

# 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

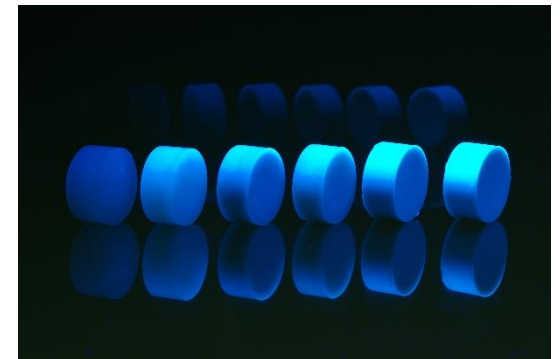
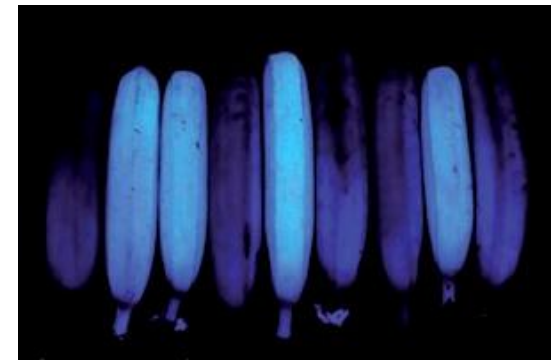
8.11 Lumineszenz von Ionen mit  $s^2$ -Konfiguration

8.12 Lumineszenz von Ln-Ionen

8.13 Down-Conversion

8.14 Up-Conversion

8.15 Afterglow

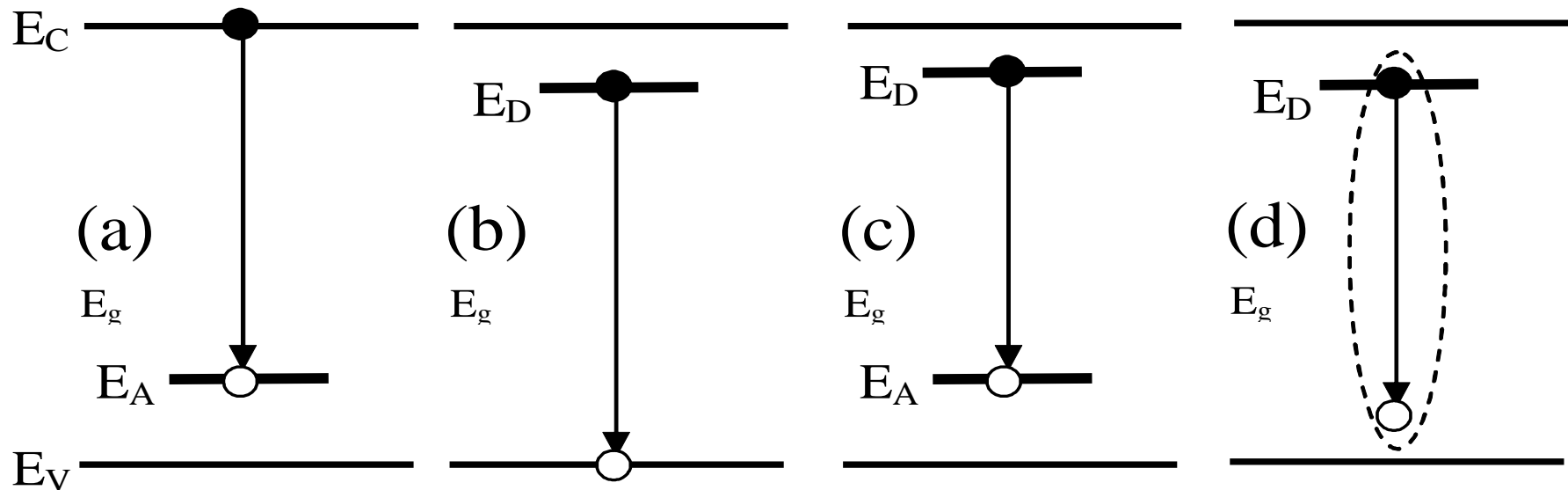


# 8.1 Lumineszenz - Definition

**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!**

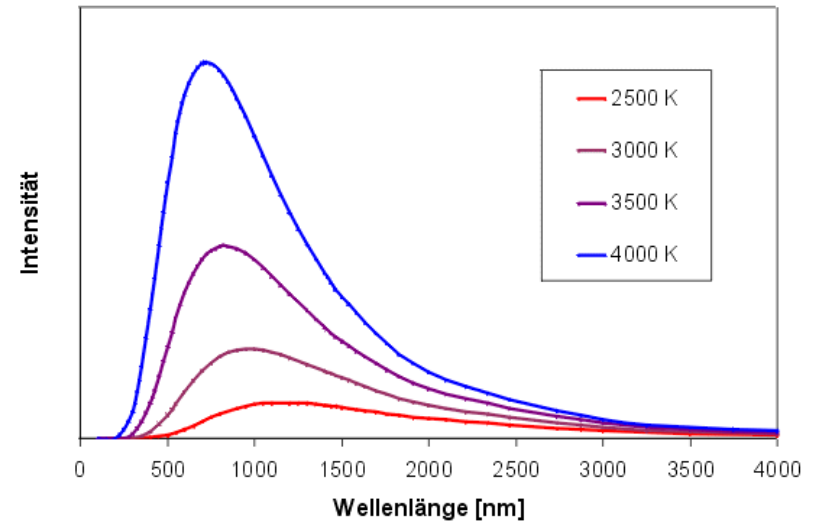
# 8.1 Lumineszenz - Definition

## Thermische und nicht-thermische Strahler

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

→ **Planck'sche Strahlung**

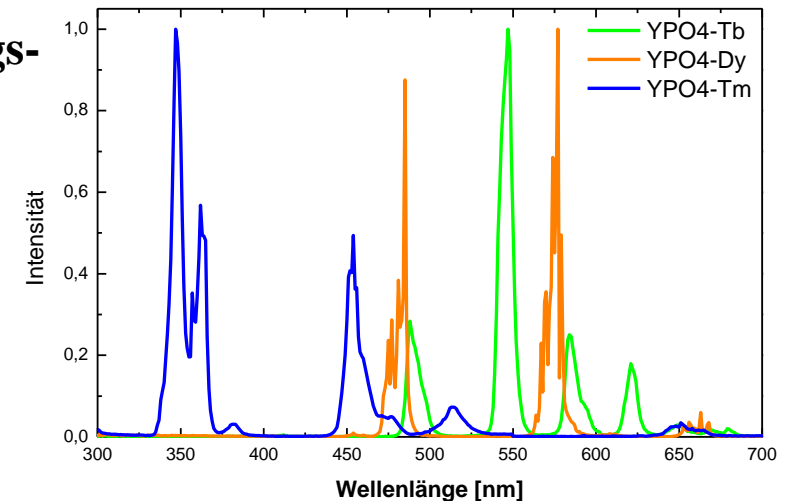
Beispiele: Kosmische Hintergrundstrahlung, Kosmische Objekte, Halogen- und Glühlampen



**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

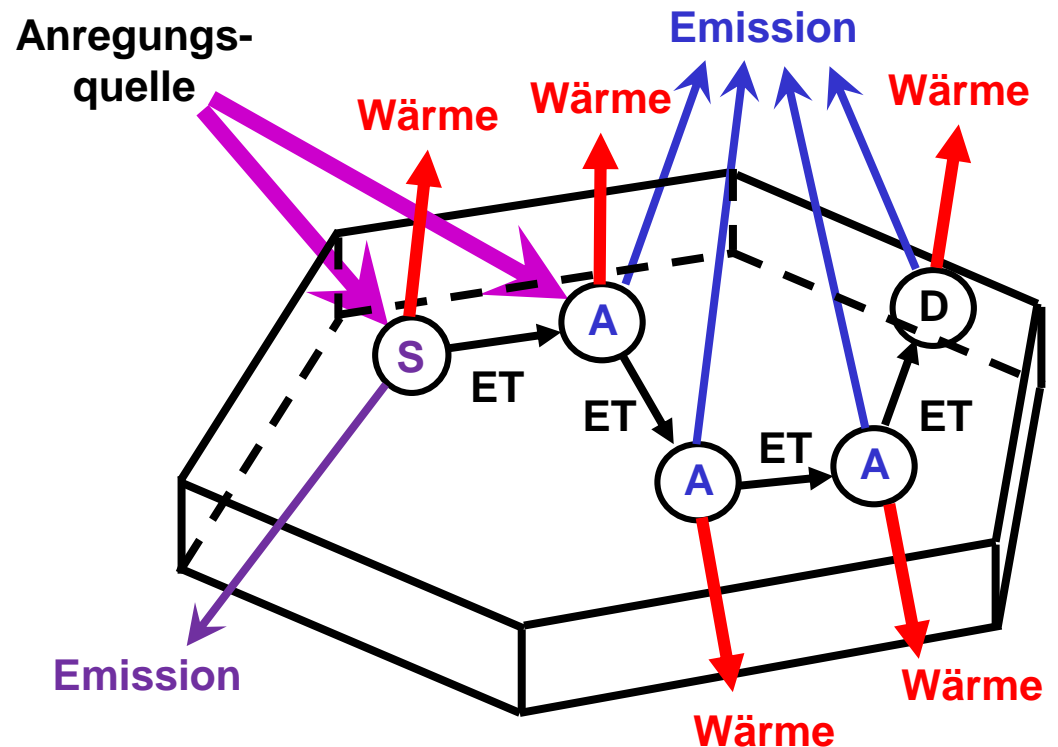
- Starke Absorption
- Hohe Kristallinität und damit niedrige Defektdichte
- Hohe Reinheit (99,99% oder höher)
- Homogene Verteilung des Aktivators und des Sensibilisators
- Niedrige Phononenfrequenzen

### Absorption durch:

#### Optische Zentren (Verunreinigungen)

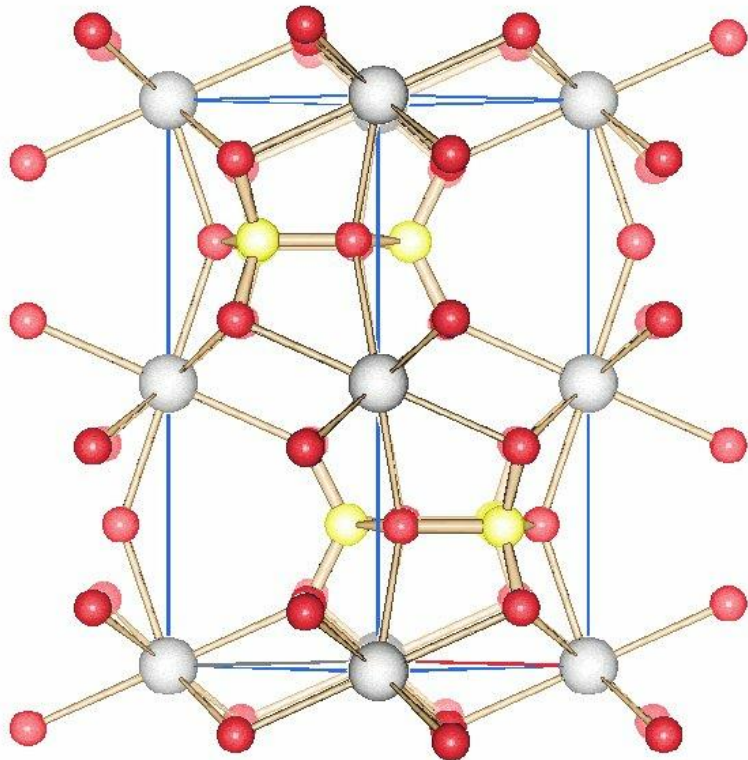
- Aktivator (A)
- Sensibilisator (S)
- Defekte (D)
- Wirtsgitter (Bandlücke)

**Energietransfer tritt oft vor der eigentlichen Emission auf!**



# 8.1 Lumineszenz – Materialien

## Anorganische lumineszierende Materialien – Der Einfluss des Wirtsgitters



YBO<sub>3</sub> Vaterite

Bandlücke  $E_g = 6.5 \text{ eV}$

Leitungsband  
(CB-conduction  
band)



Donorlevel (D)

Bandlücke  $E_g$

Akzeptorlevel (A)

Valenzband  
(VB)

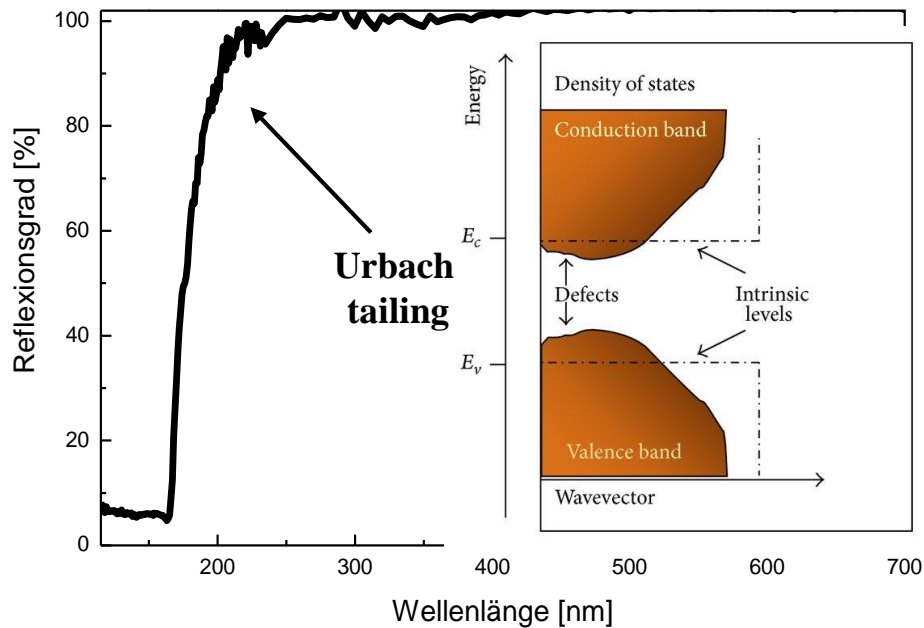
### Absorption via

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

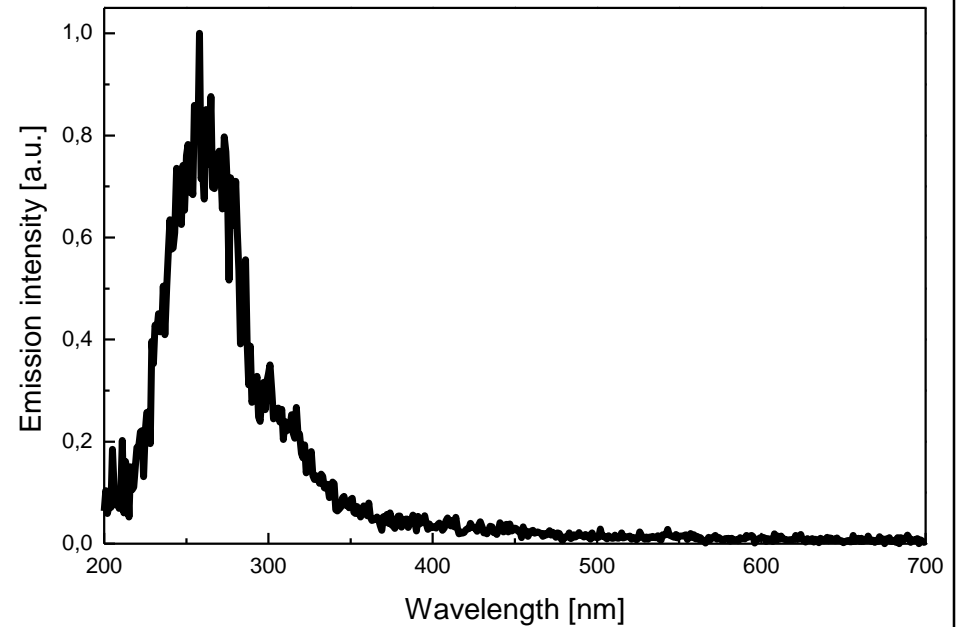
# 8.1 Lumineszenz – Materialien

## Anorganische lumineszierende Materialien – Der Einfluss des Wirtsgitters

### Reflexionsspektrum von $\text{YBO}_3$



### Emissionsspektrum von $\text{YBO}_3$ bei $\lambda_{\text{exc.}} = 160 \text{ nm}$



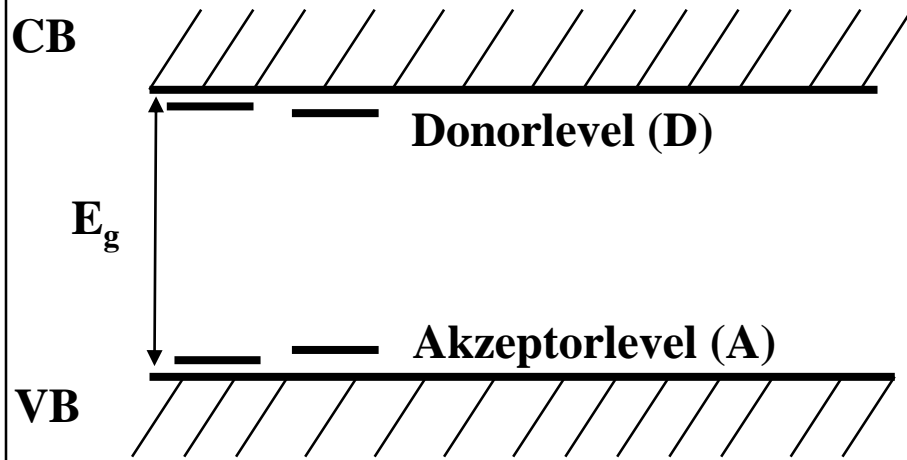
Absorption über die Bandlücke bei 170 nm

Excitonlumineszenz bei 260 nm

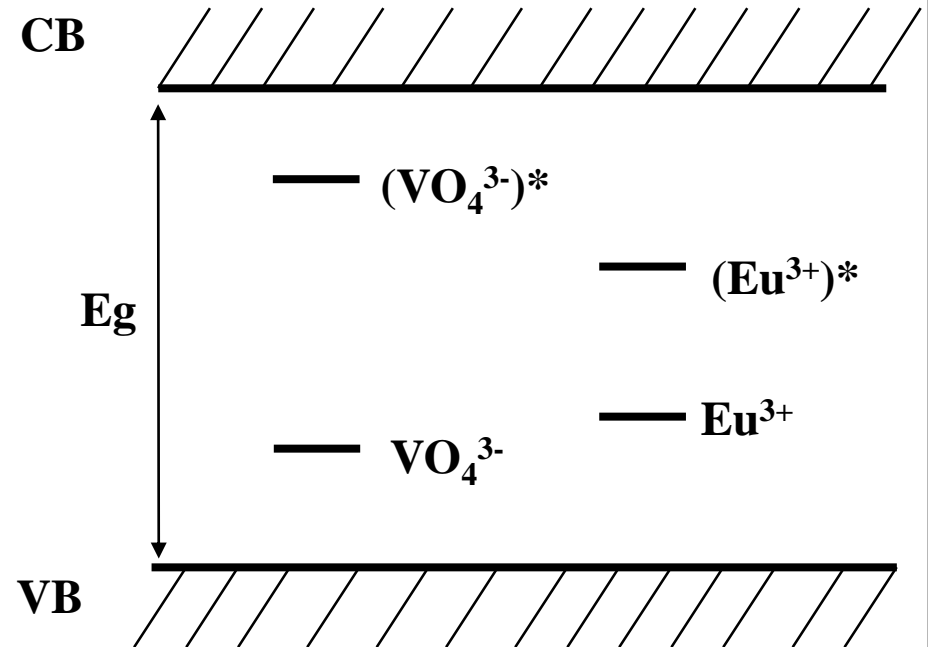
# 8.1 Lumineszenz – Materialien

## Anorganische lumineszierende Materialien – Der Einfluss der Dotierung

$\text{YVO}_4$  (tetragonal),  $E_g = 4.2 \text{ eV}$



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

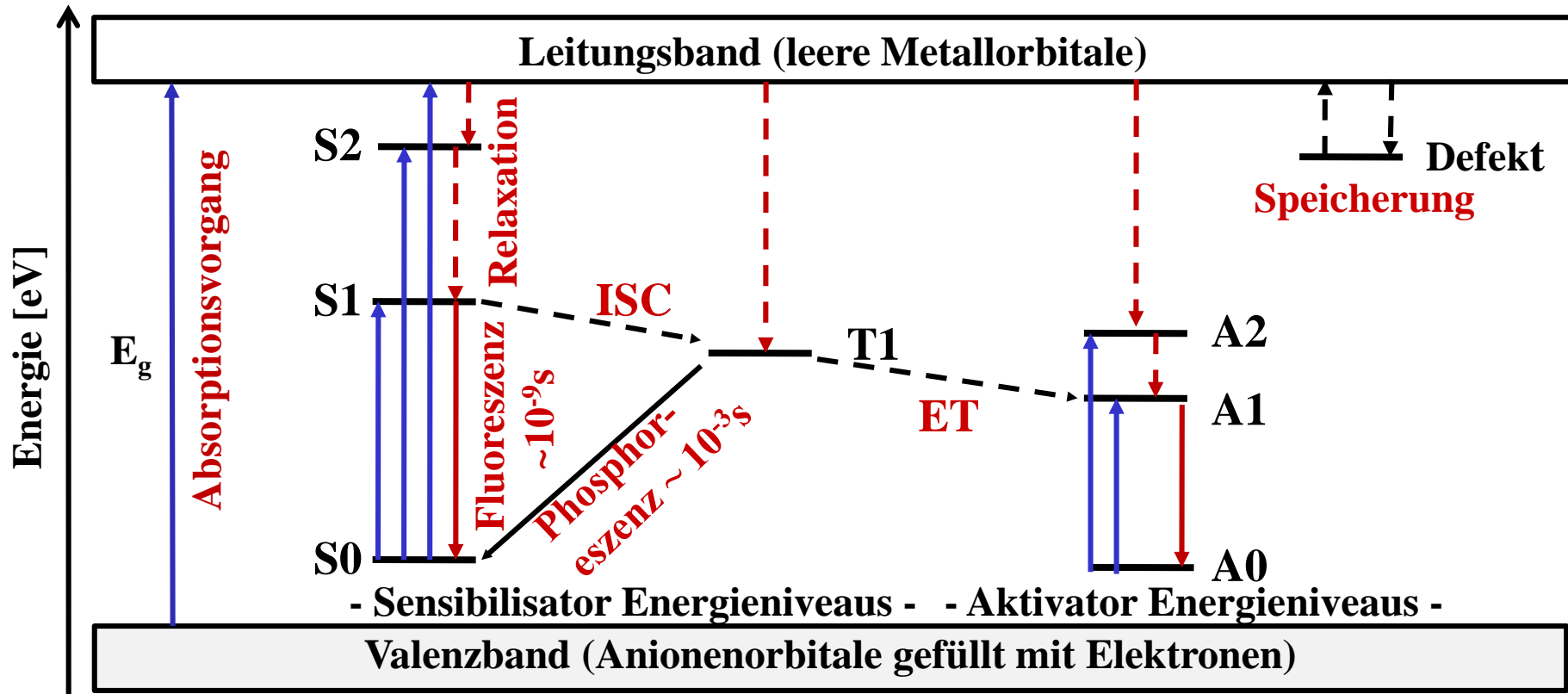


### Absorption via

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

# 8.1 Lumineszenz - Prozesse

## Mechanistische Übersicht

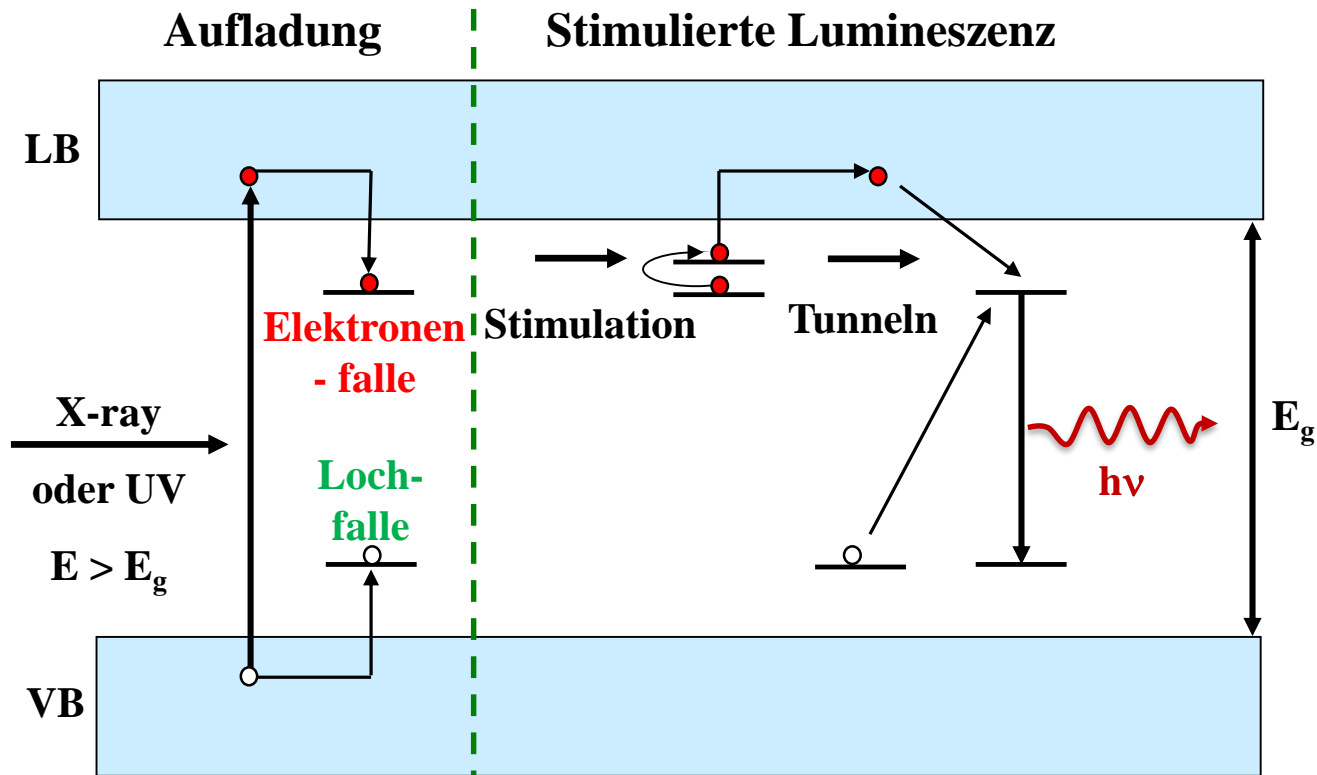


S0, S1, S2, T1, A0, A1 = Energieniveaus der Aktivatoren und Sensibilisatoren  
**ISC = Intersystem Crossing "spin-verbotener singulett-triplett Übergang"**  
**ET = Energietransfer (Energietransfer)**



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

# 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 <sup>3+</sup>	[Xe]4f <sup>1</sup> ( <sup>2</sup> F <sub>5/2</sub> )	→	[Xe]5d <sup>1</sup> ( <sup>2</sup> D <sub>3/2</sub> )	⇒ erlaubt	~ ns
	Eu <sup>3+</sup>	[Xe]4f <sup>6</sup> ( <sup>7</sup> F <sub>0</sub> )	→	[Xe]4f <sup>6</sup> ( <sup>5</sup> D <sub>0</sub> )	⇒ verboten	~ ms

# 8.1 Lumineszenz - Prozesse

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

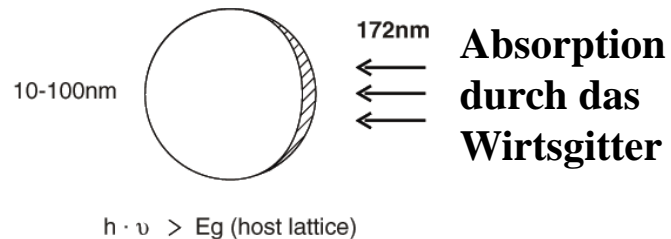
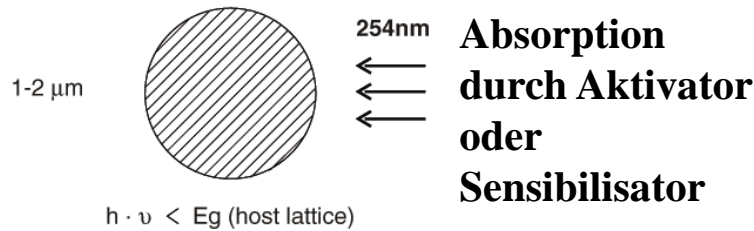
*Lit.: Nature 455 (2008) 1089, blau + UV + x-ray*

# 8.2 Absorption

## Eindringtiefe von Photonen und Elektronen

### Photonen (Lambert-Beer'sches Gesetz)

Penetration depth



### Elektronen (Feldman-Gleichung: R in [Å])

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

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

**Näherungsweise  $R \sim 0.046 \cdot U^{5/3} / \rho$  [ $\mu\text{m}$ ]**

Für ein Material mit  $r = 5.0 \text{ g/cm}^3$  (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

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

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

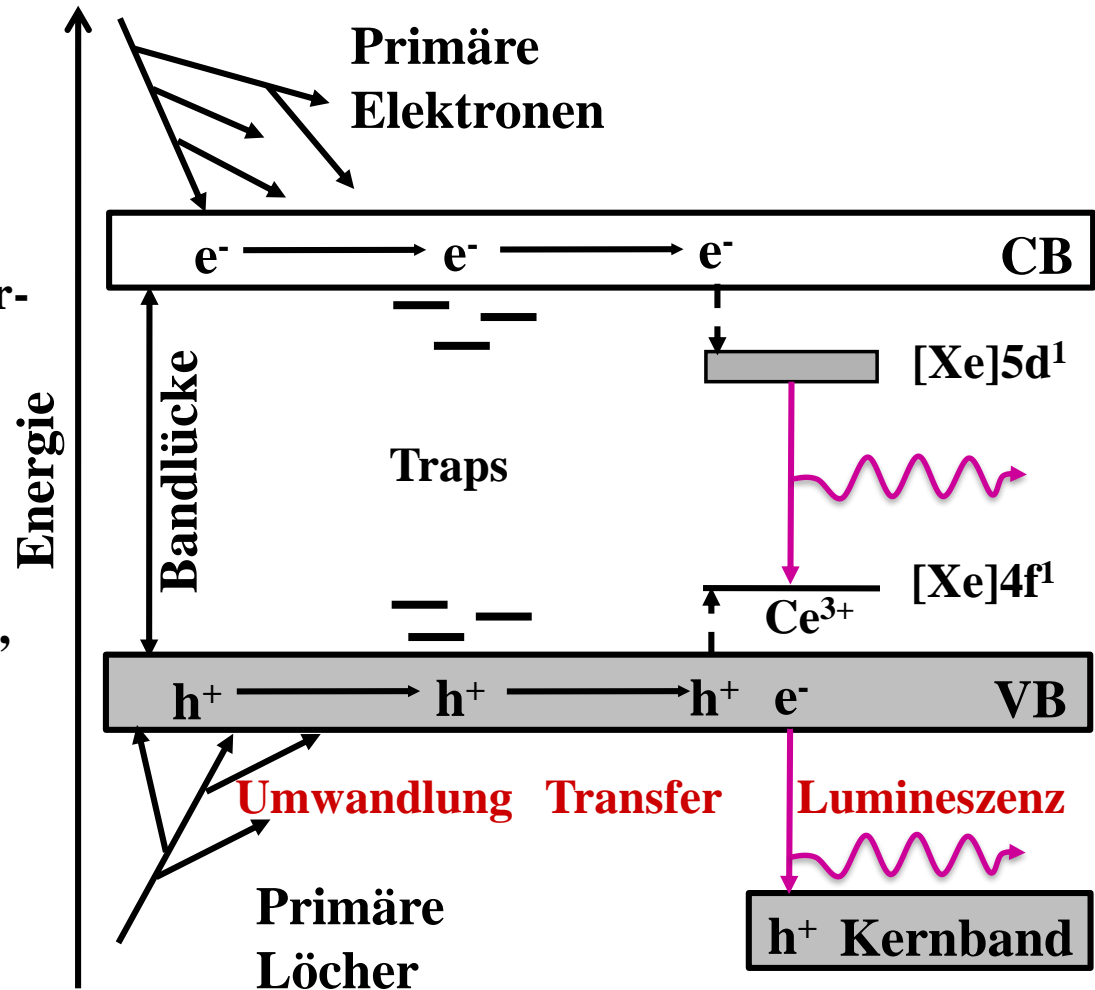
# 8.3 Anregungsmechanismen

## Hochenergetische Partikel, $\gamma$ -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

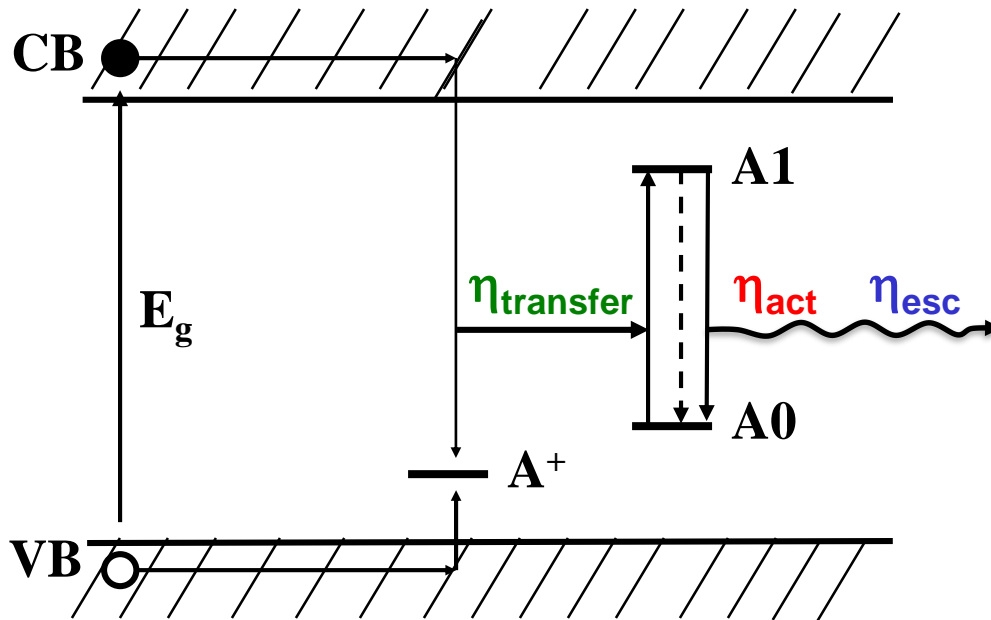
Mechanismen sind gut verstanden, wenn auch mit Hilfe von zwei verschiedenen Modellen:

