hier beobachtete Intensitätsverschiebung zugunsten der

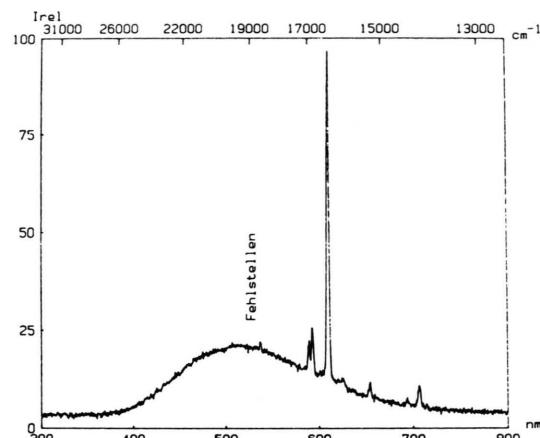


Abb. 1. CL-Spektrum von Y<sub>3</sub>Te<sub>2</sub>Li<sub>3</sub>O<sub>12</sub> (linienartige Emissionen: Eu<sup>3+</sup>-Verunreinigungen).

Tab. 1.  $S_{\text{rel}}$ -Werte für einige Granate A<sub>3-x</sub>Ln<sub>x</sub>Te<sub>2</sub>Li<sub>3</sub>O<sub>12</sub> (A = Gd, Y).

Ln <sup>3+</sup>	$x$	$S_{\text{rel}}$ <sup>a</sup>	Ln <sup>3+</sup>	$x$	$S_{\text{rel}}$ <sup>a</sup>
<b>A = Gd</b>					
Pr	0,05	6	Tb	1,5	2
	0,1	2		2,0	2
	0,3	1	Dy	0,05	33
Sm	0,05	31	Ho	0,05	7
Eu	0,05	109		0,1	10
	0,1	185		0,2	9
	0,3	141	Er	0,05	4
	0,7	118		0,1	10
Tb	0,1	2		0,2	8
	0,3	4	Tm	0,05	3
	0,7	7			
<b>A = Y</b>					
Pr	0,01	15	Eu	0,25	– (221)
	0,05	4		0,3	194 –
	0,1	4		0,5	199 (243)
	0,3	1		0,7	106 –
				0,75	– (145)
Eu	0,0001	– (4)		1,0	53 (124)
	0,001	– (14)	Tb	0,1	3
	0,01	– (136)		0,3	7
	0,025	– (190)		0,5	8
	0,05	189 (178)		1,0	8
	0,1	209 (310)			

<sup>a</sup> Werte in Klammern für mit LiF als Flußmittel dargestellte Präparate.

von <sup>1</sup>D<sub>2</sub> ausgehenden Banden deutlich geringer als sie von Szymański [10, 11] bei Pentaphosphaten beobachtet wurde, so daß mit sinkendem  $x$  weder in CL noch für PL eine Steigerung der Lumineszenzintensität eintritt. Mit abnehmendem Pr<sup>3+</sup>-Gehalt wird in den CL-Spektren neben den 4f → 4f-Über-

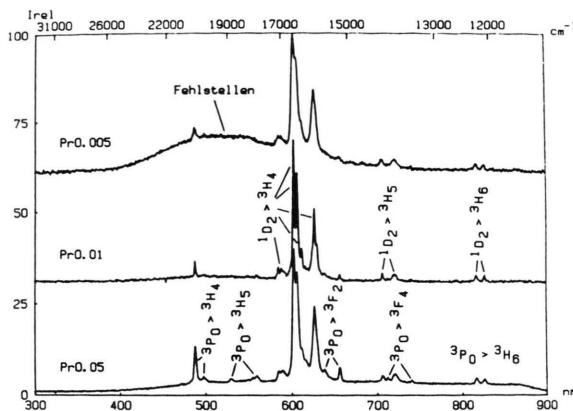


Abb. 2. CL-Spektrum von  $\text{Y}_{3-x}\text{Pr}_x\text{Te}_2\text{Li}_3\text{O}_{12}$  ( $x = 0,005; 0,01; 0,05$ ).

