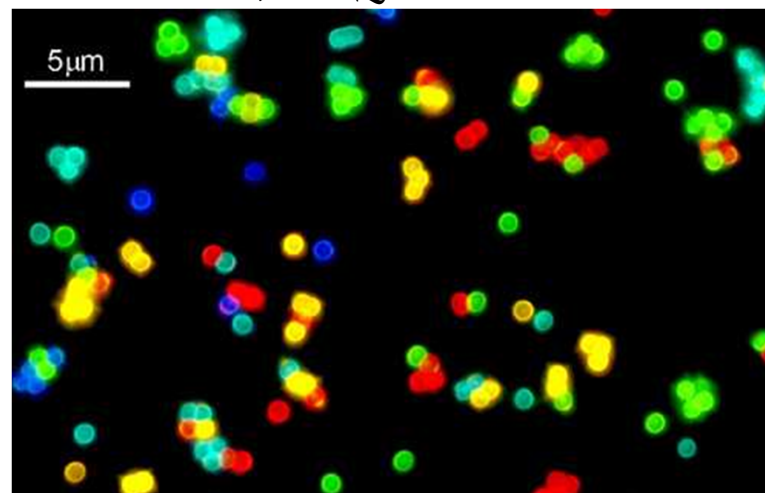


# 7. Leuchtstoffe

## Inhalt

- 7.1 Geschichte
- 7.2 Definition und Funktionsweise
- 7.3 Lumineszenzmechanismen
- 7.4 Chemische Zusammensetzung
- 7.5 Zusammensetzung und Funktion
- 7.6 Anwendungen
- 7.7 Breitbandleuchtstoffe
- 7.8 Linienleuchtstoffe
- 7.9 UV-A Leuchtstoffe
- 7.10 UV-B Leuchtstoffe
- 7.11 UV-C Leuchtstoffe
- 7.12 IR-A Leuchtstoffe

*Cd(S,Se) Quantum Dots*



# 7.1 Geschichte

## Einige Meilensteine

- Stein von Bologna: Barit (**Galilei 1600**)
- Entdeckung des Phosphors (Phosphoreszenz) (**Brand 1669**)
- Erster Leuchtstoff durch Reaktion von Muschelschalen mit Schwefel (**Canton 1768**)
- Verwendung eines Leuchtstoffes in Kombination mit einer Hg-Entladung (**Becquerel 1859**)
- Patent zur Anwendung von  $\text{CaWO}_4$  in Leuchtstofflampen (**Edison 1896**)
- Fluoreszenzlampen mit  $\text{MgWO}_4 + (\text{Zn,Be})_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$  (**GE 1938**)
- Entwicklung von  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F,Cl}):\text{Sb,Mn}$  (**McKeag 1942**)
- $\text{ZnS:Ag}$ ,  $(\text{Zn,Be})_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$  und  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Mn}$  für erste Farb-CRT (**1958**)
- Fluoreszenzlampen mit Eu- und Tb-Leuchtstoffen (**Verstegen 1974**)
- Erstes oxidisches Nachleuchtpigment  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$  (**Nemoto 1993**)
- Nitridische Leuchtstoffe (**Schnick 1995**)
- Transparente Konverterkeramiken für LEDs (**Philips 2007**)
- Schmalbandiger Rotemitter  $\text{Sr}[\text{LiAl}_3\text{N}_4]:\text{Eu}$  (**Schnick 2014**)

## 7.2 Definition und Funktionsweise

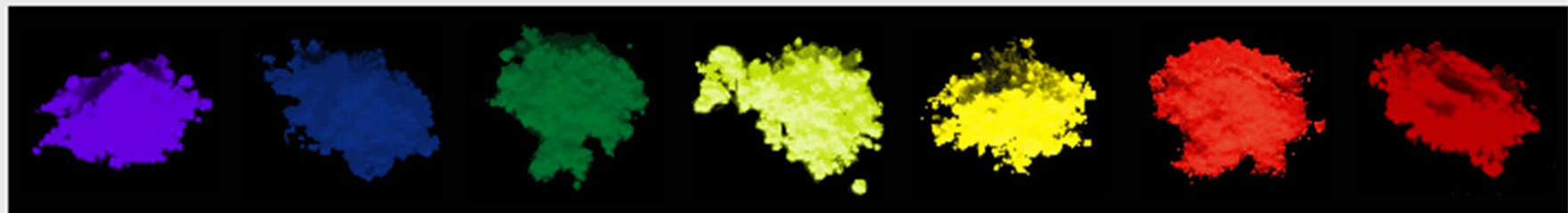
### Definition

Ein Leuchtstoff (engl.: Phosphor) ist ein mikro- oder nanoskaliges Pigment, das nach der Anregung durch Strahlung (NIR-, VIS-, UV-, Röntgen-, Gamma-), Hochenergiepartikeln oder Materieschwingungen, elektromagnetische Strahlung im nicht-thermischen Gleichgewicht aussendet.

