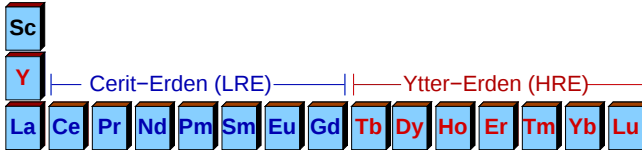


Lanthanoide – Seltene Erden

6. Lumineszenz-Materialien



Vorlesung WS 2021/2022



1. **Einleitung** ✓
2. **Atomare physikalische Eigenschaften** ✓
3. **Chemische Eigenschaften** ✓
4. **Halogenide** ✓
5. **Oxide, Oxidhalogenide und Sulfide** ✓
6. **Lumineszenz-Materialien**
 - 6.1. Grundlagen elektronischer Übergänge (Wdh. PC), Farbigkeit
 - 6.2. $4f \mapsto 4f$ -Übergänge
 - 6.2.1. Laser ✓
 - 6.2.2. Displays ➡
 - 6.2.3. Weitere Anwendungen und Effekte
 - 6.3. $5d \mapsto 4f$ -Übergänge
 - 6.3.1. Weiße LEDs
 - 6.3.2. Weitere Anwendungen: Szintillations-Detektoren, Nachleuchtpigmente
7. **Komplexe, inkl. Anwendungen in Technik und Medizin**
8. **Metalle und Legierungen, inkl. Magnetmaterialien**

① Einleitung, Grundlagen

② $4f \mapsto 4f$ -Übergänge

I: Lasermaterialien

II: Leuchtstoffe für Displays

III: Weitere Anwendungen und Effekte

③ $5d \mapsto 4f$ -Übergänge

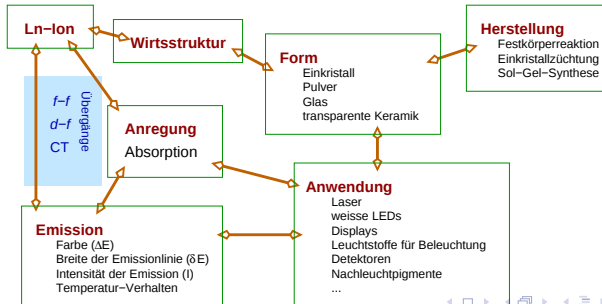
I: Leuchtstoffe für weisse LEDs

II: Weitere Anwendungen

④ Literatur und Links

Einleitung, Gliederung von Kapitel 6

- ▶ Leuchtstoffe = Phosphore = Lumineszenz-Materialien
 - Emission: elektronische Übergänge im VIS bis IR
 - Anregung: zumeist ebenfalls durch elektromagnetische Strahlung in diesem Bereich
- ▶ Anwendungsgebiete
 - Festkörper(Solid state, ohne Dioden)-Laser: Schneiden, Medizin, Messtechnik, Optoelektronik, Forschung ...
 - Lichttechnik: Fluoreszenz-Röhren, Plasma-Displays, (weisse) LEDs
 - Szintillatoren: Detektoren in Medizin und Forschung
 - Sicherheitsfarben und -pigmente: Banknoten, Gebäudesicherheit etc.
 - 'Upconversion'-Phosphore: transparente Displays, Solarzellen/PV
 - ...



- ▶ Leuchtstoffe = Phosphore = Lumineszenz-Materialien
 - Emission: elektronische Übergänge im VIS bis IR
 - Anregung: zumeist ebenfalls durch elektromagnetische Strahlung in diesem Bereich
- ▶ Anwendungsgebiete
 - Festkörper(Solid state, ohne Dioden)-Laser: Schneiden, Medizin, Messtechnik, Optoelektronik, Forschung ...
 - Lichttechnik: Fluoreszenz-Röhren, Plasma-Displays, (weisse) LEDs
 - Szintillatoren: Detektoren in Medizin und Forschung
 - Sicherheitsfarben und -pigmente: Banknoten, Gebäudesicherheit etc.
 - 'Upconversion'-Phosphore: transparente Displays, Solarzellen/PV
 - ...
- ▶ einheitlich
 - Energien/Farbe ΔE ; I (Auswahlregeln), δE (Linienbreiten, Übergangs/Relaxations-Zeiten)
 - Unterschiede: $4f \mapsto 4f - 5d \mapsto 4f - (+CT)$ -Übergänge
- ▶ Einteilung Kapitel 6:
 - 1 Grundlagen elektronischer Übergänge (Wdh. PC), Farbigkeit
 - weitere Einteilung nach Übergängen:
 - 2 $4f \mapsto 4f$ -Übergänge: I: Laser; II: Displays, III: Weitere Anwendungen
 - 3 $5d \mapsto 4f$ -Übergänge: I: weisse LEDs, II: Sonstige Anwendungen

↦ energetische Lage der Zustände im freien Ion, s. Kap. 2

↦ Intensitäten der Übergänge ↦ Auswahlregeln für elektronische Übergänge

① **Paritätsverbot:** $g \mapsto g$ - und $u \mapsto u$ -Übergänge verboten

- Übergangswahrscheinlichkeit: $W \propto \int \psi_{gr} \mathbf{D} \psi_{ex} dV$
- mit $\mathbf{D} = \mu \vec{r}$ (Dipolmoment-Operator)
- s : gerade, p : ungerade, d : gerade, f : ungerade
- $f \mapsto f$ -Übergänge paritätsverboten, wenn Ln in zentrosymmetrischer Umgebung

② **Laporte-Verbot:** $\Delta L = \pm 1$

- wegen Drehmoment des Photons $l = 1 \mapsto$ Auswahlregel $\Delta L = \pm 1$
- nur $\psi_{gr,ex}$ des Elektrons, das angeregt wird, muss berücksichtigt werden
- $f \mapsto f$ -Übergänge verboten ($\epsilon \approx 10^0 \frac{\text{L}}{\text{mol cm}^{-1}}$)
- $f \mapsto d$ -Übergänge erlaubt ($\epsilon \approx 10^3 - 10^4 \frac{\text{L}}{\text{mol cm}^{-1}}$)

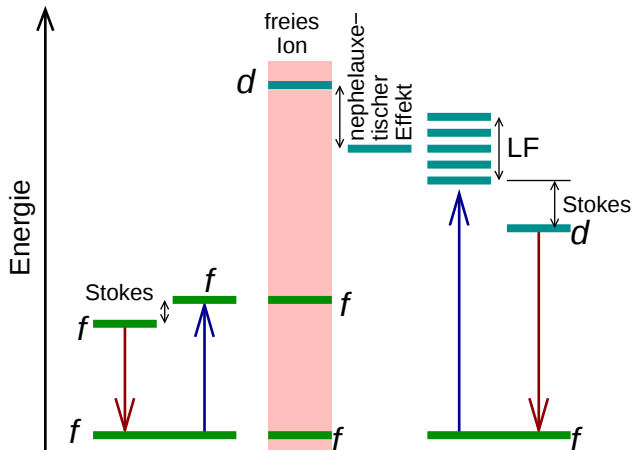
③ **Spinverbot:** $\Delta S = 0$

- weniger strikt, da bei Ln die Grenze der RS-Kopplung erreicht ist
- Übergang zur JJ -Kopplung
- L und S weniger definiert
- Auswahlregeln zu Spin- und Bahn-Moment ↦ J -Auswahlregeln ($\Delta J = 0, \pm 1$)

¹ Extinktionskoeffizienten der Absorption

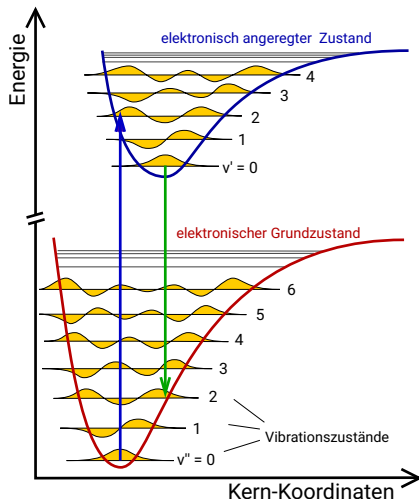
Grundlagen optischer Übergänge II: Prinzip der Übergänge in Ln

- d -Niveaus durch die Umgebung energetisch weiter aufgespalten (s.u)
- für alle Übergänge → STOKES-Shift



Grundlagen optischer Übergänge III: FRANCK-CONDON-Prinzip

- ▶ BORN-OPPENHEIMER-Näherung gut erfüllt, da
 - elektronische Übergänge: fs-Bereich
 - vibronische Übergänge: ps-Bereich
- ▶ $\mapsto$ vertikale Pfeile für Übergänge
- ▶ FRANCK-CONDON-Übergänge nur in Bereich hoher Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte
- ▶ τ angeregter Zustände relativ lang:
 - erlaubte $d \mapsto f$ -Übergänge: ns
 - paritätsverbotene $f \mapsto f$ -Übergänge: μ s bis ms
- ▶ nach Anregung $\mapsto$ Reorganisation des angeregten Systems durch Vibrationen
- ▶ $\mapsto E_{ab} - E_{em} = \Delta E = \text{STOKES-Shift}$