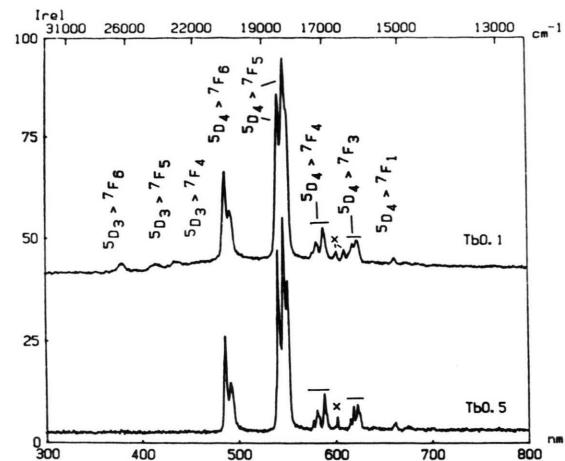


Abb. 4. CL-Spektrum von  $\text{Y}_{3-x}\text{Tb}_x\text{Te}_2\text{Li}_3\text{O}_{12}$  ( $x = 0,1; 0,5$ );  $\text{Eu}^{3+}$ -,  $\text{Pr}^{3+}$ -Übergänge mit  $x$  bezeichnet.

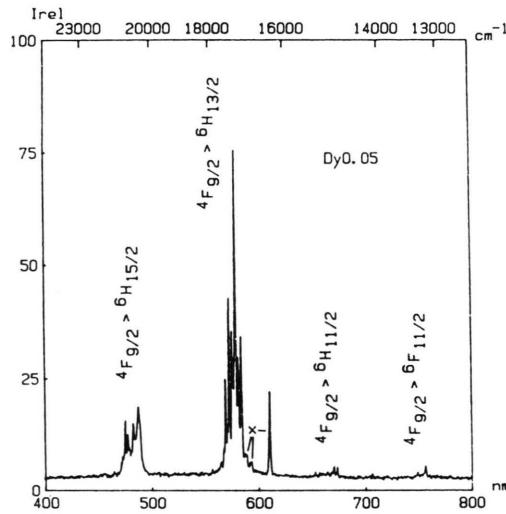


Abb. 3. CL-Spektrum von  $\text{Gd}_{2,95}\text{Dy}_{0,05}\text{Te}_2\text{Li}_3\text{O}_{12}$  ( $x$ :  $\text{Eu}^{3+}$ -Übergänge).

gängen die Emission der Gitterfehlstellen sichtbar (Abbildung 2). Entsprechendes trifft bei den mit  $\text{Ln}^{3+} = \text{Tb}, \text{Ho}, \text{Er}$  und  $\text{Tm}$ -aktivierten Verbindungen zu, welche durchweg niedrige  $S_{rel}$ -Werte aufweisen. In den CL-Spektren der mit  $S_{rel} \sim 30$  stärker emittierenden Granate ( $\text{Ln}^{3+} = \text{Sm}, \text{Dy}$ ) lässt sich die Fehlstellenemission dagegen kaum erkennen (Abbildung 3).

Bei  $\text{Tb}^{3+}$ -Aktivierung bleiben die  $S_{rel}$ -Werte unabhängig von  $x$  gering. In der Gd-Reihe treten in den CL-Spektren ausschließlich Übergänge vom Typ  $5D_4 \rightarrow 7F_J$  auf, während bei den Y-Granaten für kleine  $x$ -Werte mit geringer Intensität auch Übergänge vom Typ  $5D_3 \rightarrow 7F_J$  hinzutreten (Abbil-

dung 4). Eine mit sinkendem  $x$  einsetzende Verschiebung zugunsten der  $5D_3 \rightarrow 7F_J$  Bandengruppe tritt jedoch auch im Y-System nicht auf. Das Fehlen der  $5D_3 \rightarrow 7F_J$  Banden in der Gd-Reihe lässt sich auf den im Vergleich zur Y-Reihe energetisch tiefer liegenden  $4f \rightarrow 5d$ -Übergang zurückführen ( $\sim 295$  nm (Gd);  $\sim 260$  nm (Y)), welcher eine vollständige Leerung von  $5D_3$  ermöglicht.

