

8. Lumineszenzmechanismen

Inhalt

8.1 Lumineszenz - Definition, Materialien und Prozesse

8.2 Absorptionsvorgänge

8.3 Anregungsmechanismen

8.4 Energietransfer

8.5 Verlustprozesse

8.6 Cross-Relaxation

8.7 Konfigurationskoordinatendiagramm

8.8 Thermische Löschung

8.9 Lebensdauer des angeregten Zustandes

8.10 Lumineszenz von $\ddot{U}M$ -Ionen

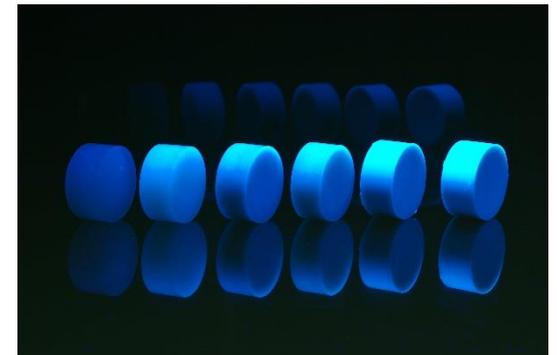
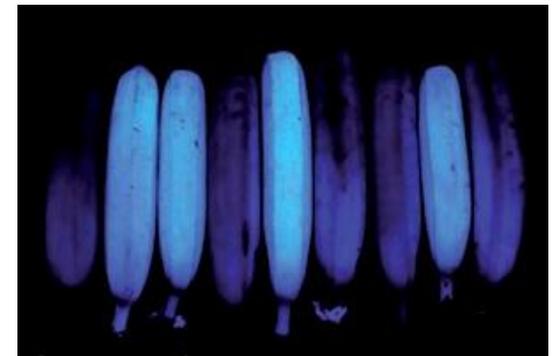
8.11 Lumineszenz von Ionen mit s^2 -Konfiguration

8.12 Lumineszenz von Ln-Ionen

8.13 Down-Conversion

8.14 Up-Conversion

8.15 Afterglow

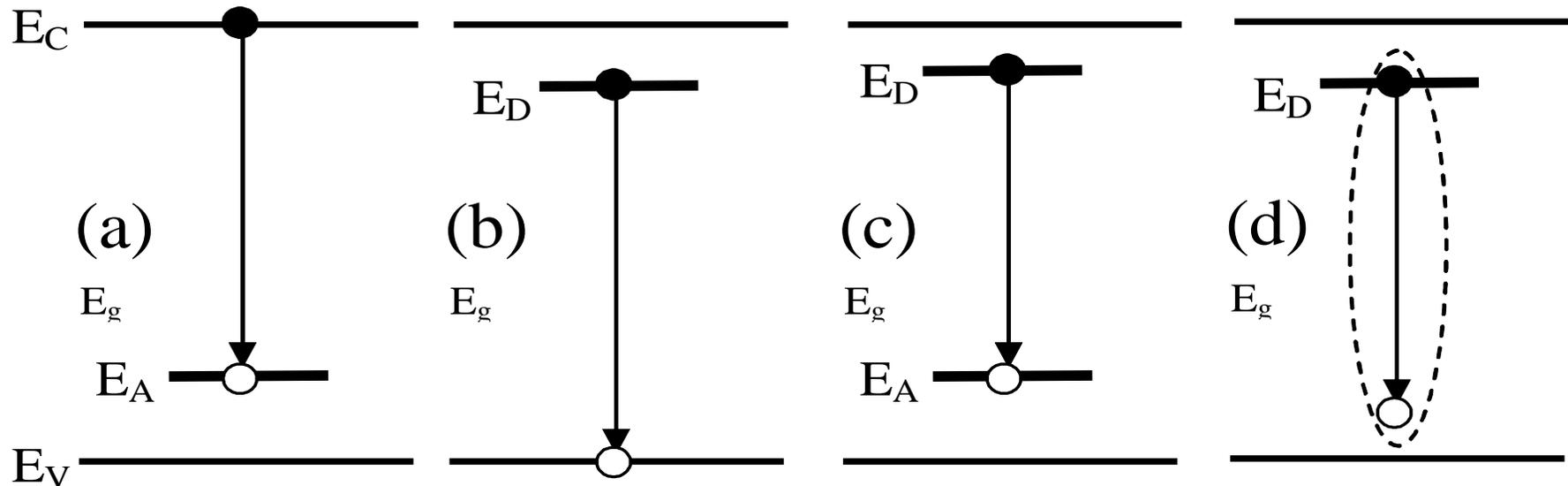


8.1 Lumineszenz - Definition

Lumineszenz beschreibt die Emission elektromagnetischer Strahlung abseits des thermischen Gleichgewichts

Anorganische Materialien: Strahlende Rekombination bei Verunreinigungen/Defekten:

- (a) Leitungsband–Akzeptor–Übergang
- (b) Donorlevel–Valenzband–Übergang
- (c) Donor–Akzeptor–Rekombination
- (d) Excitonen–Rekombination



Daraus folgt: Lumineszenz setzt die Absorption von Energie in diskreten Zuständen voraus!

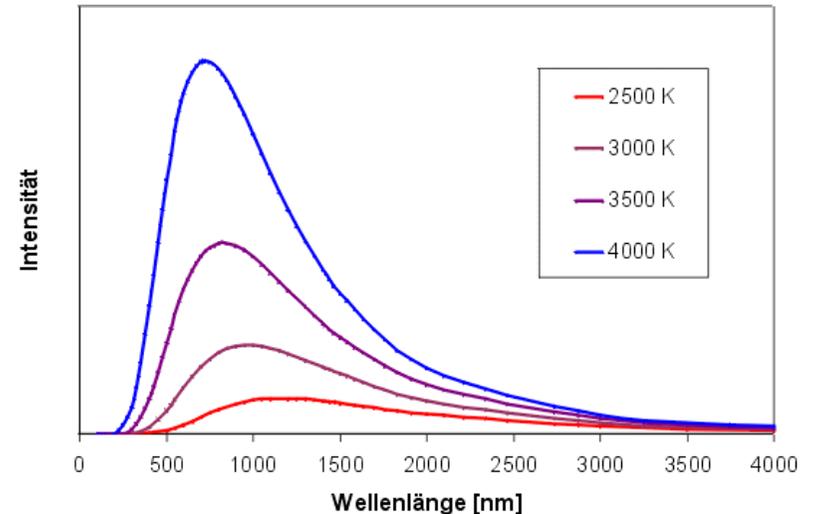
8.1 Lumineszenz - Definition

Thermische und nicht-thermische Strahler

Thermische Strahler emittieren ein Strahlungsspektrum, das dem eines schwarzen Strahlers bei der entsprechenden Temperatur entspricht

→ **Planck'sche Strahlung**

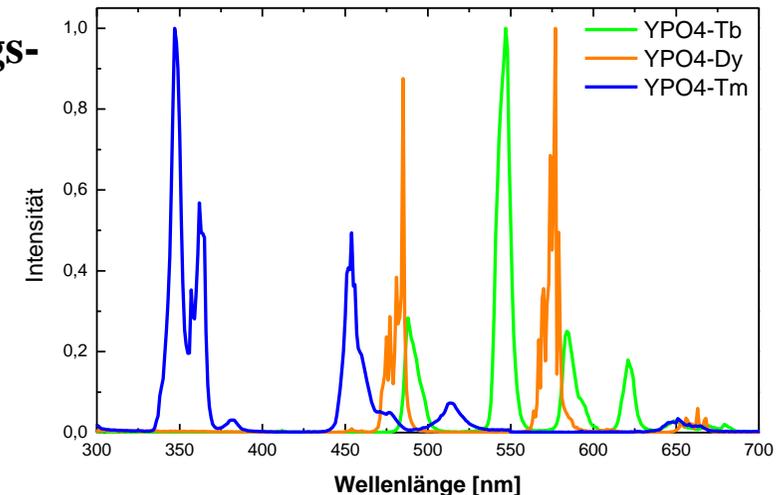
Beispiele: Kosmische Hintergrundstrahlung, Kosmische Objekte, Halogen- und Glühlampen



Nicht-thermische Strahler emittieren ein Strahlungsspektrum, das durch elektronische Übergänge zwischen diskreten Energieniveaus hervorgerufen wird

→ **Lumineszenz**

Beispiele: Lumineszente Materialien, LEDs, Laser



8.1 Lumineszenz – Materialien

Anorganische lumineszierende Materialien – Bedingungen für eine hohe Effizienz

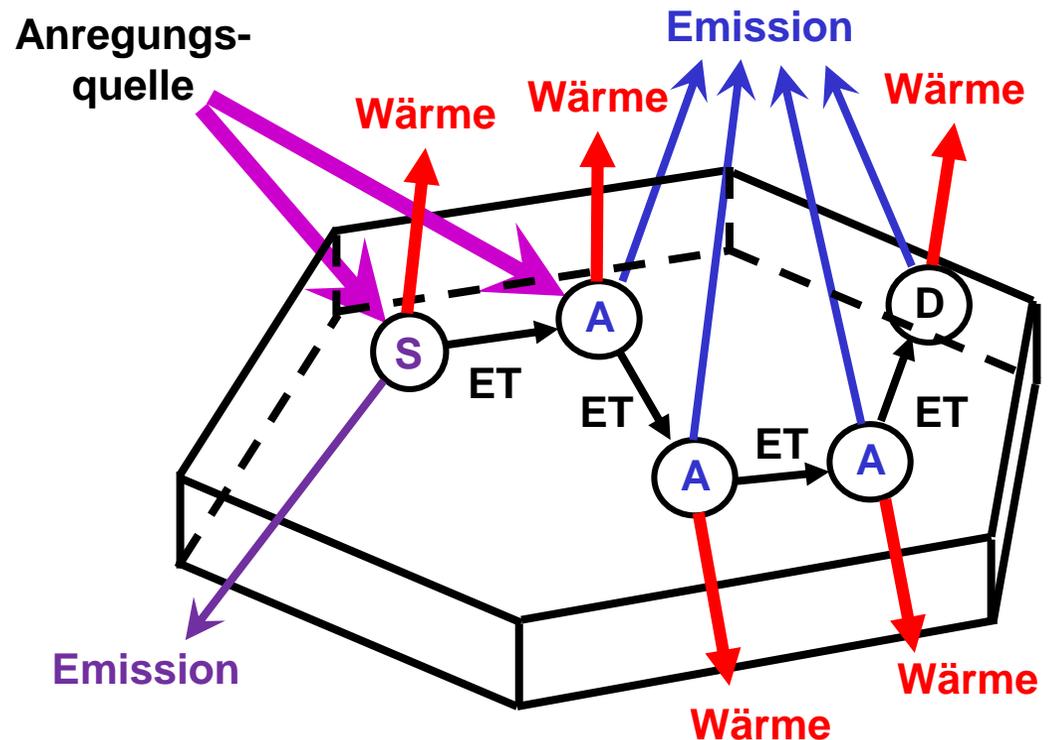
- Starke Absorption
- Hohe Kristallinität und damit niedrige Defektdichte
- Hohe Reinheit (99,99% oder höher)
- Homogene Verteilung des Aktivators und des Sensibilisators
- Niedrige Phononenfrequenzen

Absorption durch:

Optische Zentren (Verunreinigungen)

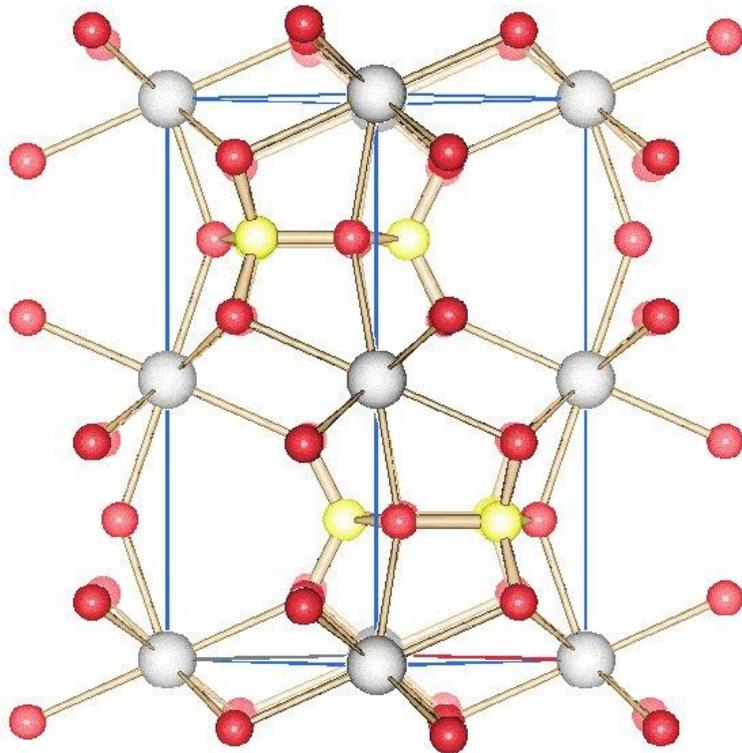
- Aktivator (A)
- Sensibilisator (S)
- Defekte (D)
- Wirtsgitter (Bandlücke)

Energietransfer tritt oft vor der eigentlichen Emission auf!



8.1 Lumineszenz – Materialien

Anorganische lumineszierende Materialien – Der Einfluss des Wirtsgitters



YBO₃ Vaterite

Bandlücke $E_g = 6.5 \text{ eV}$

Leitungsband
(CB-conduction
band)



Donorlevel (D)

Bandlücke E_g

Akzeptorlevel (A)

Valenzband
(VB)

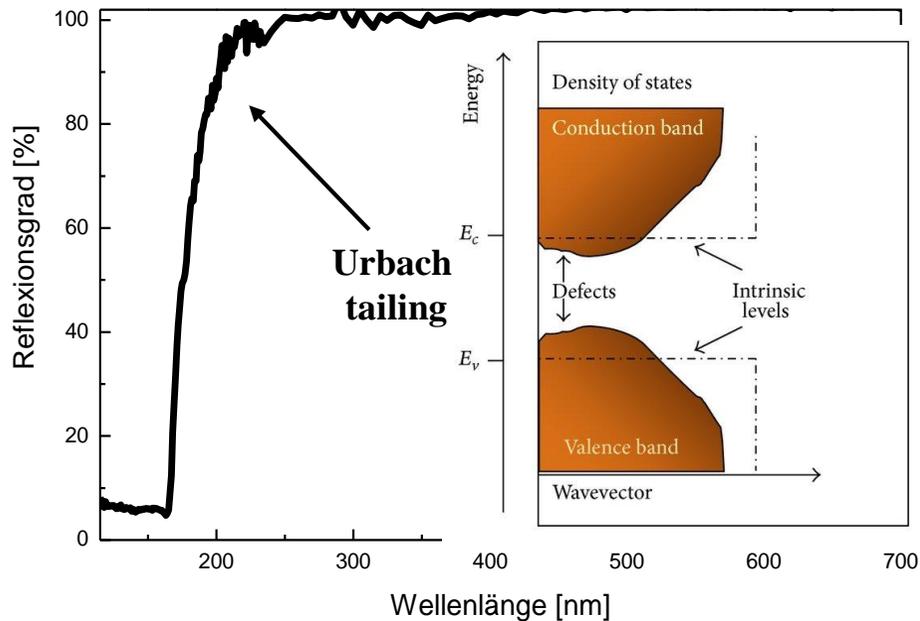
Absorption via

- Wirtsgitter
→ Charge-Transfer oder VB zu CB
- Defekte (Farbzentren)
→ Donor- und Akzeptorlevel

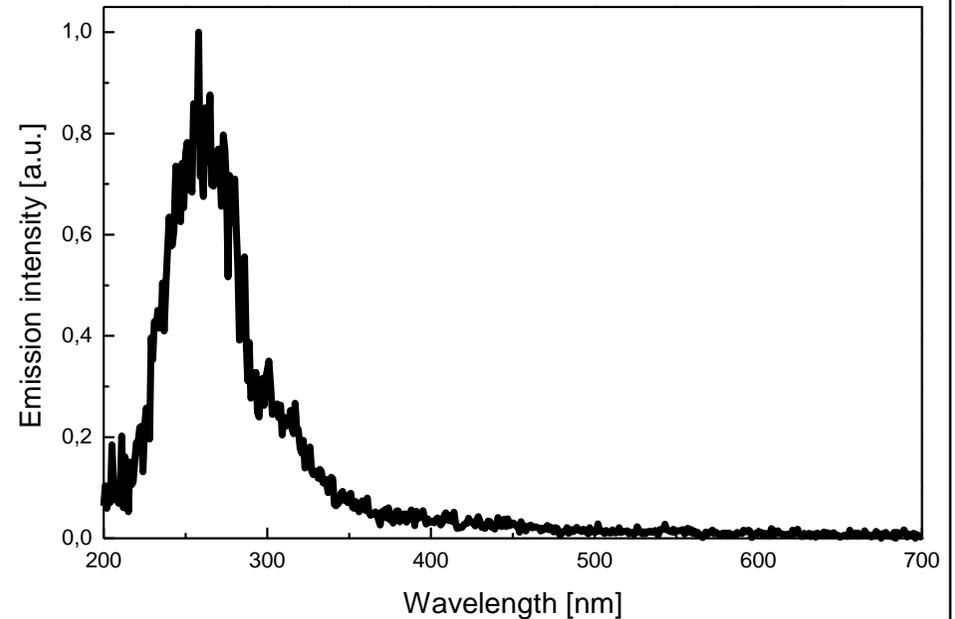
8.1 Lumineszenz – Materialien

Anorganische lumineszierende Materialien – Der Einfluss des Wirtsgitters

Reflexionsspektrum von YBO_3



Emissionsspektrum von YBO_3 bei $\lambda_{\text{exc.}} = 160 \text{ nm}$



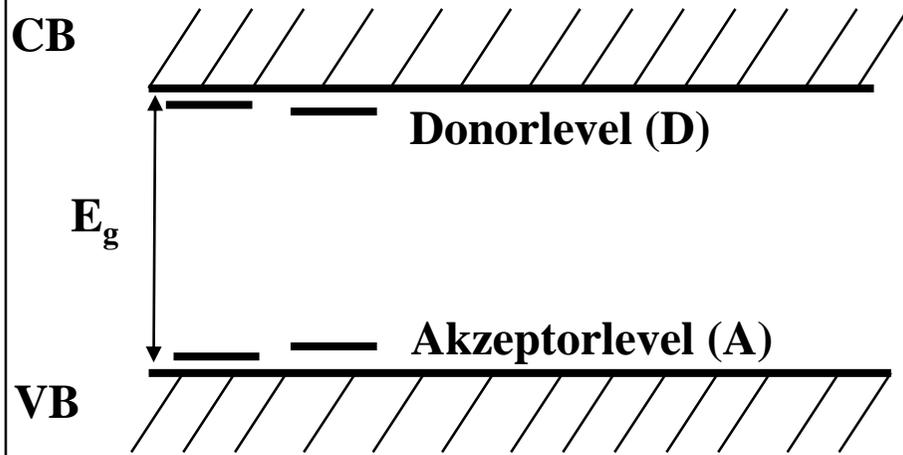
Absorption über die Bandlücke bei 170 nm

Excitonlumineszenz bei 260 nm

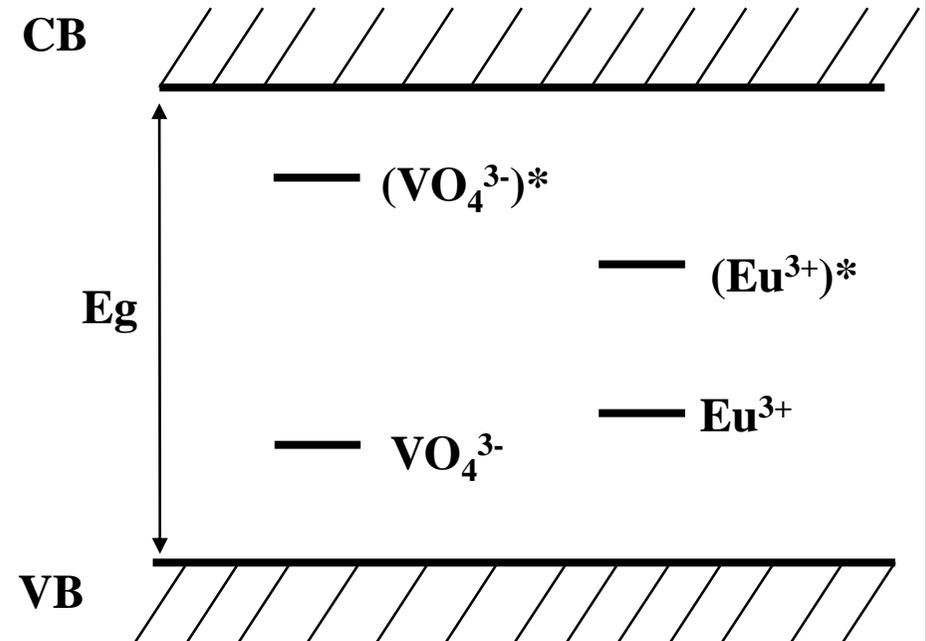
8.1 Lumineszenz – Materialien

Anorganische lumineszierende Materialien – Der Einfluss der Dotierung

YVO_4 (tetragonal), $E_g = 4.2 \text{ eV}$



$\text{YPO}_4:\text{V}, \text{Eu}$ (tetragonal), $E_g = 8.2 \text{ eV}$

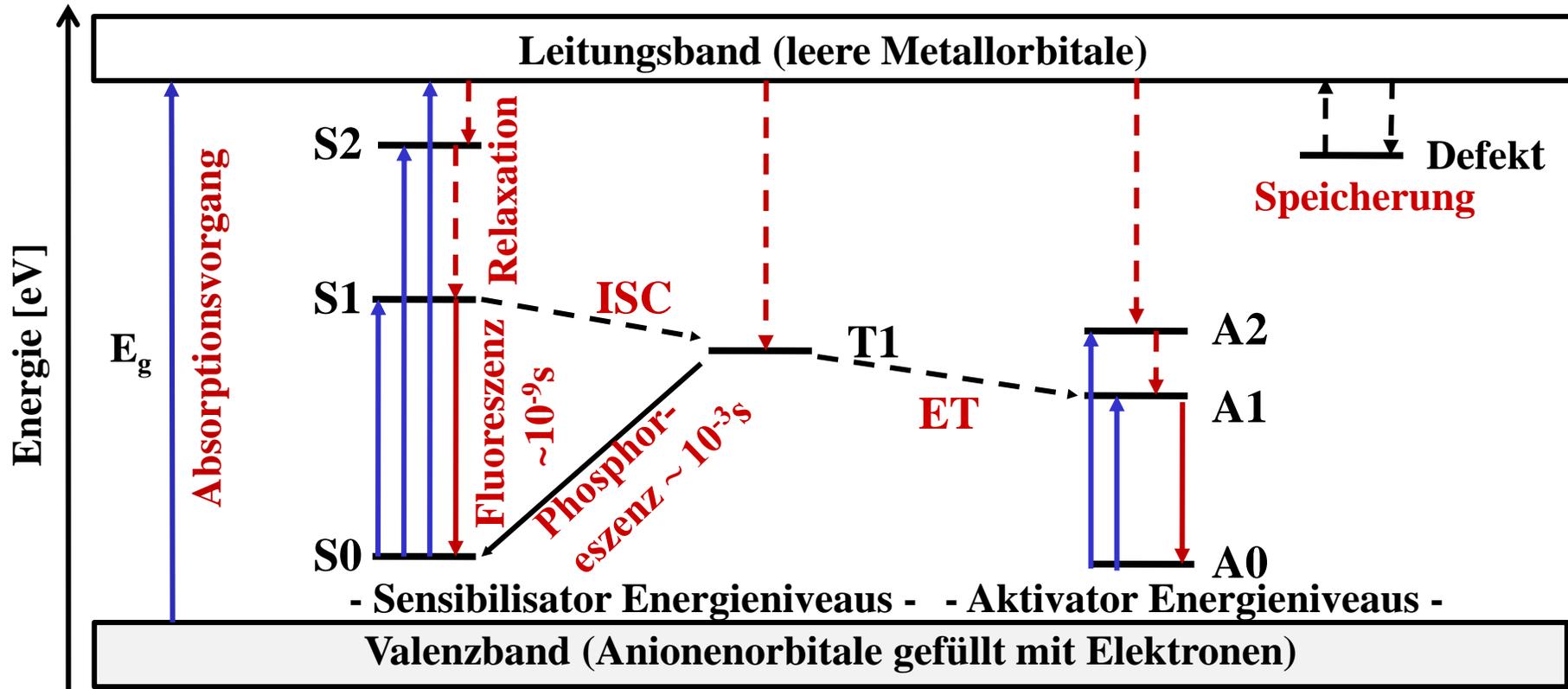


Absorption via

- Wirtsgitter → Charge-Transfer oder VB zu CB
- Defekte (Farbzentren) → Donor- und Akzeptorlevel
- Dotierungen (Verunreinigungen) → Aktivator und Sensibilisator

8.1 Lumineszenz - Prozesse

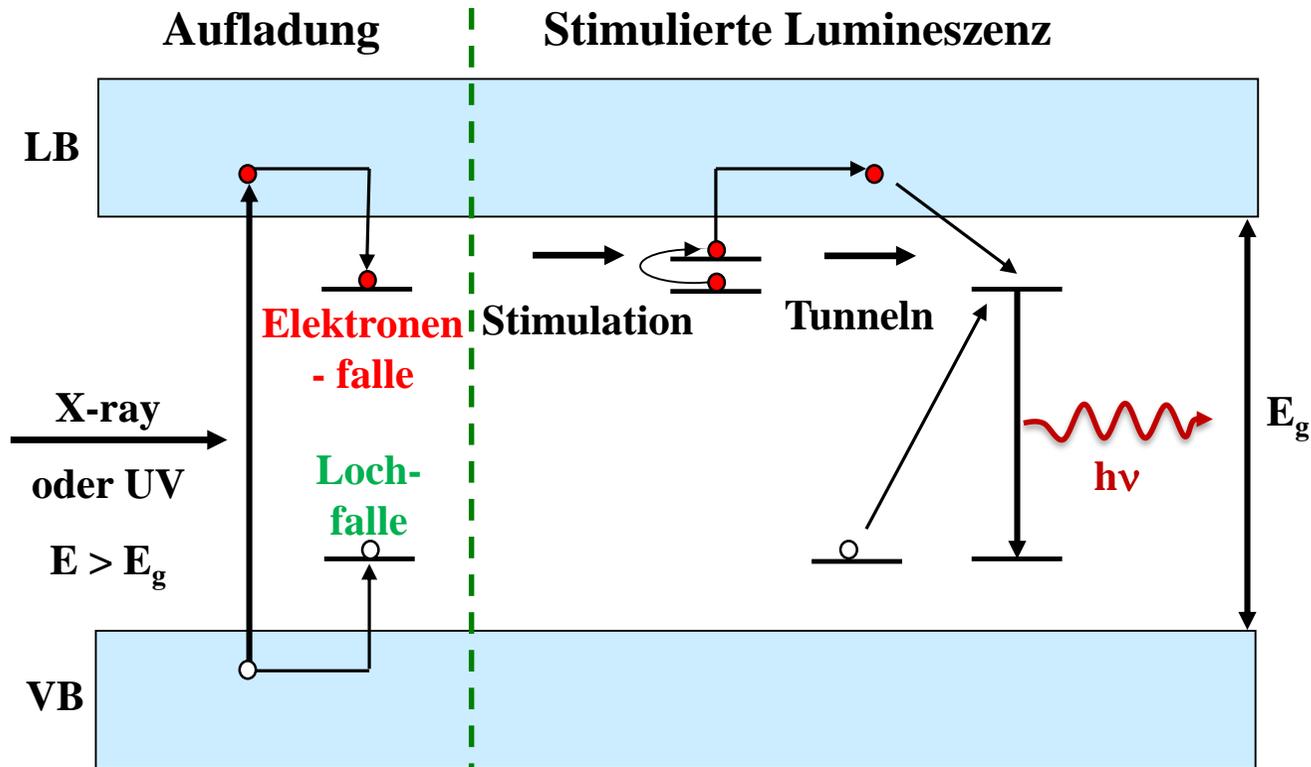
Mechanistische Übersicht



S0, S1, S2, T1, A0, A1 = Energieniveaus der Aktivatoren und Sensibilisatoren
ISC = Intersystem Crossing "spin-verbotener singulett-triplett Übergang"
ET = Energietransfer (Energietransfer)

8.1 Lumineszenz - Prozesse

Photonisch oder thermisch stimulierte Lumineszenz (PSL oder TSL)



8.1 Lumineszenz - Prozesse

Elektronische Grundzustände verschiedener Atome und Ionen (Dotierungen)

Elektronische Energieniveaus sind abhängig vom Eigendreh- (Spin) und dem Bahndrehimpuls der Elektronen bzw. deren Wechselwirkung miteinander (Gesamtspin bzw. -bahndrehimpuls)

Atom / Ion	Elektronenkonfiguration	Spektroskopischer Term $^{2S+1}L_J$
Li ⁰	1s ² 2s ¹	$^2S_{1/2}$
Li ⁺	1s ²	1S_0
Na ⁰	[Ne]3s ¹	$^2S_{1/2}$
Ti ³⁺	[Ar]3d ¹	$^2D_{3/2}$
Cr ³⁺ /Mn ⁴⁺	[Ar]3d ³	$^4F_{3/2}$
Mn ²⁺ /Fe ³⁺	[Ar]3d ⁵	$^6S_{5/2}$
Zn ²⁺ /Cu ⁺	[Ar]3d ¹⁰	1S_0
Ce ³⁺	[Xe]4f ¹	$^2F_{5/2}$
Eu ³⁺	[Xe]4f ⁶	7F_0
Gd ³⁺ /Eu ²⁺	[Xe]4f ⁷	$^8S_{7/2}$
Tb ³⁺	[Xe]4f ⁸	7F_6
Lu ³⁺	[Xe]4f ¹⁴	1S_0

8.1 Lumineszenz - Prozesse

Auswahlregeln für elektronische Dipolübergänge

Grundvoraussetzung: Impulserhaltung des Systems "Atom/Ion + Photon"

1. Spinauswahlregel $\Delta S = 0$
2. Drehimpuls (einzelnes Elektron) $\Delta l = \pm 1$
3. Drehimpuls (mehrere Elektronen)
 $\Delta J = 0, \pm 1$ (aber nicht $J = 0 \rightarrow J = 0$)
 $\Delta L = 0, \pm 1$ (aber nicht $L = 0 \rightarrow L = 0$)
4. Laporte-Auswahlregel
 $g \rightarrow u$ or $u \rightarrow g$
not $g \rightarrow g$ or $u \rightarrow u$

Beispiele:	Ce ³⁺	[Xe]4f ¹ (² F _{5/2})	→	[Xe]5d ¹ (² D _{3/2})	⇒ erlaubt	~ ns
	Eu ³⁺	[Xe]4f ⁶ (⁷ F ₀)	→	[Xe]4f ⁶ (⁵ D ₀)	⇒ verboten	~ ms

8.1 Lumineszenz - Prozesse

Typ	Anregung durch	Beispiele
Szintillation	Hoch-energetische Partikel γ-Strahlung	Hoch-Energie Physik PET-Systeme
Röntgen-Lumineszenz	Röntgenstrahlung	Röntgenverstärker, CT
Kathoden-Lumineszenz	Electronen (hohe Spannung)	CRTs, Oszilloskope
Photo-Lumineszenz	UV/Vis-Photonen	Fluoreszenzlampen
Elektro-Lumineszenz	Elektrisches Feld (niedrige Spannung)	LEDs, EL-Displays
Chemo-Lumineszenz	Chemische Reaktion	Notsignale
Bio-Lumineszenz	Biochemische Reaktion	Quallen, Glühwürmchen
Thermo-Lumineszenz	Hitze	Afterglow-Leuchtstoffe
Sono-Lumineszenz	Ultraschall	-
Mechano-Lumineszenz (Elasto-, Frakto-, Plasto-, Tribo-L.)	Mechanische Energie	Tesa-Film

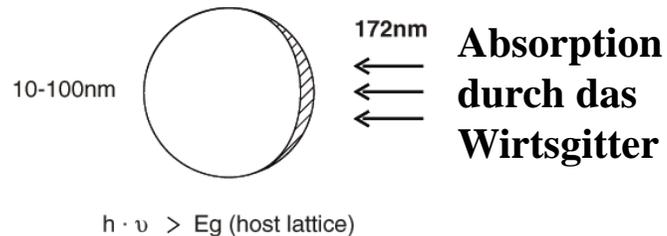
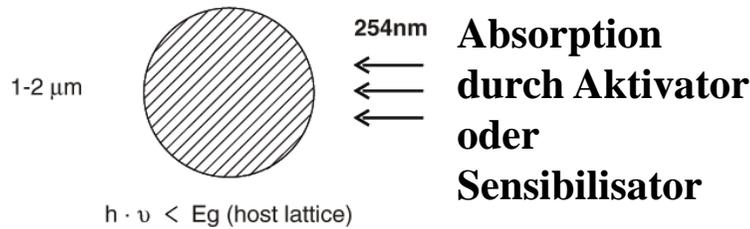
Lit.: Nature 455 (2008) 1089, blau + UV + x-ray

8.2 Absorption

Eindringtiefe von Photonen und Elektronen

Photonen (Lambert-Beer'sches Gesetz)

Penetration depth



Elektronen (Feldman-Gleichung: R in [\AA])

$$R = 250 \frac{A}{\rho Z^{n/2}} U^n \text{ with } n = \frac{1,2}{1 - 0,29 \log_{10} Z}$$

Für 5.7 keV Elektronen	Dichte [g/cm ³]	R [\AA]	R [nm]
SiO ₂	2.20	6171	617.8
Al ₂ O ₃	3.97	3476	347.6
Mg ₃ (PO ₄) ₂	2.56	5345	534.4
ZnS	4.04	4248	424.8
MgO	3.59	3799	379.8
MgF ₂	3.15	4464	446.4
MgS	2.68	5603	560.4

Näherungsweise $R \sim 0.046 \cdot U^{5/3} / \rho$ [μm]

Für ein Material mit $r = 5.0 \text{ g/cm}^3$ (Y₂O₃)