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 <sub>2</sub>	12.2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.0
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.6
ZnS	3.9
ZnSe	2.8
ZnTe	2.4
CdS	2.6
CdSe	1.7
CdTe	1.5

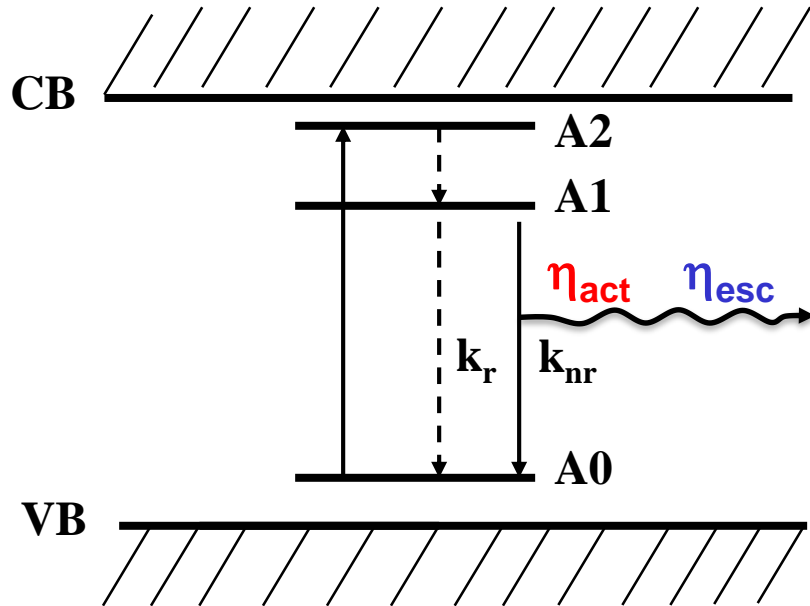
Interne Quanteneffizienz:  $IQE = \eta_r / (\eta_r + \eta_{nr}) = \eta_{act}$

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

# 8.3 Anregungsmechanismen

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

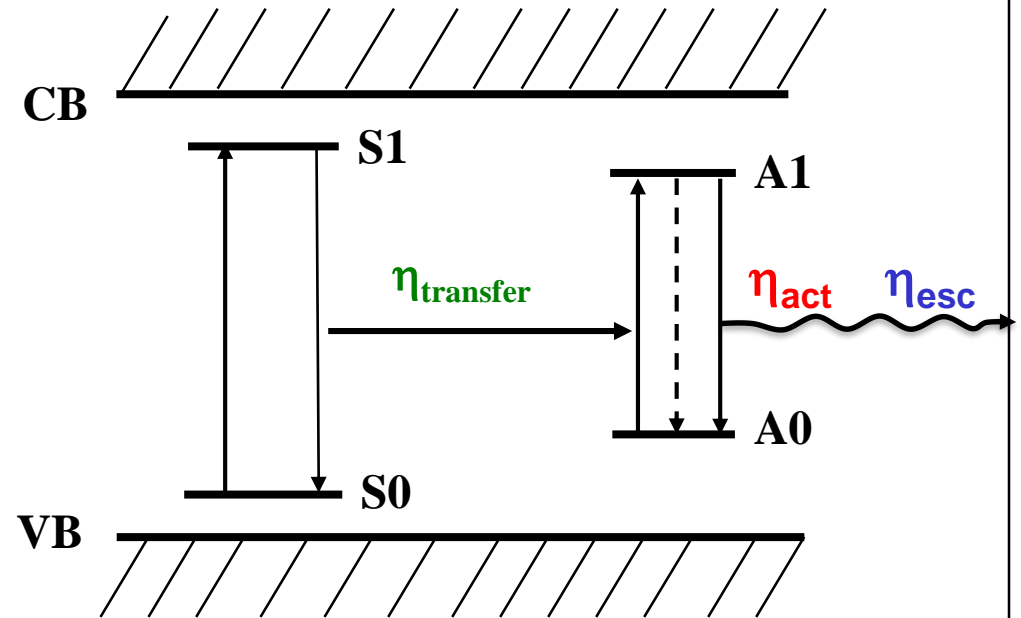
### Anregung des Aktivators



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

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

### Anregung des Sensibilisators



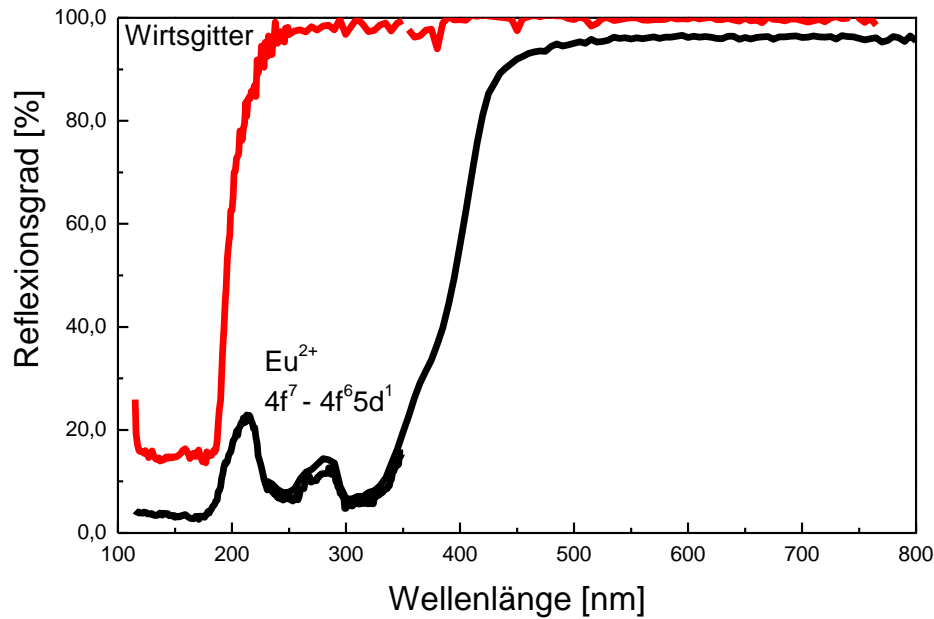
$$EQE = \eta_{act} * \eta_{transfer} * \eta_{esc}$$



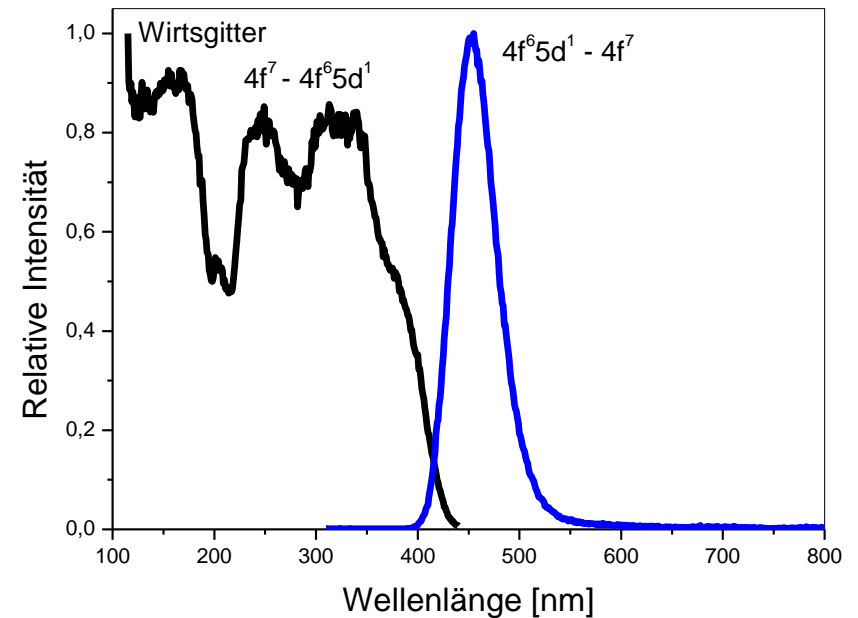
# 8.3 Anregungsmechanismen

**Beispiel: BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub> dotiert mit 10% Eu<sup>2+</sup>**

### Reflexionsspektren



### Emissions- und Anregungsspektrum

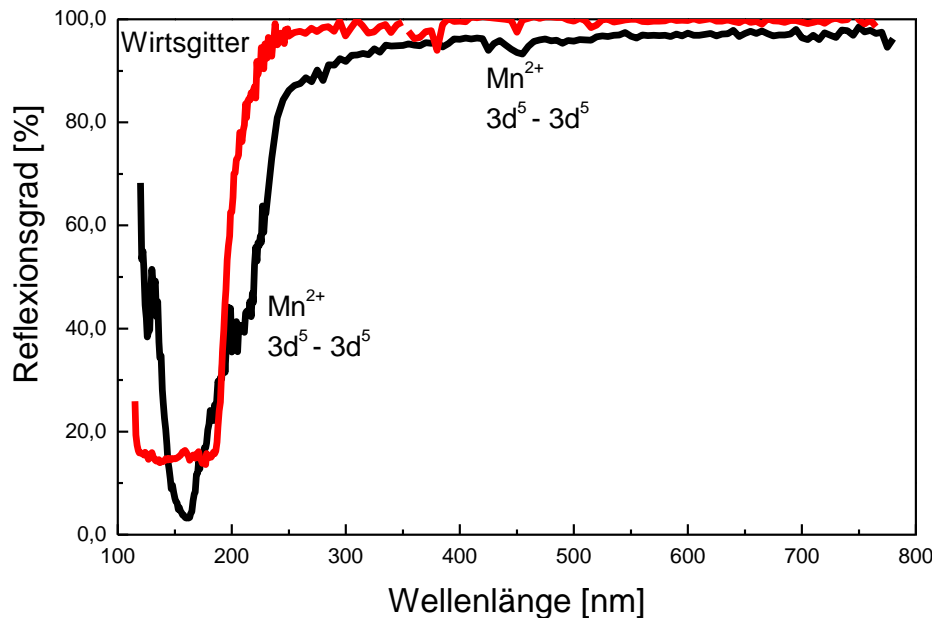


- **Wirtsgitter** VB → CB 180 nm (7.0 eV)
- **Eu<sup>2+</sup>** [Xe]4f<sup>7</sup> → [Xe]4f<sup>6</sup>5d<sup>1</sup> 250 nm (5.0 eV) and 310 nm (4.0 eV)
- **Erlaubter Übergang** ⇒ Intensive Absorptionsbande und kurze Abklingzeit (~ 1 μs)

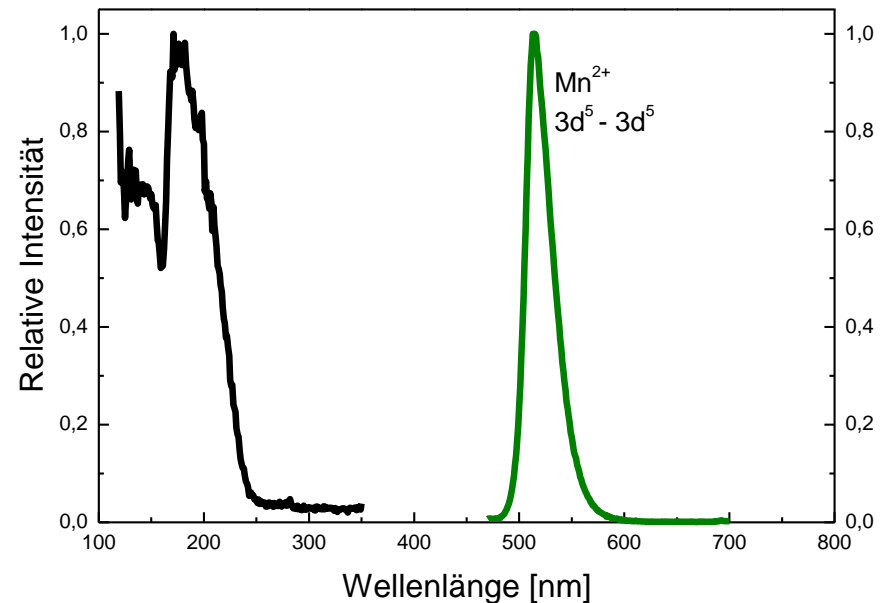
# 8.3 Anregungsmechanismen

Beispiel:  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$  dotiert mit 5%  $\text{Mn}^{2+}$

### Reflexionsspektren



### Emissions- und Anregungsspektrum

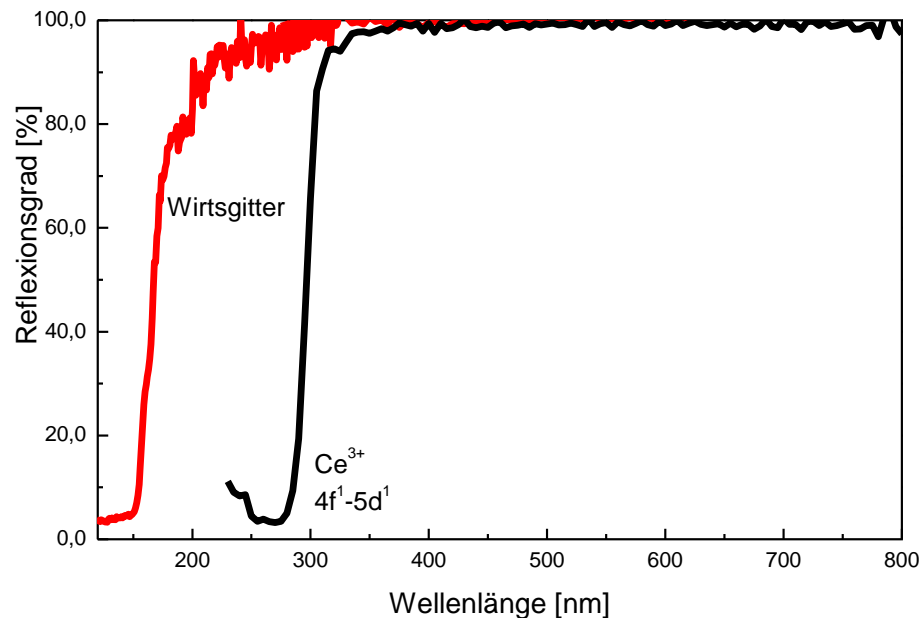


- **Wirtsgitter**    **VB → CB**    **180 nm (7.0 eV)**
- **Mn<sup>2+</sup>**    **[Ar]3d<sup>5</sup> → [Ar]3d<sup>5</sup>**    **200 nm (6.2 eV) und 450 nm (2.8 eV)**
- **Verbotener Übergang ⇒ Schwache Absorptionsbande und lange Abklingzeit (~ 10 ms)**

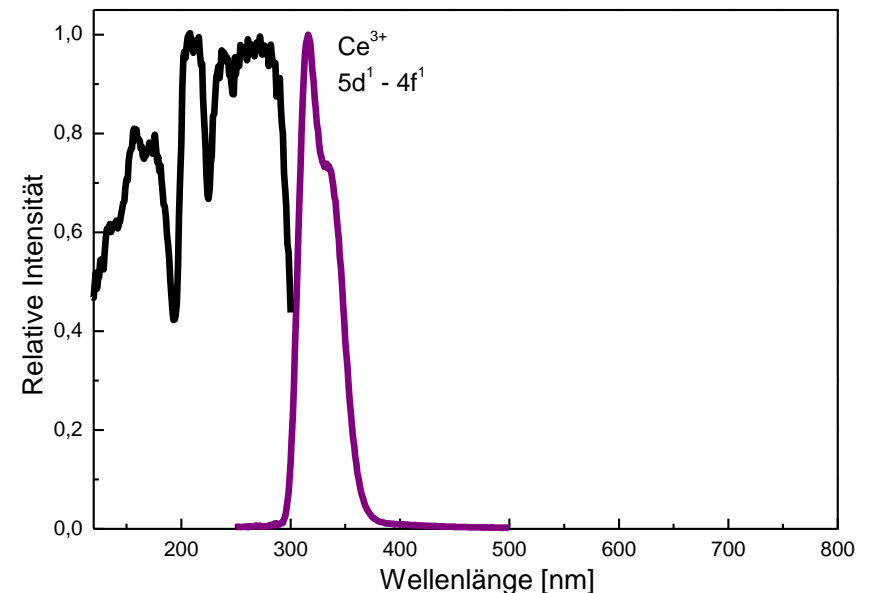
# 8.3 Anregungsmechanismen

**Beispiel:  $\text{LaPO}_4$  dotiert mit 20%  $\text{Ce}^{3+}$**

### Reflexionsspektren



### Emissions- und Anregungsspektrum



- **Wirtsgitter**      **VB → CB**      **150 nm (8.2 eV)**
- **Ce<sup>3+</sup>**      **[Xe]4f<sup>1</sup> → [Xe]5d<sup>1</sup>**      **200 nm (6.2 eV) und 450 nm (2.8 eV)**
- **Erlaubter Übergang ⇒ Intensive Absorptionsbande und kurze Abklingzeit (~ 30 ns)**



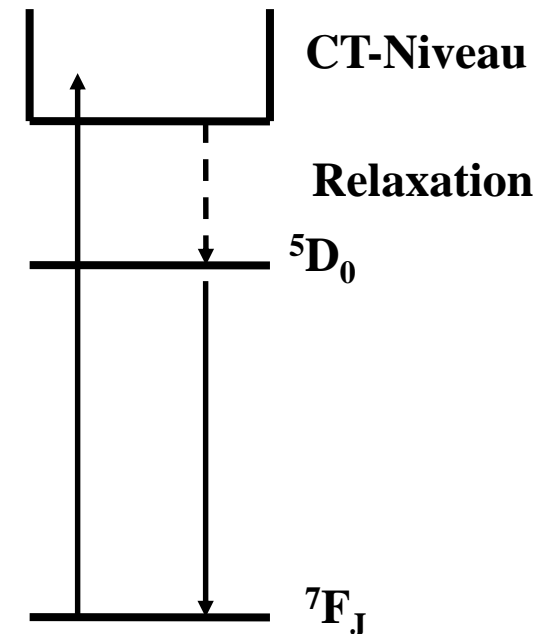
# 8.3 Anregungsmechanismen

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



Vereinfachtes Energieniveau-Diagramm von  $\text{Eu}^{3+}$

# 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:

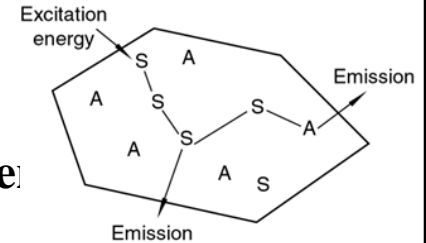
$$P_{SA} = (1/\tau_S)(r_0/r_{SA})^{10}$$

unbekannt

- Austauschwechselwirkung

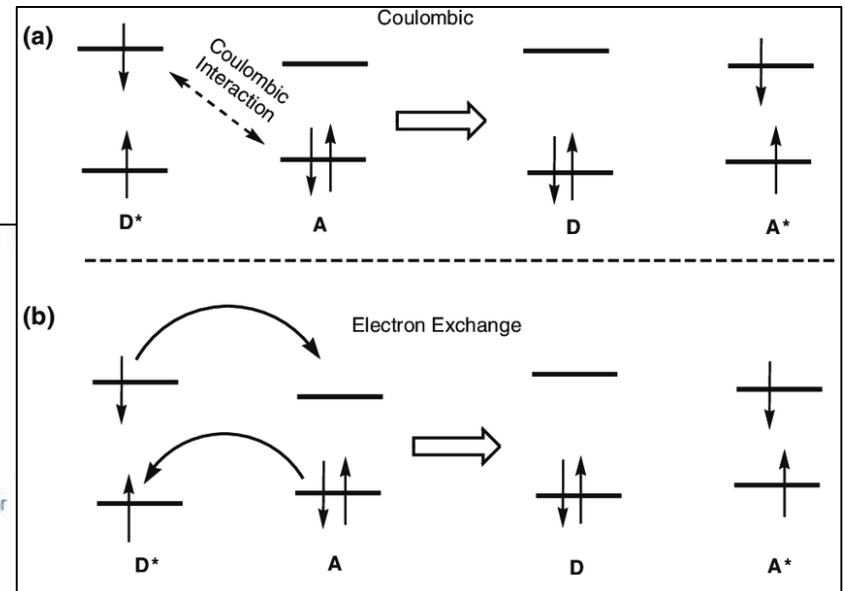
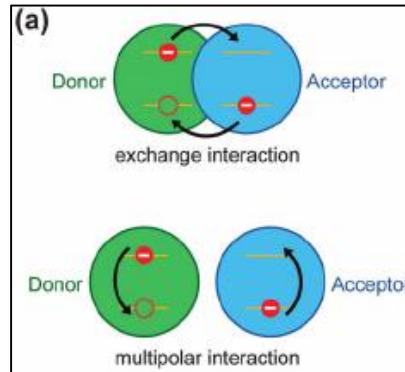
$$P_{SA} \sim J \cdot \exp(-2 r_{SA})$$

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



## (b) Spektrale Überlappung

- Energieerhaltungssatz
- Resonanter Transfer
- $\Delta E$  durch Phononen ausgegl.



# 8.4 Energietransfer

## Wahrscheinlichkeit $P_{ET}$

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

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

$\varphi_i$ : Wellenfunktion des Ausgangsniveaus

$\varphi_f$ : Wellenfunktion des Zielniveaus

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

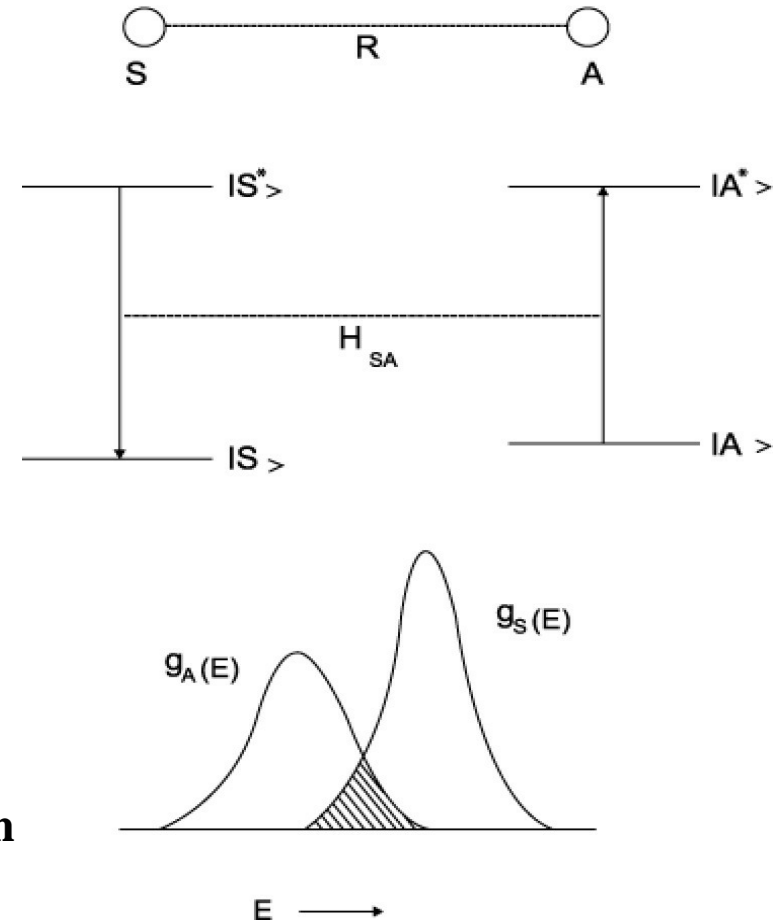
$\rho$ : Spektrale Überlappung (Energieerhaltung)

## 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

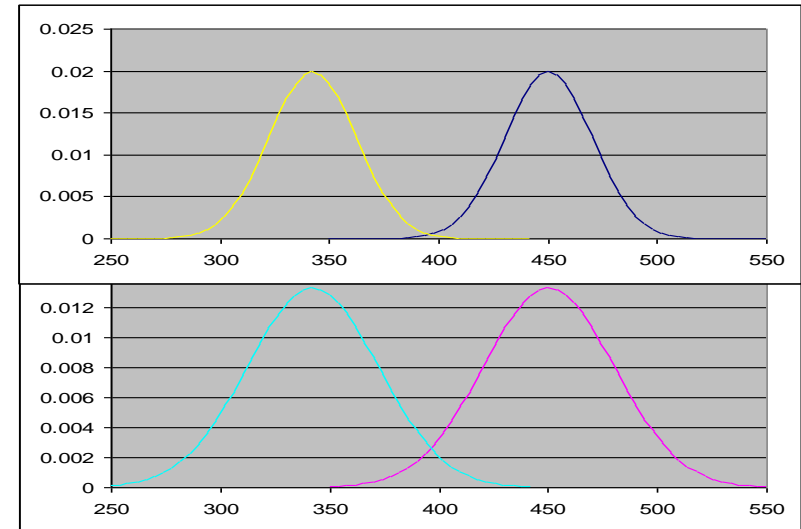
## Konsequenzen für Lumineszenzprozesse

### Auswirkungen

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

### Einige Regeln

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

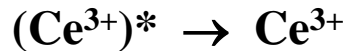
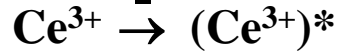




# 8.4 Energietransfer

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

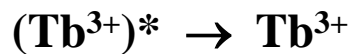
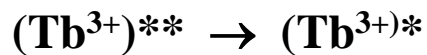
### $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}$



Anregung 4f - 5d

Emission 5d - 4f

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

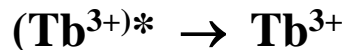
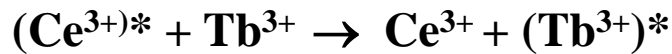
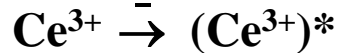


Anregung 4f - 5d

Relaxation

Emission 4f - 4f

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

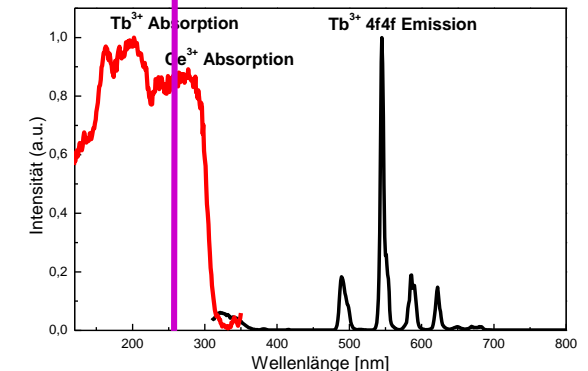
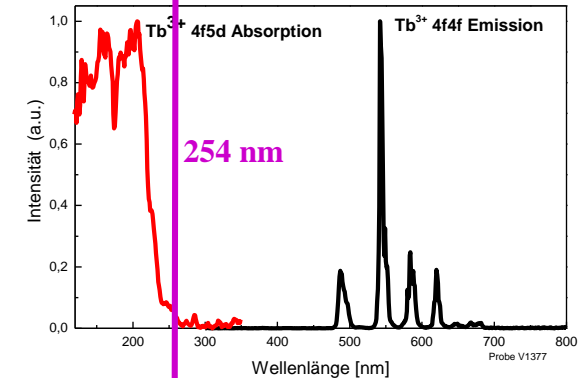
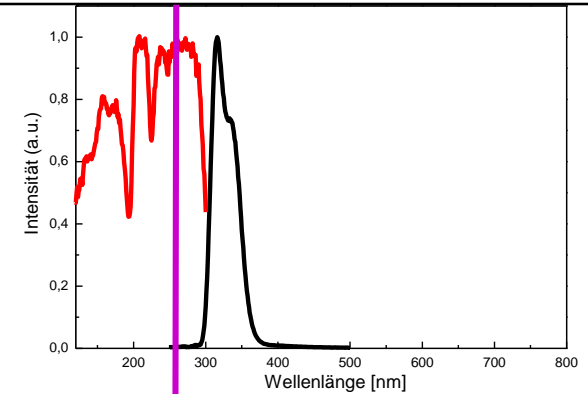


Anregung 4f - 5d

ET von  $\text{Ce}^{3+}$  auf  $\text{Tb}^{3+}$

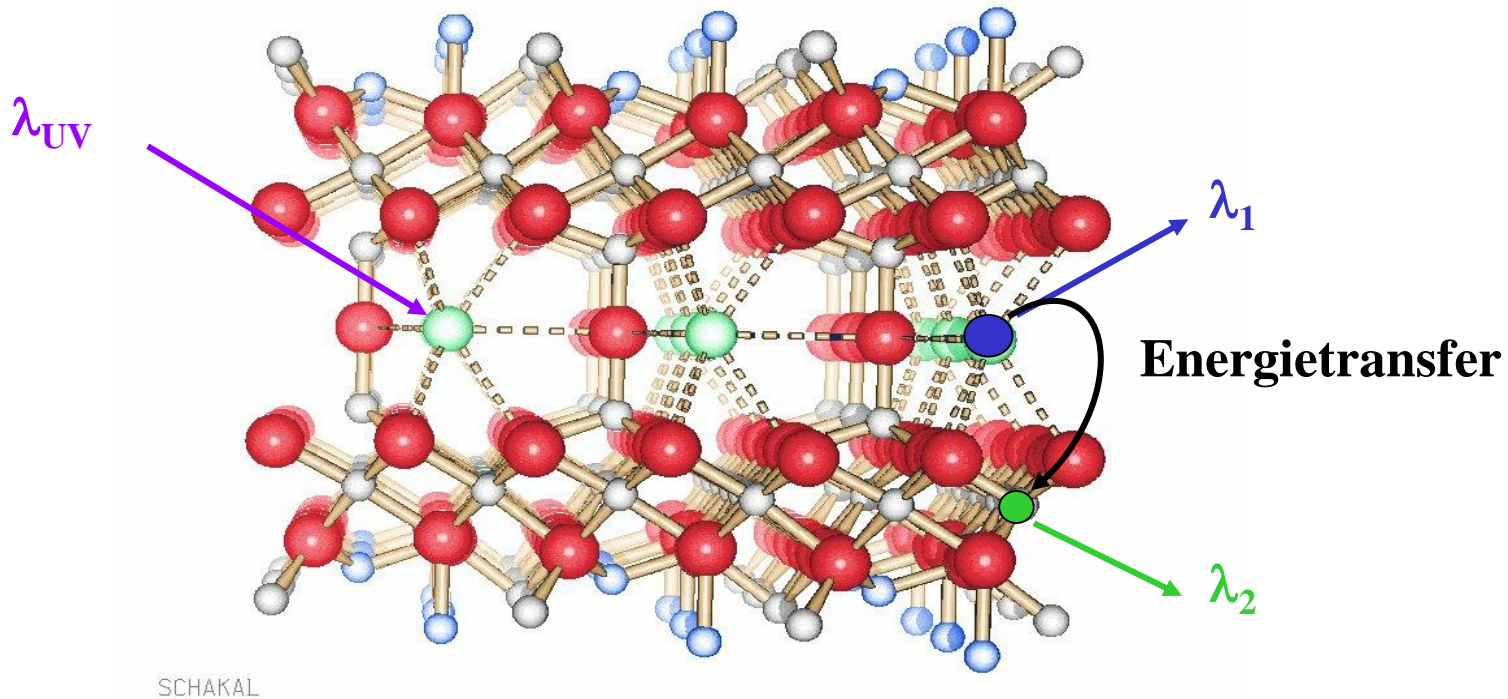
Emission 4f - 4f

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



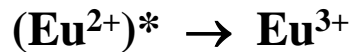
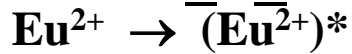
Dreiwertige SE-Ionen  
Zweiwertige  $\ddot{\text{U}}\text{M}$ -Ionen  
Dreiwertige  $\ddot{\text{U}}\text{M}$ -Ionen