Die  $\text{Eu}^{3+}$ -aktivierten Granate zeigen in CL die höchsten  $S_{rel}$ -Werte, welche etwa 30% von Standard-Leuchstoffen erreichen. Die Untersuchung der Konzentrationsabhängigkeit ergibt sowohl für die Gd- als auch Y-Reihe bei  $x \sim 0,1$  ein Maximum. In den CL- und PL-Spektren dominiert der Übergang  $5D_0 \rightarrow 7F_2$  (Abbildung 5);  $5D_0 \rightarrow 7F_1$  ist zum Triplet aufgespalten, während  $5D_0 \rightarrow 7F_0$  fehlt. Diese beobachteten Auswahlregeln stehen mit einer Besetzung der Dodekaederplätze (Punktsymmetrie  $D_2$ ) durch  $\text{Eu}^{3+}$  in Einklang, was aufgrund der Radienverhältnisse auch zu erwarten ist.

Am Beispiel der Y-Reihe wurde der Einfluß der Darstellungsbedingungen auf die  $S_{rel}$ -Werte untersucht. Die bei Verwendung von  $\text{LiF}$  als Flußmittel hergestellten Präparate ( $S_{rel}$ -Werte in Tab. 1 in Klammern angegeben) zeigen in CL eine Steigerung von  $S_{rel}$  gegenüber den über die konventionelle Festkörperreaktion dargestellten Verbindungen. In PL lassen sich dagegen keine Unterschiede feststellen; es werden durchweg hohe Lumineszenzausbeuten erzielt.

Bei anderen  $\text{Eu}^{3+}$ -aktivierten Wirtsgittern wurde eine Steigerung der CL-Intensität durch Einbau

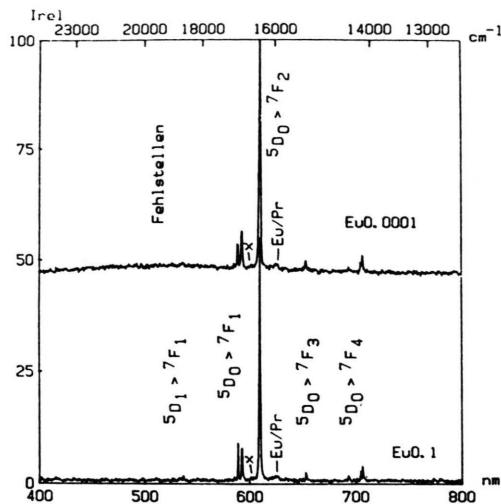


Abb. 5. CL-Spektrum von  $\text{Y}_{3-x}\text{Eu}_x\text{Te}_2\text{Li}_3\text{O}_{12}$  ( $x = 0,0001; 0,1$ ); x:  $\text{Pr}^{3+}$ -Übergang; Eu/Pr:  $5\text{D}_1 \rightarrow 7\text{F}_4$  (Eu $^{3+}$ ) oder  $1\text{D}_2 \rightarrow 3\text{H}_4$  (Pr $^{3+}$ ).

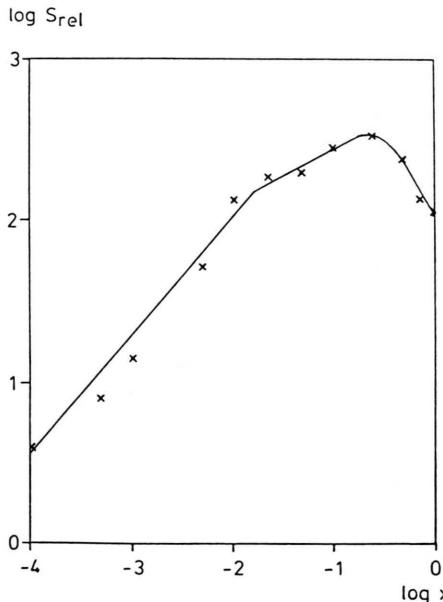


Abb. 6.  $S_{\text{rel}}$ -Werte als Funktion der Aktivatorkonzentration  $x$  im System  $\text{Y}_{3-x}\text{Eu}_x\text{Te}_2\text{Li}_3\text{O}_{12}$  (mit 2,5% LiF und Mahlen in der Kugelmühle dargestellt).