10 kV Elektronen $R \sim 400 \text{ nm}$

2 kV Elektronen $R \sim 30 \text{ nm}$

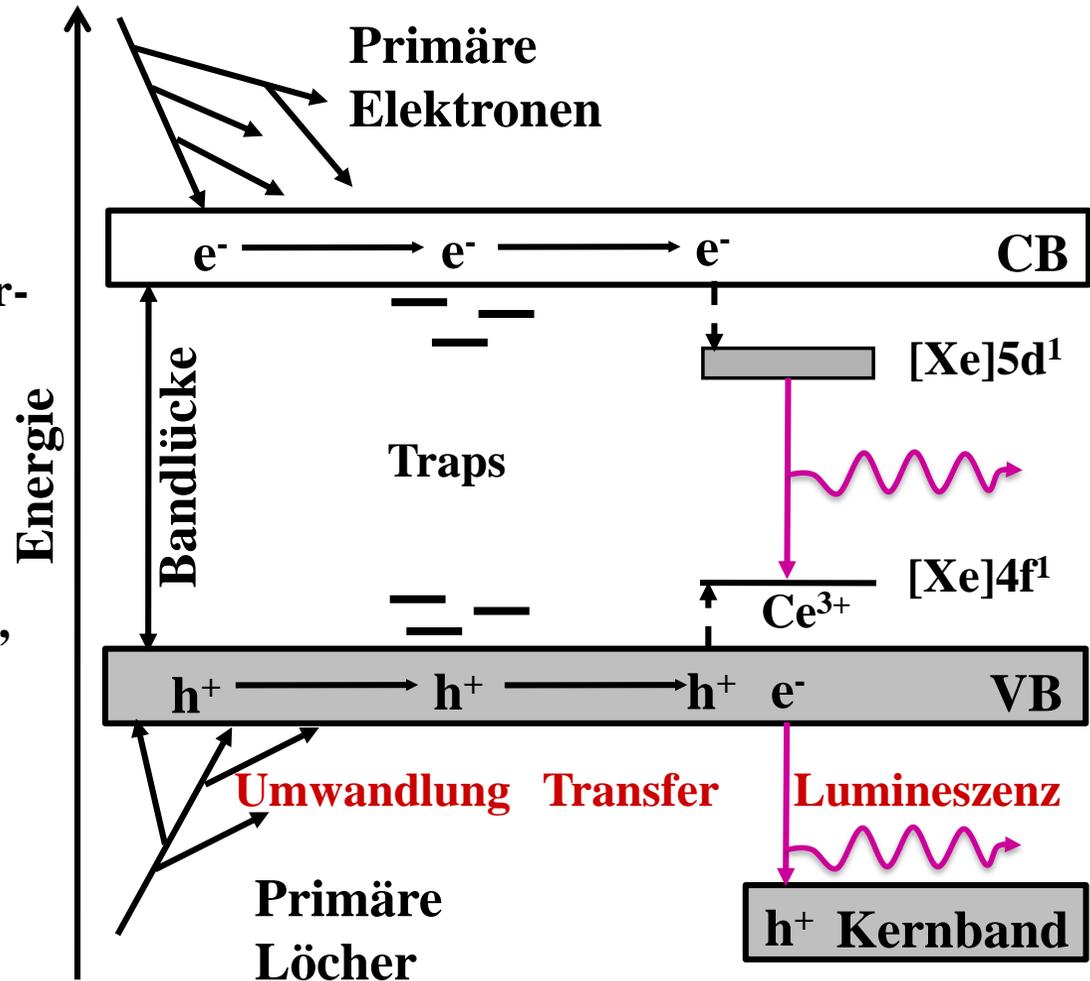
8.3 Anregungsmechanismen

Hochenergetische Partikel, γ -Strahlen und Röntgenstrahlen

1. Anregung hoch-energetischer Kernniveaus
2. Thermische Bildung von Elektronen-Loch-Paaren über die Bandlücke
3. Energietransfer zum Aktivatorion oder zu Farbzentren
4. (Zentren-) Lumineszenz

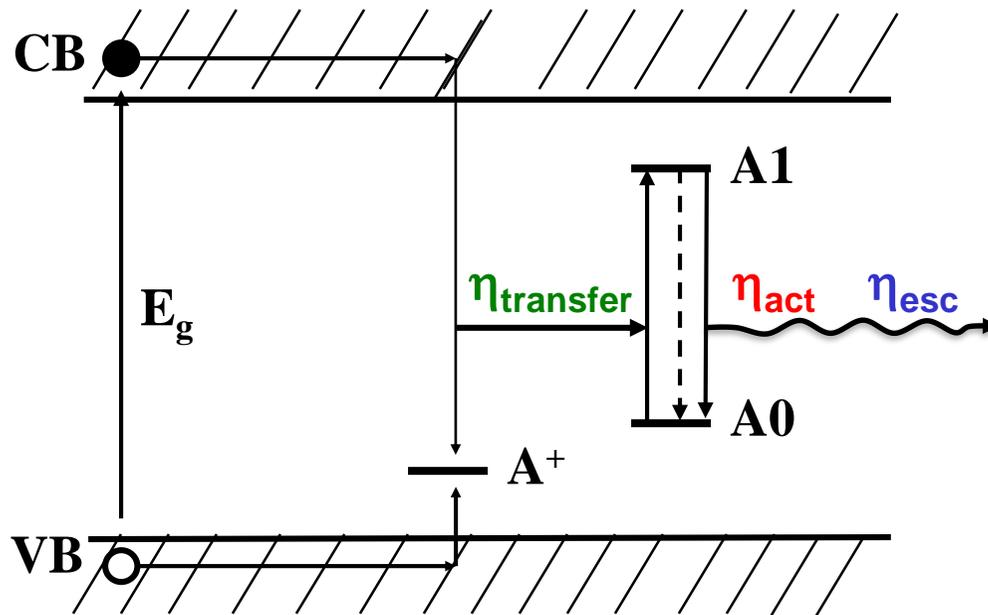
Mechanismen sind gut verstanden, wenn auch mit Hilfe von zwei verschiedenen Modellen:

1. Robbins
2. Bartram-Lempicki



8.3 Anregungsmechanismen

Photonen mit einer Energie > Bandlücke des Wirtsgitters: PDPs und Xe-Excimer Lampen



Wirtsgitter	Bandlücke E_g [eV]
MgF ₂	12.2
Al ₂ O ₃	8.0
Y ₂ O ₃	5.6
ZnS	3.9
ZnSe	2.8
ZnTe	2.4
CdS	2.6
CdSe	1.7
CdTe	1.5

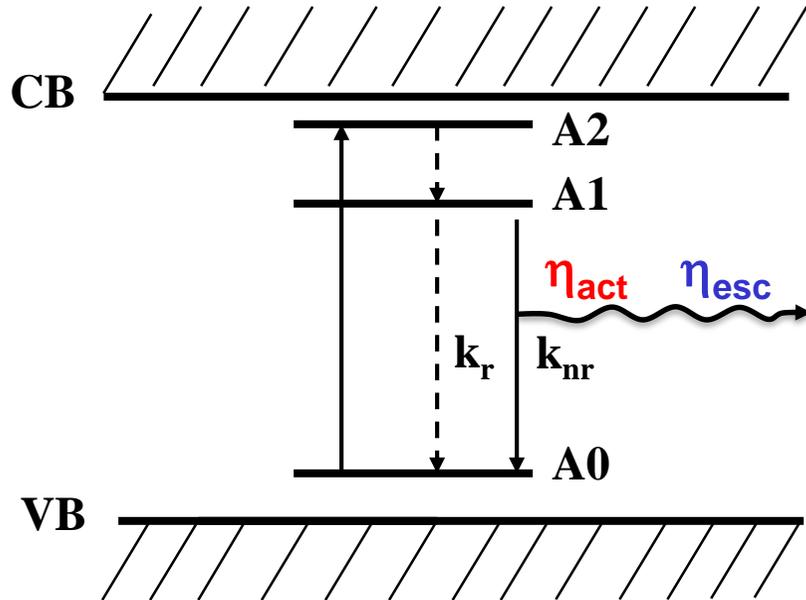
Interne Quanteneffizienz: $\text{IQE} = \eta_r / (\eta_r + \eta_{\text{nr}}) = \eta_{\text{act}}$

Externe Quanteneffizienz: $\text{EQE} = \eta_{\text{act}} * \eta_{\text{transfer}} * \eta_{\text{esc}}$

8.3 Anregungsmechanismen

Photonen mit einer Energie < Bandlücke des Wirtsgitters: Fluoreszenzlampen und LEDs

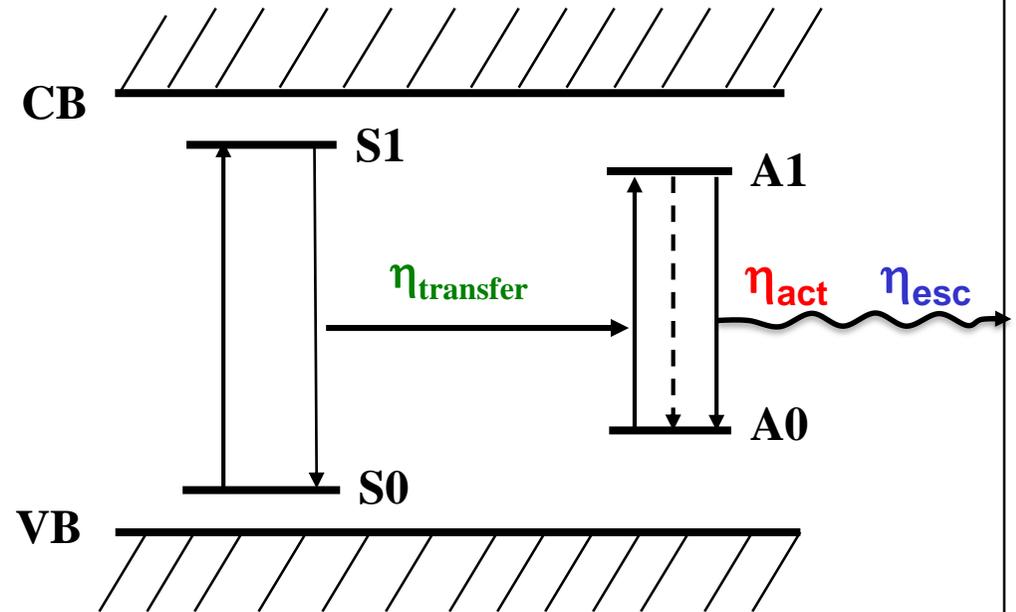
Anregung des Aktivators



$$IQE = \eta_{act} = k_r / (k_r + k_{nr}) = \tau / \tau_0$$

mit $k_r + k_{nr} = 1/\tau$ und $k_r = 1/\tau_0$

Anregung des Sensibilisators

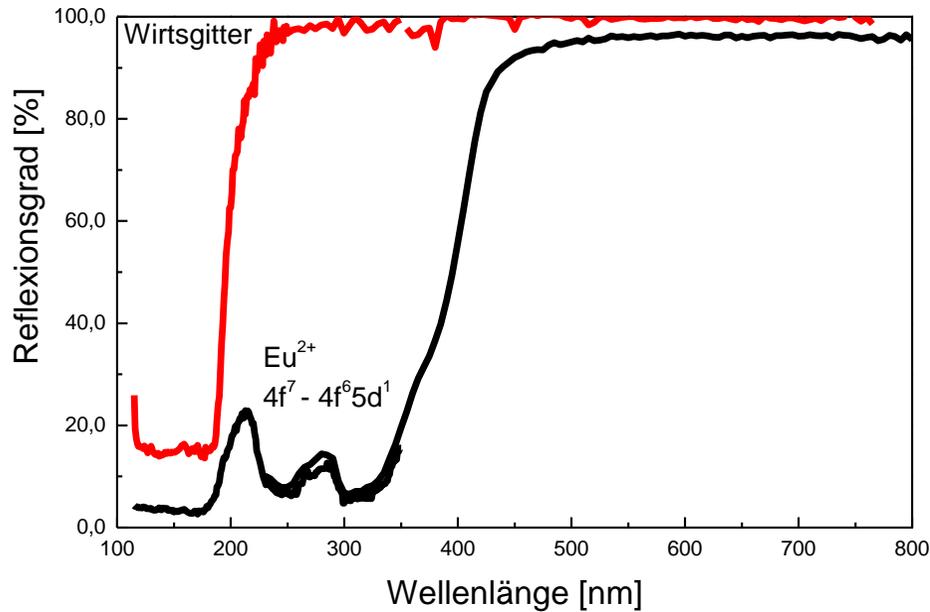


$$EQE = \eta_{act} * \eta_{transfer} * \eta_{esc}$$

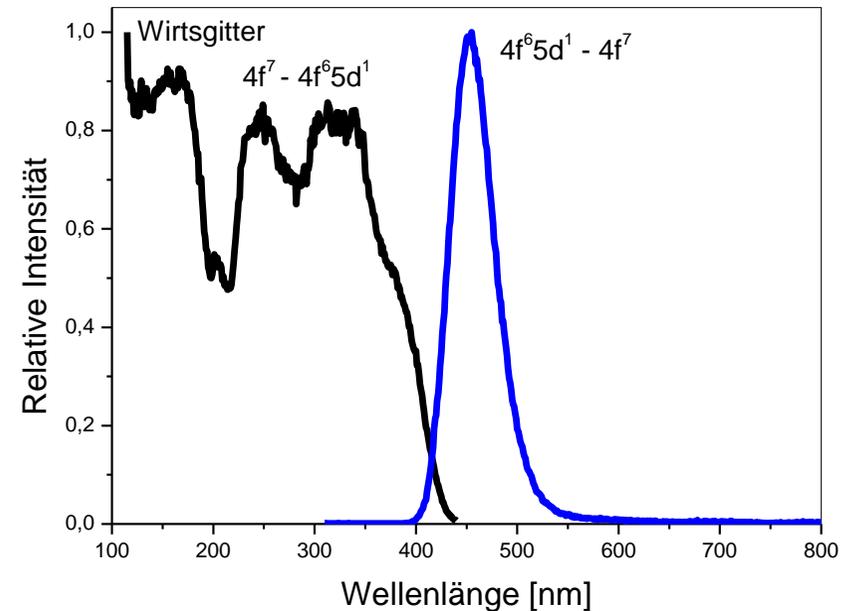
8.3 Anregungsmechanismen

Beispiel: BaMgAl₁₀O₁₇ dotiert mit 10% Eu²⁺

Reflexionsspektren



Emissions- und Anregungsspektrum

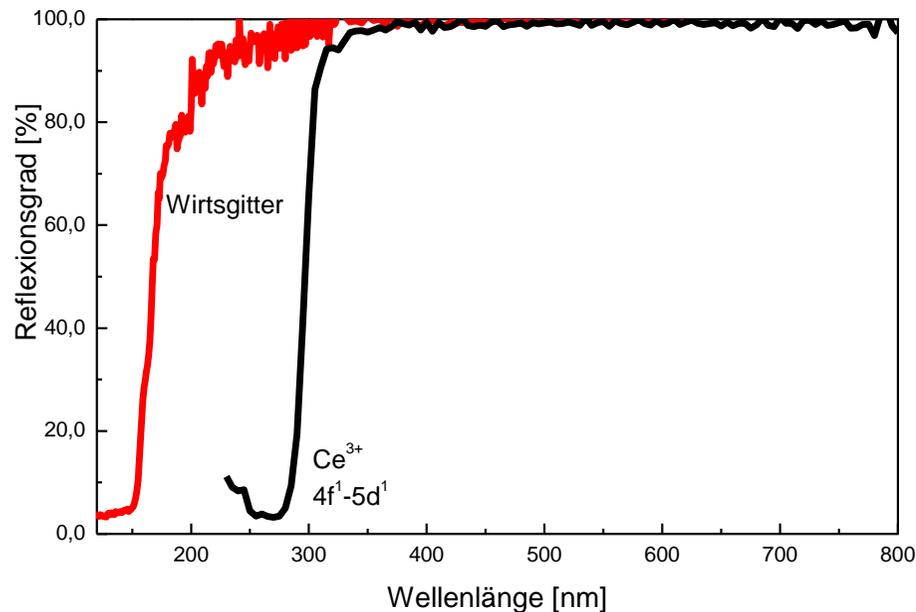


- **Wirtsgitter** VB → CB 180 nm (7.0 eV)
- **Eu²⁺** [Xe]4f⁷ → [Xe]4f⁶5d¹ 250 nm (5.0 eV) and 310 nm (4.0 eV)
- **Erlaubter Übergang** ⇒ Intensive Absorptionsbande und kurze Abklingzeit (~ 1 μs)

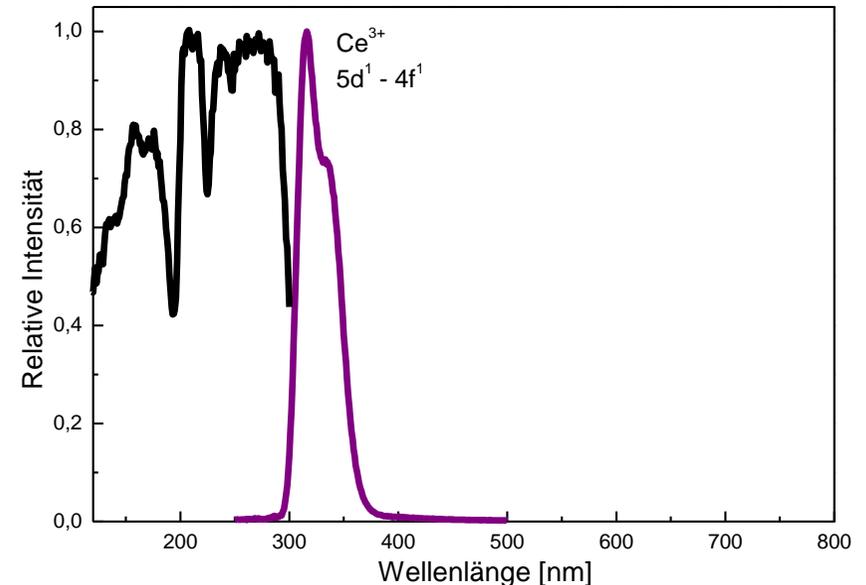
8.3 Anregungsmechanismen

Beispiel: LaPO₄ dotiert mit 20% Ce³⁺

Reflexionsspektren



Emissions- und Anregungsspektrum

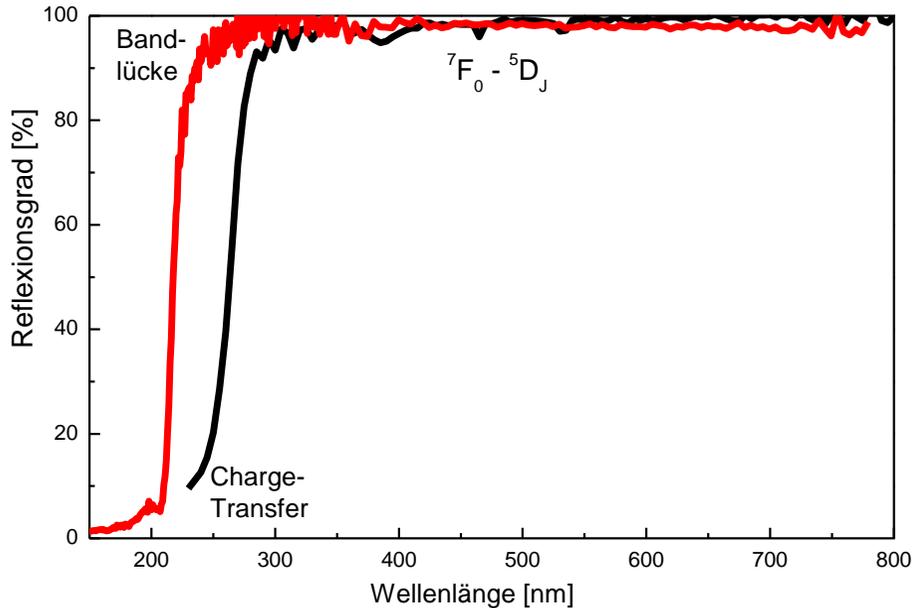


- **Wirtsgitter** **VB → CB** **150 nm (8.2 eV)**
- **Ce³⁺** **[Xe]4f¹ → [Xe]5d¹** **200 nm (6.2 eV) und 450 nm (2.8 eV)**
- **Erlaubter Übergang ⇒ Intensive Absorptionsbande und kurze Abklingzeit (~ 30 ns)**

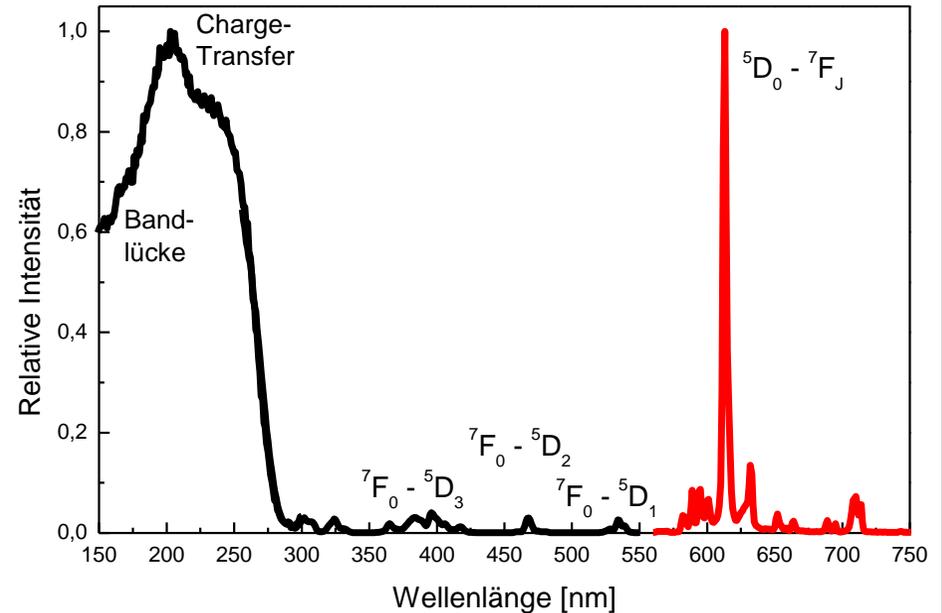
8.3 Anregungsmechanismen

Beispiel: Y_2O_3 dotiert mit 5% Eu^{3+}

Reflexionsspektren



Emissions - und Anregungsspektrum



- **Wirtsgitter** **VB \rightarrow CB** **210 nm (5.9 eV)**
- **Eu^{3+}** **Charge-Transfer** **230 nm (5.4 eV)**
- $[Xe]4f^6 \rightarrow [Xe]4f^6$** **395 nm (3.1 eV) und 465 nm (2.2 eV)**
- **Verbotener Übergang \Rightarrow Schwache Absorptionsbanden und lange Abklingzeit (~ 3 ms)**

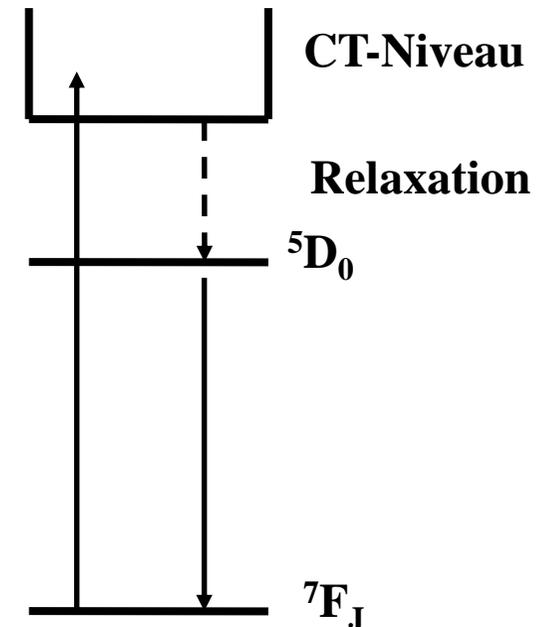
8.3 Anregungsmechanismen

Sensibilisierung zur Steigerung der Absorptionsstärke

→ $3d^n - 3d^n$ und $4f^n - 4f^n$ Übergänge sind sehr schwach

Möglichkeiten die Absorptionstärke zu erhöhen

- Beinhalten erlaubte Übergänge
 - Charge-Transfer- (CT) Zustände → Eu^{3+} , Yb^{3+}
 - Niedrige Energieniveaus der $[\text{Xe}]4f^{n-1}5d^1$ Konfiguration → Tb^{3+} , Eu^{2+} , Ce^{3+} , Pr^{3+}
- Sensibilisierung (Energietransfer)
 - Ce^{3+} → Tb^{3+}
 - Pr^{3+} → Tb^{3+}
 - Nd^{3+} → Gd^{3+}
 - Pr^{3+} → Gd^{3+}
 - Bi^{3+} → Eu^{3+}
 - Sb^{3+} → Mn^{2+}
 - Eu^{2+} → Mn^{2+}
 - Ce^{3+} → Mn^{2+}



Vereinfachtes Energieniveau-Diagramm von Eu^{3+}

8.4 Energietransfer

Voraussetzungen für einen ET ($S^* + A \rightarrow S + A^*$)

- Sensibilisator S und Aktivator A treten in Wechselwirkung miteinander:

- Coulomb-WW (multipolare Wechselwirkung)

Dipol-Dipol:

$$P_{SA} = (1/\tau_S)(r_0/r_{SA})^6$$

$Ce^{3+} - Eu^{2+}$

Dipol-Quadrupol:

$$P_{SA} = (1/\tau_S)(r_0/r_{SA})^8$$

$Ce^{3+} - Tb^{3+}$

Quadrupol-Quadrupol:

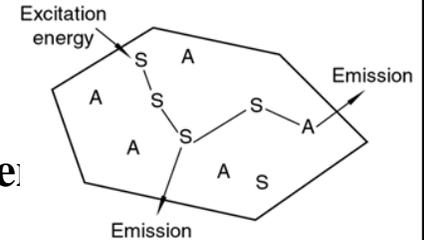
$$P_{SA} = (1/\tau_S)(r_0/r_{SA})^{10}$$

unbekannt

- Austauschwechselwirkung

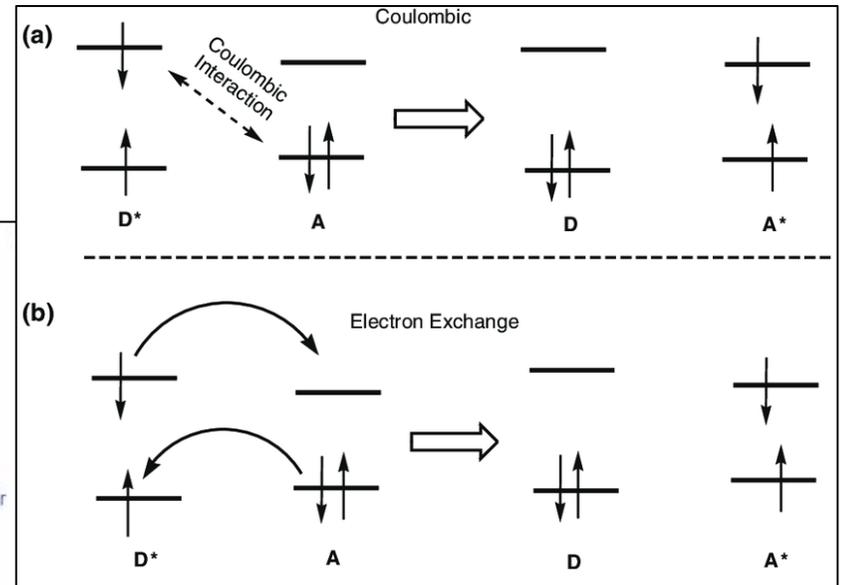
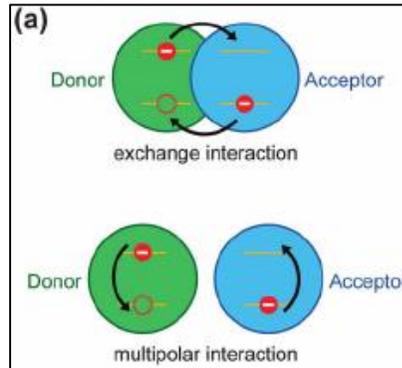
$$P_{SA} \sim J \cdot \exp(-2 r_{SA})$$

für $r_{SA} < 5 \text{ \AA}$ mit $J = \text{Kupplungskonstante}$



(b) Spektrale Überlappung

- Energieerhaltungssatz
- Resonanter Transfer
- ΔE durch Phononen ausgegl.



8.4 Energietransfer

Wahrscheinlichkeit P_{ET}

Die Wahrscheinlichkeit P_{ET} für einen Energietransfer ist definiert als:

$$P_{ET} = (2\pi/\hbar) \cdot (\rho) \langle \varphi_i | \mathbf{H} | \varphi_f \rangle^2$$

φ_i : Wellenfunktion des Ausgangsniveaus

φ_f : Wellenfunktion des Zielniveaus

\mathbf{H} : Operator, der die Niveaus in Beziehung setzt

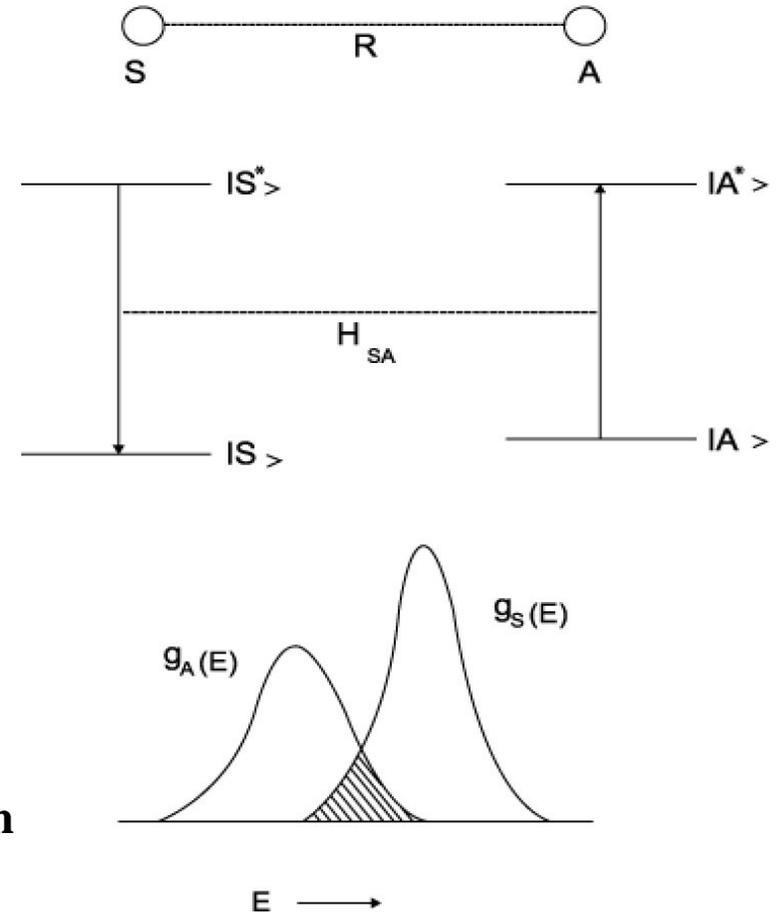
ρ : Spektrale Überlappung (Energieerhaltung)

Spektrale Überlappung

$$\rho = g_S(E) \cdot g_A(E) \cdot dE$$

$g_S(E)$ und $g_A(E)$: Normalisierte Formfunktionen für den Sensibilisator und Aktivator

Energy Transfer



8.4 Energietransfer

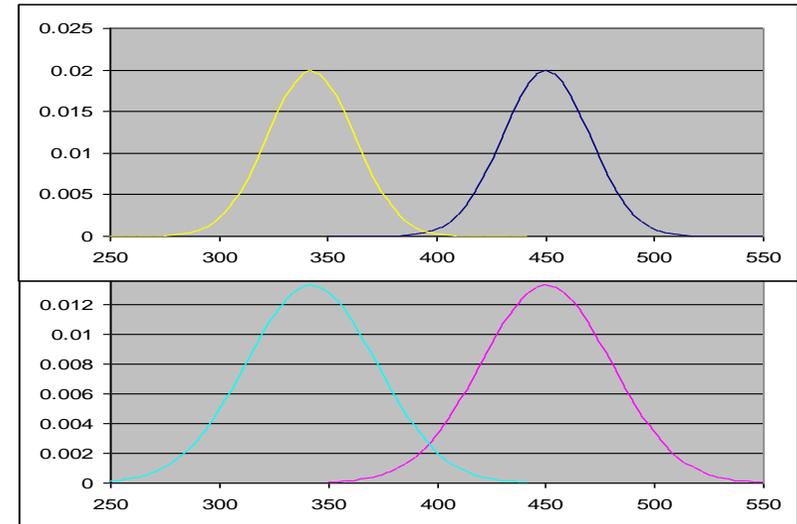
Konsequenzen für Lumineszenzprozesse

Auswirkungen

- **Energiemigration**
- **Konzentrationslöschung**
- **Thermische Löschung**
- **Cross-Relaxation**
- **Sensibilisierungsschemata**

Einige Regeln

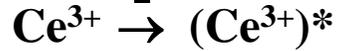
- **ET eines Breitbandemitters auf einem Linienemitter ist nur in unmittelbarer Nachbarschaft im Wirtsgitter möglich (Ce^{3+} - Tb^{3+})**
- **ET eines Linienemitters auf einen Bandabsorber findet auch über große Distanzen statt (Gd^{3+} - Ce^{3+})**
- **ET ist sehr stark abstandsabhängig und wird damit stark von der Konzentration der Lumineszenzzentren beeinflusst (Eu^{3+} - Eu^{3+})**



8.4 Energietransfer

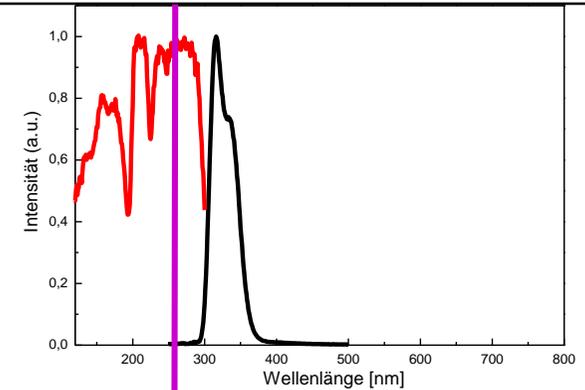
Beispiel: ET in $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+},\text{Tb}^{3+}$

$\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}$

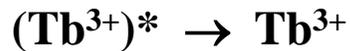
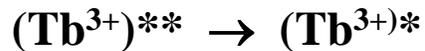


Anregung 4f - 5d

Emission 5d - 4f



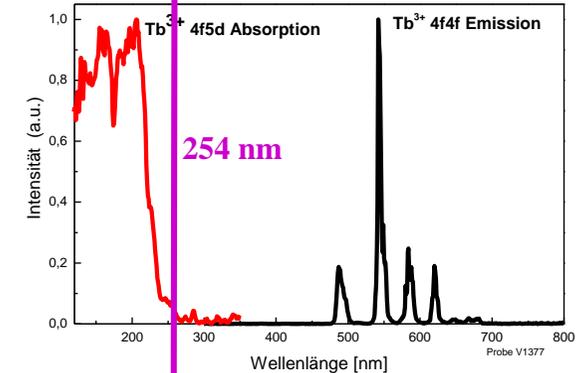
$\text{LaPO}_4:\text{Tb}^{3+}$



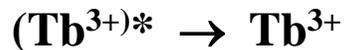
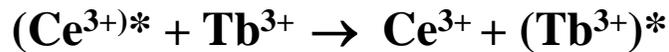
Anregung 4f - 5d

Relaxation

Emission 4f - 4f



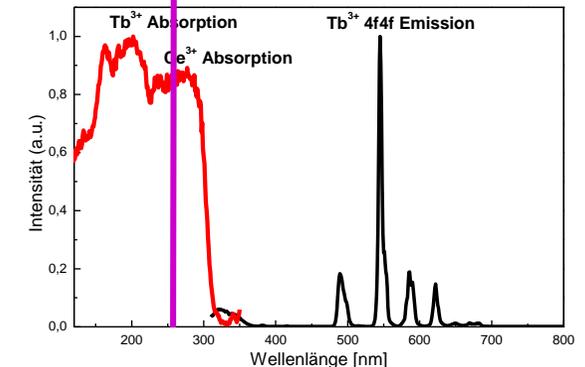
$\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+},\text{Tb}^{3+}$



