# 12. UV-Strahlungsquellen

Ctrl

### <u>Inhalt</u>

- 12.1 Einteilung der UV-Strahlung
- 12.2 Eindringtiefe der UV-Strahlung
- 12.3 Photochemische Anwendungen
- 12.4 Biochemische Anwendungen
- 12.5 Natürliche UV-Strahlungsquellen
- 12.6 Künstliche UV-Strahlungsquellen
- 12.7 UV-Leuchtstoffe
- 12.8 Bräunungslampen
- 12.9 Psoriasislampen
- 12.10 Strahlungsquellen für Desinfektionszwecke
- 12.11 UV LEDs
- 12.12 Zusammenfassung

Inkohärente Lichtquellen Prof. Dr. T. Jüstel, FH Münster





Kapitel UV-Strahlungsquellen Folie 1

# 12.1 Einteilung der UV-Strahlung

VUV	UV-C	UV-B	UV-A		
100 nm 200	) nm 280	nm 320	nm 400 nm		
12.5 - 6.9 eV	6.2 – 4.5 eV	4.5 - 3.9 eV	3.9 – 3.1 eV		
Spaltung von H <sub>2</sub> O und O <sub>2</sub> in Radikale Ozonbildung Spaltung von C-C, C-H, C-O Bindungen	Anregung von C=C Bindungen Anregung der Nukleobasen Spaltung von $O_3$ , Cl $O_2$ und $H_2O_2$	Vitamin D Bildung Transkription von Reparaturenzymen Bildung von Melanosomen in der Haut	Photokatalytische Reaktionen Oxidation von Melanin in der Haut Zersetzung organischer Pigmente Aktivierung photokata- lytischer Pigmente		
Waverreinigung Photochemie	Desinfektion von Luft, H <sub>2</sub> O und Oberflächen Photochemie	Behandlung von Haut- krankheiten (Psoriasis) Bräunung Photochemie	Wasser- und Luftreinigung mittels TiO <sub>2</sub> Photokatalysator Bräunung Photochemie		
Inkohärente Lichtquellen Prof. Dr. T. Jüstel, FH Münster	Inkohärente Lichtquellen Prof. Dr. T. Jüstel, FH MünsterKapitel UV-Strahlungsquellen Folie 2				

# 12.2 Eindringtiefe der UV-Strahlung



# 12.2 Eindringtiefe der UV-Strahlung

### In Materie

Rather low penetration depth: UV radiation works solely at the surface!



### **Chemische Bindung und Photonenengie**

Energie von chemischen Bindungen ~ 10 – 1100 kJ/mol	E-E 100 – 500 kJ/mol	F-F 159 kJ/mol C-C 348 kJ/mol
	E=E 400 – 700 kJ/mol	O=O 498 kJ/mol C=C 648 kJ/mol
Energie von optischer Strahlung E = N <sub>A</sub> hc/ $\lambda$ = 119226/ $\lambda$ [kJmol <sup>-1</sup> ]	E=E 800 – 1100 kJ/mol	N≡N 946 kJ/mol C≡C 839 kJ/mol
	H-Brücken 10 - 160 kJ/mol Van-der-Waals 0.5 - 5 k.	HF > HO > HN J/mol
1200 kJ/mol <sup>-1</sup> 600	300	150 75
Vakuum Ultraviolett Ultraviolett	Sichtbar	Nah Infrarot
100 nm 200	400	800 1600
(V)UV - VIS Strahlun	g kann also chemische Bin	dungen spalten
Inkahäranta Lichtauallan		Zanital UN Stucklunggan allan

### **Photolysereaktionen**

- **Spaltung von Aziden** ٠  $M-N=N=N+hv(<300 \text{ nm}) \rightarrow M=N+N_2$  mit M = Cr, Mn, Fe, Ru etc.

- Homolytische Spaltung von Iod ٠  $I_2 + hv(520 \text{ nm}) \rightarrow 2 \text{ I}$
- Zersetzung von HgO ٠  $2 \text{ HgO} + \text{hv}(< 600 \text{ nm}) \rightarrow 2 \text{ Hg} + O_2$
- Zersetzung von Diazoverbindungen ٠  $R-CO-CH=N=N+hv(<350 \text{ nm}) \rightarrow R-CH=C=O+N_2$
- Isomerisierungen ٠ Praecalciferol +  $hv(282 \text{ nm}) \rightarrow \text{Calciferol}$  (Vitamin D<sub>3</sub>)
- Spaltung von Ameisensäure HCOOH ٠  $HCOOH + hv(< 260 \text{ nm}) \rightarrow CO + H_2O$