kleiner Pr $^{3+}$ - bzw. Tb $^{3+}$ -Mengen beobachtet [12]; Bi $^{3+}$  wird ebenfalls als Sensibilisator der Eu $^{3+}$ -Emission genannt [13]. Entsprechende, hier bei den Eu $^{3+}$ -aktivierten Wirtsgittern  $\text{Gd}_3\text{Te}_2\text{Li}_3\text{O}_{12}$  und  $\text{Y}_3\text{Te}_2\text{Li}_3\text{O}_{12}$  durchgeführten Versuche ergaben, daß durch Zugabe von etwa 20 ppm Tb $^{3+}$  eine Steigerung von  $S_{\text{rel}}$  um etwa den Faktor 1,5 zu erzielen ist

[6], damit wird etwa derselbe Zuwachs wie für  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$  erreicht [12]. Eine drastische Steigerung der Pr $^{3+}$ - und Tb $^{3+}$ -Konzentration führt dagegen zu einem starken Rückgang der CL-Emissionsintensität ( $S_{\text{rel}} = 1$ :  $\text{Gd}_{2,55}\text{Eu}_{0,15}\text{Pr}_{0,3}\text{Te}_2\text{Li}_3\text{O}_{12}$ ;  $S_{\text{rel}} = 15$ :  $\text{Gd}_{2,3}\text{Eu}_{0,1}\text{Tb}_{0,6}\text{Te}_2\text{Li}_3\text{O}_{12}$ ). Im Falle der Eu $^{3+}$ /Pr $^{3+}$ -Aktivierung zeigt das CL-Spektrum neben Eu $^{3+}$ -Übergängen auch Pr $^{3+}$ -Linien, während für die Kombination Eu $^{3+}$ /Tb $^{3+}$  allein Eu $^{3+}$ -Emissionen beobachtbar sind. Bei ausschließlicher Tb $^{3+}$ -Aktivierung läßt sich für eine ähnliche Tb $^{3+}$ -Konzentration dagegen das oben beschriebene Tb $^{3+}$ -Spektrum beobachten ( $S_{\text{rel}}$  in Tabelle 1).

In den CL-Spektren der mit  $\text{Ln}^{3+} = \text{Sm}, \text{Tb} - \text{Tm}$  aktivierten Granate wurden neben den  $\text{Ln}^{3+}$ -Emissionen stets die intensivsten Eu $^{3+}$ -Linien sichtbar (für  $\text{Ln}^{3+} = \text{Pr}$  ist aufgrund der im Gebiet um 600 nm eng benachbarten Eu $^{3+}$ - und Pr $^{3+}$ -Übergänge (s.o.) eine entsprechende Aussage nicht möglich), deren Auftreten auf eine Eu $^{3+}$ -Verunreinigung der Ausgangsprodukte zurückzuführen ist (Abb. 3 für  $\text{Ln}^{3+} = \text{Dy}$ ).

#### 4. Diskussion

Für die hier untersuchten Wirtsgitter  $\text{Gd}_3\text{Te}_2\text{Li}_3\text{O}_{12}$  und  $\text{Y}_3\text{Te}_2\text{Li}_3\text{O}_{12}$  sind bei Aktivierung mit  $\text{Ln}^{3+} = \text{Pr}, \text{Eu}, \text{Tb}$  die Voraussetzungen für eine wirkungsvolle CL gegeben. Aufgrund ihrer Redoxeigenschaften besitzen die drei Aktivatoren einen hohen Einfangquerschnitt für die  $e^-h^+$ -Paare. Die für eine hohe Übertragungsrate der Rekombinationsenergie erforderlichen erlaubten dipolaren Übergänge unterhalb der Bandkante des Wirtsgitters sind ebenfalls vorhanden (Pr $^{3+}$ :  $4\text{f}^2 \rightarrow 4\text{f}5\text{d}$ -Übergänge bei  $\sim 295$  (A = Gd) bzw.  $\sim 270$  nm (Y); Tb $^{3+}$ :  $4\text{f}^8 \rightarrow 4\text{f}^75\text{d}$ -Übergang bei  $\sim 295$  (Gd) bzw.  $\sim 260$  nm (Y); Eu $^{3+}$ : erste CT-Bande O  $\rightarrow$  Eu $^{3+}$  bei  $\sim 260$  (Gd) bzw.  $\sim 250$  nm (Y) [5, 6]). Sowohl für Pr $^{3+}$ - als auch bei Tb $^{3+}$ -Aktivierung wird jedoch eine deutlich schwächere CL als bei Eu $^{3+}$ -Aktivierung gefunden.