Anregung 4f - 5d

ET von Ce^{3+} auf Tb^{3+}

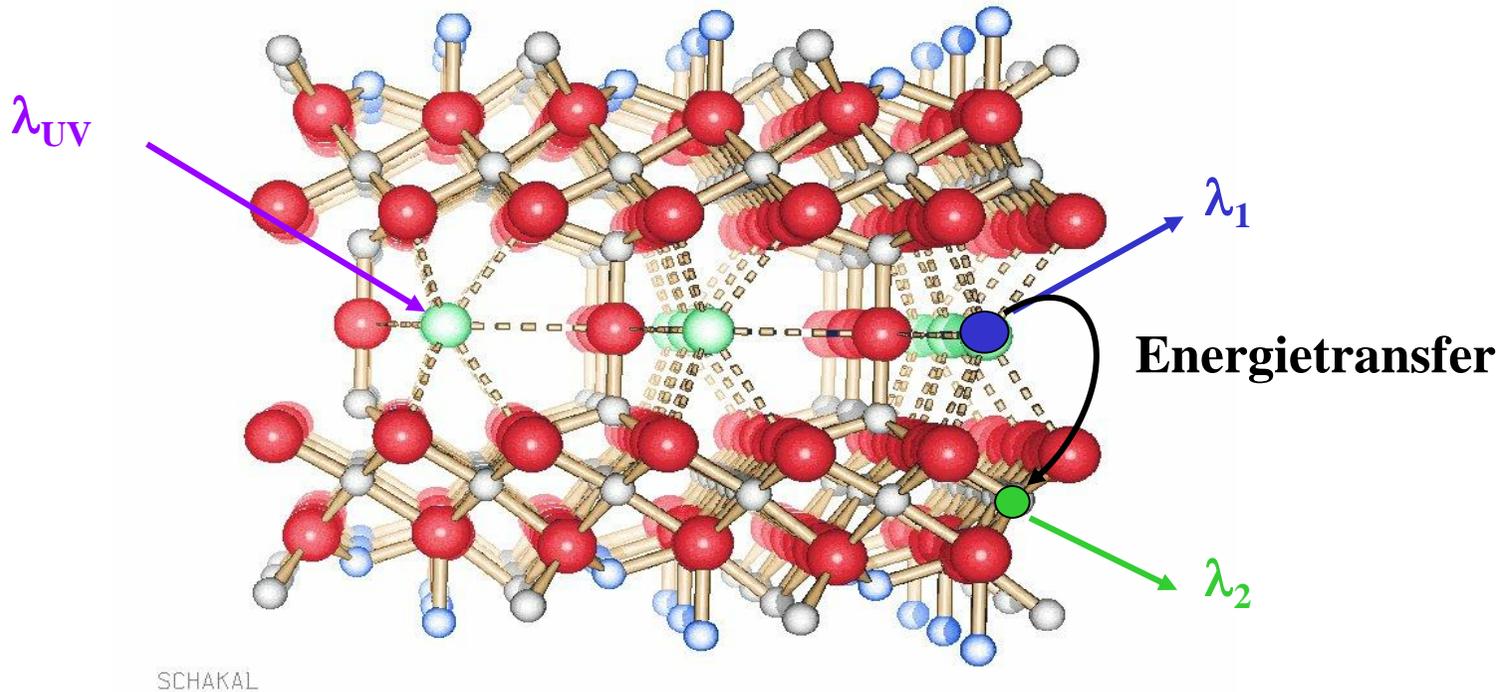
Emission 4f - 4f



Fluoreszenzlampen \Rightarrow Anregung bei 254 nm

8.4 Energietransfer

Beispiel: ET in $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ co-dotiert mit $\ddot{\text{U}}\text{M}$ -Ionen



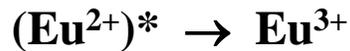
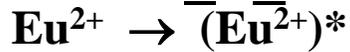
Dreiwertige SE-Ionen
Zweiwertige $\ddot{\text{U}}\text{M}$ -Ionen
Dreiwertige $\ddot{\text{U}}\text{M}$ -Ionen

Ba^{2+} -Position in der Leitungsschicht
tetragonale Lücken in den Spinelblöcken
oktaedrische Lücken in den Spinelblöcken

Eu^{2+} , Yb^{2+}
 Mn^{2+} , Co^{2+}
 Cr^{3+} , Ti^{3+}

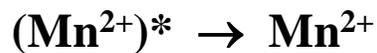
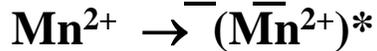
8.4 Energietransfer

Beispiel: ET in $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ co-dotiert mit ÜM -Ionen



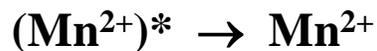
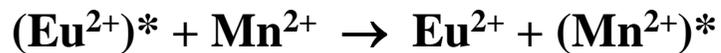
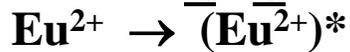
Absorption 4f - 5d

Emission 5d - 4f



Absorption 3d - 3d

Emission 3d - 3d



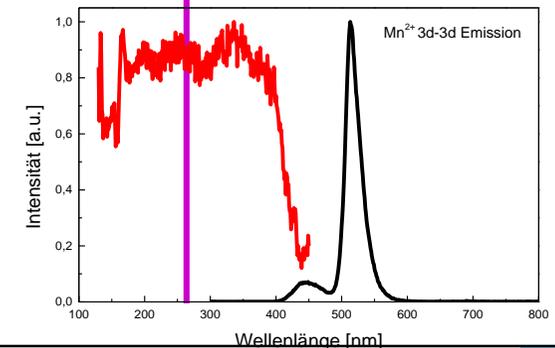
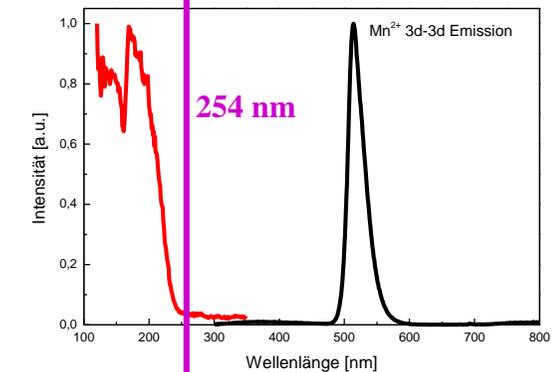
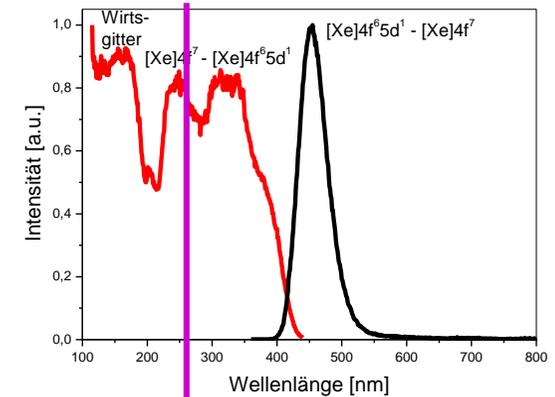
Absorption 3d - 3d

ET von Eu auf Mn

Emission 3d - 3d

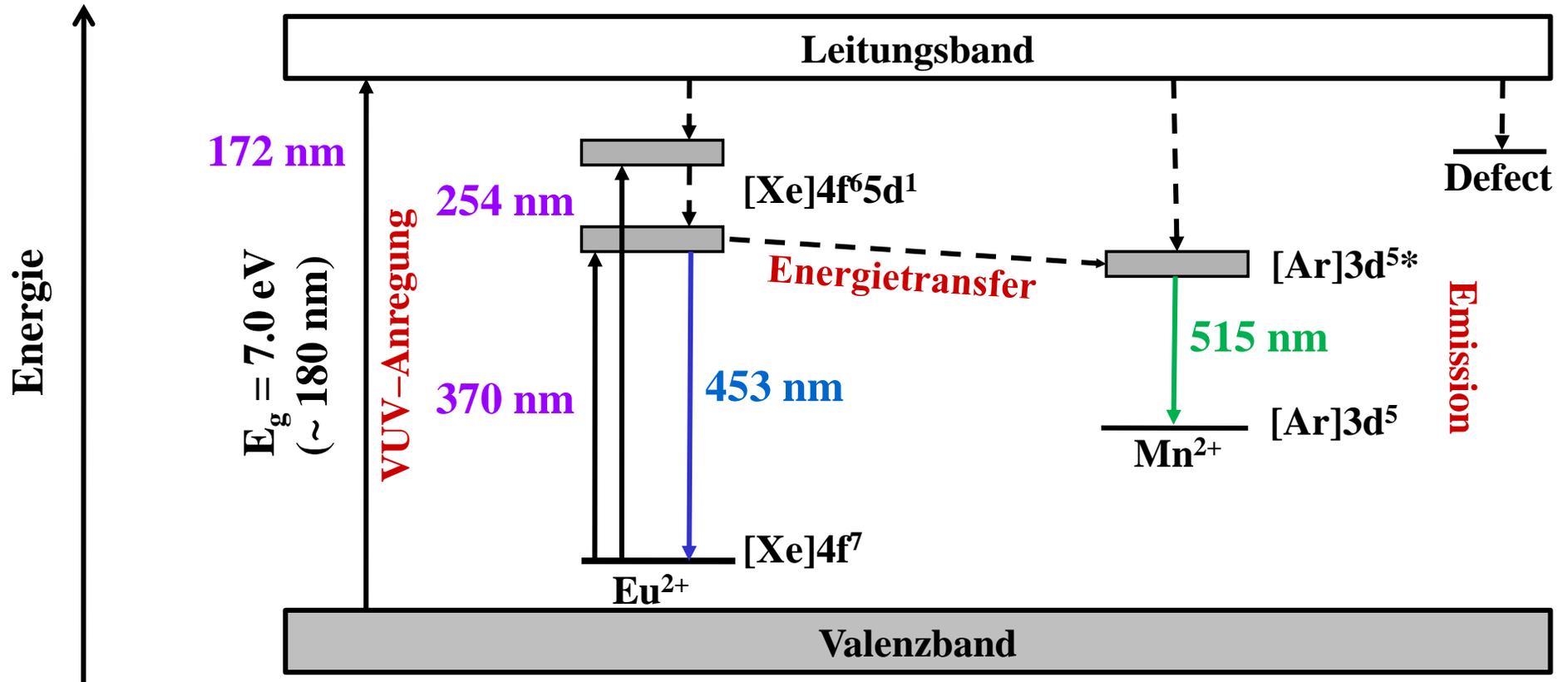
$\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}(\text{Mn})$ anregbar bei 172 nm, 254 und 370 nm

\Rightarrow Anwendung in PDPs, FLs (und (Nah-)UV-emittierenden LEDs)



8.4 Energietransfer

Energiepfade in BaMgAl₁₀O₁₇:Eu,Mn



8.5 Verlustprozesse

Übersicht der wichtigsten Prozesse, die zu Lumineszenzlöschung führen

1. Die absorbierte Energie erreicht den Aktivator nicht

(η_{transfer})

- a) Konkurrierende Absorption
- b) ET zu Defekten oder nicht-lumineszierenden Verunreinigungen
- c) Excited State Absorption (ESA)
- d) Auger-Prozesse

2. Die absorbierte Energie erreicht den Aktivator, aber nicht-strahlende Pfade dominieren die strahlende Relaxation

(η_{Akt})

- a) Kreuzung der Parabeln des angeregten und des Grundzustandes
- b) Multi-Phononen Relaxation
- c) Cross-Relaxation
- d) Photoionisation
- e) Energietransfer zu Fehlstellen/Defekten = $f(T)$

$$W_{nr} = \frac{e^{-B \cdot p}}{A}$$

A, B = Fitparameter
p = Max. Phononenfrequenz

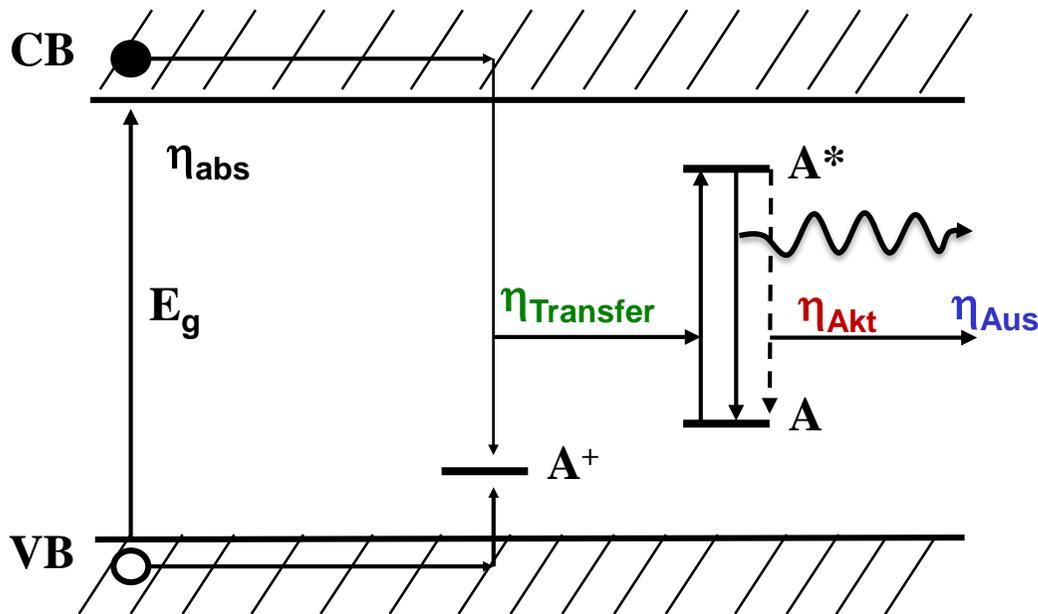
3. Emittierte Strahlung wird durch das lumineszente Material reabsorbiert

(η_{Aus})

- a) Selbstabsorption aufgrund der spektralen Überlappung des Anregungs- und Emissionsbandes
- b) Zusätzliche Absorptionsbanden aufgrund von Materialalterung, z.B. durch die Bildung von Farbzentren

8.5 Verlustprozesse

Begründet im Wirtsgitter und der Interaktion zwischen Wirtsgitter und Aktivator



Interne Quanteneffizienz

$$\begin{aligned}\text{IQE} &= \eta_{\text{Akt}} \\ &= \eta_r / (\eta_r + \eta_{\text{nr}}) \\ &= \tau / \tau_0\end{aligned}$$

(Anti-proportional zur Abklingzeit)

Externe Quanteneffizienz

$$\begin{aligned}\text{EQE} &= N_{\text{hv(emittiert)}} / N_{\text{hv(absorbiert)}} \\ &= \eta_{\text{Transfer}} * \eta_{\text{Akt}} * \eta_{\text{Aus}}\end{aligned}$$

(Keine Korrelation mit der Abklingzeit!)

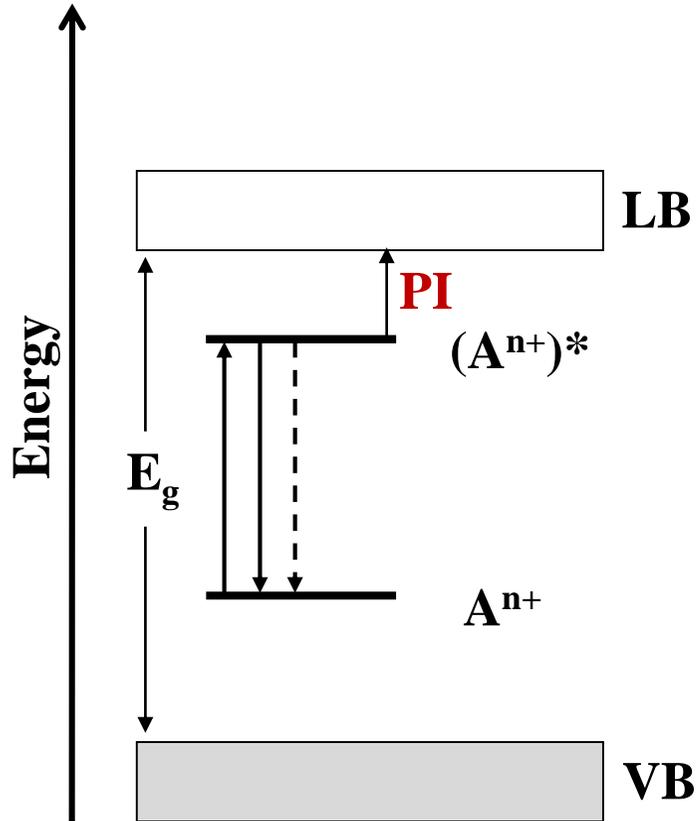
Lichtausbeute

$$\text{LA} = \text{EQE} * \eta_{\text{abs}} = \text{EQE} * (1 - R)$$

(Keine Korrelation mit der Abklingzeit!)

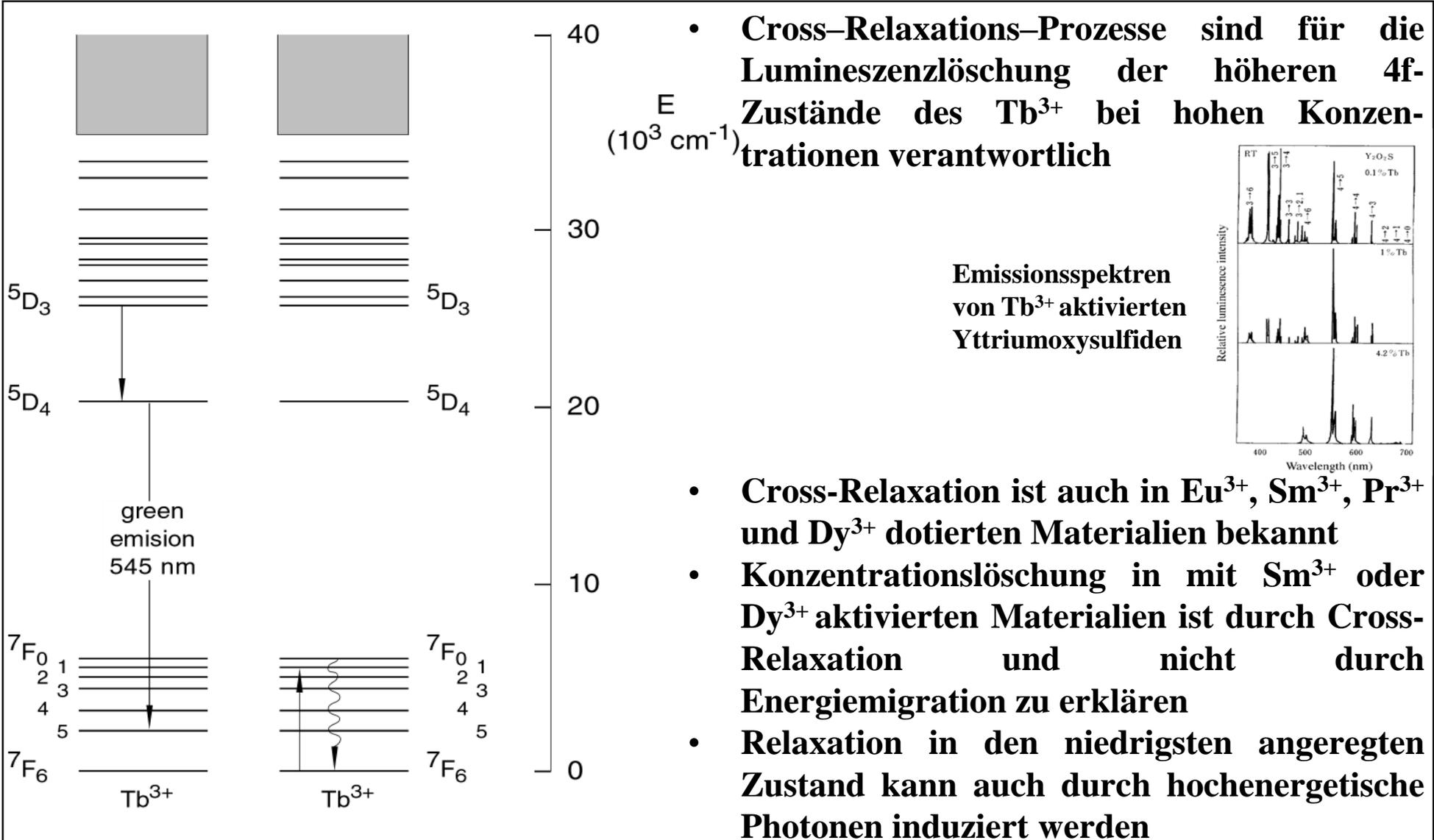
8.6 Verlustprozesse

Photoionisation

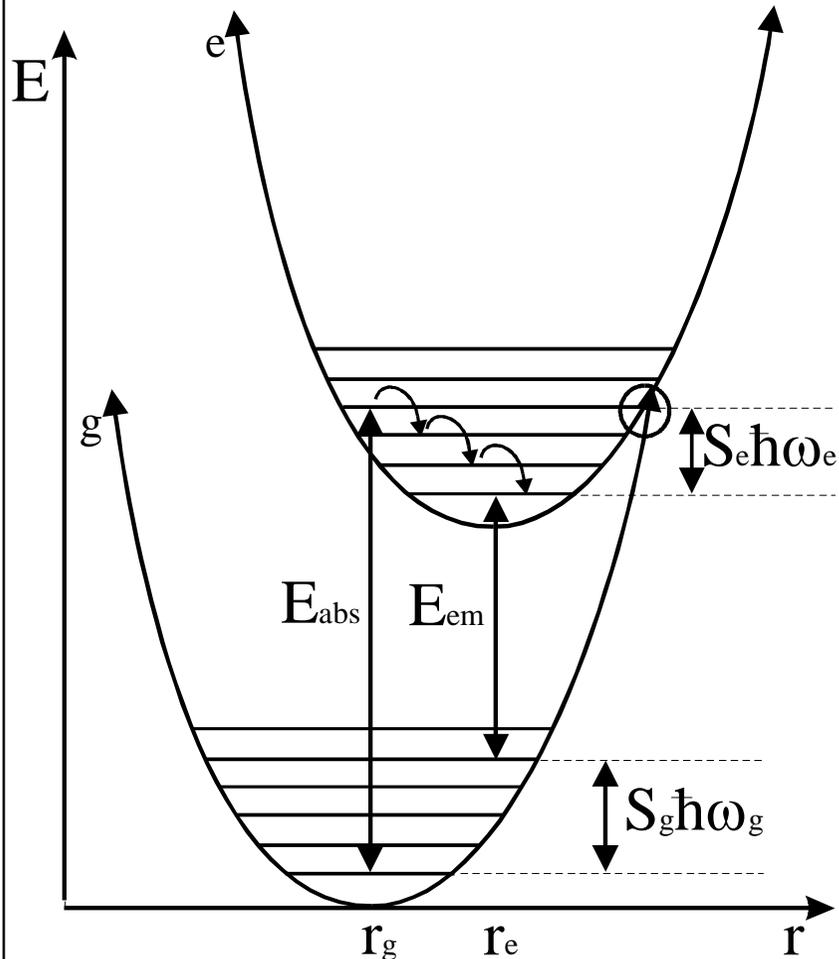


- Angeregtes A^{n+} Ion wird ionisiert
 - $Ce^{3+} \rightarrow Ce^{4+}$
 - $Pr^{3+} \rightarrow Pr^{4+}$
 - $Sm^{2+} \rightarrow Sm^{3+}$
 - $Eu^{2+} \rightarrow Eu^{3+}$
 - $Tb^{3+} \rightarrow Tb^{4+}$
 - $Yb^{2+} \rightarrow Yb^{3+}$
- Das entstehende Elektron wird „gefangen“ z.B. durch Anionenfehlstellen
→ reduzierte externe QE
- Führt zu Reduktion der QE, der thermischen Löschtemperatur und zu Afterglow in
 - Bildschirmen
 - Nachleuchtpigmenten
 - Szintillatoren

8.6 Cross-Relaxation



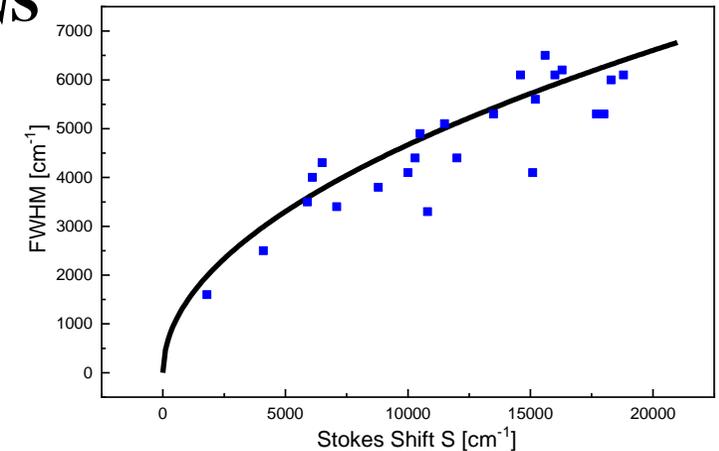
8.7 Konfigurationskoordinatendiagramm



- **Stokes-Shift**
Energielücke zwischen Absorptions- und Emissionsband
- **Volle Breite bei der Hälfte des Maximums der Emissionsbande**

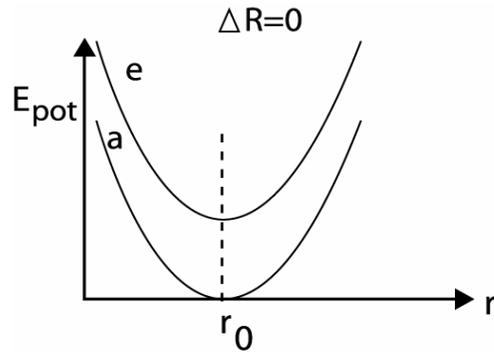
$$S = S_e h \omega_e + S_g h \omega_g$$

$$FWHM \sim \sqrt{S}$$



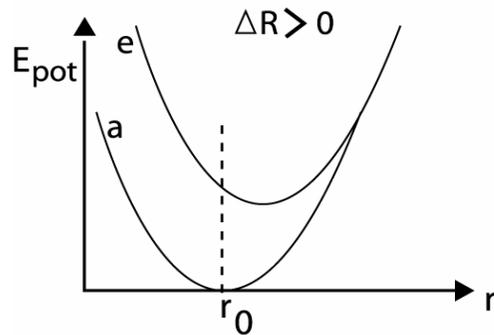
- **Die thermische Löschttemperatur verringert sich mit größer werdendem $\Delta R = r_e - r_g$**

8.7 Konfigurationskoordinatendiagramm



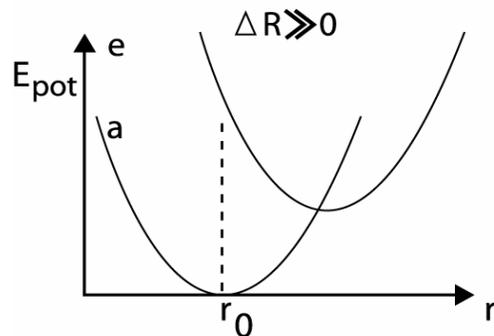
1. Schwache bis keine Elektron-Phonon-Kopplung

- Hohe IQE, EQE bestimmt durch ET-Prozesse
- Thermische Löschung hauptsächlich durch Photoionisation
- $4f \rightarrow 4f$ Übergänge (abgeschirmte 4f-Schale: kleine Kristallfeldstärke [KFS])
- **Linien** $\text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \dots$



2. Mittelstarke Elektron-Phonon-Kopplung

- Hohe bis mittlere IQE
- Thermische Löschung aufgrund von Tunneleffekten oder Photoionisation
- $4f \rightarrow 5d$ Übergänge (große KFS)
- **Schmale Banden** $\text{Eu}^{2+}, \text{Ce}^{3+}, \dots$



3. Starke Elektron-Phonon-Kopplung

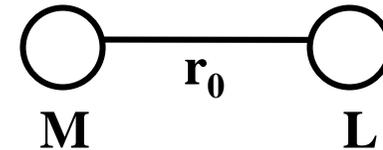
- Niedrige bis hohe IQE bei RT, starke thermische Löschung
- Thermische Löschung hauptsächlich durch Tunneleffekte
- $ns^2 \rightarrow ns^1np^1$ oder CT-Übergänge
- **Breite Banden** $\text{Pb}^{2+}, \text{Bi}^{3+}, \dots$

8.7 Konfigurationskoordinatendiagramm

Breite des Überganges kann mittels des „harmonischen Oszillators“ erklärt werden

$$F = -k \cdot (r - r_0) \quad : \text{Integration}$$

$$\Rightarrow E = -1/2 \cdot k \cdot (r - r_0)^2$$



Aus der Quantenmechanik folgt: $E_v = (v + 1/2) \cdot h\nu$

Franck-Condon Näherung: Elektronen bewegen sich signifikant schneller als die Kerne \rightarrow “vertikale Übergänge”

Übergänge: $E_g(v_g = 0) \rightarrow E_e(v_e = x)$ für $v_e = 0$ “Null-Phononen Linie” (ZPL)

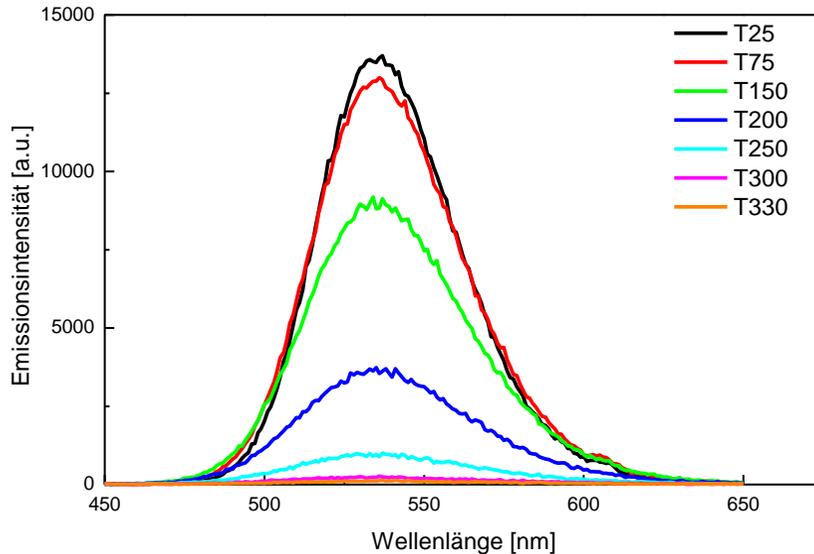
$r_{0g} = r_{0e} \Rightarrow$ schmale Banden oder Linien ($4f \rightarrow 4f$ Absorptionslinien)

$r_{0g} < r_{0e} \Rightarrow$ breite Banden ($4f^n \rightarrow 4f^{n+1}L^{-1}$, $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$, $6s^2 \rightarrow 6s6p$)

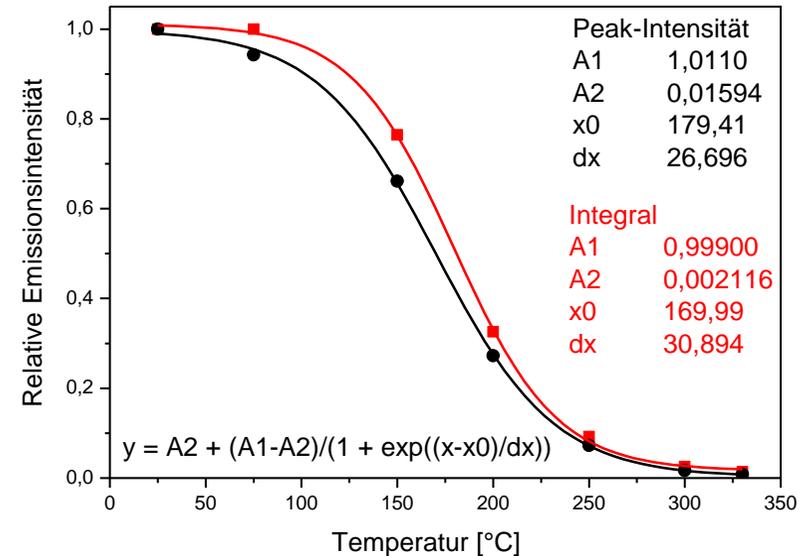
8.8 Thermische Löschung

Beispiel: $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$

Emissionsspektren



Emissionsintensitäten

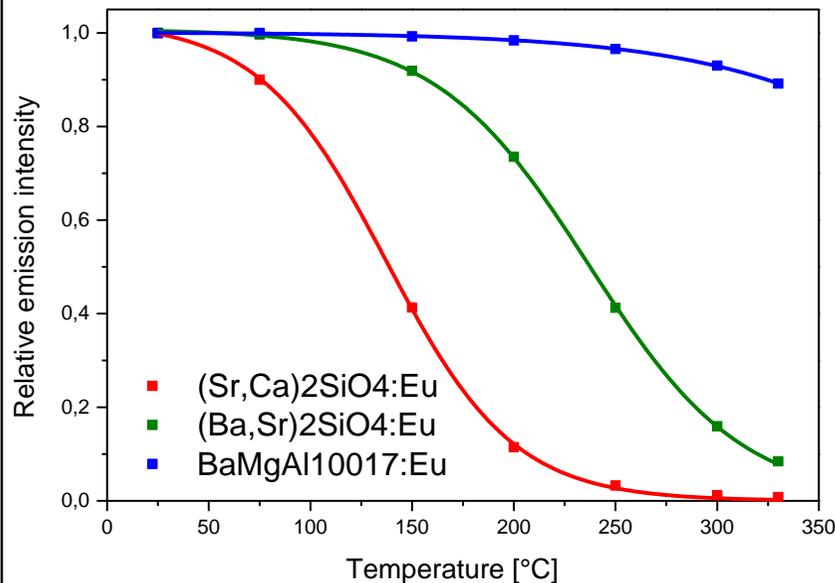


- $T_{1/2}$ = Temperatur, bei der der Leuchtstoff 50% seiner anfänglichen Emissionsintensität verliert (hier ~ 170 °C)
- $T_{1/2}$ hängt von der Stärke der Wechselwirkungen zwischen Aktivator und Wirtsgitter ab
- In vielen industriell wichtigen Leuchtstoffen erniedrigt sich die Quantenausbeute deutlich zwischen 100 – 150 °C

