

# Kathodo- und Photolumineszenz der Seltenerd-aktivierten Granatsysteme $Y_{3-x}Gd_xM_2GaGe_2O_{12}$ ( $M=Mg, Zn$ )

J. Wiehl und S. Kemmler-Sack

Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen, Tübingen, BRD

Z. Naturforsch. **45a**, 1293–1302 (1990); eingegangen am 24. August 1990

*Cathodo- and Photoluminescence of the Rare Earth Activated Garnet Systems  $Y_{3-x}Gd_xM_2GaGe_2O_{12}$  ( $M=Mg, Zn$ )*

The optical properties of the self-activated garnet systems  $Y_{3-x}Gd_xM_2GaGe_2O_{12}$  ( $M=Mg, Zn$ ) activated with Ce, Pr, Eu, Tb are strongly influenced by an energy transfer between defect centers of the host and the activator ions. The luminescence properties are studied as a function of the parameter  $x$  for  $M=Mg, Zn$ .

*Key words:* Garnet host, Cathodoluminescence, Photoluminescence.

## 1. Einleitung

Seltenerd-aktivierte Granate finden als Leuchtstoffe und in der Lasertechnik Verwendung. Bei selbst-aktivierten Granaten kann ein Energietransfer zwischen Defektzentren des Wirtsgitters und der Aktivatorionen zu einer Verstärkung der Aktivatorlumineszenz führen (z.B.  $Y_3Al_5O_{12}$ :  $Ce^{3+}$  [1, 2];  $Cd_{3-x}Ca_xAl_2Ge_3O_{12}$ :  $Tb^{3+}$  [3];  $Cd_{3-x}Ca_xGa_2Ge_3O_{12}$ :  $Tb^{3+}$  [4]). Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit dem Energietransfer zwischen Defektzentren und Aktivator am Beispiel der neuen Granate  $Y_3M_2GaGe_2O_{12}$  ( $M=Mg, Zn$ ) sowie der  $Gd^{3+}$ -substituierten Systeme  $Y_{3-x}Gd_xM_2GaGe_2O_{12}$ . Als Aktivatoren fanden die, nach Modellvorstellungen zum Kathodolumineszenzmechanismus [5–8], als Defektelektronenfallen funktionierenden Seltenerd-Ionen  $Ce^{3+}$ ,  $Pr^{3+}$  und  $Tb^{3+}$  sowie die Elektronenfalle  $Eu^{3+}$  Verwendung. Ein Energietransfer von den in Defektzentren gespeicherten Elektronen erfolgt allein auf die Defektelektronenfallen, während er bei Gegenwart der Elektronenfalle  $Eu^{3+}$  ausbleibt und die Lumineszenz gering ist.

Zusätzlich zu den neuen Wirtsgittern  $Y_3M_2GaGe_2O_{12}$  ( $M=Mg, Zn$ ) wurden erstmals die Granate  $Ln_3Mg_2GaGe_2O_{12}$  ( $Ln=Nd, Sm, Eu, Tb, Ho, Tm, Yb$ ) synthetisiert.

## 2. Experimenteller Teil

Zur Darstellung der Granate  $Y_{3-x-y}Gd_xLn_yM_2GaGe_2O_{12}$  ( $M=Mg, Zn$ ; im folgenden als  $Y_{3-x}Gd_xM_2GaGe_2O_{12}:Ln_y$  bezeichnet) und  $Ln_3Mg_2GaGe_2O_{12}$  wurde das in einer Achatreibschale sorgfältig verriebene stöchiometrische Gemisch aus 95%  $LnO_{1.5}$  ( $Ln=Y, Nd, Eu, Gd, Ho, Tm$  ( $\geq 99\%$ ); Rhône Poulenc); Sm (99,999%; Ventron); Yb (99%; Rhône Poulenc) bzw. 95%  $LnO_{1.75}$  ( $Ln=Pr, Tb$  (99,9%; Rhône Poulenc); sowie 5%  $LnF_3$  ( $\geq 99,9\%$ ; Rhône Poulenc);  $MgO$  (Specpure; Johnson Matthey) bzw.  $ZnO$  (Ultra-pure; Ventron),  $Ga_2O_3$  und  $GeO_2$  (jeweils 99,99%; Fluka) in Korundschiffchen (Degussit Al 23) an der Luft geglüht ( $M=Mg$ : 1250 °C (20 min); 1350 und 1400 °C (jeweils 30 min);  $M=Zn$ : 1220 °C (30 min); 1250 und 1300 °C (je 30 min;  $x=0$ ) bzw. 1250 °C (2 × 30 min;  $x \geq 2,9$ )), wobei zwischen den Glühphasen erneut fein verrieben wurde. Bei kleinen Aktivatorkonzentrationen ( $y=0,001$ ) erfolgte die Zugabe in Form einer eingestellten, salpetersauren Lösung. Der Reaktionsvorgang wurde röntgenographisch (Philips Pulverdiffraktometer,  $CuK_\alpha$ -Strahlung, Au-Standard) und gravimetrisch (Gewichtsverluste  $\approx 1\%$ ) verfolgt. Die Gitterkonstanten ( $\pm 0,005 \text{ \AA}$ ) der röntgenographisch einheitlichen, kubischen Granate  $Ln_3Mg_2GaGe_2O_{12}$  (12,562 (Nd); 12,487 (Sm); 12,450 (Eu); 12,421 (Gd); 12,379 (Tb); 12,325 (Ho); 12,262 (Tm); 12,243 (Yb); 12,314 Å (Y)) und  $Ln_3Zn_2GaGe_2O_{12}$  (12,460 (Gd); 12,358 Å (Y)) nehmen mit sinkender  $Ln^{3+}$ -Größe kontinuierlich ab; der Wert eines leicht inhomogenen

---

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

0932-0784 / 90 / 1100-1293 \$ 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.

genen Präparates der Zusammensetzung  $\text{Pr}_3\text{Mg}_2\text{GaGe}_2\text{O}_{12}$  (12,597 Å) fügt sich ebenfalls ein. Für  $\text{Ln} = \text{Gd}$  besteht eine gute Übereinstimmung mit den Literaturangaben (12,425 (Mg); 12,464 Å (Zn) [9]). Alle Reflexe erfüllen die Auslöschungsbedingungen der Raumgruppe Ia3d-O<sub>h</sub><sup>10</sup>. Innerhalb der Systeme  $\text{Y}_{3-x}\text{Gd}_x\text{M}_2\text{GaGe}_2\text{O}_{12}$  ( $\text{M} = \text{Mg}; \text{Zn}$ ) wird lückenlose Mischbarkeit bei Végaardschem Verhalten beobachtet. Die Gitterkonstanten der aktivierten Granate liegen jeweils nahe bei dem Wert des reinen Wirtsgitters. Eine Überprüfung der chemischen Zusammensetzung durch EDAX und AAS ergab eine gute Übereinstimmung der beobachteten und berechneten (jeweils in Klammern) Werte (z.B.  $\text{Y}_3\text{Mg}_2\text{GaGe}_2\text{O}_{12}$  für Y: 36,05 (36,95); Mg: 6,40 (6,75); Ga: 10,37 (9,65); Ge: 20,60 (20,10 Gew.-%);  $\text{Y}_3\text{Zn}_2\text{GaGe}_2\text{O}_{12}$  für Y: 31,26 (33,16); Zn: 18,52 (16,26); Ga: 9,22 (8,67); Ge: 17,25 (18,05 Gew.-%)). Pyknometer- und Röntgendiffraktive stehen in Übereinstimmung (z.B.  $\text{Y}_3\text{Mg}_2\text{GaGe}_2\text{O}_{12}$ : 5,13 (5,137);  $\text{Gd}_3\text{Mg}_2\text{GaGe}_2\text{O}_{12}$ : 6,32 (6,427 g cm<sup>-3</sup>)). Nach rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen liegt die mittlere Teilchengröße bei 2 bis 5 µm.

Angaben zu den für die optischen Untersuchungen verwendeten Geräten finden sich unter [10].

