

# Granate und YAG:Ce



**Prof. Dr. T. Jüstel**  
**[tj@fh-muenster.de](mailto:tj@fh-muenster.de)**

# Gliederung

- 1. Zusammensetzung der Granate**
- 2. Struktur des YAGs**
- 3. Physikalische Eigenschaften des YAG:Ce**
- 4. Leuchtstoffkonvertierte LEDs**
- 5. LED Leuchtstoffe**
- 6. Synthese von YAG:Ce**

# 1. Zusammensetzung der Granate

## Mineralogie

Silikate  $C^{II}_3A^{III}_2(Si^{IV}O_4)_3 \Rightarrow$  Inselsilikate (Nesosilikate) mit  $[SiO_4]^{4-}$  bzw.  $[DO_4]^{4-}$ -Gruppen

C =  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$

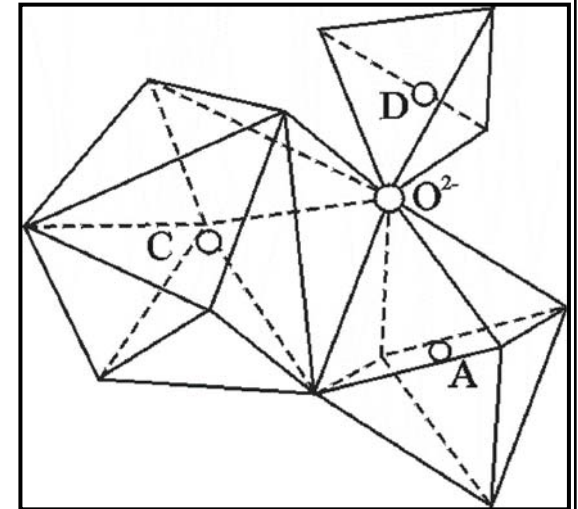
A =  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$

D =  $Si^{4+}$ ,  $Ge^{4+}$

Dodekaederplatz

Oktaederplatz

Tetraederplatz



## Natürlich vorkommende Granat-Mineralien (Auswahl)

|            |                      |
|------------|----------------------|
| Pyrop      | $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$ |
| Grossular  | $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$ |
| Almandin   | $Fe_3Al_2Si_3O_{12}$ |
| Spessartin | $Mn_3Al_2Si_3O_{12}$ |
| Knorringit | $Mg_3Cr_2Si_3O_{12}$ |
| Uwarowit   | $Ca_3Cr_2Si_3O_{12}$ |
| Andradit   | $Mg_3Fe_2Si_3O_{12}$ |

# 1. Zusammensetzung der Granate

## Granat-Varianten



Mischkristallbildung unter Ladungskompensation



Mischkristallbildung unter Kationengrößenkompensation



Mischkristallbildung unter Ladungs- und Kationengrößenkompensation

## Technische bedeutsame Granate

- |                             |     |  |
|-----------------------------|-----|--|
| • Yttrium-Eisen-Granat      | YIG | $[\text{Y}_3]_d[\text{Fe}_2]_o[\text{Fe}_3]_t\text{O}_{12}$  |
| • Yttrium-Aluminium-Granat  | YAG | $[\text{Y}_3]_d[\text{Al}_2]_o[\text{Al}_3]_t\text{O}_{12}$  |
| • Gadolinium-Gallium-Granat | GGG | $[\text{Gd}_3]_d[\text{Ga}_2]_o[\text{Ga}_3]_t\text{O}_{12}$ |

## 2. Struktur des YAGs

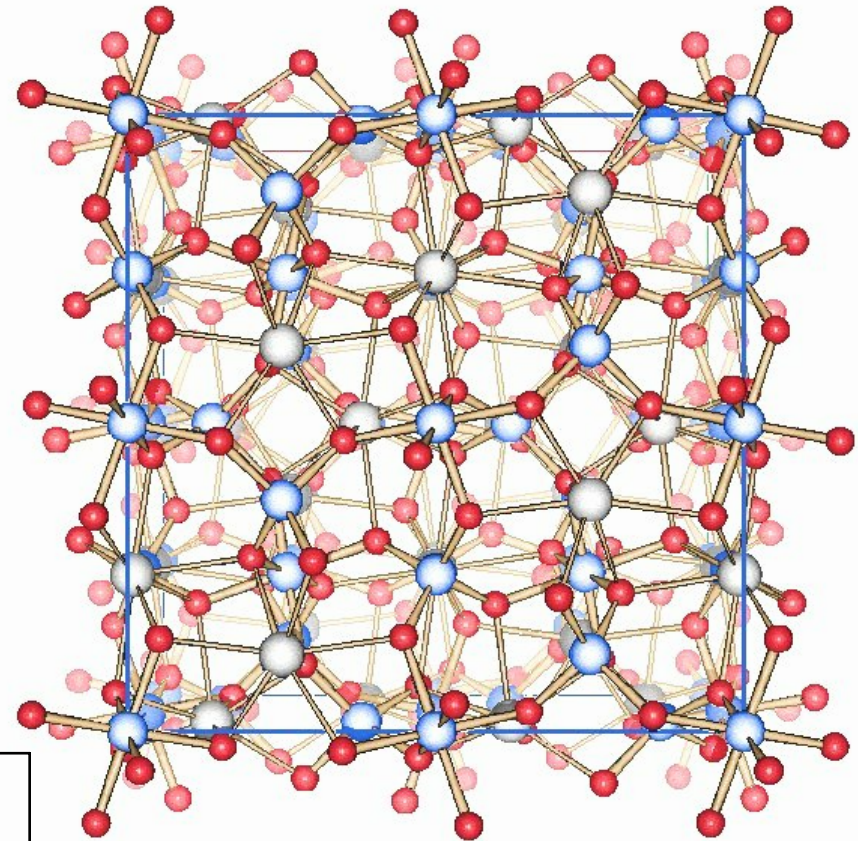
**Kristallsystem: kubisch**

**Raumgruppe: Ia3d (#230)**

**Elementarzelle**

$a = b = c = 12.0 \text{ \AA}$

$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



| Site                            | Koordinationszahl | Baugruppe                           | Geeignete Dotierungen                                  |
|---------------------------------|-------------------|-------------------------------------|--|
| Y <sup>3+</sup>                 | 8                 | [YO <sub>8</sub> ]                  | Ln <sup>3+</sup> , Ca <sup>2+</sup>                    |
| Al <sub>(1)</sub> <sup>3+</sup> | 6                 | [Al <sub>(1)</sub> O <sub>6</sub> ] | Sc <sup>3+</sup> , Ga <sup>3+</sup> , Ti <sup>4+</sup> |
| Al <sub>(2)</sub> <sup>3+</sup> | 4                 | [Al <sub>(2)</sub> O <sub>4</sub> ] | Si <sup>4+</sup> , Ti <sup>4+</sup>                    |
| O <sup>2-</sup>                 | 4                 | [OY <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> ]  | N <sup>3-</sup>  |