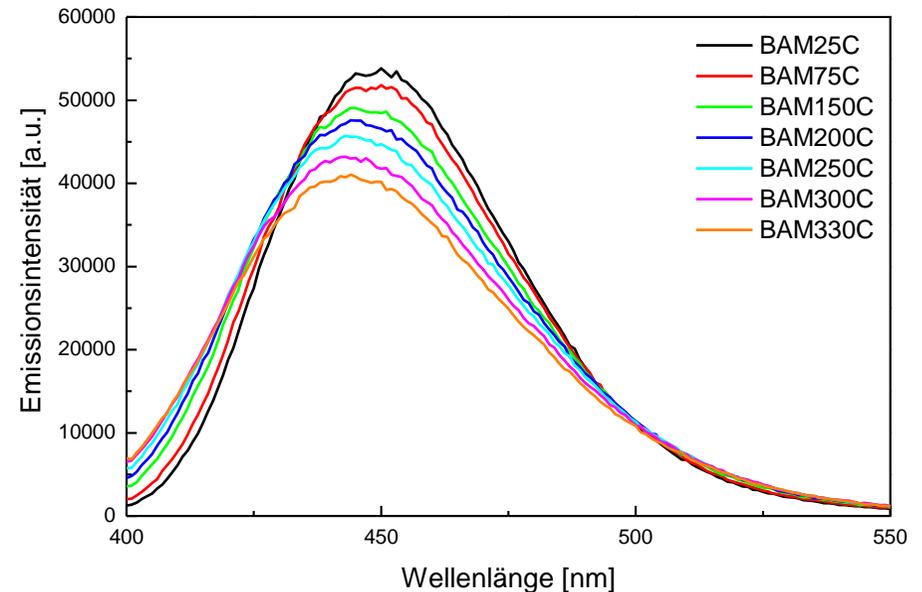
8.8 Thermische Löschung

Beispiel: Andere Eu^{2+} -dotierte Leuchtstoffe

Lichtausbeute als Funktion der Temperatur



Spektrale Breite der Emissionsbande von $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ als Funktion der Temperatur



Stokes-Shift

$\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu} < (\text{Ba,Sr})_2\text{SiO}_4:\text{Eu} < (\text{Sr,Ca})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}$

Thermische Löschung

$\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu} < (\text{Ba,Sr})_2\text{SiO}_4:\text{Eu} < (\text{Sr,Ca})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}$

Blauverschiebung aufgrund thermischer Ausdehnung des Wirtsgitters und damit einhergehender Verringerung der Kristallfeldaufspaltung

8.8 Thermische Löschung

Einige Regeln

- **Erniedrigt sich mit steigendem energetischen Abstand zwischen dem Grund- und dem angeregten Zustand**
- **Erhöht sich mit steigender Phononenfrequenz (daher zeigen die meisten organischen Verbindungen nur bei tiefen Temperaturen Lumineszenz)**
- **Erhöht sich mit $\Delta r = r_e - r_g$**
- **Thermische Löschung aufgrund von Photoionisation betrifft lumineszente Materialien, in denen der angeregte Zustand nahe dem Leitungsband lokalisiert ist**

8.9 Lebensdauer des angeregten Zustandes

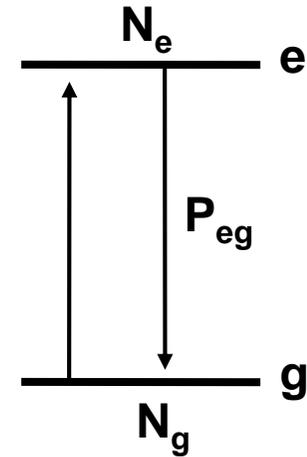
Beschreibung gemäß Kinetik 1. Ordnung (kein Energietransfer!)

$$dN_e/dt = -N_e * P_{eg}$$

$$\Rightarrow dN_e/N_e = -P_{eg} * dt : \text{Integration}$$

$$\Rightarrow \ln(dN_e(t)/N_e(0)) = -P_{eg} * t$$

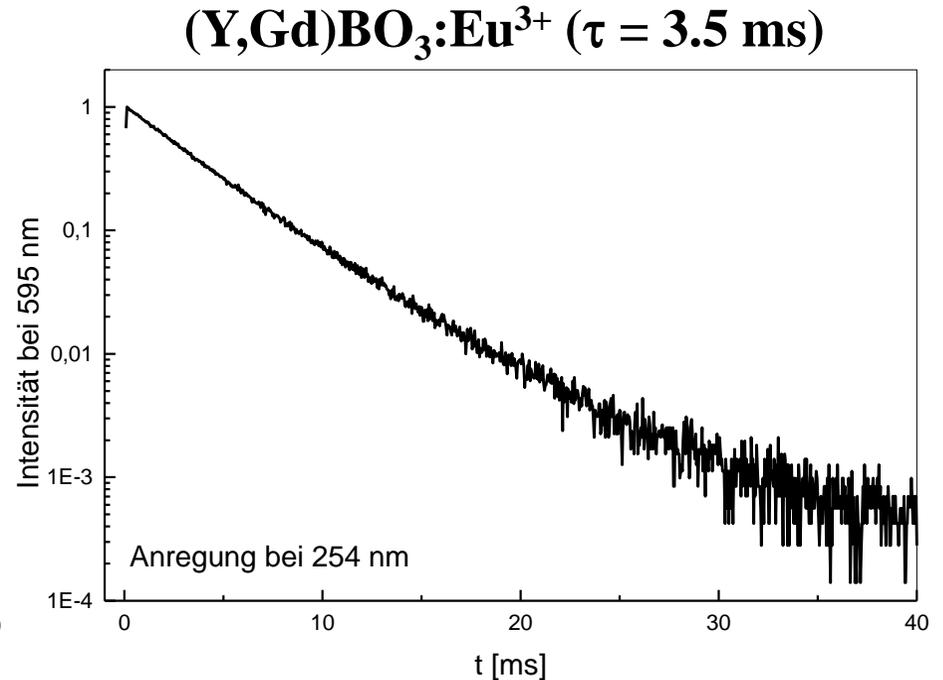
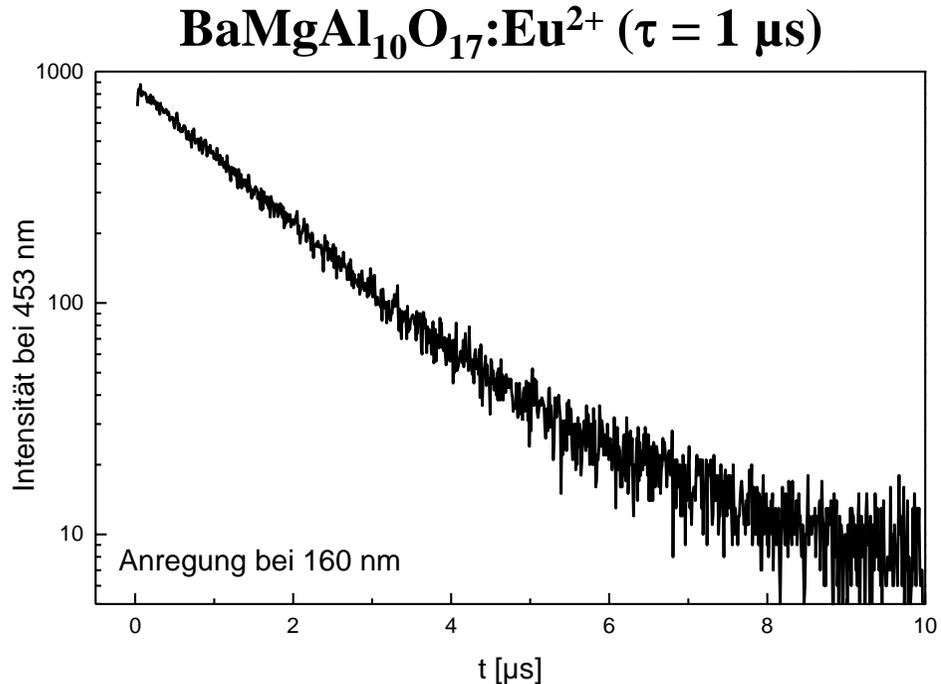
$$\Rightarrow N_e(t) = N_e(0) * \exp(-P_{eg}/\tau) \text{ mit } \tau = 1/P_{eg}$$



Übergang	Dauer	Oszillatorstärke	Aktivatoren
“erlaubt”	$\sim 10^{-9}$ s	$f \sim 0.1$	Eu ²⁺ , Ce ³⁺
“schwach”	$\sim 10^{-6}$ s	$f \sim 0.001$	Pr ³⁺ , Nd ³⁺
“verboten”	$\sim 10^{-3}$ s	$f \sim 10^{-5}$	Eu ³⁺ , Mn ²⁺

8.9 Lebensdauer des angeregten Zustandes

Typische Abklingkurven



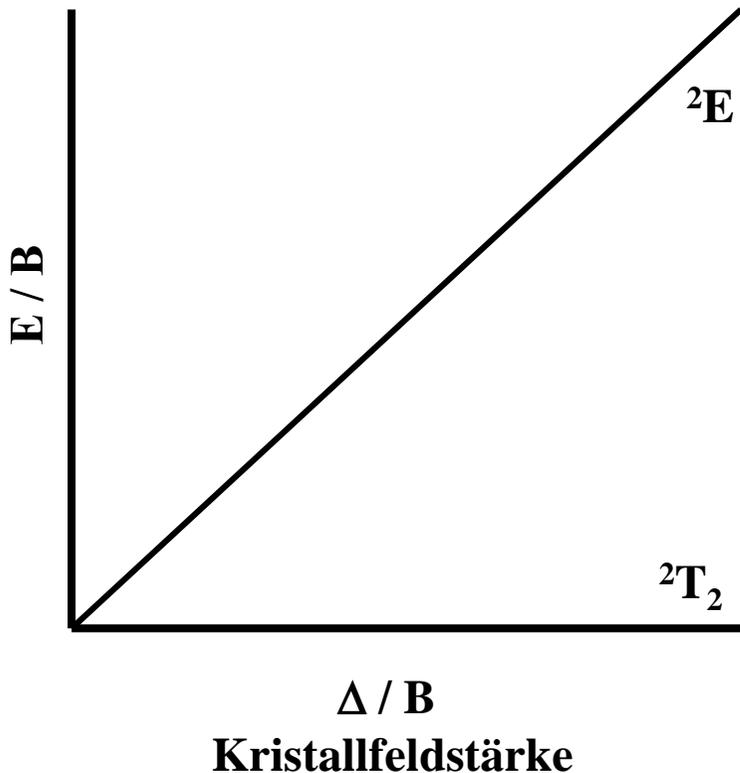
Mono-exponentieller Abfall \Rightarrow Kein Energietransfer, bspw. durch Verunreinigungen wie Fe³⁺ oder Cr³⁺

Abweichung vom mono-exponentiellen Verlauf \Rightarrow Löschung, Energietransfer, Afterglow, ...

8.10 Lumineszenz der ÜM-Ions

Absorptionsprozesse von d^n -Ionen → Tanabe-Sugano Diagramme

Energielevel-Diagramm eines d^1 -Ions (Ti^{3+} , V^{4+} , Cr^{5+} , Mn^{6+}): RS-Term $\Rightarrow {}^2D_{3/2}$
 Spalterme $\Rightarrow {}^2T_2 + {}^2E$



Ion	Konfiguration	Beispiel
Ti^{3+}	$[Ar]d^1$	$Al_2O_3:Ti$ (Saphir)
Cr^{3+}	$[Ar]d^3$	$Al_2O_3:Cr$ (Rubin)
Mn^{4+}	$[Ar]d^3$	$Mg_4GeO_{5.5}F:Mn$
Mn^{2+}	$[Ar]d^5$	$Zn_2SiO_4:Mn$ (Willemit)
Fe^{3+}	$[Ar]d^5$	$LiAlO_2:Fe$

d-d Übergänge sind paritätsverboten

⇒ Niedriger Absorptionskoeffizient

⇒ Hohe Konzentration benötigt

8.10 Lumineszenz von ÜM-Ionen

Absorption in Gläsern, Laserkristallen und Leuchtstoffen

Ion	Konfiguration	Farbe	Pigment	Strukturtyp
Ti ³⁺	d ¹	violett, braun	Al ₂ O ₃ :Ti	Korund
V ³⁺	d ²	grün		
V ⁴⁺	d ¹	grün, blau	(Zr,V)SiO ₄	Zirkon
Cr ³⁺	d ³	grün, gelb	Cr ₂ O ₃	Korund
Mn ²⁺	d ⁵	hell-rosa	MnO	NaCl
Mn ³⁺	d ⁴	violett	Mn ₂ O ₃	Korund
Mn ⁴⁺	d ³	rot, braun	MnO ₂	Rutil
Fe ³⁺	d ⁵	gelb, braun	α-Fe ₂ O ₃	Korund
Fe ²⁺	d ⁶	blau, grün	Fe(C ₂ O ₄)·2H ₂ O	
Co ²⁺	d ⁷	blau, violett	CoAl ₂ O ₄	Spinell
Ni ²⁺	d ⁸	grün	NiO	NaCl
Cu ²⁺	d ⁹	blau, grün	CaCuSi ₄ O ₁₀	Cuprorivaït

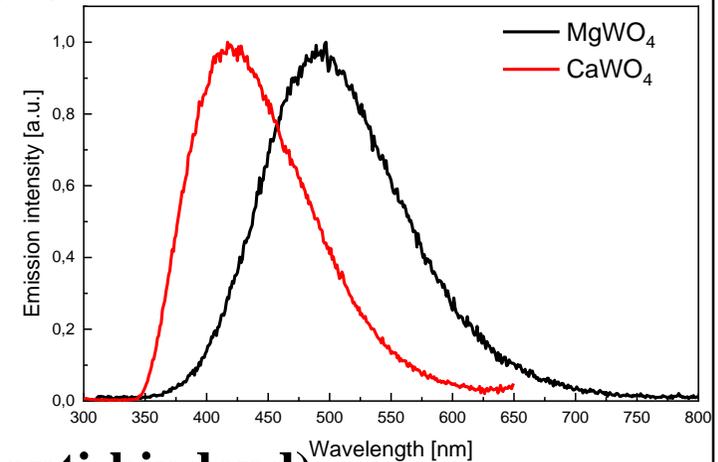
8.10 Lumineszenz von ÜM-Ionen

Absorptionsprozesse von ÜM-Ionen mit d^0 -Konfiguration

Beispiele:



Prozess: Ligand to Metal Charge-Transfer (LMCT)



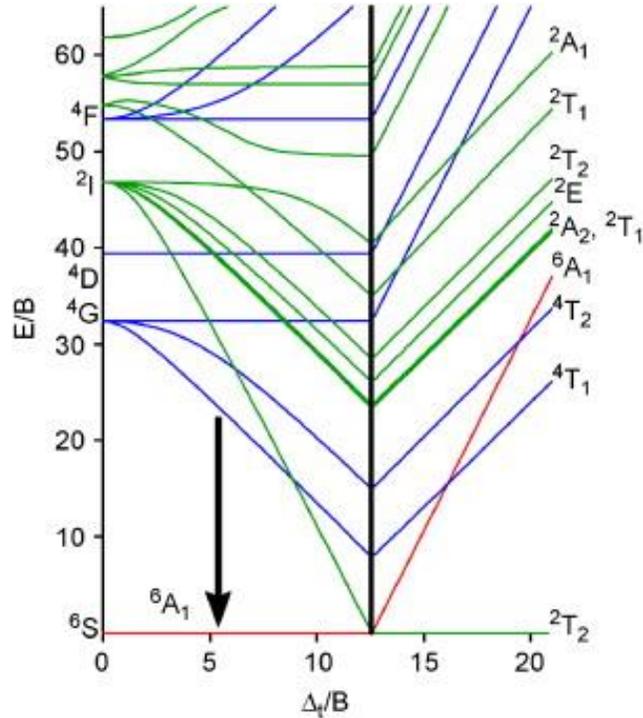
Ergo: Bindung wird geschwächt $\Rightarrow \Delta R \gg 0 \Rightarrow$ breite Absorptionsbande

Leuchtstoff	Absorption [cm^{-1}]	KZ	Polyeder
CaWO_4	40000	4	Tetraeder
Ca_3WO_6	35000	6	Oktaeder

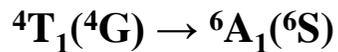
\Rightarrow Energetische Lage des CT-Levels verringert sich mit steigender KZ und der effektiven Ladung am Metallzentrum

8.10 Lumineszenz von ÜM-Ionen

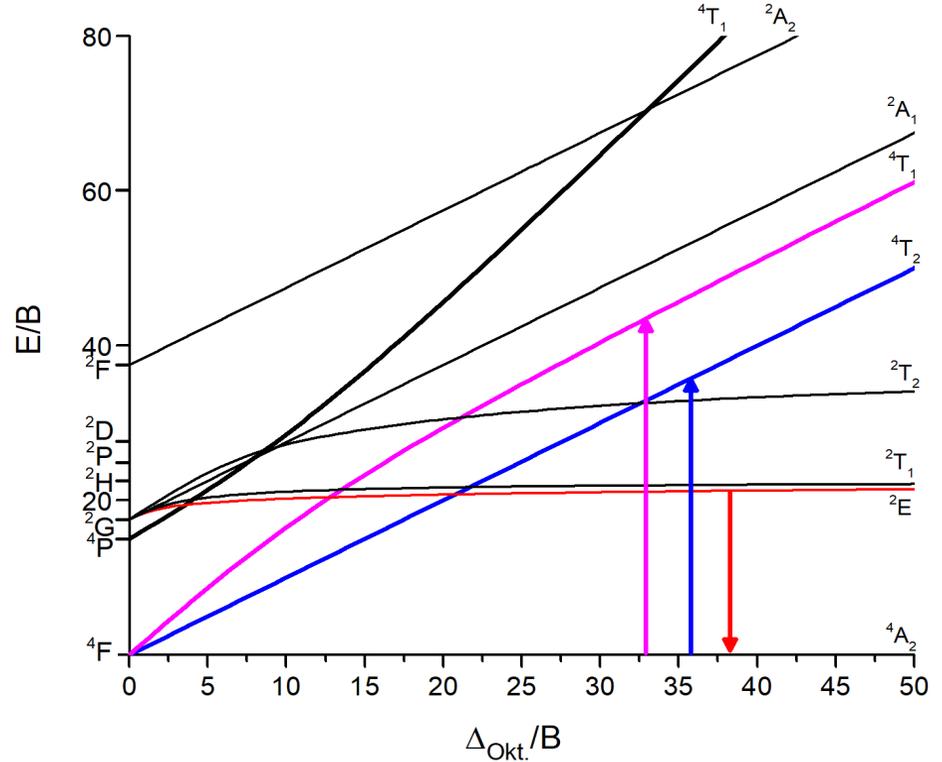
Mn²⁺ und Mn⁴⁺ Lumineszenz



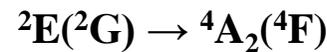
$$\Delta < 10000 \text{ cm}^{-1}$$



Bandenemission 500 – 750 nm = f(Symmetrie)



$$\Delta \approx 20000 \text{ cm}^{-1}$$



Linienemission ~ 620 – 730 nm = f(Δ, Kovalenz)

8.10 Lumineszenz von ÜM-Ionen

Mn⁴⁺ Lumineszenz: Linienemission wegen spinverbotener ${}^2E({}^2G) \rightarrow {}^4A_2({}^4F)$ Überg.

Optische Eigenschaften von Mn⁴⁺ werden beeinflusst durch

- Kristallfeldaufspaltung Dq, typischerweise zwischen 1.9 und $2.3 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$
- Kovalenz (parametrisierbar) \rightarrow

Racah-Parameter A, B und C

$$A = F0 - 49 F4$$

$$B = F2 - 5 F4$$

$$C = 35 F4$$

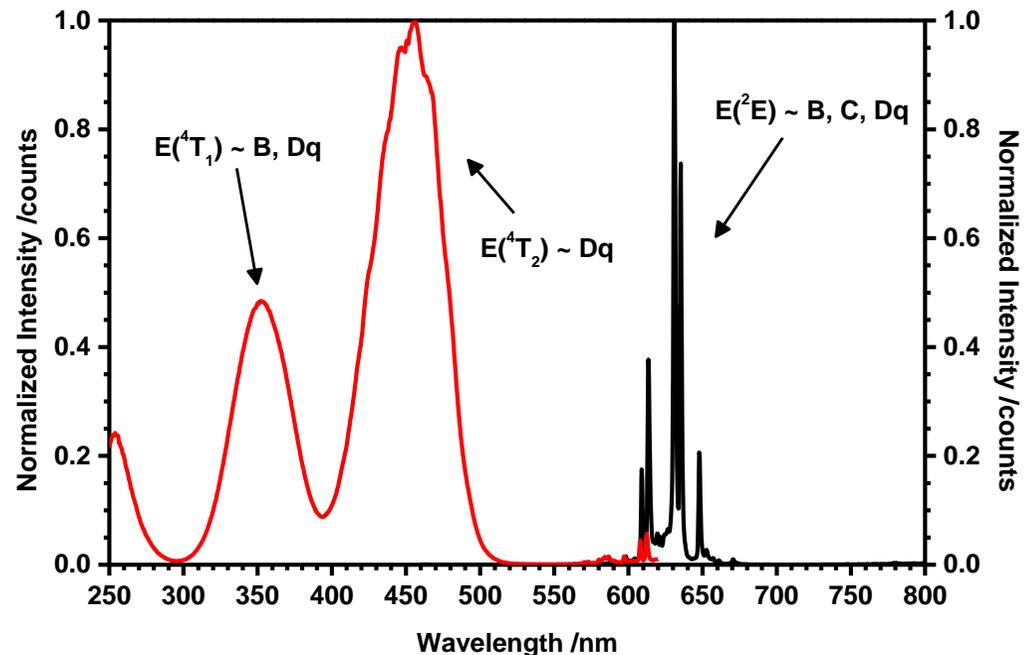
(mit F0, F2, F4 = Slater-Integrale)

B: typisch $\sim 600 - 800 \text{ cm}^{-1}$

C: typisch $\sim 2800 - 3300 \text{ cm}^{-1}$

Bestimmung von B und C \rightarrow

$$\frac{B}{Dq} = \frac{\left(\frac{\Delta E}{Dq}\right)^2 - 10\frac{\Delta E}{Dq}}{15\left(\frac{\Delta E}{Dq} - 8\right)} \quad C = \frac{E({}^2E) - 7.9B + \frac{1.8B^2}{Dq}}{3.05}$$



8.11 Lumineszenz von Ionen mit s^2 -Konfiguration

Beispiele: Ga^+ , In^+ , Tl^+ , Ge^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , As^{3+} , Sb^{3+} , Bi^{3+}

Elektronenkonfiguration von s^2 -Ionen

Ga^+ , Ge^{2+} und As^{3+} :

$[\text{Ar}]3d^{10}4s^2$

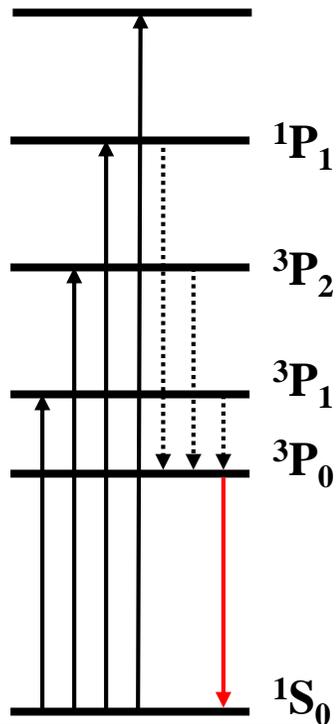
In^+ , Sn^{2+} und Sb^{3+} :

$[\text{Kr}]4d^{10}5s^2$

Tl^+ , Pb^{2+} und Bi^{3+} :

$[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^2$

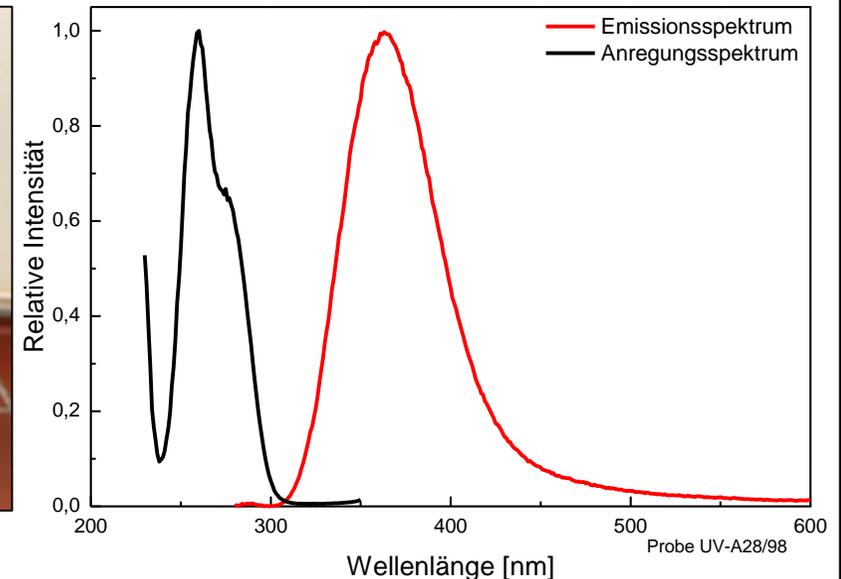
Energieniveau-Diagramm eines s^2 -Ions



Leuchtprobe: PL von Sn^{2+} in SnCl_2



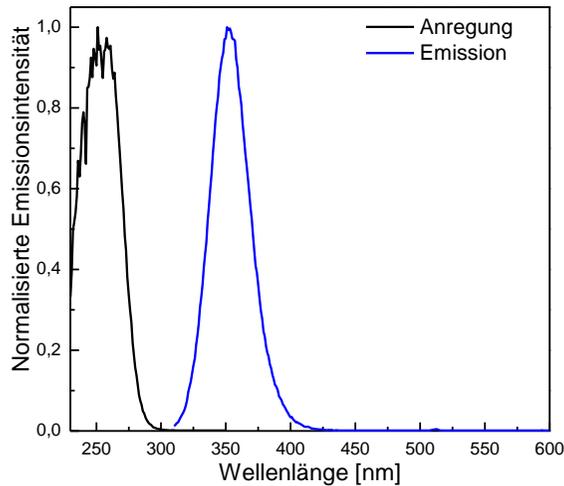
Anregungs- und Emissionsspektrum von $\text{BaYB}_9\text{O}_{16}:\text{Sb}^{3+}$



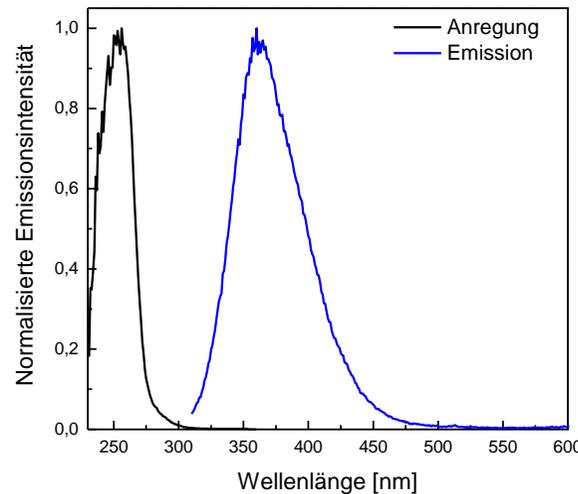
8.11 Lumineszenz von Ionen mit s^2 -Konfiguration

Beispiel: Pb^{2+} Lumineszenzprozess: $[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^2 \rightarrow [Xe] 4f^{14}5d^{10}6s^16p^1$

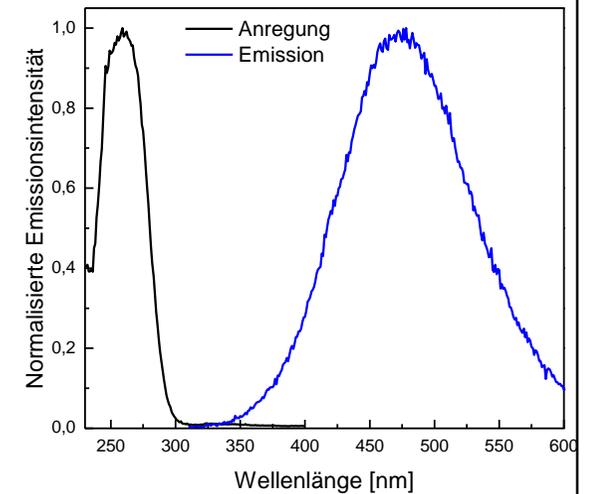
BaSi₂O₅:Pb



Sr₂MgSi₂O₇:Pb



SrLaBO₄:Pb



Leuchtstoff

Strukturtyp

Stokes-Shift [cm⁻¹]

Halbwertsbreite [cm⁻¹]

QA [%]

BaSi₂O₅:Pb

Sanbornit

10600

2700

90

Sr₂MgSi₂O₇:Pb

Akermanit

12000

4300

75

SrLaBO₄:Pb

17700

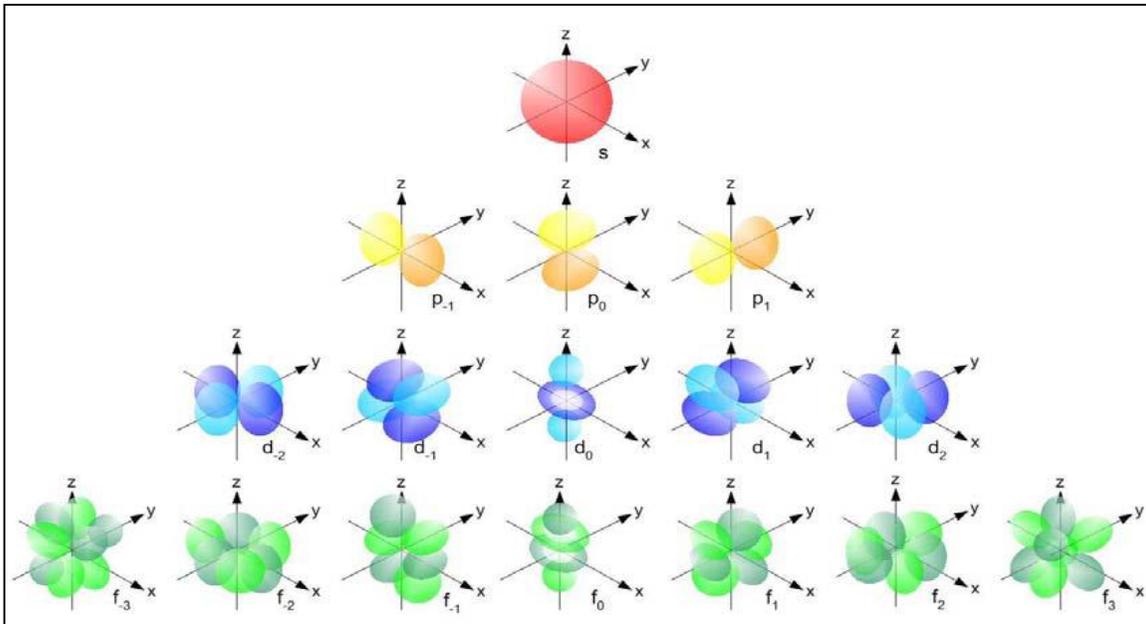
5300

65

8.12 Lumineszenz der Lanthanoide

Eigenschaften der elektronischen „Aufenthaltsräume“: Orbitale

Form und Orientierung



Orbital	Parität	l	m_l
s	g	0	0
p	u	1	-1, 0, 1
d	g	2	-2, ..., 2
f	u	3	-3, ..., 3

8.12 Lumineszenz der Lanthanoide

Elektronenkonfiguration der Selten-Erd-Metalle und -Ionen

Metalle

[Xe]	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
6s	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
5d	1	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	1
4f	0	2	3	4	5	6	7	7	9	10	11	12	13	14	14

Ionen

[Xe]	La ³⁺	Ce ³⁺	Pr ³⁺	Nd ³⁺	Pm ³⁺	Sm ³⁺	Eu ³⁺	Gd ³⁺	Tb ³⁺	Dy ³⁺	Ho ³⁺	Er ³⁺	Tm ³⁺	Yb ³⁺	Lu ³⁺
	Ce ⁴⁺	Pr ⁴⁺	Nd ⁴⁺				Sm ²⁺	Eu ²⁺						Tm ²⁺	Yb ²⁺
4f	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14

Beispiele

m_l	-3	-2	-1	0	1	2	3	-2	-1	0	1	2	0	-1	0	1
Gd ³⁺ /Eu ²⁺	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑						↑			
	4f							5d					6s	6p		

Spektroskopische Terme

$$2S+1L_J$$

$$S = \sum s = 7/2$$

$$\rightarrow 2S+1 = 8$$

→ stark paramagnetische Ionen

$$L = |\sum l| = 0$$

$$\rightarrow L = 0 \dots 6$$

→ starke Spin-Bahn-Kopplung > 1000 cm⁻¹

8.12 Lumineszenz der Lanthanoide

Geschichte der Aufklärung der Energielevel Struktur

1908 Becquerel

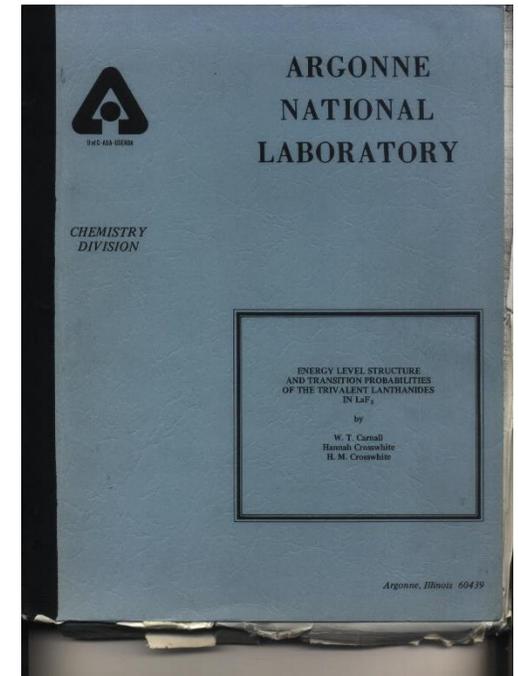
Beobachtete scharfe Linien in den optischen Spektren der Lanthanoidionen

1937 Van Vleck

Lösat das Puzzle der Seltenerdspektren in Festkörpern

1960's Judd, Wybourne, Dieke, Carnall

Theorie der Energieniveau-Struktur und Übergangswahrscheinlichkeiten von 4f-4f Übergängen



8.12 Lumineszenz der Lanthanoide

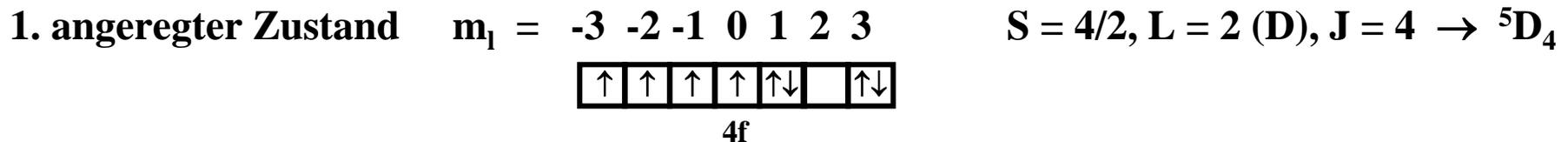
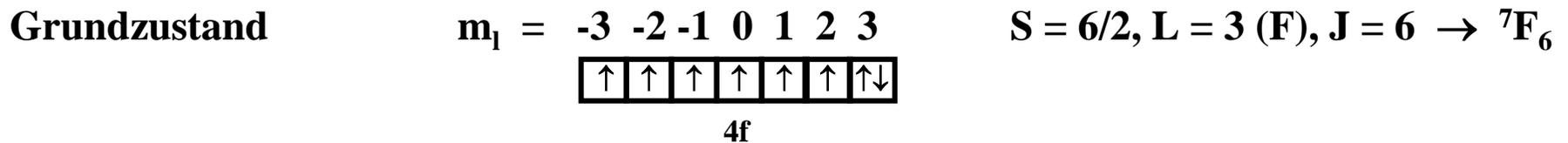
Energielevel Struktur von $[\text{Xe}]4f^n$ -Ionen

Teilweise gefüllte 4f-Schale führt zu diversen möglichen Elektronenkonfigurationen

Beispiel: $\text{Tb}^{3+} [\text{Xe}]4f^8 \rightarrow 8$ Elektronen in 7 f-Orbitalen: **3003** verschiedene Anordnungen!