### 3. Ergebnisse

#### 3.1. Diffuse Reflexionsspektren

Die diffusen Reflexionsspektren des reinen Wirtsgittersystems  $\text{Y}_{3-x}\text{Gd}_x\text{Mg}_2\text{GaGe}_2\text{O}_{12}$  weisen im UV eine für Verbindungen mit  $\text{GeO}_4$ - bzw.  $\text{GaO}_4$ -Tetraedern typische Bandkante auf (Abb. 1), deren Lage sich mit wachsendem  $x$  leicht nach höheren Wellenlängen verschiebt ( $x=0$ : ≈ 220;  $x=3$ : ≈ 235 nm). Vorgelagert befindet sich eine weitere schwache, breite, auf die Gegenwart von fehlerhaften Baugruppen zurückzuführende Bande bei ≈ 275 nm, deren Intensität mit steigendem Gd-Gehalt wächst. Bei Ersatz von  $\text{Mg}^{2+}$  durch das d<sup>10</sup>-konfigurierte  $\text{Zn}^{2+}$  verschiebt sich infolge der geänderten Bindungsverhältnisse im Gitter die Bandkante nach geringeren Energien (≈ 255 nm ( $x=0$ ); ≈ 265 nm ( $x=3$ )). Der energiearme Ausläufer weist gemeinsam mit dem schleppenden Anstieg auf das Vorliegen fehlerhafter Baugruppen hin. In den Spektren der Gd<sup>3+</sup>-haltigen Granate sind zusätzlich die linienhaften 4f → 4f-Übergänge innerhalb der Elektronenkonfiguration 4f<sup>7</sup> bei ≈ 312 nm ( $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^7\text{P}_J; J=3/2; 5/2; 7/2$ ) und ≈ 275 nm

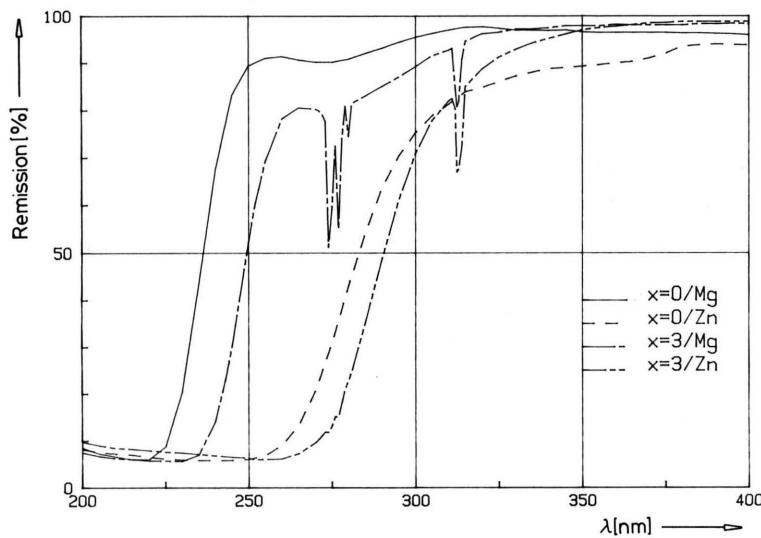
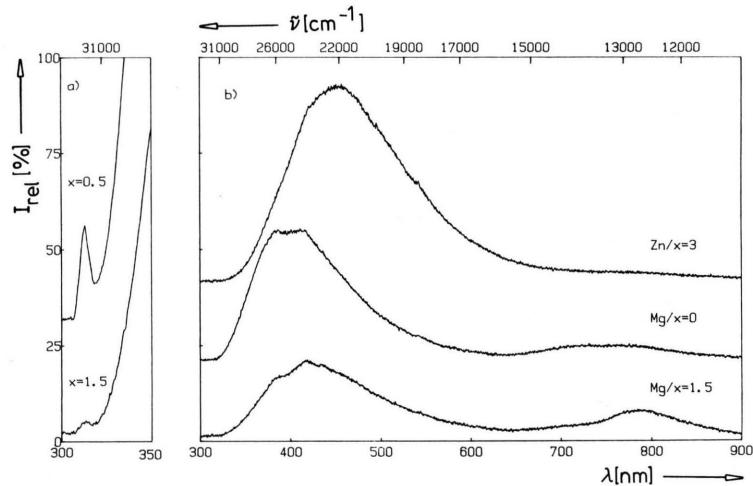
( $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{I}_J; J=7/2; 9/2; 11/2$ ) zu erkennen; letztere befinden sich für  $\text{M} = \text{Zn}$  im Anstieg zur Bandkante.

Für  $\text{Ln}_3\text{M}_2\text{GaGe}_2\text{O}_{12}$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Eu}, \text{Tb}$ ) bzw.  $\text{Y}_{3-x}\text{Gd}_x\text{M}_2\text{GaGe}_2\text{O}_{12} \cdot \text{Ln}_y$  ( $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Eu}, \text{Tb}$ ) sind der Bandkante des Gitters die f → d-(Ce, Pr, Tb)- bzw. Charge Transfer (CT; Eu) Übergänge vor- bzw. überlagert. Sie liegen bei ≈ 330 und 445 nm (Ce<sup>3+</sup>); ≈ 290 nm (Pr<sup>3+</sup>); 275 und 325 nm (Tb<sup>3+</sup>) bzw. ≈ 255 nm (Eu<sup>3+</sup>). Dabei befindet sich der energieärteste 4f<sup>2</sup> → 4f5d-Übergang von Pr<sup>3+</sup> in Übereinstimmung mit [11] um ≈ 12 500 cm<sup>-1</sup> nach höheren Energien verschoben gegenüber dem langwelligsten f → d-Übergang von Ce<sup>3+</sup>. Bei den 4f<sup>8</sup> → 4f<sup>7</sup>5d-Übergängen von Tb<sup>3+</sup> besteht zwischen dem ersten spinverbotenen und daher weniger intensiven <sup>7</sup>F → <sup>9</sup>D-Übergang (≈ 325 nm) und dem ersten spinelauftenden, intensiveren <sup>7</sup>F → <sup>7</sup>D-Übergang (≈ 275 nm) die erwartete Energiedifferenz von ≈ 6000 cm<sup>-1</sup> [12]. Für Ln = Ce ist den f → d-Übergängen ein breiter, von ≈ 250 nm bis ins Sichtbare reichender Absorptionsbereich überlagert, der auf die Gegenwart von Ce<sup>4+</sup>-Ionen zurückzuführen ist; diese Bande kann einem CT O<sup>2-</sup> → Ce<sup>4+</sup> und/oder der Absorption zur Wahrung der Elektroneneutralität gebildeter Defektzentren zugeordnet werden [13]. Zusätzlich zeigen die diffusen Reflexionsspektren der Ln-haltigen Granate die in die üblichen Bereiche fallenden 4f → 4f-Übergänge innerhalb der Elektronenkonfiguration 4f<sup>n</sup> der betreffenden Ln<sup>3+</sup>-Ionen.

#### 3.2. Kathodolumineszenz (CL)

Die CL-Spektren der reinen Wirtsgittersysteme  $\text{Y}_{3-x}\text{Gd}_x\text{M}_2\text{GaGe}_2\text{O}_{12}$  (Abb. 2) zeigen schwache, breite, auf der Emission von Gitterdefekten basierende Maxima im Bereich um 380–420 nm sowie 750–800 nm ( $\text{M} = \text{Mg}$ ) bzw. 450 nm ( $\text{M} = \text{Zn}$ ), deren Schwerpunkte sich mit wachsendem  $x$  energiearm verschieben und damit denselben Trend wie die Wirtsgitterbanden in den diffusen Reflexionsspektren zeigen. In den Gd-haltigen Granaten erscheint zusätzlich eine schwache Gd<sup>3+</sup>-Emission  $^6\text{P}_J \rightarrow ^8\text{S}_{7/2}$  bei 313 nm (Abb. 2), deren Intensität mit steigendem  $x$  zurückgeht; für  $x=3$  ist sie nicht mehr zu erkennen.