Inkohärente Lichtquellen Prof. Dr. T. Jüstel, FH Münster Kapitel UV-Strahlungsquellen Folie 6

#### **Effects on organic molecules**

- Photoinitiated polymerisation K[Cr(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NCS)<sub>4</sub>] + 2 H<sub>2</sub>O + hv → K[Cr(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NCS)<sub>3</sub>(OH)] + H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> + NCS<sup>-</sup> → Anionic Polymerisation of ethyl-α-cyanoacrylate by the addition of NCS<sup>-</sup> as a chain starter
- Photoinduced formation of oximes

Inkohärente Lichtquellen

Prof. Dr. T. Jüstel, FH Münster



Kapitel UV-Strahlungsquellen
Folie 7

### **Effects on organic molecules**

- Photooxidative initiated polymerisation
  Flow coat process as a step of the CRT production process
  (polyvinyl alcohole + ammonium dichromate)
  R-CH<sub>2</sub>-OH + CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> + hv(vis.) → R-CH=O → Polymerisation
- Photooxidative synthesis of organic molecules



#### Wasser- und Oberflächenreinigung mit VUV-Licht

**1. Spaltung von Wasser in Radikale** 

 $\begin{array}{l} \mathrm{H_2O} + \mathrm{hv}(<200 \ \mathrm{nm}) \rightarrow \mathrm{OH^{\cdot}} + \mathrm{H^{\cdot}} \\ 2 \ \mathrm{OH^{\cdot}} \rightarrow \mathrm{H_2O_2} \\ 2 \ \mathrm{H_2O_2} \rightarrow 2 \ \mathrm{H_2O} + {}^{1}\mathrm{O_2} \end{array}$ 

#### 2. Ozonbildung

$$3 \text{ O}_2 + \text{hv}(< 240 \text{ nm}) \rightarrow 2 \text{ O}_3$$

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und O<sub>3</sub> bauen organische Substanzen oxidativ ab



### Desinfektion

Wasser, Luft und Oberflächen enthalten Mikroorganismen, wie Pilze, Bakterien, Protozoen und Viren

#### Abtötung der Mikroorganismen durch

- Hitze (> 80 120 °C)
- Chemikalien (Cl<sub>2</sub>, ClO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>)
- UV-Strahlung (< 300 nm)

Der Effekt von UV-Strahlung beruht vor allem auf der Hemmung des Wachstums der Mikroorganismen



### **Desinfektion – Photobiochemie**

**Struktur von DNA** 

• helikaler Doppelstrang aus Nukleotiden dNMP

• dNMP = Base + Phosphat + Desoxyribose

-A-T-A-T-G-C-T-A-G-G-C-C--T-A-T-A-C-G-A-T-C-C-G-G-

#### Mechanismus der Desinfektionswirkung

UV-C wird von Purin- und Pyrimidinbasen absorbiert

 $\Rightarrow$  Reaktion zwischen benachbarten Thyminbasen

(2 + 2 Cycloaddition erlaubt nach Woodward-Hoffmann)

⇒ Fehler beim Kopieren der DNA

Nucleotid	Extinktionskoeffizient ε bei 260 nm
dAMP	15200
dTMP	8400
dGMP	12000
dCMP	7100

Inkohärente Lichtquellen Prof. Dr. T. Jüstel, FH Münster



Kapitel UV-Strahlungsquellen Folie 12

**Bräunung von Haut** 

50%

### Bräunung

#### UV-A: Direkte Pigmentierung UV-B: Indirekte Pigmentierung



Direkte Pigmentierung: Oxidation von Melanin zu Melaninoxid (geringe Lebensdauer) Indirekte Pigmentierung: Einlagerung von neuen Melanosomen (Langzeiteffekt)

Inkohärente Lichtquellen	Kapitel UV-Strahlungsquellen	
Prof. Dr. T. Jüstel, FH Münster	Folie 13	



- Durch UV-Licht wird die Haut gereizt und in Folge der stärkeren Durchblutung gerötet
- Bei längerer UV-Exposition kommt es zu phototoxischen Reaktionen (Sonnenbrand)

Inkohärente Lichtquellen	Kapitel UV-Strahlungsquellen	
Prof. Dr. T. Jüstel, FH Münster	Folie 14	