Im Tageslicht



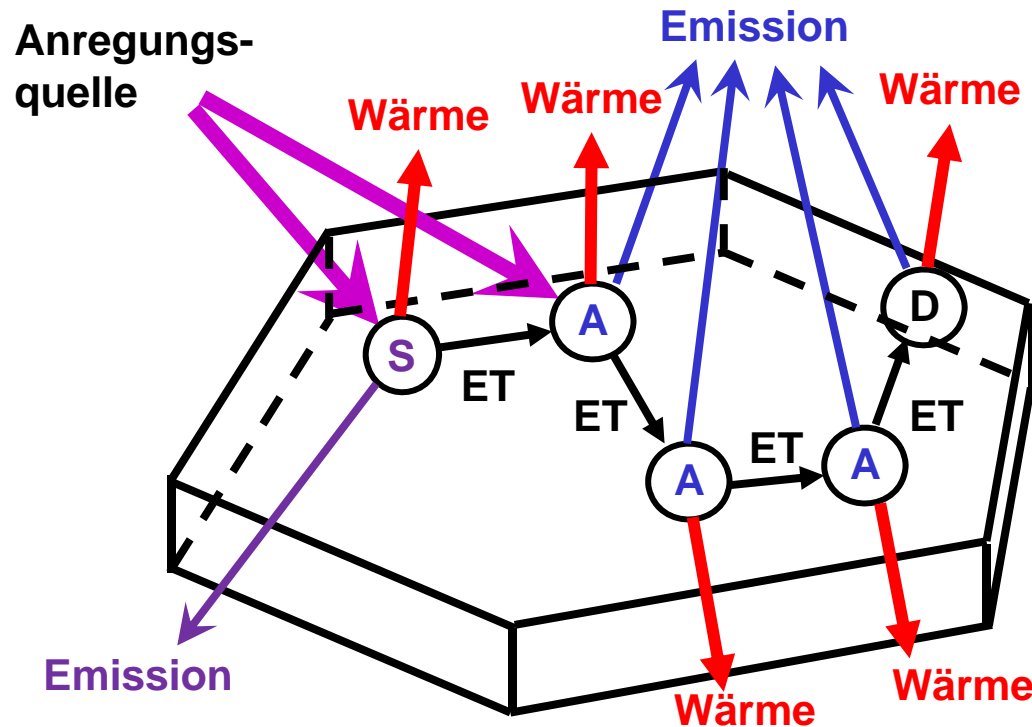
Bei Anregung durch Elektronen oder UV-Strahlung



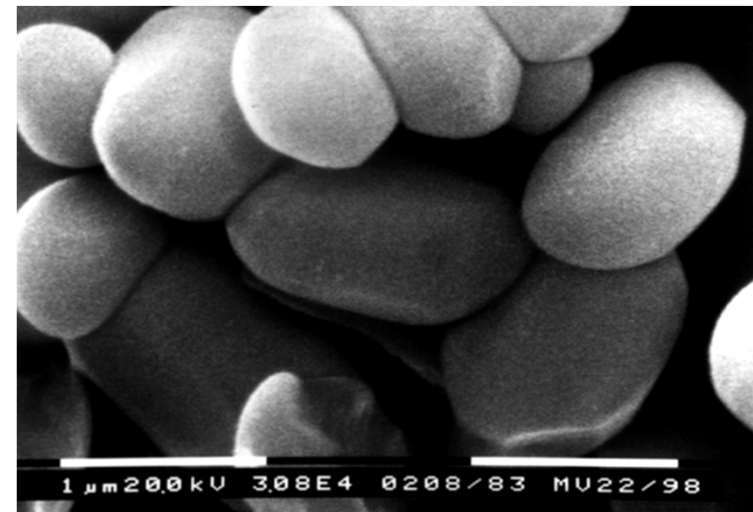
# 7.2 Definition und Funktionsweise

## Grundlegende Funktionsweise

1. Anregung                      Absorption von Energie aus einer externen Quelle
2. Energietransfer              Zu Lumineszenzzentren oder Defektstellen
3. Relaxation                    Strahlend: Emission (Lumineszenz) → Leuchtpigmente  
Nicht-strahlend: Wärme (Phononen) → Farbpigmente



REM Foto von  $(Y,Gd)BO_3:Eu$



Teilchengröße 1 - 10  $\mu m$

## 7.3 Lumineszenzmechanismen

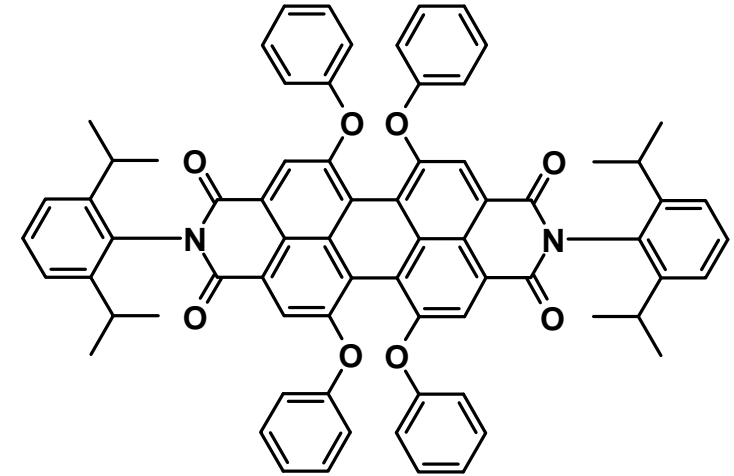
| <b>Typ</b>                     | <b>Physikalischer Prozess (Zeitskala)</b>     |
|--------------------------------|---|
| Fluoreszenz                    | Spin-erlaubter Übergang (ns - $\mu$ s)        |
| Phosphoreszenz                 | Spin-verbotener Übergang (ms)                 |
| Afterglow (Pers. Luminescence) | Thermische Aktivierung von Ladungsträgern (s) |