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

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

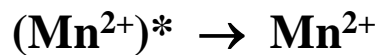
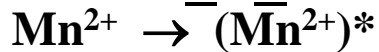
# 8.4 Energietransfer

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



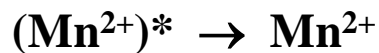
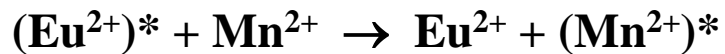
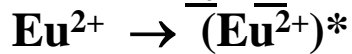
Absorption 4f - 5d

Emission 5d - 4f



Absorption 3d - 3d

Emission 3d - 3d



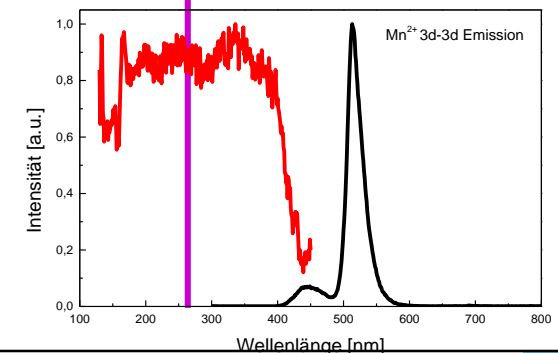
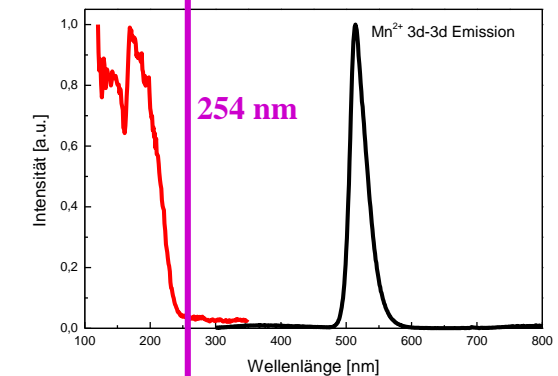
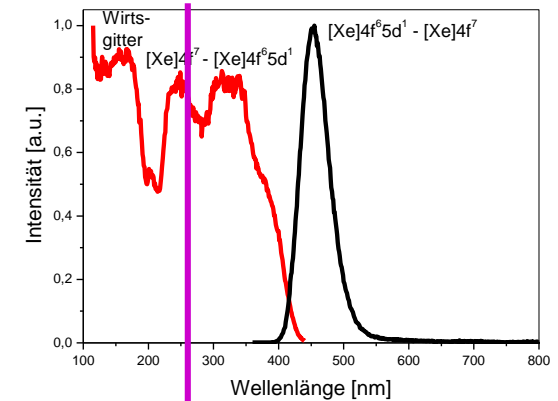
Absorption 3d - 3d

ET von Eu auf Mn

Emission 3d - 3d

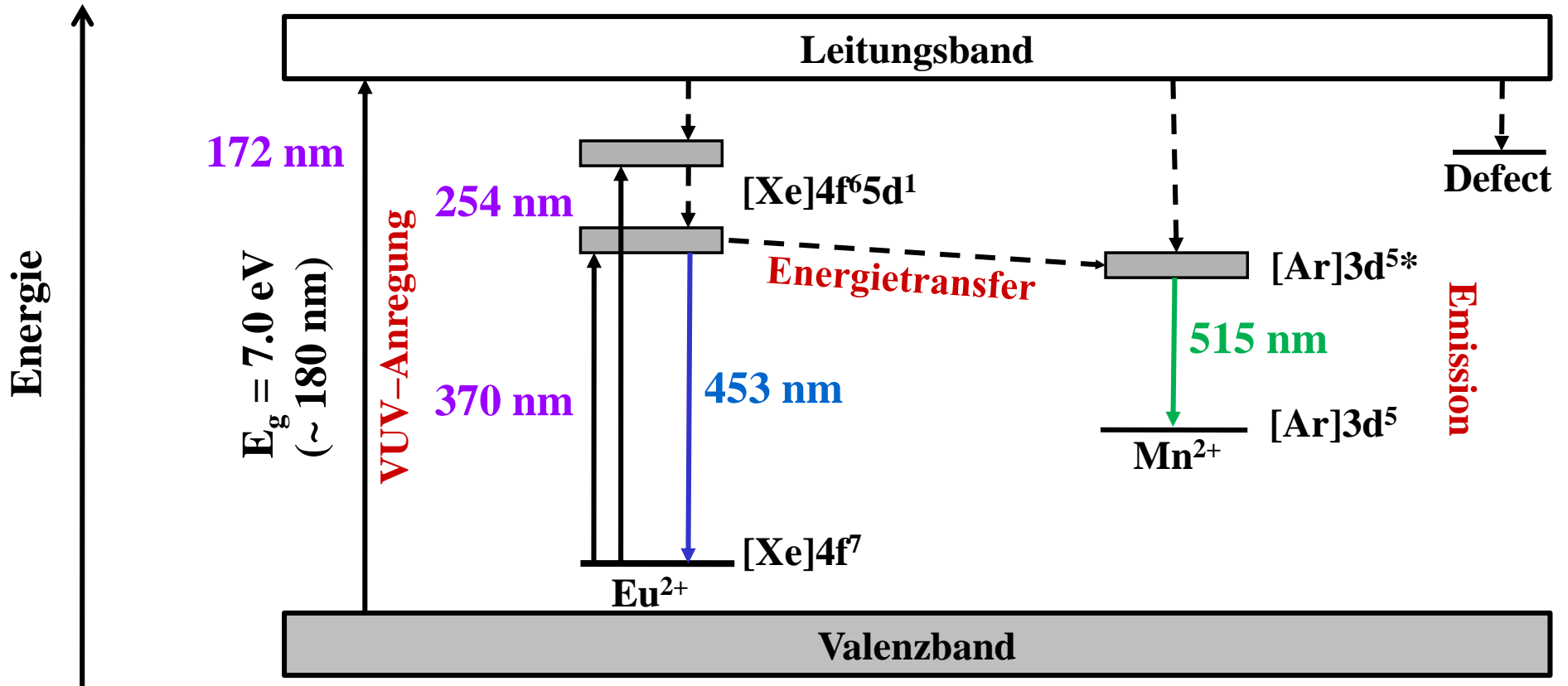
$\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}(\text{Mn})$  anregbar bei 172 nm, 254 und 370 nm

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



# 8.4 Energietransfer

## Energiepfade in BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu,Mn



# 8.5 Verlustprozesse

## Übersicht der wichtigsten Prozesse, die zu Lumineszenzlöschung führen

1. Die absorbierte Energie erreicht den Aktivator nicht

( $\eta_{\text{transfer}}$ )

- 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

( $\eta_{\text{Akt}}$ )

- 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

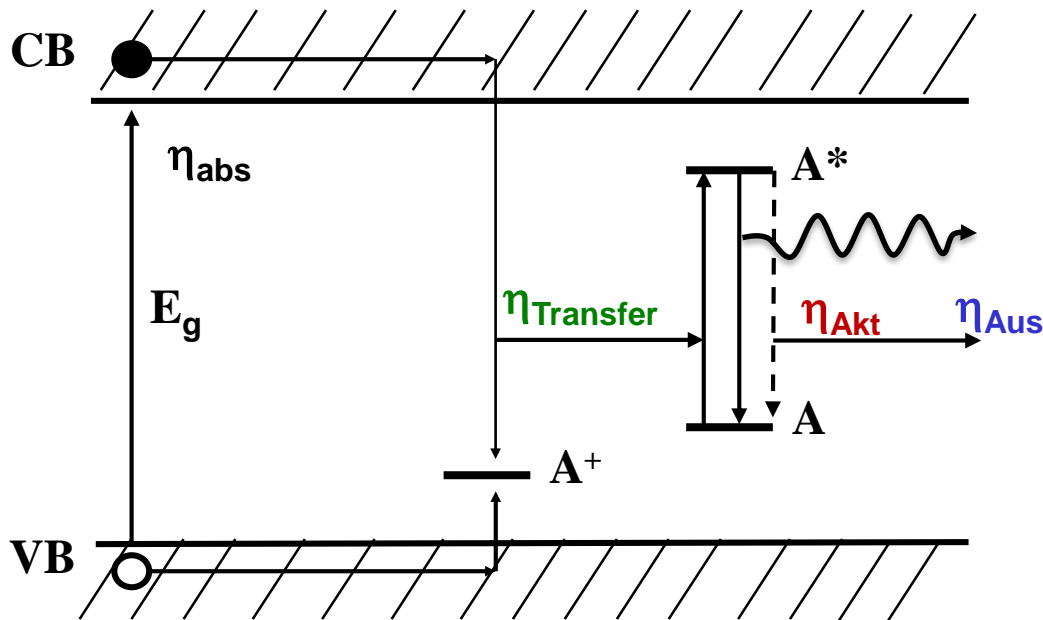
3. Emittierte Strahlung wird durch das lumineszente Material reabsorbiert

( $\eta_{\text{Aus}}$ )

- 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

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

(Anti-proportional zur Abklingzeit)

## Externe Quanteneffizienz

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

(Keine Korrelation mit der Abklingzeit!)

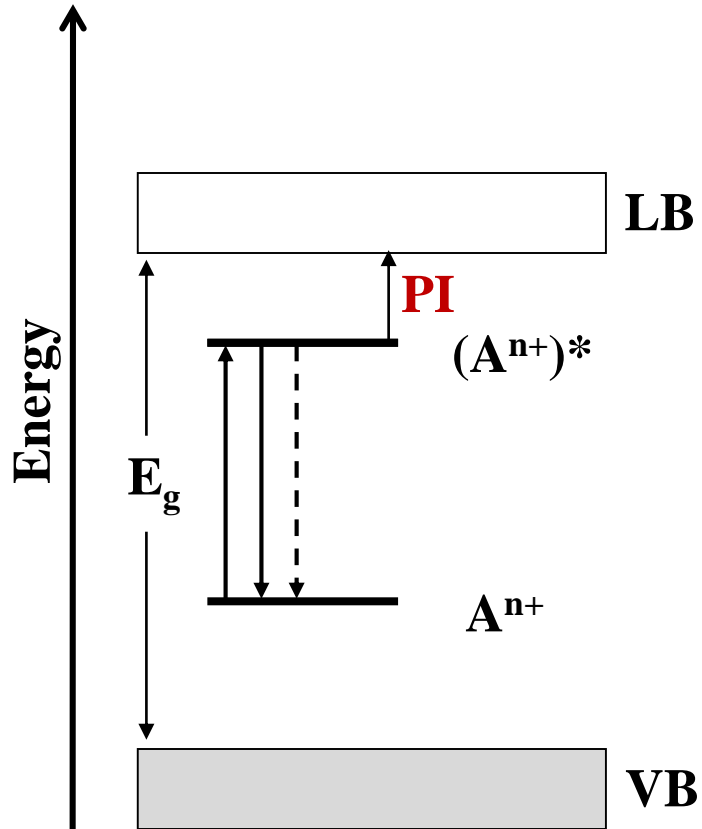
## Lichtausbeute

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

(Keine Korrelation mit der Abklingzeit!)

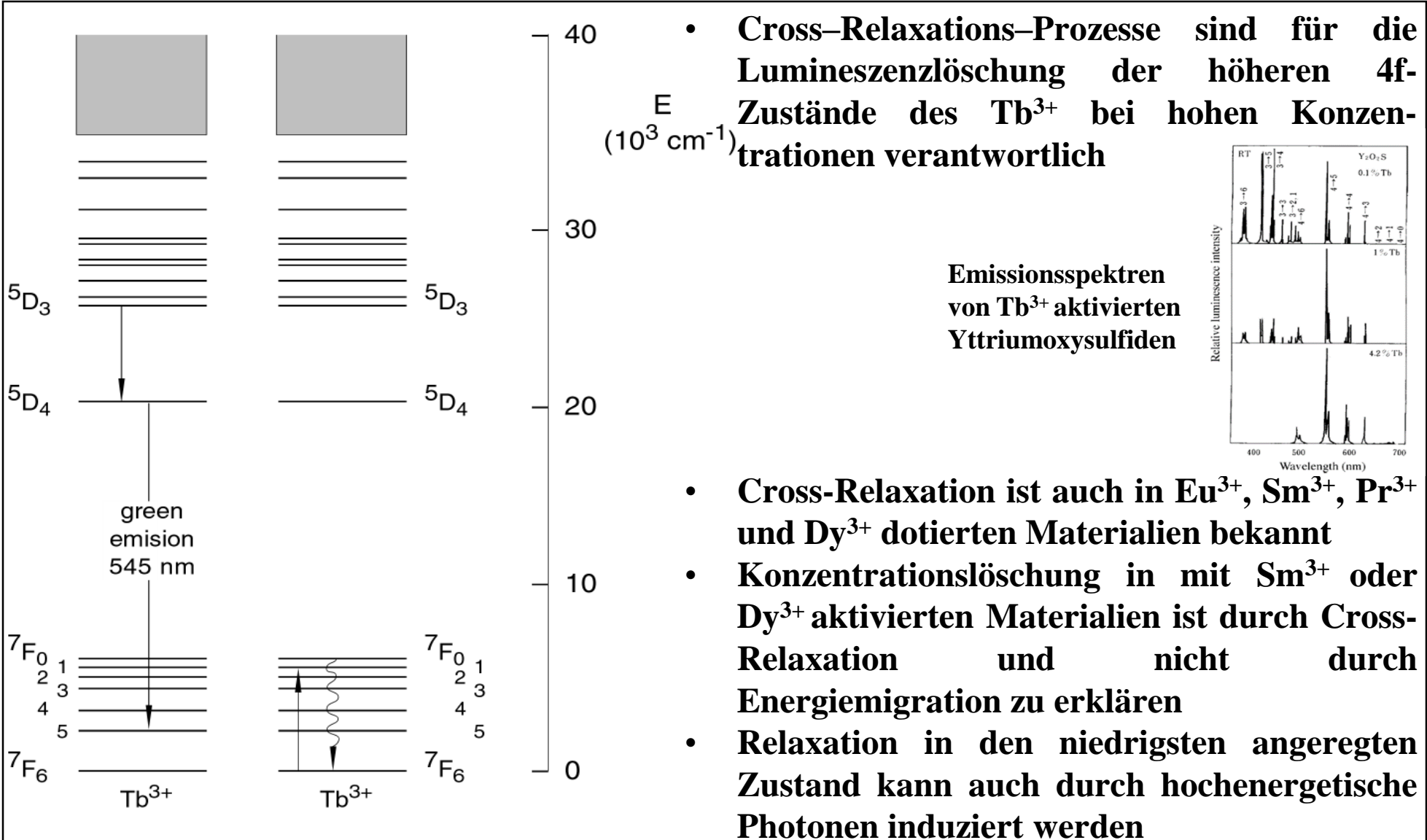
# 8.6 Verlustprozesse

## 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



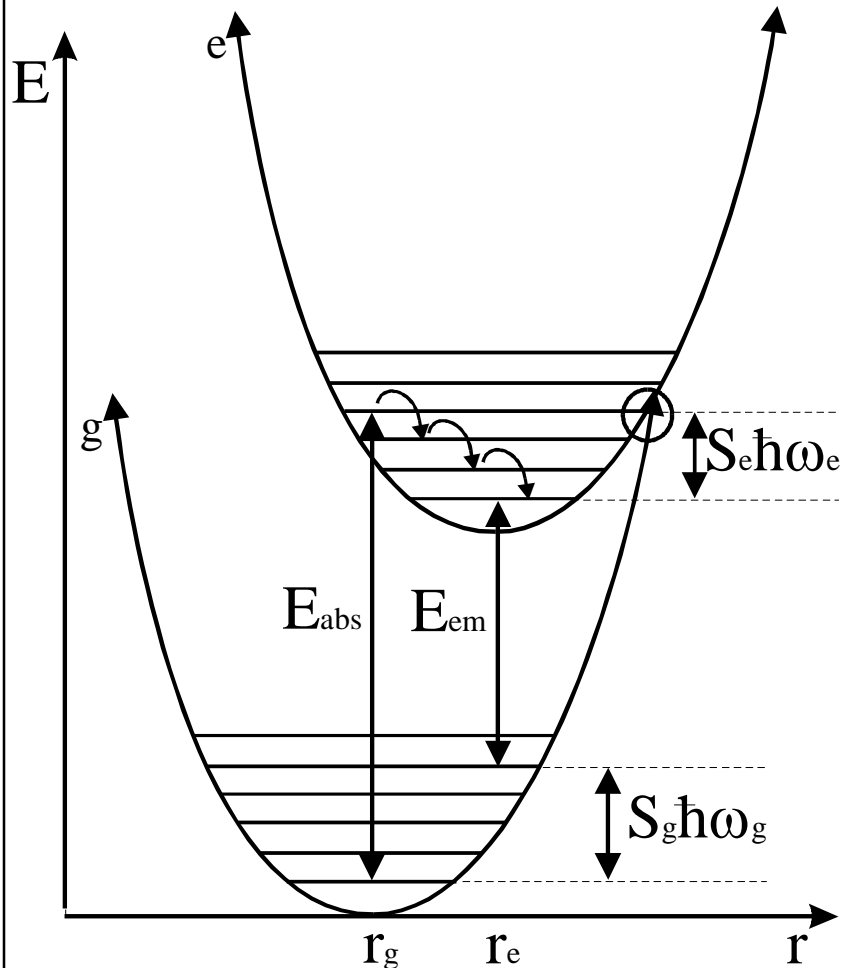
• Cross-Relaxations-Prozesse sind für die Lumineszenzlöschung der höheren 4f-Zustände des  $Tb^{3+}$  bei hohen Konzentrationen verantwortlich

Emissionsspektren von  $Tb^{3+}$  aktivierten Yttriumoxysulfiden

- Cross-Relaxation ist auch in  $Eu^{3+}$ ,  $Sm^{3+}$ ,  $Pr^{3+}$  und  $Dy^{3+}$  dotierten Materialien bekannt
- Konzentrationslöschung in mit  $Sm^{3+}$  oder  $Dy^{3+}$  aktivierten Materialien ist durch Cross-Relaxation und nicht durch Energiemigration zu erklären
- Relaxation in den niedrigsten angeregten Zustand kann auch durch hochenergetische Photonen induziert werden



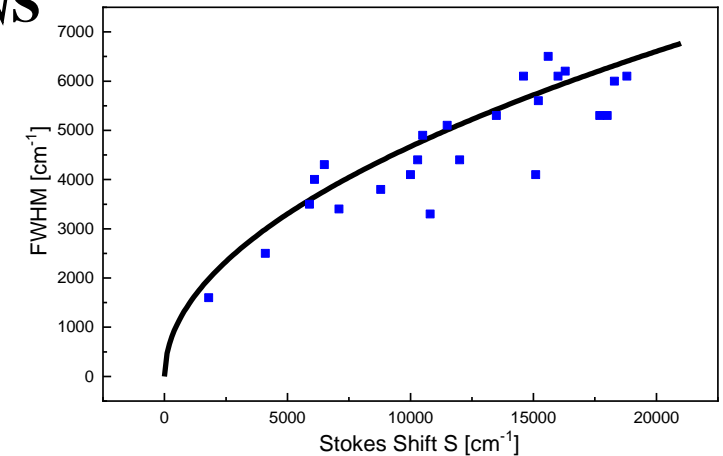
# 8.7 Konfigurationskoordinatendiagramm



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

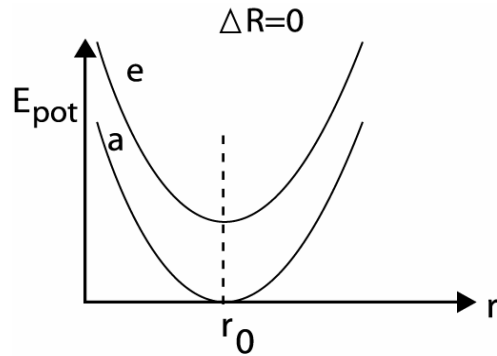
$$S = S_e h \omega_e + S_g h \omega_g$$

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



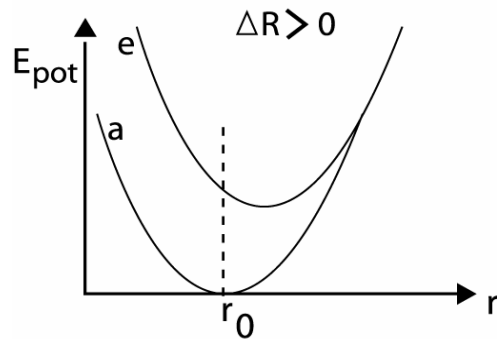
- **Die thermische Löschttemperatur verringert sich mit größer werdendem  $\Delta R = r_e - r_g$**

# 8.7 Konfigurationskoordinatendiagramm



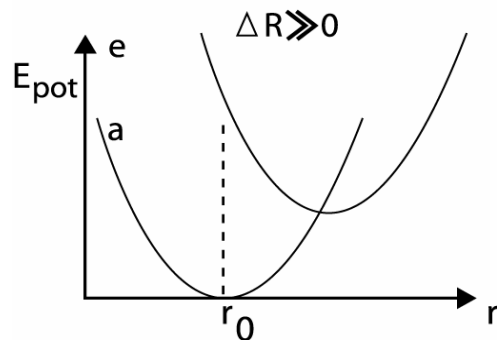
## 1. Schwache bis keine Elektron-Phonon-Kopplung

- 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

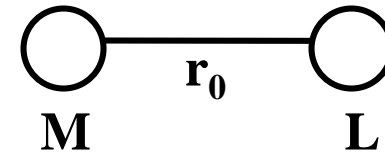
- Niedrige bis hohe IQE bei RT, starke thermische Löschung
- Thermische Löschung hauptsächlich durch Tunneleffekte
- $ns^2 \rightarrow ns^1np^1$  oder CT-Übergänge
- **Breite Banden**  $\text{Pb}^{2+}, \text{Bi}^{3+}, \dots$

# 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)

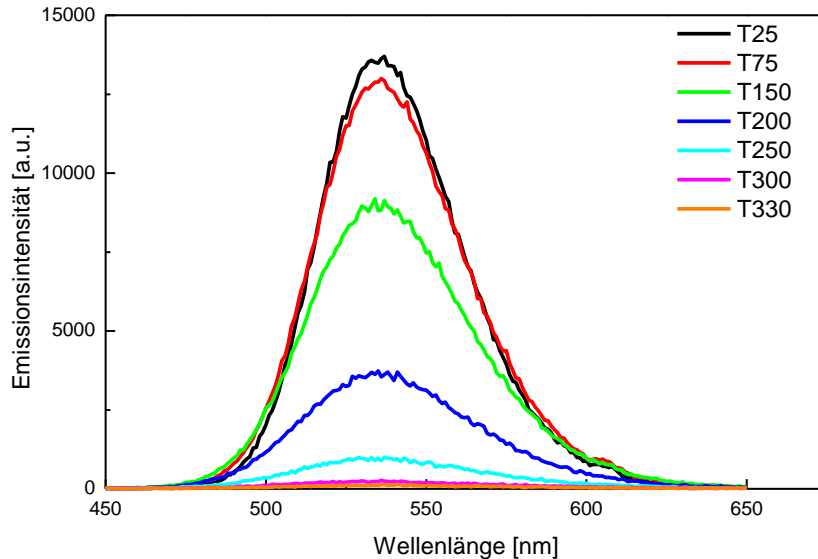
$r_{0g} = r_{0e} \Rightarrow$  schmale Banden oder Linien ( $4f \rightarrow 4f$  Absorptionslinien)

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

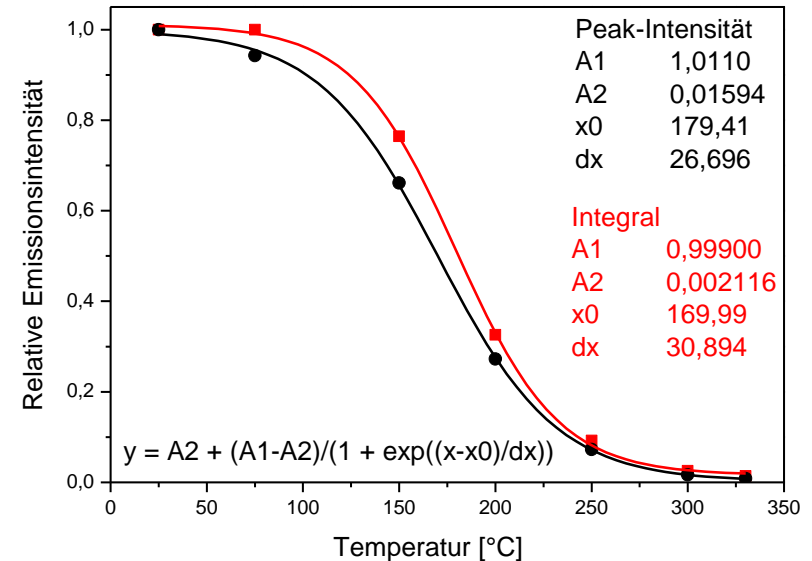
# 8.8 Thermische Löschung

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

## Emissionsspektren



## Emissionsintensitäten

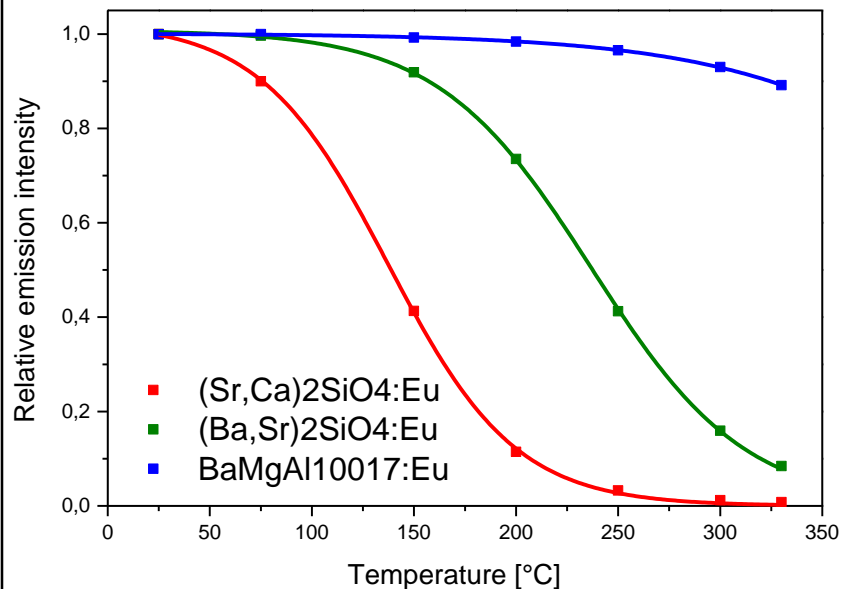


- $T_{1/2}$  = Temperatur, bei der der Leuchtstoff 50% seiner anfänglichen Emissionsintensität verliert (hier  $\sim 170$  °C)
- $T_{1/2}$  hängt von der Stärke der Wechselwirkungen zwischen Aktivator und Wirtsgitter ab
- In vielen industriell wichtigen Leuchtstoffen erniedrigt sich die Quantenausbeute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

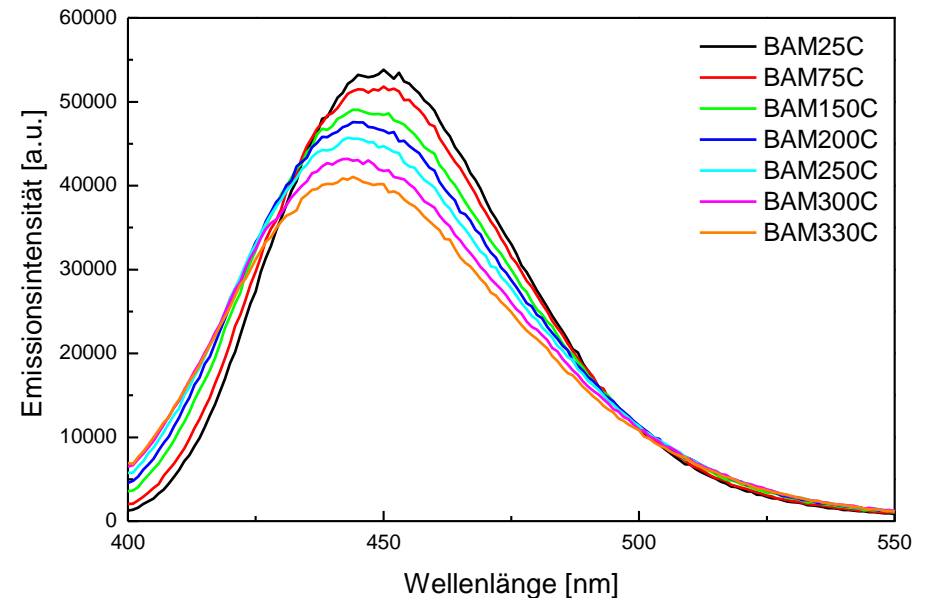
# 8.8 Thermische Löschung

## Beispiel: Andere $\text{Eu}^{2+}$ -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

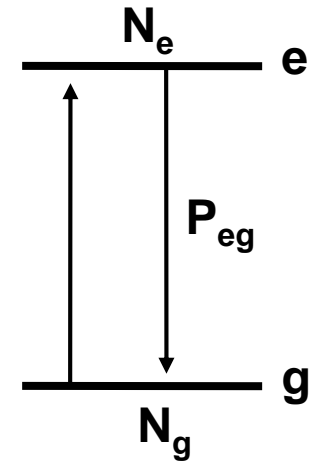
**Beschreibung gemäß Kinetik 1. Ordnung (kein Energietransfer!)**

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

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

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

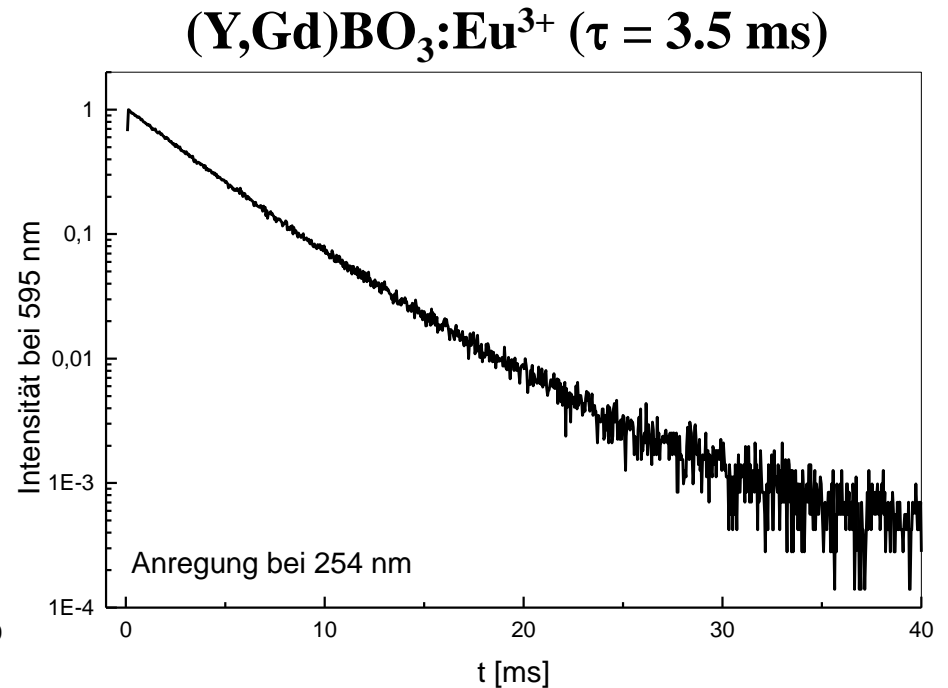
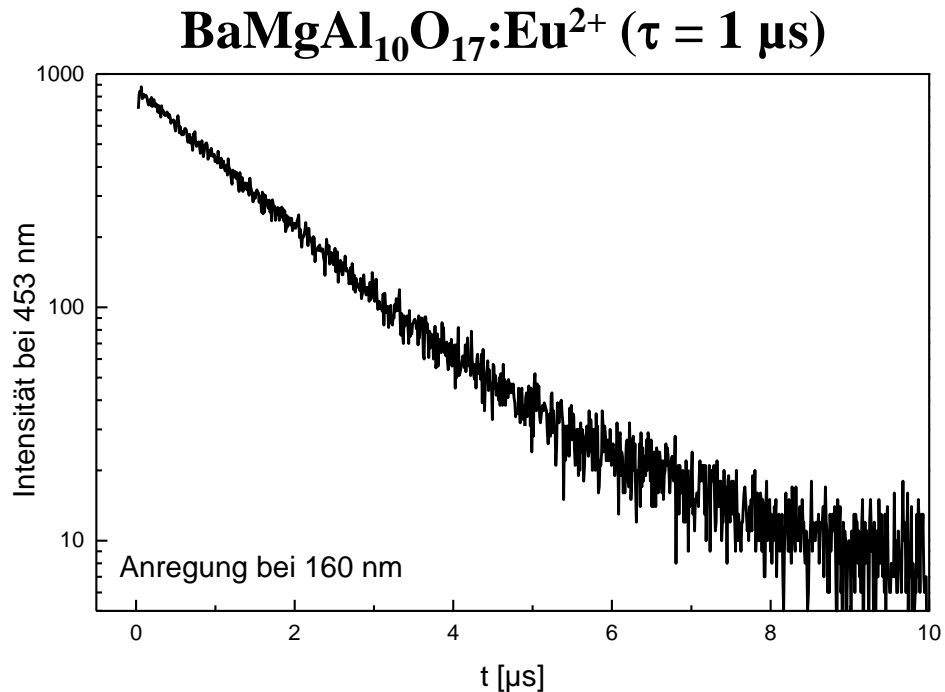
$$\Rightarrow N_e(t) = N_e(0) * \exp(-P_{eg}/\tau) \text{ mit } \tau = 1/P_{eg}$$