10^{-15} : fs; 10^{-12} : ps; 10^{-9} : ns; 10^{-6} : μ s; 10^{-6} : ms

► radiale Verschiebung der Potentialkurven

- f (Relaxation des chemischen Systems)
- f (Orbitaltyp) (mittlere Radien)
- f (WW mit Liganden) (nephelauxetischer Effekt)

► Linienbreite δE des Emissions-Übergangs

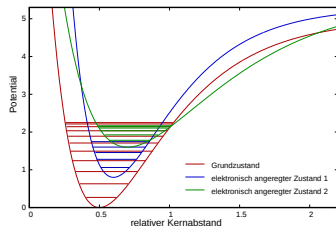
- f (radiale Verschiebung)
- $f(T)$ (Population der Schwingungsniveaus)
($k_B T \approx 0.026 \text{ eV} = 208 \text{ cm}^{-1}$ bei 300 K)

► Thermisches Quenchen (T_Q)

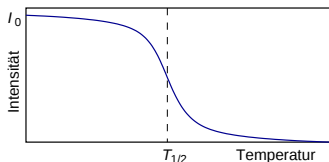
- T -Abhängigkeit der Intensität der Emission*:

$$I(T) = \frac{I_0}{1 + B e^{-\frac{E}{kT}}}$$

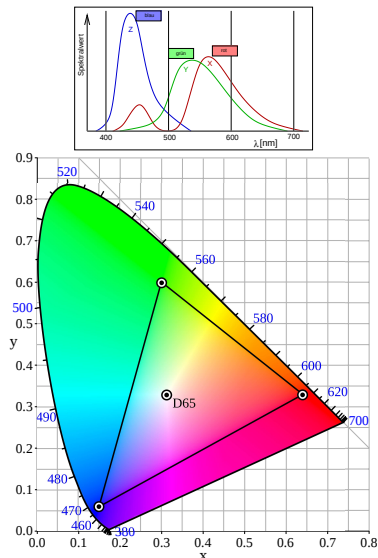
- B : Frequenzfaktor; E : Aktivierungsenergie
- $T_{1/2}$ als Kriterium für thermisches Quenchen
- $T_{1/2} = f$ (radialer Verschiebung, Unterschiede in Potentialbreiten)
- am Kreuzungspunkt der Kurven $\mapsto$ strahlungslose Übergänge



radiale Verschiebung	klein	gross
Breite der Potentiale	ähnlich	unterschiedlich
STOKES-Shift	klein	gross
Linienbreiten	klein	gross
T_Q	gross	klein
typisch für	$f \mapsto f$	$d \mapsto f$



- ▶ Grundfarben (Abhängigkeit von $\lambda \Leftrightarrow$)
 - $x(\lambda)$ (rot)
 - $y(\lambda)$ (grün)
 - $z(\lambda)$ (blau)
- ▶ Farben, die ein durchschnittliches menschliches Auge wahrnehmen kann
 - CIE*-Farbraum $\Leftrightarrow$
- ▶ gebogener Rand: reines, monochromatisches Licht, maximal gesättigte Farben
- ▶ Purpurlinie: gesättigte Farben, die nur durch Mischung von rot und blau entstehen können
- ▶ additive Farbmischung im Diagramm
 - entlang jeder Linie zwischen 2 Punkten
 - im Dreieck zwischen 3 Punkten



*CIE = Commission Internationale de l'Eclairage

① Einleitung, Grundlagen

② $4f \mapsto 4f$ -Übergänge

I: Lasermaterialien

II: Leuchtstoffe für Displays

III: Weitere Anwendungen und Effekte

③ $5d \mapsto 4f$ -Übergänge

I: Leuchtstoffe für weisse LEDs

II: Weitere Anwendungen

④ Literatur und Links

① Einleitung, Grundlagen

② $4f \mapsto 4f$ -Übergänge

I: Lasermaterialien

II: Leuchtstoffe für Displays

III: Weitere Anwendungen und Effekte

③ $5d \mapsto 4f$ -Übergänge

I: Leuchtstoffe für weisse LEDs

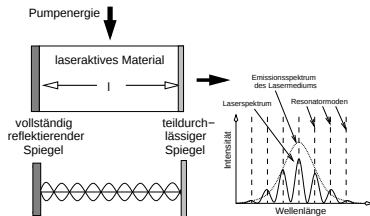
II: Weitere Anwendungen

④ Literatur und Links

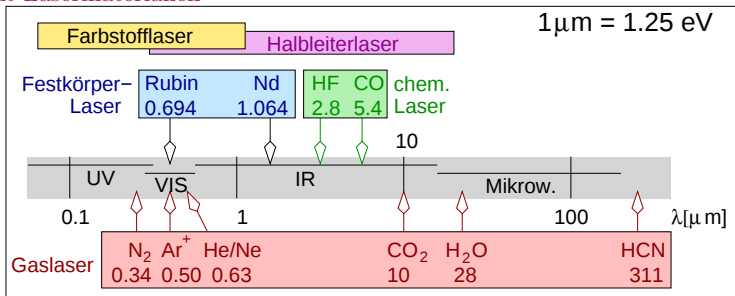
Laser: Prinzip

LASER = **L**ight **A**mplification by **S**timulated **E**mission of **R**adiation

- ▶ monochromatische und kohärente Strahlung
- ▶ CW oder gepulst
- ▶ Leistungen von 1 mW (Laserpointer) bis 3 kW (CO₂-Laser für Materialbearbeitung)

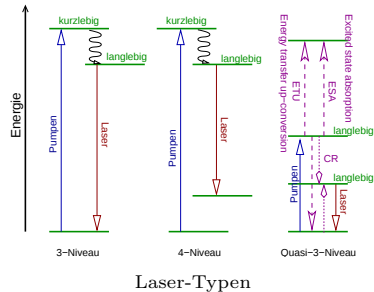


Übersicht Lasermaterialien





- ▶ Laser-Übergänge: diverse, i.A. Spin-erlaubte $4f \mapsto 4f$ -Übergänge
- ▶ Besetzungsumkehr oberes $\leftrightarrow$ unteres Laser-Niveau
- ▶ Lasertypen, nach Zahl der Niveaus:
 - 3-Niveau-Laser: z.B. Rubin-Laser $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$
 - 4-Niveau-Laser: z.B. Nd:YAG (s.u.)
 - Quasi-3-Niveau-Laser
- ▶ Ln : $\Delta E_{4f \mapsto 4f}$ klein $\mapsto$ IR-Laser
 - verbreitet in der Medizin, Zahnmedizin
 - Augen-schonend
 - Transparenz des Materials (Glas) limitiert Anwendung
 - $\lambda > 1550 \text{ nm} \mapsto$ unsichtbar für Nachtsichtgeräte (Militär)

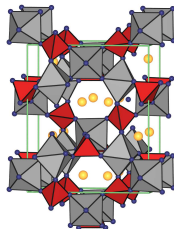


- ▶ Linienbreiten δE
 - in einkristallinen Materialien: 1-10 nm
 - in Gläsern: 50-200 nm
- ▶ mit Abstand wichtigstes Laser-Ion: Nd^{3+} (f^3 , ${}^4\text{I}_{9/2}$) $\downarrow$

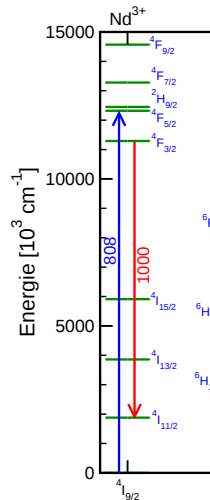
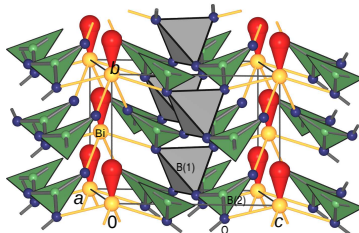
Nd-Festkörperlaser

- ▶ optisch gepumpt mit HL-Dioden (z.B. λ : 808, 900 nm)
(DPSSLs: Dioden-gepumpte FK-Laser)
 - ▶ häufigstes Wirtsmaterial: YAG (Granat)
 - ▶ oberes Laser-Niveau: $^4F_{3/2}$ (metastabil, 230 μ s)
 - ▶ Laser-Übergänge (inkl. VIS durch SHG**)
- 1064 nm $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2} \mapsto 532$ nm (grün, z.B. Laserpointer)
946 nm $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2} \mapsto 473$ nm (blau)
- ▶ NLO*-Materialien für SHG**:

KTP: $\text{KTiO}(\text{PO}_4)$ (RG $Pna2_1$)



BIBO: BiB_3O_6 (RG $C2$)



* nicht-linear optisch; ** 'second harmonic generation'