## 2. Struktur des YAGs

**Dotierung von YAG: Vegard'sche Regel beachten!  $\Delta r < \sim 15\%$**

**Y<sup>3+</sup> Dodekaederplatz (r = 115 pm)**

|                        |               |   |  |
|------------------------|---------------|---|--|
| <b>Bi<sup>3+</sup></b> | <b>131 pm</b> | <b>Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Bi</b> | <b>UV-B Emitter</b>                                  |
| <b>Ce<sup>3+</sup></b> | <b>128 pm</b> | <b>Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce</b> | <b>Aktivator in LED Leuchtstoffen</b>                |
| <b>Pr<sup>3+</sup></b> | <b>127 pm</b> | <b>Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Pr</b> | <b>Co-Aktivator in LED Leuchtstoffen</b>             |
| <b>Nd<sup>3+</sup></b> | <b>125 pm</b> | <b>Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Nd</b> | <b>Aktivator in LASER-Kristallen</b>                 |
| <b>Sm<sup>3+</sup></b> | <b>122 pm</b> | <b>Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Sm</b> | <b>Roter Linienleuchtstoff</b>                       |
| <b>Eu<sup>3+</sup></b> | <b>121 pm</b> | <b>Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Eu</b> | <b>Roter Linienleuchtstoff</b>                       |
| <b>Gd<sup>3+</sup></b> | <b>119 pm</b> | <b>Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Gd</b> | <b>Rotverschiebung der Ce<sup>3+</sup> Emission</b>  |
| <b>Tb<sup>3+</sup></b> | <b>118 pm</b> | <b>Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Tb</b> | <b>Grüner PTV-Leuchtstoff</b>                        |
|                        |               |   | <b>Rotverschiebung der Ce<sup>3+</sup> Emission</b>  |
| <b>Dy<sup>3+</sup></b> | <b>117 pm</b> | <b>Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Dy</b> | <b>Rotverschiebung der Ce<sup>3+</sup> Emission</b>  |
| <b>Tm<sup>3+</sup></b> | <b>113 pm</b> | <b>Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Tm</b> | <b>Blauer Linienleuchtstoff</b>                      |
| <b>Yb<sup>3+</sup></b> | <b>112 pm</b> | <b>Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Yb</b> | <b>IR-A Emitter</b>                                  |
| <b>Lu<sup>3+</sup></b> | <b>112 pm</b> | <b>Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Lu</b> | <b>Blauverschiebung der Ce<sup>3+</sup> Emission</b> |

## 2. Struktur des YAGs

**Dotierung von YAG: Vegard'sche Regel beachten!  $\Delta r < \sim 15\%$**

Al<sup>3+</sup> Oktaederplatz (r = 68 pm) bzw. Tetraederplatz (r = 53 pm)

|                  | KZ6   | KZ4   |  |  |
|------------------|-------|-------|--|--|
| Ga <sup>3+</sup> | 76 pm | 61 pm | Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> :Ga | Blauverschiebung der Ce <sup>3+</sup> Emission |
| In <sup>3+</sup> | 94 pm | 76 pm | Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> :In | ?  |
| Cr <sup>3+</sup> | 76 pm | -     |  | Roter Linienleuchtstoff                        |
| Fe <sup>3+</sup> | 69 pm | 63 pm | Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> :Fe | IR-A Emitter                                   |

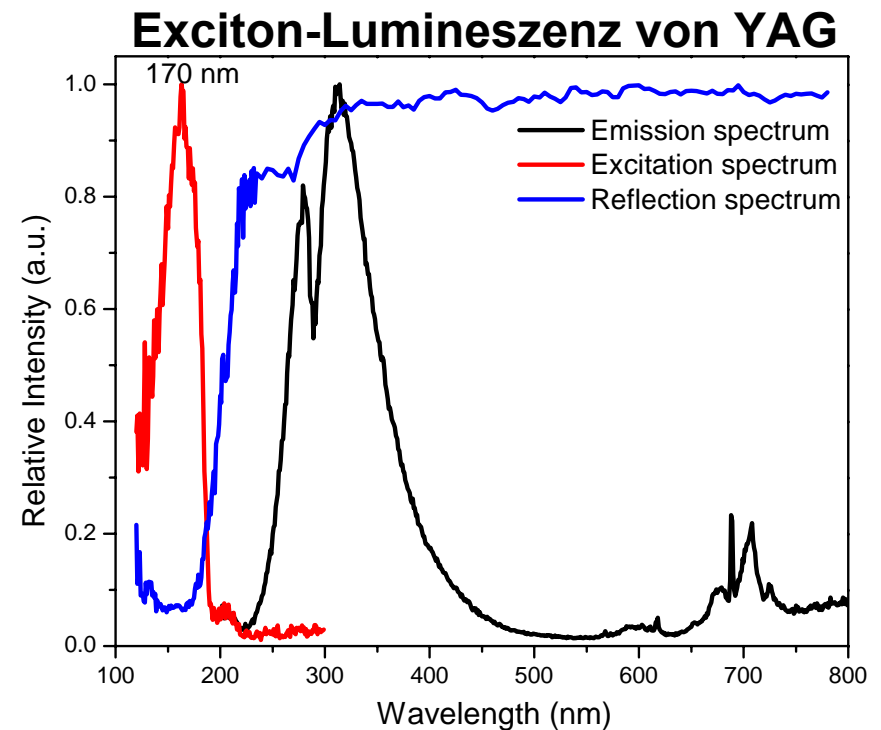
O<sup>2-</sup> Tetraederplatz (r = 124 pm)

|                 |        |  |   |   |
|-----------------|--------|--|---|---|
| F <sup>-</sup>  | 117 pm |  | Y <sub>3</sub> Al <sub>5-x</sub> Mg <sub>x</sub> O <sub>12-x</sub> F <sub>x</sub> | ?   |
| N <sup>3-</sup> | 132 pm |  | Y <sub>3</sub> Al <sub>5-x</sub> Si <sub>x</sub> O <sub>12-x</sub> N <sub>x</sub> | Rotverschiebung der Ce <sup>3+</sup> Emission |