Die Defektelektronenfallen Pr $^{3+}$  und Tb $^{3+}$  erweisen sich damit im Vergleich zur Elektronenfalle Eu $^{3+}$  als weniger wirksam. Am Beispiel des Systems  $\text{Y}_{3-x}\text{Eu}_x\text{Te}_2\text{Li}_3\text{O}_{12}$  konnte für die Eu $^{3+}$ -Aktivatoren gezeigt werden, daß die Konzentrationsabhängigkeit der  $S_{\text{rel}}$ -Werte dem von Ozawa [3] geforderten Verlauf für eine Anregung über mobile  $e^-h^+$ -Paare zeigt (Abbildung 6). Bei Erniedrigung des Eu $^{3+}$ -

Gehalts beginnt erst für sehr geringe Konzentration ( $x \leq 0,0001$ ) die Emission der Gitterfehlstellen in Konkurrenz zur Aktivatorlumineszenz zu treten. Bei höheren Konzentrationen übertragen die  $e^-h^+$ -Paare dagegen ihre Rekombinationsenergie bevorzugt auf die  $Eu^{3+}$ -Aktivatoren. Im Falle der  $Pr^{3+}$ - und  $Tb^{3+}$ -Dotierung ist dagegen die geringe Übertragungsrate der Rekombinationsenergie auf die Aktivatoren daran zu erkennen, daß die Emission der Gitterfehler bereits bei höheren Aktivatorkonzentrationen auftritt ( $Pr^{3+}$ -Aktivierung:  $x \leq 0,05$  ( $A = Gd$ );  $x \leq 0,01$  ( $Y$ );  $Tb^{3+}$ -Aktivierung:  $x \leq 0,1$  ( $Gd$  und  $Y$ )).

Für die  $Eu^{3+}$ -aktivierten Granate konnte gezeigt werden, daß die Übertragungsrate der  $e^-h^+$ -Rekombinationsenergie für dieselbe Aktivatorkonzentration bei einem Rückgang der Zahl an Gitterfehlern steigt (vgl. die  $S_{rel}$  der mit und ohne Flußmittel dargestellten Granate  $Y_{3-x}Eu_xTe_2Li_3O_{12}$  in Tabelle 1). Auf die Lichtausbeute der PL hat das Darstellungsverfahren dagegen keinen Einfluß.

Während in PL eine Energieübertragung  $Tb^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$  wirksam ist, die zu einer deutlichen Steigerung der Emissionsintensität führt [5, 14], wird bei Kathodenstrahlanregung nur bei sehr kleinen  $Tb^{3+}$ -Konzentrationen ( $\sim 20$  ppm) eine Steigerung der Emissionsintensität beobachtet. Der  $Tb^{3+}$ -Gehalt ist jedoch zu gering um die Zunahme von  $S_{rel}$  hier auf eine Energieübertragung  $Tb^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$  zurückzuführen. Vielmehr dürfte der Steigerungseffekt wie in Oxsulfiden [12] darauf beruhen, daß  $Tb^{3+}$  als zusätzliche Defektelektronenfalle mit den Gitterfehlstellen konkurriert und dadurch die strahlungslose Desaktivierung an Gitterfehlern teilweise verhindert. Für diese Deutung spricht, daß eine Steigerung von  $S_{rel}$  bei den  $Eu^{3+}$ -aktivierten Granate auch unter Verwendung von Flußmitteln zu erzielen ist, wodurch neben einer Verbesserung der Teilchengrößeverteilung insbesondere ein Rückgang der Git-