Laser-Übergänge anderer Seltenerd-Ionen

- ▶ alle optisch gepumpt, HL-Dioden (z.B. 808, 900 nm, blaue Pfeile)
- ▶ Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+}
- ▶ einige IR-Laserübergänge (rote Pfeile) mit Anwendungsgebieten

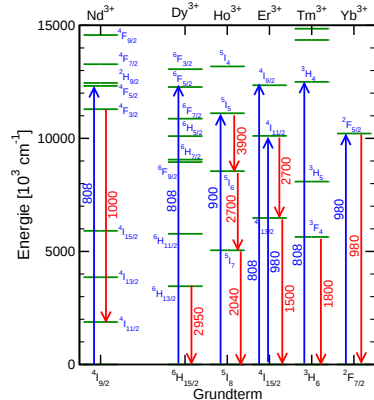
Dy:YAG $\lambda=2950 \text{ nm}$ (${}^6\text{H}_{13/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$)

Er:YAG $\lambda=2700 \text{ nm}$ (${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$): Medizin, Zahnmedizin (gute Absorption durch Apatit)

Tm:YAG $\lambda=1800 \text{ nm}$ (${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$) LIDAR (3D-Laserscanner), Materialbearbeitung, Koagulierung (Wasserabsorption)

Yb:YAG $\lambda=980 \text{ nm}$ (${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$) LIDAR (3D-Laserscanner), Materialbearbeitung (bis 10 kW cw)

- ▶ auch hier dominierendes Wirtsmaterial: Einkristalle von YAG ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$)



Laser-Übergänge im DIEKE-Diagramm
(Wellenlängen in [nm])

► einkristalline Wirtsmaterialien

- Granate (YAG): $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$; kubisch, RG $Ia\bar{3}d$, Ln auf 2.22-Lage
- YVO_4 , Zirkon-Typ; tetragonal, RG $I4_1/amd$, $PG(Ln)$: $\bar{4}m2$
- LiYF_4 (YLF), Scheelit-Typ; tetragonal, RG $I4_1/a$, $PG(Ln)$: $\bar{4}$
- seltener: CaLnAlO_4 , $\text{KLn}(\text{WO}_4)_2$, $\text{LnAl}_3(\text{BO}_3)_4$ (Hunit)
- speziell: YCOB:Nd ($\text{YCa}_4(\text{O})(\text{BO}_3)_3$ (RG Cm), Lasermaterial mit Selbstfrequenzverdopplung

► Gläser als Wirtsmaterialien

- Fluoridozirkonat (FZ)-Gläser (Basis ZrF_4 , s. Kap. 4.)

► Anforderungen an Wirtsmaterialien

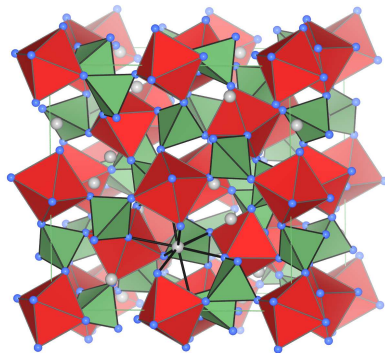
- geometrisch passende Plätze für die Laser-Ionen (häufig Y^{3+} -Salze)
- azentrische Lagesymmetrie für die Laser-Ionen
- transparent für Licht der Laserwellenlänge
- ohne optisch aktive Ln -Ionen
- mechanische Härte
- chemische Stabilität
- 'optisch isotrop'
- keine inneren Spannungen und Variationen des Brechungsindex
 $\mapsto$ Herstellung mit optimierten Züchtungsverfahren $\Downarrow$

Wirtsgitter: Granat-Struktur (z.B. YAG, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$)

- ▶ allgemeine Formel: $A_3B_2C_3O_{12}$
- ▶ **Struktur:**
 - KKP: $[\text{BO}_{6/2}]$ -Oktaeder und $[\text{CO}_{4/2}]$ -Tetraeder
 - im Verhältnis 2:3
 - fast linear über O-Liganden verknüpft
→ guter Superaustausch
 - Y/Ln: Wyckoff-Lage 24 c, PG 2.22 → azentrisch, Paritätsverbot!
 - Kristallklasse $m\bar{3}m$ (Indikatrix = Kugel
→ optisch isotrop)



	A_3	B_2	C_3	Magnetismus
Grossular	Ca_3	Al_2	Si_3	-
Uvarovit	Ca_3	Cr_2	Si_3	-
Andradit	Ca_3	Fe_2	Si_3	-
YIG	Y_3	Fe_2	Fe_3	ferrimagnetisch
YAG	Y_3	Al_2	Al_3	-



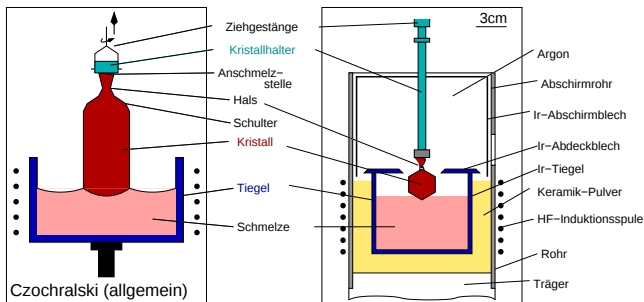
- ▶ bekannt seit 1918, besonders für Metalle und Halbleiter in Gebrauch
- ▶ Jan Czochralski (polnischer Chemiker, 1885-1953)
- ▶ Kristallisation aus stöchiometrischer Schmelze
- ▶ bekannt von Züchtung von Elementarsilicium-Einkristallen für Halbleiter-Zwecke
- ▶ heute sehr wichtiges Verfahren auch für Laser-Kristalle
- ▶ Links zu Fotos von Laser-Kristallen:
 - [Kochur-Webseiten](#) (Archiv)
 - www.bjpcrystal.de (auch SHG-Materialien)



Jan Czochralski (1885-1953)*

* www.ptwk.org.pl

Granate nach CZOCHRALSKI



► Anlage/Vorgehen:

- Ir-Tiegel, Oxide vorlegen
 - Züchtung unter Argon (wegen Tiegel-Abbrand)
 - Keim eintauchen
 - leichte Drehung beim Ziehen (gerade Wachstumsfront)
- ✓ sehr gute Kristalle, da langsames Wachstum (ca. 1mm/h)
- ✓ orientierte Züchtung durch Keim möglich
- ✗ Probleme mit Tiegeln
- ✗ nur kongruent schmelzende Verbindungen ($T_M(\text{YAG}) = 1970\text{ }^{\circ}\text{C}$)

① Einleitung, Grundlagen

② $4f \mapsto 4f$ -Übergänge

I: Lasermaterialien

II: Leuchtstoffe für Displays

III: Weitere Anwendungen und Effekte

③ $5d \mapsto 4f$ -Übergänge

I: Leuchtstoffe für weisse LEDs

II: Weitere Anwendungen

④ Literatur und Links

► **ab ca. 1965:** Röhrenmonitore/Fernseher (**CRT**=Kathodenstrahl-Röhren)

- Anregung von Leuchtstoffen mittels Elektronenstrahl
- zunächst nur grün (G) auf schwarz
- später RGB mit additiver Farbmischung
- typische Leuchtstoffe, z.B. für Farbfernseher

P22R $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$

P22G $\text{ZnS}:\text{Cu}+\text{Al}$

P22B $\text{ZnS}:\text{Ag}+\text{Co}$

► **1997-2005: PDP** (Plasma Display Panel)

- für größere Monitore/Fernseher
- Anregung von drei Leuchtstoffen mit Xe-Dampf-Lampe (VUV: 147 und 172 nm, alle 5ms)
- Leuchtstoffe (vgl. Leuchtstoffröhren)

ROT: $(\text{Y},\text{Gd})\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}$

GRÜN: ZSM: $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$

BLAU: BAM: $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$

► **ab ca. 2000** dominierend: LCD/OLEDs etc.