# 3. Physikalische Eigenschaften des YAGs

|   |   |
|---|---|
| Dichte  | $\rho = 4.55 \text{ g/cm}^3$                |
| Thermischer Ausdehnungskoeff.                             | $\alpha = 6.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ |
| Schmelzpunkt  | $T_m = 1970 \text{ }^\circ\text{C}$         |
| Brechungsindex bei 589 nm                                 | $n_D = 1.82$                                |
| Härte   | [Mohs] = 8.5                                |
| Thermische Leitfähigkeit                                  | 14 W/mK bei 20 °C                           |
| Optische Bandlücke  | $E_G = 6.5 \text{ eV}$                      |
| Körperfarbe   | weiß  |
| Exciton-Lumineszenz<br>(Elektron-Loch-Paar-Rekombination) | $\sim 300 \text{ nm}$                       |

Dotierung von YAG, z.B. mit  $\text{Cr}^{3+}$ ,  
führen zur Änderung der optischen,  
magnetischen und thermischen Eigenschaften

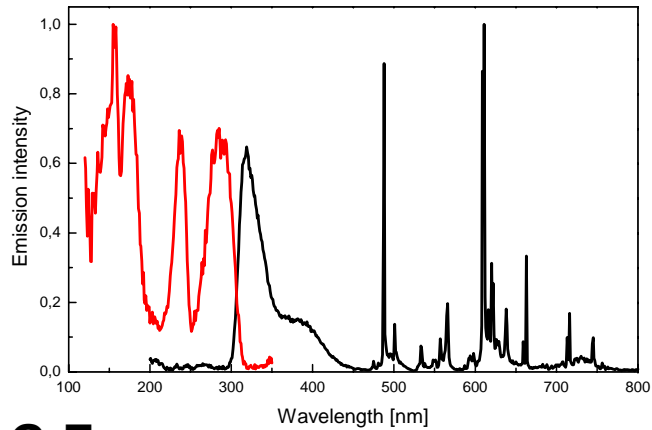




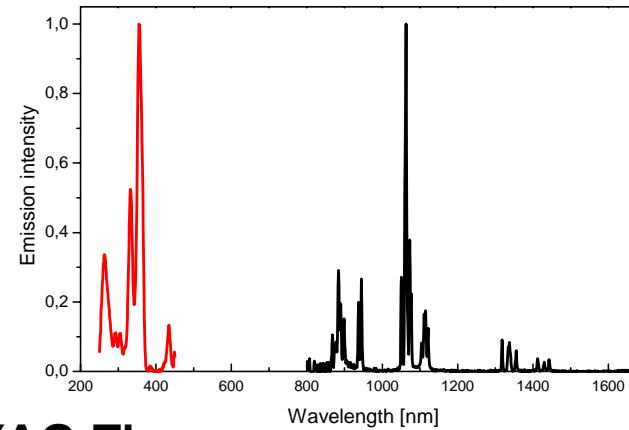
# 3. Physikalische Eigenschaften des YAGs