*Aktivierung mit Ce<sup>3+</sup>:* Im System  $\text{Y}_{3-x}\text{Gd}_x\text{Mg}_2\text{GaGe}_2\text{O}_{12} \cdot \text{Ce}_y$  wird eine breitbandige Emission vom Typ  $^2\text{D}_{3/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}, ^2\text{F}_{7/2}$  beobachtet (Abb. 3), deren Schwerpunkt sich mit steigendem  $x$  nach geringerer Energie verschiebt (≈ 550 nm ( $x=0$ ); ≈ 580 nm ( $x=3$ )); sie ist von einem schwachen Nachleuchten ge-

Abb. 1. Diffuse Reflexionsspektren von  $\text{Y}_{3-x}\text{Gd}_x\text{M}_2\text{GaGe}_2\text{O}_{12}$  ( $\text{M} = \text{Mg}, \text{Zn}$ ).Abb. 2. CL-Spektren von  $\text{Y}_{3-x}\text{Gd}_x\text{M}_2\text{GaGe}_2\text{O}_{12}$  ( $\text{M} = \text{Mg}, \text{Zn}$ ); a)  $\text{M} = \text{Mg}$ :  $x = 0,5; 1,5$  (mit gleichen Meßparametern verstärkter Ausschnitt); b)  $\text{M} = \text{Mg}$ :  $x = 0; 1,5$ ;  $\text{M} = \text{Zn}$ :  $x = 3$ .Tab. 1. Relative CL-Strahlungsleistungen ( $S_{\text{rel}}$ ) und PL-Intensitäten ( $I_{\text{rel}}$ ) unter verschiedenen Anregungswellenlängen  $\lambda_A$  (nm) im System  $\text{Y}_{3-x}\text{Gd}_x\text{M}_2\text{GaGe}_2\text{O}_{12}:\text{Ln}_y$ .

$\text{M}$	$x$	$y$	$S_{\text{rel}}^{\text{a}}$	$I_{\text{rel}}^{\text{b}}$			
				$\lambda_A \approx 290 \text{ nm}$ (f $\rightarrow$ d bzw. Defektzentren.)	$\lambda_A \approx 313 \text{ nm}$ ( ${}^8\text{S}_{7/2} \rightarrow {}^7\text{P}_J$ )	$\lambda_A^{\text{c}}$ $f \rightarrow d$ bzw. CT	$\lambda_A^{\text{c}}$ $f \rightarrow f$
<b><math>\text{Ln} = \text{Ce}</math> (f <math>\rightarrow</math> d: <math>\lambda_A \approx 455 \text{ nm}</math>)</b>							
Mg	0	0,01	6	—	—	18	—
Mg	3	0,01	2	—	—	10	—
<b><math>\text{Ln} = \text{Pr}</math> (f <math>\rightarrow</math> f: <math>\lambda_A \approx 454 \text{ nm}</math>)</b>							
Mg	0	0,01	40	36	—	—	36
Mg	3	0,01	43	56	41	—	32
<b><math>\text{Ln} = \text{Eu}</math> (CT: <math>\lambda_A \approx 270 \text{ nm}</math>; f <math>\rightarrow</math> f: <math>\approx 395 \text{ nm}</math>)</b>							
Mg	0	0,1	2	—	—	25	225
Mg	3	0,1	4	—	56	32	325
Zn	0	0,1	2	127	—	—	145
Zn	3	0,1	3	100	73	—	225
<b><math>\text{Ln} = \text{Tb}</math> (f <math>\rightarrow</math> d: <math>\lambda_A \approx 320 \text{ nm}</math>; f <math>\rightarrow</math> f: <math>\approx 375 \text{ nm}</math>)</b>							
Mg	0	0,1	100	100	—	100	30
Mg	0,25	0,1	103	100	55	100	55
Mg	0,5	0,1	114	140	55	100	55
Mg	1	0,1	105	140	75	100	55
Mg	1,5	0,1	92	140	75	100	55
Mg	3	0,1	87	225	100	100	55
Mg	0	0,01	55	6	—	4	2
Mg	1	0,01	51	8	5	4	2
Mg	3	0,01	45	18	14	4	2
Mg	0	0,001	11	1	—	—	—
Zn	0	0,1	68	100	—	100	55
Zn	3	0,1	69	140	140	140	55

<sup>a</sup> Normiert auf  $S_{\text{rel}} = 100$  für  $\text{Ln} = \text{Tb}$ ;  $x = 0$ ;  $y = 0,1$ .<sup>b</sup> Normiert auf  $I_{\text{rel}} = 100$  für  $\text{Ln} = \text{Tb}$ ;  $x = 0$ ;  $y = 0,1$  und  $\lambda_A = 320 \text{ nm}$ .<sup>c</sup> Die betreffenden Anregungswellenlängen sind beim jeweiligen Aktivator angegeben.

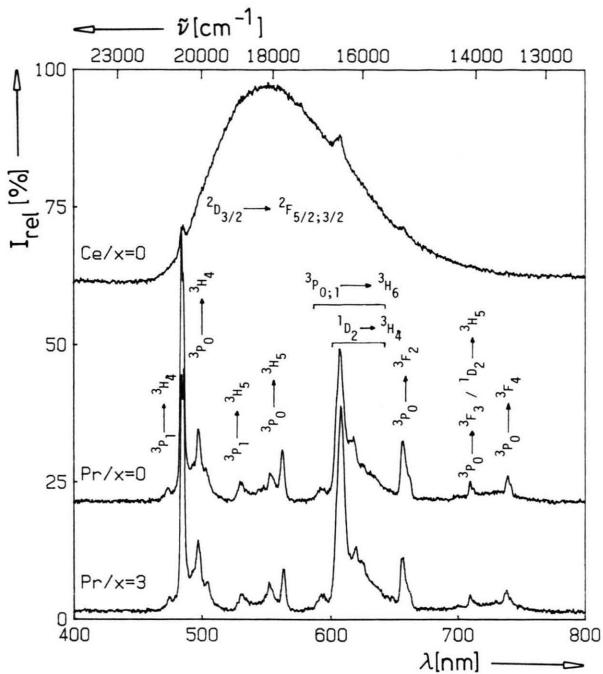


Abb. 3. CL-Spektren von  $\text{Y}_{3-x}\text{Gd}_x\text{Mg}_2\text{GaGe}_2\text{O}_{12}:\text{Ln}_{0,01}$  ( $\text{Ln} = \text{Ce}: x=0$ ;  $\text{Ln} = \text{Pr}: x=0; 3$ ).

folgt. Die geringe Stärke der  $\text{Ce}^{3+}$ -Emission (Tab. 1) ist auf die Gegenwart von  $\text{Ce}^{4+}$  zurückzuführen (vgl. 3.1).

*Aktivierung mit  $\text{Pr}^{3+}$ :* Granate des Systems  $\text{Y}_{3-x}\text{Gd}_x\text{Mg}_2\text{GaGe}_2\text{O}_{12}:\text{Pr}_{0,01}$  emittieren rötlich-weiß mit mittlerer Intensität (Tab. 1), gefolgt von einem langandauernden Nachleuchten. Die Intensitätsverteilung der von  $^3\text{P}_0$ ,  $^3\text{P}_1$  und  $^1\text{D}_2$  ausgehenden Emissionen zeigt eine deutliche Abhängigkeit von  $x$  (Abb. 3) und weist damit auf eine Änderung in der  $\text{Pr}^{3+}$ -Umgebung hin.

*Aktivierung mit  $\text{Eu}^{3+}$ :* führt in den Systemen  $\text{Y}_{3-x}\text{Gd}_x\text{M}_2\text{GaGe}_2\text{O}_{12}:\text{Eu}_{0,1}$  zu einer schwachen roten Emission (Tab. 1); ein Nachleuchten ist nicht beobachtbar. Die Intensitätsverteilung sowie die Feinstruktur der Übergänge  $^5\text{D}_j \rightarrow ^7\text{F}_{j'}$  wird von den Parametern  $x$  und  $M$  beeinflusst (Abbildung 4).