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

# 8.9 Lebensdauer des angeregten Zustandes

## Typische Abklingkurven



**Mono-exponentieller Abfall  $\Rightarrow$  Kein Energietransfer, bspw. durch Verunreinigungen wie Fe<sup>3+</sup> oder Cr<sup>3+</sup>**

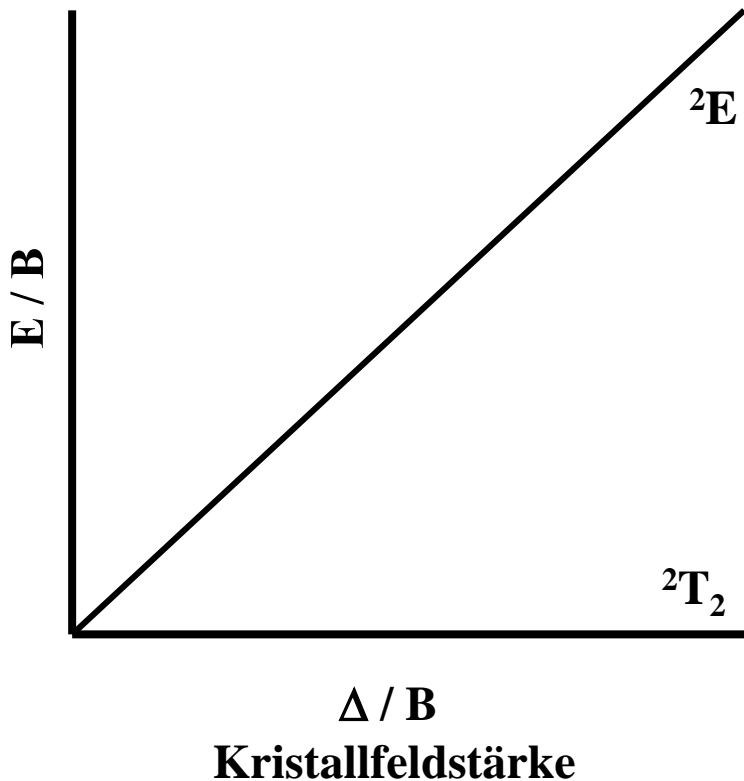
**Abweichung vom mono-exponentiellen Verlauf  $\Rightarrow$  Löschung, Energietransfer, Afterglow, ...**



# 8.10 Lumineszenz der ÜM-Ions

## Absorptionsprozesse von $d^n$ -Ionen $\rightarrow$ 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**

$\Rightarrow$  Niedriger Absorptionskoeffizient

$\Rightarrow$  Hohe Konzentration benötigt

# 8.10 Lumineszenz von ÜM-Ionen

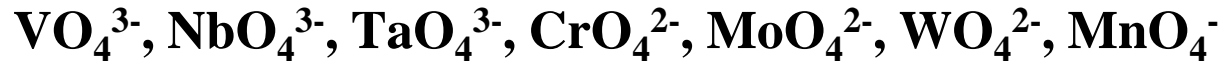
## Absorption in Gläsern, Laserkristallen und Leuchtstoffen

Ion	Konfiguration	Farbe	Pigment	Strukturtyp
$\text{Ti}^{3+}$	$d^1$	violett, braun	$\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}$	Korund
$\text{V}^{3+}$	$d^2$	grün		
$\text{V}^{4+}$	$d^1$	grün, blau	$(\text{Zr},\text{V})\text{SiO}_4$	Zirkon
$\text{Cr}^{3+}$	$d^3$	grün, gelb	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	Korund
$\text{Mn}^{2+}$	$d^5$	hell-rosa	$\text{MnO}$	NaCl
$\text{Mn}^{3+}$	$d^4$	violett	$\text{Mn}_2\text{O}_3$	Korund
$\text{Mn}^{4+}$	$d^3$	rot, braun	$\text{MnO}_2$	Rutil
$\text{Fe}^{3+}$	$d^5$	gelb, braun	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Korund
$\text{Fe}^{2+}$	$d^6$	blau, grün	$\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
$\text{Co}^{2+}$	$d^7$	blau, violett	$\text{CoAl}_2\text{O}_4$	Spinell
$\text{Ni}^{2+}$	$d^8$	grün	$\text{NiO}$	NaCl
$\text{Cu}^{2+}$	$d^9$	blau, grün	$\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$	Cuprorivaït

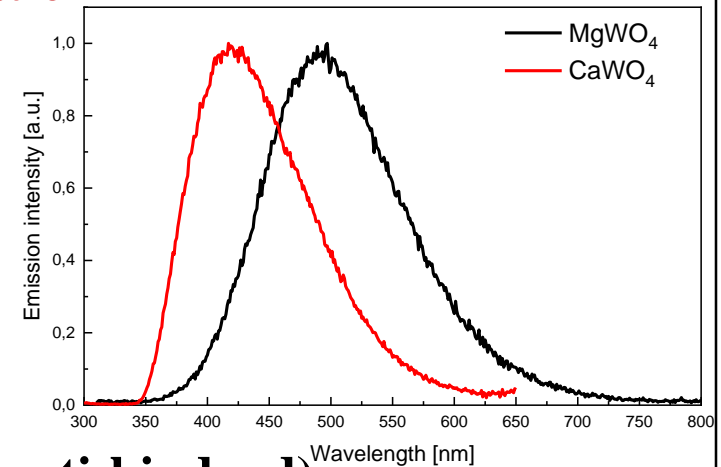
# 8.10 Lumineszenz von ÜM-Ionen

## Absorptionsprozesse von ÜM-Ionen mit $d^0$ -Konfiguration

Beispiele:



Prozess: Ligand to Metal Charge-Transfer (LMCT)



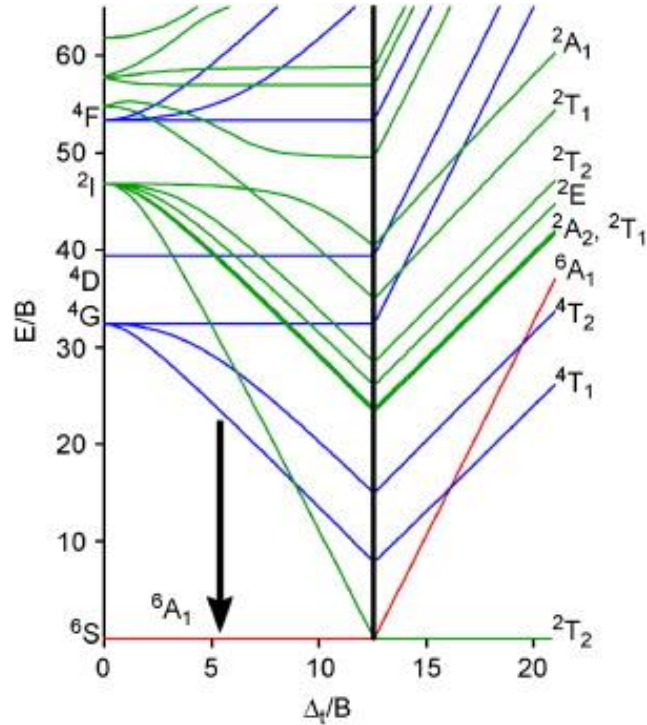
Ergo: Bindung wird geschwächt  $\Rightarrow \Delta R \gg 0 \Rightarrow$  breite Absorptionsbande

Leuchtstoff	Absorption [ $\text{cm}^{-1}$ ]	KZ	Polyeder
$\text{CaWO}_4$	40000	4	Tetraeder
$\text{Ca}_3\text{WO}_6$	35000	6	Oktaeder

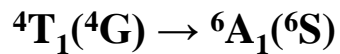
$\Rightarrow$  Energetische Lage des CT-Levels verringert sich mit steigender KZ und der effektiven Ladung am Metallzentrum

# 8.10 Lumineszenz von ÜM-Ionen

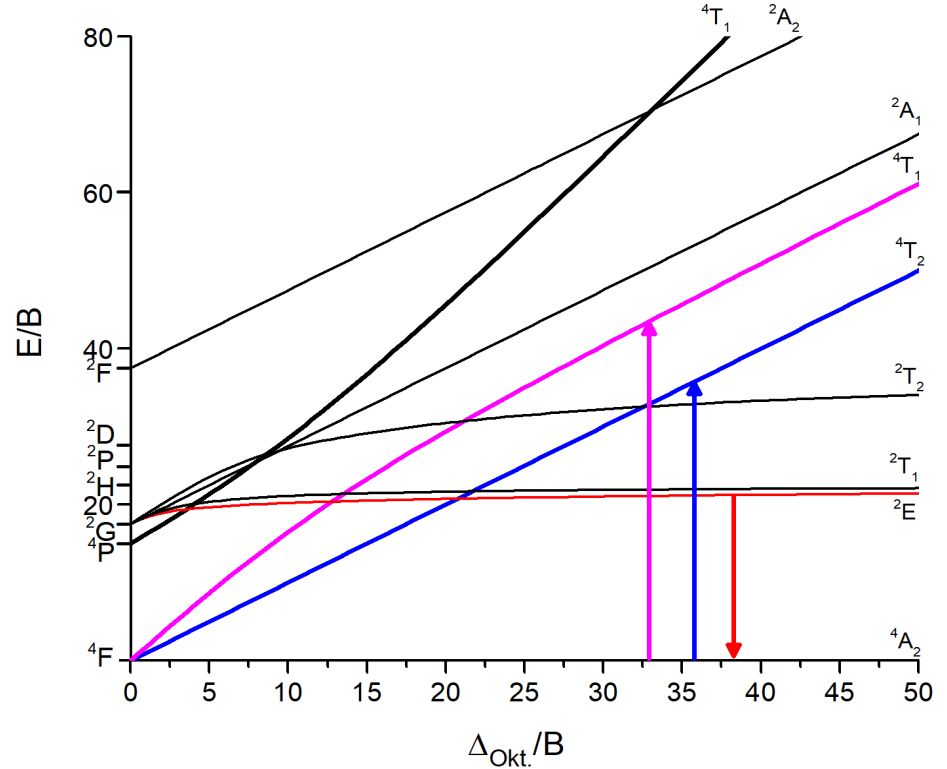
## Mn<sup>2+</sup> und Mn<sup>4+</sup> Lumineszenz



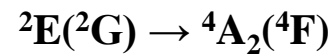
$$\Delta < 10000 \text{ cm}^{-1}$$



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

**Mn<sup>4+</sup> Lumineszenz: Linienemission wegen spinverbotener  ${}^2E({}^2G) \rightarrow {}^4A_2({}^4F)$  Überg.**

Optische Eigenschaften von Mn<sup>4+</sup> 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

$$A = F0 - 49 F4$$

$$B = F2 - 5 F4$$

$$C = 35 F4$$

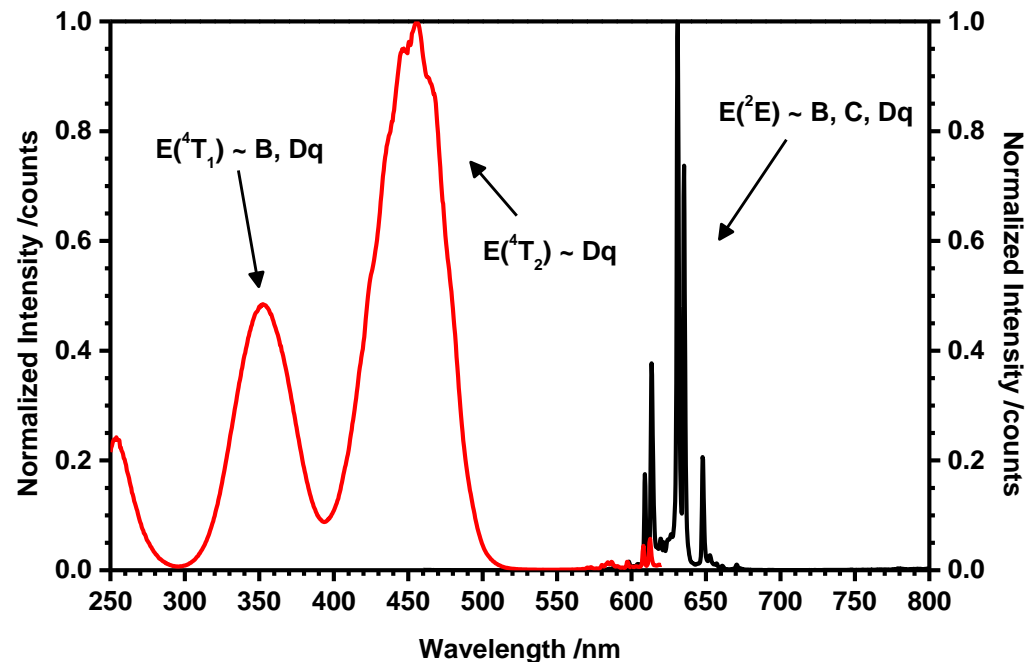
(mit F0, F2, F4 = Slater-Integrale)

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:  $\text{Ga}^+$ ,  $\text{In}^+$ ,  $\text{Tl}^+$ ,  $\text{Ge}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$**

**Elektronenkonfiguration von  $s^2$ -Ionen**

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

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

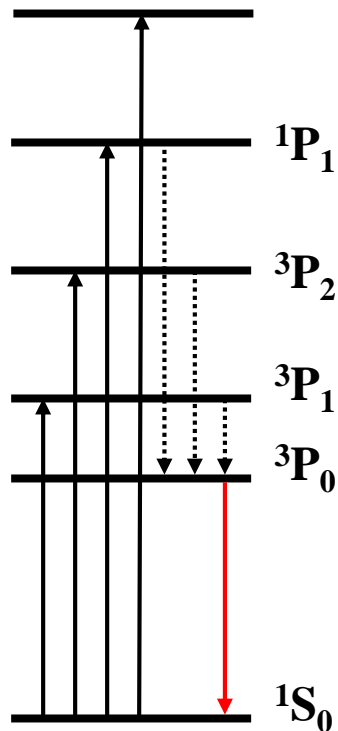
$\text{In}^+$ ,  $\text{Sn}^{2+}$  und  $\text{Sb}^{3+}$ :

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

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

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

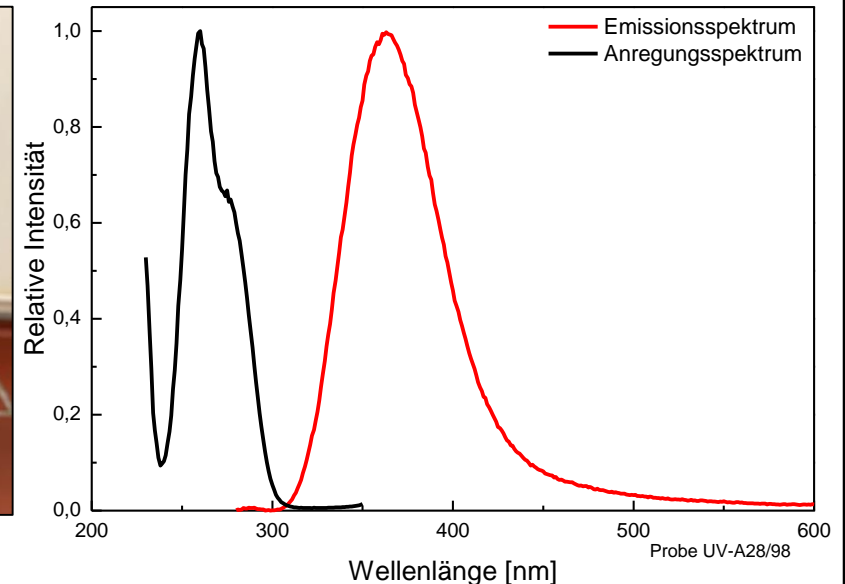
**Energieniveau-Diagramm eines  $s^2$ -Ions**



**Leuchtprobe: PL von  $\text{Sn}^{2+}$  in  $\text{SnCl}_2$**



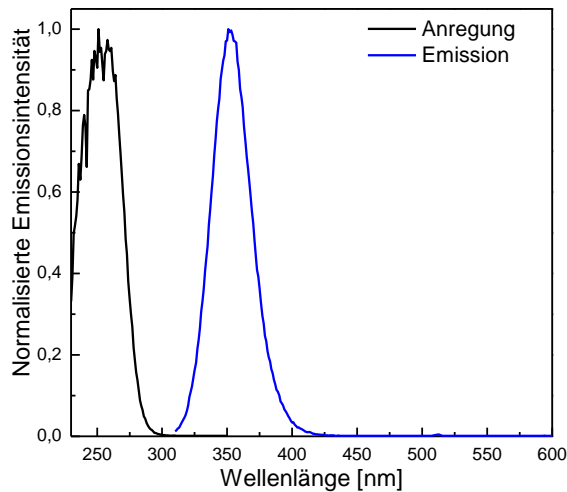
**Anregungs- und Emissionsspektrum von  $\text{BaYB}_9\text{O}_{16}:\text{Sb}^{3+}$**



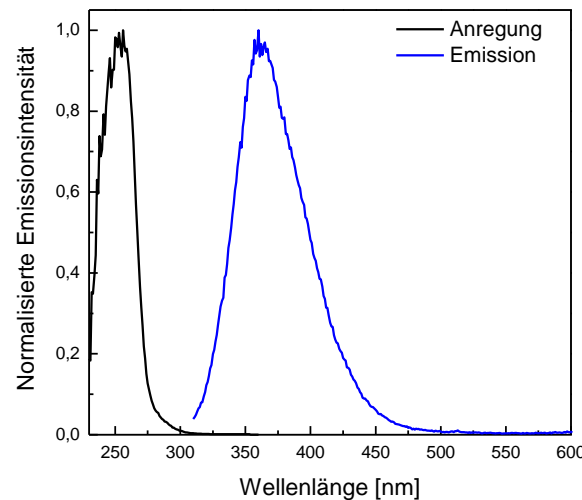
# 8.11 Lumineszenz von Ionen mit $s^2$ -Konfiguration

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

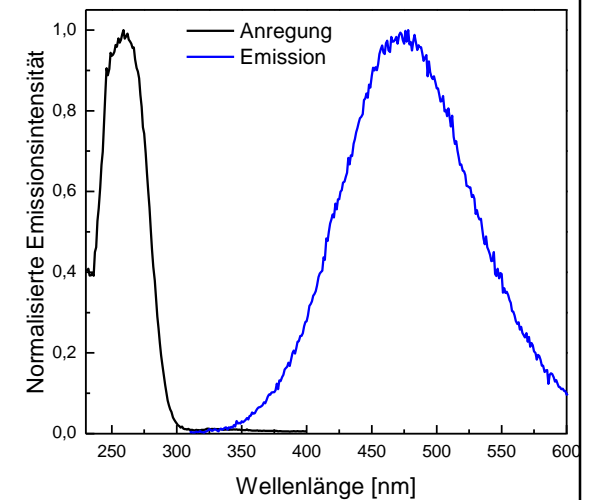
**BaSi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:Pb**



**Sr<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Pb**



**SrLaBO<sub>4</sub>:Pb**

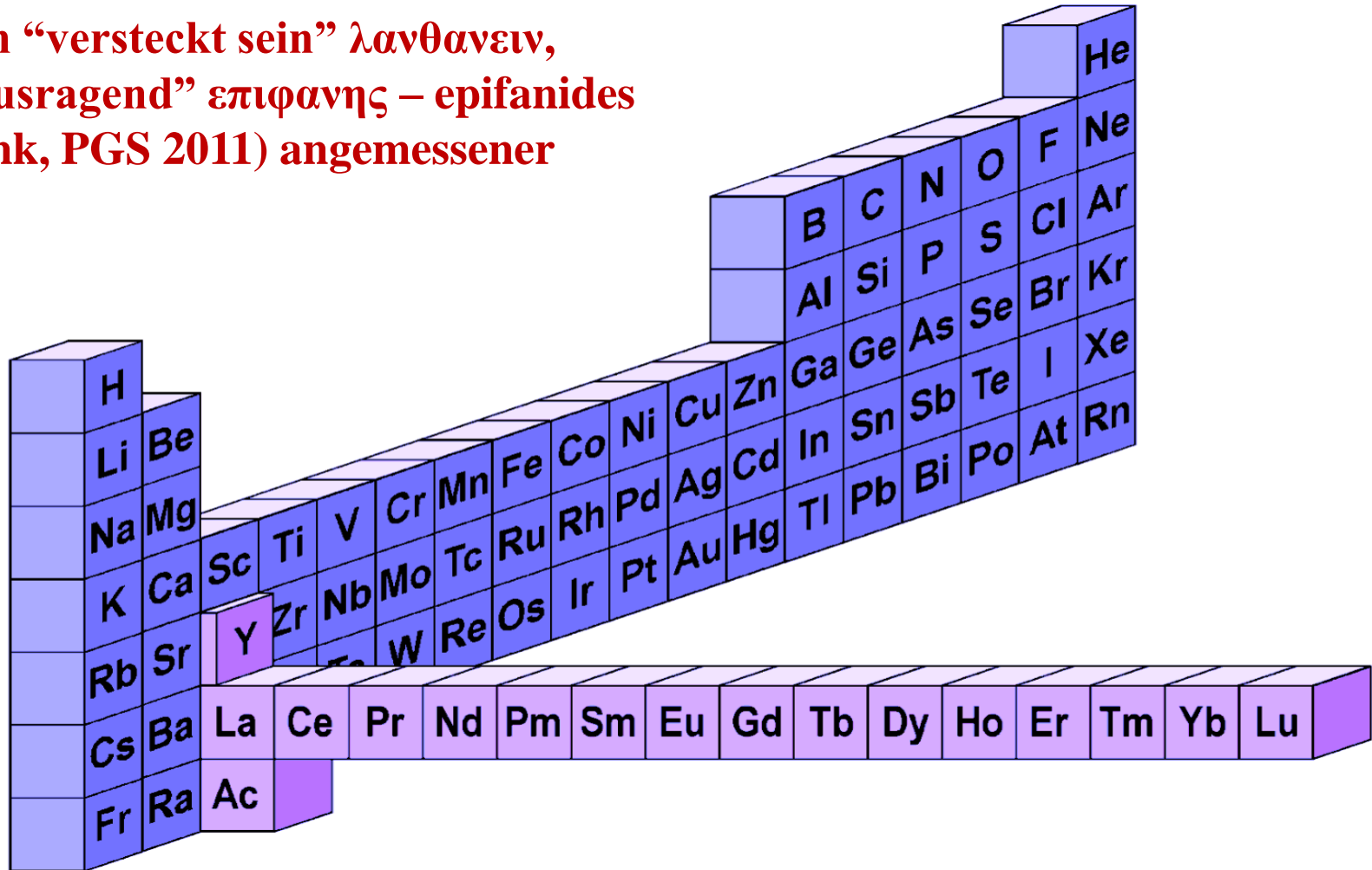


<b>Leuchtstoff</b>	<b>Strukturtyp</b>	<b>Stokes-Shift [cm<sup>-1</sup>]</b>	<b>Halbwertsbreite [cm<sup>-1</sup>]</b>	<b>QA [%]</b>
BaSi <sub>2</sub> O <sub>5</sub> :Pb	Sanbornit	10600	2700	90
Sr <sub>2</sub> MgSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub> :Pb	Akermanit	12000	4300	75
SrLaBO <sub>4</sub> :Pb		17700	5300	65

# 8.12 Lumineszenz der Lanthanoide

Das Wort Lanthanoid stammt aus dem Griechischen “λανθανειν”, und bedeutet “versteckt sein”

Anstelle von “versteckt sein” λανθανειν, wäre “herausragend” επιφανης – epifanides (A. Meijerink, PGS 2011) angemessener

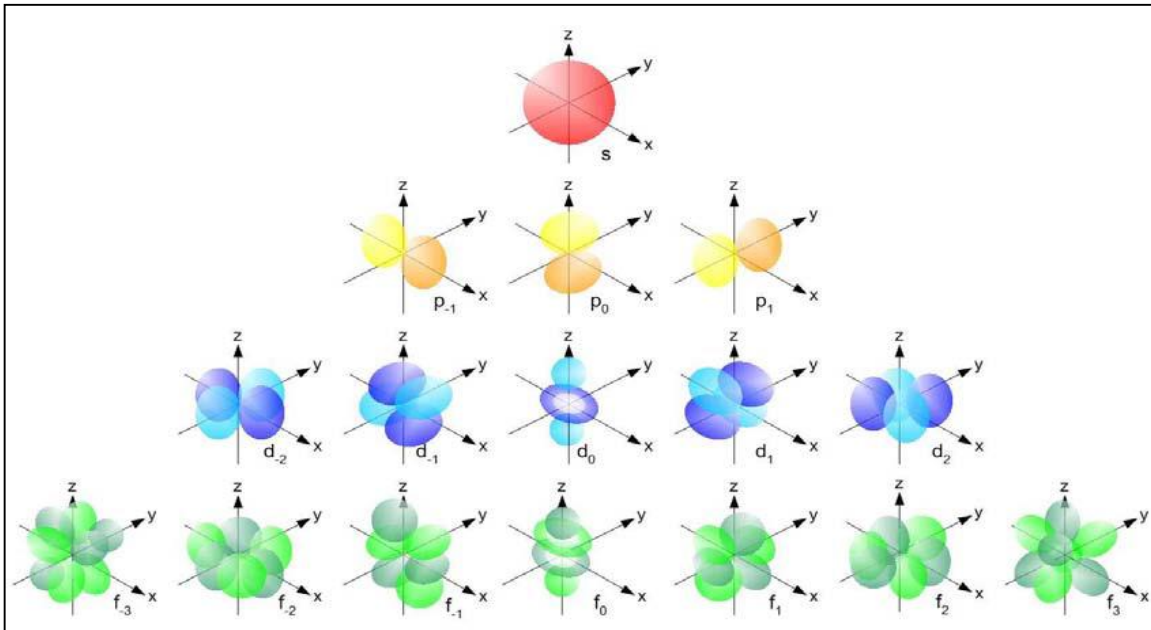




# 8.12 Lumineszenz der Lanthanoide

## Eigenschaften der elektronischen „Aufenthaltsräume“: Orbitale

Form und Orientierung



Orbital	Parität	l	m <sub>l</sub>
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 <sup>3+</sup>	Ce <sup>3+</sup>	Pr <sup>3+</sup>	Nd <sup>3+</sup>	Pm <sup>3+</sup>	Sm <sup>3+</sup>	Eu <sup>3+</sup>	Gd <sup>3+</sup>	Tb <sup>3+</sup>	Dy <sup>3+</sup>	Ho <sup>3+</sup>	Er <sup>3+</sup>	Tm <sup>3+</sup>	Yb <sup>3+</sup>	Lu <sup>3+</sup>
	Ce <sup>4+</sup>	Pr <sup>4+</sup>	Nd <sup>4+</sup>				Sm <sup>2+</sup>	Eu <sup>2+</sup>						Tm <sup>2+</sup>	Yb <sup>2+</sup>
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 <sup>3+</sup> /Eu <sup>2+</sup>	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑						□	□	□	□
	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<sup>-1</sup>

# 8.12 Lumineszenz der Lanthanoide

## Geschichte der Aufklärung der Energielevel Struktur

**1908 Becquerel**

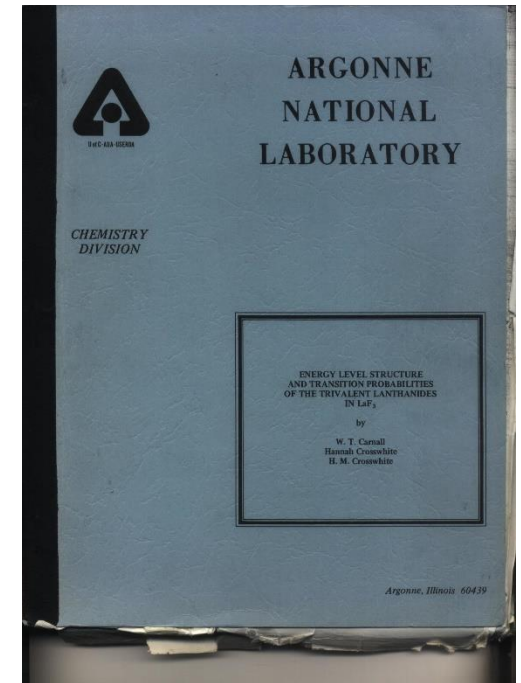
**Beobachtete scharfe Linien in den optischen Spektren der Lanthanoidionen**

**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

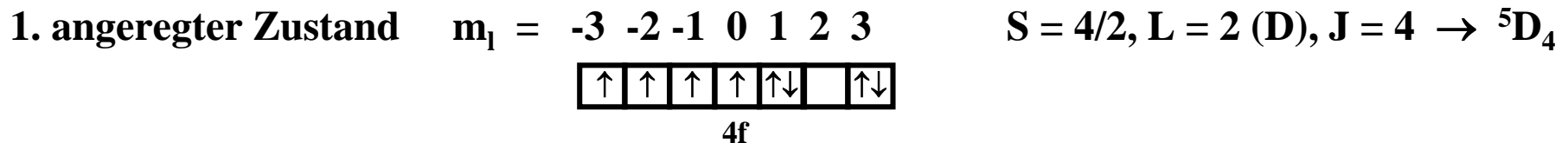
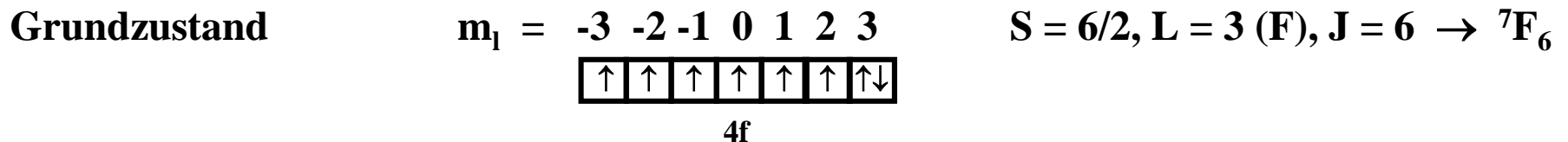
## Energielevel Struktur von $[\text{Xe}]4f^n$ -Ionen

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  $\zeta$  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  $J = |L-S|, |L-S+1|, \dots, |L+S|$