## Dotiertes YAG – Anregungs- und Emissionsspektren

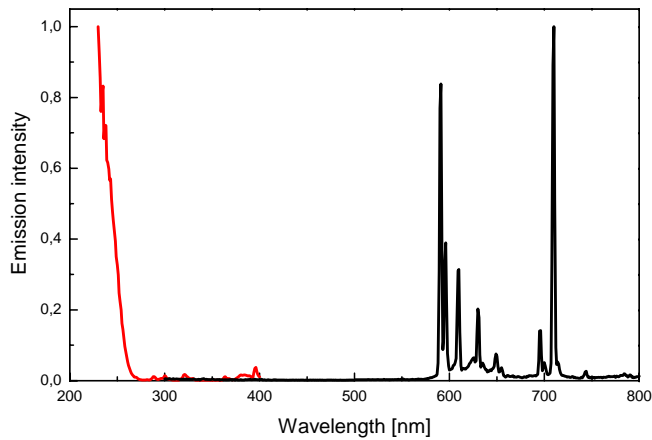
### YAG:Pr



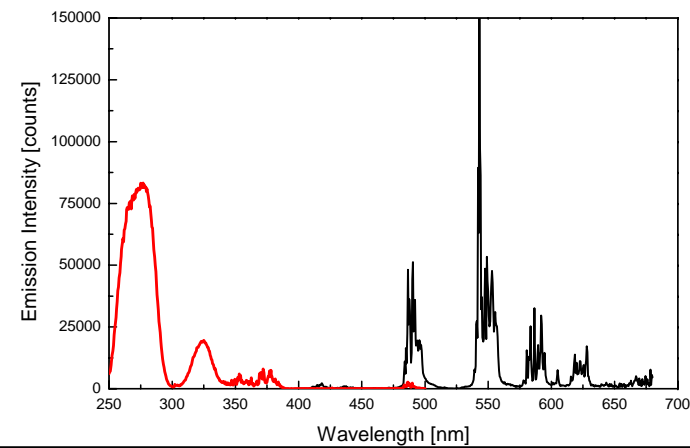
### YAG:Nd



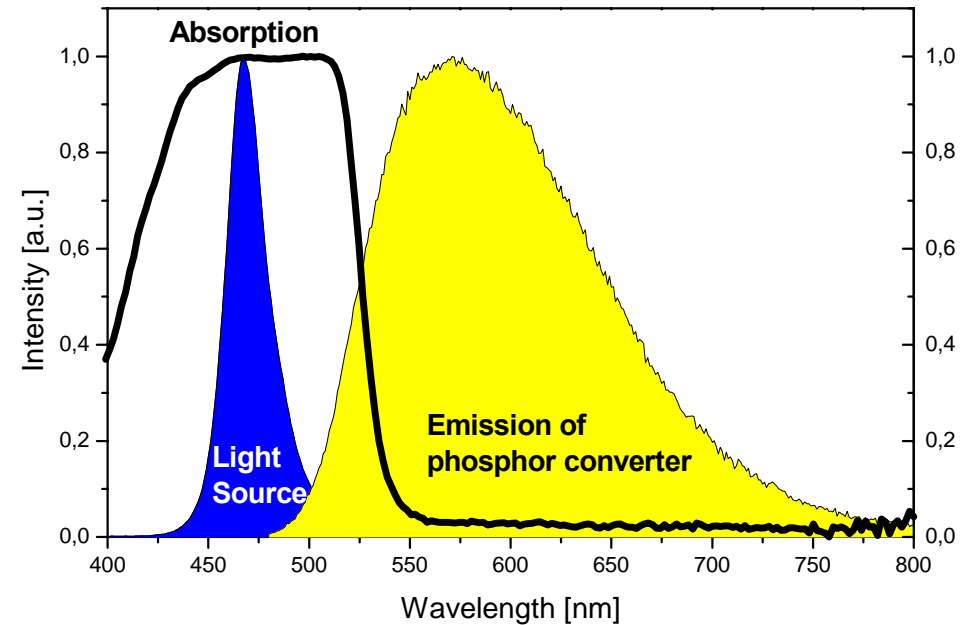
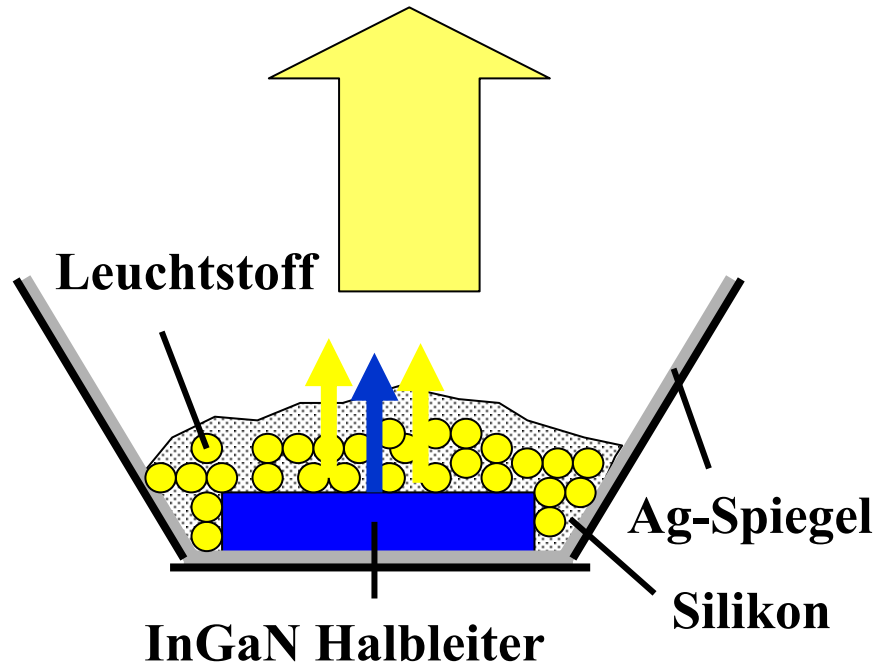
### YAG:Eu



### YAG:Tb



# 4. Leuchtstoffkonvertierte LEDs



**Blauer LED-Chip:**

**Leuchtstoffschicht:**

**420 – 480 nm emittierende InGaN LED**

- (1) Gelb  $T_c > 4000$  K „Cool white“
- (2) Gelb + Rot  $T_c < 4000$  K „Warm white“
- (3) Grün + Rot  $2000$  K  $< T_c < 8000$  K
- (4) Rot Magentafarben

# 5. LED Leuchtstoffe

## Allgemeine Anforderungen

- starke Absorption bei der Emissionswellenlänge des Halbleiter-LED  
→ spin- and paritätserlaubter Übergang, z.B.  $4f^n - 4f^{n-1}5d^1$
- Quantenausbeute > 90%
- Stabilität gegenüber  $O_2$ ,  $CO_2$  und  $H_2O$
- Stabilität unter hoher Anregungsdichte (100 - 200 W/cm<sup>2</sup>)
- Kompatibilität mit dem LED-Herstellungsprozess