#### **Bräunung – Weitere Nebeneffekte**



- Im wesentlichen ist UV-B Strahlung für positive und negative Wirkungen verantwortlich
- Die Wellenlängenabhängigkeit der biologischen Effekte ist im UV-B sehr ausgeprägt

Inkohärente Lichtquellen	Kapitel UV-Strahlungsquellen
Prof. Dr. T. Jüstel, FH Münster	Folie 15

#### **Prävitamin D<sub>3</sub>-Bildung in der Haut**



# 12.5 Natürliche UV-Strahlungsquellen

#### Die natürliche UV-Strahlungsquelle ist die Sonne



## 12.5 Natürliche UV-Strahlungsquellen



# 12.5 Natürliche UV-Strahlungsquellen

#### Ortsabhängige Verteilung der UV-Strahlung (am 21. Juni zur Mittagszeit)

Solar	Latitude	Nearest location at	UV-B	UV-A	UV-B	E <sub>&lt;320</sub>	E <sub>&gt;320</sub>	$E_{<320}/E_{>}$
height	[°] N	10° E	[W/m <sup>2</sup> ]	[W/m <sup>2</sup> ]	[%]	[W/m <sup>2</sup> ]	[W/m <sup>2</sup> ]	320
83.5	30	Ghadames, Libya	1.66	61.0	2.65	0.1654	0.0380	4.35
78.5	35	Sfax, Tunisia	1.61	59.9	2.61	0.1587	0.0373	4.25
73.5	40	Sardinia	1.52	58.0	2.55	0.1487	0.0360	4.13
68.5	45	La Spezia, Italy	1.41	55.7	2.47	0.1359	0.0345	3.94
63.5	50	Schweinfurt, Germany	1.28	52.7	2.37	0.1208	0.0325	3.72
60	53.5	Hamburg, Germany	1.18	50.2	2.30	0.1094	0.0309	3.54
58.5	55	Århus, Denmark	1.13	49.1	2.25	0.1043	0.0302	3.45
53.5	60	Oslo, Norway	0.97	45.0	2.11	0.0870	0.0275	3.16
48.5	65	Trondheim, Norway	0.80	40.5	1.94	0.0697	0.0246	2.83

In hohen Breiten ist nur sehr wenig UV-B Strahlung im Tageslicht

Hamburg (~53,5° nördlicher Breite) am 21. Juni, mittags (Sonnenhöhenwinkel ~ 60°)

- UV-B/UV-A [%] 2,30
- E(<320)/E(>320) 3,54

### Lampentypen

<u>Hg-Entladungslampen</u> • Niederdruck	185, 254 nm	"UVC-Strahlungsquelle"
• Mitteldruck + Filter	200 - 400 nm	
Niederdruck + Leuchtstoff	200 - 400 nm	<b>F BI</b>
<u>Exzimerlampen</u> • Xe <sub>2</sub> *	172 nm	
• XeBr*	282 nm	
• XeCl*	308 nm	
• Xe <sub>2</sub> * + Leuchtstoff	200 - 400 nm	
Inkohärente Lichtquellen Prof. Dr. T. Jüstel, FH Münster		Kapitel UV-Strahlungsquellen Folie 20

Emissionsmaxima und Effizienzen von Exzimerlichtquellen im Sinus-Betrieb

	F	CI	Br	I	Edelgas
Reines Halogen	? 158 nm	? 258 nm	? 293 nm	? 342 nm	-
Ar	> 10% 193 nm	ca. 5% 175 nm	< 0.1% 161 nm	-	Ar <sup>*</sup> 2 ~10% 126 nm
Kr	> 10% 248 nm	18% 222 nm	ca. 5% 207 nm	< 0.1% 185 nm	Kr* <sub>2</sub> ~15% 146 nm
Хе	> 10% 351 nm	14% 308 nm	15% 282 nm	ca. 5% 253 nm	Xe <sup>*</sup> 2 30% 172 nm

Inkohärente Lichtquellen Prof. Dr. T. Jüstel, FH Münster Kapitel UV-Strahlungsquellen Folie 21

#### Hg-Mitteldrucklampen



- Lampenglas und Filter: Keine Emission unterhalb von 280 nm!
- Hoher UV-B Anteil ~ 10% ⇒ Gesichtsbräuner

Inkohärente Lichtquellen<br/>Prof. Dr. T. Jüstel, FH MünsterKapitel UV-Strahlungsquellen<br/>Folie 22



## 12.7 UV-Leuchtstoffe



### 12.7 UV-Leuchtstoffe



172 nm Effizienz: LaMgAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub>:Ce > YPO<sub>4</sub>:Ce ~ BaSi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:Pb > Sr<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Pb