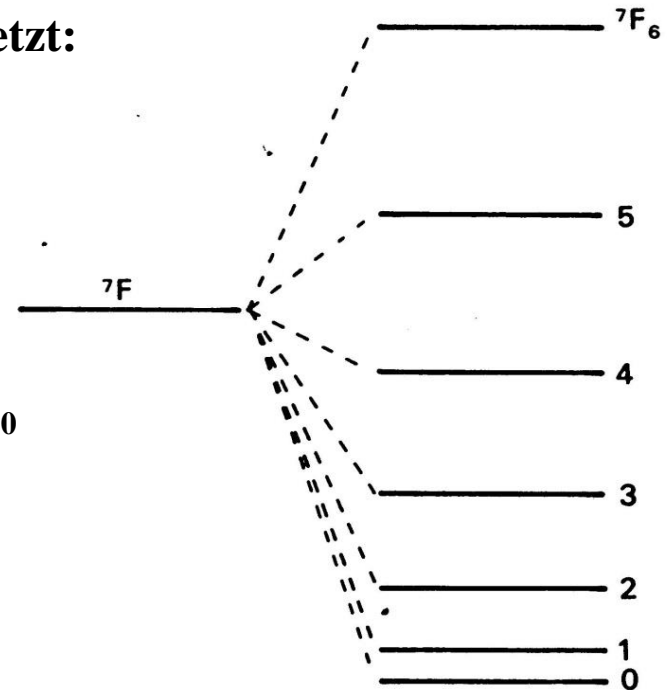
Für  $\text{Tb}^{3+}$

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

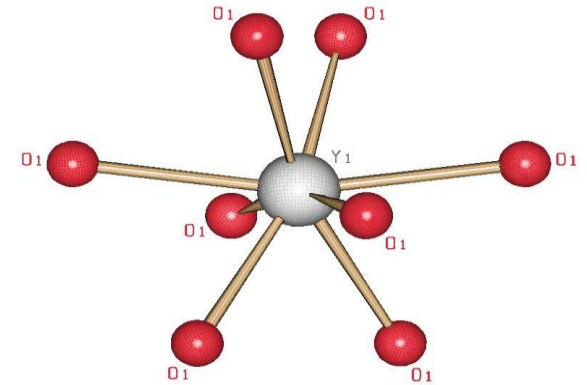
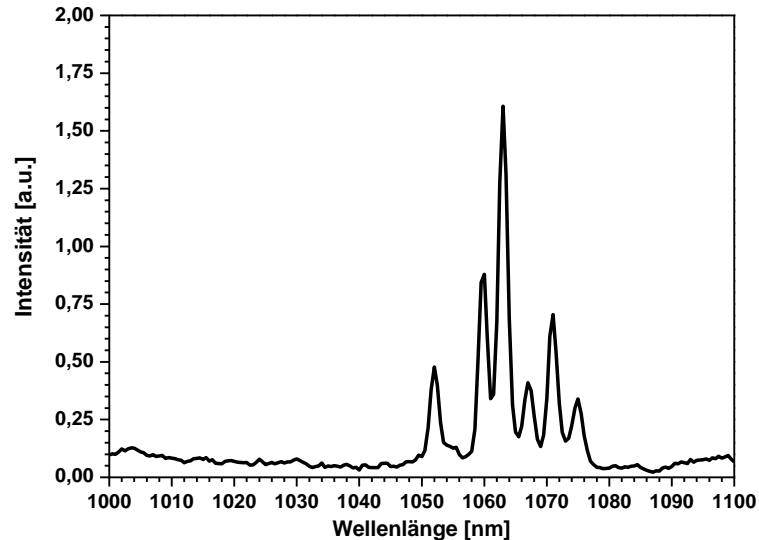
Kristallfeldaufspaltung  $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$  + stark abhängig von der krist. Lage

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

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

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

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
<b>n</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>
<b>SL</b>	<b>1</b>	<b>7</b>	<b>17</b>	<b>47</b>	<b>73</b>	<b>119</b>	<b>119</b>
<b>SLJ</b>	<b>2</b>	<b>13</b>	<b>41</b>	<b>107</b>	<b>198</b>	<b>295</b>	<b>327</b>
<b>SLJM</b>	<b>4</b>	<b>91</b>	<b>364</b>	<b>1001</b>	<b>2002</b>	<b>3003</b>	<b>3432</b>

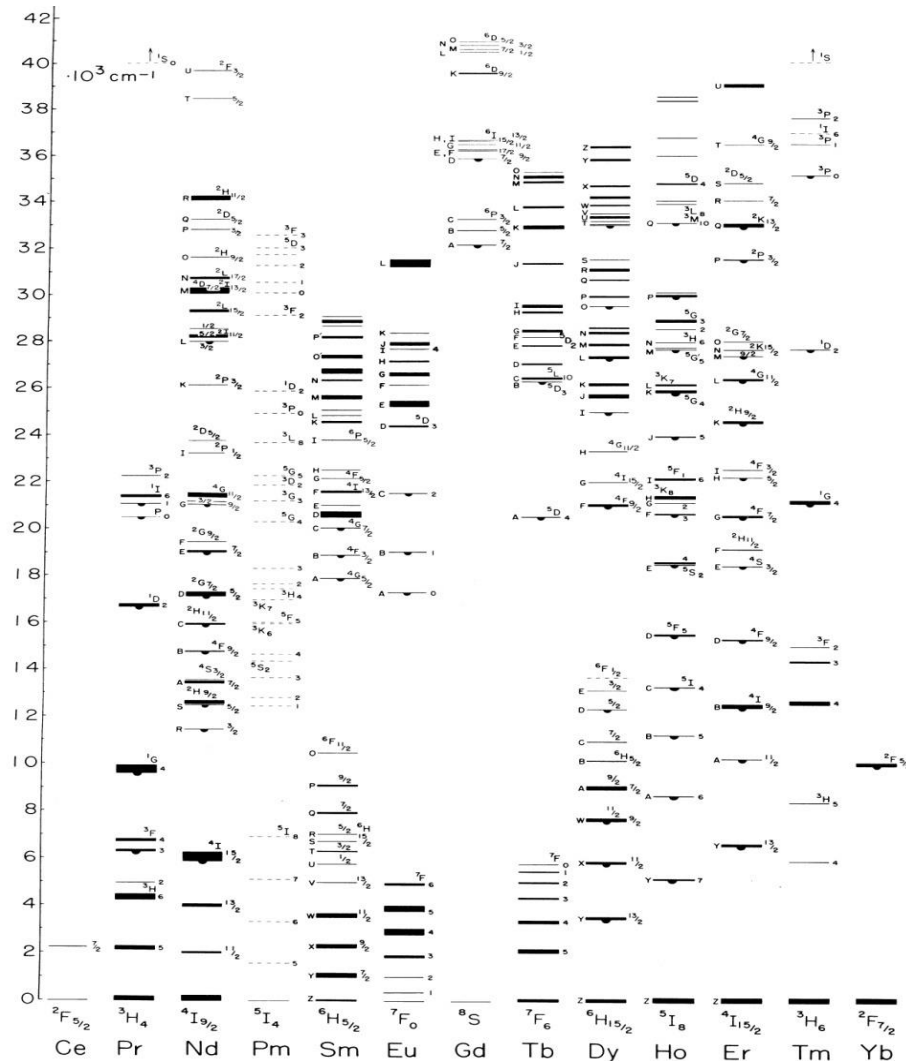
**Frühe experimentelle und theoretische Arbeiten über  $\text{LaCl}_3:\text{Ln}^{3+}$  und  $\text{LaF}_3:\text{Ln}^{3+}$  durch Dieke und Carnall (experimentell) und Judd, Crosswhite und Wybourne (Theorie):**

**“Dieke-Diagramm” und das “Blaue Buch”**



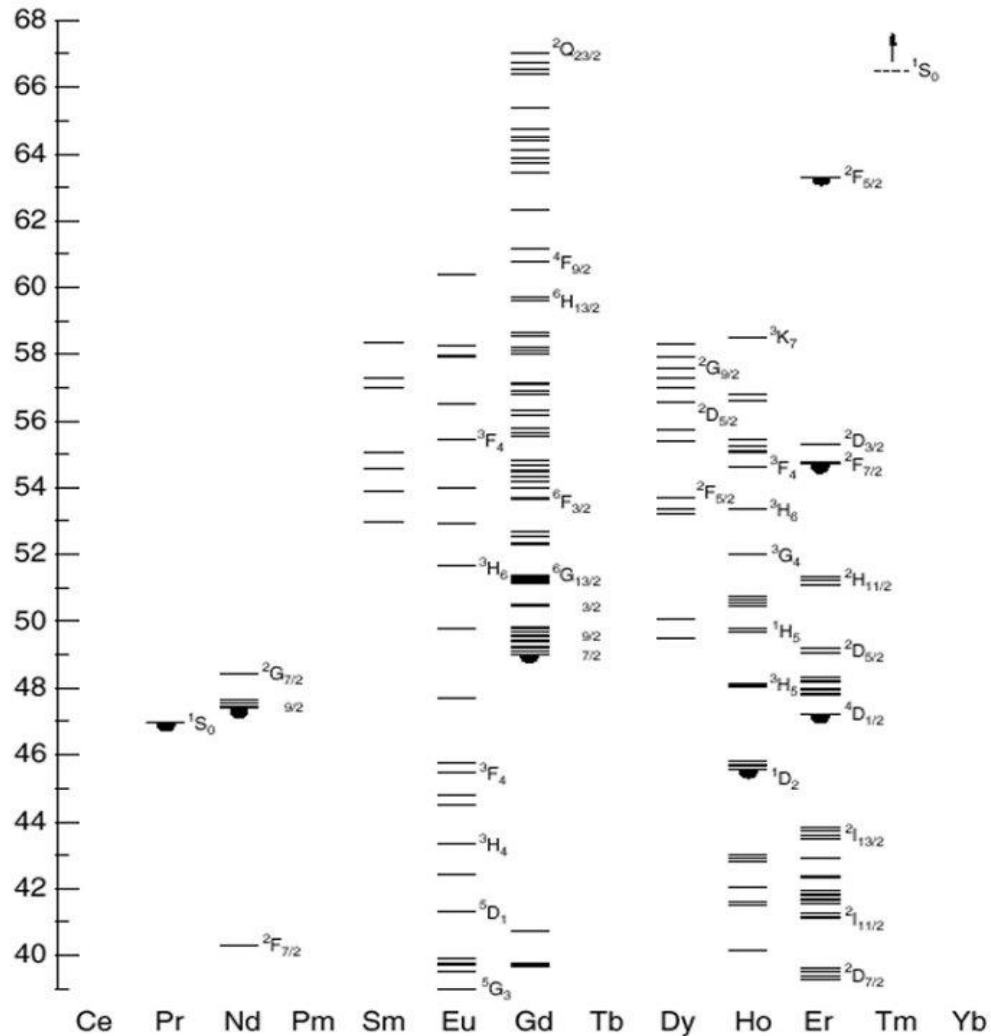
# 8.12 Lumineszenz der Lanthanoide

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



# 8.12 Lumineszenz der Lanthanoide

## Erweitertes Dieke-Diagramm (2005): Energieniveaus dreiwertiger SE-Ionen bis in den VUV-Bereich hinein



Literatur: P.S. Peijzel, A. Meijerink, R.T. Wegh et al, J. Solid State Chem. 178 (2005) 448

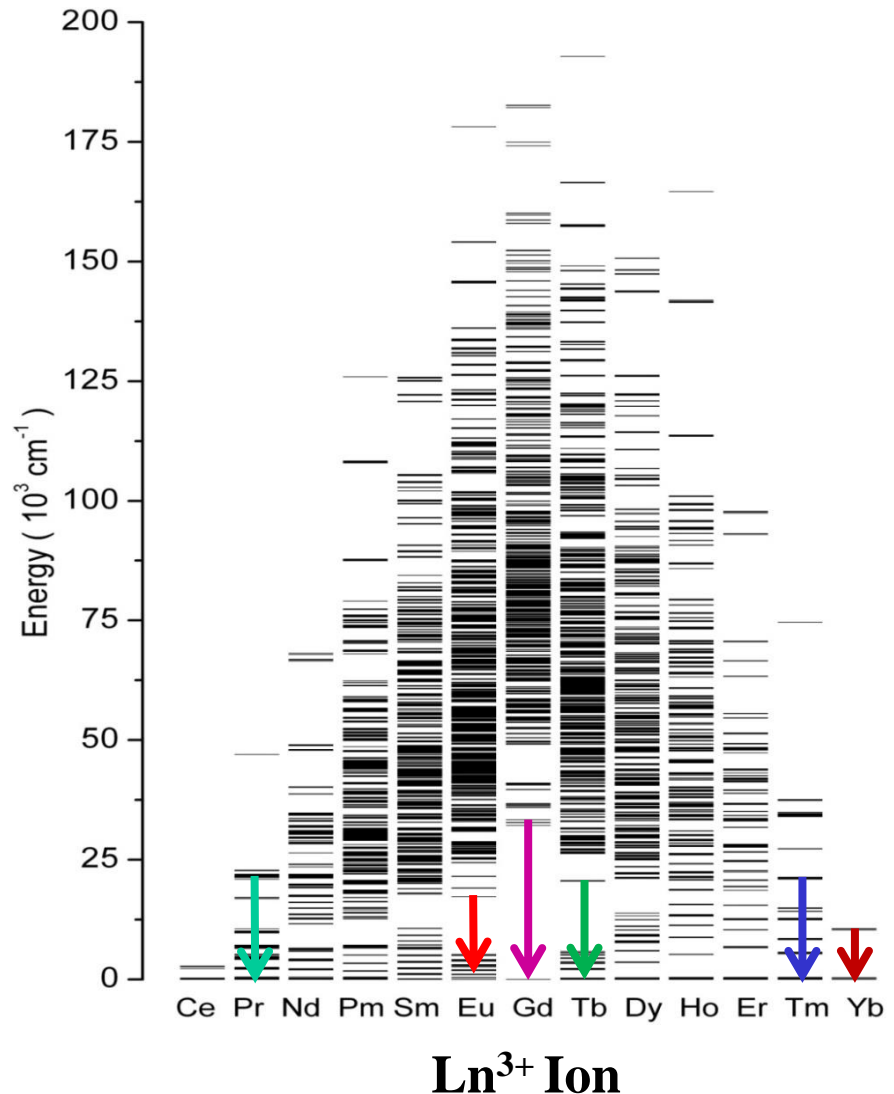
# 8.12 Lumineszenz der Lanthanoide

## Komplettes Energielevel Diagramm

<b>Ce<sup>3+</sup></b>	~	<b>Yb<sup>3+</sup></b>
<b>Pr<sup>3+</sup></b>	~	<b>Tm<sup>3+</sup></b>
<b>Nd<sup>3+</sup></b>	~	<b>Er<sup>3+</sup></b>
<b>Pm<sup>3+</sup></b>	~	<b>Ho<sup>3+</sup></b>
<b>Sm<sup>3+</sup></b>	~	<b>Dy<sup>3+</sup></b>
<b>Eu<sup>3+</sup></b>	~	<b>Tb<sup>3+</sup></b>
<b>Gd<sup>3+</sup></b>		

Energielevelaufspaltung erhöht sich von Ce<sup>3+</sup> zu Yb<sup>3+</sup> aufgrund der steigenden Kernladung und damit mit der Zunahme der Spin-Bahn-Kopplung  $E_{SO}$  ( $\xi$ )

Ion	Konfiguration	$\xi$ [cm <sup>-1</sup> ]
Ce <sup>3+</sup>	[Xe]4f <sup>1</sup>	650
Yb <sup>3+</sup>	[Xe]4f <sup>13</sup>	-2930



# 8.12 Lumineszenz der Lanthanoide

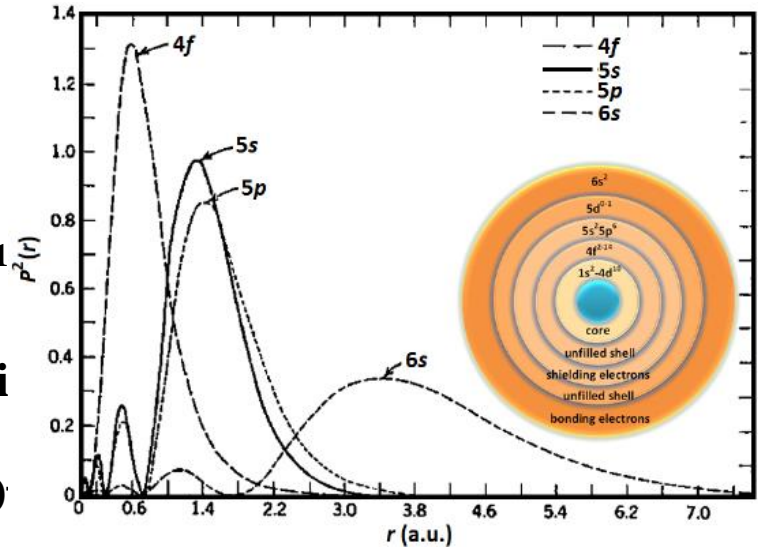
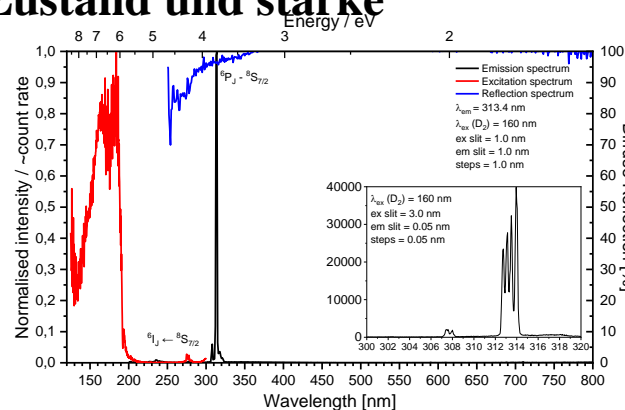
## Characteristic optical properties

### Intraconfigurational 4f - 4f transitions

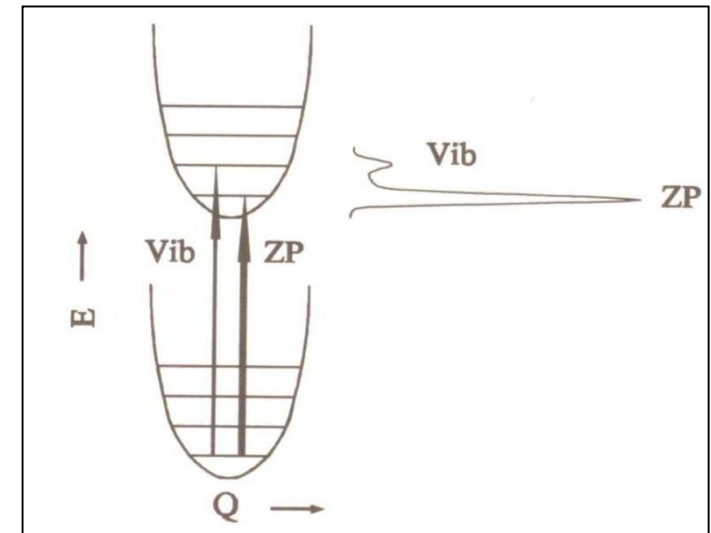
- 1) Scharfe Linien (ähnlich Atomen), Stokes-Shift  $\sim 0 \text{ cm}^{-1}$
- 2) Geringer Einfluss der chem. Umgebung auf die Energi
- 3) Paritätsverbotene Übergänge ( $\sim \text{ms}$  Lebensdauer,  $f \sim 10^{-6}$ )

**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:**

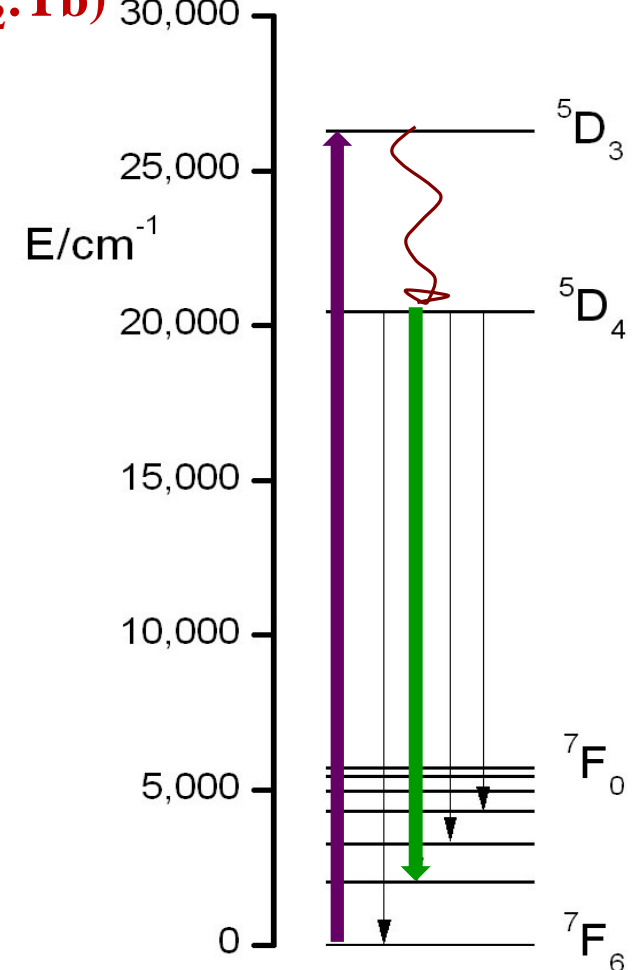
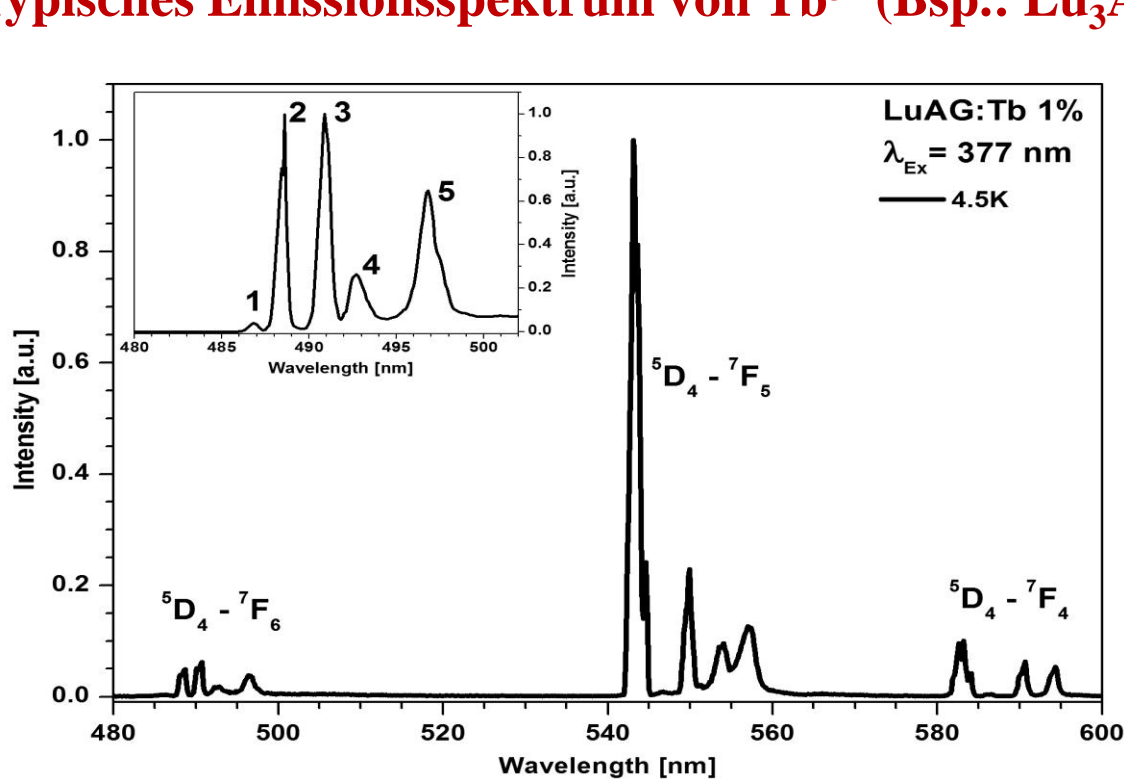


Source: V.A.G. Rivera



# 8.12 Lumineszenz der Lanthanoide

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

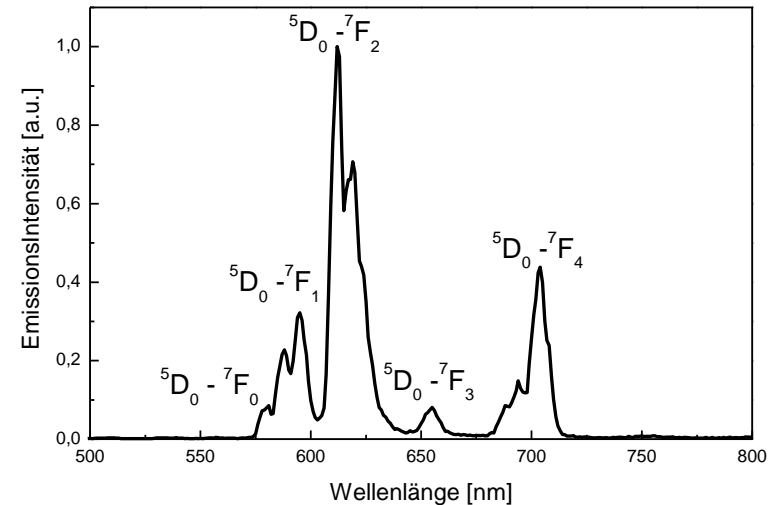
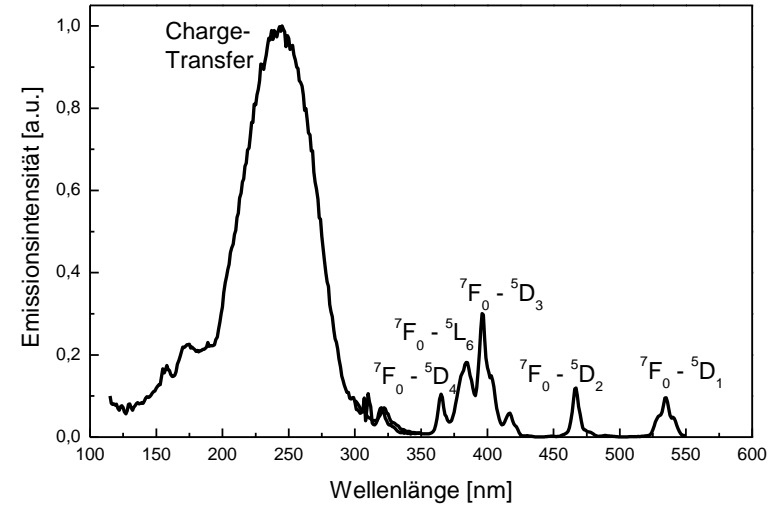
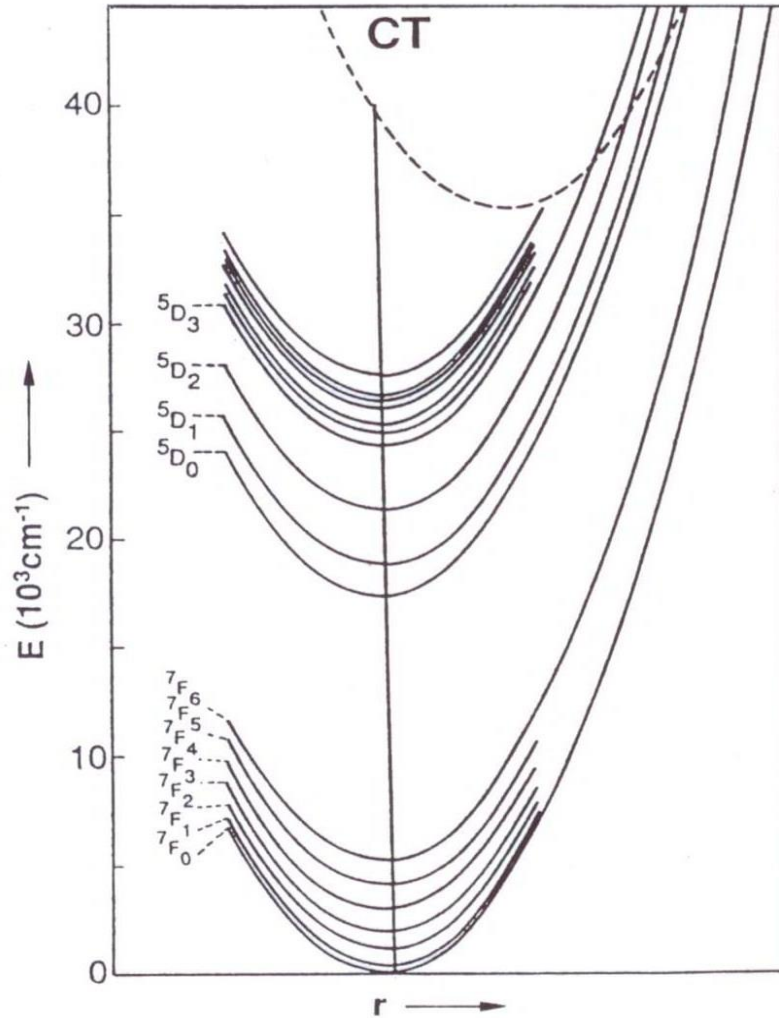


### Charakteristische Lumineszenz der Lanthanoide

- 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

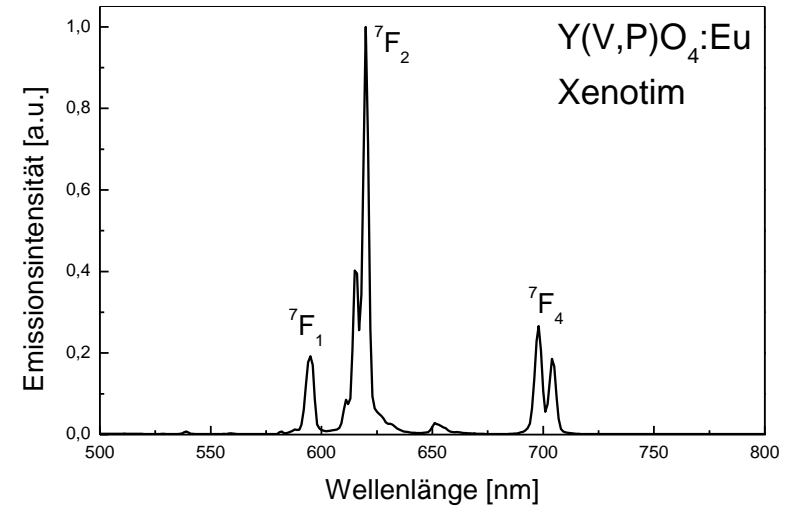
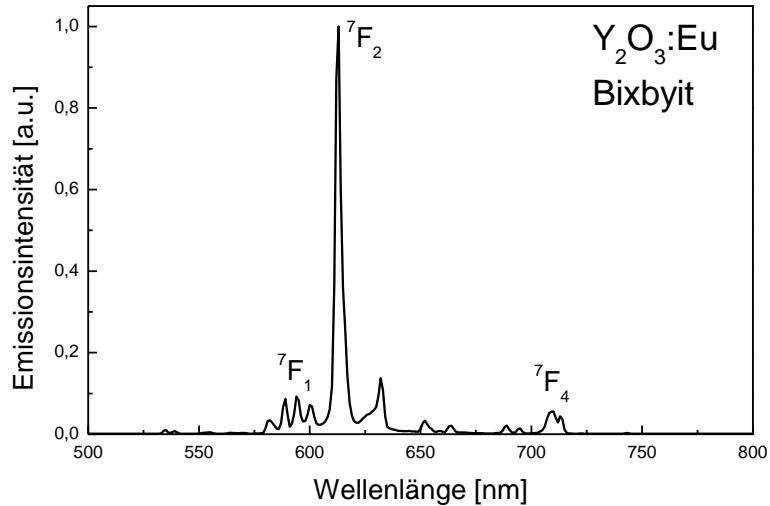
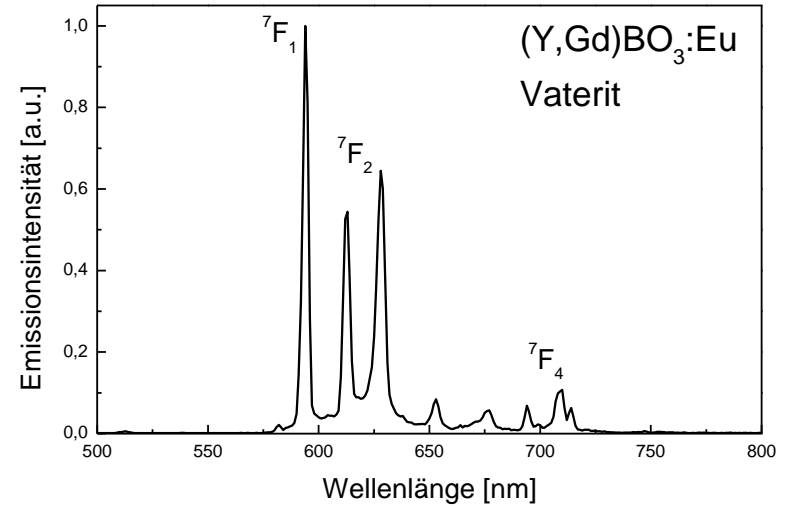
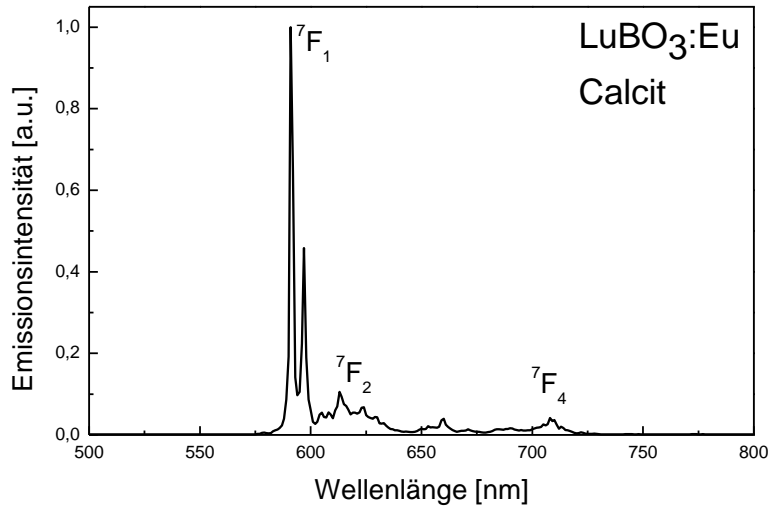
# 8.12 Lumineszenz der Lanthanoide