*Aktivierung mit  $\text{Tb}^{3+}$ :* Das System  $\text{Y}_{3-x}\text{Gd}_x\text{Mg}_2\text{GaGe}_2\text{O}_{12}:\text{Tb}_y$  zeigt für  $y=0,1$  eine intensive grüne Lumineszenz (Tab. 1), die etwa 50% des Standardleuchtstoffes YAG:Tb (P 53) erreicht. Für  $y=0,1$  dominieren in den CL-Spektren die  $\text{Tb}^{3+}$ -Übergänge vom Typ  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_{j'}$ , während mit sinkendem  $y$  eine Ver-

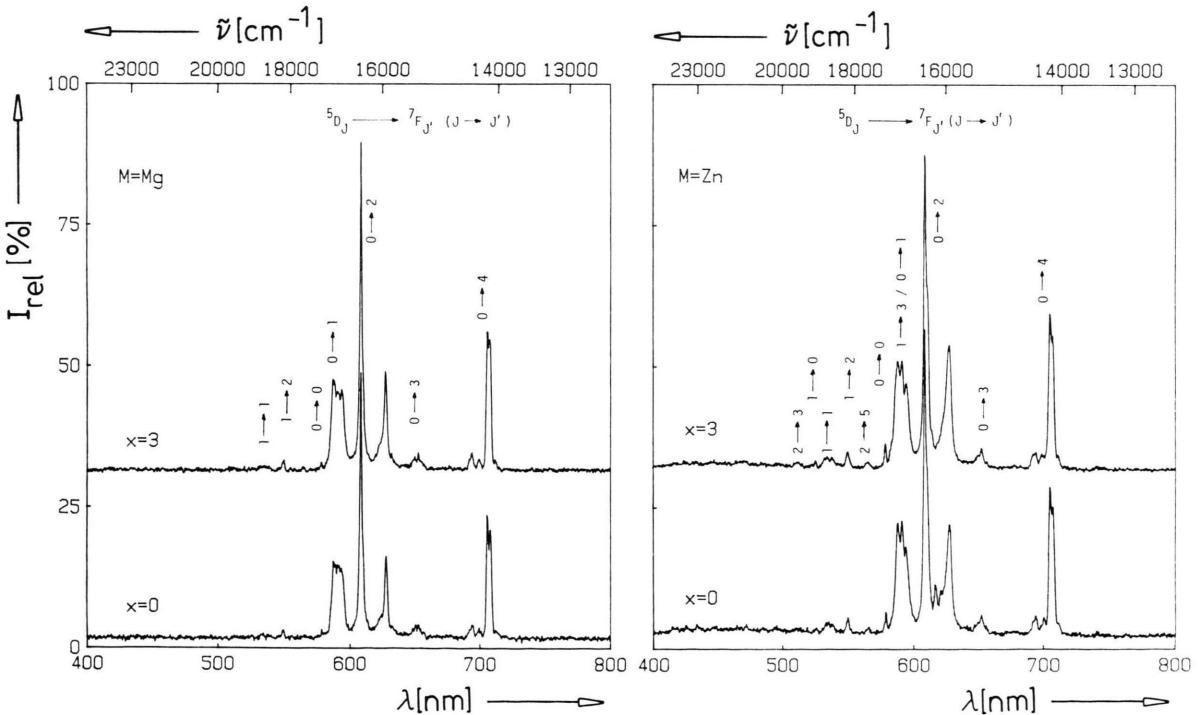


Abb. 4. CL-Spektren von  $\text{Y}_{3-x}\text{Gd}_x\text{M}_2\text{GaGe}_2\text{O}_{12}:\text{Eu}_{0,1}$  ( $\text{M} = \text{Mg}, \text{Zn}$ ).

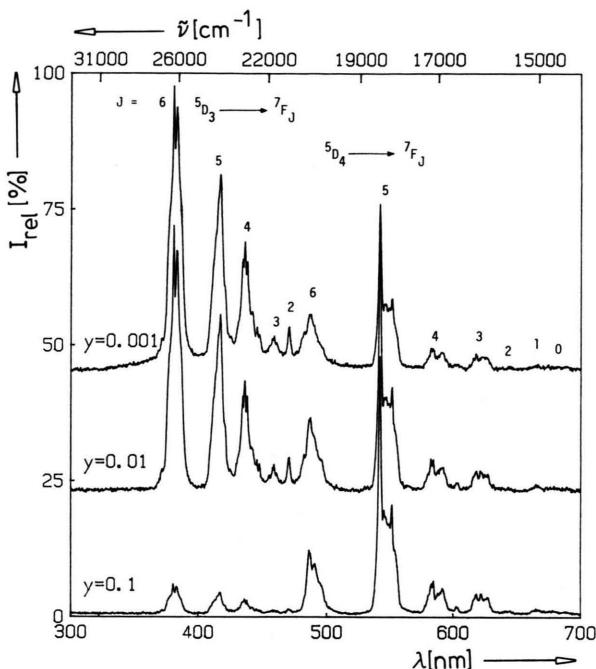


Abb. 5. CL-Spektren von  $\text{Y}_3\text{Mg}_2\text{GaGe}_2\text{O}_{12}:\text{Tb}_y$  ( $y=0,1$ ;  $0,01$ ;  $0,001$ ).

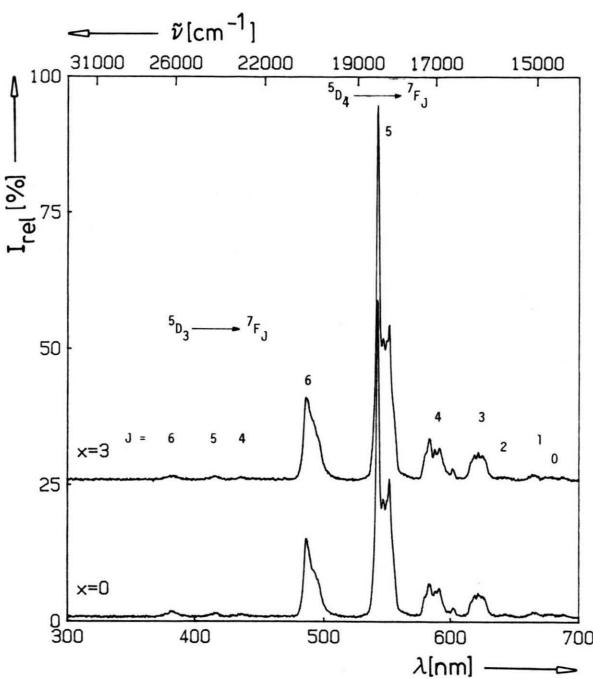


Abb. 6. CL-Spektren von  $\text{Y}_{3-x}\text{Gd}_x\text{Zn}_2\text{GaGe}_2\text{O}_{12}:\text{Tb}_{0,1}$  ( $x=0$ ;  $3$ ).

schiebung zugunsten von  ${}^5\text{D}_3 \rightarrow {}^7\text{F}_J$  eintritt (Abb. 5) und sich die Lumineszenzfarbe über hellblau ( $y=0,01$ ) nach blauviolett ( $y=0,001$ ) verschiebt. Für  $y=0,001$  lässt sich dem Tb<sup>3+</sup>-Spektrum überlagert die schwache Emission der Gitterdefekte (s.o.) erkennen. In den Gd-haltigen Mischkristallen tritt für  $x \leq 1,5$  eine gegenüber dem reinen Wirtsgitter reduzierte Gd<sup>3+</sup>-Emission bei 313 nm auf, deren Intensität mit steigendem Gd<sup>3+</sup>- sowie Tb<sup>3+</sup>-Gehalt abnimmt. Zusätzlich beeinflusst der Gd-Gehalt die Feinstruktur innerhalb der  ${}^5\text{D}_4$ ,  ${}^5\text{D}_3 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ -Multipletts, was auf eine Ligandenfeldänderung hindeutet. Der gleiche Effekt tritt im Zn-System  $\text{Y}_{3-x}\text{Gd}_x\text{Zn}_2\text{GaGe}_2\text{O}_{12}:\text{Tb}_y$  auf. Gegenüber der analogen Mg-Reihe ist die Intensität der  ${}^5\text{D}_3 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ -Übergänge reduziert (Abb. 5 und 6); zusätzlich lässt sich eine veränderte Strukturierung im Bereich der  ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ -Übergänge erkennen. Ein Vergleich der relativen Strahlungsleistungen (Tab. 1) ergibt für das Zn-System verringerte Werte. Übereinstimmend wird sowohl in der Mg- als auch in der Zn-Reihe nach Anregung mit Kathodenstrahlen ein langanhaltendes Nachleuchten der Tb<sup>3+</sup>-Emission beobachtet.