Freie Ionenenergielevel aufgrund von:

1. Elektrostatischer Wechselwirkung (vgl. mit $3d^n$ -Ionen): H_C Aufspaltung $\sim 10000 \text{ cm}^{-1}$
2. Spin-Orbit Kopplung (größer als bei $3d^n$ -Ionen): H_{SO} Aufspaltung $\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$
3. Kristallfeldaufspaltung (geringer als bei $3d^n$ -Ionen): H_{CF} Aufspaltung $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$



8.12 Lumineszenz der Lanthanoide

1. Elektrostatische Wechselwirkungen

Abschirmung durch die inneren Elektronen wird durch den sogenannten Slater-Parameter beschrieben (vergleichbar mit dem Racah-Parameter)

$$F^{(k)} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} [R'_{4f}(r_i)R'_{4f}(r_j)]^2 r_i^2 r_j^2 dr_i dr_j$$

Elektrostatische Wechselwirkung erhöht sich mit der effektiven Ladung am Aktivator-Ion (Ionenladungsdichte)

Die Aufspaltung in verschiedene Terme resultiert also aus:

- Oxidationszustand
- Kernladung
- Rückbindung durch die Liganden (Polarisierbarkeit der umgebenden Anionen)

8.12 Lumineszenz der Lanthanoide

2. Spin-Bahn Kopplung

Spin-Bahnkopplungskonstante ζ erhöht sich mit steigender Kernladung der Lanthanoide, Bsp. von $\zeta(\text{Ce}) = 650 \text{ cm}^{-1}$ zu $\zeta(\text{Yb}) = 2930 \text{ cm}^{-1}$

Weitere Aufspaltung der LS Terme in J -Zustände durch Energie, eine schwache Spin-Bahn Kopplung vorausgesetzt:

→ Komplettes Termsymbol:

$2S+1L_J$ mit $J = |L-S|, |L-S+1|, \dots, |L+S|$

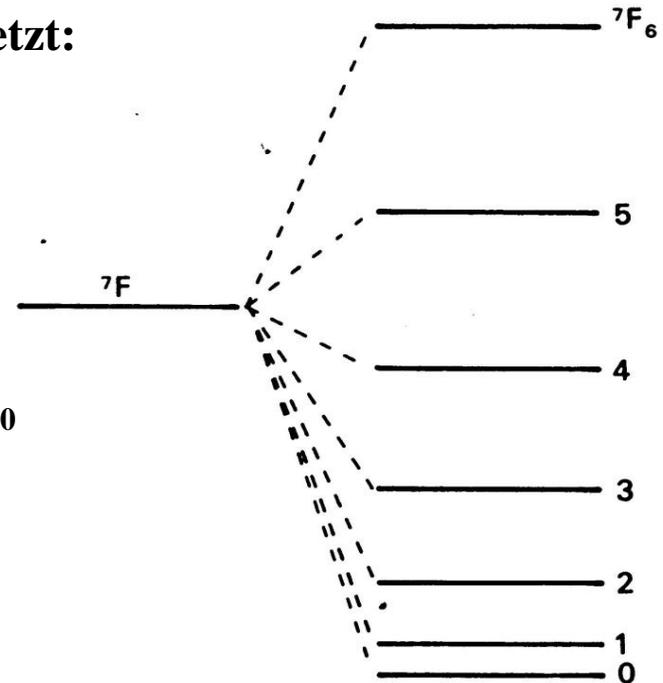
Für Tb^{3+}

Grundzustand:

${}^7F_{6,5,4,3,2,1,0}$

Angeregter Zustand:

${}^5D_{4,3,2,1,0}$



8.12 Lumineszenz der Lanthanoide

3. Kristallfeldaufspaltung

Weitere Aufspaltung der J -Multipletts in maximal $2J+1$ Niveaus

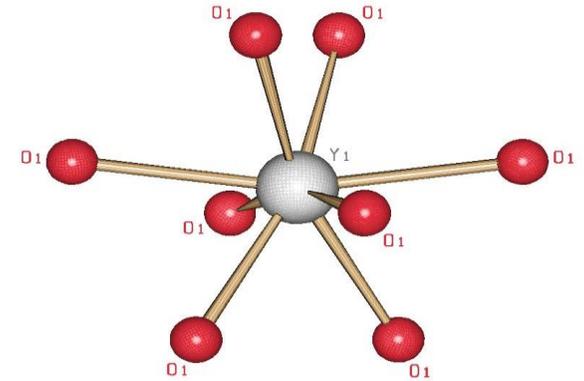
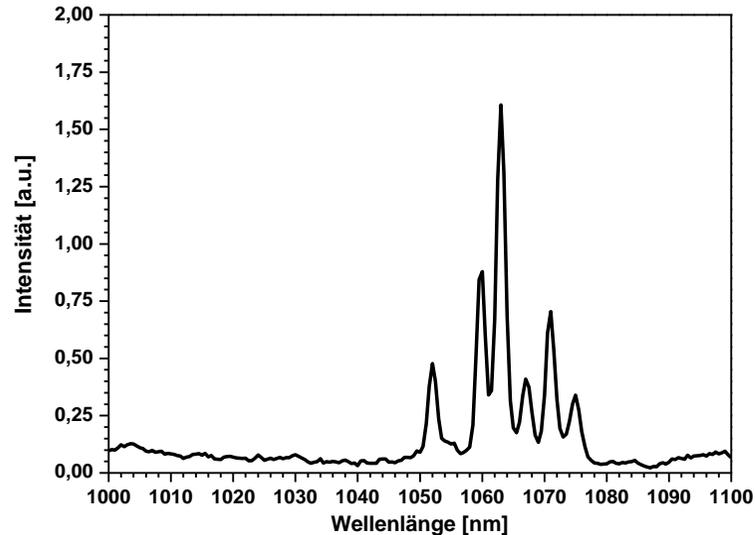
Kristallfeldaufspaltung $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$ + stark abhängig von der krist. Lage

$\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Nd}^{3+}$

$^4\text{F}_{3/2} - ^4\text{I}_{11/2}$

$\Delta E = 203 \text{ cm}^{-1}$

Sechs Zustände ohne
externes magnetisches
Feld



Dodekaedrische Koordination

Zusätzliche „fitting-Parameter“ B_k^q für die graph. Anpassung an exp. beobachtete Niveaus:

$$\mathcal{H}_c^{O_h} = B_0^4 \left[C_0^{(4)} + \sqrt{\frac{5}{14}} (C_{-4}^{(4)} + C_4^{(4)}) \right] + B_0^6 \left[C_0^{(6)} - \sqrt{\frac{7}{2}} (C_{-4}^{(6)} + C_4^{(6)}) \right]$$

8.12 Lumineszenz der Lanthanoide

Zusammenfassung: SE-Ionen besitzen eine große Anzahl an Energieniveaus $2S+1L_J$

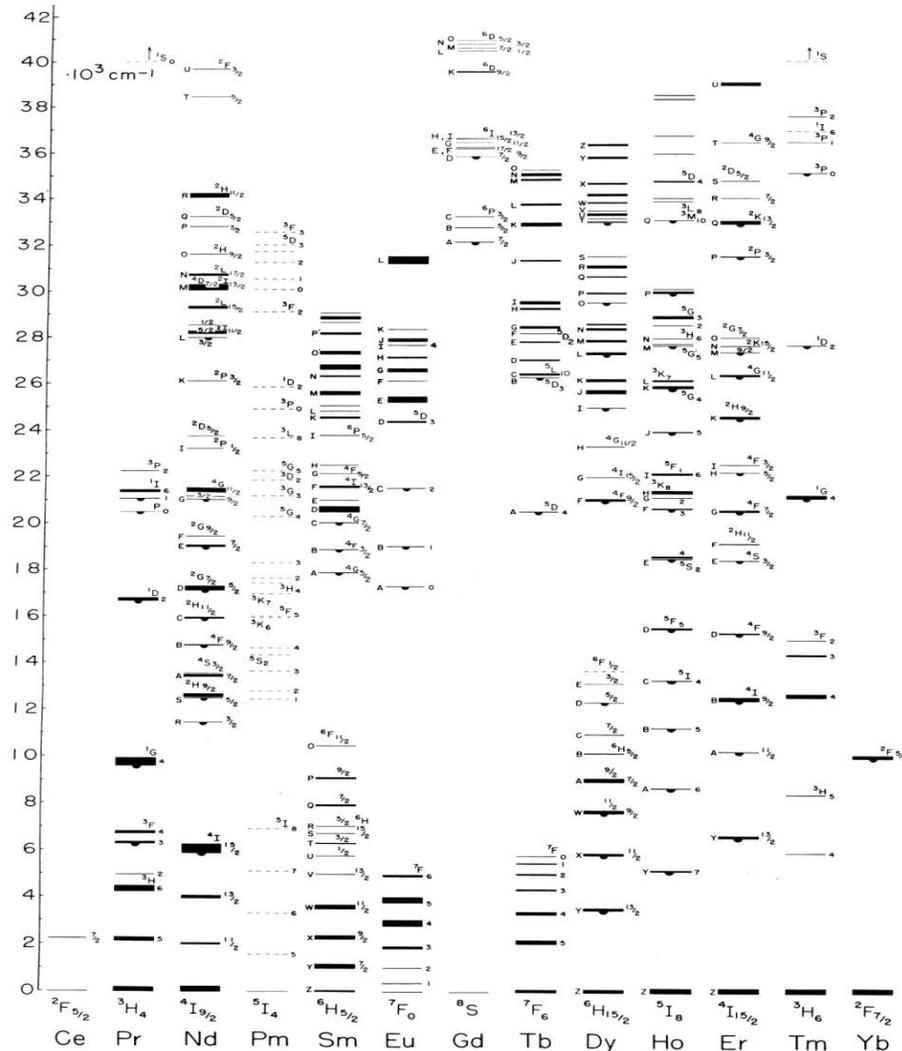
	Ce (Yb)	Pr (Tm)	Nd (Er)	Pm (Ho)	Sm (Dy)	Eu (Tb)	Gd
n	1	2	3	4	5	6	7
SL	1	7	17	47	73	119	119
SLJ	2	13	41	107	198	295	327
SLJM	4	91	364	1001	2002	3003	3432

Frühe experimentelle und theoretische Arbeiten über $\text{LaCl}_3:\text{Ln}^{3+}$ und $\text{LaF}_3:\text{Ln}^{3+}$ durch Dieke und Carnall (experimentell) und Judd, Crosswhite und Wybourne (Theorie):

“Dieke-Diagramm” und das “Blaue Buch”

8.12 Lumineszenz der Lanthanoide

Dieke-Diagramm (1968): Energieniveaus dreiwertiger SE-Ionen



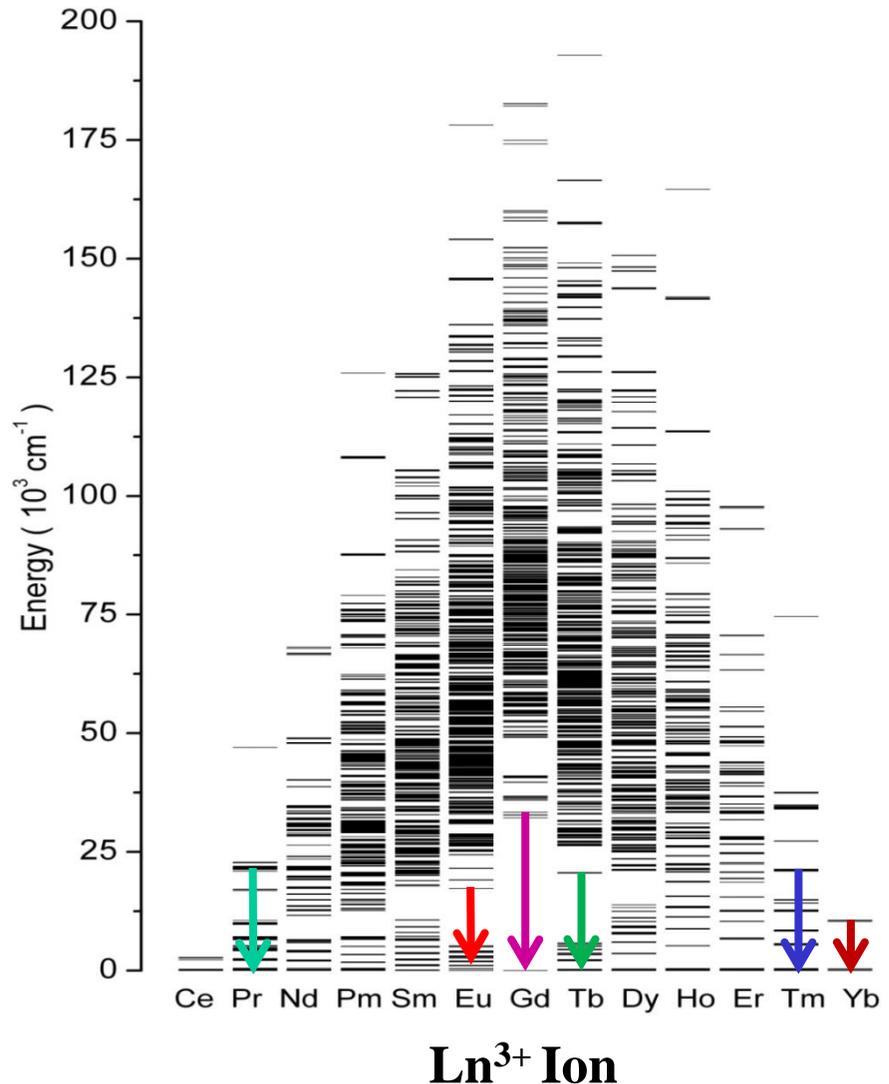
8.12 Lumineszenz der Lanthanoide

Komplettes Energielevel Diagramm

Ce³⁺	~	Yb³⁺
Pr³⁺	~	Tm³⁺
Nd³⁺	~	Er³⁺
Pm³⁺	~	Ho³⁺
Sm³⁺	~	Dy³⁺
Eu³⁺	~	Tb³⁺
Gd³⁺		

Energielevelaufspaltung erhöht sich von Ce³⁺ zu Yb³⁺ aufgrund der steigenden Kernladung und damit mit der Zunahme der Spin-Bahn-Kopplung E_{SO} (ξ)

Ion	Konfiguration	ξ [cm ⁻¹]
Ce ³⁺	[Xe]4f ¹	650
Yb ³⁺	[Xe]4f ¹³	-2930



8.12 Lumineszenz der Lanthanoide

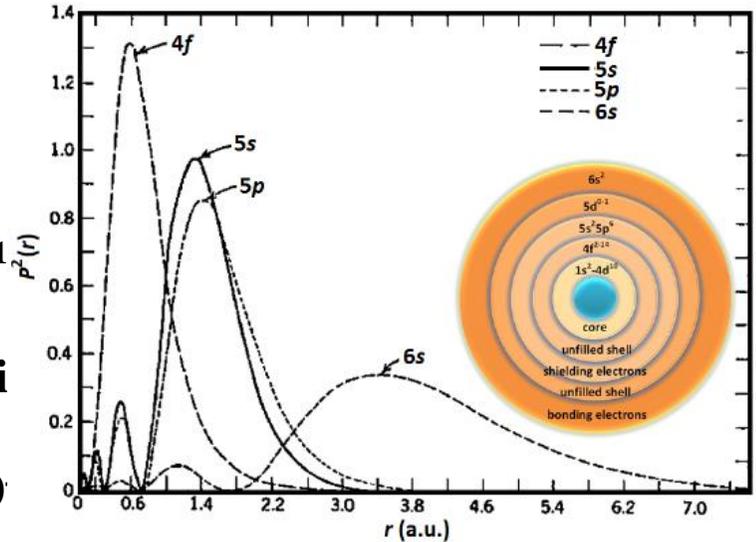
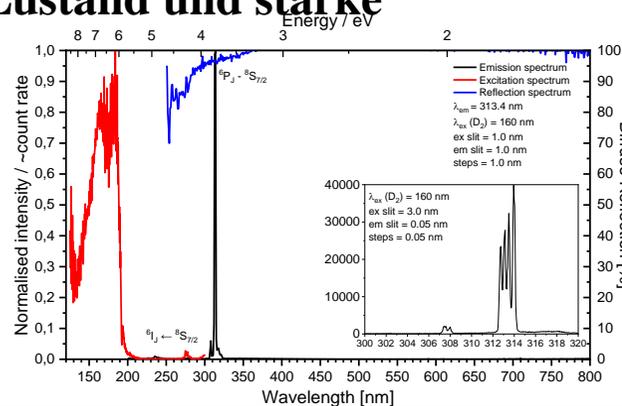
Characteristic optical properties

Intraconfigurational 4f - 4f transitions

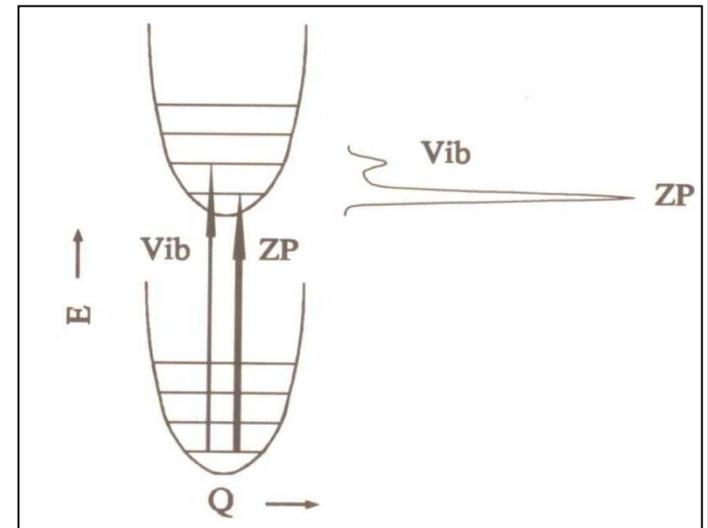
- 1) Scharfe Linien (ähnlich Atomen), Stokes-Shift $\sim 0 \text{ cm}^{-1}$
- 2) Geringer Einfluss der chem. Umgebung auf die Energi
- 3) Paritätsverbotene Übergänge ($\sim \text{ms}$ Lebensdauer, $f \sim 10^{-6}$)

Begründung: Abschirmung der $4f^n$ -Elektronen durch äußere gefüllte $5s$ und $5p$ Schalen \rightarrow keine Verschiebung der Parabel im angeregten Zustand und starke Null-Phononen Linie (ZPL)

Beispiel:

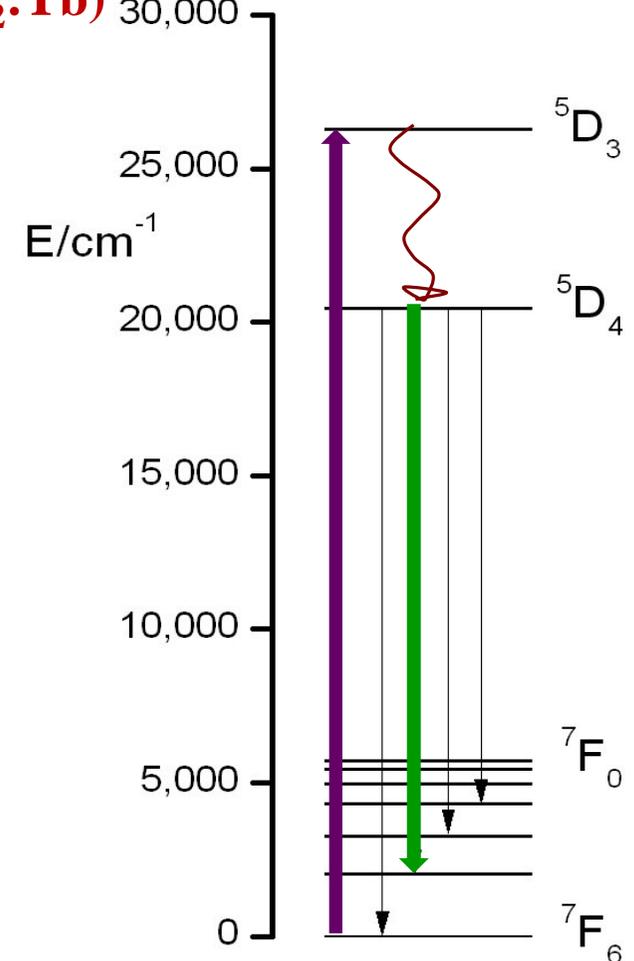
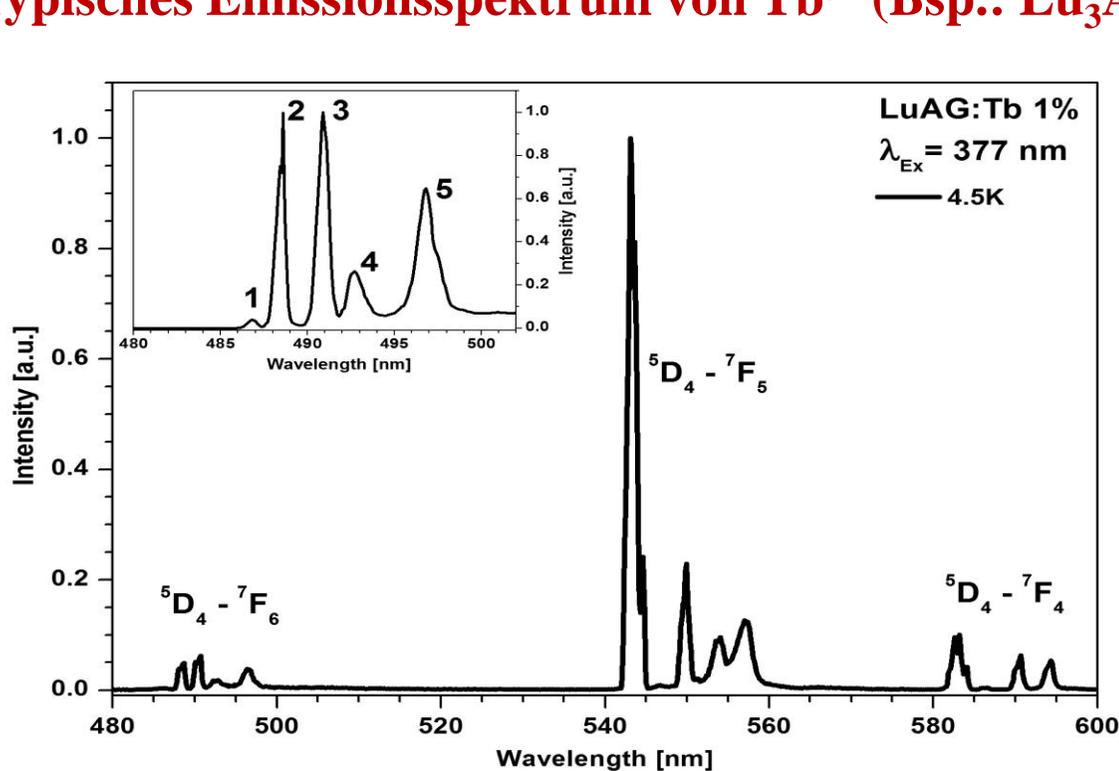


Source: V.A.G. Rivera



8.12 Lumineszenz der Lanthanoide

Typisches Emissionsspektrum von Tb^{3+} (Bsp.: $Lu_3Al_5O_{12}:Tb$)

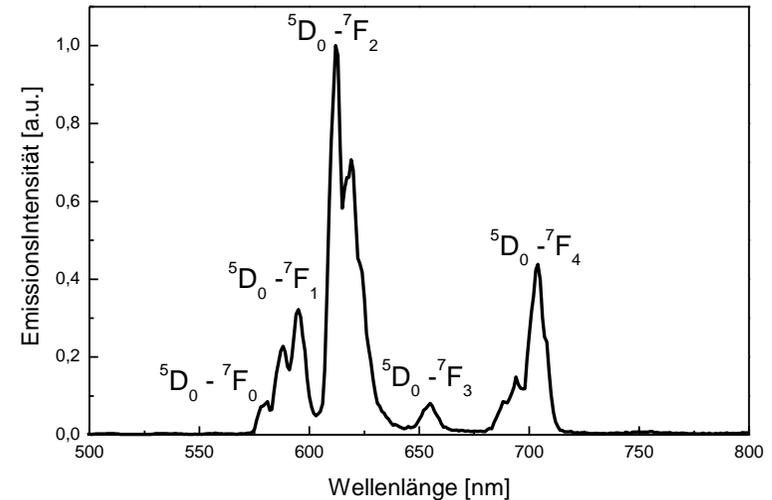
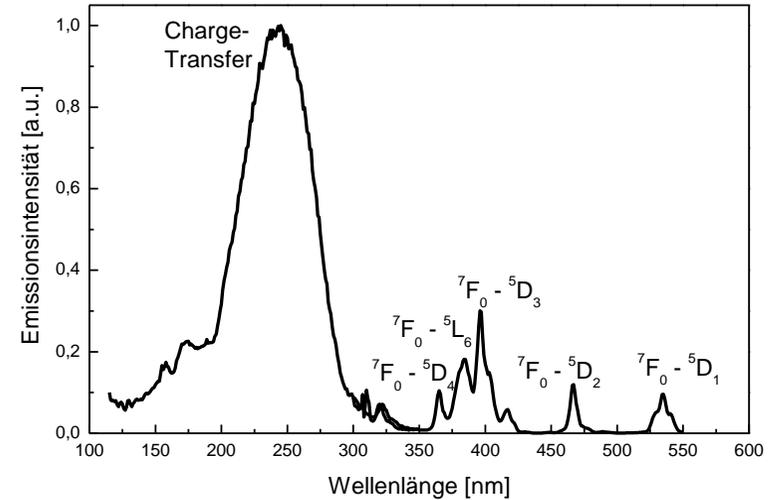
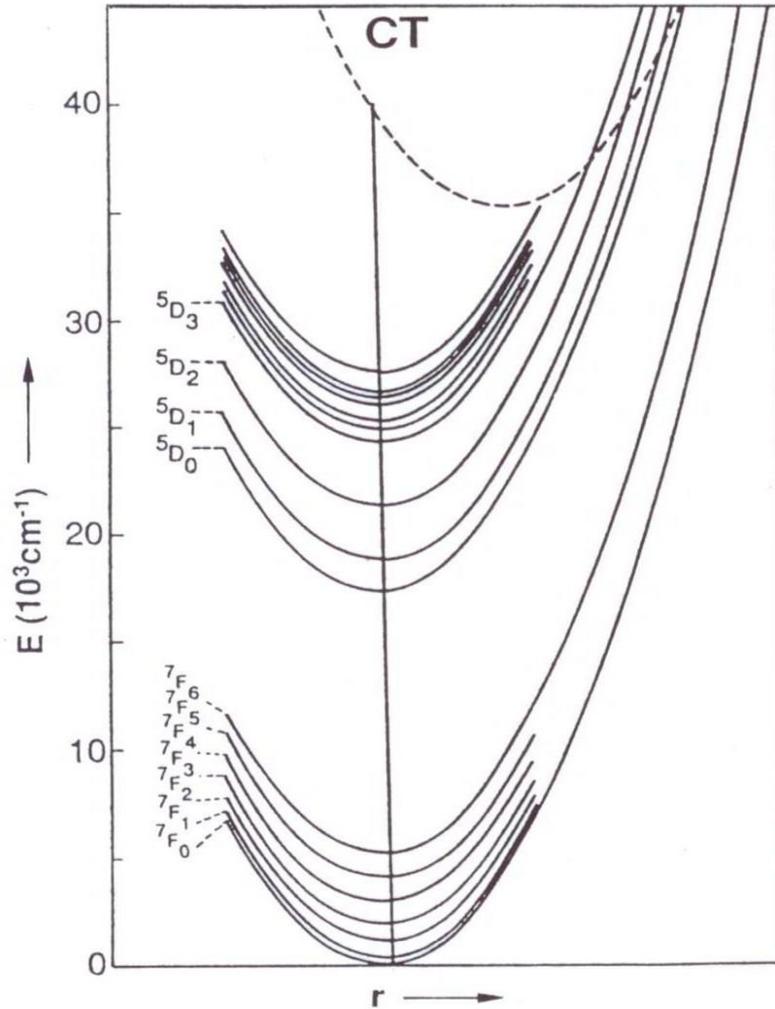


Charakteristische Lumineszenz der Lanthanoide

- Scharfe Emissionslinien
- So gut wie unabhängig von der chemischen Umgebung, z.B. grün-gelbe Emission von Tb^{3+} -Leuchtstoffen
- Hohe Quantenausbeute ($> 90\%$), aufgrund des geringen Stokes-Shift

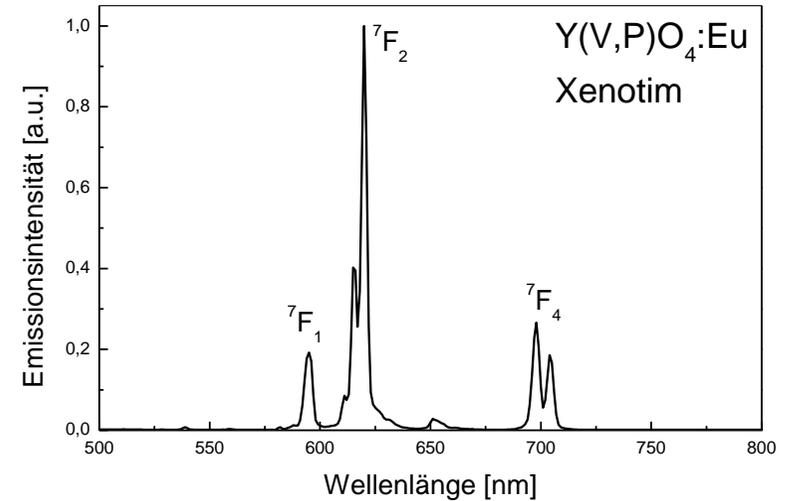
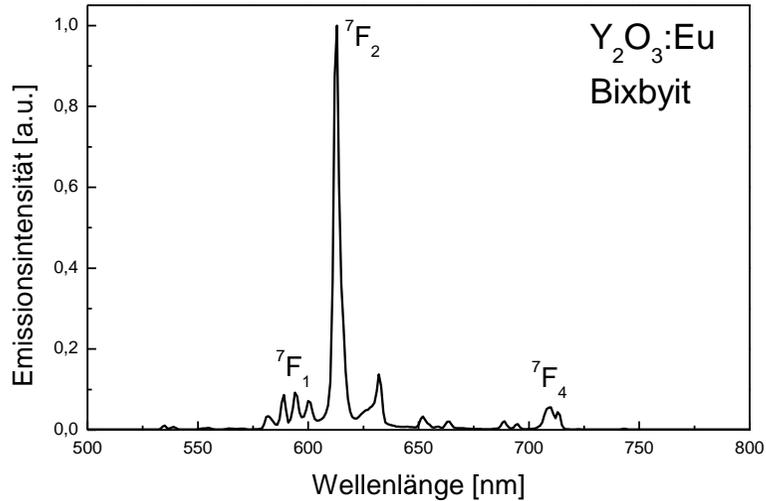
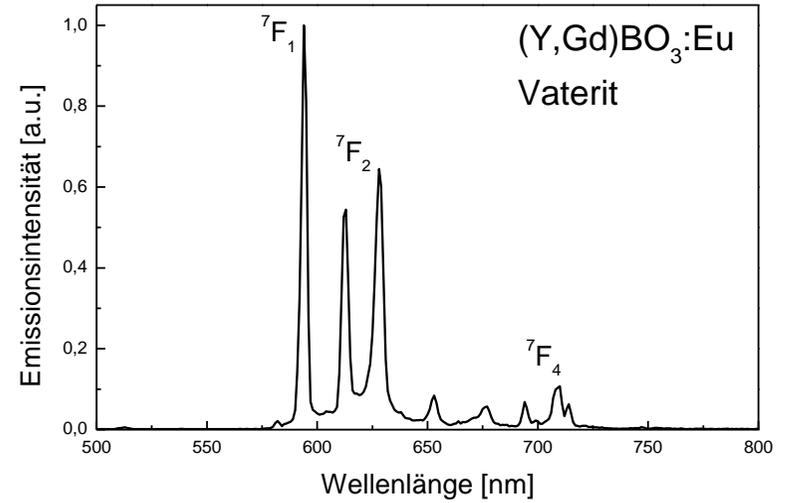
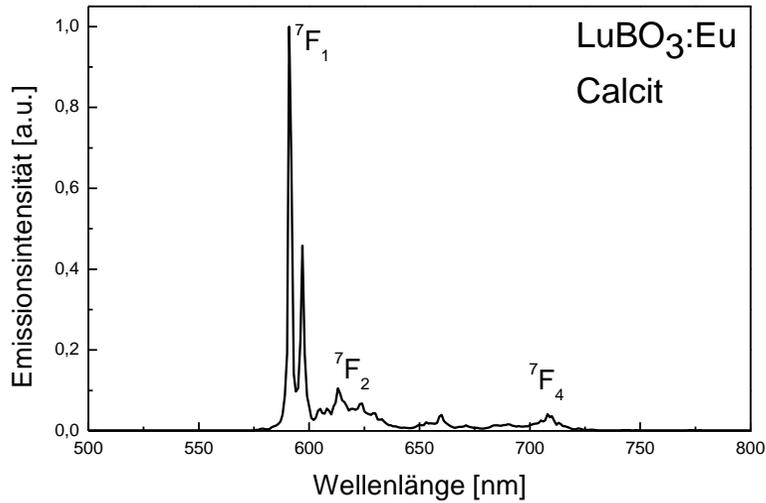
8.12 Lumineszenz der Lanthanoide

Beispiel: Eu^{3+} - Typische Anregungs- und Emissionsspektren ($\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Eu}$)