(Flüssigkristall-Bildschirme, weisse LEDs als Backlight)

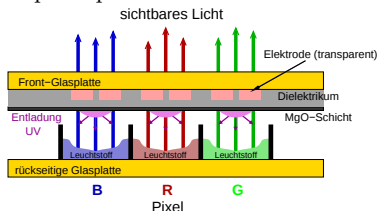
► neu: μm -HL-LEDS

► für sehr grosse Projektionsmontioren: **LPD** (Laser Pixel Display)

- Aktivierung von Leuchtstoffen mit Lasern (Fa. Prysm Ltd.) (**Erklärung, Video**)

Prinzip der/Anforderungen an Leuchtstoffe

► Funktionsprinzip PDP:

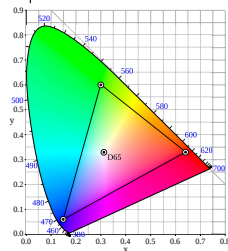
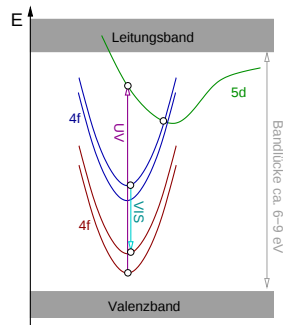


► Übergänge im Leuchtstoff: ⇔

- Absorption: direkte Anregung in $5d$ -Zustände
- strahlungslose Übergänge in geeignete hochliegende f -Niveaus
- $f \mapsto f$ -Emission: klare Farben, schmale Linienbreiten

► EBU*-Bereiche für Standardphosphore im CIE-Diagramm (3 ○ = sRGB) ⇔

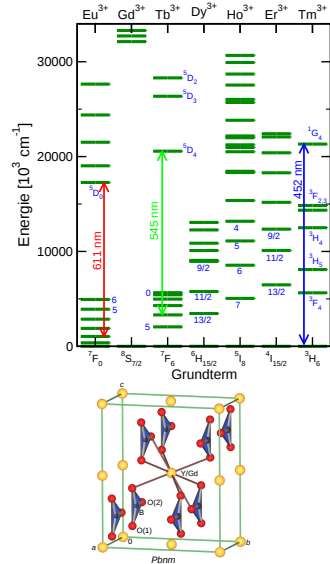
- Relaxationszeiten < 10 ms, strahlungs- und T -stabil
- geeignete Ln -Ionen (+ Wirte) nach Farben ↓



*European Broadcasting Union

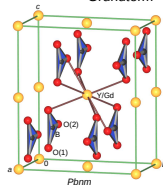
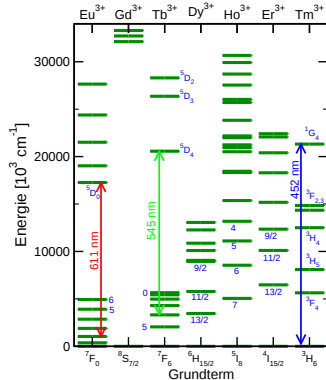
Rote Farbpunkte

- ▶ praktisch ausschliesslich Eu^{3+} -Ionen
- ▶ $\lambda = 611 \text{ nm}$ (rot)
- ▶ Übergang: $^5\text{D}_0 \mapsto ^7\text{F}_2 \leftrightarrow$
- ▶ zusätzlich: orange Anteile:
 $\lambda = 592 \text{ nm}$, $^5\text{D}_0 \mapsto ^7\text{F}_1$ -Übergang
- ▶ Unterdrückung dieser orangenen Banden durch Lu^{3+} -Zusatz oder Einsatz nanopartikulären YGBs
- ▶ Wirt: YGB, $(\text{Y,Gd})\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}$
- ▶ Vaterit*-Typ, azentrische Ln -Lage, $\text{CN}=8$
- ▶ τ ca. 10 ms
- ▶ hohe Quantenausbeute
- ▶ Spektren s. [Infoseite Münster](#) bzw. [PDF zu \$\(\text{Y,Gd}\)\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}\$ direkt](#)
- ▶ keine/kaum alternative Leuchtstoffe für rot



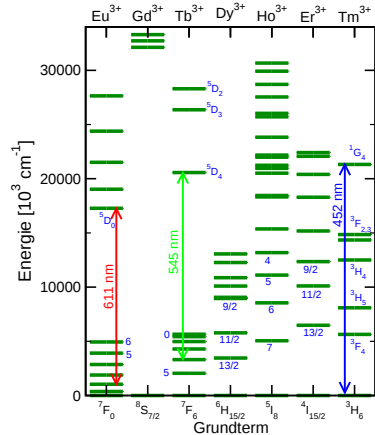
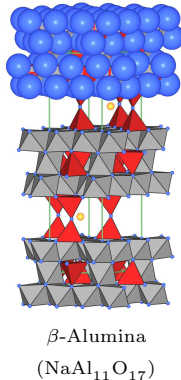
* Calcit/Aragonit/Vaterit: Modifikationen von CaCO_3

- ▶ **Standard:** ZSM ($\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$)
Übergang $^4\text{T}_1 \mapsto ^6\text{A}_1$
mit etwas längerer Abklingzeit: $\tau = 15 \text{ ms}$
- ▶ **Alternative:** Tb^{3+} -Ionen
 $\lambda = 545 \text{ nm}$ (grün)
- ▶ Übergang: $^5\text{D}_4 \mapsto ^7\text{F}_j$ ($j=1\dots6$) $\leftrightarrow$
- ▶ Wirt: wie bei rot, YGB, $\text{YBO}_3:\text{Tb}^{3+}$
- ▶ τ ca. 10 ms
- ▶ Problem: blaue Anteile durch Übergänge von $^5\text{D}_3$ aus, können durch hohe Tb-Konzentrationen unterdrückt werden
- ▶ Spektren s. **Infoseite Münster** bzw. **PDF von $\text{YBO}_3:\text{Tb}^{3+}$ direkt**



Blaue Farbpunkte

- ▶ **Standard:** BAM:
Eu²⁺-dotiertes Ba-Mg-Aluminat BaMgAl₁₀O₁₇
- ▶ Breitbandemitter mit
 $f \mapsto d$ -Übergängen (s.u.)
- ▶ wenig strahlungs- und
 T -stabil
- ▶ **Alternative:** Tm³⁺-Ionen
- ▶ blaue Emission, $\lambda = 452$ nm
(¹G₄ $\mapsto$ ³H₆)
- ▶ Wirt: La-Phosphat, LPTM:
LaPO₄:Tm³⁺
- ▶ Monazit-Struktur
- ▶ Spektren s. [Infoseite Münster](#)
bzw. [PDF zu LPTM direkt](#)



① Einleitung, Grundlagen

② $4f \mapsto 4f$ -Übergänge

I: Lasermaterialien

II: Leuchtstoffe für Displays

III: Weitere Anwendungen und Effekte

③ $5d \mapsto 4f$ -Übergänge

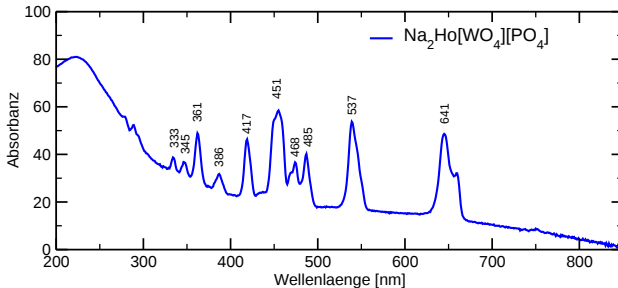
I: Leuchtstoffe für weisse LEDs

II: Weitere Anwendungen

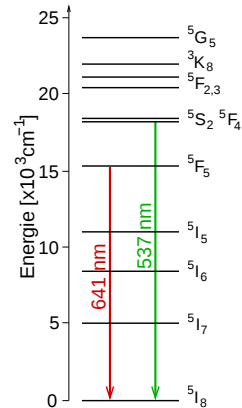
④ Literatur und Links

Alexandrit-Effekt: Lichtquellen-abhängige Absorptionsfarben¹

- ▶ Ho^{3+} -Salze, z.B. $\text{Na}_2\text{HoWO}_4\text{PO}_4$ ((M)AGP-Präparat)
- ▶ im Tageslicht/Sonnenspektrum: gelblich=weiss-(grün+rot)
- ▶ unter Trichromat-Lampen: violett=weiss-grün
(rot von Eu^{3+} -Anteil der Lichtquelle kompensiert)
- ▶ Video dazu (SS 20, AC-II)



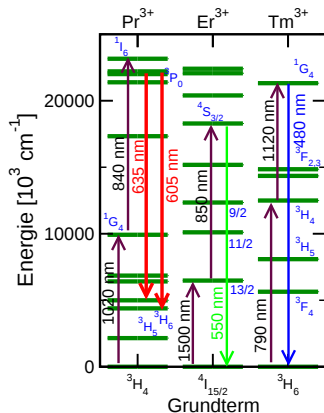
UV/Vis-Spektrum von $\text{Na}_2\text{HoWO}_4\text{PO}_4$



¹ dagegen: Pleochroismus = richtungsabhängiger Farbwechsel, weiterer optischer Effekt bei Alexandrit

'Up-conversion'-Leuchtstoffe

- ▶ Anregung aus bereits angeregten Zuständen (mit längerer Lebensdauer)
- ▶ Umsetzung: $2 \times \text{IR} \mapsto 1 \times \text{VIS}$
- ▶ mögliche Anwendungen:
 - **Laser**, IR-Dioden-gepumpt, z.B.
 - Pr^{3+} rot $\leftrightarrow$
 - Er^{3+} grün $\leftrightarrow$
 - Tm^{3+} blau $\leftrightarrow$
 - **LED-Leuchtstoffe**, z.B. weisse trichromatische LED mit o.g. Ionen, angeregt mit IR-Diodenlaser von $\lambda = 980 \text{ nm}$
 - **Fotovoltaik**, Ausnutzen des IR-Anteil des Sonnenspektrums, Beschichtung von Solarzellen mit geeigneten Leuchtstoffen
- ▶ real: für Massenanwendungen zu teuer
- ▶ auch inverser Prozesse bekannt $\mapsto$ 'Down-conversion' (ebenfalls ohne Anwendung)