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



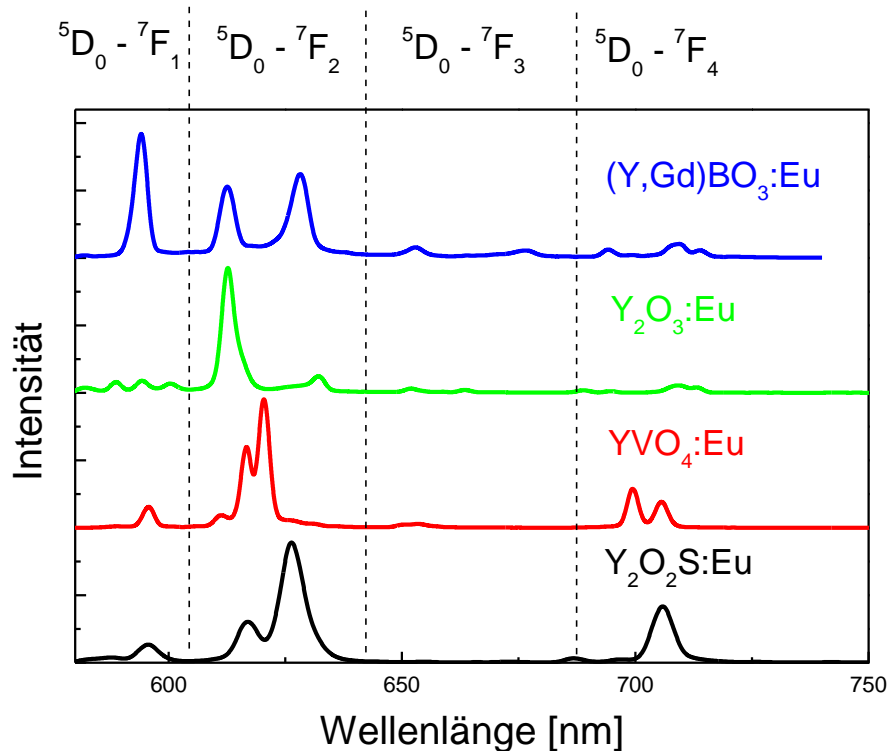
# 8.12 Lumineszenz der Lanthanoide

## Emissionsspektren und Farbpunkte $\text{Eu}^{3+}$ -dotierter Leuchtstoffe



# 8.12 Lumineszenz der Lanthanoide

## Emissionsspektren und Farbpunkte $\text{Eu}^{3+}$ -dotierter Leuchtstoffe



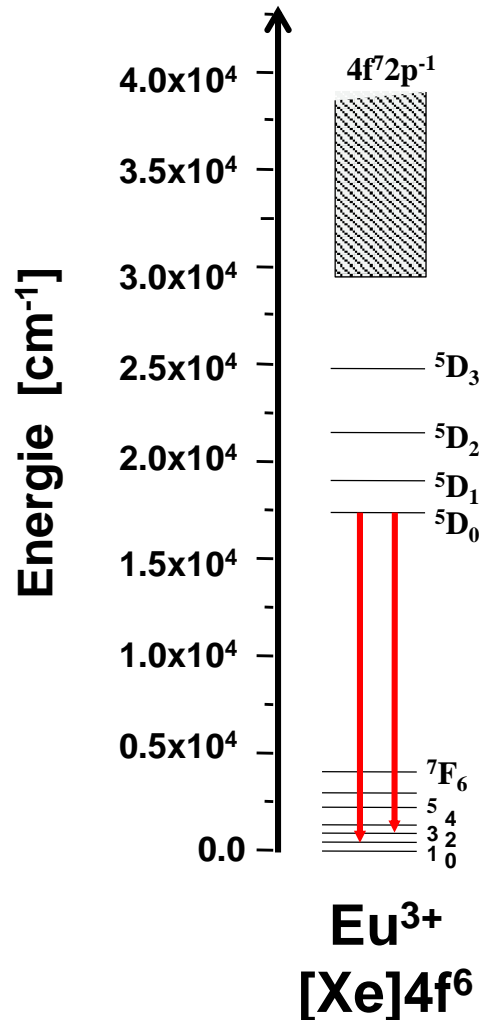
Leuchtstoff	CIE(1931) Farbpunkt	
	x	y
(Y,Gd) $\text{BO}_3$ :Eu	0.640	0.360
$\text{Y}_2\text{O}_3$ :Eu	0.641	0.344
$\text{YVO}_4$ :Eu	0.645	0.343
$\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ :Eu	0.650	0.342

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 $\text{Eu}^{3+}$ -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)

$\tau \sim 8 - 16$  ms

b) Keine Inversionssymmetrie

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

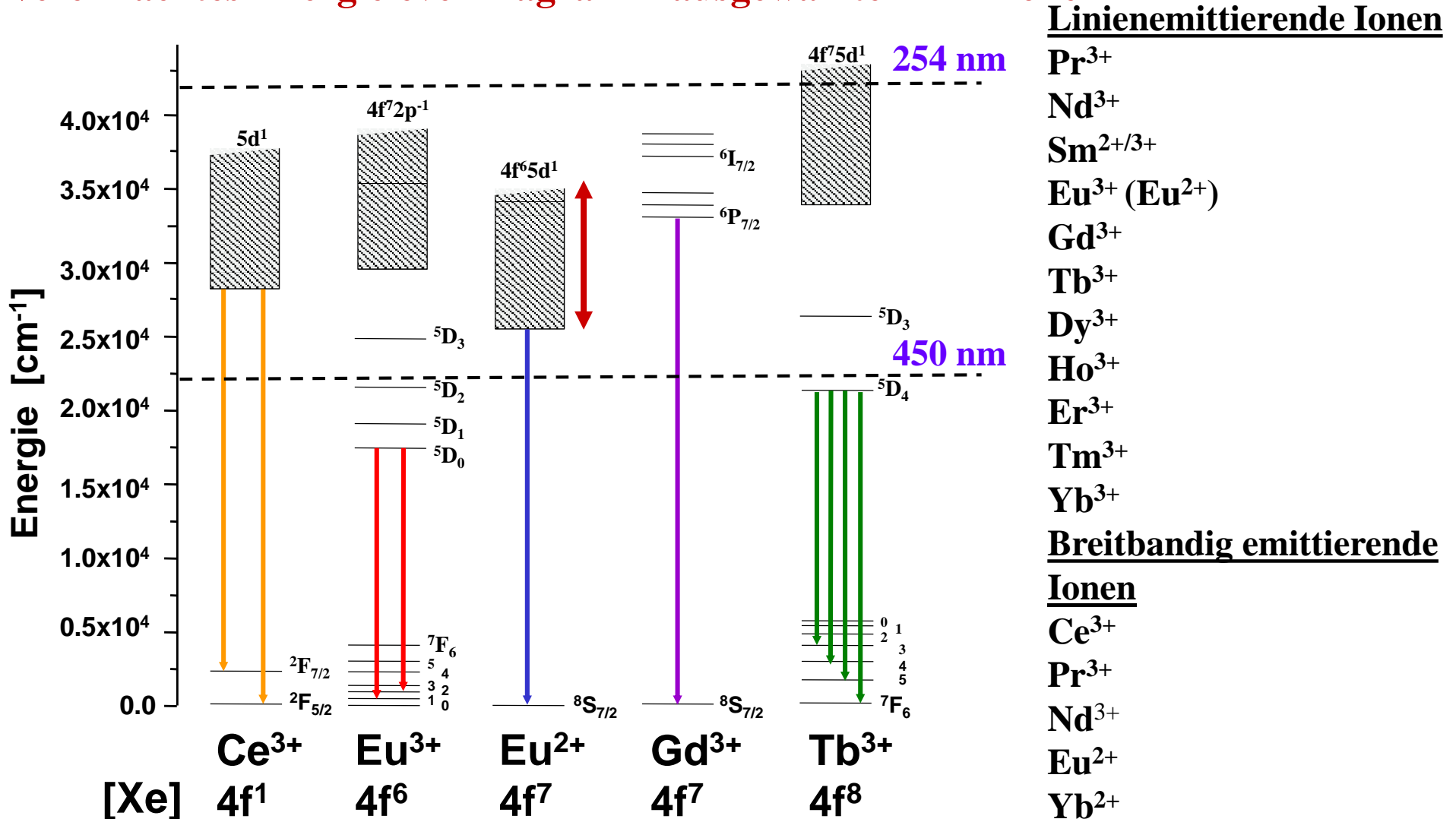
$\Delta J \leq 6$  ( $J_i = 0 \rightarrow J_f = 2, 4, 6$ )

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

$\tau \sim 2 - 5$  ms

# 8.12 Lumineszenz der Lanthanoide

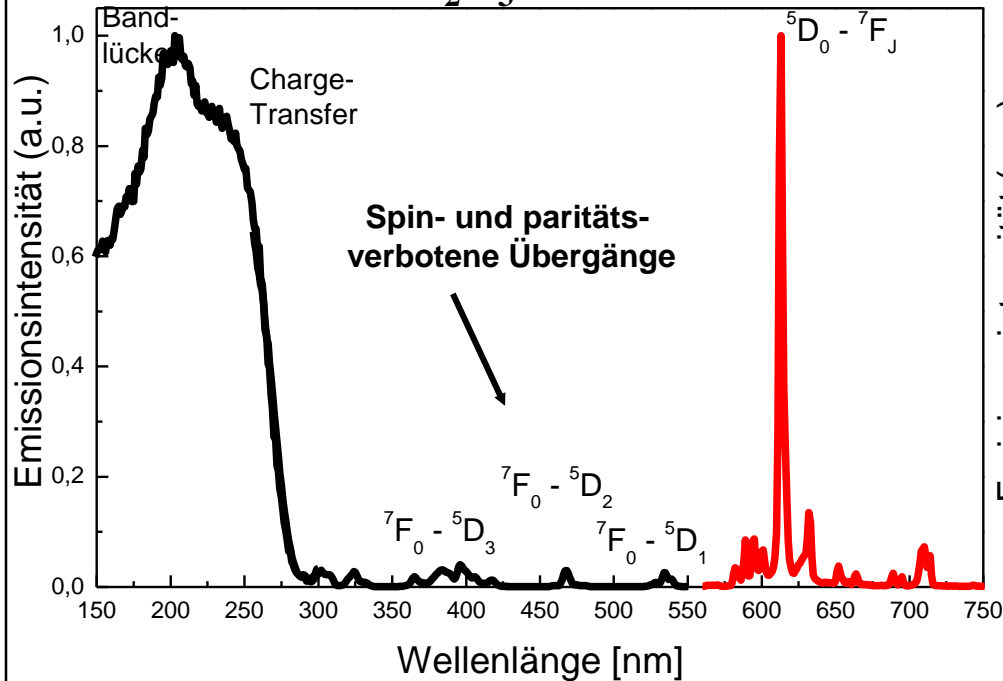
## Vereinfachtes Energielevel Diagramm ausgewählter Ln<sup>3+</sup>-Ionen



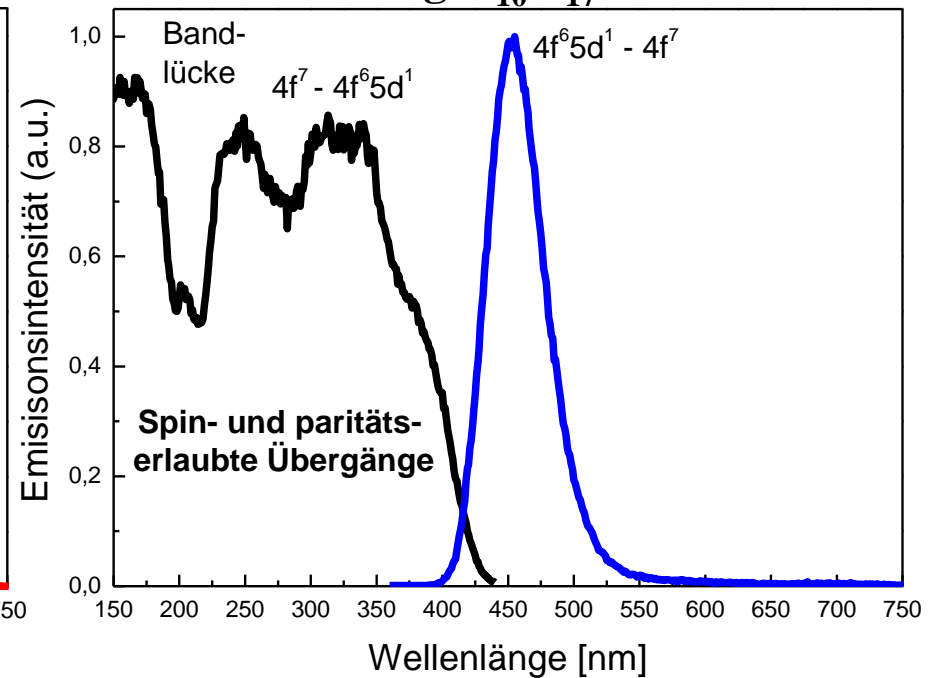
# 8.12 Lumineszenz der Lanthanoide

## Anregungs- und Emissionsspektren $\text{Eu}^{3+}$ - und $\text{Eu}^{2+}$ -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

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

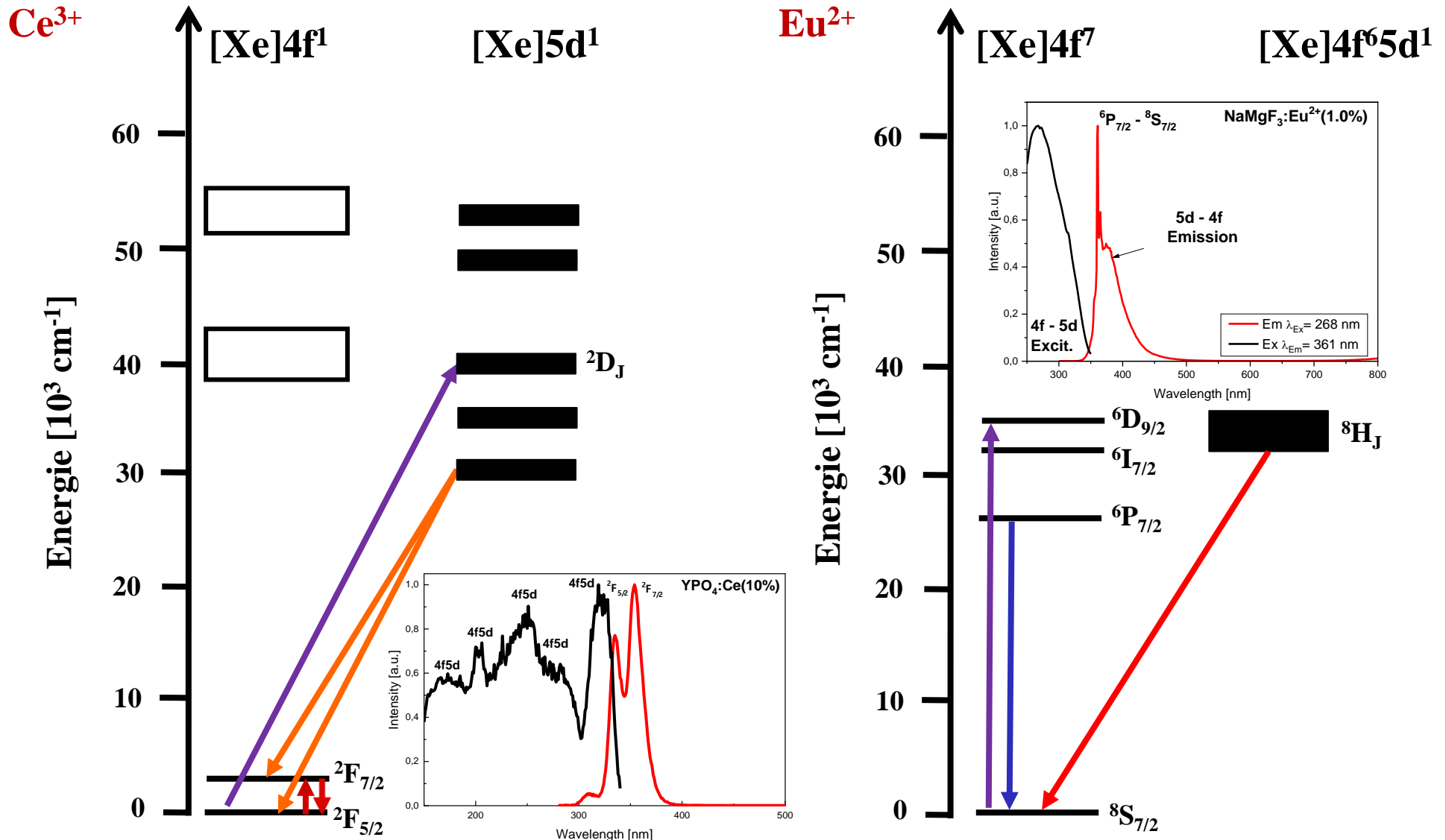
5d-4f

Starke CT Absorptionsbande (breit)

Starke 4f-5d Absorptionsbande (breit)

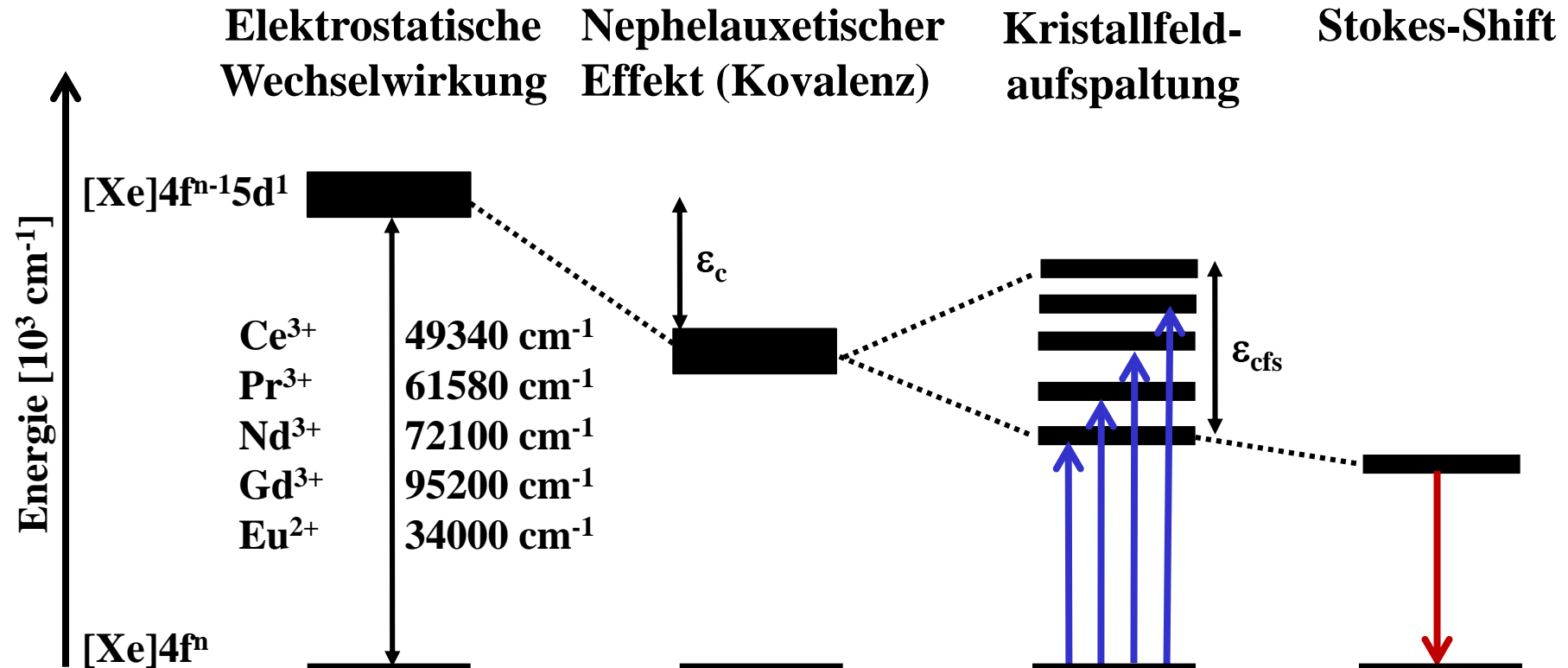
Schwache 4f-4f Absorptionslinie (schmal)

# 8.12 Lumineszenz der Lanthanoide



# 8.12 Lumineszenz der Lanthanoide

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



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

$\epsilon_{cfs}$ : 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

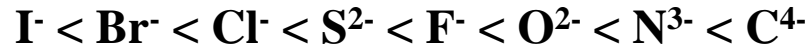
# 8.12 Lumineszenz der Lanthanoide

## 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)**

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

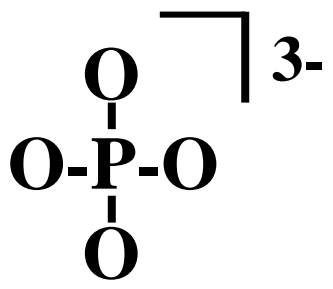
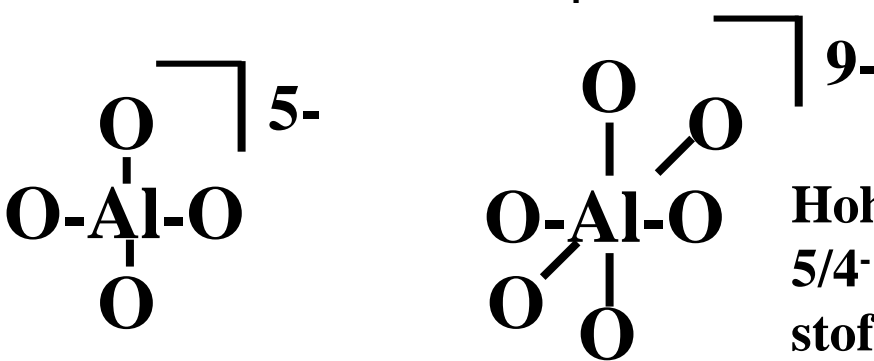
**R** = Kation-Anion Abstand

**Z** = Valenz des Anions

**e** = Ladung eines Elektrons

# 8.12 Lumineszenz der Lanthanoide

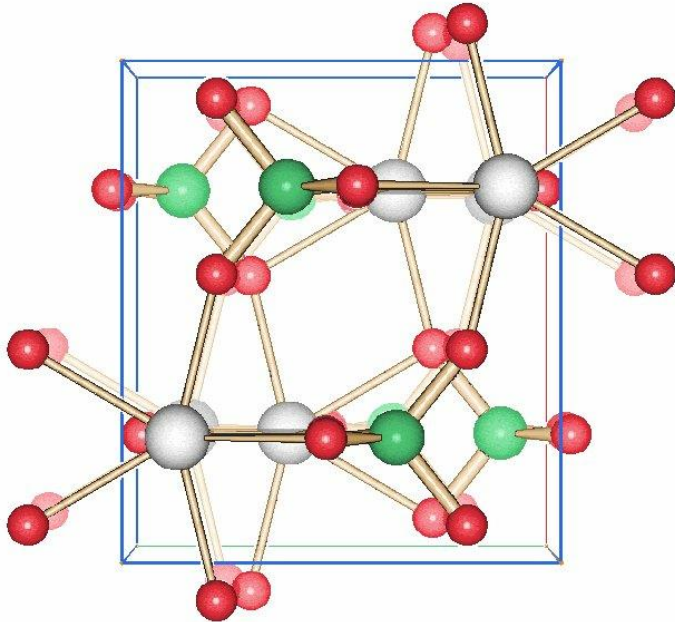
## Kovalenter Charakter ionischer Bindungen

Wirtsgitter	Kation	Art des Netzwerkbildners	
$\text{YPO}_4$	$\text{Y}^{3+}$	 <p>tetraedrische <math>\text{PO}_4^{3-}</math></p>	Niedrige Ladungsdichte $3/4^-$ pro Sauerstoff
$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	$\text{Y}^{3+}$	 <p>tetraedrische <math>\text{AlO}_4^{5-}</math> + oktaedrische <math>\text{AlO}_6^{9-}</math></p>	Hohe Ladungsdichte $5/4^-$ oder $9/4^-$ pro Sauerstoff
<b><math>\text{P}^{5+}</math> kompensiert die Ladung des <math>\text{O}^{2-}</math>-Anions stärker als <math>\text{Al}^{3+}</math></b>			



# 8.12 Lumineszenz der Lanthanoide

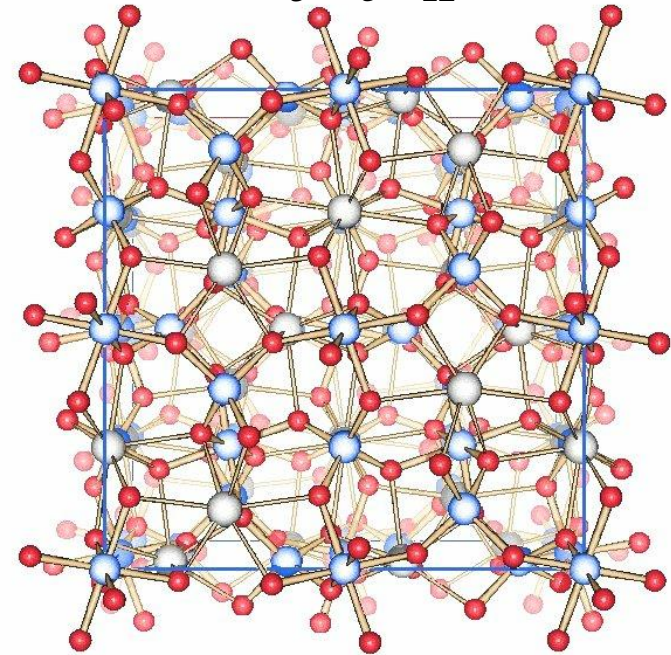
## Elektronendichte an den Anionen



4 x O(1)      7,248

4 x O(2)      7,193

**Niedrige Ladungsdichte am Sauerstoff**



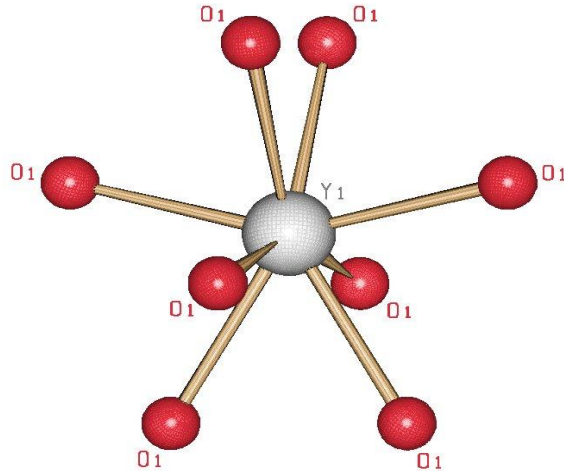
4 x O(1)      7,528

4 x O(2)      7,504

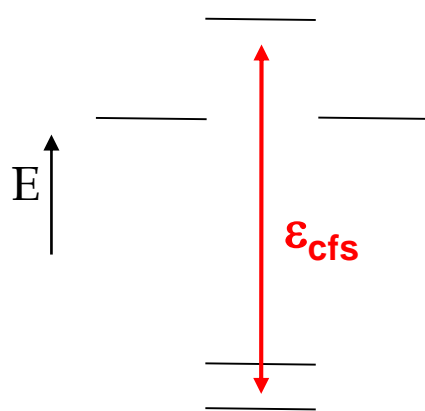
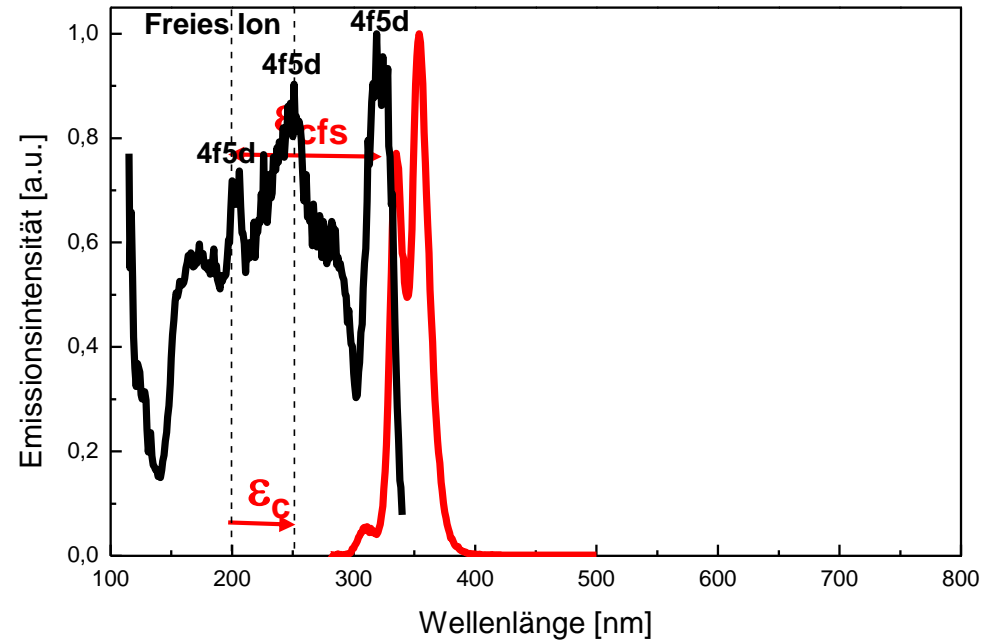
**Hohe Ladungsdichte am Sauerstoff**

# 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  $\sim 9600 \text{ cm}^{-1}$

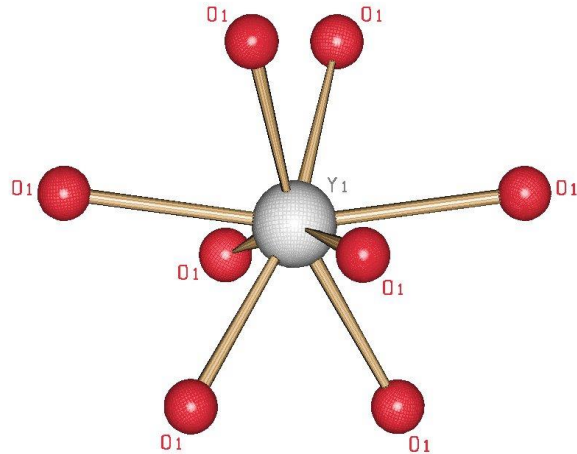
(P. Dorenbos, *Phys. Rev. B*, 64, 2001, 1251)

$\Rightarrow$  Großer energetischer 4f-5d Abstand

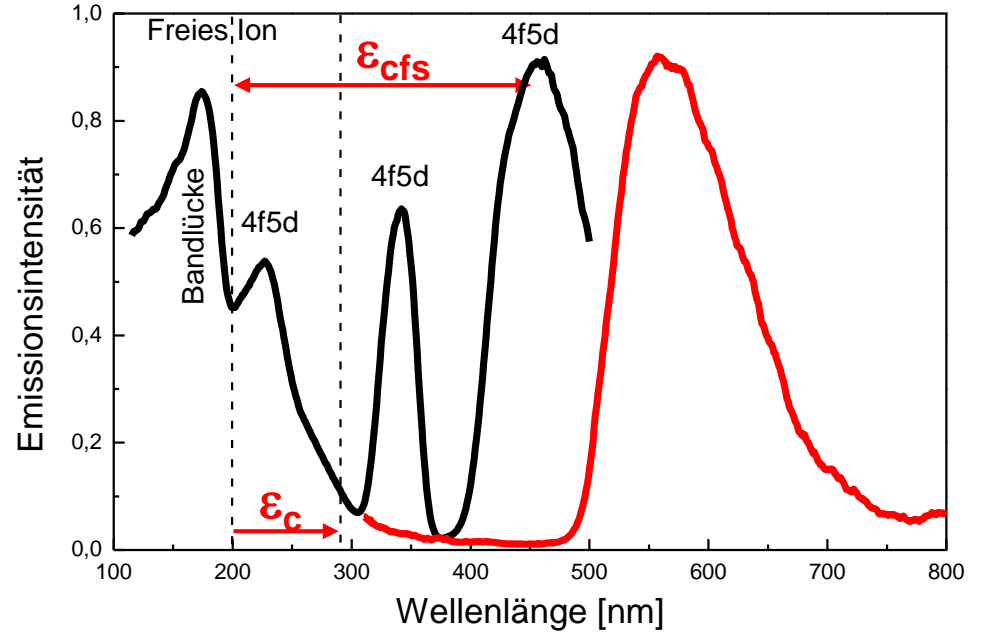
$\Rightarrow$  Emissionsbanden bei 335 und 355 nm

# 8.12 Lumineszenz der Lanthanoide

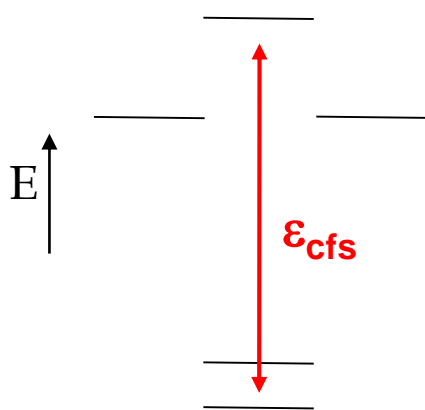
## Lumineszenz von $Y_3Al_5O_{12}:Ce$



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)

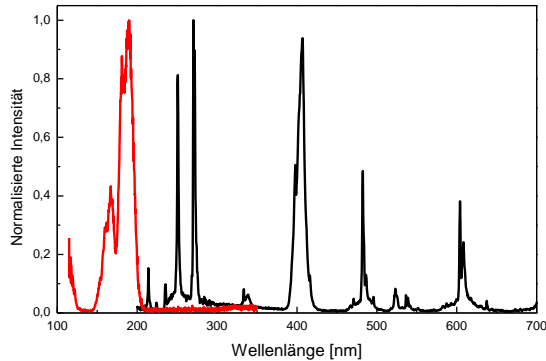
$\Rightarrow$  Geringer energetischer 4f-5d Abstand

$\Rightarrow$  Emissionsbande bei 560 nm

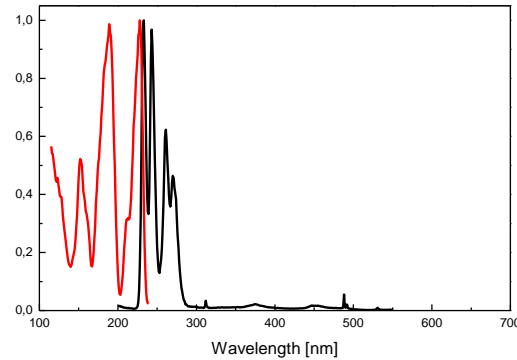
# 8.12 Lumineszenz der Lanthanoide

## Anregungs- und Emissionsspektren $\text{Pr}^{3+}$ -dotierter Leuchtstoffe

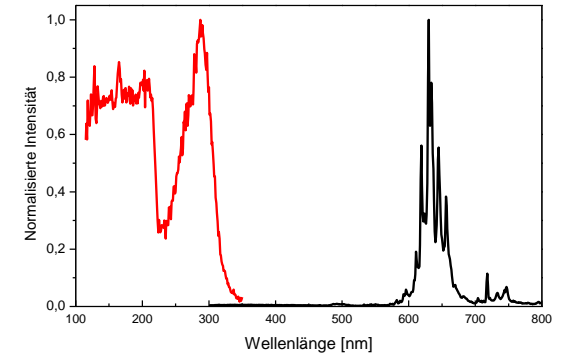
$\text{YF}_3:\text{Pr}$



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



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



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

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

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

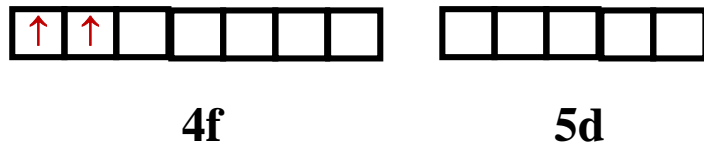
Die Gestalt des Lumineszenzspektrums von  $\text{Pr}^{3+}$   
hängt stark vom Wirtsgitter ab!