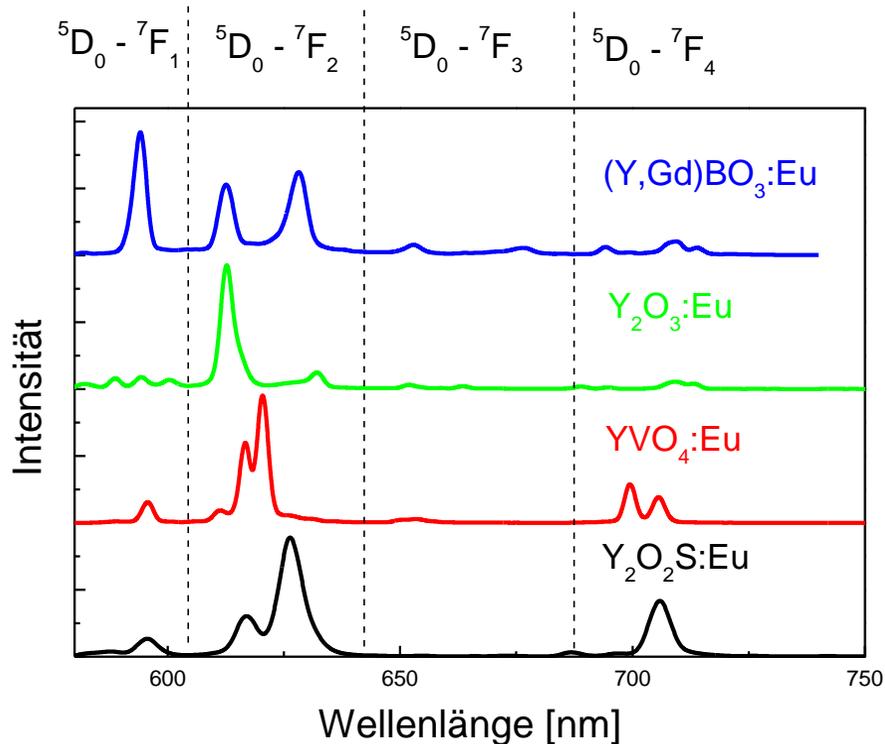
8.12 Lumineszenz der Lanthanoide

Emissionsspektren und Farbpunkte Eu^{3+} -dotierter Leuchtstoffe



8.12 Lumineszenz der Lanthanoide

Emissionsspektren und Farbpunkte Eu^{3+} -dotierter Leuchtstoffe

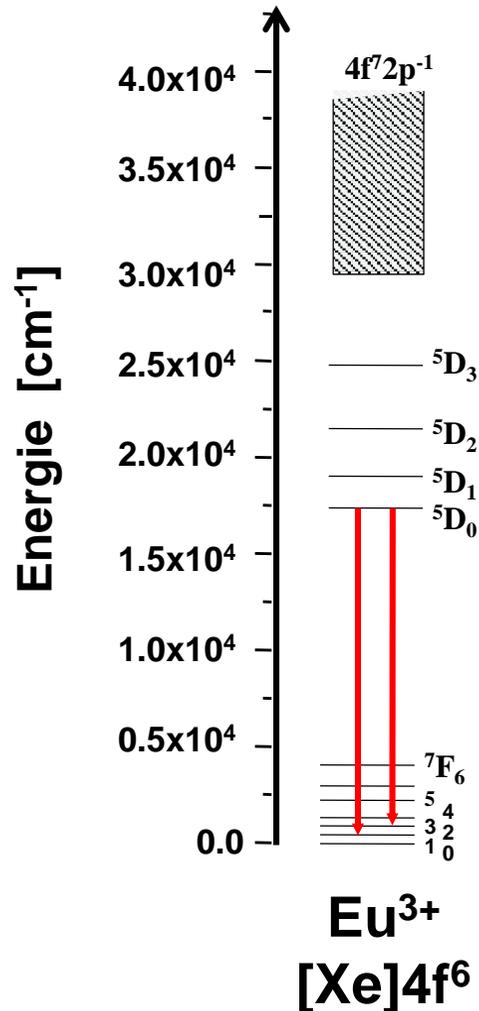


Leuchtstoff	CIE(1931) Farbpunkt	
	x	y
$(\text{Y,Gd})\text{BO}_3:\text{Eu}$	0.640	0.360
$\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$	0.641	0.344
$\text{YVO}_4:\text{Eu}$	0.645	0.343
$\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$	0.650	0.342

Farbsättigung: $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu} > \text{YVO}_4:\text{Eu} > \text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu} > (\text{Y,Gd})\text{BO}_3:\text{Eu}$

8.12 Lumineszenz der Lanthanoide

Emissionsspektren und Farbpunkte Eu^{3+} -dotierter Leuchtstoffe



Beobachtetes Emissionsspektrum durch $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ Übergänge (Linien)

a) Inversionssymmetrie (S_6, D_{3d})

Magnetische Dipolübergänge, bsp. $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_1$

$\Delta J = 0, \pm 1$ ($J = 0 \rightarrow J = 0$ verboten)

$\text{MeBO}_3:\text{Eu}$ (Calcit, Vaterit)

$\tau \sim 8 - 16 \text{ ms}$

b) Keine Inversionssymmetrie

Elektrische Dipolübergänge $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_{2,4}$

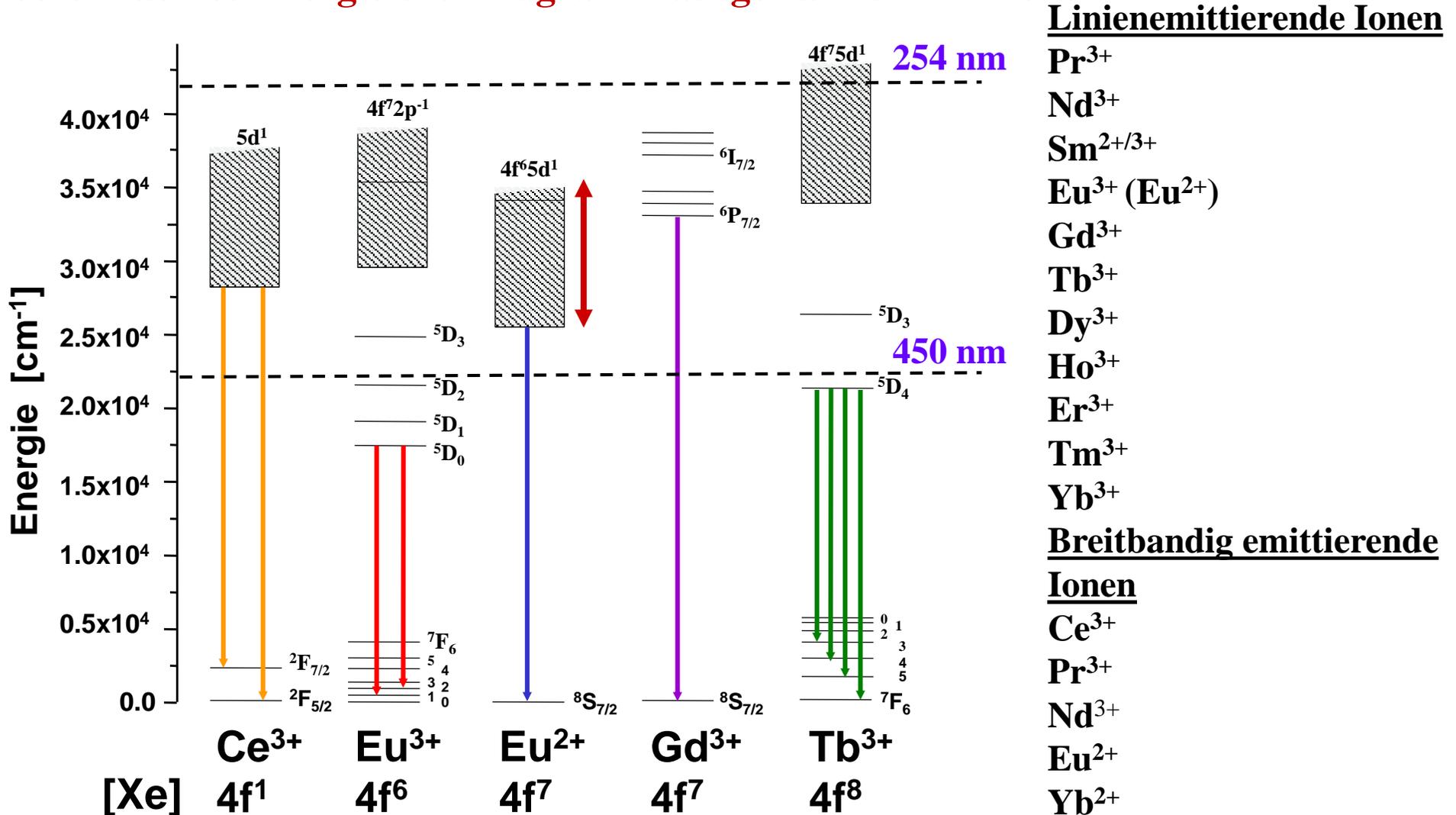
$\Delta J \leq 6$ ($J_i = 0 \rightarrow J_f = 2, 4, 6$)

$\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ (Bixbit), $\text{Y}(\text{V},\text{P})\text{O}_4:\text{Eu}$ (Xenotim)

$\tau \sim 2 - 5 \text{ ms}$

8.12 Lumineszenz der Lanthanoide

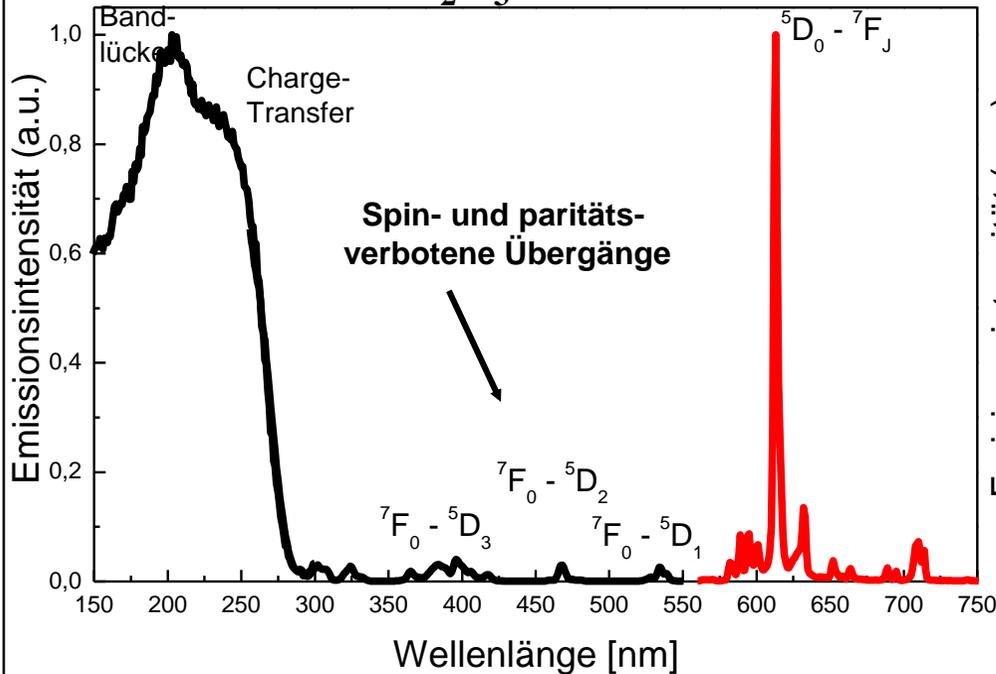
Vereinfachtes Energielevel Diagramm ausgewählter Ln³⁺-Ionen



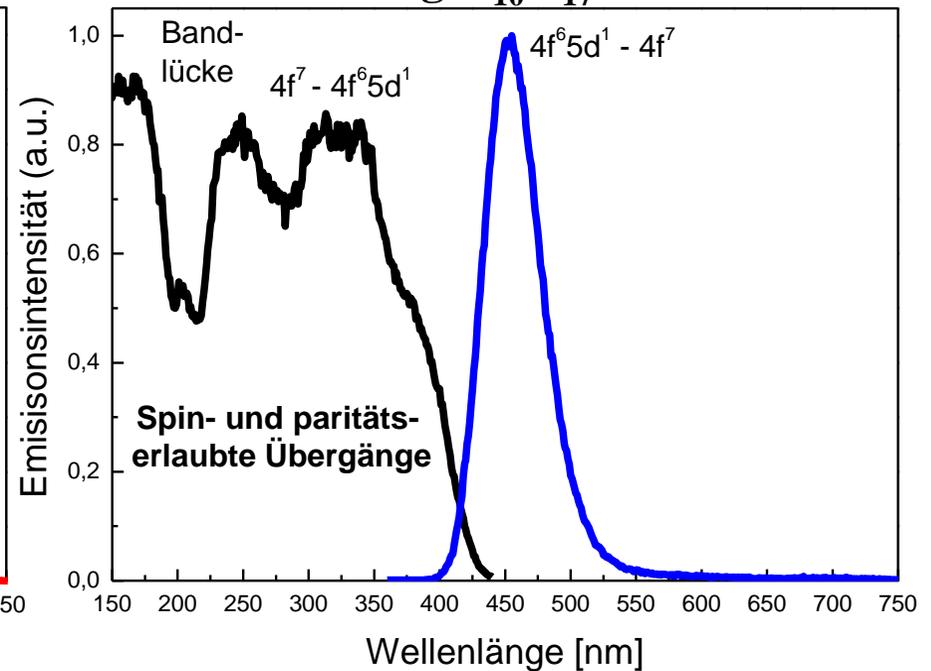
8.12 Lumineszenz der Lanthanoide

Anregungs- und Emissionsspektren Eu^{3+} - und Eu^{2+} -dotierter Leuchtstoffe

$\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$



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



$\text{Eu}^{3+} \rightarrow (\text{Eu}^{3+})^{**}$

CT

$\text{Eu}^{2+} \rightarrow (\text{Eu}^{2+})^{**}$

4f-5d

$(\text{Eu}^{3+})^{**} \rightarrow (\text{Eu}^{3+})^*$

Relaxation

$(\text{Eu}^{2+})^{**} \rightarrow (\text{Eu}^{2+})^*$

Relaxation

$(\text{Eu}^{3+})^* \rightarrow \text{Eu}^{3+}$

4f-4f

$(\text{Eu}^{2+})^* \rightarrow \text{Eu}^{2+}$

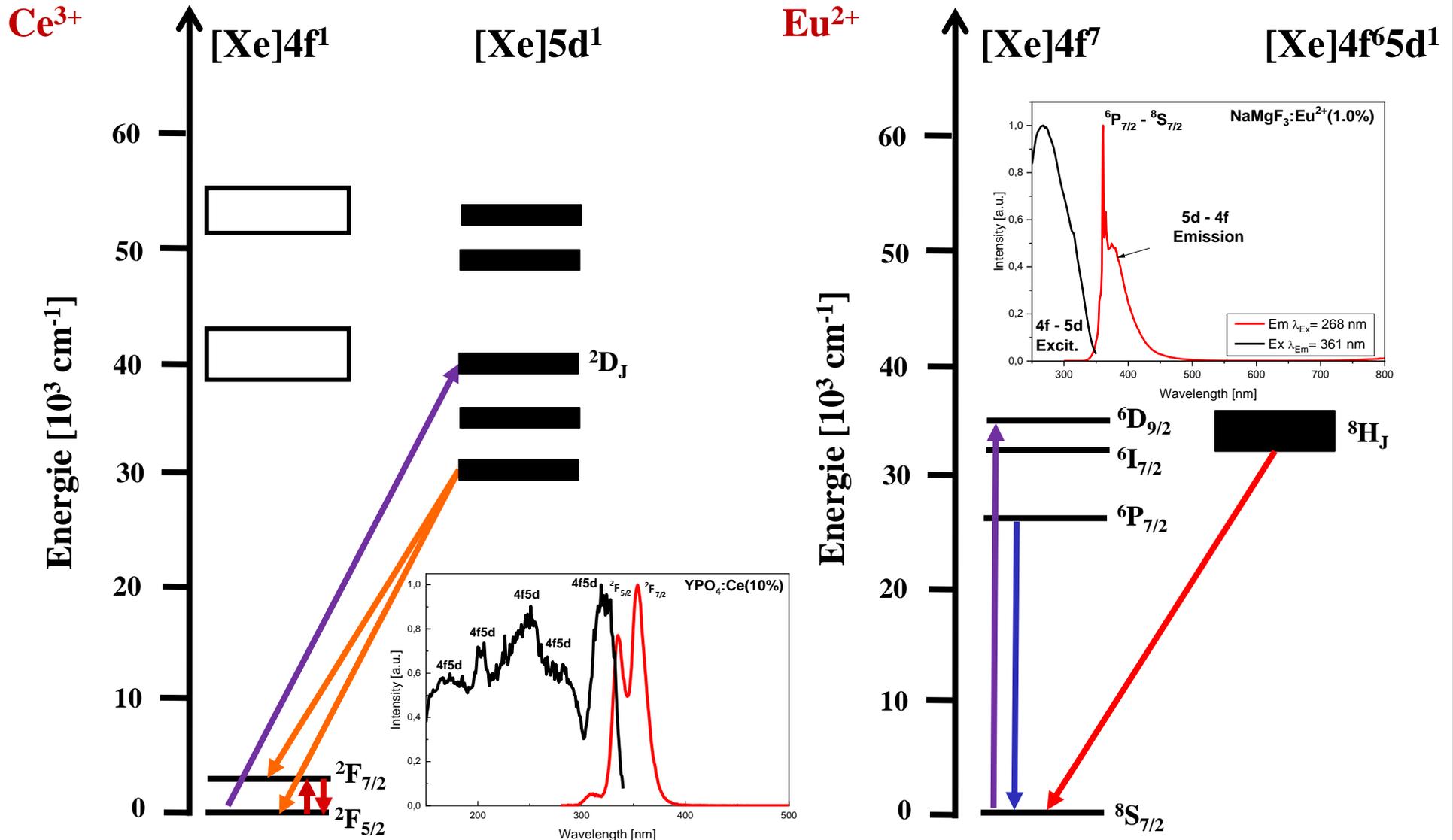
5d-4f

Starke CT Absorptionsbande (breit)

Starke 4f-5d Absorptionsbande (breit)

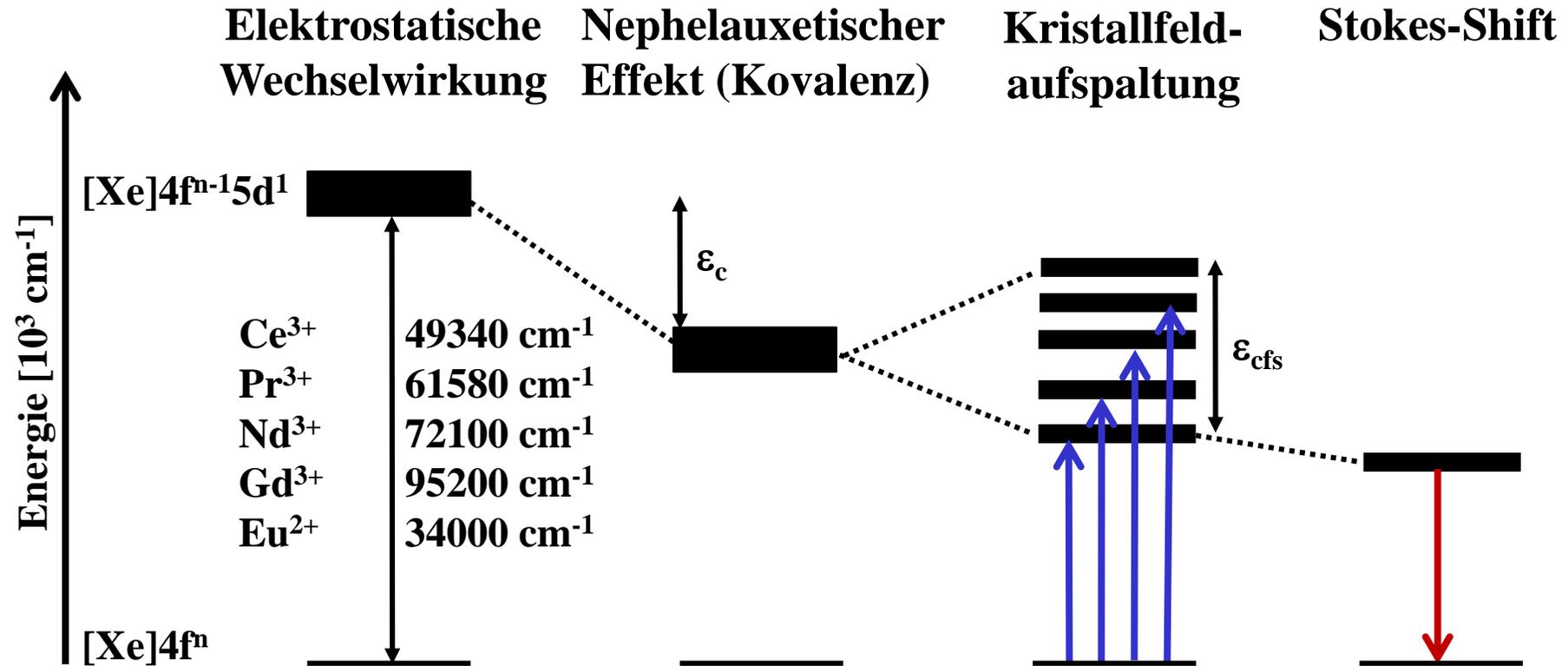
Schwache 4f-4f Absorptionslinie (schmal)

8.12 Lumineszenz der Lanthanoide



8.12 Lumineszenz der Lanthanoide

Energieabstand zwischen den $[Xe]4f^n$ und $[Xe]4f^{n-1}5d^1$ Zuständen



ϵ_c : Rückbindungsenergie proportional zur spektroskopischen Polarisierbarkeit α_{sp} ($3000 - 20000 \text{ cm}^{-1}$)

ϵ_{cfs} : Kristallfeldaufspaltung ($< 40000 \text{ cm}^{-1}$)

8.12 Lumineszenz der Lanthanoide

Nephelauxetischer Effekt ~ Elektronendichte zwischen Aktivator und Liganden

Polarisierbarkeit der Anionen

- **Selenide** > **Sulfide** > **Nitride** > **Oxide** > **Fluoride**

Ladungsdichte der umgebenden Anionen

- Arten von Netzwerkbildnern:

Oxide	Alluminate	Silikate	Borate	Phosphate	Sulfate
O^{2-}	AlO_4^{5-}	SiO_4^{4-}	BO_3^{3-}	PO_4^{3-}	SO_4^{2-}

- Vernetzungsgrad

neso-Silikate	soro-Silikate	zyklo-Silikate	phyllo-Silikate	tecto-Silikate
$[SiO_4]^{4-}$	$[Si_2O_7]^{6-}$	$[Si_3O_9]^{6-}$	$[Si_4O_{10}]^{4-}$	$[(Si_2Al_2)O_8]^{2-}$
Granat	Akermanit	Benitoit	Montmorillonit	Quarz
Zirkon	Thortveitit		Talk	Feldspat
Olivin	Lawsonit		Kaolinit	Zeolite

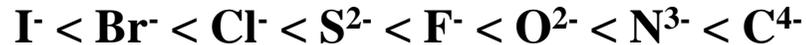
8.12 Lumineszenz der Lanthanoide

Kristallfeldaufspaltung

Kristallfeldtheorie \Rightarrow ionische Wechselwirkung zwischen Metallzentrum und Punktladungen

Energieaufspaltung der d-Orbitale hängt ab von:

- **Anionenladung/Anionenradius (spektrochemische Reihe)**



- **Symmetrie (Koordinationszahl und Symmetrie)**

oktaedrisch > kubisch, dodekaedrisch, quadratisch-antiprismatisch > tetraedrisch

- **Metall-Liganden Abstand (starke Abhängigkeit vom Abstand)**

$$D = 35Ze/4R^5$$

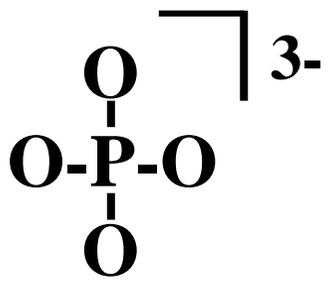
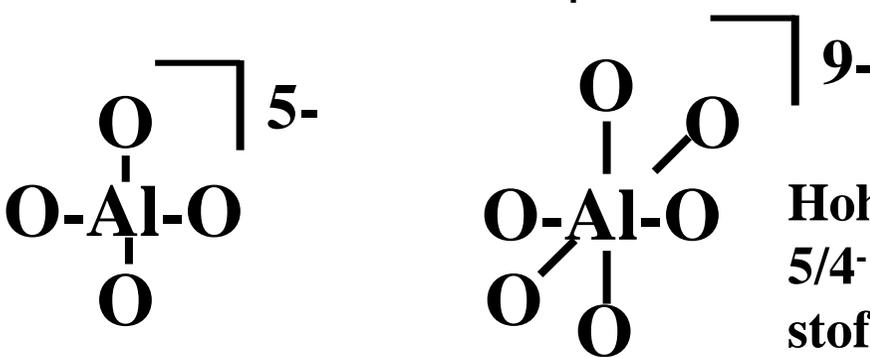
R = Kation-Anion Abstand

Z = Valenz des Anions

e = Ladung eines Elektrons

8.12 Lumineszenz der Lanthanoide

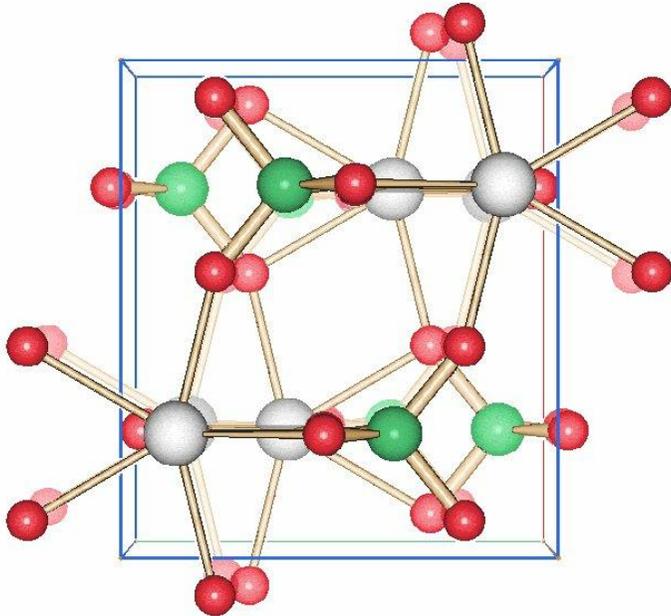
Kovalenter Charakter ionischer Bindungen

Wirtsgitter	Kation	Art des Netzwerkbildners	
YPO_4	Y^{3+}	 <p>tetraedrische PO_4^{3-}</p>	Niedrige Ladungsdichte $3/4^-$ pro Sauerstoff
$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	Y^{3+}	 <p>tetraedrische AlO_4^{5-} + oktaedrische AlO_6^{9-}</p>	Hohe Ladungsdichte $5/4^-$ oder $9/4^-$ pro Sauerstoff

P^{5+} kompensiert die Ladung des O^{2-} -Anions stärker als Al^{3+}

8.12 Lumineszenz der Lanthanoide

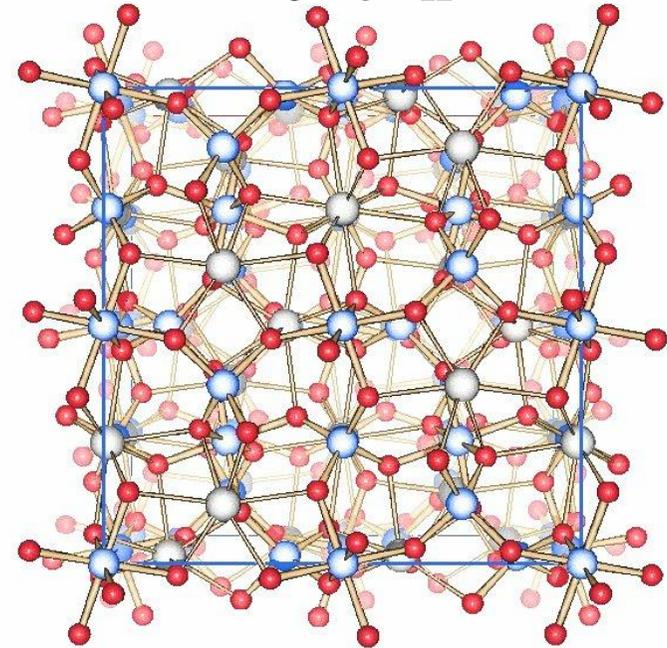
Elektronendichte an den Anionen



4 x O(1) 7,248

4 x O(2) 7,193

Niedrige Ladungsdichte am Sauerstoff



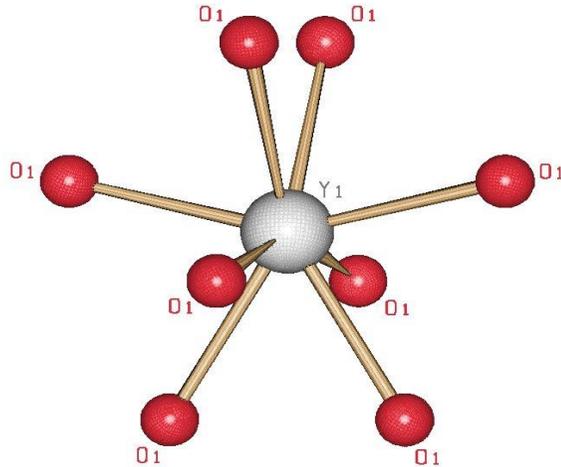
4 x O(1) 7,528

4 x O(2) 7,504

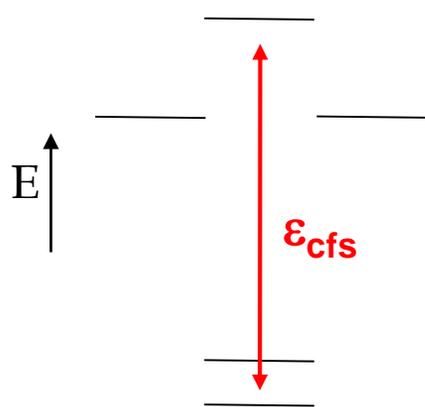
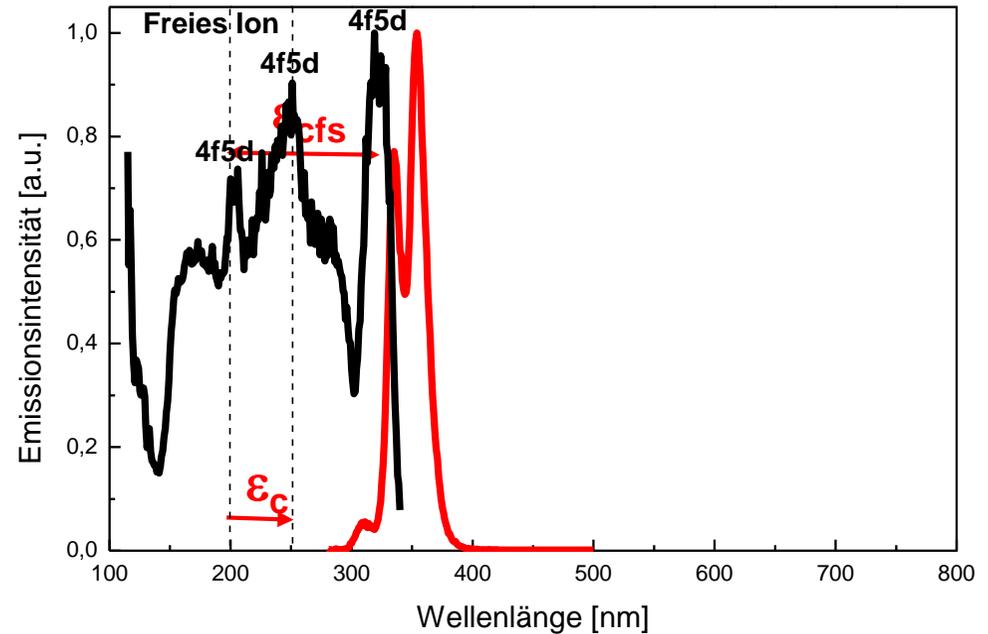
Hohe Ladungsdichte am Sauerstoff

8.12 Lumineszenz der Lanthanoide

Lumineszenz von $\text{YPO}_4:\text{Ce}$



verzerrt dodekaedrisch



Y-O Abstände

4x 2,24 Å

4x 2,24 Å

Kristallfeldaufspaltung $\sim 18000 \text{ cm}^{-1}$

Nephelaux. Effekt $\sim 9600 \text{ cm}^{-1}$

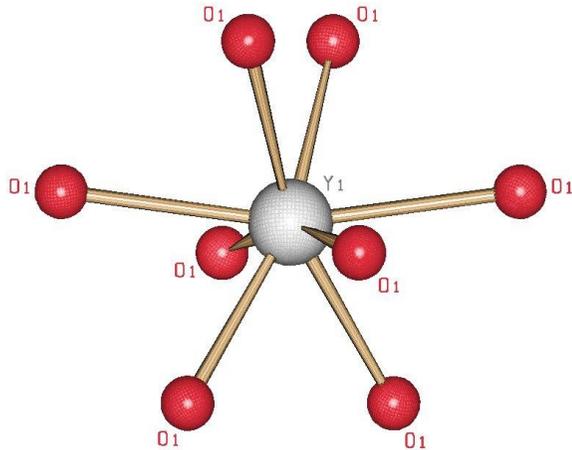
(P. Dorenbos, *Phys. Rev. B*, 64, 2001, 1251)

\Rightarrow Großer energetischer 4f-5d Abstand

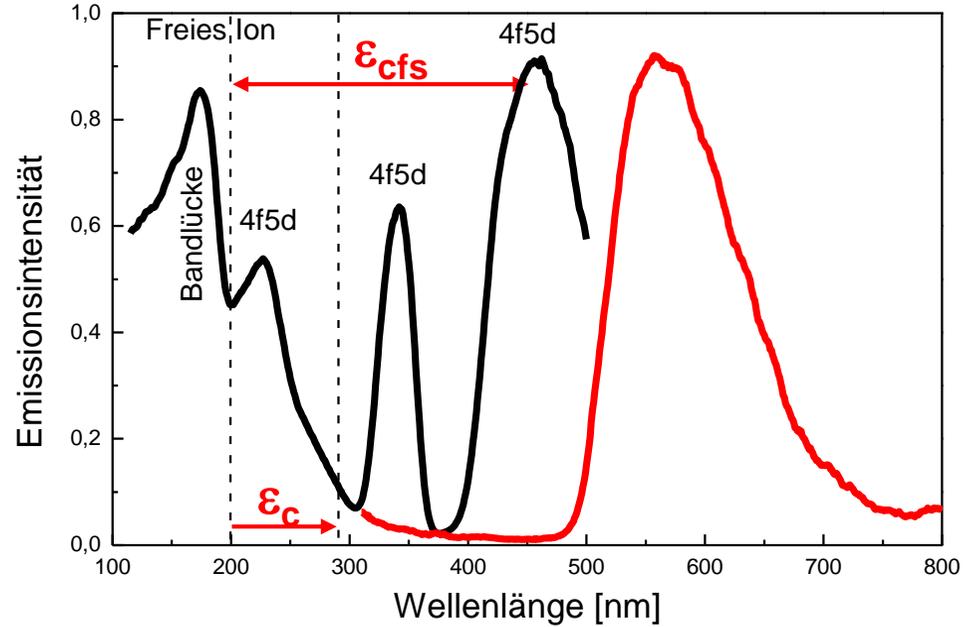
\Rightarrow Emissionsbanden bei 335 und 355 nm

8.12 Lumineszenz der Lanthanoide

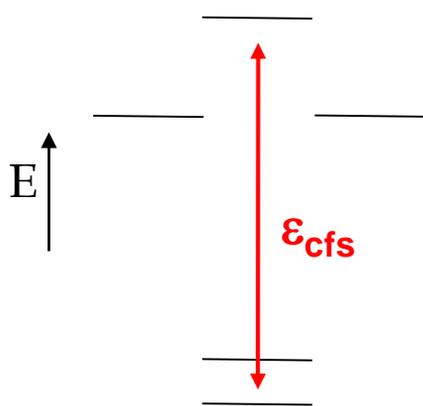
Lumineszenz von $Y_3Al_5O_{12}:Ce$



verzerrt dodekaedrisch



Y-O Abstände



4x 2,30 Å

4x 2,44 Å

Kristallfeldaufspaltung $\sim 27000 \text{ cm}^{-1}$

Nephelaux. Effekt $\sim 14700 \text{ cm}^{-1}$

(P. Dorenbos, *Phys. Rev. B*, 65, 2002, 2351)