① Einleitung, Grundlagen

② $4f \mapsto 4f$ -Übergänge

I: Lasermaterialien

II: Leuchtstoffe für Displays

III: Weitere Anwendungen und Effekte

③ $5d \mapsto 4f$ -Übergänge

I: Leuchtstoffe für weisse LEDs

II: Weitere Anwendungen

④ Literatur und Links

① Einleitung, Grundlagen

② $4f \mapsto 4f$ -Übergänge

I: Lasermaterialien

II: Leuchtstoffe für Displays

III: Weitere Anwendungen und Effekte

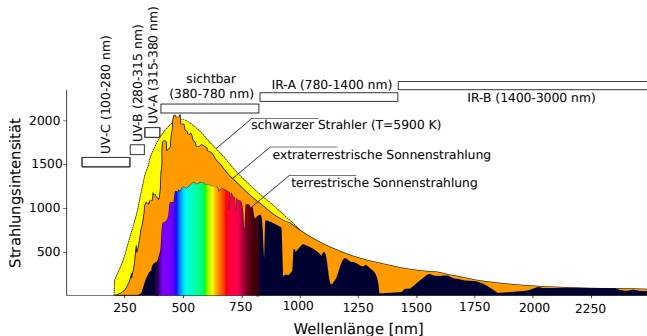
③ $5d \mapsto 4f$ -Übergänge

I: Leuchtstoffe für weisse LEDs

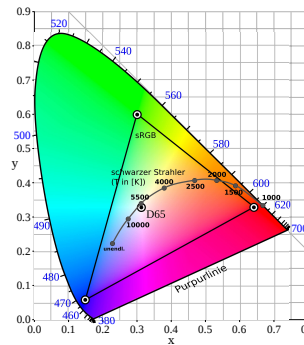
II: Weitere Anwendungen

④ Literatur und Links

- Ziel: den ganzen Tag **Sonnenschein**



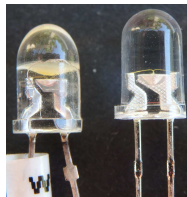
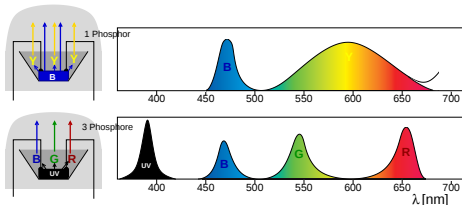
Schwarzer Strahler und Sonnenspektrum



CIE-Farbraum mit CCTs

- ▶ Ziel: den ganzen Tag **Sonnenschein**
- ▶ < 1880 $\mapsto$ **Feuer/Kerzen** etc.
- ▶ **Glühbirne**
 - 1840: erstes Patent zum Prinzip (durch Stromfluss glühender W-Draht)
 - 1880: erste kommerzielle Birne (THOMAS ALVA EDISON ?)
 - kontinuierliches Spektrum: schwarzer Strahler, damit ähnlich Sonnenspektrum (CRI nach 100)
 - aber Farbtemperatur nur ca. 2500 K ('wärmere' Farben)
 - Wirkungsgrad: nur 5 % (bei 2250 °C), 95 % im IR, ca. 10 lm/W
- ▶ **Halogen-Lampe**
 - höhere Farbtemperatur und Lichteffizienz
 - Problem: Verdampfung von W $\mapsto$ Reaktion mit der Glaswand
 - besonders bei kleinerer $T \mapsto$ kleine Glaskugeln, Glühdraht nahe der Glaswand
 - geringe Lebensdauer
- ▶ **Leuchtstoffröhren, Energiesparlampen**
 - Hg-Plasma (mit 2-4 mg Hg pro Röhre, ca. 3000 K)
 - lange Vorglühphase
 - Trichomat-Lampen, keine komplettes Spektrum: CRI ca. 80¹
 - Energieverlust: 20 %, Lichteffizienz: 90-100 lm/W
 - Lebensdauer: ca 10.000 h
- ▶ **weisse LEDs/wLEDs/pc-LEDs/LuCoLEDs** $\Downarrow$

- ▶ einfarbige HL-LEDs (z.B. für Anzeigen etc.) rot/grün seit 1960
- ▶ bis 1990 problematisch: Fertigungstoleranzen blauer ($\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}$)N-LEDs
- ▶ Prinzip, Bauarten
 - Kombination von drei Halbleiterdioden (RGB): (noch) praktisch ohne Bedeutung
 - blaue HL-LED + gelber Leuchtstoff (1-pc) oder mehrere Leuchtstoffe (2-pc) ↓
 - UV-HL-LED + zwei bis vier Leuchtstoffe (full-conversion (fc)-LED) ↓



▶ Vorteile

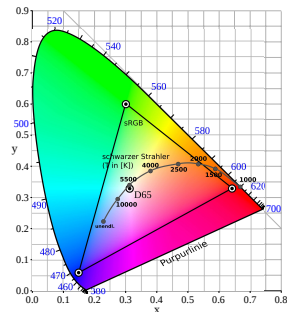
- Energieverlust: nur ca. 15 %, Lichtleistung ca. 180 lm/W
- lange Lebensdauer: ca. 100.000 h
- mit gutem Leuchtstoff: CRI bis 95 oder darüber
- mittlerweile auch mit relativ grossen Lichtleistungen günstig herstellbar

► für die LED:

- Farbtemperatur (CCT): 2500-6000 K, warm- bis kaltweiss, dimmbar
- Farbwiedergabe (CRI: colour rendering index): möglichst 'natürliche' Farben unter der jeweiligen Lichtquelle (Sonne: 100, Na-Dampflampe: 0)
- genauer Farbpunkt (CIE-Koordinaten)
- weitere Kriterien: Energieeffizienz, Lichtausbeute (lm/W), Flickern (durch Gleichrichter), Wärmeentwicklung, Lebensdauer, Kosten, best. Grösse, etc.
- **Video dazu** (SS 20, AC-II)

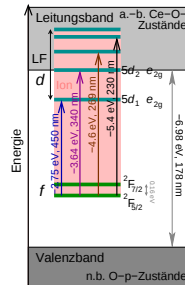
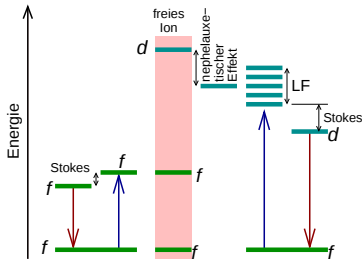
► für den Leuchtstoff: (in 1/2-pcLEDs)

- Absorption: $f \mapsto d$ -Übergänge im Bereich 450 nm
- Emission: breite Banden, koloristisch geeignet, d.h. 'gegenüber' Blau im CIE-Diagramm ⇔
- hohe Quantenausbeute (95-98 %)
- gute chemische (gegen Epoxyharz etc.) und thermische Stabilität
- ausreichend hohe thermische Quenching-Temperatur
- Relaxationszeiten unkritisch
- einfache Herstellung, in polykristalliner Form (s.u.)



Grundlagen optischer Übergänge V: $f \mapsto d/CT/LB$

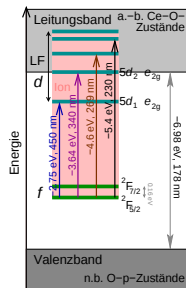
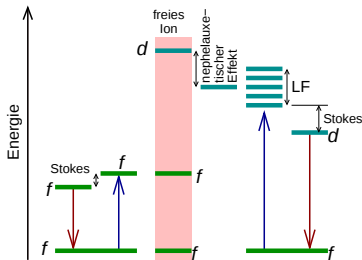
- ▶ d -Niveaus (molekular)
 - durch Kovalenzanteile (= CT in $Ln-L$ -Bindung) abgesenkt
 - durch die Ln -Umgebung energetisch weiter aufgespalten (LF-Aufspaltung)
 - $d \mapsto f$ -Übergänge nur für wenige Ionen im VIS-Bereich
- ▶ im Wirtsgitter (Bandlücke $\Delta E_g = 5-10$ eV)
 - d/f -Niveaus relativ zur Bandlücke des Wirts energetisch variabel
 - d -Zustände häufig bereits innerhalb des Leitungsbands des Wirts
 - = 'Kovalenz' bzw. Population $Ln-L$ -antibindender Zustände
- ▶ zusätzliche Bedingung: f -Grundzustand über VB des Wirts



Bsp.: Ce^{3+} in YAG

Grundlagen optischer Übergänge V: $f \mapsto d/CT/LB$ (Forts.)

