



Kristallographische und spektroskopische Untersuchungen an Eu^{3+} -dotierten Molybdaten als potentielle Konverter für LEDs

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften

-Dr. rer. nat.-

vorgelegt von

Dominik Uhlich

April 2009

Fachbereich Chemie/Biologie
der Universität Osnabrück

1. Gutachter: Prof. Dr. M. Haase
2. Gutachter: Prof. Dr. T. Jüstel

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 2006 bis Januar 2009 an der Fachhochschule Münster, Fachbereich Chemieingenieurwesen unter Leitung von Prof. Dr. T. Jüstel in Kooperation mit Herrn Prof. Dr. M. Haase von der Universität Osnabrück, Fachbereich Biologie/Chemie im Rahmen des HELIOS (Highly Efficient Line Emitting Ions in Ordered Structures) BMBF-Projektes und der Firma Philips angefertigt.

Ich erkläre hiermit, dass ich die vorliegende Dissertation selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel verwendet habe. Die Inhalte anderer wissenschaftlicher Arbeiten sind stets als Referenz gekennzeichnet.

Die Arbeit wurde bisher weder im In- oder Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt. Des Weiteren wurden keine früheren Promotionsversuche unternommen.

Osnabrück, den 21.04.2009

„Die Wissenschaft hilft uns vor allem, dass sie das Staunen, wozu wir von Natur berufen sind, einigermaßen erleichtere, sodann aber, dass sie dem immer gesteigertem Leben neue Fertigkeiten erwecke, zu Abwendung des Schädlichen und Einleitung des Nutzbaren.“

Johann Wolfgang von Goethe

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich ganz herzlich bei all den Menschen bedanken, die mir diese Arbeit ermöglicht und bei ihrer Durchführung geholfen haben.

Herrn Prof. Dr. Thomas Jüstel gilt mein ganz besonderer Dank für die interessante Themenstellung verbunden mit seiner exzellenten Betreuung, in der er immer offen für all meine Fragen war. Dankenswert ist auch die große Freiheit bei der Bearbeitung des Themas, wie auch die ausgezeichneten Arbeitsbedingungen in der Gruppe „Tailored Optical Materials“ an der FH Münster.

Nicht weniger möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Markus Haase für die Möglichkeit bedanken, in seiner Arbeitsgruppe an der Universität Osnabrück promovieren zu dürfen. Auch danke ich Ihm herzlich für die gute Betreuung und kritische Durchsicht der Arbeit.

Ein großer Dank gilt auch meiner Kollegin Helga Bettentrup für die sehr konstruktive und fruchtbare wissenschaftliche Zusammenarbeit und die Unterstützung während der spektroskopischen Messungen.

Herrn Dr. Julian Plewa möchte ich für die Durchführung vieler DTA/TG-Messungen danken.

Joanna Gondek, Ewelina Broda, Joanna Micor und Danuta Dacyl möchte ich für die tatkräftige Unterstützung bei der Synthese vieler Proben danken.

Dank auch an Stephanie Möller für die Durchsicht zahlreicher Textpassagen und vieler interessanter Gespräche.

Auch möchte ich mich an dieser Stelle bei all den anderen Mitarbeitern des Labors für anorganische Chemie an der FH Münster für die unzähligen kleinen und großen Hilfestellungen in Theorie und Praxis und die regelmäßigen, oftmals sehr erheiternden Kaffeerunden bedanken.

Ebenfalls möchte ich mich ganz herzlich bei dem Koordinator des HELIOS-Projektes und den Mitarbeiter des Philips Forschungslaboratoriums Dr. Joachim Opitz für die sehr gute Zusammenarbeit und manch spannende Kletterstunde bedanken.

Der Spektroskopiegruppe des Philips Forschungslaboratoriums in Aachen unter der Leitung von Herrn Detlef Wiechert für die Durchführung einiger Anregungs-, Emissions- und Reflexions-Messungen gilt ebenfalls ein großes Dankeschön.

Nicht weniger wichtig als die oben genannten Personen sind meine Eltern, Geschwister, meine Freundin und gute Freunde, die immer für mich da sind und auf die ich mich auch in nicht so leichten Zeiten immer verlassen kann. Danke dafür!

Inhalt

1	<i>Motivation und Aufgabenstellung</i>	9
2	<i>Theoretischer Hintergrund</i>	15
2.1	Erläuterung einiger lichttechnischer Begriffe.....	15
2.2	Licht emittierende Dioden	17
2.3	Rekombination von Elektronen und Löchern	20
2.4	Weißlicht-Dioden	22
2.5	Anwendung von Leuchtdioden.....	25
2.6	Verwendete Leuchtstoffe.....	27
2.6.1	Granate	27
2.6.2	Erdalkalimetallsulfide	30
2.6.3	Erdalkalisilikate	33
2.6.4	Erdalkalinitride.....	34
2.7	Probleme der Eu^{2+} -Leuchtstoffe	36
2.8	Optische Eigenschaften des Eu^{3+} -Ions	38
2.8.1	Lumineszenz von Eu^{3+} -Leuchtstoffen.....	38
2.8.2	Einfluss des Wirtsgitters auf die Lumineszenzeigenschaften des Eu^{3+} -Ions am Beispiel von $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ und $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$	40
2.8.3	Einfluss der Kovalenz im Wirtsgitter auf die Intensität der optischen Übergänge des Eu^{3+} -Ions am Beispiel von $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ und $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$	43
2.9	Optische Eigenschaften anderer roter Linienemitter wie Pr^{3+} und Sm^{3+}	46
2.10	Molybdate	48
2.10.1	Geeignete Wirtsgitter für trivalente Seltenerdionen.....	48
2.10.2	Eu^{3+} in Molybdat-Wirtsgittern	50
2.10.3	Der kovalente Charakter von Molybdatwirtsgittern.....	52
3	<i>Experimenteller Teil</i>	60
3.1	Allgemeine Synthesetechniken	60
3.2	Verwendete Chemikalien	62
3.3	Eingesetzte Analysemethoden.....	63
4	<i>Diskussion der Ergebnisse</i>	64
4.1	Ln_2MoO_6	64
4.1.1	Phasengrenzen der Strukturen Ln_2MoO_6 Ln = La, Pr-Lu und Y.....	64