### 3.3. Photolumineszenz (PL)

Das reine Mg-Wirtsgittersystem  $\text{Y}_{3-x}\text{Gd}_x\text{Mg}_2\text{GaGe}_2\text{O}_{12}$  zeigt für  $x=0$  weder bei Raumtemperatur (RT) noch bei 77 K eine messbare Lumineszenz. In den Gd-haltigen Mischkristallen ist dagegen die über die Übergänge  ${}^8\text{S}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{D}_J$ ,  ${}^6\text{I}_J$  anregbare Gd<sup>3+</sup>-Emission  ${}^6\text{P}_J \rightarrow {}^8\text{S}_{7/2}$  zu erkennen, deren Intensität mit steigendem  $x$  stark zurückgeht.

Für  $\text{Y}_{3-x}\text{Gd}_x\text{Zn}_2\text{GaGe}_2\text{O}_{12}$  wird dagegen bei 77 K eine schwache breitbandige Lumineszenz bei  $\approx 460$  nm beobachtet, die bei RT thermisch gelöscht ist. Sie lässt sich sowohl über ein breites Maximum bei  $\approx 265$  nm als auch über die Gd<sup>3+</sup>-Übergänge  ${}^8\text{S}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{P}_J$  ( $x=3$ ) anregen. Gegenüber der bei RT in CL auftretenden Defektemission ( $\approx 450$  nm) ist der Bandenschwerpunkt um  $\approx 500$  cm<sup>-1</sup> nach energiearm verschoben, was auf die Gegenwart unterschiedlicher Defektzentren hinweist.

*Aktivierung mit Ce<sup>3+</sup>:* Im System  $\text{Y}_{3-x}\text{Gd}_x\text{Mg}_2\text{GaGe}_2\text{O}_{12}:\text{Ce}_{0,01}$  ist in PL der Bandenschwerpunkt der Ce<sup>3+</sup>-Emission gegenüber CL leicht zu niedrigeren Energien verschoben ( $\approx 565$  nm ( $x=0$ );  $\approx 595$  nm ( $x=3$ )). Die zugehörigen Anregungsspektren zeigen die entsprechenden f → d-Übergänge bei gleicher Lage wie in den diffusen Reflexionsspektren.

*Aktivierung mit  $Pr^{3+}$ :* Bei RT wird für das System  $Y_{3-x}Gd_xMg_2GaGe_2O_{12}:Pr_{0,01}$  eine hinsichtlich der Bandenlage mit den CL-Spektren (vgl. Abb. 3) übereinstimmende fahl-rote  $Pr^{3+}$ -Emission mittlerer Intensität beobachtet, wobei die Intensität der Bandengruppe um 610 nm deutlich gesteigert ist. Analog der CL-Anregung ist die Intensitätsverteilung der von  $^3P_0$ ,  $^3P_1$  und  $^1D_2$  ausgehenden Emissionen vom Parameter  $x$  abhängig. Bei 77 K lassen sich die von  $^3P_1$  ausgehenden Emissionen nicht mehr beobachten.

In den Anregungsspektren der  $Pr^{3+}$ -Emission treten neben den üblichen  $4f \rightarrow 4f$ -Übergängen innerhalb der  $4f^2$ -Konfiguration eine breite Bande bei  $\approx 295$  nm ( $x=0$ ) bzw. 298 nm ( $x=3$ ) sowie für  $x \geq 0,5$  die  $Gd^{3+}$ -Übergänge  $^8S_{7/2} \rightarrow ^6I_J$ ,  $^6P_J$  auf. Unter UV-Anregung zeigen die  $Pr^{3+}$ -haltigen Granate ein langandauerndes Nachleuchten. Abkühlen auf 77 K der bei RT kurzzeitig bestrahlten Probe führt zu einer Löschung der Lumineszenz, die bei nachfolgender Erwärmung wieder sichtbar wird.

*Aktivierung mit  $Eu^{3+}$ :* In den Anregungsspektren der roten  $Eu^{3+}$ -Emission ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ) des Systems  $Y_{3-x}Gd_xMg_2GaGe_2O_{12}:Eu_{0,1}$  tritt neben den  $4f$ -Übergängen innerhalb der  $4f^6$ -Konfiguration (bei 77 K sind aufgrund der geringen Besetzungswahrscheinlichkeit des  $^7F_1$ -Terms die von diesem ausgehenden Absorptionen nicht beobachtbar) eine dem CT  $O^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$  zuzurechnende schwache, breite Bande bei  $\approx 265$  nm ( $x=0$ ) bzw.  $\approx 270$  nm ( $x=3$ ) sowie eine weitere schwache, auf eine Absorption von Defektzentren zurückführbare Schulter bei  $\approx 300$  nm auf. Im analogen Zn-System ( $Y_{3-x}Gd_xZn_2GaGe_2O_{12}:Eu_{0,1}$ ) wird zusätzlich zu den  $4f$ -Übergängen im UV eine intensive Defektzentrenabsorption bei  $\approx 300$  nm sowie eine im Bereich des CT  $O^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$  liegende Schulter bei 280 nm beobachtet; daneben sind in den  $Gd$ -haltigen Granaten, die im Vergleich zu den analogen Mg-Verbindungen in ihrer Intensität reduzierten,  $Gd^{3+}$ -Übergänge  $^8S_{7/2} \rightarrow ^6P_J$  zu erkennen.

In analoger Weise wie in CL ist in den PL-Emissionsspektren der  $Eu^{3+}$ -aktivierten Granate die Intensitätsverteilung innerhalb der  $^5D_J \rightarrow ^7F_J$ -Multipletts von den Parametern  $x$  und  $M$  abhängig (vgl. Abbildung 4). Für die Zn-haltigen Granate wird zusätzlich eine Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge erkennbar, wobei unter Einstrahlung in die breite Anregungsbande bei  $\approx 300$  nm insbesondere die Emissionen bei 579 ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ ), 627 ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ -Komponente) und 705 nm ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ ) an Intensität

gewinnen. Insgesamt führt die Anregung in die Defektzentrenbande ( $\approx 300$  nm) im Zn-System zu einer deutlich gesteigerten Lumineszenzausbeute verglichen mit der Einstrahlung in den CT  $O^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$  der Mg-Reihe (Tabelle 1). Ein Nachleuchten der  $Eu^{3+}$ -Lumineszenz wird weder in den Mg-, noch in den Zn-haltigen Granaten beobachtet.

Am Beispiel der  $Eu^{3+}$ -aktivierten Granate durchgeführte Untersuchungen des Fluoreszenz-Raman-effekts [14] ermöglichen aufgrund der hohen Auflösung eine Analyse der Punktsymmetrie der fluoreszierenden  $Eu^{3+}$ -Zentren. Aus der Betrachtung des besonders aussagekräftigen Bereichs der äquivalenten Energie von 17 340 bis 16 750 cm<sup>-1</sup> geht hervor, daß für  $Y_{3-x}Gd_xMg_2GaGe_2O_{12}:Eu_{0,1}$  ( $x=0; 3$ ) der Übergang  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  erscheint und zweifach aufgespalten ist; im Bereich von  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  tritt ein Sextett auf. Für die analogen Zn-Granate ist  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  als deutlich intensiveres Singulett und  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  als verbreitetes Triplet zu erkennen. Da nach den Auswahlregeln für  $Eu^{3+}$  der Punktsymmetrie  $D_2$  (Position 24c; Raumgruppe Ia3d) der  $0 \rightarrow 0$ -Übergang verboten und der  $0 \rightarrow 1$ -Übergang maximal dreifach aufgespalten ist, läßt sich bereits am Auftreten von  $0 \rightarrow 0$  in den hier untersuchten Granaten die Gegenwart von zwei (Mg) bzw. einem (Zn)  $Eu^{3+}$ -Zentrum mit einer nach  $C_s$ ,  $C_n$  bzw.  $C_{nv}$  [15] erniedrigten Punktsymmetrie erkennen.