Inkohärente Lichtquellen	Kapitel UV-Strahlungsquellen
Prof. Dr. T. Jüstel, FH Münster	Folie 25

### **Historische Entwicklung**

- 60er und frühe 70er
- Mitte der 70er
- späte 70er
- 80er

• frühe 90er

• späte 90er

2010er

Harte UV Strahlungsquellen (UV-C!) "Höhensonnen"

*Harte UV Strahlung schädigt die DNA* TL Lampen mit UV-A Leuchtstoff TL Lampen mit verbessertem UV-A Leuchtstoff

Bräunung mit UV-A Strahlung ist sicher TL Lampen mit UV-Leuchtstoffmischungen Hg-Hochdrucklampen mit Filter

Ausgewogenes UV-B/UV-A Verhältnis ist günstig Lampen mit Glas mit erhöhter UV-Transparenz (und UV-B Leuchtstoff)

Optimal sind Strahlungsquellen mit tageslichähnlichem UV-Spektrum UV-B/UV-A Leuchtstoffmischungen

UV-A LEDs (+ UV-B LEDs)

Inkohärente Lichtquellen Prof. Dr. T. Jüstel, FH Münster Kapitel UV-Strahlungsquellen Folie 26



etwa 1000 h

Inkohärente Lichtquellen	Kapitel UV-Strahlungsquellen
Prof. Dr. T. Jüstel, FH Münster	Folie 27



Fluoreszenzlichtquellen mit tageslichtähnlichem Erythemspektrum  $\Rightarrow$  UV-A + UV-B Leuchtstoff, z.B. LaPO<sub>4</sub>:Ce + BaSi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:Pb UV-B UV-A 1,0 Relative Bräunungseffizienz **Referenz-Sonnenlicht** 0,8 0,6 **CLEO** Natural 0,0 280 300 320 340 360 380 400 Wellenlänge [nm] Inkohärente Lichtquellen Kapitel UV-Strahlungsquellen Prof. Dr. T. Jüstel, FH Münster Folie 29

### 12.9 Psoriasislampen

#### **Behandlung von Hautkrankheiten**

Psoriasis, Vitiligo, atopische Dermatitis und andere Hautkrankheiten können mit UV-B Strahlung behandelt werden



# 12.9 Psoriasislampen

Wirtsgitter mit Gd<sup>3+</sup> als Emitter

#### Leuchtstoffe für UV-B Fluoreszenzlampen

Standard LaB<sub>3</sub>O<sub>6</sub>:Bi<sup>3+</sup>,Gd<sup>3+</sup>



Problem: Photostabilität von Bi<sup>3+</sup>

Lösung: Verwendung von Ce<sup>3+</sup> als Photosensibilisator

- $\Rightarrow$  Geringe Aufspaltung der 5d-Orbitale des Ce<sup>3+</sup> erforderlich (z.B. in Phosphaten)
- $\Rightarrow$  Wirtsgitter mit hoher Koordinationszahl für Ln<sup>3+</sup>(z.B. GdMgB<sub>5</sub>O<sub>10</sub>)

Inkohärente Lichtquellen	Kapitel UV-Strahlungsquellen
Prof. Dr. T. Jüstel, FH Münster	Folie 31

### Zur Desinfektion von Wasser, Luft und Oberflächen

Anforderungen

- Emission zwischen 230 und 280 nm
- Keine Strahlung < 230 nm, da sonst Photoreduktion von NO<sub>3</sub><sup>-</sup> zu NO<sub>2</sub><sup>-</sup> (in Wasser)
- Keine Strahlung < 200 nm, da sonst Spaltung von  $H_2O$  in  $H^{\cdot} + OH^{\cdot}$

Geignete Lampentypen

- Hg-Niederdruckentladungslampen Linienemission bei 254 nm
- Hg-Mitteldruckentladungslampen Emission im ganzen UV-Bereich
- Hg-Hochdruckentladungslampen Emission im ganzen UV-Bereich



#### Spektrum einer Hg-Niederdruckentladungslampe

### Hg-Entladungslampen: Nachteile

- Umweltverträglichkeit (Hg-Gehalt)
- Empfindlichkeit gegenüber schnellen Schaltzyklen
- Temperaturabhängigkeit der Entladungseffizienz und UV-Lichtausbeute (Wassertemperatur ~ 10 – 15 °C)
- Zylinderförmige Geometrie