- ▶ geeignete Ionen für praktische Anwendung von $(CT/LB/d) \mapsto f$ -Übergängen
nur Ce^{3+} ($^2F_{5/2}$) und Eu^{2+} ($^8S_{7/2}$)
- ▶ breite Absorptionsbanden im Blauen (200-500 nm)
- ▶ Rotverschiebung der Emission ($= E_{\text{abs}} - E_{\text{em}}$) auf 550-700 nm vor allem durch STOKES-Effekt
- ▶ Quantifizierung, Berechnung, Erklärung und Voraussage der Einflüsse durch den Wirt extrem schwierig



Bsp.: Ce^{3+} in YAG

- ▶ **intensive Banden**, da Übergänge praktisch immer erlaubt:
 - $f \mapsto d$ für Ionen der Cerit-Erden immer Spin-erlaubt
 - $f \mapsto d$: LAPORTE-erlaubt
 - CT-Übergänge erlaubt (bei Überlappung der Wellenfunktionen)
 - Wirte i.A. mit direkten Bandlücken: $k = 0$ Γ -Punkt-Übergänge erlaubt
- ▶ Relaxationszeiten τ (für LED-Anwendung unkritisch)
 - Ce^{3+} , z.B. in YAG: Ce^{3+} : 65 ns
 - Eu^{2+} , z.B. in CaAlSiN₃: Eu^{2+} : 1 s (!)
- ▶ **CT-Energien** $E^{CT} \mapsto$ Korrelationen, z.B. mit der Elektronegativität χ des Liganden, dem $Ln-L$ -Abstand etc.
- ▶ **geeignete Wirte** für Ce^{3+} und Eu^{2+} :
 - Fluoride: E^{CT} zu gross
 - reine Oxide: E^{CT} häufig schon zu klein
 - Oxido-Phosphate, -Borate, -Silicate etc. meist gut geeignet
 - Nitrido-Liganden (auch strukturell) günstiger als Oxido-Liganden
- ▶ seit ca. 2000, bis heute, intensive Suche nach geeigneten Wirtsmaterialien
- ▶ einige wichtige kommerzielle Leuchtstoffe $\Downarrow$

Leuchtstoff- zusammensetzung	CIE1931- Farbpunkt	Emissions- Maximum [nm]	Farbe	Lumen- Äquivalent [lm/W]	Anwendungsgebiet
BaSi ₂ N ₂ O ₂ :Eu ²⁺	0.076; 0.440	495	cyan	240	LEDs mit hoher Farbwiedergabe
(Ba,Sr) ₂ SiO ₄ :Eu ²⁺	0.255; 0.650	525	grün	485	kalt- und warm-weiße LEDs (2-pc)
Lu ₃ Al ₅ O ₁₂ :Ce ³⁺	0.332; 0.581	525	grün	530	kalt- und warm-weiße LEDs (2-pc)
β-SiAlON:Eu ²⁺	0.348; 0.627	535	grün	560	LEDs mit hoher Farbwiedergabe
Y ₃ Al ₅ O ₁₂ :Ce ³⁺	0.447; 0.534	560	gelbgrün	435	kaltweiße LEDs (1-pc)
Tb ₃ Al ₅ O ₁₂ :Ce ³⁺	0.471; 0.516	565	gelb	410	kaltweiße LEDs (1-pc)
Ba ₂ Si ₅ N ₈ :Eu ²⁺	0.553; 0.445	590	orange	360	Blinkerleuchten
K ₂ SiF ₆ :Mn ⁴⁺	0.692; 0.305	630	rot	187	warmweiße LEDs, LCD-Backlight
CaAlSiN ₃ :Eu ²⁺	0.663; 0.336	650	rot	108	warmweiße LEDs (2-pc)
QD* (z.B. CdSe)	-	400-800	alle	-	QD-LEDs als Backlight R+G in neuesten OLED

*QD = 'quantum dots', Quantenpunkte

Der Ausgangspunkt: YAG:Ce als gelber Leuchtstoff

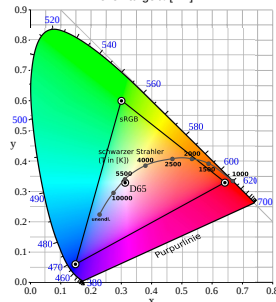
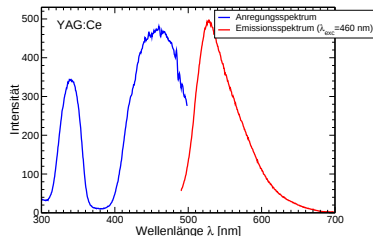
- ▶ YAG:Ce als Leuchtstoff seit 1960 bekannt, heute als P46-Y3 im Handel
- ▶ gelbe Absorptionsfarbe
- ▶ bei Anregung im Blauen
($\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$ -LED, $\lambda = 450 - 460 \text{ nm}$)
↳ Breitbandemitter, gelbgrün, $\lambda \approx 550 \text{ nm}$

▶ Nachteil:

- geringe Rot-Anteile (kaltes Weiss)
- CCT zu hoch, CRI klein
- ↳ für Innenräume ungeeignet

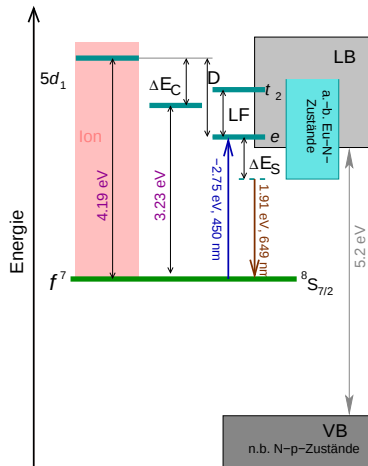
▶ Abhilfen:

- ① statt Y^{3+} : $\text{Gd}^{3+} + \text{Tb}^{3+}$ (TGAG:Ce) als Wirt (größere Ionen ↳ Rotverschiebung, 570 nm)
- ② zusätzlicher roter Leuchtstoff (ab 2006, heute Standard: $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$, CASN) ↳
- ③ 2-pc-LEDs, ein gelber und ein grüner Eu^{2+} -Leuchtstoff (ab 2004, teuer) ↳



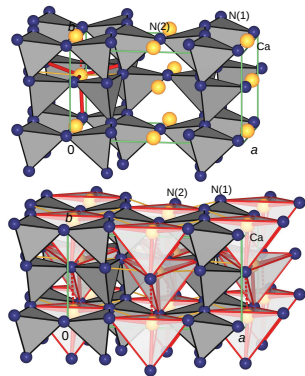
Eu²⁺: Übergänge in Leuchtstoffen

- ▶ Eu²⁺- $f \mapsto d$ /CT/LB-Übergänge in CaAlSiN₃:Eu²⁺ (schematisch) $\Leftrightarrow$
- ▶ $\Delta E_{\text{em}} = \Delta E_{\text{abs, Ion}} - D - \Delta E_{\text{S}}$
 - D : Rotverschiebung insgesamt
 - ΔE_{S} : STOKES-Shift
 - LF: Ligandenfeldaufspaltung (tetraedr.)
 - ΔE_{C} : 'centroid'-Energie/nephelauxetischer Effekt
- ▶ real: Separation der E -Anteile schwierig
- ▶ Spektren s. [Infoseite Münster](#) bzw. [PDF direkt](#)



② $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ als zusätzlicher roter Leuchtstoff

- ▶ zusätzlicher (zu $\text{YAG}:\text{Ce}$) roter Leuchtstoff
- ▶ $\mapsto$ heute fast ausschliesslich $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$
- ▶ Struktur:
 - $Cmc2_1$, orthohexagonal, $a=949.9$, $b=566$, $c=499.8$ pm ($t2$ -Untergruppe von $P6_3mc$)
 - Ordnungsvariante von Wurzit ($P6_3mc$, $a=499.8$, $c=566$ pm)
 - $\text{CaAlSiN}_3 \longrightarrow \text{Ca}^{2+} + [(\text{Al}/\text{Si})\text{N}(1)_{1/2}\text{N}(2)_{3/3}]_2^{2-}$
 - Al/Si statistisch verteilt $\mapsto \text{Si} \leftrightarrow \text{Al}$ und damit $\text{O} \leftrightarrow \text{N}$ -Austausch möglich
 - $\text{CN}(\text{Ca}) = 4 \text{ N} + 1 \text{ N}$
 - $\mapsto$ hohe Kovalenz $\mapsto$ sehr starker Rot-Shift
- ▶ CIE-Farbpunkt: 0.663; 0.336
- ▶ $\lambda_{\text{max}} = 650 \text{ nm}$
- ▶ Nachteil: noch grosser IR-Anteil $\mapsto$ Weiterentwicklungen wünschenswert
- ▶ Spektren s. [Infoseite Münster](#) bzw. [PDF direkt](#)



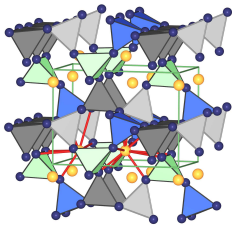
Kristallstruktur von CaAlSiN_3

③ Warmweisse LEDs: zwei angepasste Eu^{2+} -Leuchtstoffe

- Sr-Nitrido-Silicate, ca. 1 % Eu^{2+} auf Sr-Plätzen ¹

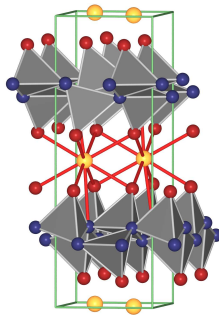
$\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$: orange