*Aktivierung mit  $Tb^{3+}$ :* In den Anregungsspektren der  $Tb^{3+}$ -Emission  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  des Systems  $Y_3Mg_2GaGe_2O_{12}:Tb_y$  (Abb. 7) treten neben den in die üblichen Bereiche fallenden  $4f \rightarrow 4f$ -Übergänge innerhalb der  $4f^8$ -Konfiguration des  $Tb^{3+}$  im energiereichen Teil der ersten spinverbotene  $f \rightarrow d$ -Übergang als breite Bande bei  $\approx 320$  nm auf. Im Gebiet des, in den diffusen Reflexionsspektren bei  $\approx 275$  nm (vgl. 3.1) auftretenden, ersten spin-erlaubten  $f \rightarrow d$ -Übergangs ist eine Doppelbande bei  $\approx 280$  und  $\approx 290$  nm zu erkennen. Aus der mit abnehmendem  $Tb^{3+}$ -Gehalt relativ zu den  $f \rightarrow f$ -Übergängen beobachtbaren Intensitätssteigerung insbesondere im energiereichen Teil (besonders ausgeprägt im Anregungsspektrum von  $^5D_3 \rightarrow ^7F_6$  (Abb. 7)) folgt eine Beteiligung von Gitterdefekten am Anregungsprozeß [16]. In den  $Gd$ -haltigen Granaten  $Y_{3-x}Gd_xMg_2GaGe_2O_{12}:Tb_y$  treten die  $Gd^{3+}$ -Anregungsbanden  $^8S_{7/2} \rightarrow ^6P_J$ ,  $^6I_J$  hinzu, deren Intensität mit steigendem  $x$  wächst. Relativ zu den  $4f \rightarrow 4f$ -Übergängen des  $Tb^{3+}$  ist mit steigendem  $y$  eine deutliche Intensitätssteigerung zu verzeichnen.

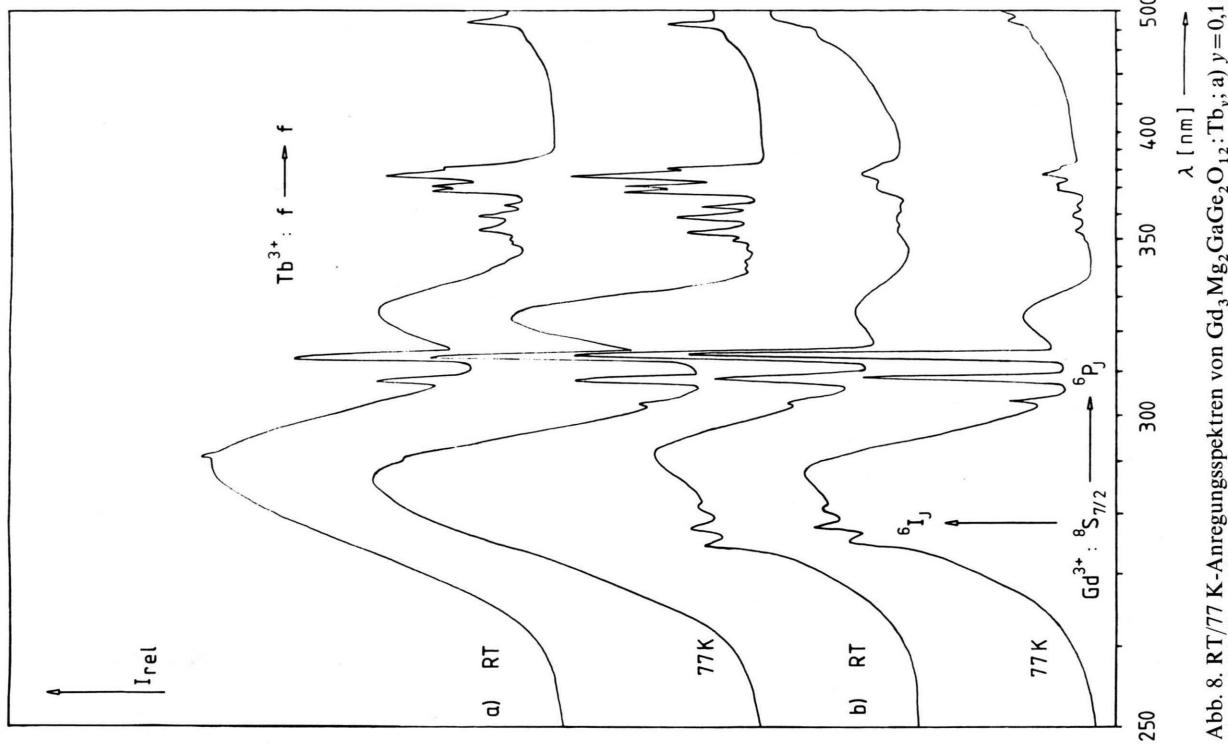


Abb. 8. RT/77 K-Anregungsspektren von  $\text{Gd}_3\text{Mg}_2\text{GaGe}_2\text{O}_{12}:\text{Tb}_3^+$ ,  
a)  $y=0,1$  ( $\lambda_E=545 \text{ nm}$ ),  
b)  $y=0,01$  ( $\lambda_E=545 \text{ nm}$ ).

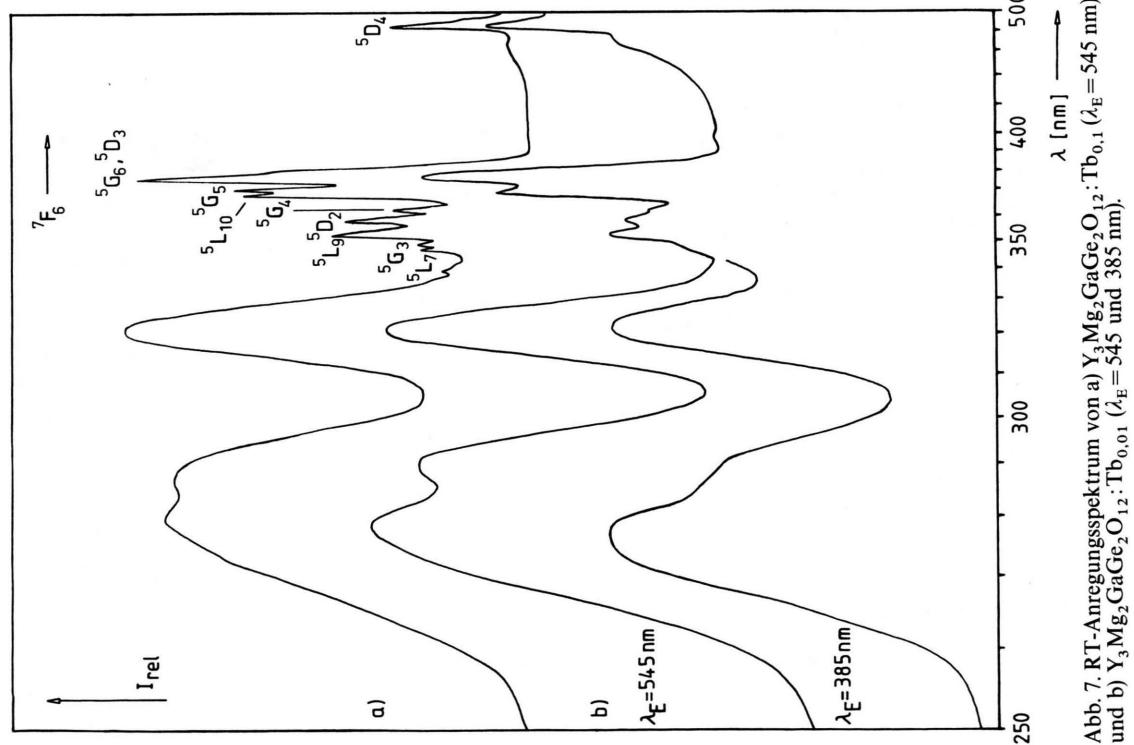


Abb. 7. RT-Anregungsspektrum von a)  $\text{Y}_3\text{Mg}_2\text{GaGe}_2\text{O}_{12}:\text{Tb}_{0,01}$  ( $\lambda_E=545 \text{ nm}$ )  
und b)  $\text{Y}_3\text{Mg}_2\text{GaGe}_2\text{O}_{12}:\text{Tb}_{0,01}$  ( $\lambda_E=385 \text{ nm}$ ).