| <b>Typ</b>         | <b>Anregungsquelle</b> | <b>Anwendungsbeispiele</b> |
|--------------------|------------------------|----------------------------|
| Photolumineszenz   | UV Photonen            | Fluoreszenzlampen          |
| Röntgenlumineszenz | Röntgenstrahlen        | Röntgenverstärker          |
| Kathodolumineszenz | Elektronen             | Fernseher, Monitore        |
| Elektrolumineszenz | Elektrisches Feld      | LEDs, EL Bildschirme       |
| Thermolumineszenz  | Wärme                  | Altersbestimmung           |
| Chemolumineszenz   | Chemische Reaktion     | Notfallsignale             |
| Biolumineszenz     | Biochemische Reaktion  | Glühwürmchen, Quallen      |
| Sonolumineszenz    | Ultraschall            | -                          |
| Mechanolumineszenz | Mechanische Energie    | -                          |

# 7.4 Chemische Zusammensetzung

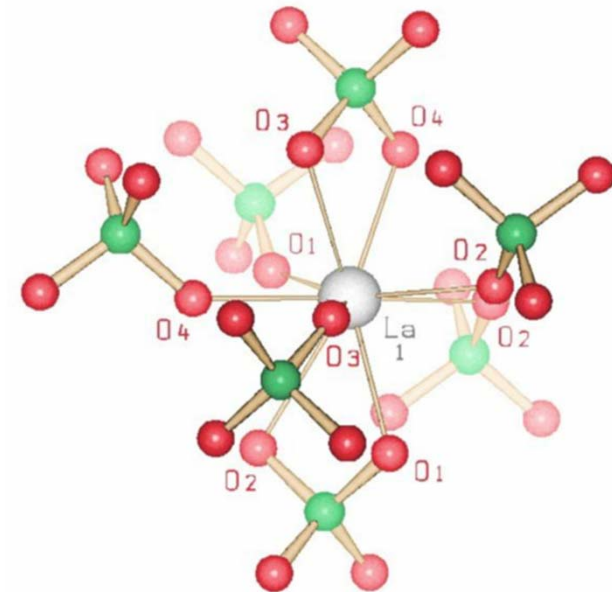
## Organische Leuchtstoffe

- Meist aromatische Verbindungen mit ausgedehnten  $\pi$ -Elektronensystemen
- Bsp.: Perylene, Coumarine
- Niedrige Phononenfrequenzen



## Anorganische Leuchtstoffe

- Wirtsmaterial + Dotierungen (Dopants)
- Dotierungen = Aktivatoren + Sensibilisatoren + Verunreinigungen
- Defekte = 0-Dim., 1-Dim., 2-Dim., 3-Dim.
- Bsp.:  $(\text{La,Ce,Tb})\text{PO}_4 = \text{LaPO}_4:\text{Ce,Tb}$   
 $\text{Ce,Tb}:\text{LaPO}_4 = \text{La}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Tb}_y(\text{PO}_4)$



# 7.4 Chemische Zusammensetzung

**Komposition**  $\Rightarrow$  **Wirtsmaterial** + **Dotierungen** + **Defekte** + **Verunreinigungen**

**1** Dotierung = Aktivator/Sensibilisator = **RE-**, **TM-** und **s<sup>2</sup>-Ionen** **18**

|          |          |          |           |           |           |           |           |           |           |           |          |          |           |           |           |           |          |   |
|----------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|---|
| 1<br>H   |          |          |           |           |           |           |           |           |           |           |          |          |           |           |           |           | 2<br>He  | 1 |
| 3<br>Li  | 4<br>Be  |          |           |           |           |           |           |           |           |           |          | 5<br>B   | 6<br>C    | 7<br>N    | 8<br>O    | 9<br>F    | 10<br>Ne | 2 |
| 11<br>Na | 12<br>Mg | 3        | 4         | 5         | 6         | 7         | 8         | 9         | 10        | 11        | 12       | 13<br>Al | 14<br>Si  | 15<br>P   | 16<br>S   | 17<br>Cl  | 18<br>Ar | 3 |
| 19<br>K  | 20<br>Ca | 21<br>Sc | 22<br>Ti  | 23<br>V   | 24<br>Cr  | 25<br>Mn  | 26<br>Fe  | 27<br>Co  | 28<br>Ni  | 29<br>Cu  | 30<br>Zn | 31<br>Ga | 32<br>Ge  | 33<br>As  | 34<br>Se  | 35<br>Br  | 36<br>Kr | 4 |
| 37<br>Rb | 38<br>Sr | 39<br>Y  | 40<br>Zr  | 41<br>Nb  | 42<br>Mo  | 43<br>Tc  | 44<br>Ru  | 45<br>Rh  | 46<br>Pd  | 47<br>Ag  | 48<br>Cd | 49<br>In | 50<br>Sn  | 51<br>Sb  | 52<br>Te  | 53<br>I   | 54<br>Xe | 5 |
| 55<br>Cs | 56<br>Ba | 57<br>La | 72<br>Hf  | 73<br>Ta  | 74<br>W   | 75<br>Re  | 76<br>Os  | 77<br>Ir  | 78<br>Pt  | 79<br>Au  | 80<br>Hg | 81<br>Tl | 82<br>Pb  | 83<br>Bi  | 84<br>Po  | 85<br>At  | 86<br>Rn | 6 |
| 87<br>Fr | 88<br>Ra | 89<br>Ac | 104<br>Rf | 105<br>Db | 106<br>Sg | 107<br>Bh | 108<br>Hs | 109<br>Mt | 110<br>Ds | 111<br>Rg |          |          |           |           |           |           | 7        |   |
|          |          |          | 58<br>Ce  | 59<br>Pr  | 60<br>Nd  | 61<br>Pm  | 62<br>Sm  | 63<br>Eu  | 64<br>Gd  | 65<br>Tb  | 66<br>Dy | 67<br>Ho | 68<br>Er  | 69<br>Tm  | 70<br>Yb  | 71<br>Lu  | 6        |   |
|          |          |          | 90<br>Th  | 91<br>Pa  | 92<br>U   | 93<br>Np  | 94<br>Pu  | 95<br>Am  | 96<br>Cm  | 97<br>Bk  | 98<br>Cf | 99<br>Es | 100<br>Fm | 101<br>Md | 102<br>No | 103<br>Lr | 7        |   |