- komplexes $[\text{SiN}_4]$ -Tetraeder-Raumnetz
- RG: $Pmn2_1$; $\text{CN}(\text{Sr}) = 9 \text{ N}$
- 4 Si-Lagen, nach NIGGLI:
 - $2+1 \times [\text{SiN}_{2/2}\text{N}_{2/3}]$ (graue Polyeder)
 - $1 \times [\text{SiN}_{1/2}\text{N}_{3/3}]$ (blaue Polyeder)
 - $1 \times [\text{SiN}_{4/2}]$ (grüne Polyeder)



$\text{SrSi}_2\text{N}_2\text{O}_2$: gelbgrün

- Schichten aus $[\text{SiN}_{3/3}\text{O}]$ -Tetraedern
- Raumgruppe: $Pbcn$
- $\text{CN}(\text{Sr}) = 8 \text{ O} + 2 \text{ N}$



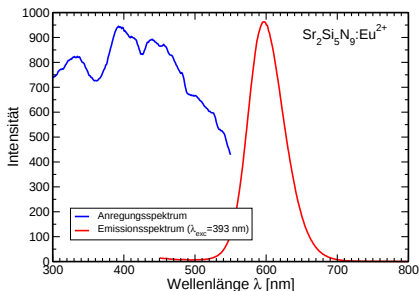
¹ ab ca. 2004: AG Schnick, Huppertz, Höpfe (LMU München) Patente mit Fa. Osram und Phillips; Dank an Prof. Dr. Henning Höpfe (Univ. Augsburg) für die Proben und Dr. Michael Daub für die Aufnahme der Spektren

③ Warmweisse LEDs: zwei angepasste Eu^{2+} -Leuchtstoffe

- ▶ Eu^{2+} /Sr-Nitrido-Silicate: mehr N(O)-Liganden: reduzierter Rot-Shift

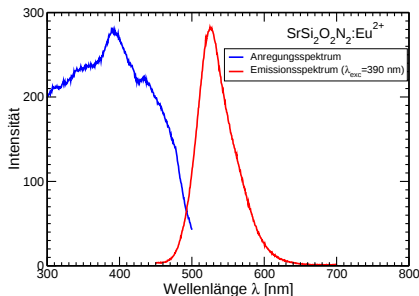
$\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$: orange

- ▶ komplexes $[\text{SiN}_4]$ -Tetraeder-Raumnetz mit vier verschiedenen Si-Lagen
- ▶ $\text{CN}(\text{Sr}) = 9 \text{ N}$
- ▶ $\lambda_{\text{max.}} = 595 \text{ nm}$



$\text{SrSi}_2\text{N}_2\text{O}_2$: gelbgrün

- ▶ Schichtstruktur aus $[\text{SiN}_{3/3}\text{O}]$ -Tetraedern
- ▶ $\text{CN}(\text{Sr}) = 2 \text{ N} + 8 \text{ O}$
- ▶ $\lambda_{\text{max.}} = 525 \text{ nm}$



Dank an Prof. Dr. Henning Höpfe (Univ. Augsburg) für die Proben und Dr. Michael Daub für die Aufnahme der Spektren.

- ▶ dotierte Feststoffe, geringe (1 – 10 %) Aktivator-Ionen-Anteile
- ▶ Wirtsmaterial mit geeigneten kristallographischen Lagen
 - Ionen-Grösse und -Ladung, Ligandenfelder, Punktsymmetrie
 - passend z.B. $\text{Sr}^{2+} \longleftrightarrow \text{Eu}^{2+}$ oder $\text{Ca}^{2+} \longleftrightarrow \text{Eu}^{3+}/\text{Na}^{+}$
- ▶ Festkörperreaktionen
 - effektive 'Mischung' der Edukte (z.B. Co-Fällung der Hydroxide)
 - hohe Calcinierungs-Temperaturen $\mapsto$ defekt-reiche Produkte
 - u. U. reduzierende Bedingungen nötig (Eu^{2+})
 - Ausheilen der Defekte: Tempern in passender Atmosphäre, $T_{\text{max.}} \approx \frac{2}{3}T_{\text{Smp.}}$
 - Kontrolle der Pateikel-Grössenverteilung und -Form (sphärische Partikel) schwierig
- ▶ Alternativen: Sol-Gel-Prozesse¹
- ▶ Oberflächenbehandlung ('Coating')
 - SiO_2 (aus Na_2SiO_3) zum Schutz vor Oxidation
 - organischen Liganden gegen Feuchtigkeit
 - beides: reduziert auch Oberflächendefekte
 - Verbesserung des Beschichtungsverhaltens und der Dispergierbarkeit
 - SiO_2 zur Verbesserung der Haftung auf Glas
 - Verbesserung des Kontrasts (Monitoren): Beschichtung mit Pigmenten der Phosphor-Farbe

¹V. Tucureanu, A. Matei, A. M. Avram, *Opto-Electronic Review*, **23**(4), 239-251 (2015) 

① Einleitung, Grundlagen

② $4f \mapsto 4f$ -Übergänge

I: Lasermaterialien

II: Leuchtstoffe für Displays

III: Weitere Anwendungen und Effekte

③ $5d \mapsto 4f$ -Übergänge

I: Leuchtstoffe für weisse LEDs

II: Weitere Anwendungen

④ Literatur und Links

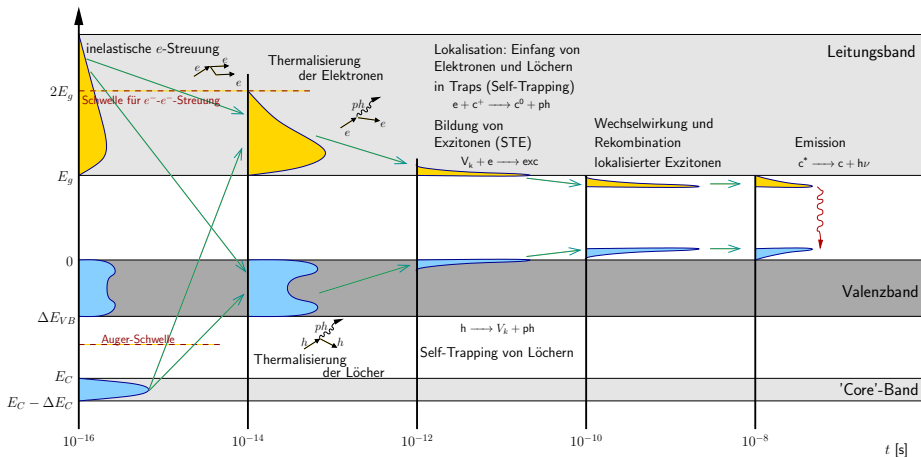
- ▶ weitere Anwendungsbereiche für $d/CT/VB \mapsto f$ -Übergänge in Ln -substituierten Festkörpern
 - ① Szintillator-Materialien (Detektoren, vor allem in der Medizin)
 - ② Nachleuchtpigmente, Phosphoreszenz (Sicherheitspigmente)
- ▶ für Emission mit VIS-Bereich $\mapsto$ weiterhin vor allem Eu^{2+} und Ce^{3+}
- ▶ Relaxationszeiten τ der Ionen
 - ① für Ce^{3+} eher kurz
 - ② für Eu^{2+} lang
- ▶ aber: τ auch durch Wahl der Wirts variabel
 - ① τ im Bereich 10-100 ns in perfekten Einkristallen mit kleinerer Bandlücke
 $\mapsto$ Detektoren
 - ② τ im Bereich > 100 s bei Vorliegen von Defekten/Störungen im Kristall(pulver)
 $\mapsto$ Nachleuchten (after-glow)
- ▶ daraus:
 - ① Szintillatormaterialien für Detektoren: Ce^{3+} , in guten grossen Einkristallen
 - ② Nachleuchtpigmente: Eu^{2+} , in polykristallinen defektreichen Pulvern

1 Szintillatoren, Anwendung für Detektoren

- ▶ **Definiton:** Fluoreszenz, ausgelöst durch Röntgen-, α -, β - oder γ -Strahlung
- ▶ Anwendung in **Detektoren** für diese Strahlung
- ▶ **Medizin** (Bildgebung)
 - **(X)CT:** Röntgencomputer-Tomographie
 - Prinzip wie bei gewöhnlichen Röntgenbildern
 - 3D-Bilder des menschlichen Körpers
 - **PET:** Positronen-Emissions Tomographie (**Bilderserie**)
 - β -Zerfall radioaktiver Isotope wie ^{18}F ($t_{1/2} = 110 \text{ min.}$) oder ^{6}C ($t_{1/2} = 20 \text{ min.}$) (seltener auch ^{15}O)
 - z.B. $^{18}\text{F} \longrightarrow ^{18}\text{O} + \beta^+ + \nu_e$ ($p \longrightarrow n$ -Umwandlung,*)
 - Reaktion der Positronen mit Elektronen
 - $\mapsto$ zwei γ -Photonen mit entgegengesetzter Flugrichtung
 - Detektion dieser γ -Strahlung via Szintillation
 - Kriterium: Reduktion von Strahlenschäden
 - hohe Orts- (und Energie)-Auflösung (PSD- oder 2D-Detektoren, TF-Methoden)
- ▶ **Spektroskopie, Kern- und Hochenergie-Physik**
 - sehr kleine Wellenlängen $\mapsto$ schlechte Absorption $\mapsto$ Kristalle bis 50 cm !
- ▶ Detektion der sichtbaren Strahlung durch Photodioden/SEV