## Dichromatische LEDs (Blau + Gelb)

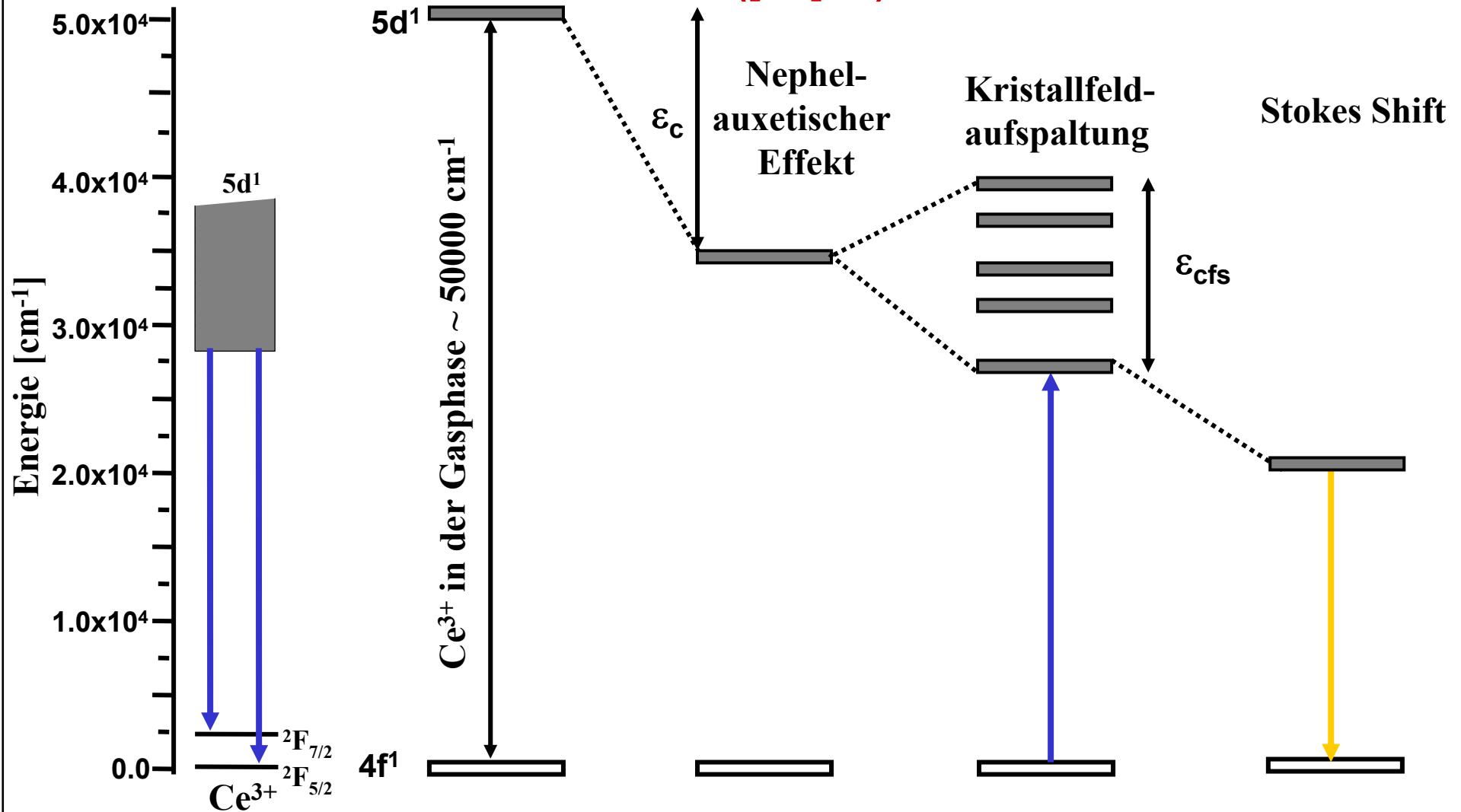
- breite Emissionsbande zwischen 560 - 580 nm  
→  $Ce^{3+}$ -Leuchtstoffe (Aufspaltung des Grundzustandes  $^2F_{5/2} + ^2F_{7/2}$ )

## Trichromatische LEDs (Blau + Grün/Gelb + Rot)

- grüner/gelber Leuchtstoff →  $Eu^{2+}$  oder  $Ce^{3+}$  520 - 560 nm
- roter Leuchtstoff →  $Eu^{2+}$  oder  $Mn^{2+}$  590 - 630 nm

# 5. LED Leuchtstoffe

## Vereinfachtes Termschema von $\text{Ce}^{3+}$ ( $[\text{Xe}]4f^1$ )



# 5. LED Leuchtstoffe

## Ce<sup>3+</sup> Leuchtstoffe: Absorptions- und Emissionsmaxima

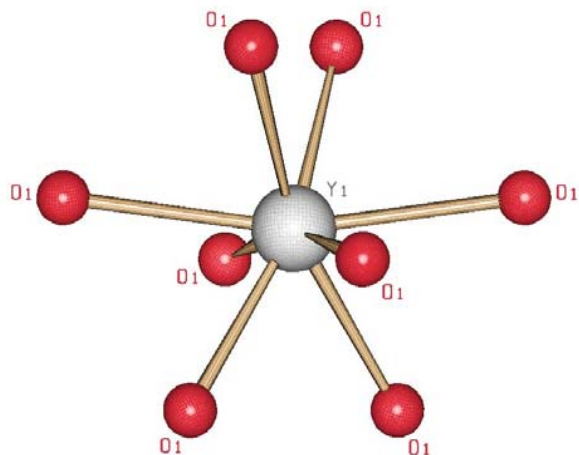
| Wirtsgitter                                    | $\lambda_{\text{abs}}$ [nm] | $\lambda_{\text{em}}$ [nm] | $\varepsilon_{\text{cfs}}$ [cm <sup>-1</sup> ] | $\varepsilon_{\text{c}}$ [cm <sup>-1</sup> ] |
|--|-----------------------------|----------------------------|--|--|
| SrAl <sub>12</sub> O <sub>19</sub>             | 224, 235, 244, 252, 261     | 290, 315                   | 6300   | 10000  |
| LaPO <sub>4</sub>                              | 203, 225, 238, 250, 323     | 320, 335                   | 11900  | 8700   |
| LaMgAl <sub>11</sub> O <sub>19</sub>           | 220, 232, 243, 255, 270     | 345                        | 8400   | 10000  |
| YPO <sub>4</sub>                               | 203, 225, 238, 250, 323     | 335, 355                   | 18000  | 9600   |
| LaMgB <sub>5</sub> O <sub>10</sub>             | 202, 225, 239, 257, 272     | 385, 410                   | 9000   | 12700  |
| YBO <sub>3</sub>                               | 219, 245, 338, 357          | 390, 415                   | 17600  | 13300  |
| Lu <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>               | 205, 215, 267, 296, 356     | 405, 420                   | 20700  | 12300  |
| YAIO <sub>3</sub>                              | 219, 237, 275, 291, 303     | 370                        | 12700  | 12900  |
| Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> | 205, 225, 261, 340, 458     | 545, 555                   | 27000  | 14700  |