# 8.12 Lumineszenz der Lanthanoide

## Grundlagen der Pr<sup>3+</sup> Lumineszenz

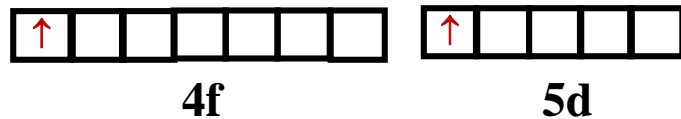
Pr<sup>3+</sup> Grundkonfiguration

[Xe]4f<sup>2</sup> → 13 SLJ-Niveaus



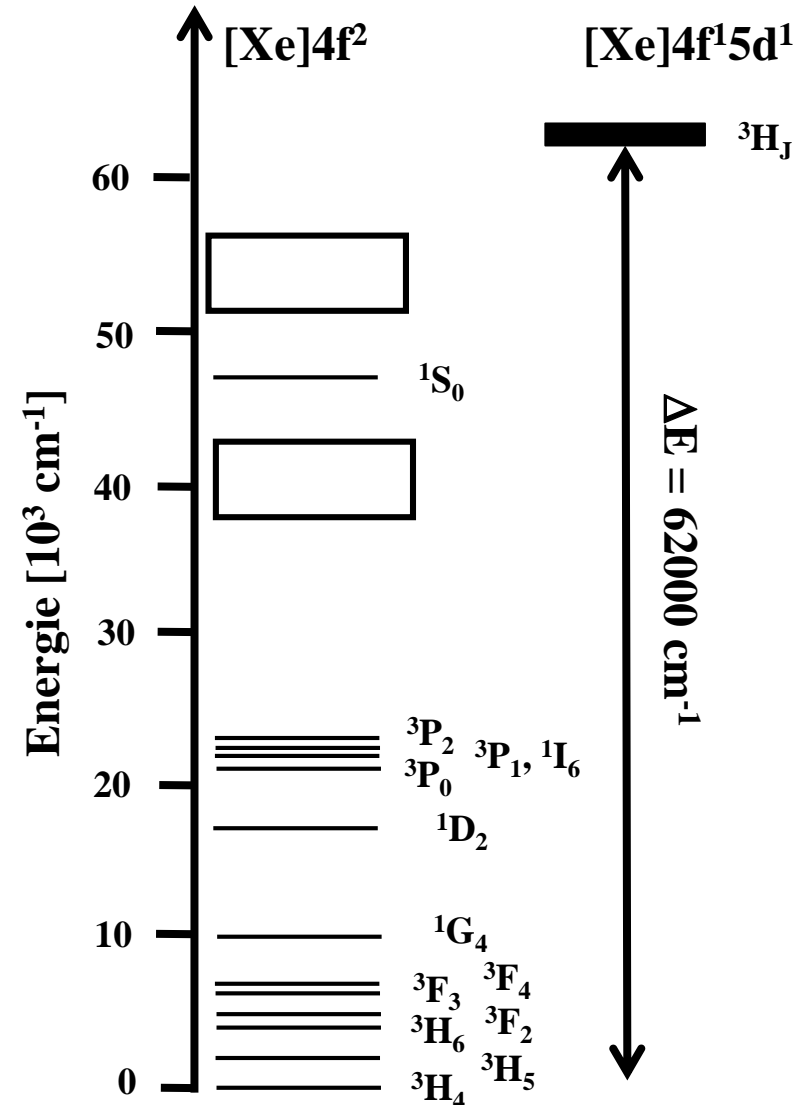
Pr<sup>3+</sup> Konfiguration des angeregten Zustandes

[Xe]4f<sup>1</sup>5d<sup>1</sup> → 2 SLJ-Niveaus



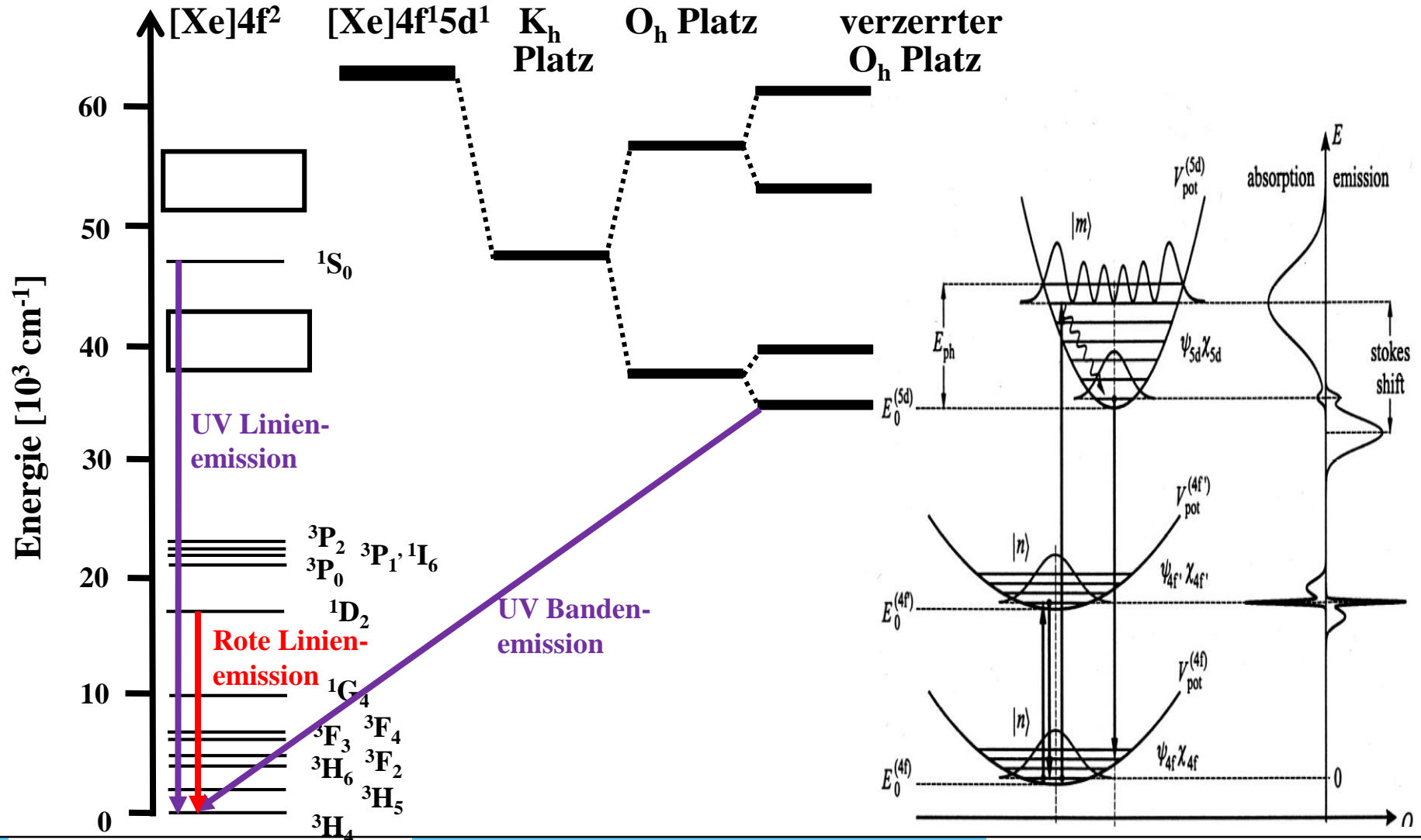
⇒ [Xe]4f<sup>2</sup> – [Xe]4f<sup>2</sup> Übergänge

⇒ [Xe]4f<sup>2</sup> – [Xe]4f<sup>1</sup>5d<sup>1</sup> Übergänge



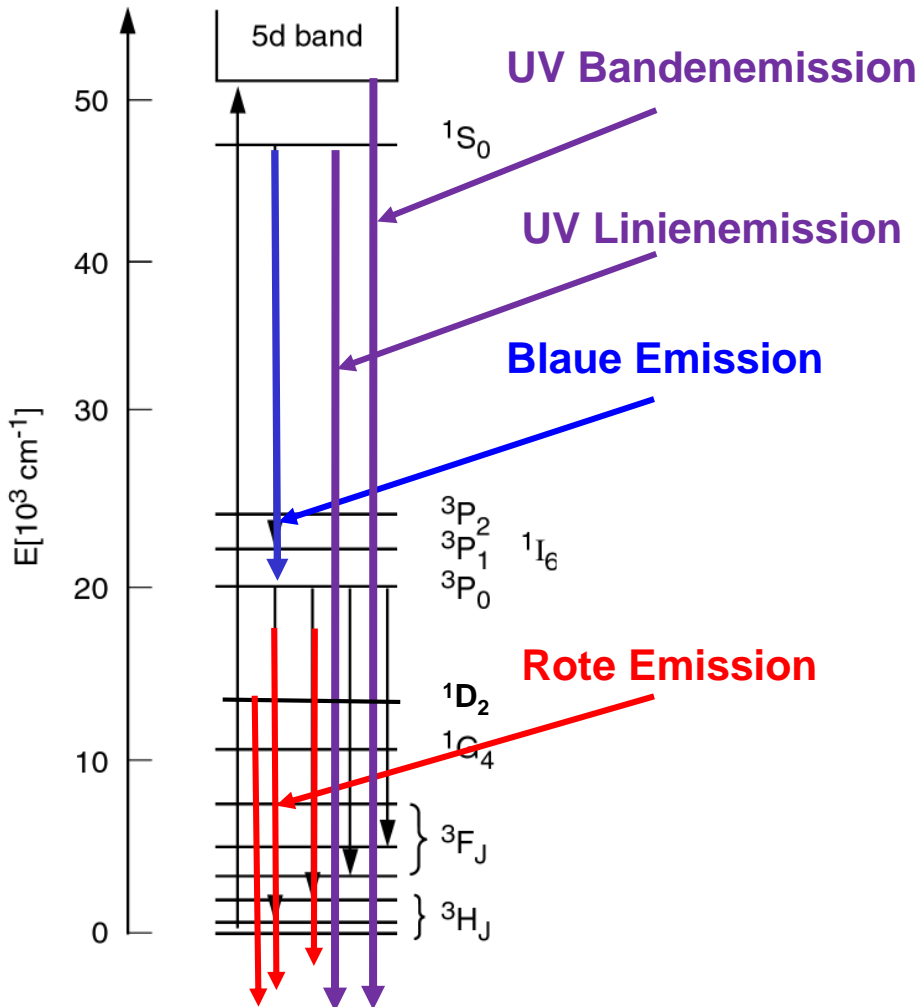
# 8.12 Lumineszenz der Lanthanoide

## Grundlagen der $\text{Pr}^{3+}$ Lumineszenz



# 8.12 Lumineszenz der Lanthanoide

## Emissionsspektren von Pr<sup>3+</sup> Leuchtstoffen <sup>1</sup>S<sub>0</sub> – <sup>2</sup>S+<sup>1</sup>L<sub>J</sub> Linienemission



YF<sub>3</sub>:Pr

NaYF<sub>4</sub>:Pr

SrAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>:Pr

LaMgB<sub>5</sub>O<sub>10</sub>:Pr

LaB<sub>3</sub>O<sub>6</sub>:Pr

213, 236

252, 271

407 nm

<sup>1</sup>S<sub>0</sub> – <sup>2</sup>S+<sup>1</sup>L<sub>J</sub> Linien- und 4f<sup>1</sup>5d<sup>1</sup> – 4f<sup>2</sup> Bandenemission

KY<sub>3</sub>F<sub>10</sub>:Pr

240, 250, 271 nm

4f<sup>1</sup>5d<sup>1</sup> – 4f<sup>2</sup> Bandenemission

LiYF<sub>4</sub>:Pr

218 nm

YPO<sub>4</sub>:Pr

232 nm

KYF<sub>4</sub>:Pr

235 nm

YAIO<sub>3</sub>:Pr

245 nm

YBO<sub>3</sub>:Pr

263 nm

Lu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Pr

273 nm

Lu<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Pr

310 nm

Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Pr

320 nm + Linienemission

<sup>1</sup>D<sub>2</sub> – <sup>3</sup>H<sub>J</sub> Linienemission

Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Pr

615 nm

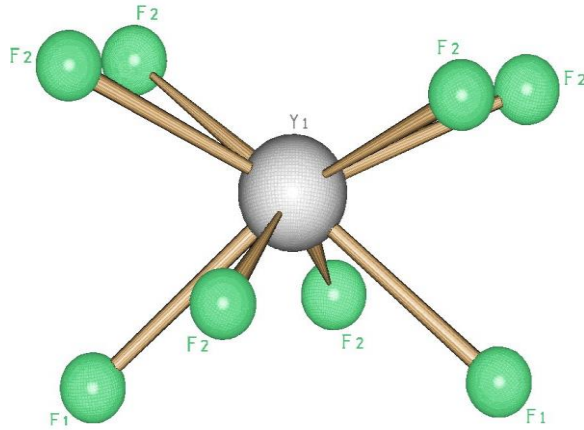
CaTiO<sub>3</sub>:Pr,Na

615 nm

Energie der niedrigsten Kristallfeldkomponente der [Xe]4f<sup>1</sup>5d<sup>1</sup> 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

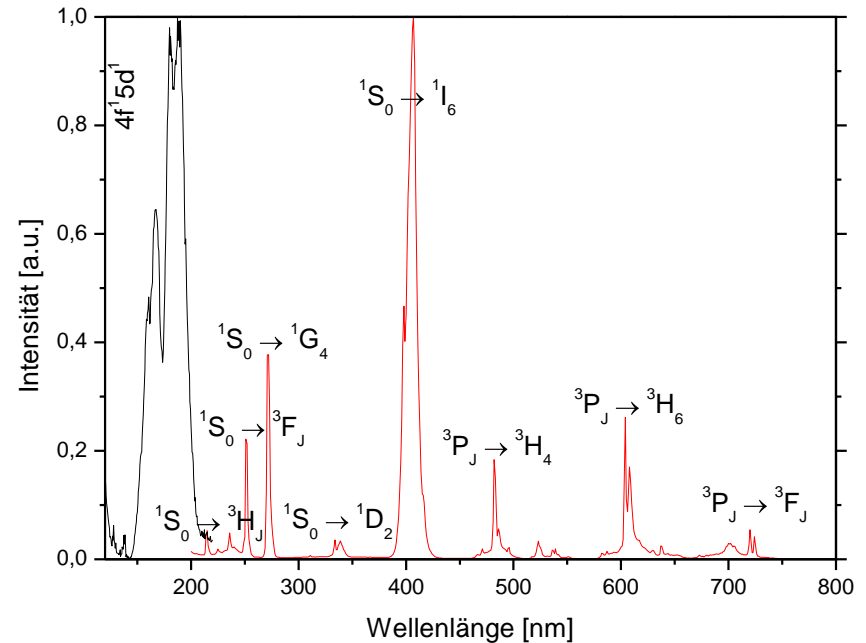
2x 2.31 Å

KFA

~ 8000  $\text{cm}^{-1}$

Nephelaux. Effekt

~ 5600  $\text{cm}^{-1}$



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

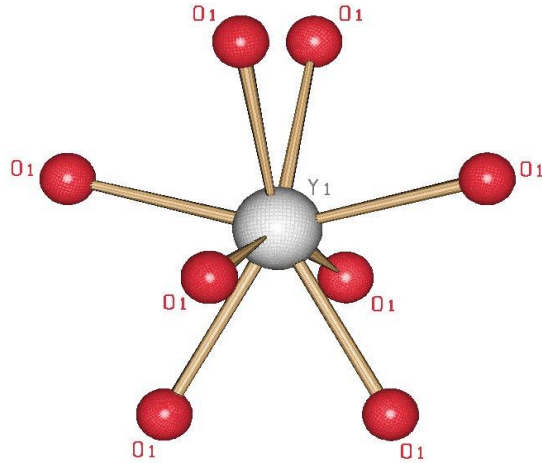
$\Rightarrow E(4f^15d^1) > E(^1S_0)$

$\Rightarrow ^1S_0 - ^{2S+1}L_J$  Linienemission

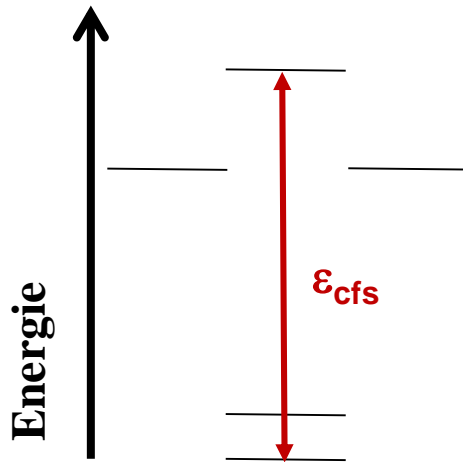
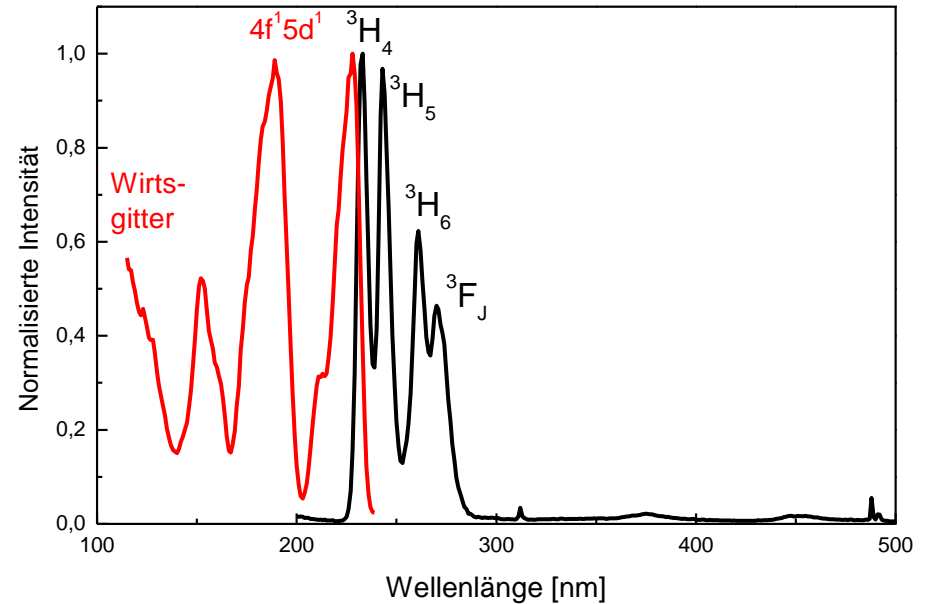


# 8.12 Lumineszenz der Lanthanoide

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



Verzerrt dodekaedrisch



Y-O Abstände

4x 2.24 Å

4x 2.24 Å

KFA

~ 12000  $\text{cm}^{-1}$

Nephelaux. Effekt

~ 9600  $\text{cm}^{-1}$

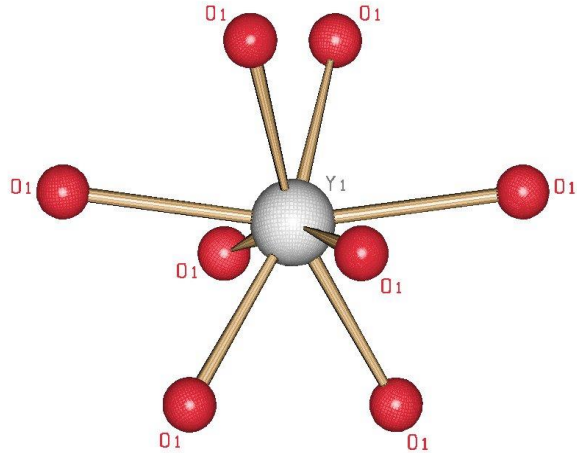
**KFA + Nephelaux. Effekt verringern die Energie der niedrigsten Kristallfeldkomponente der  $[\text{Xe}]4f^15d^1$  Konfiguration um  $\sim 16000 \text{ cm}^{-1}$**

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

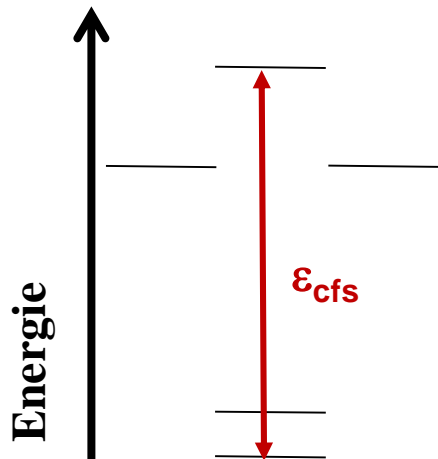
$\Rightarrow [\text{Xe}]4f^15d^1 - [\text{Xe}]4f^2$  Bandenemission

# 8.12 Lumineszenz der Lanthanoide

## Lumineszenz von $Y_3Al_5O_{12}:Pr$



Verzerrt dodekaedrisch



Y-O Abstände

4x 2.30 Å

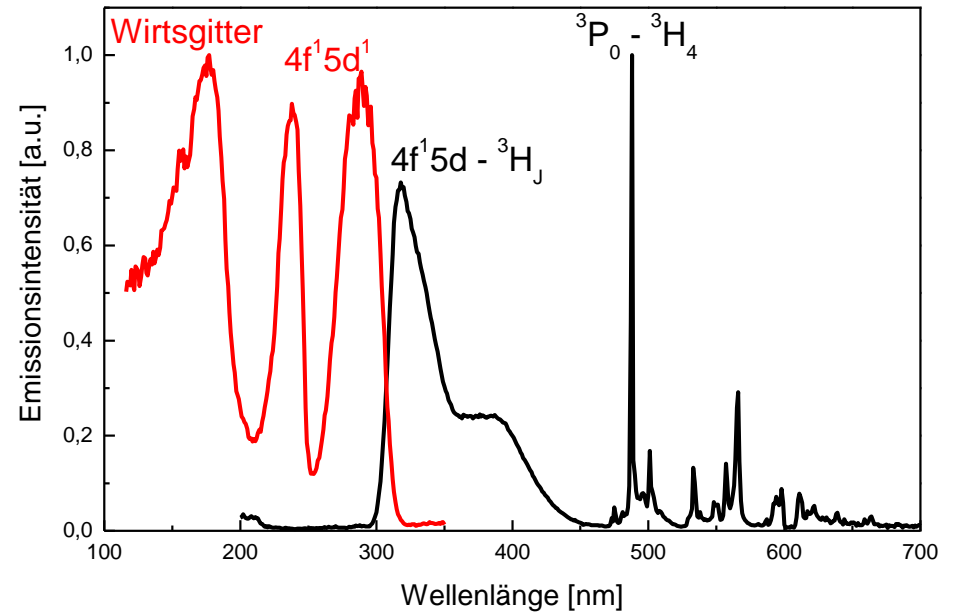
4x 2.44 Å

KFA

~ 22500 cm<sup>-1</sup>

Neph.aux. Effekt

~ 14700 cm<sup>-1</sup>



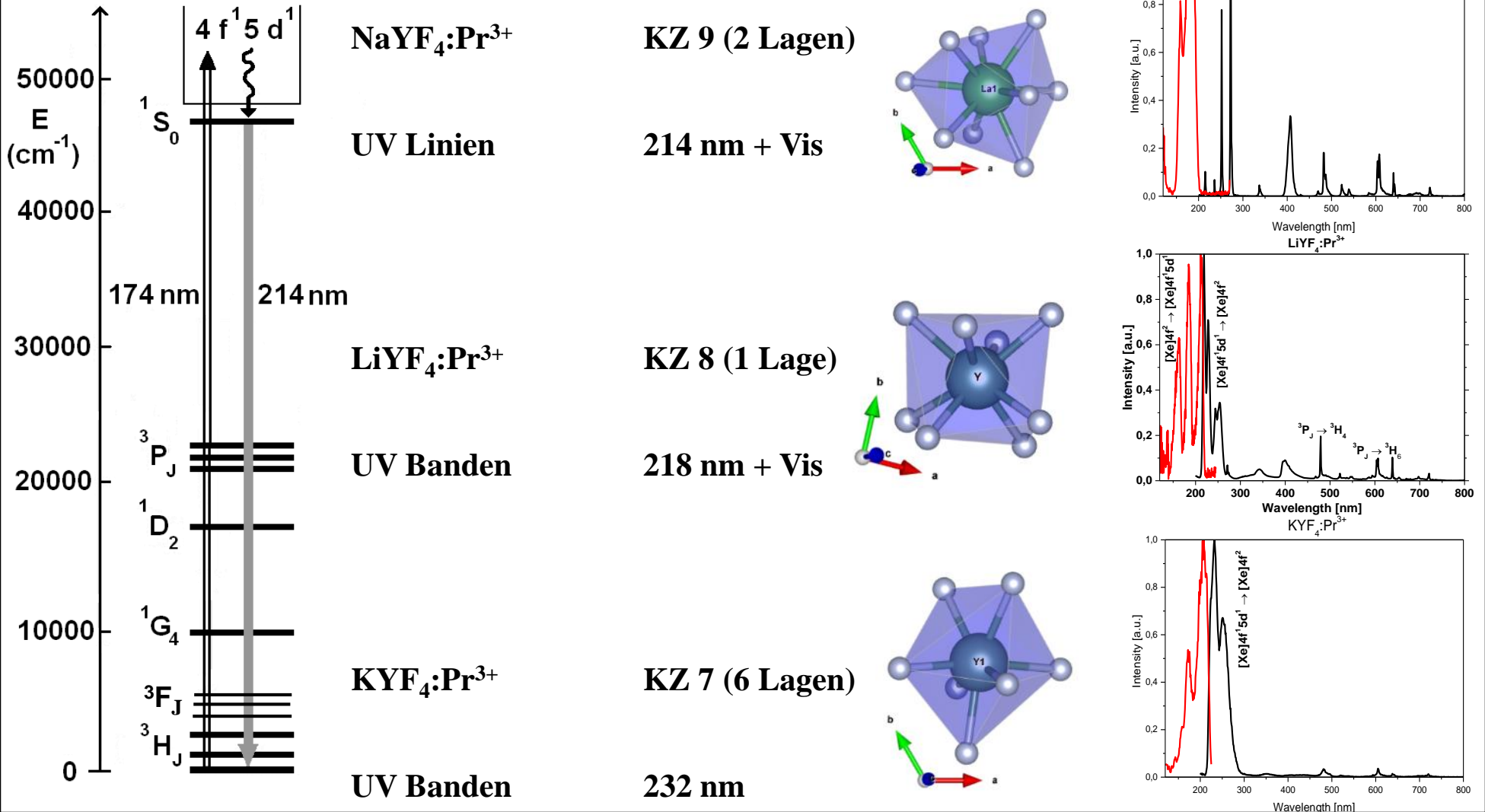
**KFA + Nephelaux. Effekt verringern die Energie der niedrigsten Kristallfeldkomponente der  $[Xe]4f^1 5d^1$  Konfiguration um ~ 26000 cm<sup>-1</sup>**

**⇒  $E(4f^1 5d^1) \ll E(^1S_0)$**

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

# 8.12 Luminescence of Rare Earth Ions

## Lumineszenz von $\text{Pr}^{3+}$ doptierten 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)

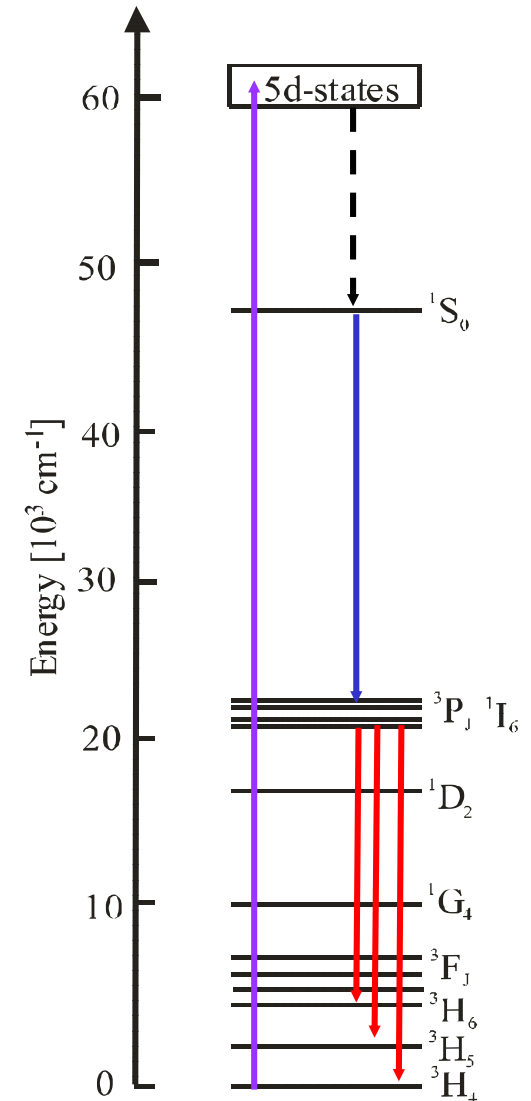
*A.M. Srivastava, D.A. Doughty, W.W. Beers (GE)*