Mit steigendem Gd-Gehalt lässt sich weiterhin im Gebiet der Defektzentrenabsorption um 290 nm ein deutlicher Intensitätszuwachs erkennen.

In den 77 K-Anregungsspektren (Abb. 8) gewinnen gegenüber RT – bei leicht geänderter Intensitätsverteilung der 4f-Übergänge von  $\text{Tb}^{3+}$  – insbesondere die  $\text{Gd}^{3+}$ -Anregungsbanden sowie der erste f → d-Übergang des  $\text{Tb}^{3+}$  ( $\approx 340$  nm) an Intensität, während im Gebiet um 285 nm eine Reduktion der Halbwertsbreite auf der energiearmen Flanke erkennbar ist.

Die Anregungsspektren des analogen Zn-Systems gleichen qualitativ denjenigen der entsprechenden Mg-Granate. Infolge der verstärkt auftretenden Gitterdefekte wird im Bereich um 285 nm eine Bandenverbreiterung beobachtet; zusätzlich treten die  $\text{Gd}^{3+}$ -Anregungsbanden mit verminderter Intensität auf.

Die  $\text{Tb}^{3+}$ -aktivierten Granate  $\text{Y}_{3-x}\text{Gd}_x\text{Mg}_2\text{GaGe}_2\text{O}_{12}:\text{Tb}_y$  zeigen für  $x=0$  unabhängig von der Anregungswellenlänge und Temperatur ausschließlich  $\text{Tb}^{3+}$ -Emission, wobei ebenso wie in CL das Verhältnis der von  $^5\text{D}_3$  bzw.  $^5\text{D}_4$  ausgehenden Emissionen mit sinkendem  $y$  stark zugunsten der ersten verschoben wird. Kleinere Verschiebungen in den  $^5\text{D}_3/{}^5\text{D}_4$ -Verhältnissen sowie in der Feinstruktur innerhalb der einzelnen Multipletts sind bei Variation der Anregungswellenlänge beobachtbar. Für  $x>0$  resultiert zusätzlich bei Anregung in die  $\text{Gd}^{3+}$ -Übergänge neben einer  $\text{Tb}^{3+}$ -Emission eine gegenüber den reinen Wirtsgittern stark reduzierte  $\text{Gd}^{3+}$ -Emission. Einer Übersicht der unter verschiedenen Anregungswellenlängen erzielten Lumineszenzintensität der  $\text{Tb}^{3+}$ -Emission (Tab. 1) ist zu entnehmen, daß ebenso wie in CL für  $y=0,1$  die höchsten Lumineszenzausbeuten erhalten werden. Bei Einstrahlung in den ersten f → d-Übergang des  $\text{Tb}^{3+}$  ( $\lambda_A \approx 320$  nm) sind ebenso wie bei 4f → 4f-Anregung die Werte praktisch unabhängig vom Y/Gd-Verhältnis. Dagegen führt Einstrahlung in den  $\text{Gd}^{3+}$ -Übergang  $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{P}_J$  ( $\approx 313$  nm) aufgrund des zunehmenden Energietransfers  $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$  zu einer Steigerung der  $\text{Tb}^{3+}$ -Emission. Die höchsten Werte werden für  $x=3$  bei Einstrahlung im Bereich der Absorptionsbande der Gitterdefekte erhalten. Für M = Mg entspricht der Wert  $\approx 70\%$  des Standardleuchtstoffs YAG :  $\text{Tb}^{3+}$  (P 53).

In gleicher Weise wie die  $\text{Pr}^{3+}$ -aktivierten Granate  $\text{Y}_{3-x}\text{Gd}_x\text{Mg}_2\text{GaGe}_2\text{O}_{12}$  zeigen die  $\text{Tb}^{3+}$ -aktivierten Verbindungen ein verzögertes An- und Abklingverhalten der  $\text{Tb}^{3+}$ -Emission bei kurzwelliger Anregung ( $\lambda_A \leq 325$  nm). Abkühlen auf 77 K der kurzzeitig be-

strahlten Probe führt zu einer Löschung der Lumineszenz, die beim Erwärmten wieder sichtbar wird. Im Zn-System wird dagegen ein, allerdings verkürztes, Nachleuchten der  $\text{Tb}^{3+}$ -Emission auch bei 77 K beobachtet.

#### 4. Diskussion

Im reinen Wirtsgittersystem  $\text{Y}_{3-x}\text{Gd}_x\text{Mg}_2\text{GaGe}_2\text{O}_{12}$  liegt der Bandabstand für  $x=0$  bei  $\approx 220$  nm ( $\approx 5,7$  eV) und verringert sich für  $x=3$  leicht auf  $\approx 5,3$  eV. Die Anwesenheit zusätzlicher, auf die Gegenwart von Defekten zurückführbarer Energieniveaus innerhalb der verbotenen Zone geht aus den in CL im Bereich um 400 und 750 nm auftretenden Emissionen hervor. Aus den mit steigendem  $x$  beobachtbaren Intensitätsverschiebungen ist in Übereinstimmung mit den diffusen Reflexionsspektren eine Änderung in Art und Anzahl der Gitterdefekte zu erkennen. Die weitgehende Lagekonstanz der einzelnen Emissionsmaxima (bei variablem  $x$ ; Abb. 2) weist auf den lokalisierten Charakter der emittierenden Zustände hin.

Eine analoge Defektlumineszenz zeigen die entsprechenden Zn-Granate  $\text{Y}_{3-x}\text{Gd}_x\text{Zn}_2\text{GaGe}_2\text{O}_{12}$ . Infolge der geänderten Defektstruktur tritt in CL ein Emissionsmaximum bei  $\approx 450$  nm auf. Im Gegensatz zu der in PL nicht lumineszierenden Mg-Reihe wird hier in PL bei 77 K eine gegenüber CL energieärmer verschobene Defektemission bei  $\approx 460$  nm beobachtet, deren zugehöriges Anregungsmaximum bei  $\approx 265$  nm liegt.

In den Gd-haltigen Granaten konkurriert der Aktivator  $\text{Gd}^{3+}$  in CL mit den jeweiligen Defektzentren um die Rekombinationsenergie der  $e^-h^+$ -Paare. Aufgrund seines geringeren Einfangquerschnitts [5] bleibt die Emission schwach und geht infolge der mit steigendem  $x$  wachsenden Anzahl an Defektzentren (vgl. 3.1 bzw. 3.2) weiter zurück.

Die Aktivatoren  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$  und  $\text{Tb}^{3+}$  verfügen über f → d-Übergänge knapp unterhalb der Absorptionskante des Gitters und wirken in CL als Defektelektronenfalle. Wie das beobachtete Nachleuchten zeigt, sind am Anregungsprozeß zusätzlich die in Analogie zu [17] als Elektronenfallen wirkenden Defektzentren des Gitters beteiligt. Ihre Funktion besteht darin, das Elektron auf den Aktivator, der bereits ein Defektelektron gefangen hat, zu übertragen. Die Rekombination von  $e^-$  und  $h^+$  führt anschließend zur Aktivatorlumineszenz. Eine am Beispiel des Aktiva-

tors  $Tb^{3+}$  durchgeführte Untersuchung der Konzentrationsabhängigkeit des Emissionsverhaltens zeigt, daß für eine kleine  $Tb^{3+}$ -Konzentration ( $y=0,001$ ) der Elektronentransfer zwischen Defektzentren und Aktivator unvollständig bleibt und neben der Aktivatoremission eine schwache Defektzentremission sichtbar ist (Abb. 5); dagegen läßt sich für  $y \geq 0,01$  nur noch die  $Tb^{3+}$ -Emission beobachten.