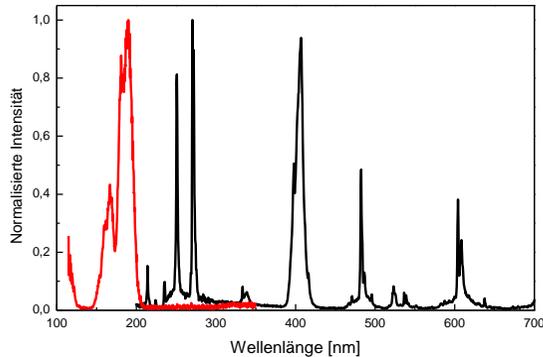
\Rightarrow Geringer energetischer 4f-5d Abstand

\Rightarrow Emissionsbande bei 560 nm

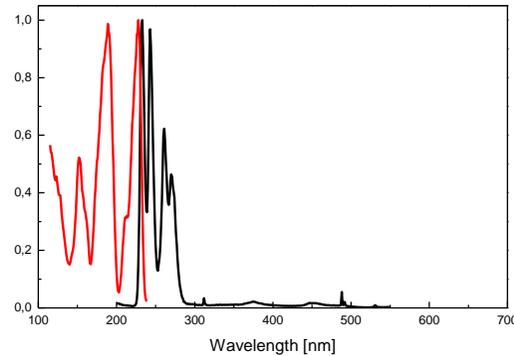
8.12 Lumineszenz der Lanthanoide

Anregungs- und Emissionsspektren Pr^{3+} -dotierter Leuchtstoffe

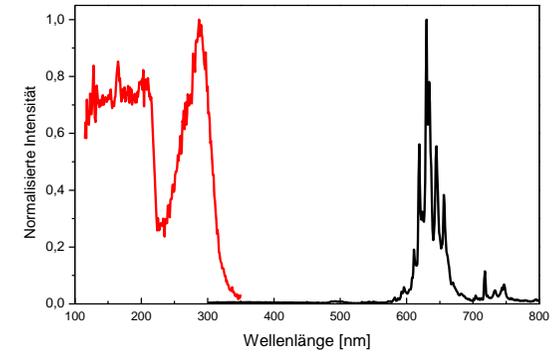
$\text{YF}_3:\text{Pr}$



$\text{YPO}_4:\text{Pr}$



$\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Pr}$



$4f^15d^1-4f^2$ Bandenemission

$4f^2-4f^2$ Linienemission

$4f^2-4f^2$ Linienemission

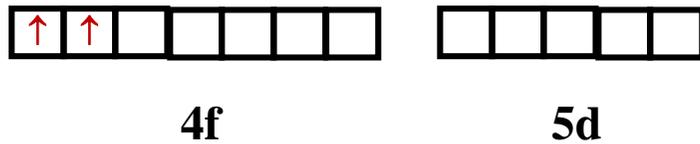
**Die Gestalt des Lumineszenzspektrums von Pr^{3+}
hängt stark vom Wirtsgitter ab!**

8.12 Lumineszenz der Lanthanoide

Grundlagen der Pr³⁺ Lumineszenz

Pr³⁺ Grundkonfiguration

[Xe]4f² → 13 SLJ-Niveaus



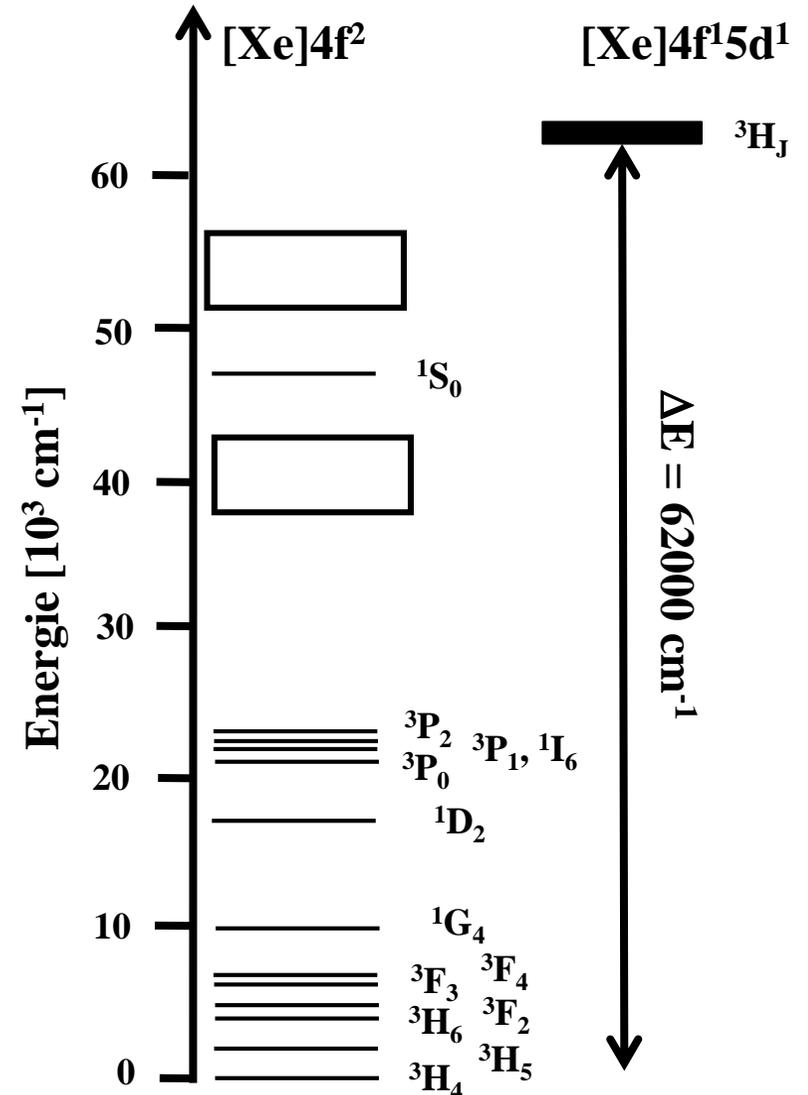
Pr³⁺ Konfiguration des angeregten Zustandes

[Xe]4f¹5d¹ → 2 SLJ-Niveaus



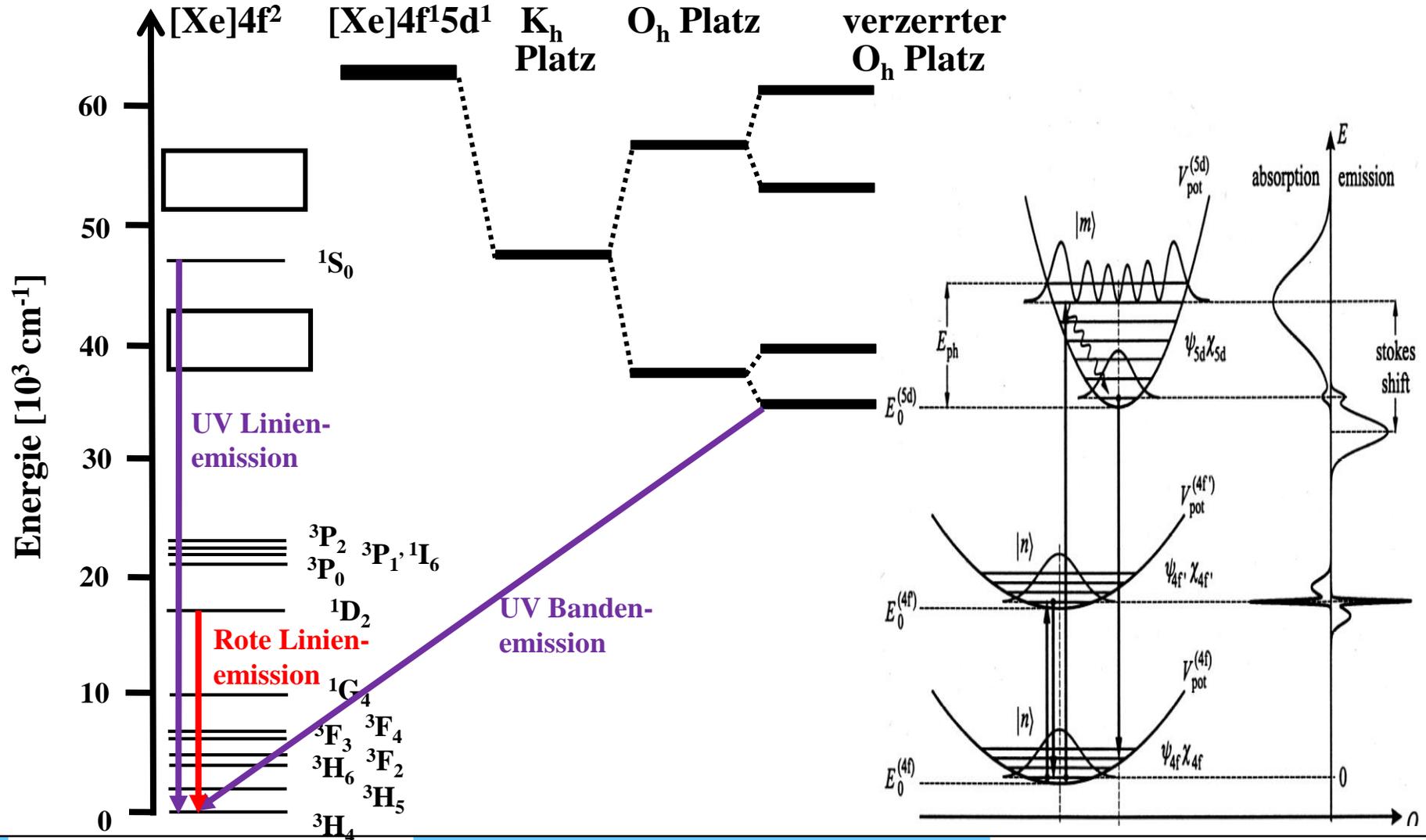
⇒ [Xe]4f² – [Xe]4f² Übergänge

⇒ [Xe]4f² – [Xe]4f¹5d¹ Übergänge



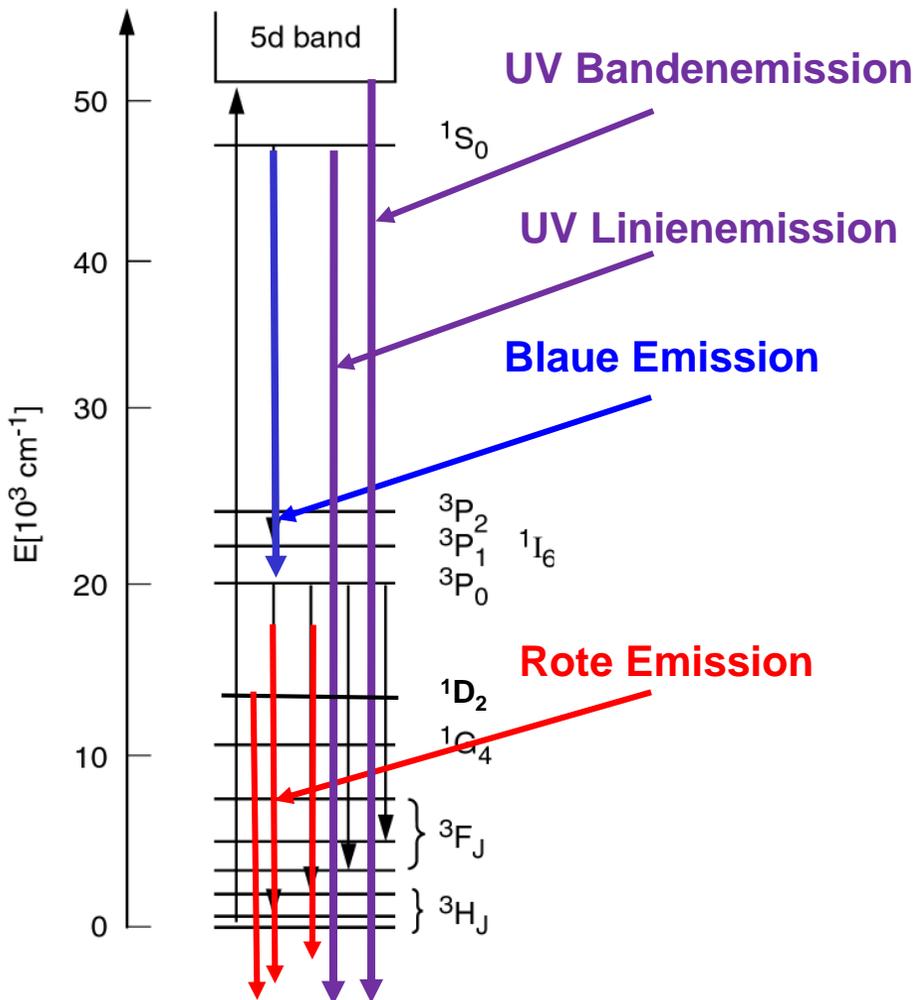
8.12 Lumineszenz der Lanthanoide

Grundlagen der Pr^{3+} Lumineszenz



8.12 Lumineszenz der Lanthanoide

Emissionsspektren von Pr^{3+} Leuchtstoffen $^1\text{S}_0 - ^{2\text{S}+1}\text{L}_\text{J}$ Linienemission



$\text{YF}_3:\text{Pr}$

$\text{NaYF}_4:\text{Pr}$

$\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Pr}$

$\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}:\text{Pr}$

$\text{LaB}_3\text{O}_6:\text{Pr}$

213, 236

252, 271

407 nm

$^1\text{S}_0 - ^{2\text{S}+1}\text{L}_\text{J}$ Linien- und $4\text{f}^15\text{d}^1 - 4\text{f}^2$ Bandenemission

$\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Pr}$

240, 250, 271 nm

$4\text{f}^15\text{d}^1 - 4\text{f}^2$ Bandenemission

$\text{LiYF}_4:\text{Pr}$

218 nm

$\text{YPO}_4:\text{Pr}$

232 nm

$\text{KYF}_4:\text{Pr}$

235 nm

$\text{YAIO}_3:\text{Pr}$

245 nm

$\text{YBO}_3:\text{Pr}$

263 nm

$\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Pr}$

273 nm

$\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Pr}$

310 nm

$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Pr}$

320 nm + Linienemission

$^1\text{D}_2 - ^3\text{H}_\text{J}$ Linienemission

$\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Pr}$

615 nm

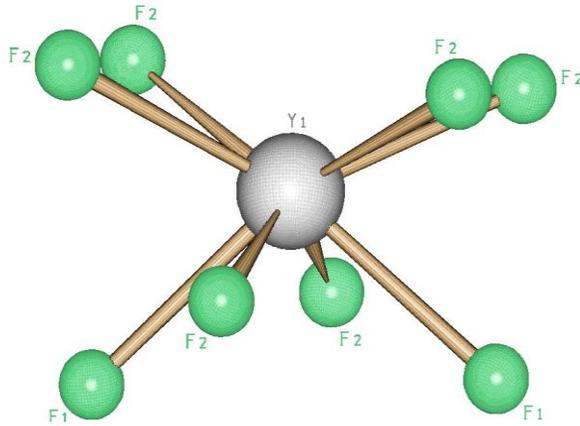
$\text{CaTiO}_3:\text{Pr,Na}$

615 nm

Energie der niedrigsten Kristallfeldkomponente der $[\text{Xe}]4\text{f}^15\text{d}^1$ Konfig.

8.12 Lumineszenz der Lanthanoide

Lumineszenz von $\text{YF}_3:\text{Pr}$



Verzerrt quadratisch- antiprismatisch

Energie ↑



Y-F Abstände

4x 2.28 Å

2x 2.30 Å

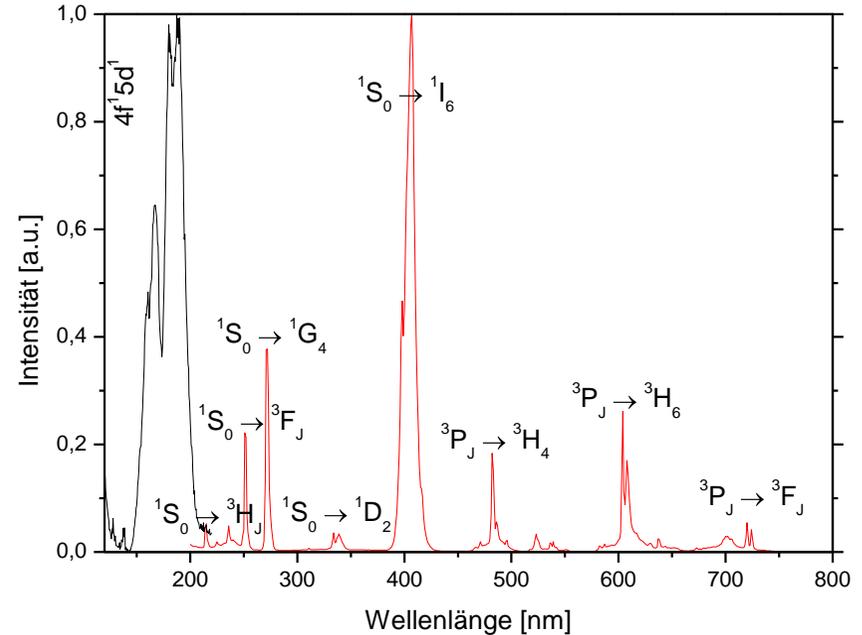
2x 2.31 Å

KFA

~ 8000 cm^{-1}

Nephelaux. Effekt

~ 5600 cm^{-1}



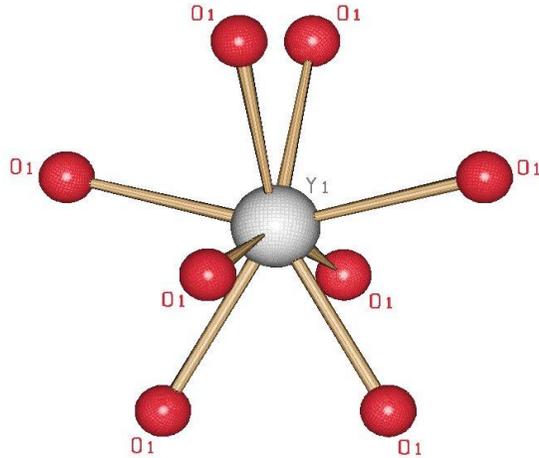
KFA + Nephelaux. Effekt verringern die Energie der niedrigsten Kristallfeldkomponente der $[\text{Xe}]4f^15d^1$ Konfiguration um $\sim 10000 \text{ cm}^{-1}$

$\Rightarrow E(4f^15d^1) > E(1S_0)$

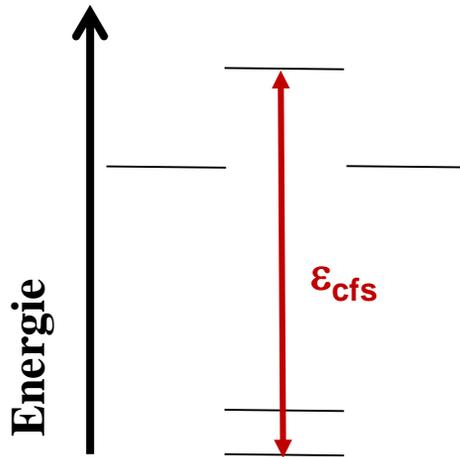
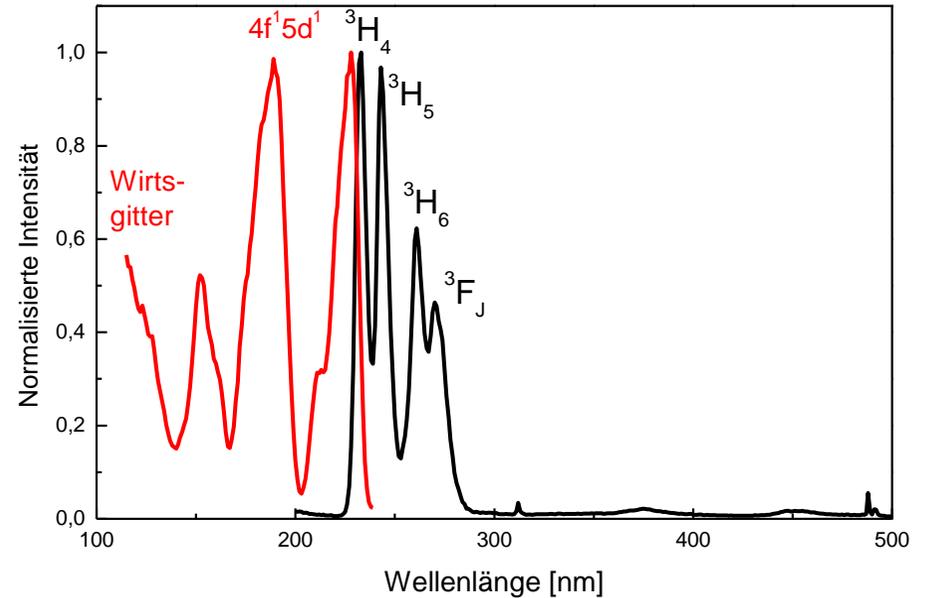
$\Rightarrow 1S_0 - 2S+1L_J$ Linienemission

8.12 Lumineszenz der Lanthanoide

Lumineszenz von $\text{YPO}_4:\text{Pr}$



Verzerrt dodekaedrisch



Y-O Abstände

4x 2.24 Å

4x 2.24 Å

KFA

~ 12000 cm^{-1}

Nephelaux. Effekt

~ 9600 cm^{-1}

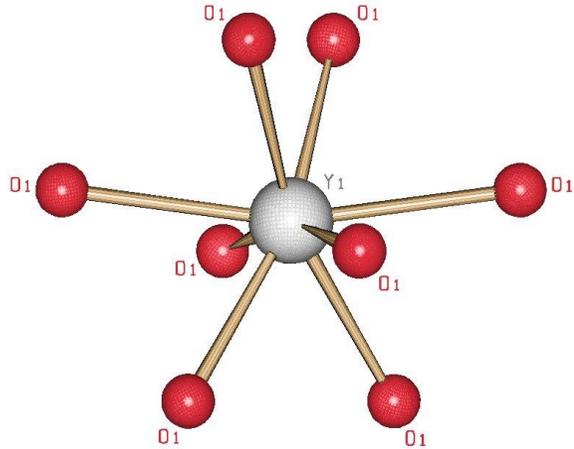
KFA + Nephelaux. Effekt verringern die Energie der niedrigsten Kristallfeldkomponente der $[\text{Xe}]4f^1 5d^1$ Konfiguration um $\sim 16000 \text{ cm}^{-1}$

$\Rightarrow E(4f^1 5d^1) < E(1S_0)$

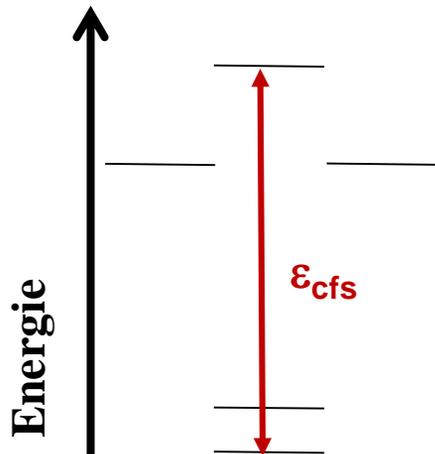
$\Rightarrow [\text{Xe}]4f^1 5d^1 - [\text{Xe}]4f^2$ Bandenemission

8.12 Lumineszenz der Lanthanoide

Lumineszenz von $Y_3Al_5O_{12}:Pr$



Verzerrt dodekaedrisch



Y-O Abstände

4x 2.30 Å

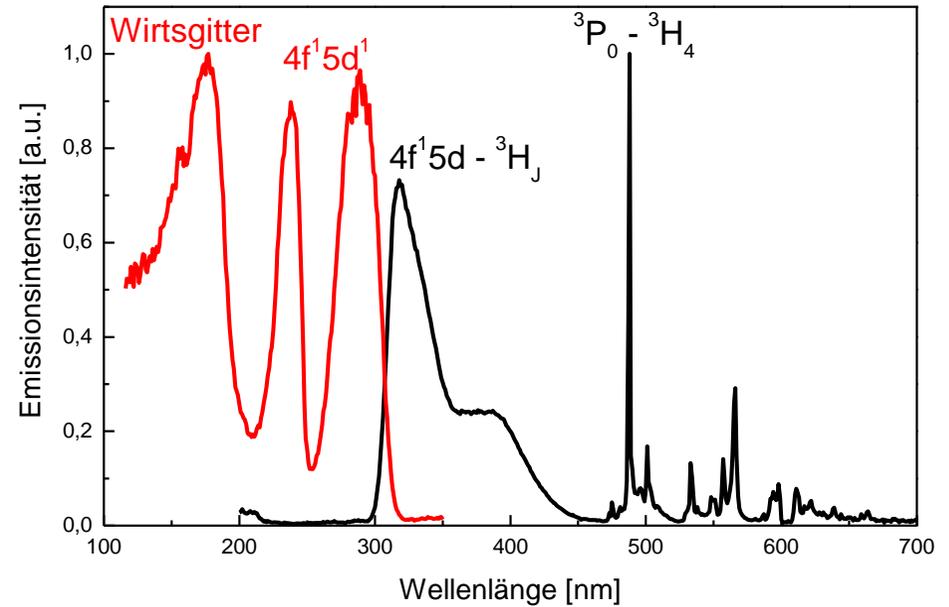
4x 2.44 Å

KFA

~ 22500 cm⁻¹

Neph.aux. Effekt

~ 14700 cm⁻¹



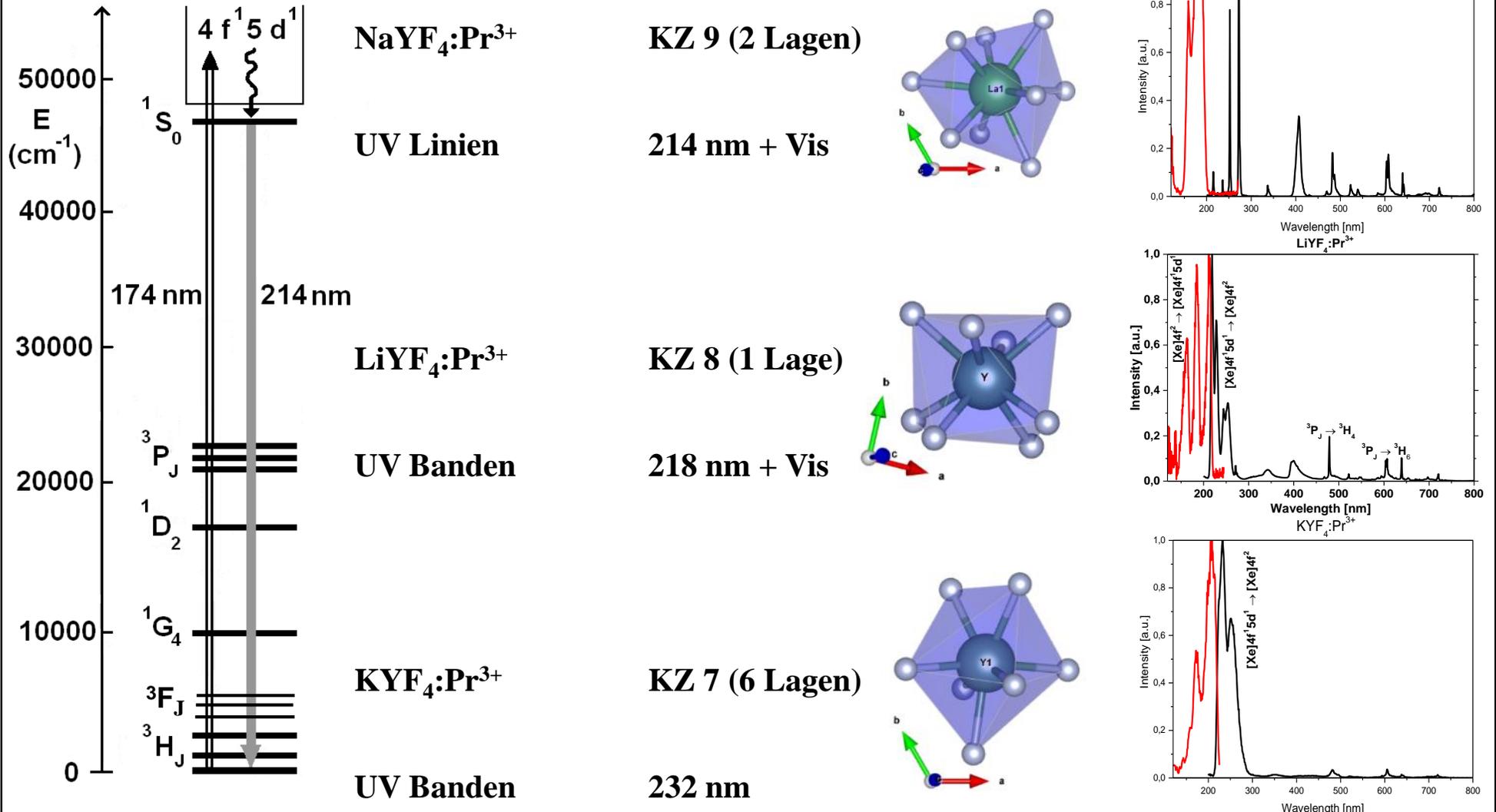
KFA + Nephelaux. Effekt verringern die Energie der niedrigsten Kristallfeldkomponente der $[Xe]4f^1 5d^1$ Konfiguration um ~ 26000 cm⁻¹

⇒ $E(4f^1 5d^1) \ll E(^1S_0)$

⇒ UV Bandenemission (320 nm) und sichtbare Linienemission (> 450 nm)

8.12 Luminescence of Rare Earth Ions

Lumineszenz von Pr^{3+} dotierten Fluoriden



8.13 Down-Conversion

Erste Beispiele (1974)

Sommerdijk et al., J. Lumin. 8 (1974) 288 (Philips)

Sommerdijk et al., J. Lumin. 8 (1974) 341 (Philips)

Piper et al., J. Lumin. 8 (1974) 344 (GE)

$\text{YF}_3:\text{Pr}(0.1\%)$ und $\text{NaYF}_4:\text{Pr}(0.1\%)$

$^1\text{S}_0 - ^3\text{P}_1, ^1\text{I}_6$ Übergang @ 407 nm

$^3\text{P}_0 - ^3\text{H}_J, ^3\text{F}_2$ Übergang im Roten

Interne QE = 166% (total) @ 214 nm Anregung

Leitet sich aus dem Verhältnis der Linien im UV,
dem blauen und grün/roten Spektralbereich ab

Oxidische Leuchtstoffe zeigen Photon Cascade Emission (PCE)

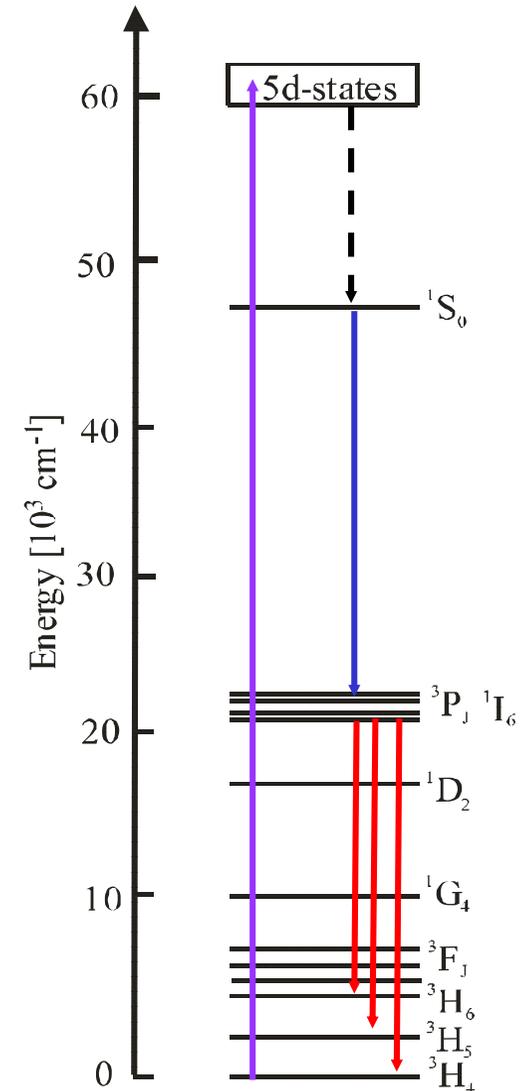
A.M. Srivastava, D.A. Doughty, W.W. Beers (GE)

Pr^{3+} auf Wirtsgitterplätzen mit hoher KZ (> 8)