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

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

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

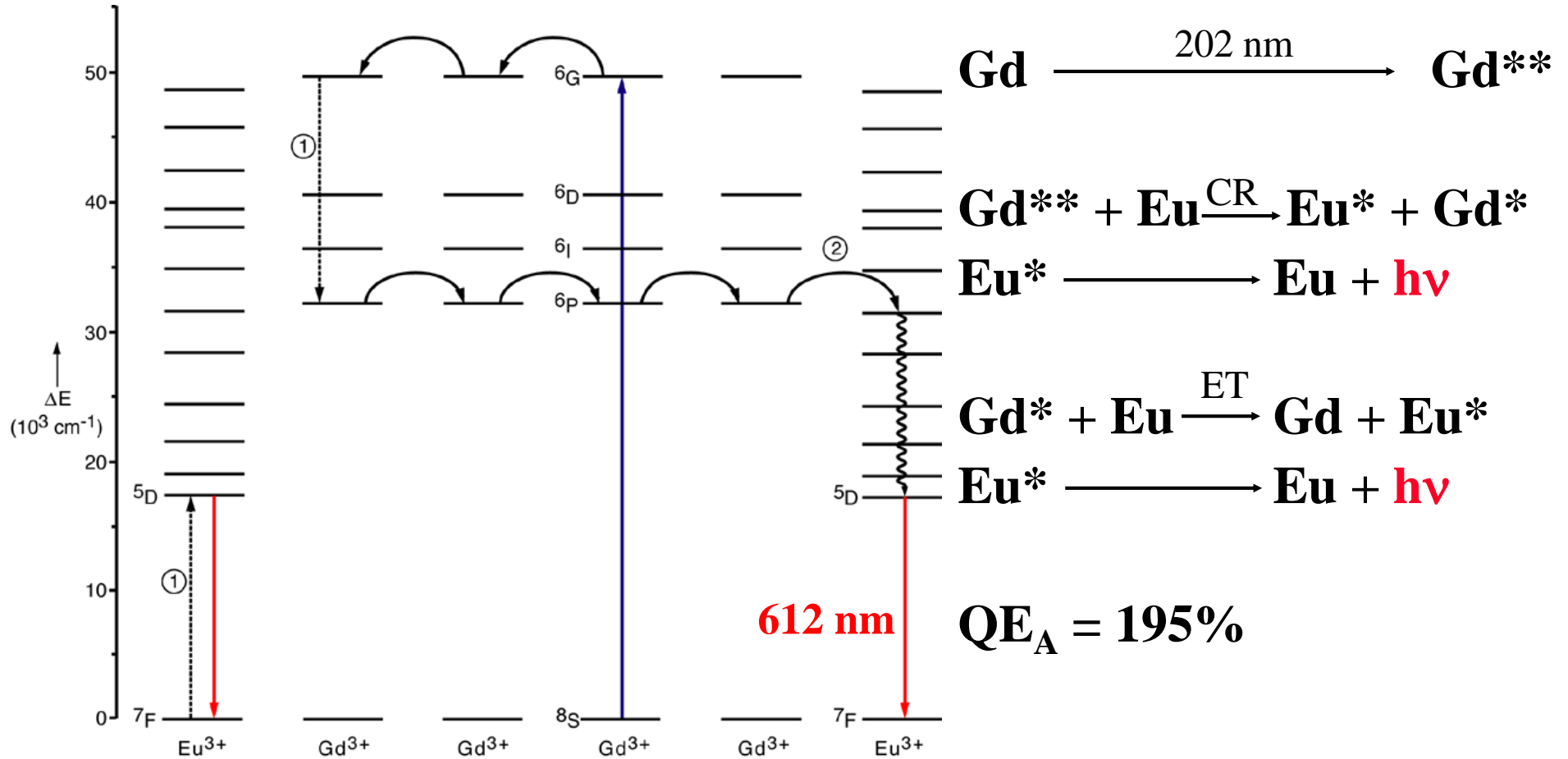
$\text{LaB}_3\text{O}_6:\text{Pr}$



# 8.13 Down-Conversion

Beispiel:  $\text{LiGdF}_4:\text{Eu}$

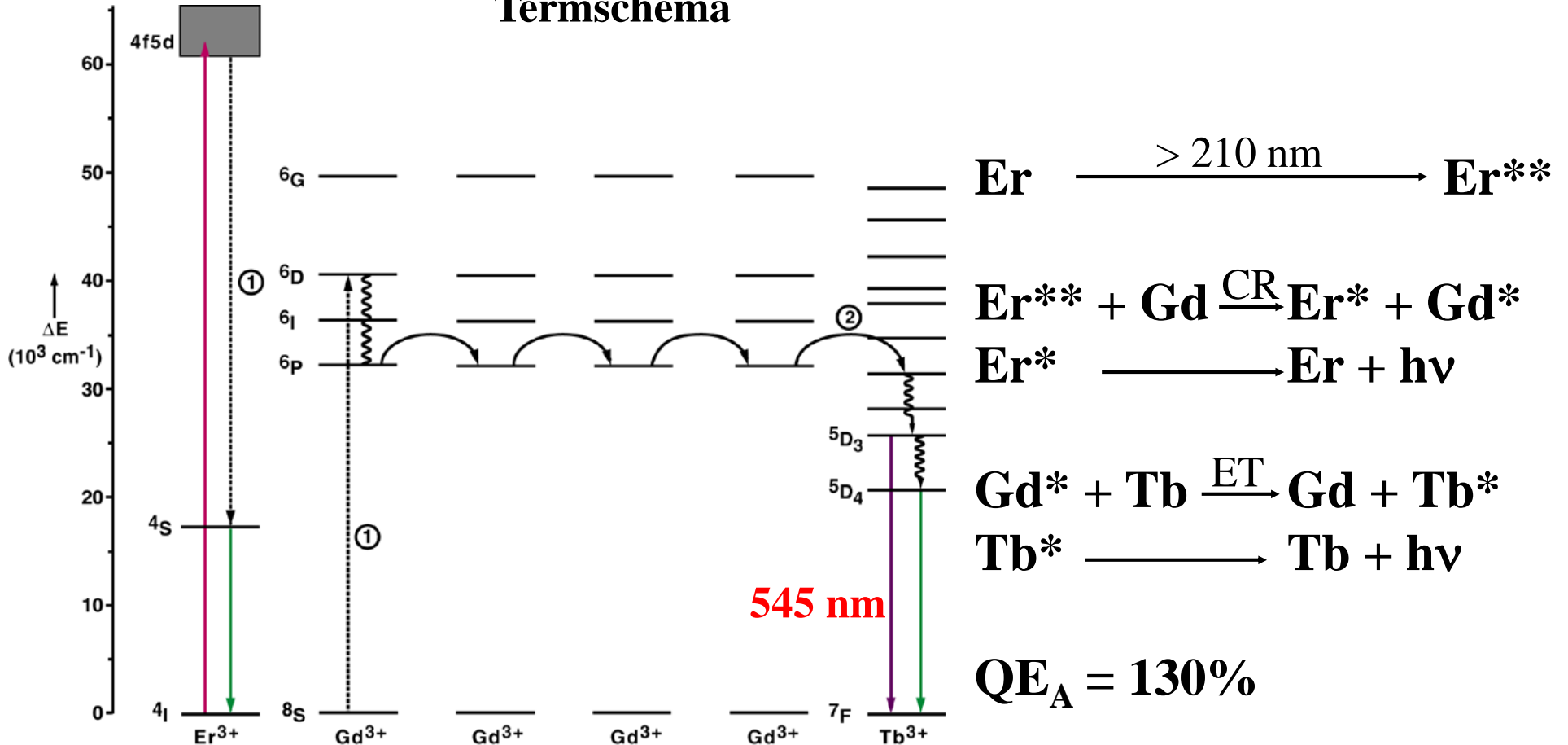
Termschema



# 8.13 Down-Conversion

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

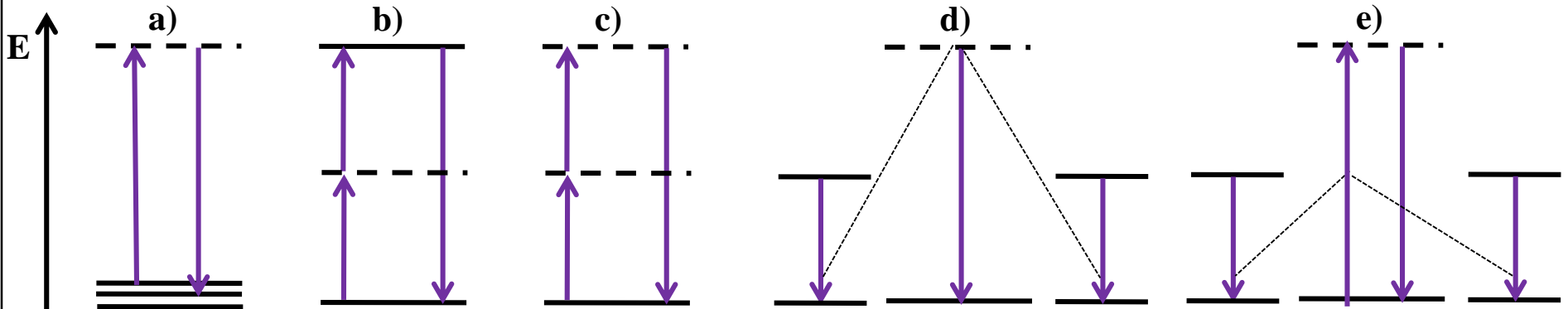
Termschema



# 8.14 Up-Conversion

## Mechanismen (Anorganische Materialien)

Typ	Beispiel	Effizienz [ $\text{cm}^2\text{W}^{-1}$ ]
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)	$\text{KH}_2\text{PO}_4$ , $\text{KNbO}_3$	$\sim 10^{-11}$
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	$\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$	$\sim 10^{-1}$

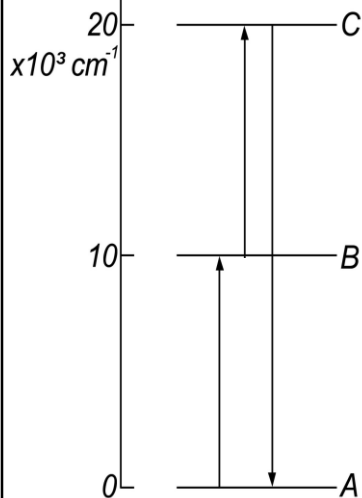


# 8.14 Up-Conversion

## Mechanismen (Anorganische Materialien)

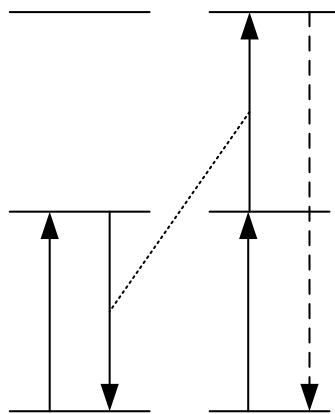
**f) Excited State Absorption (ESA)**  
 Subsequent absorption of  
 2 Photons: Ground state absorption  
 and then ESA  
 Single RE ion involved

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



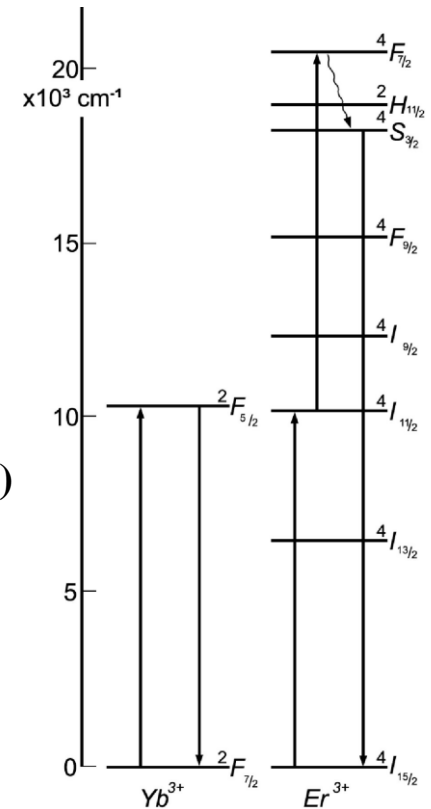
**g) Energietransfer**  
 Up-conversion (ETU)  
 Ground state absorption and  
 energy transfer Up-conversion  
 Two identical RE ions involved

**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%  $\text{Yb}^{3+}$   
 1-5%  $\text{Er}^{3+}$  or  $\text{Tm}^{3+}$ )

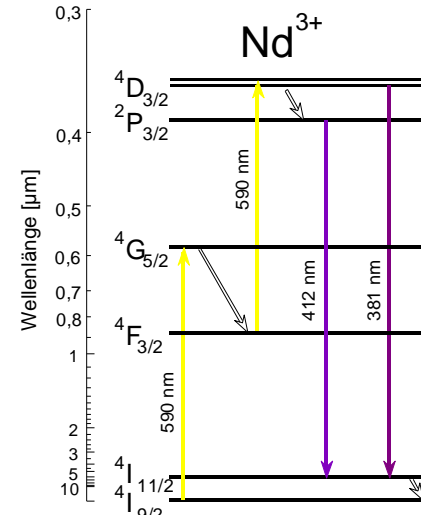
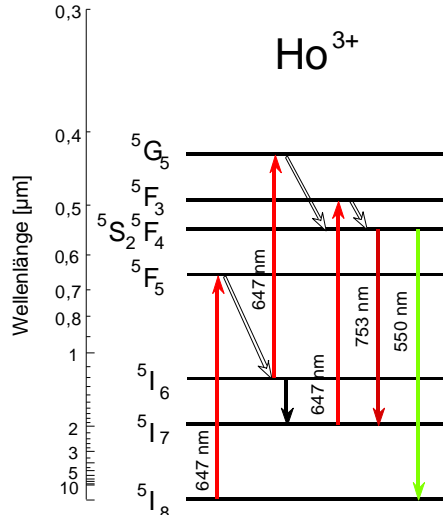
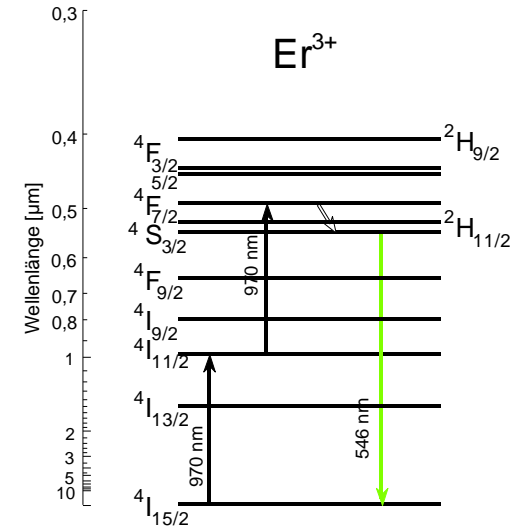
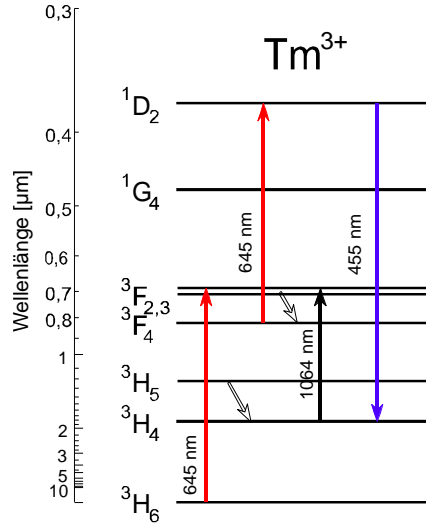
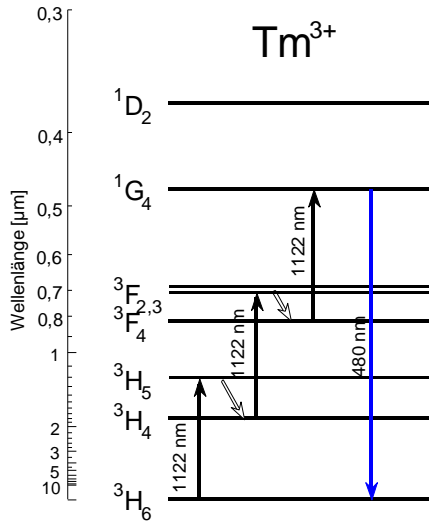


**Umsetzung von IR in sichtbare Strahlung**  
 (in Frequenzvervielfachern, Laserdioden, Nachtsichtgläsern)



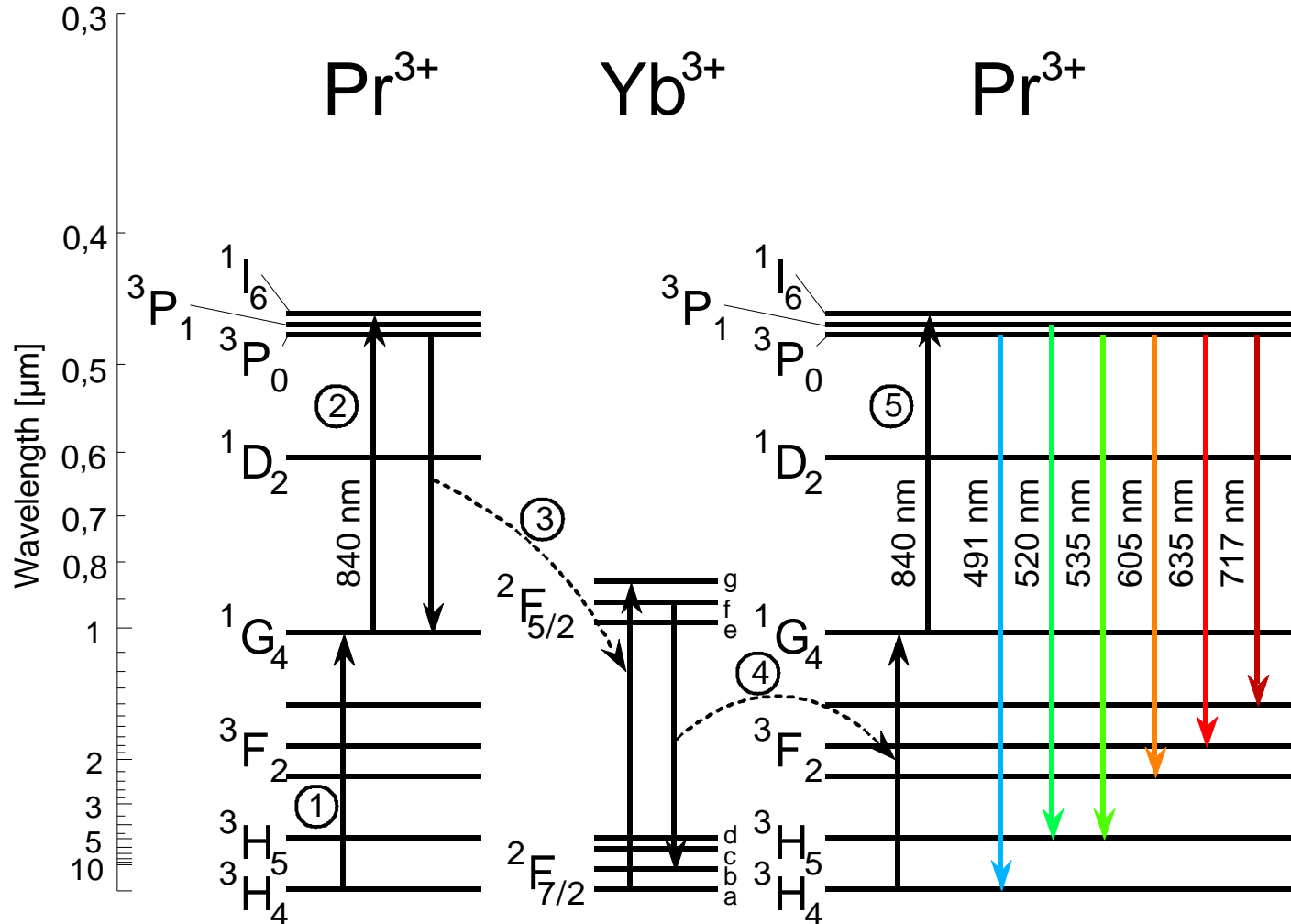
# 8.14 Up-Conversion

## SE<sup>3+</sup> Up-converter für NIR zu VIS



# 8.14 Up-Conversion

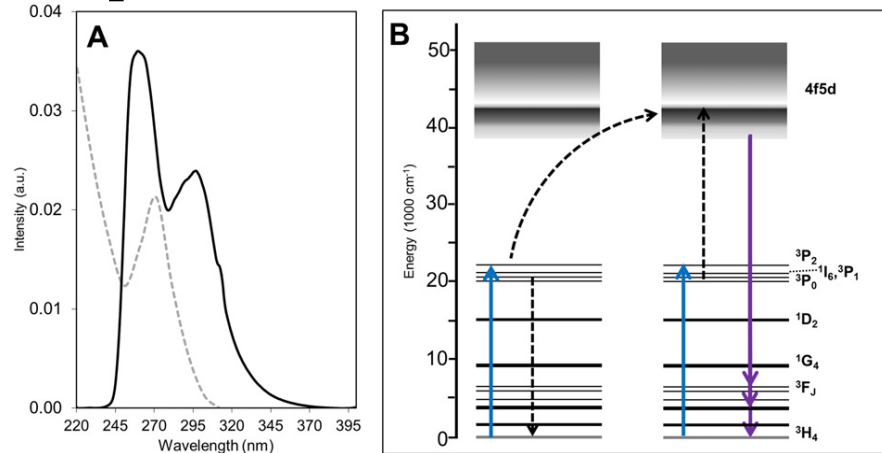
## Yb<sup>3+</sup> als Sensibilisator für Er<sup>3+</sup> und Pr<sup>3+</sup> Up-converter



# 8.14 Up-Conversion

## Pr<sup>3+</sup> aktivierte VIS-to-UV up-Konverter

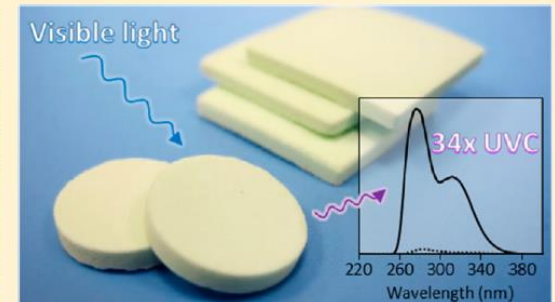
Beispiel: ETU via 445 nm Laserdioden + Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Pr,Li Ceramic, Georgia, Atlanta



### 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 Pr<sup>3+</sup> and Li<sup>+</sup>. 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.

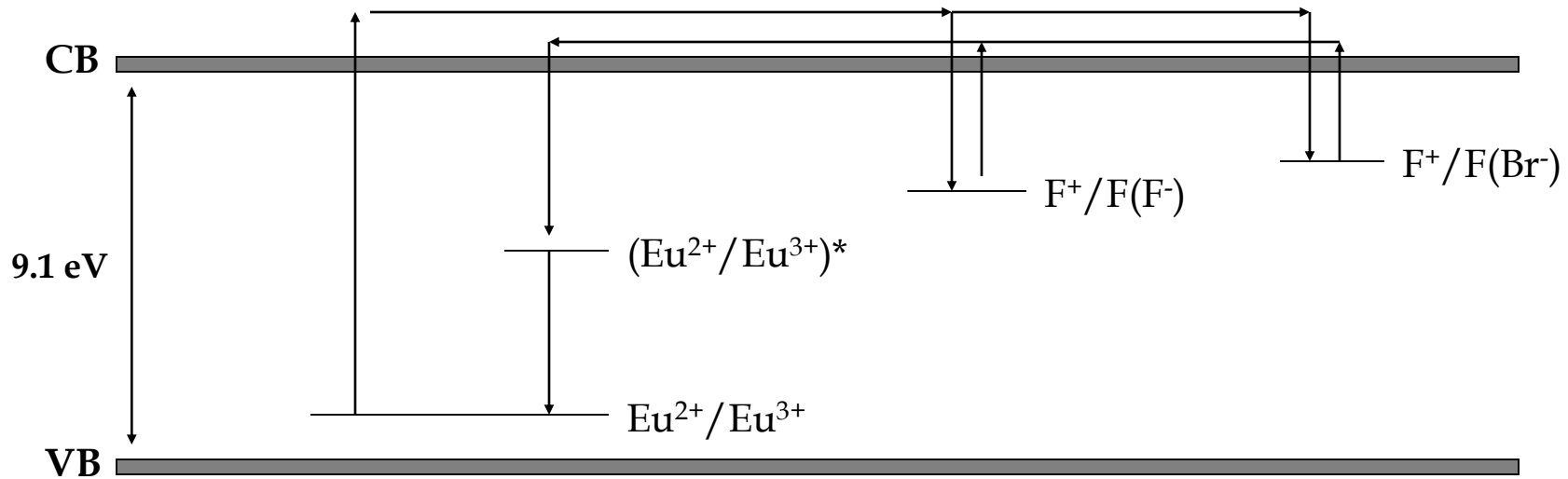


# 8.15 Afterglow

**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)



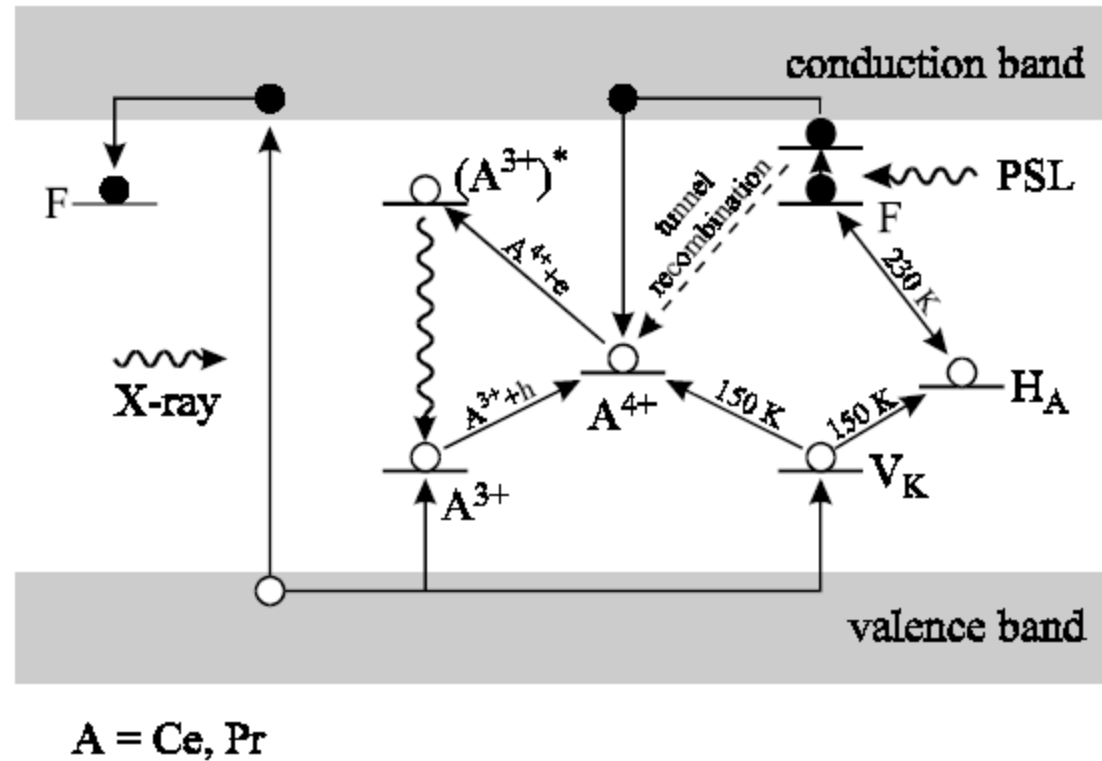
**Beispiel:**  $\text{Ba}(\text{F},\text{Br}):\text{Eu}$

**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)



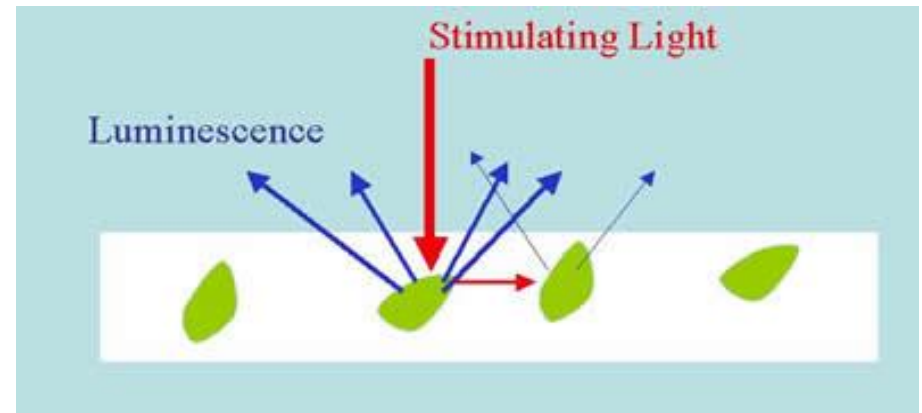
Literatur: Th. Pawlik and J.-M. Spaeth, J. Appl. Phys. 82 (9), 4236 (1997)

# 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

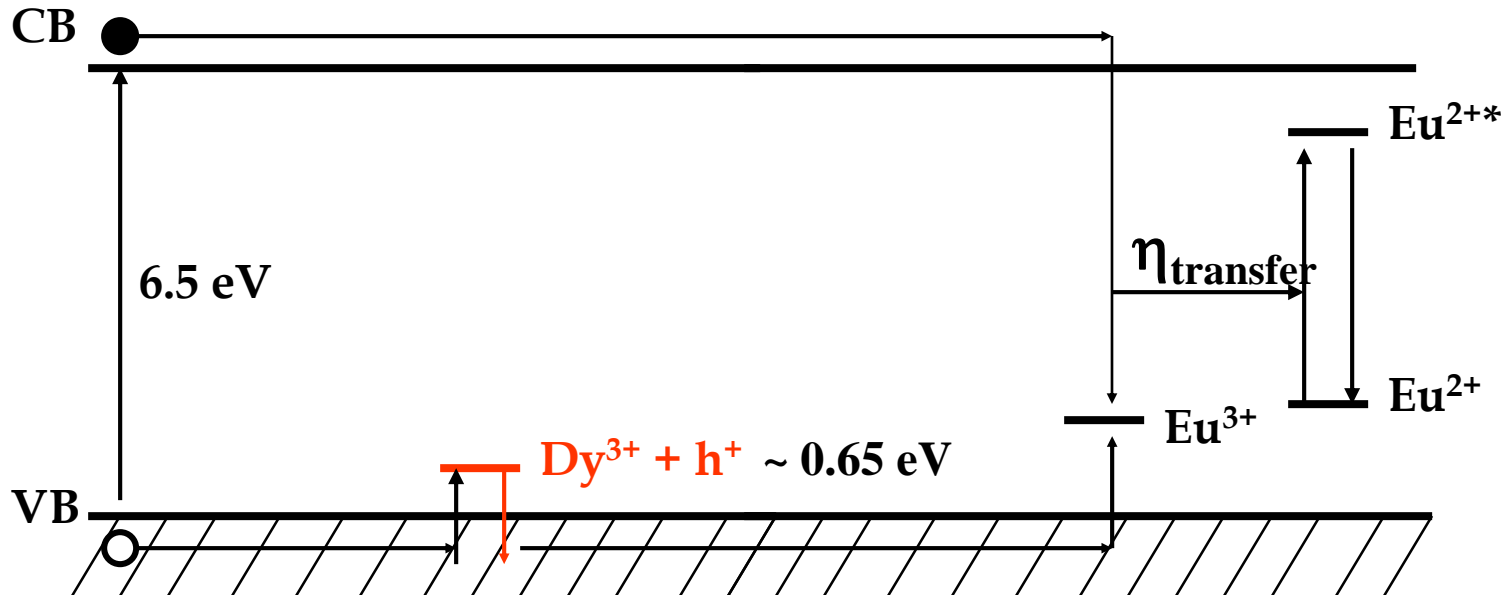
### Etablierte Materialien

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

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