* ν_e : Elektronen-Neutrino

Relaxations-Schritte nach elektronischer Anregung in einem Isolator



e Elektronen

$h\nu$ Photon

STE 'self-trapped' Exzitonen

h Löcher

V_k 'self-trapped' Löcher

ph Phonon

c^n Ion der Ladung n

► Anforderungen an den Wirt

- an λ der zu detektierenden Strahlung angepasste Bandlücke
- generell: kleinerer Bandlücke $\mapsto$ höhere Lichtausbeute
- Stabilität gegen Hydrolyse und γ -Strahlung
- Fluoride und besonders übrige Halogenide leichter oxidierbar als Oxide (geringere Gitterenergie, kovalente Bindungsanteile günstig)
- Herstellung ...
 - ... großer Einkristalle (CZOCHEWSKI-Züchtung) ([Link 1](#), [Link 2](#))
 - ... transparente keramische Szintillatoren

► geeignete Ionen

- hohe Quench-Temperatur, ausreichend kurze Relaxationszeiten
- vor allem Ce^{3+} -Verbindungen (seltener auch Pr^{3+})
 - Abschirmung der $5d$ - durch $4f$ -Zustände mit f -Besetzung abnehmend
 - grosse Ausdehnung der $5d$ -Niveaus $\mapsto$ kleiner STOKES-Shift
 - $\mapsto$ kurze Relaxationszeiten
- dagegen: Eu^{2+} nicht geeignet, da i.A. lange Relaxationszeiten
 - Beteiligung von $f \mapsto f$ -Übergängen höherer Energie

1 Szintillator-Materialien

Material	Lichtausbeute [ph/keV γ]	Emission [nm]	Relaxations- zeit [ns]	Dichte [g/cm ⁻³]	Anwendung
CaWO ₄ (Scheelit)	15	425	8 000		Röntgen
CsI:Tl	54	550	1 000	4.51	Röntgen
Bi ₄ Ge ₃ O ₁₂ (BGO)	9	480	300	7.13	PET
Gd ₂ O ₂ S:Pr (GSO:Pr)	40	510	3400		CT
(Y,Gd) ₂ O ₃ :Eu	19	610	1000		CT
(Lu,Y) ₂ [SiO ₄][O]:Ce (LYSO)	32	420	41	7.4	PET
Gd _{1.5} Y _{1.5} Al _{2.5} O ₁₂ :Ce (Granat)	50	550	100		PET/CT
Lu ₃ Al ₅ O ₁₂ :Ce (Granat)	25	525	60		
LaBr ₃ :Ce	61	358	17	8.34	PET
CsBa ₂ I ₅ :Eu	97	435	48		

- ▶ für Röntgen/CT: früher PbWO₄, heute meist CsI:Tl oder Gd₂O₂S:Pr
- ▶ **Silicate**, für PET: Gd₂[SiO₄][O]:Ce³⁺ oder (Lu/Y)₂[SiO₄][O]:Ce³⁺ (LYSO)
 - ⊕ Wirte mit guter Strahlungsresistenz
 - ⊖ Anwendungen durch Oxidation zu Ce⁴⁺ begrenzt
- ▶ **Halogenide**
 - ⊕ kleinere Bandlücken $\mapsto$ kürzere Relaxationszeiten, gute Lichtausbeute
 - ⊕ Bromide und Iodide $\mapsto$ hohe Dichte $\mapsto$ gute Absorber
 - ⊖ hydrolyse-empfindlich
 - Sonderfall BaFBr:Eu²⁺ (Br⁻-Defekte als e⁻-'Traps' $\mapsto$ für Eu²⁺ kleines τ)

② Nachleuchtpigmente

► **Wirt:** polykristallin, mit Defekten:

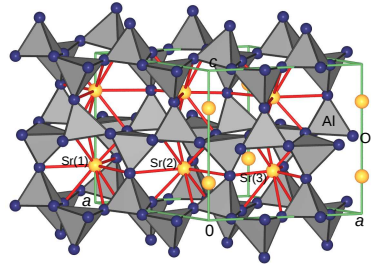
- Defekt-Elektronen (Anionenleerstellen, von Kationen umgeben)
- Löcher (Kationenleerstellen, von Anionen umgeben)

► meist Eu^{2+} -haltige Sr-Aluminate mit Tridymit-Struktur

► (langes) Nachleuchten ($\tau = 200\text{-}500\text{ s}$)

► **Beispiel ①:** $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$

- Emission: $\lambda = 520\text{ nm}$ (grün)
- Helligkeit nach 10 min.: 30 mcd m^{-2}
- Elektronen-Traps (?)
- **Struktur:** gestopfter Hoch-Tridymit (SiO_2)
- aber Symmetrie erniedrigt:
 $P6_3/mmc \rightarrow P6_322 \rightarrow P6_3 \rightarrow P2_1$
- HT-Form: $P6_3$, $> 920\text{ K} \leftrightarrow$
 - drei Sr-Lagen, alle mit $\text{CN}(\text{Sr}) = 9$
(3-fach überkappte trigonale Antiprismen)
- RT-Form: $P2_1$, $< 920\text{ K}$
 - weitere Verzerrung der Sechseringe:
 $\text{CN}(\text{Sr}) = 7\text{ und }8$
 - $T = 4.2\text{ K} \mapsto$ zwei Emissions-Banden



② Nachleuchtpigmente (Forts.)

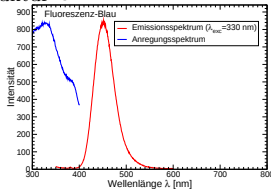
▶ Beispiel ②: $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$

- $3 \times \text{Sr}^{2+} \Rightarrow 2 \times \text{Dy}^{3+} \mapsto e^-/\text{Loch-Defekte}$
- Eu^{2+} -Emission: $\lambda = 520 \text{ nm}$ (grün)
- Dy^{3+} -Emission: $\lambda = 572 \text{ nm}$ (gelbgrün)
- Intensität nach 10 min.: 400 mcd m^{-2}

▶ Beispiel ③: Blaues Nachleucht-Pigment: Luminova (Ca/Sr-AM, Fa. Kremer), Mischung aus:

- $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Nd}^{3+}$ (V-300)
- $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ (B-300)

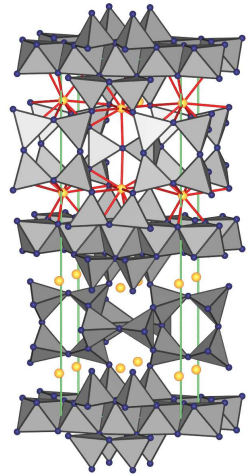
- Kristallstruktur ↔



- Spektrum:

▶ Anwendung: Sicherheitsmarkierungen in Gebäuden

- grün bevorzugt, aufgrund Empfindlichkeit des menschlichen Auges



① Einleitung, Grundlagen

② $4f \mapsto 4f$ -Übergänge

I: Lasermaterialien

II: Leuchtstoffe für Displays

III: Weitere Anwendungen und Effekte

③ $5d \mapsto 4f$ -Übergänge

I: Leuchtstoffe für weisse LEDs

II: Weitere Anwendungen

④ Literatur und Links

- ▶ Web-Links
- ▶ Die Maus zu Lasern
- ▶ nette Seite zu Lasern
- ▶ Datenbank der Phosphore im VIS-Bereich (Jüstel, FH Münster)
- ▶ weitere folgen

1. **Einleitung ✓**
2. **Atomare physikalische Eigenschaften ✓**
3. **Chemische Eigenschaften ✓**
4. **Halogenide ✓**
5. **Oxide, Oxidhalogenide und Sulfide ✓**
6. **Lumineszenz-Materialien ✓**
 - 6.1. Grundlagen elektronischer Übergänge (Wdh. PC), Farbigkeit
 - 6.2. $4f \mapsto 4f$ -Übergänge
 - 6.2.1. Laser
 - 6.2.2. Displays
 - 6.2.3. Weitere Anwendungen und Effekte
 - 6.3. $5d \mapsto 4f$ -Übergänge
 - 6.3.1. Weiße LEDs
 - 6.3.2. Weitere Anwendungen: Szintillations-Detektoren, Nachleuchtpigmente
7. **Komplexe, inkl. Anwendungen in Technik und Medizin ➡**
8. **Metalle und Legierungen, inkl. Magnetmaterialien**