# 7.5 Zusammensetzung und Funktion

## Zusammensetzung: Aufstellung nach dem Aktivator (TM- und s<sup>2</sup>-Ionen)

| Aktivator                          | Wirtsmaterial   | Emission bei [nm] | Farbe     | Anwendungen        |
|------------------------------------|---|-------------------|-----------|--------------------|
| Mn <sup>2+</sup>                   | Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> (Willemit)                           | 525               | Grün      | PDP, CRT           |
|                                    | BaMgAl <sub>10</sub> O <sub>17</sub> (β-Alumina)                      | 515               | Grün      | PDP, FLs           |
| Mn <sup>2+</sup> /Sb <sup>3+</sup> | Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (Cl,F) (Halophosphat) | 480, 580          | Weiß      | FL                 |
| Mn <sup>4+</sup>                   | Mg <sub>4</sub> GeO <sub>5,5</sub> F                                  | 655               | Rot       | Hg-Hochdrucklampen |
| Fe <sup>3+</sup>                   | LiAlO <sub>2</sub>  | 735               | Rot       | FL                 |
| Cu <sup>+</sup>                    | ZnS   | 530               | Grün      | CRT                |
| Ag <sup>+</sup>                    | ZnS   | 450               | Blau      | CRT                |
| Sn <sup>2+</sup>                   | (Sr,Mg) <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>                  | 630               | Rot       | Hg-Hochdrucklampen |
| Sb <sup>3+</sup>                   | (Sr,Ca) <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (Cl,F)           | 480               | Blau-Grün | FL                 |
| Tl <sup>+</sup>                    | Nal   | 415               | Blau      | Röntgen-Detektoren |
|                                    | Csl   | 560               | Gelb      | Röntgen-Detektoren |
| Pb <sup>2+</sup>                   | BaSi <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (Sanbornit)                          | 350               | UV-A      | Bräunungslampen    |
|                                    | Sr <sub>2</sub> MgSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (Akermanit)          | 365               | UV-A      |                    |
| Bi <sup>3+</sup>                   | Bi <sub>4</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>12</sub>                       | 480               | Blau-Grün | Röntgen-Detektoren |



# 7.5 Zusammensetzung und Funktion

## Zusammensetzung: Aufstellung nach dem Aktivator (RE-Ionen)

| Aktivator        | Wirtsmaterial   | Emission bei (nm) | Farbe     | Anwendungen            |
|------------------|---|-------------------|-----------|------------------------|
| Ce <sup>3+</sup> | LaPO <sub>4</sub>                                       | 320               | UV-B      | Bräunungslampen        |
|                  | YPO <sub>4</sub>  | 335, 355          | UV-A      | Bräunungslampen        |
|                  | Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>          | 560               | Gelb      | FL, LED                |
| Pr <sup>3+</sup> | Gd <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S                        | 510               | Gün       | CT Scanner             |
|                  | CaTiO <sub>3</sub>                                      | 610               | Rot       | FED                    |
| Sm <sup>3+</sup> | Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> (Granat) | 620               | Rot       | Laser                  |
| Eu <sup>2+</sup> | SrB <sub>4</sub> O <sub>7</sub>                         | 368               | UV-A      | Bräunungslampen        |
|                  | BaMgAl <sub>10</sub> O <sub>17</sub>                    | 453               | Blau      | FL, PDP                |
|                  | Sr <sub>4</sub> Al <sub>14</sub> O <sub>25</sub>        | 490               | Blau-grün | FL                     |
| Eu <sup>3+</sup> | Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                           | 611               | Rot       | FL                     |
|                  | YVO <sub>4</sub>  | 615               | Rot       | Hg high-pressure lamps |
| Gd <sup>3+</sup> | (La,Bi)B <sub>3</sub> O <sub>6</sub>                    | 311               | UV-B      | Psoriasis-Lampen       |
| Tb <sup>3+</sup> | LaPO <sub>4</sub>                                       | 544               | Grün      | FL                     |
|                  | CeMgAl <sub>11</sub> O <sub>19</sub>                    | 544               | Grün      | FL                     |
|                  | (Gd,Ce)MgB <sub>5</sub> O <sub>10</sub>                 | 544               | Grün      | FL                     |
| Yb <sup>2+</sup> | SrSi <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>         | 620               | Rot       | -                      |