$\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Pr},\text{Mg}$

$\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}:\text{Pr}$

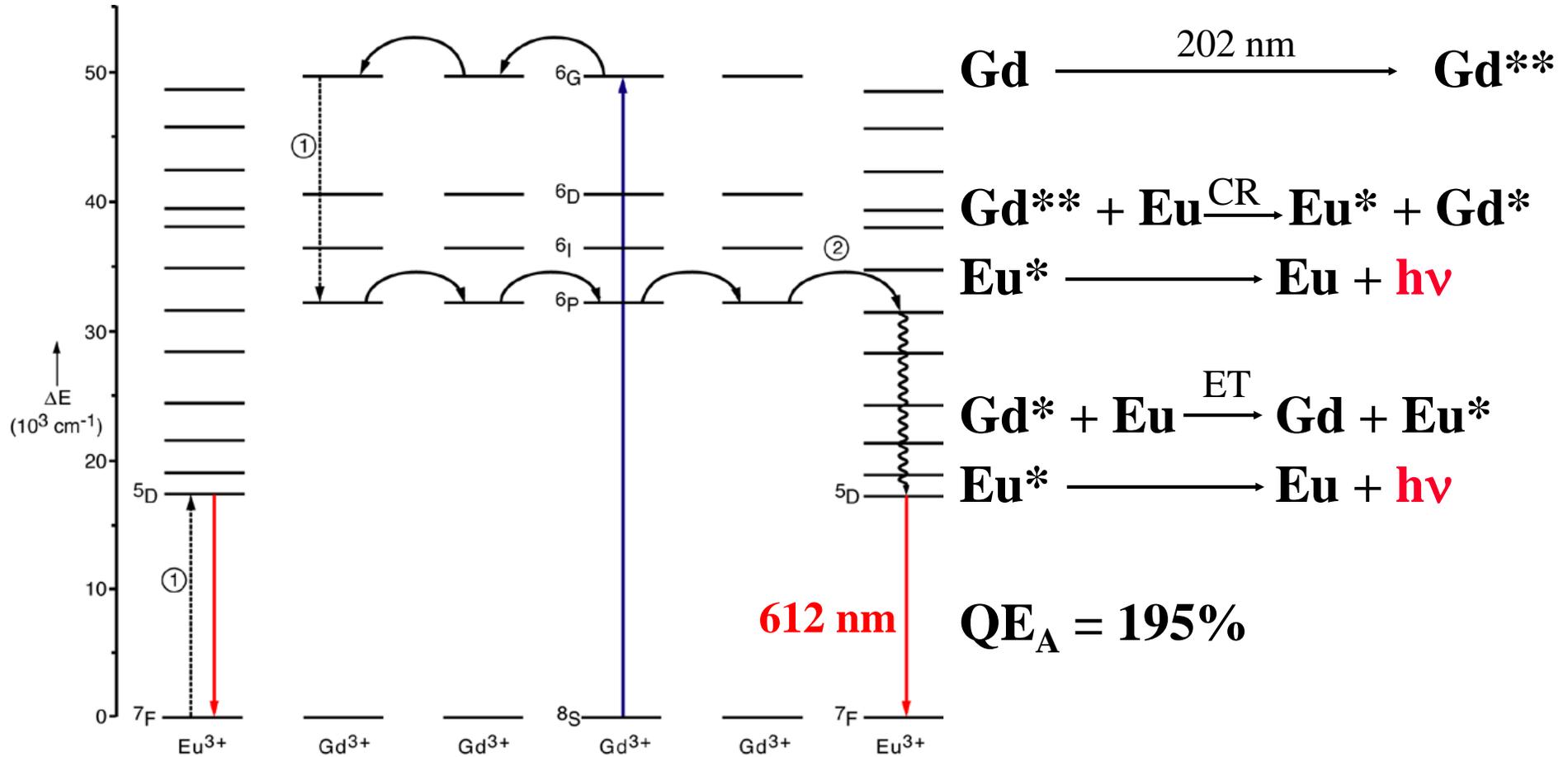
$\text{LaB}_3\text{O}_6:\text{Pr}$



8.13 Down-Conversion

Beispiel: LiGdF₄:Eu

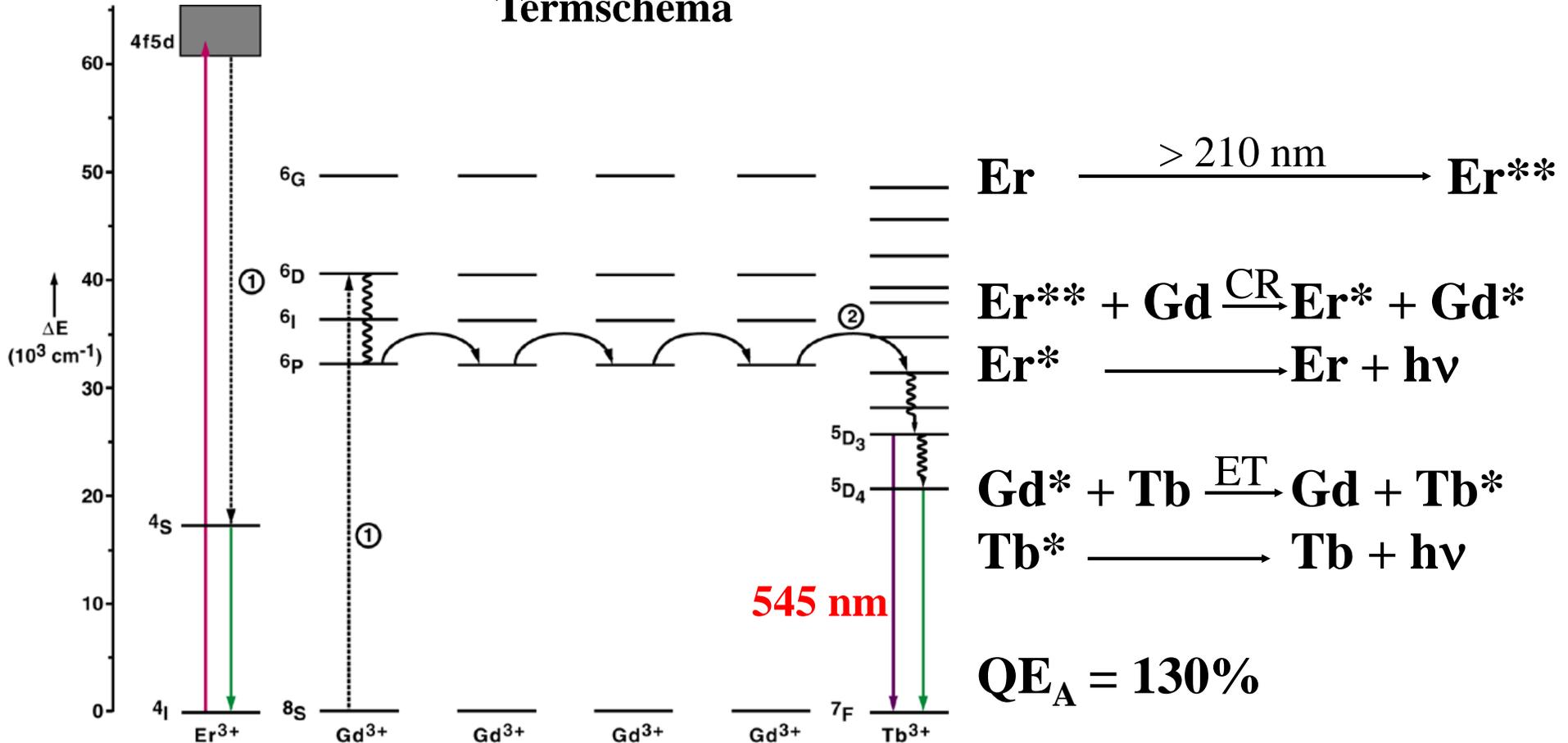
Termschema



8.13 Down-Conversion

Beispiel: $\text{LiGdF}_4:\text{Er,Tb}$

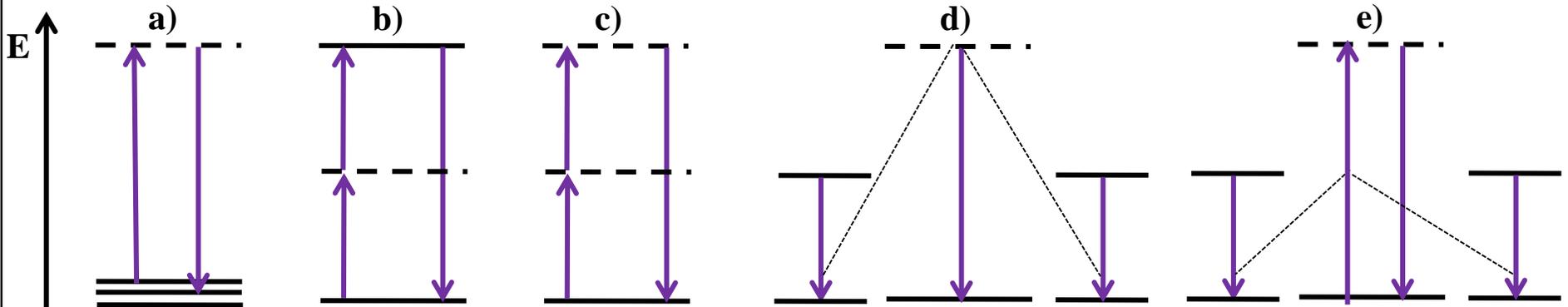
Termschema



8.14 Up-Conversion

Mechanismen (Anorganische Materialien)

Typ	Beispiel	Effizienz [cm^2W^{-1}]
a) Anti-Stokes-Raman	Si Kristalle	$\sim 10^{-13}$
b) 2-Photonenanregung	$\text{CaF}_2:\text{Eu}^{2+}$	$\sim 10^{-12}$
c) Second Harmonic Gen. (SHG)	KH_2PO_4 , KNbO_3	$\sim 10^{-11}$
d) Kooperative Photolumineszenz	$\text{YbPO}_4:\text{Yb}^{3+}$	$\sim 10^{-8}$
e) Kooperative Sensibilisierung	$\text{YF}_3:\text{Yb}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$	$\sim 10^{-6}$
f) ESA	$\text{SrF}_2:\text{Er}^{3+}$	$\sim 10^{-5}$
g) ETU	$\text{YF}_3:\text{Eu}^{3+}$	$\sim 10^{-3}$
h) Sensibilisierte ETU	$\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$	$\sim 10^{-1}$

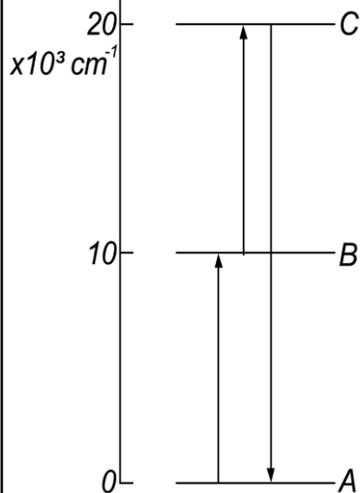


8.14 Up-Conversion

Mechanismen (Anorganische Materialien)

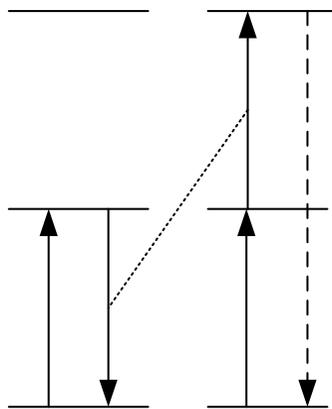
f) Excited State Absorption (ESA)
 Subsequent absorption of
 2 Photons: Ground state absorption
 and then ESA
 Single RE ion involved

Beispiel
 $\text{SrF}_2:\text{Er}^{3+}$



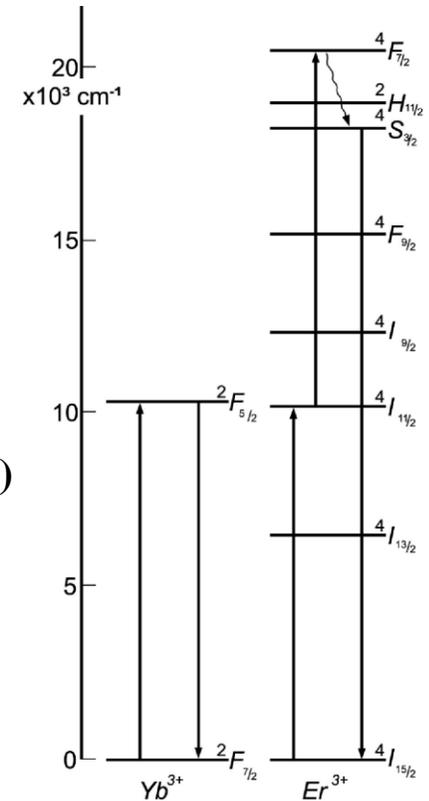
g) Energietransfer
 Up-conversion (ETU)
 Ground state absorption and
 energy transfer Up-conversion
 Two identical RE ions involved

Beispiel
 $\text{YF}_3:\text{Er}^{3+}$



h) Sensitized energy transfer
 up-conversion (sensitized ETU)
 Involves a sensitizer, which absorbs energy
 and an activator, which can show ETU
 Two non-identical RE ions involved

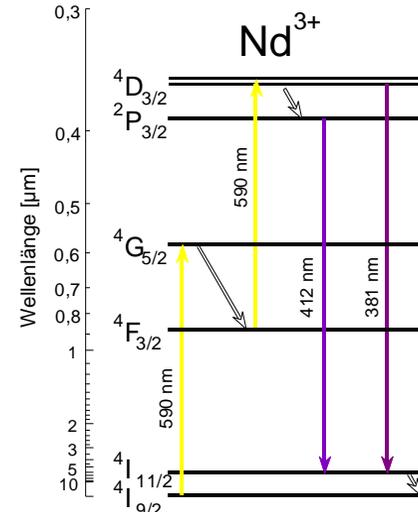
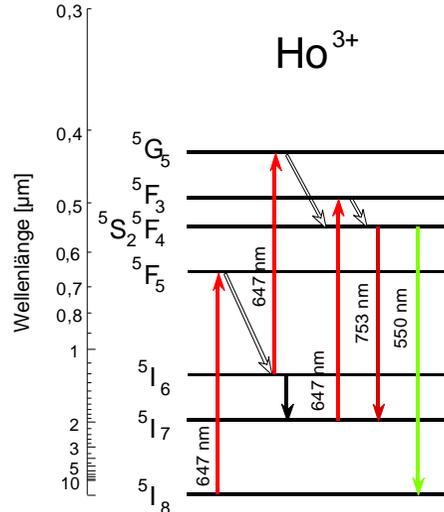
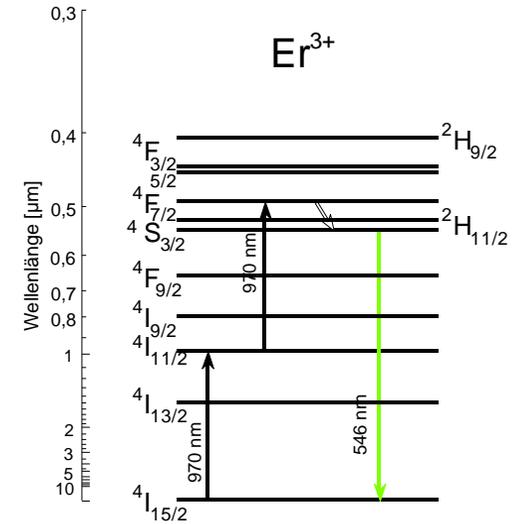
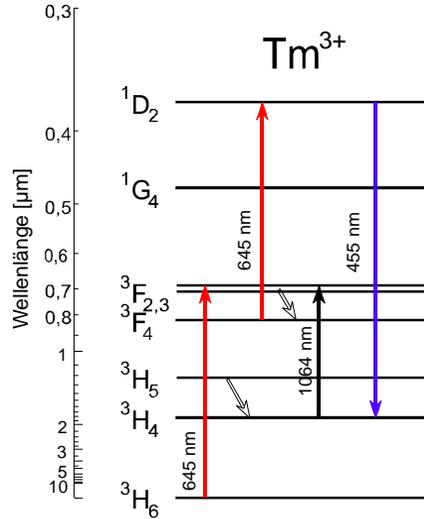
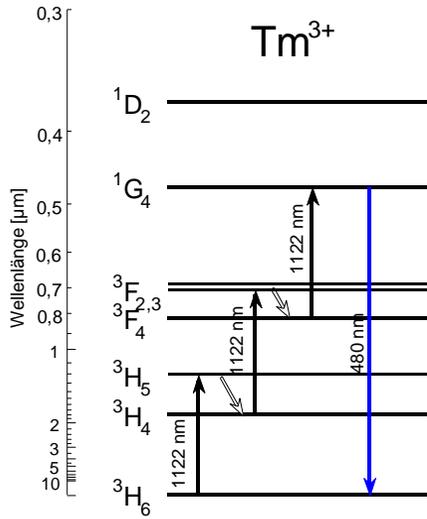
Beispiele
 $\text{YF}_3:\text{Yb,Tm}$
 $\text{YF}_3:\text{Yb,Er}$
 $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$
 $\text{BaY}_2\text{F}_8:\text{Yb,Er}$
 $\text{YOCr}:\text{Yb,Er}$
 (20-35% Yb^{3+}
 1-5% Er^{3+} or Tm^{3+})



Umsetzung von IR in sichtbare Strahlung
 (in Frequenzvervielfachern, Laserdioden, Nachtsichtgläsern)

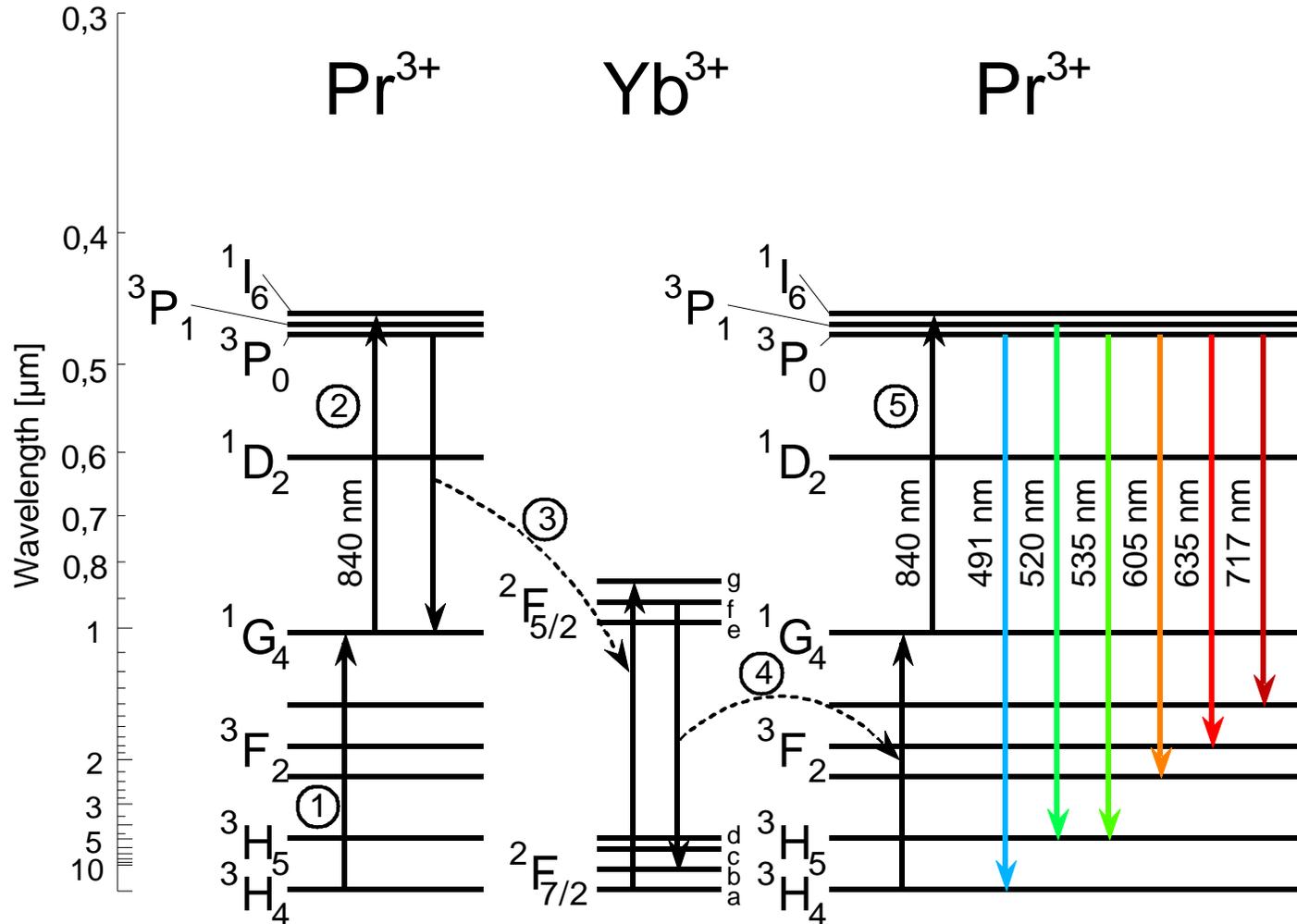
8.14 Up-Conversion

SE³⁺ Up-converter für NIR zu VIS



8.14 Up-Conversion

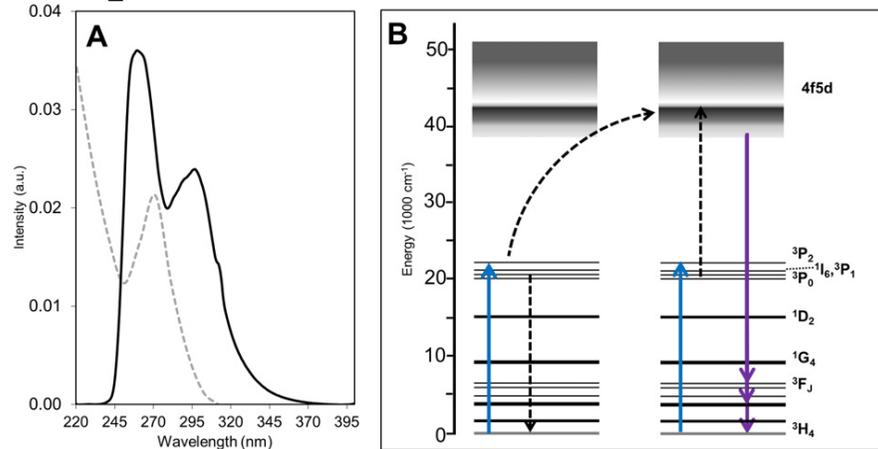
Yb³⁺ als Sensibilisator für Er³⁺ und Pr³⁺ Up-converter



8.14 Up-Conversion

Pr³⁺ aktivierte VIS-to-UV up-Konverter

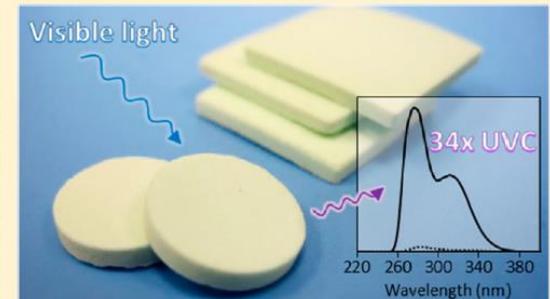
Beispiel: ETU via 445 nm Laserdioden + Y₂SiO₅:Pr,Li Ceramic, Georgia, Atlanta



Literatur

1. E.L. Cates, A.P. Wilkinson, J.-H. Kim, J. Luminescence 160 (2015) 202
2. E.L. Cates, J.-H. Kim, J. Photochemistry & Photobiology, B: Biology 153 (2015) 405

ABSTRACT: The objective of this study was to develop visible-to-ultraviolet C (UVC) upconversion ceramic materials, which inactivate surface-borne microbes through frequency amplification of ambient visible light. Ceramics were formed by high-temperature sintering of compacted yttrium silicate powders doped with Pr³⁺ and Li⁺. In comparison to previously reported upconversion surface coatings, the ceramics were significantly more durable and had greater upconversion efficiency under both laser and low-power visible light excitation. The antimicrobial activity of the surfaces under diffuse fluorescent light was assessed by measuring the inactivation of *Bacillus subtilis* spores, the rate of which was nearly 4 times higher for ceramic materials compared to the previously reported films. Enhanced UVC emissions were attributed to increased material thickness as well as increased crystallite size in the ceramics. These results represent significant advancement of upconversion surfaces for sustainable, light-activated disinfection applications.

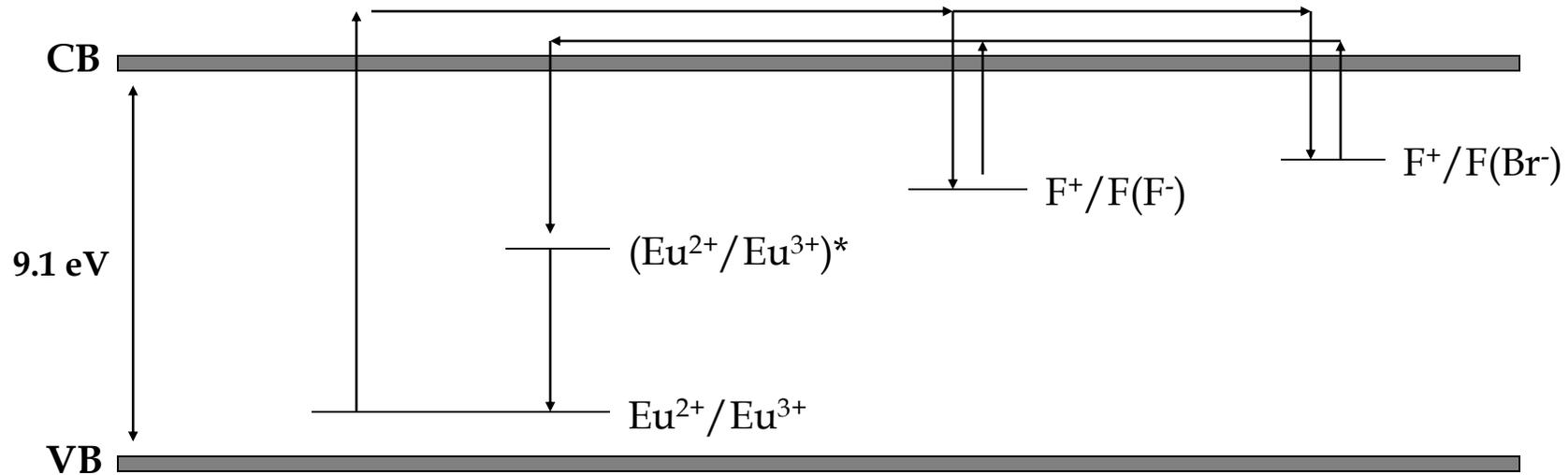


8.15 Afterglow

Ursache: Speicherung von Elektronen/Löchern auf bestimmten Plätzen im Gitter (Fehlstellen, Verunreinigungen)

Flache Traps: Auslesen der Traps erfolgt durch die thermische Energie bei RT

Tiefe Traps: Auslesen der Traps erfolgt durch Aktivierung (PSL oder TSL)

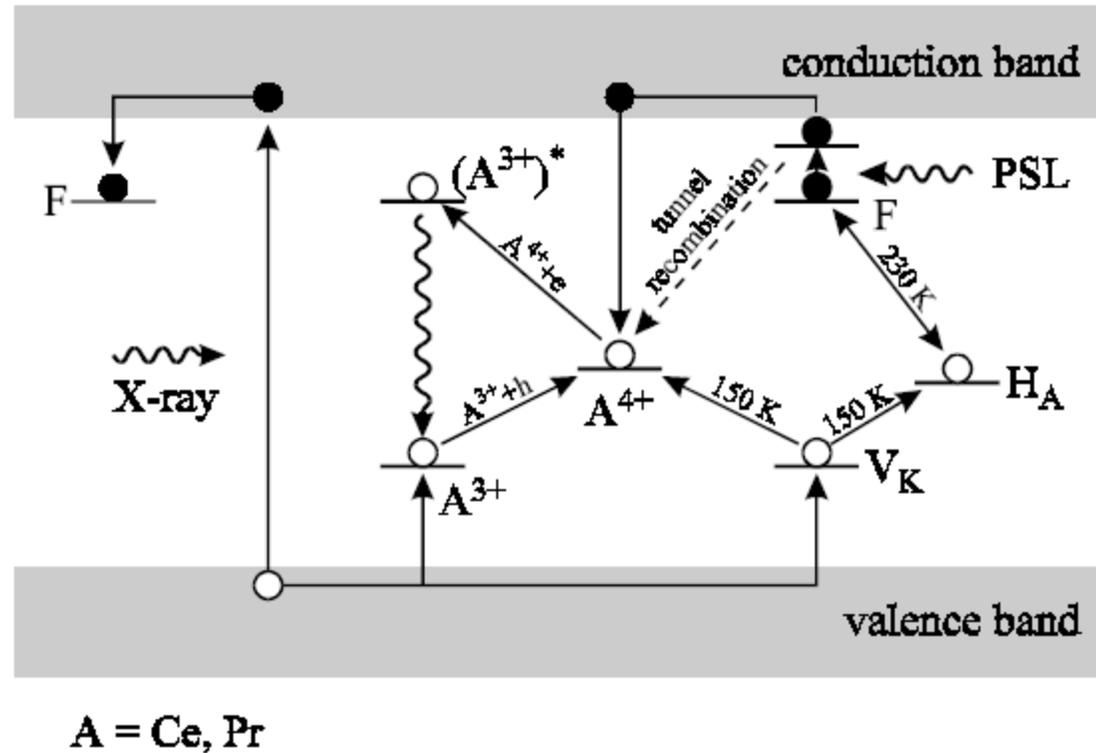


Beispiel: Ba(F,Br):Eu Speicherleuchtstoff für die Imaging Plate (Detektion von Röntgenstrahlung)

Literatur: Y. Iwabuchi et al., J. Appl. Phys. 33 (1994) 178

8.15 Afterglow

Tiefe Traps: Speicherleuchtstoffe - $\text{Cs}_2\text{NaYF}_6:\text{Ce}$ und $\text{Cs}_2\text{NaYF}_6:\text{Pr}$ (Elpasolith)



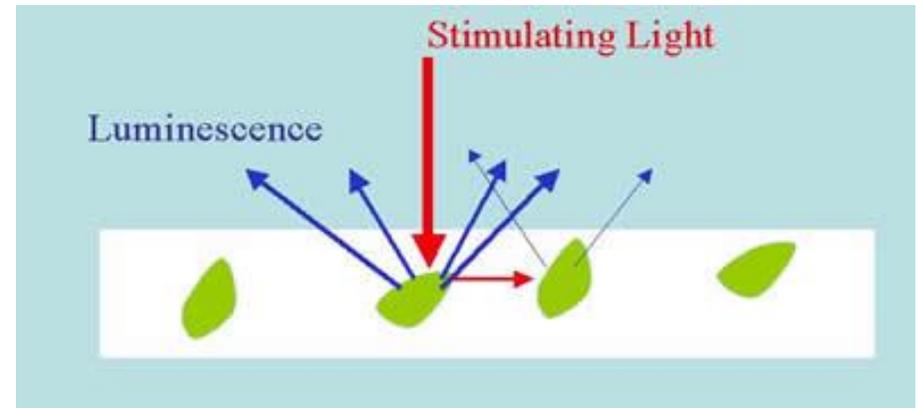
Literatur: Th. Pawlik and J.-M. Spaeth, J. Appl. Phys. 82 (9), 4236 (1997)

8.15 Afterglow

Tiefe Traps: Speicherleuchtstoffe - Anwendung

Prozess

1. Charging of the material, e.g. by high energy particles, x-rays, or UV radiation
2. Stimulation of energy release to induce luminescence
 - Thermally stimulated luminescence (TSL: $T \gg 300 \text{ K}$)
 - Photostimulated luminescence (PSL: Laser activation)



In a storage phosphor radiation energy is stored inside the material by traps and the light of interest is not produced until the material is activated, either by thermal or optical stimulation. Thus information on the radiation can be obtained at a time later than the actual interaction.

8.15 Afterglow

Tiefe Traps: Speicherleuchtstoffe - Überblick

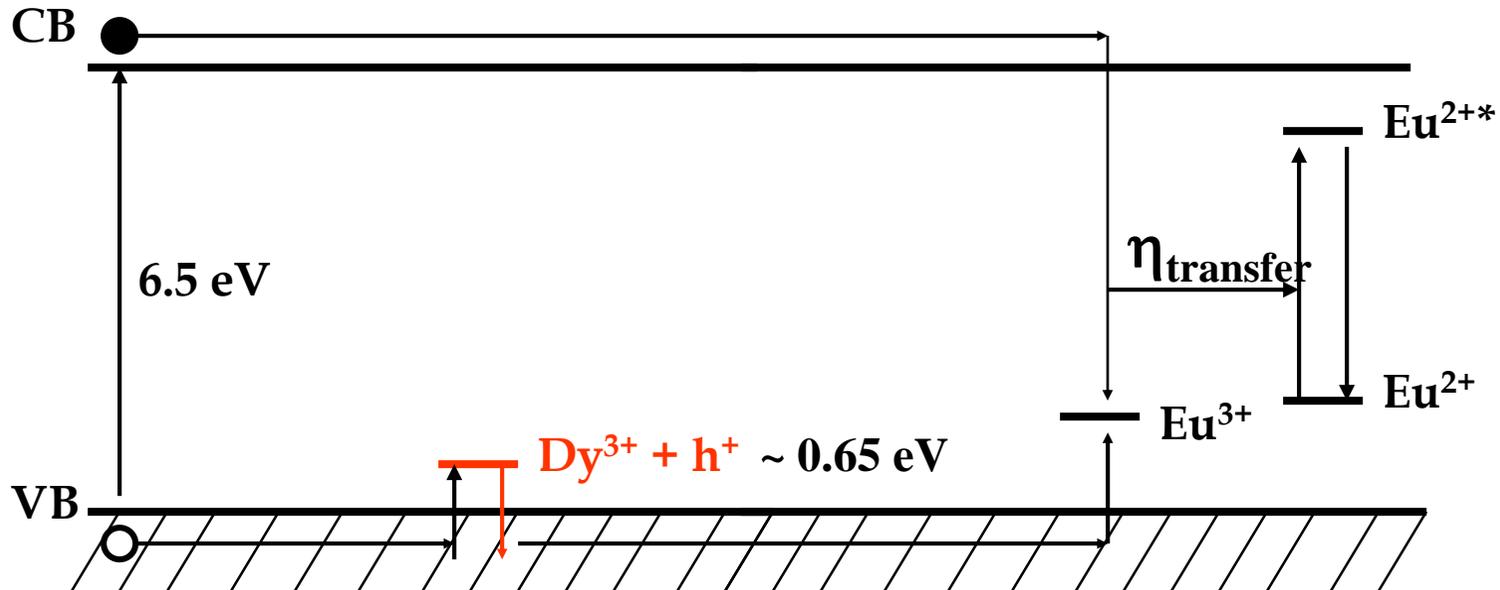
Etablierte Materialien

- $\text{Ba}(\text{F},\text{Br}):\text{Eu}^{2+}$ PSL
- $\text{RbBr}:\text{Tl}^+$ PSL
- $\text{SrS}:\text{Eu}^{2+},\text{Sm}^{3+}$ PSL
- $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{2+}$ PSL
- $\text{Ba}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Br}:\text{Eu}^{2+}$ PSL
- $\text{Ba}_7\text{Cl}_2\text{F}_{12}:\text{Eu}^{2+}$ PSL
- $\text{Ba}_{12}\text{Cl}_5\text{F}_{19}:\text{Eu}^{2+}$ PSL
- $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$ PSL
- $\text{Ba}_5\text{SiO}_4\text{Br}_6:\text{Eu}^{2+},\text{Nb}^{3+}$ PSL und TSL (150 °C)
- $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ PSL und TSL (157 °C)
- $\text{Li}_6\text{Gd}_{0.5}\text{Y}_{0.5}(\text{BO}_3)_3:\text{Eu}^{3+}$ PSL und TSL (177 °C)
- $\text{LiSr}_4(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}^{3+}$ PSL und TSL (200 °C)
- $\text{LiCaAlF}_6:\text{Eu}^{2+}$ PSL und TSL (240 °C)
- $\text{LiYSiO}_4:\text{Ce}^{3+}$ PSL und TSL (260 °C)



8.15 Afterglow

Flache Traps: Thermisches Auslesen der Traps bei Raumtemperatur



Beispiel

$SrAl_2O_4:Eu,Dy$

Literatur: Nemoto Ltd., JECS 143 (1996) 2670

8.15 Afterglow

Flache Traps: Nachleuchtpigmente

Zusammensetzung	Farbe	λ_{\max} [nm]
• $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu},\text{Nd}$	blau	440 nm
• $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu},\text{Dy}$	blau	469 nm
• $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu},\text{Dy}$	zyan	490 nm
• $\text{Mg}_2\text{SnO}_4:\text{Mn}^{2+}$	zyan	499 nm
• $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu},\text{Dy}$	grün	520 nm
• $\text{ZnS}:\text{Cu},\text{Co}$	grün	530 nm
• $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu},\text{Dy}$	gelb	570 nm
• $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu},\text{Ti},\text{Mg}$	rot	620 nm
• $\text{CaZnGe}_2\text{O}_6:\text{Mn}$	rot	648 nm
• $\text{CaS}:\text{Eu},\text{Tm}$	rot	655 nm
• $\text{MgSiO}_3:\text{Eu},\text{Dy},\text{Mn}$	rot	660 nm
• $\text{SrSc}_2\text{O}_4:\text{Eu}$	rot	685 nm

Beispiel: $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Ln}^{3+}$