### Ce<sup>3+</sup> in YAG-Wirtsgittern

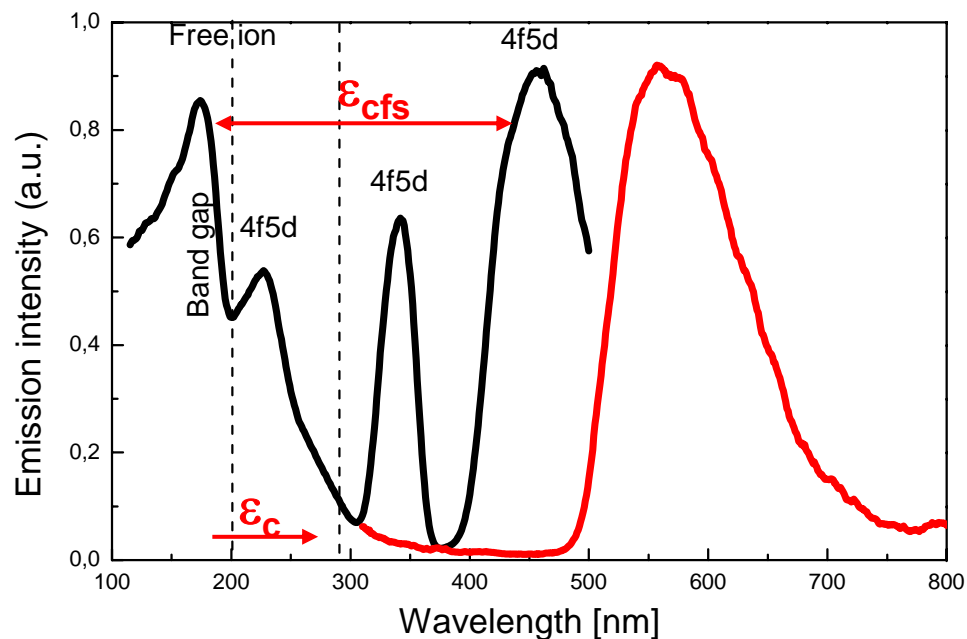
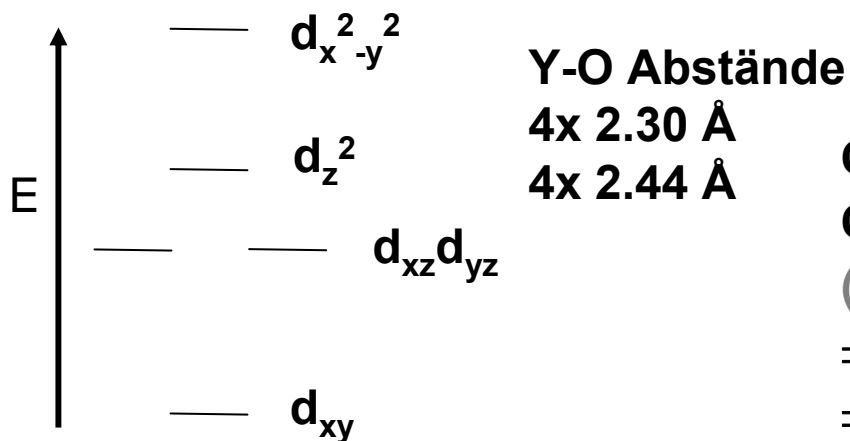
- Große centroide Verschiebung
- Außergewöhnlich große Kristallfeldaufspaltung

# 5. LED Leuchtstoffe

## Ce<sup>3+</sup> Leuchtstoffe: Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce



### 1. Koordinationssphäre von Ce<sup>3+</sup>

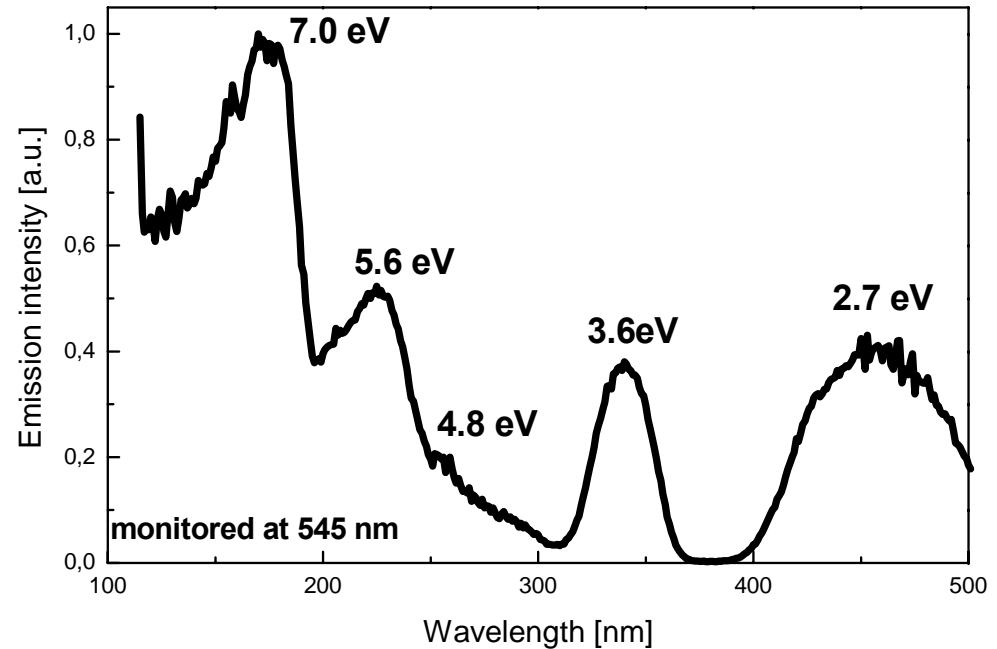
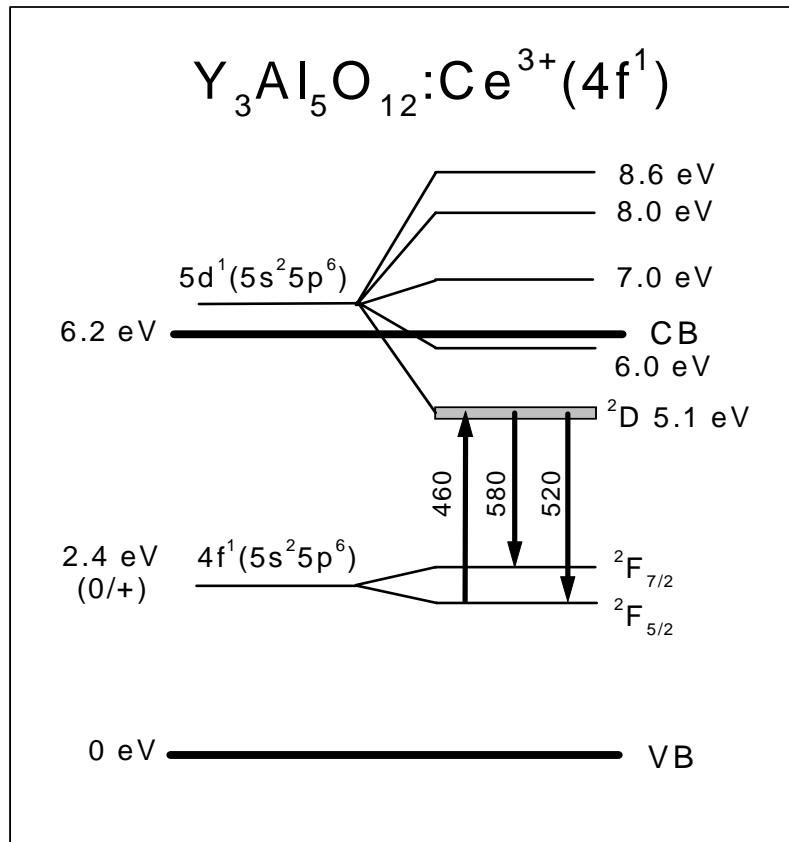