## 7.6 Anwendung

| <b>in</b>                      | <b>Anregungsquelle</b> |   |
|--------------------------------|------------------------|---|
| Kathodenstrahlröhren           | Elektronen             | <p>Wirtsgitter    Aktivator</p> <p>Anregungsenergie</p> |
| Röntgenverstärker              | Röntgenstrahlung       |   |
| Plasmabildschirmen             | 147, 172 nm            |   |
| Xe-Entladungslampen            | 172 nm                 |   |
| Hg-Hochdruckentladungslampen   | 200 – 350 nm           |   |
| Hg-Niederdruckentladungslampen | 185, 254 nm            |   |
| emissiven LCDs                 | 370 – 400 nm           |   |
| pcLEDs                         | 370 – 480 nm           |   |

**Hauptanwendungen: Beleuchtung, Bildwiedergabe, Detektion**

# 7.6 Anwendungen

## Fernseher



## LEDs



## Plasmafernseher



## Fluoreszenzlampen



## Tomographen (CT/PET)



## Elektrolumineszenz- bildschirme



# 7.6 Anwendungen

| <b>Funktion</b>   | <b>Anwendungsbeispiele</b>   |
|---|--|
| <b>Optische Aufheller</b>                                 | <b>Farbe, Papier, Kleidung, Waschmittel</b>                                      |
| <b>Kopierschutz</b>                                       | <b>Banknoten, Briefmarken, Kreditkarten, Urkunden, Wertdokumente, Tickets</b>    |
| <b>Produktschutz</b>                                      | <b>Pharmazeutika, Plastics</b>   |
| <b>Sicherheitsmarkierung</b>                              | <b>Fluchtwegbeleuchtung, Notausgänge</b>   |
| <b>Werbung / Visualisierung</b>                           | <b>Entladungslampen, Logos</b>   |
| <b>Konversion von Hochenergiestrahlung oder Partikeln</b> | <b>Röntgenfilme, CTs, Positronenemissionstomographie, EUV-Verstärker</b>         |
| <b>Kosmetik</b>   | <b>Zahnkeramiken, Sonnenbanklampen</b>   |
| <b>Marker für die Analytik</b>                            | <b>Nachweis von Nukleinsäuren + Proteinen</b>                                    |
| <b>Lithographie</b>                                       | <b>Photokopierer</b>   |
| <b>Photochemie und -biologie</b>                          | <b>Wasserreinigung, -desinfektion, Brutkästen und -schränke, Luftreinhaltung</b> |
| <b>Medizin</b>  | <b>Diagnostik, Photodynamische Therapie</b>                                      |

# 7.7 Breitbandleuchtstoffe

## Optische Übergänge

- Charge-Transfer
- 5s-5p, 6s-6p
- 4f-5d
- (3d-3d)

↑  
FWHM

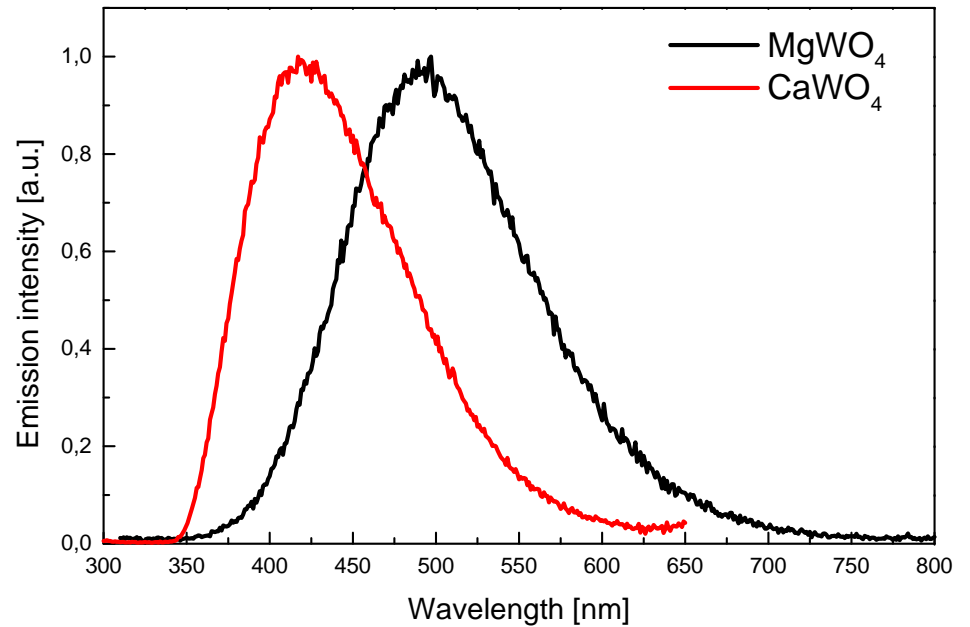
## Geeignete Aktivatoren

- $\text{VO}_4^{3-}$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$
- $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$
- $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{2+}$
- $\text{Mn}^{2+}$