terfehler erreicht wird. Letzteres ist beispielsweise in den diffusen Reflexionsspektren an einer Abnahme der dem Anstieg zur Bandkante vorgelagerten totalen Absorption zu erkennen [6]. Wird bei  $Tb^{3+}/Eu^{3+}$ -Aktivierung die  $Tb^{3+}$ -Konzentration jedoch auf Werte gesteigert, für die in PL eine wirksame Energieübertragung auf  $Eu^{3+}$  auftritt, geht die CL stark zurück. Da neben schwachen  $Eu^{3+}$ -Banden keinerlei  $Tb^{3+}$ -Emissionen auftreten, müssen die  $Tb^{3+}$ -Ionen als Killerzentren wirken (eine entsprechende Funktion üben die  $Pr^{3+}$ -Ionen bei  $Pr^{3+}/Eu^{3+}$ -Aktivierung aus, da sowohl die  $Eu^{3+}$ - als auch die  $Pr^{3+}$ -Emission stark zurückgeht).

Ebenso wie der in PL wirksame Energietransfer  $Tb^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$  in CL nicht stattfindet, werden für die in PL beobachtete Energieübertragung  $Gd^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$  [5] bei Kathodenstrahlanregung keine Hinweise gefunden, da im System  $Gd_{3-x}Eu_xTe_2Li_3O_{12}$  im Vergleich zur Reihe  $Y_{3-x}Eu_xTe_2Li_3O_{12}$  höchstens vergleichbare, jedoch in keinem Fall höhere  $S_{rel}$ -Werte beobachtet werden (Tabelle 1).

Die geringe CL bei Aktivierung mit  $Ln^{3+} = Ho$ ,  $Er$  und  $Tm$  steht in Übereinstimmung mit den Modellvorstellungen von Robbins [1, 2] und Ozawa [3], während die für  $Ln^{3+} = Sm, Dy$  im Vergleich zu den vorangehenden Aktivatoren beobachtete Steigerung von  $S_{rel}$  nach Ozawa mit einer Anregung über mobile  $e^-h^+$ -Paare erklärt werden könnte, welche jedoch deutlich geringer ausfällt als für  $Ln^{3+} = Eu$ .

Wir danken Herrn Dr. U. Viohl, ITT Bauelemente GmbH, Esslingen, für zahlreiche, wertvolle Diskussionen. Der Firma Rhône Poulenc gilt unser Dank für die Überlassung einiger Seltenerd-Oxide und -fluoride. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung der Untersuchung. Frau A. Ehmann und Frau R. Hüpper gilt unser Dank für ihre Hilfe.

- [1] D. J. Robbins, J. Electrochem. Soc. **127**, 2694 (1980).
- [2] D. J. Robbins, B. Cockayne, B. Lent u. J. L. Glasper, J. Electrochem. Soc. **126**, 1559 (1979).
- [3] L. Ozawa, J. Electrochem. Soc. **128**, 140 (1981).
- [4] H. M. Kasper, Inorg.-Chem. **8**, 1000 (1969).
- [5] B. Königter u. S. Kemmler-Sack, Z. Naturforsch. **39a**, 490 (1984).
- [6] R. Otto, Dissertation Tübingen 1985.
- [7] R. Braun, R. Otto, W. Wischert u. S. Kemmler-Sack, Z. Naturforsch. **40a**, 503 (1985).
- [8] R. Braun u. S. Kemmler-Sack, Solid State Chem. im Druck.
- [9] C. Ballesteros, J. Llopis, R. Gonzales u. Y. Chen, Solid State Commun. **51**, 37 (1984).
- [10] M. Szymański, J. Lumin. **28**, 87 (1983).
- [11] M. Szymański, J. Lumin. **29**, 433 (1984).
- [12] H. Yamamoto u. T. Kano, J. Electrochem. Soc. **126**, 305 (1979).
- [13] P. Laveant, Rev. Chim. Minér. **10**, 329 (1973).
- [14] B. Königter u. S. Kemmler-Sack, Mater. Chem. Phys. **11**, 495 (1984).