Crystal-field splitting  $e_{cfs} \sim 27000 \text{ cm}^{-1}$   
 Centroid Verschiebung  $e_c \sim 14700 \text{ cm}^{-1}$   
 (P. Dorenbos, Phys. Rev. B, 65, 2002, 2351)

⇒ small 4f-5d energy distance  
 ⇒ visible emission at 560 nm

# 5. LED Leuchtstoffe

## Energieniveaus und Anregungsspektrum von $\text{Ce}^{3+}$ in $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$

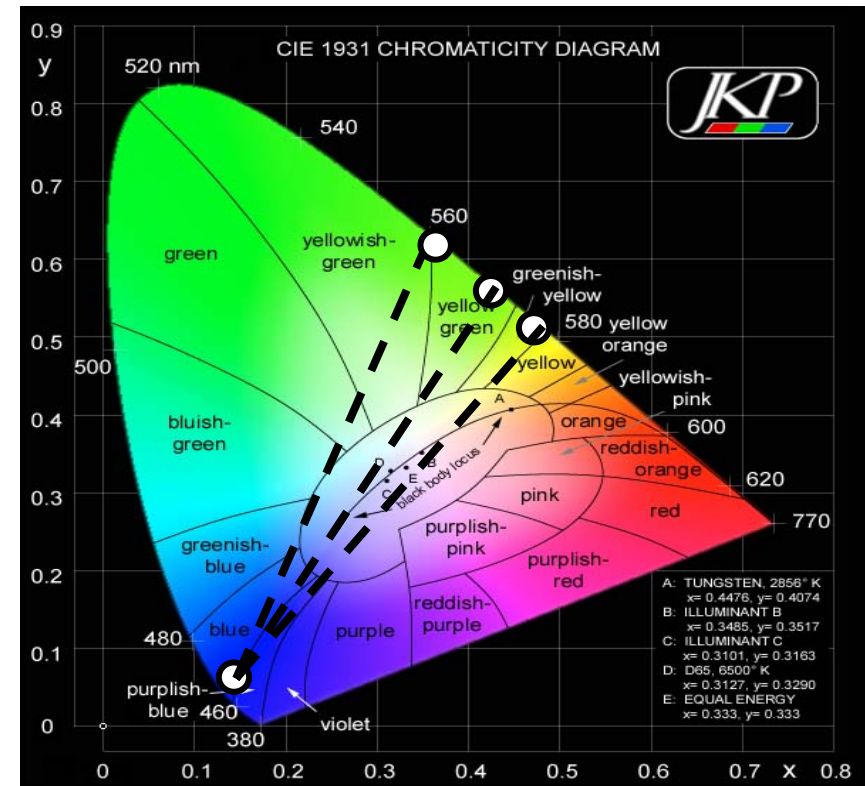
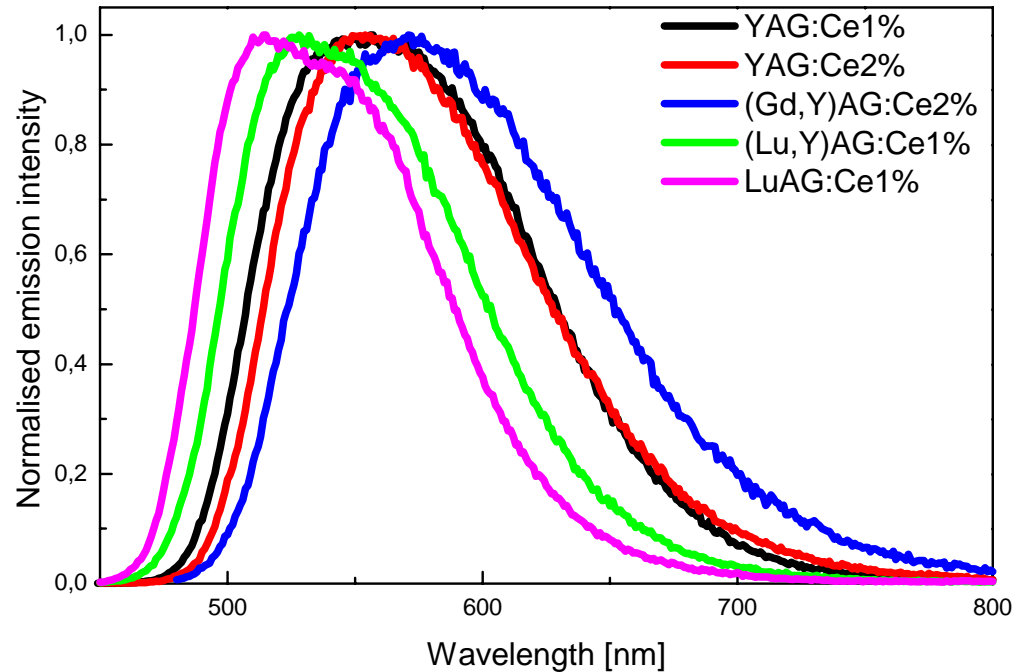