## Beispiele

- $\text{CaWO}_4$
- $\text{MgWO}_4$
- $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F},\text{Cl}):\text{Sb}$
- $(\text{Zn},\text{Be})_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$

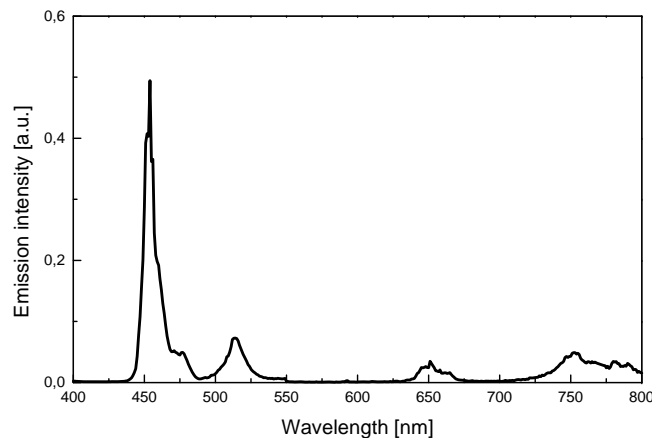
Scheelit  
Wolframit  
Apatit  
Willemit



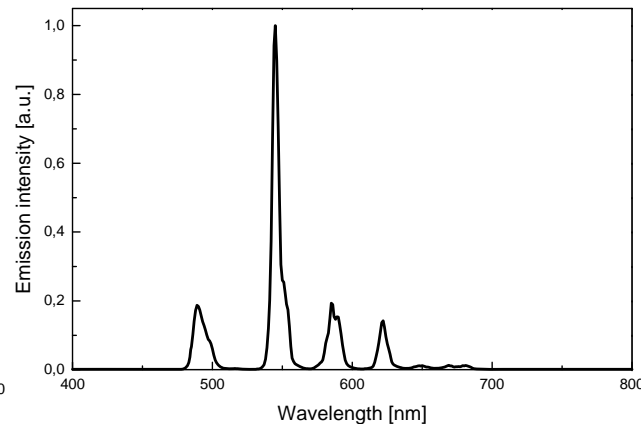
# 7.8 Linienleuchtstoffe

## Optische Übergänge

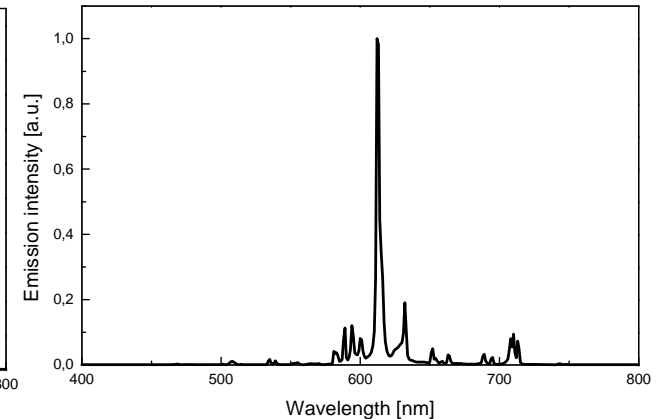
- 4f-4f (**Sm<sup>3+</sup>**, **Eu<sup>3+</sup>**, **Tb<sup>3+</sup>**, **Er<sup>3+</sup>**, **Dy<sup>3+</sup>**, **Tm<sup>3+</sup>**)
- sehr geringe Elektron-Phonon-Kopplung
- Linien oder Linienmultipletts



**LaPO<sub>4</sub>:Tm**  
**YBO<sub>3</sub>:Tm**



**LaPO<sub>4</sub>:Ce,Tb**  
**LaMgB<sub>5</sub>O<sub>10</sub>:Ce,Tb**  
**LaMgAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub>:Ce,Tb**



**Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu**  
**(Y,Gd)BO<sub>3</sub>:Eu**  
**YVO<sub>4</sub>:Eu**

# 7.9 UV-A Leuchtstoffe

## Optische Übergänge

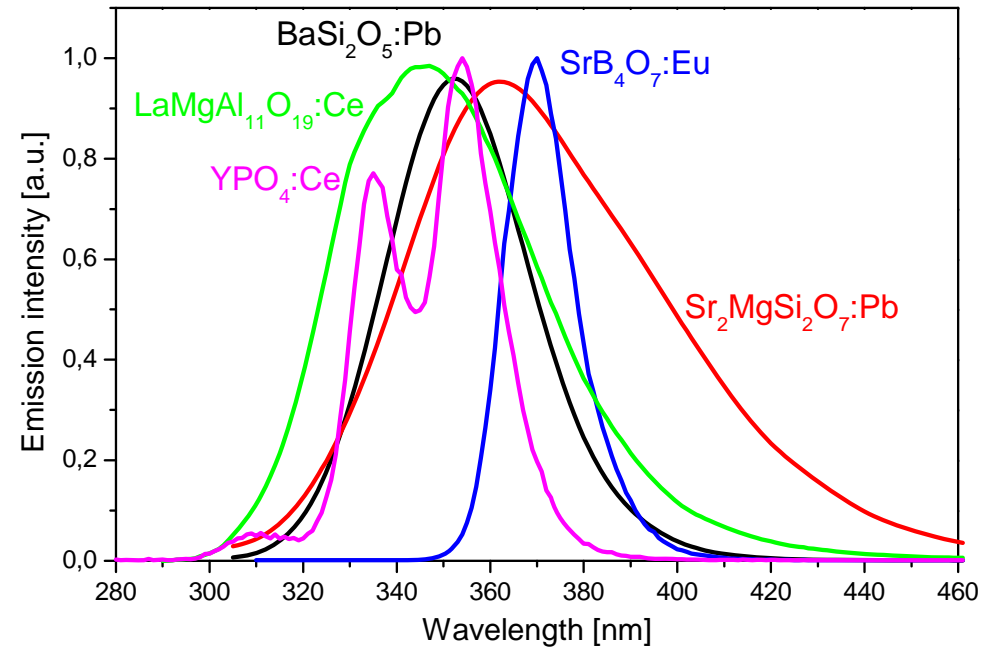
- 4f-5d
- 6s-6p

## Geeignete Aktivatoren

- $\text{Eu}^{2+}$  (>365 nm)
- $\text{Ce}^{3+}$
- $\text{Pb}^{2+}$

## Kommerzielle Materialien

- $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}:\text{Ce}$  345 nm
- $\text{YPO}_4:\text{Ce}$  335, 355 nm
- $\text{BaSi}_2\text{O}_5:\text{Pb}$  350 nm
- $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Pb}$  365 nm
- $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Eu}$  368 nm



Magnetoplumbit

Xenotim

Sanbornit

Akermanit

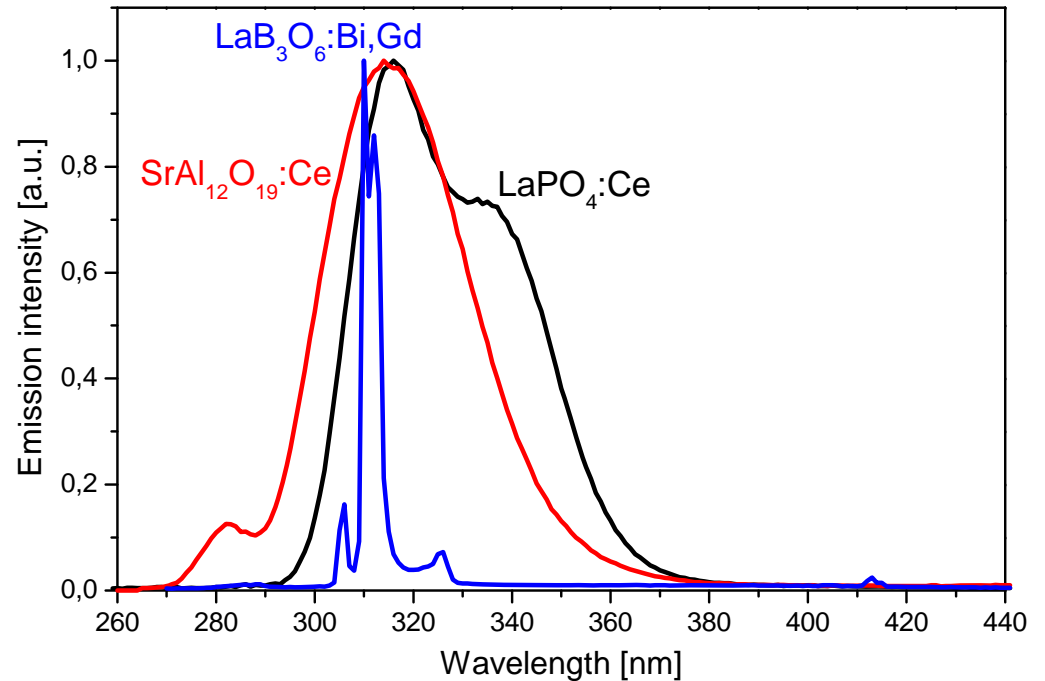
# 7.10 UV-B Leuchtstoffe

## Optische Übergänge

- 4f-5d
- 4f-4f
- 6s-6p

## Geeignete Aktivatoren

- $\text{Ce}^{3+}$
- $\text{Bi}^{3+}$
- $\text{Gd}^{3+}$  (311 nm)



## Kommerzielle Materialien

- $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Ce}$       300 nm
- $\text{LaPO}_4:\text{Ce}$       320 nm
- $\text{LaB}_3\text{O}_6:\text{Bi,Gd}$       311 nm

Magnetoplumbit

Monazit

( $\text{Bi}^{3+} \rightarrow \text{Gd}^{3+}$  Energietransfer)