Der Aktivator  $Eu^{3+}$  fungiert in CL aufgrund seines paritätserlaubten CT als Elektronenfalle und konkurriert somit direkt mit den ebenfalls als Elektronenfallen wirkenden Defektzentren des Gitters um die im Anregungsprozeß entstandenen mobilen Elektronen. Bedingt durch den hohen Einfangquerschnitt der Defektzentren findet eine Rekombination der Ladungsträger bevorzugt an diesen, mit anschließender strahlungsloser Desaktivierung statt, so daß die  $Eu^{3+}$ -Ionen nur mit geringer Strahlungsleistung und ohne Nachleuchten emittieren.

Ebenso wie in CL zeigt das in PL nach kurzwelliger Einstrahlung für die  $Pr^{3+}$ - sowie  $Tb^{3+}$ -aktivierten Granate beobachtete lange Nachleuchten der Aktivatoremission eine Beteiligung von Defektzentren an, das mit der Gegenwart von als Elektronenfallen wirkenden Defektzentren [3, 4, 10, 17] und durch den unter [4] aufgeführten Lumineszenzmechanismus deutet werden kann. In Übereinstimmung mit den diffusen Reflexionsspektren lassen sich die Defektzentren in den  $Pr^{3+}$ - bzw.  $Tb^{3+}$ -aktivierten Mg-Granaten über eine breite Bande bei  $\approx 280$  nm anregen, die den bei ähnlichen Energien befindlichen  $f \rightarrow d$ -Übergängen überlagert ist. Aus der mit steigendem  $x$  beobachteten Verschiebung nach kleineren Energien folgt eine Abhängigkeit der gebildeten Defektzentren vom  $Y/Gd$ -Verhältnis.

Bei Austausch von  $Mg^{2+}$  durch das  $d^{10}$ -konfigurierte  $Zn^{2+}$  läßt sich, in Übereinstimmung mit den diffusen Reflexionsspektren, in PL im System  $Y_{3-x}Gd_xZn_2GaGe_2O_{12}:Tb_{0,1}$  eine deutlich intensivere und nach niedrigeren Energien verbreiterte Anregungsbande der Defektzentren beobachten. Entsprechend ist unter kurzwelliger Anregung das An- und Abklingen der  $Tb^{3+}$ -Emission bei RT stark verzögert und selbst bei 77 K beobachtbar.

- [1] D. J. Robbins, B. Cockayne, B. Lent, C. N. Duckworth u. F. Mansfield, in: Proc. 12th Rare Earth Research Conference 1976, Denver Research Institute, Denver 1976, p. 1004.
- [2] D. J. Robbins, B. Cockayne, B. Lent, C. N. Duckworth u. J. L. Glasper, Phys. Rev. B **19**, 1254 (1979).

Entsprechend der Funktion von  $Eu^{3+}$  als Elektronenfalle ist in den  $Eu^{3+}$ -aktivierten Granaten keine positive Beteiligung der Defektzentren am Lumineszenzmechanismus feststellbar.

Aus den in den Anregungsspektren der mit  $Pr^{3+}$ -,  $Eu^{3+}$ - bzw.  $Tb^{3+}$ -aktivierten Gd-haltigen Granate auftretenden  $Gd^{3+}$ -Übergängen  $^8S_{7/2} \rightarrow ^6P_J$ ,  $^6I_6$  folgt eine Energieübertragung von  $Gd^{3+}$  auf den Aktivator, die mit steigendem Gd-Gehalt und/oder sinkender Aktivatorkonzentration zunimmt. Die mittleren  $Gd^{3+}$ - $Gd^{3+}$ -Abstände (berechnet nach [18]) sinken im System  $Y_{3-x}Gd_xMg_2GaGe_2O_{12}$  von 7,8 ( $x=0,5$ ) über 6,2 ( $x=1,0$ ), 5,4 ( $x=1,5$ ) auf 4,3 Å ( $x=3$  sowie  $Gd_3Zn_2GaGe_2O_{12}$ ). Unter Übertragung der von de Vries et al. [19] am System  $Y_{3-x}Gd_xTe_2Li_3O_{12}$  gewonnenen Ergebnisse ist für  $x \geq 1,5$  mit einer Mobilität der Anregungsenergie zu rechnen. In Übereinstimmung mit dem Experiment nimmt daher mit steigenden Gd-Gehalt die Wahrscheinlichkeit einer Energieübertragung  $Gd^{3+} \rightarrow (Gd^{3+})_n \rightarrow$  Aktivator zu (vgl. Tab. 1), gleichzeitig erfolgt eine Lösung der  $Gd^{3+}$ -Emission. Bei 77 K ist dagegen die Energiewanderung im  $Gd^{3+}$ -Untergitter behindert, woraus eine gesteigerte  $Gd^{3+}$ -Emission resultiert. Die gegenüber der analogen Mg-Reihe im System  $Y_{3-x}Gd_xZn_2GaGe_2O_{12}:Tb_{0,1}$  stark verringerte Intensität der  $Gd^{3+}$ -Anregungsbanden weist auf einen reduzierten Energietransfer  $Gd^{3+} \rightarrow (Gd^{3+})_n \rightarrow Tb^{3+}$  hin, der auf einen verstärkten Einfang der im  $Gd^{3+}$ -Untergitter mobilen Anregungsenergie durch die im Zn-System vorhandene erhöhte Zahl an Defektzentren zurückzuführen ist.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie für die Unterstützung der Untersuchung. J. Wiehl dankt der Landesgraduiertenförderung Baden-Württemberg für die Gewährung eines Stipendiums. Herrn Dr. U. Viohl, Noika Graetz GmbH, Esslingen gilt unser Dank für die Durchführung der REM-, EDAX-, und AAS-Untersuchungen. Wir danken der Firma Rhône-Poulenc für die Überlassung von Seltenerd-Oxiden und -Fluoriden. Frau A. Ehmann gilt unser Dank für ihre Hilfe.

- [3] R. Hirrl, J. Wiehl, W. Wischert u. S. Kemmler-Sack, phys. stat. sol. (a) **111**, 629 (1989).
- [4] R. Hirrl, J. Wiehl, W. Wischert u. S. Kemmler-Sack, phys. stat. sol. in press.
- [5] D. J. Robbins, B. Cockayne, B. Lent u. J. Glasper, J. Electrochem. Soc. **126**, 1556 (1979).

- [6] D. J. Robbins, B. Cockayne, J. Glasper u. B. Lent, *J. Electrochem. Soc.* **126**, 1221 (1979).
- [7] D. J. Robbins, *J. Electrochem. Soc.* **127**, 2694 (1980).
- [8] L. Ozawa, *J. Electrochem. Soc.* **128**, 140 (1981).
- [9] S. Geller, C. E. Miller u. R. G. Treuting, *Acta Cryst.* **13**, 179 (1960).
- [10] J. Wiehl, R. Hirrle, W. Wischert u. S. Kemmler-Sack, *phys. stat. sol. (a)* **111**, 629 (1989).
- [11] A. J. de Vries u. G. Blasse, *Mat. Res. Bull.* **21**, 683 (1986).
- [12] G. Blasse u. A. Bril, *Philips Res. Rep.* **22**, 481 (1967).
- [13] M. J. Fuller, *J. Electrochem. Soc.* **128**, 1381 (1981).
- [14] J. Wiehl, *Dissertation Tübingen*, 1989.
- [15] G. Blasse u. A. Bril, *Philips Res. Rep.* **21**, 368 (1966).
- [16] T. Hoshina, *J. Chem. Phys.* **50**, 5158 (1967).
- [17] Ph. Avouris u. T. N. Morgan, *J. Chem. Phys.* **74**, 4347 (1981).
- [18] M. Tachiante, A. Arbus, M. T. Fournier u. J. C. Cousseins, *J. Less-Common Met.* **12**, 83 (1985).
- [19] A. J. de Vries, H. S. Kiliaan u. G. Blasse, *J. Solid State Chem.* **65**, 190 (1986).