**Die Kristallfeldkomponenten sind im Anregungsspektrum sichtbar**

*(M. Batenschuk et al., MRS Symp. Proc. 560 (1999) 215)*

# 5. LED Leuchtstoffe

## $\text{Ln}_3\text{Me}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ Emissionsspektren und Farbpunkte

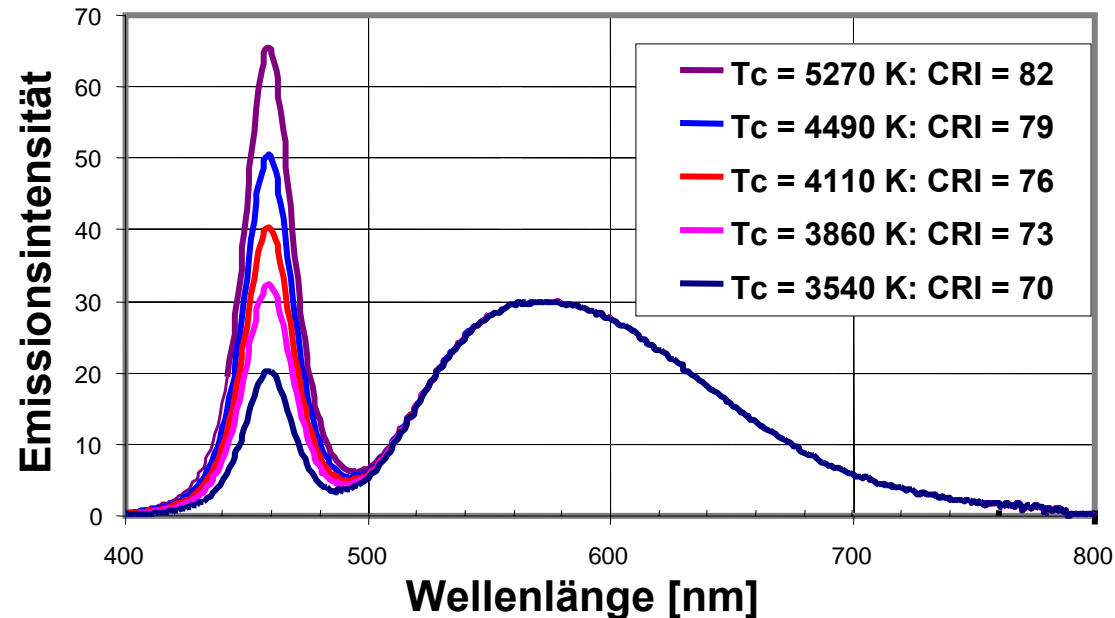


- Substitution von Y durch Gd, Tb, Dy oder Erhöhung der Ce-Konzentration  
⇒ Rotverschiebung
- Substitution von Y durch Lu oder von Al durch Ga oder Sc  
⇒ Blauverschiebung



# 5. LED Leuchtstoffe

## Blauer InGaN Chip + (Y,Gd)AG:Ce



Die ersten kommerziell erhältlichen LEDs folgten diesem Konzept

- Farbwiedergabe CRI = 70 – 85
- Kaltes weißes Licht
- Lichtausbeute 50 – 150 lm/W
- Nachteil: Niedrige Farbwiedergabe für rote Farben, insbesondere bei niedrigen Farbtemperaturen

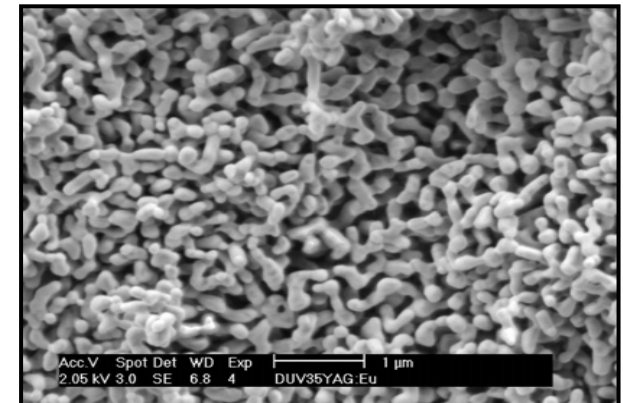
# 6. Synthese von YAG:Ce

## Keramische und Precursor-Methode

### 1. Festkörpersynthese (keramische Methode)

- Mischung von  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$
  - Zugabe eines Flussmittels, z.B.  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{YF}_3$  oder  $\text{AlF}_3$
  - 1. Heizschritt  $1300^\circ\text{C}$  in CO-Atmosphäre
  - 2. Heizschritt  $1500 - 1700^\circ\text{C}$  in CO-Atmosphäre
- ⇒ Typische Partikelgröße 5 – 20  $\mu\text{m}$

YAG Precursor



### 2. Co-Präzipitation (Precursor Methode)

- Lösung der  $\text{Me}(\text{NO}_3)_3$ -Salze in dest.  $\text{H}_2\text{O}$
  - Fällung durch Zugabe von  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$   
$$3 \text{Ln}^{3+} + 5 \text{Al}^{3+} + 12 \text{OH}^- + \text{H}_2\text{O} + 3 \text{CO}_3^{2-}$$
$$\rightarrow [3 \text{LnOHCO}_3 / 5 \text{AlOOH}]_{\text{Gel}} + 3 \text{H}_2\text{O}$$
  - Sintern bei  $1300^\circ\text{C}$  in CO-Atmosphäre  
$$[3 \text{LnOHCO}_3 / 5 \text{AlOOH}]_{\text{Gel}} \rightarrow \text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} + 3 \text{CO}_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$$
- ⇒ Typische Partikelgröße 1 – 2  $\mu\text{m}$