# 7.11 UV-C Leuchtstoffe

## Optische Übergänge

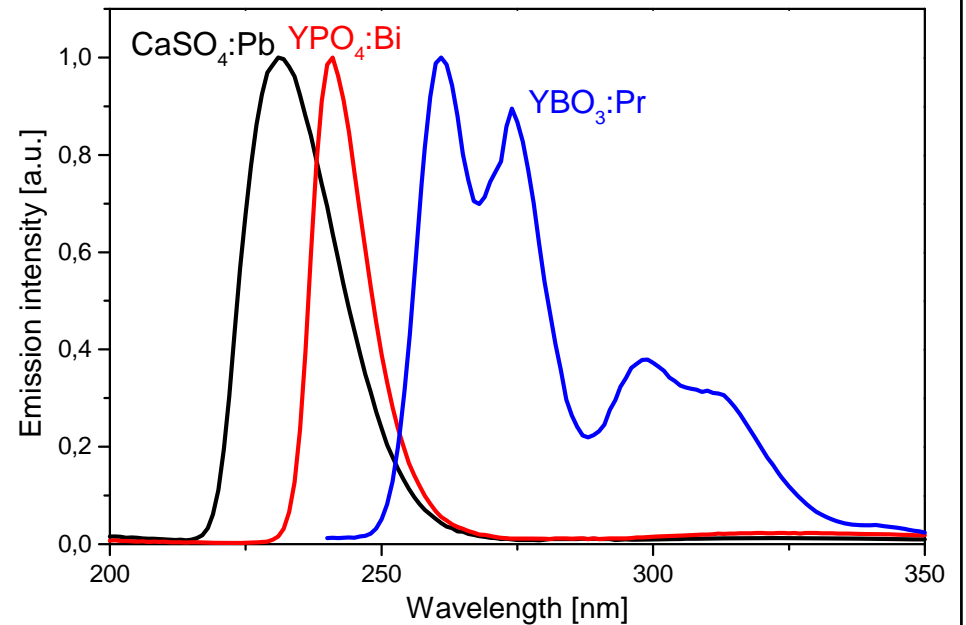
- 4f-5d
- 6s-6p

## Geeignete Aktivatoren

- $\text{Pr}^{3+}$
- $\text{Bi}^{3+}$
- $\text{Pb}^{2+}$

## Beispiele

- |                             |        |           |
|-----------------------------|--------|-----------|
| • $\text{YBO}_3:\text{Pr}$  | 265 nm | Vaterit   |
| • $\text{YAlO}_3:\text{Pr}$ | 245 nm | Perowskit |
| • $\text{YPO}_4:\text{Bi}$  | 241 nm | Xenotim   |
| • $\text{CaSO}_4:\text{Pb}$ | 230 nm | Anhydrit  |



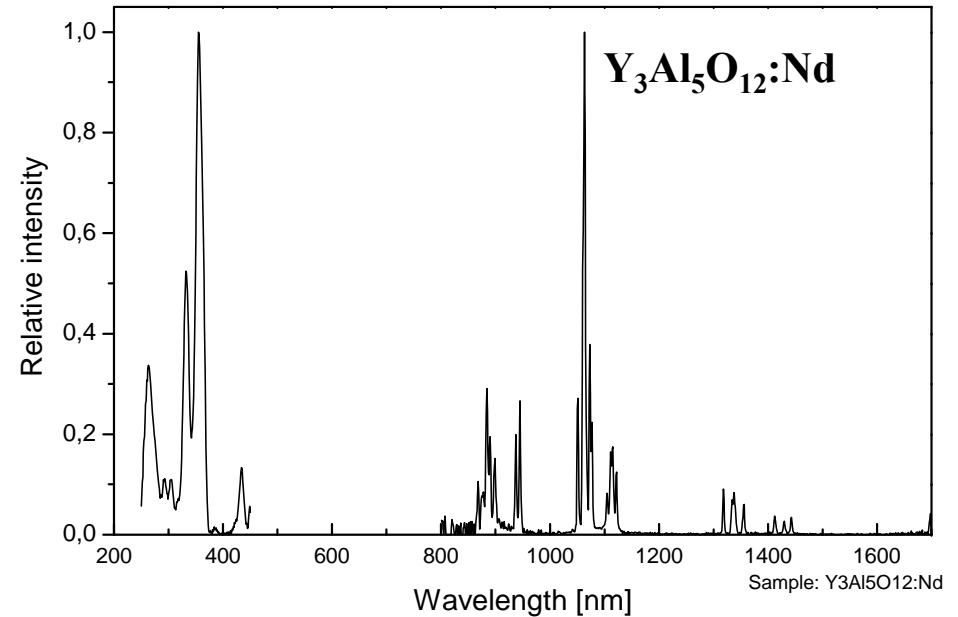
# 7.12 IR-A Leuchtstoffe

## Optische Übergänge

- 3d-3d
- 4f-4f

## Geeignete Aktivatoren

- $\text{Cr}^{3+}$             **680 – 750 nm**
- $\text{Fe}^{3+}$             **700 – 800 nm**
- $\text{Nd}^{3+}$             **~ 1060 nm**
- $\text{Yb}^{3+}$             **~ 950 - 1050 nm**



## Beispiele

- |  |                |               |                            |
|--|----------------|---------------|----------------------------|
| • $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}$              | <b>694 nm</b>  | <b>Korund</b> | → <b>Rubin-Laser</b>       |
| • $\text{LiAlO}_2:\text{Fe}$                     | <b>735 nm</b>  | -             | → <b>Fluoreszenzlampen</b> |
| • $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Nd}$ | <b>1064 nm</b> | <b>Granat</b> | → <b>YAG:Nd-Laser</b>      |
| • $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Yb}$ | <b>1028 nm</b> | <b>Granat</b> | → <b>YAG:Yb-Laser</b>      |