Inkohärente Lichtquellen Prof. Dr. T. Jüstel, FH Münster Kapitel UV-Strahlungsquellen Folie 33

#### Dielektrisch behinderte Entladungslampen (Xe-Exzimerlampen)



Elektrode (Anode) Dielektrikum Leuchtstoffschicht Entladungsbogen

 $\begin{array}{lll} e^{-} + Xe & \rightarrow Xe^{*} \\ Xe^{*} + 2 Xe & \rightarrow Xe_{2}^{*} + Xe \\ Xe_{2}^{*} & \rightarrow 2 Xe + 172 \text{ nm} \end{array}$ 

Leuchtstoffschicht Dielektrikum Elektrode (Kathode)

Inkohärente Lichtquellen Prof. Dr. T. Jüstel, FH Münster



#### UVC Leuchtstoffe für Xe-Exzimerlampen

#### **Anforderungen**

- Emissionsbande im Bereich (190) 200 280 nm
- Hohe Lichtausbeute unter 172 nm Anregung
- Hohe VUV Stabilität
- ⇒ Wirtsgitter mit Bandlücken > 6.0 eV und redoxstabile Aktivatoren

Ī	<u>euchtstoff =</u>	= Wirts	<u>gitter</u>	+	Aktivator	<u>(optischer Übergang)</u>
		Fluor	id		Tl+	6s-6p
		Phos	ohat		<b>Pb</b> <sup>2+</sup>	6s-6p
Sulfat			<b>Bi</b> <sup>3+</sup>	6s-6p		
		Borat			<b>Nd</b> <sup>3+</sup>	4f-5d
		Oxid			<b>Pr</b> <sup>3+</sup>	4f-5d
Inkohärente Lichtquellen Prof. Dr. T. Jüstel, FH Münster					Kapitel UV-Strahlungsquellen Folie 36	

#### UVC Leuchtstoffe – Modulation der Aktivatorabsorption und Emissionsspektren



#### Nd<sup>3+</sup>- und Pr<sup>3+</sup>-Leuchtstoffe

 $[Xe]4f^25d^1 \rightarrow [Xe]4f^3 \, ({}^4I_J)$ 

 $[Xe]4f^{1}5d^{1} \rightarrow [Xe]4f^{2} ({}^{4}H_{J}, {}^{3}F_{2})$ 







#### Chips based on (Al,Ga)N semiconductors

Semiconductor	Band gap [eV]	[nm]
GaN	3.5	365
AIN	6.2	205

Status November 2012 265 nm 70% IQE @ 25 mW

#### Focus on application in

- Curing 365 nm
- Tanning 350 nm
- Disinfection 265 nm
- Skin safe disinfection 222 nm



### **UV emitting LEDs**

**Development / Outlook** 

- Heat dissipation: Output and lifetime limit
- > DUV-LED → DUV Laser Diode: Challenging!
- Wavelength: Theoretical limit is 205 nm,
  Present experimental limit is 223 nm
- Fabrication issues to be solved yet:
  Quality + mass production
- Increase efficiency: Layer processing, reduce resistive losses
- Multiple chip packaging: 11 mW @ 280 nm



### (AI,Ga)N LEDs - Band gap engineering



PL spectra of (Al,Ga)N samples

#### **Band gap energy – lattice constant relation**

Inkohärente LichtquellenKapitel UV-StrahlungsquellenProf. Dr. T. Jüstel, FH MünsterFolie 42





# 12.12 Zusammenfassung

Standard UV radiation sources: Hg discharge lamps (LP, amalgam LP, MP, and HP)

- Very efficient
- But many disadvantages in application, e.g. Hg content, bad run-up and switching behaviour, lifetime, and temperature dependence

#### **Excimer discharge lamps**

- Many emission spectra available, but efficiency is low, e.g. KrCl\* at 222 nm
- Xe<sub>2</sub>\* excimer discharge is the most efficient one (172 nm)
- phosphor converted lamps offer arbitrary UV spectra between 180 and 400 nm adjustable to application demands

#### **UV emitting LEDs**

- AIN and GaN form a solid solution, which offer band gap engineering and emission peak adjustment between about 210 and 365 nm
- Main problems: n-type and p-type doping
- UV radiation flux and efficiency is still low, package degrades quickly
- LEDs are small and flexible low-voltage devices

Inkohärente Lichtquellen	Kapitel UV-Strahlungsquellen
Prof. Dr. T. Jüstel, FH Münster	Folie 45