4.1.2	Optische Eigenschaften der undotierten Wirtsgitter Ln_2MoO_6	67
4.1.3	Bildungsbedingungen am Beispiel von La_2MoO_6 und Gd_2MoO_6	70
4.1.4	Lumineszenz von Eu^{3+} -dotierten La_2MoO_6	73
4.1.5	Lumineszenz von Eu^{3+} -dotierten Gd_2MoO_6	81
4.2	$\text{Ln}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$.....	86
4.2.1	Phasengrenzen der Strukturen $\text{Ln}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ Ln = La, Pr-Lu und Y.....	86
4.2.2	Optische Eigenschaften der undotierten Wirtsgitter $\text{Ln}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	89
4.2.3	Bildungsbedingungen am Beispiel von $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ und $\text{Gd}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	93
4.2.4	Lumineszenz von Eu^{3+} -dotierten $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	96
4.2.5	Lumineszenz von Eu^{3+} -dotierten $\text{Gd}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	101
4.3	$\text{Ln}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$.....	106
4.3.1	Phasengrenzen der Strukturen $\text{Ln}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ Ln = La, Pr-Lu und Y.....	106
4.3.2	Optische Eigenschaften der undotierten Wirtsgitter.....	109
4.3.3	Bildungsbedingungen am Beispiel von $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ und $\text{Gd}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	112
4.3.4	Lumineszenz von Eu^{3+} -dotierten $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	115
4.3.5	Lumineszenz von Eu^{3+} -dotierten $\text{Gd}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	122
4.3.6	Mischkristalle von $\text{Gd}_2\text{Mo}_{3-x}\text{W}_x\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ und deren optische Eigenschaften.....	127
4.4	Vergleich der optischen Eigenschaften von Eu^{3+}-dotierten Ln_2MoO_6, $\text{Ln}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ und $\text{Ln}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ (Ln = La, Gd).....	136
4.5	MLnMo_2O_8.....	143
4.5.1	Phasengrenzen der Strukturen MLaMo_2O_8 (M = Li, Na, K, Rb und Cs).....	144
4.5.2	Optische Eigenschaften der undotierten Wirtsgitter.....	146
4.5.3	Dotierung dieser Kristallgitter mit Eu^{3+} (10%).....	149
4.5.4	Vergleich der optischen Eigenschaften von $\text{MLa}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{Mo}_2\text{O}_8$ (M = Li, Na, K, Rb, Cs).....	156
4.5.5	Phasengrenzen der Strukturen $\text{LiLnMo}_2\text{O}_8$ (Ln = La, Pr-Lu und Y).....	160
4.5.6	Optische Eigenschaften der undotierten Wirtsgitter.....	162
4.5.7	Bildungsbedingungen am Beispiel von $\text{LiEuMo}_2\text{O}_8$	165
4.5.8	Lumineszenz von $\text{LiLaMo}_2\text{O}_8$ dotiert mit Eu^{3+}	167
4.5.9	Zusammenfassung der optischen Eigenschaften von $\text{LiLa}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Mo}_2\text{O}_8$	173
4.5.10	Eignet sich $\text{LiEuMo}_2\text{O}_8$ für eine Anwendung als roter Emitter in blauen AlInGaN-LEDs?	177
5	Zusammenfassung.....	185
6	Anhang.....	191
6.1	Versuchsübersicht zu den diskutierten Verbindungen.....	191
6.2	Verzeichnis aller durchgeführten Versuche innerhalb der Promotion.....	201
6.3	Publikationsliste.....	222

1 Motivation und Aufgabenstellung

Licht emittierende Dioden (LEDs) sind Halbleiterlichtquellen, in denen durch Rekombination von Elektronen und positiven Ladungsträgern (Löchern) elektromagnetische Strahlung erzeugt wird. Die Energie der emittierten Photonen entspricht der Bandlücke des eingesetzten Halbleitermaterials.

Leuchtdioden sind schon seit den 60er Jahren kommerziell erhältlich, jedoch spielten sie bis zum Anfang der 90er Jahre nur eine untergeordnete Rolle in der Beleuchtungstechnik. Aufgrund ihrer schlechten Lichtausbeute von unter 4% [1] eigneten sich LEDs lediglich zum Bau kleiner numerischer Bildschirme oder als farbige Lichtquelle für Anzeigefunktionen.

Als Halbleitermaterialien wurden bis Anfang der 90er Jahre Arsenide ($\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x$)As und Phosphide ($\text{Al}_{1-x-y}\text{Ga}_x\text{In}_y$)P eingesetzt. Da diese Materialien aufgrund ihrer zu geringen Bandlücke jedoch nur grünes, gelbes und rotes Licht bzw. IR-Strahlung emittieren können, war die Darstellung von weißem Licht nicht möglich, weil hierfür die blaue Emission unumgänglich ist. Erst 1994 wurde durch S. Nakamura und T. Mukai [2] ein geeignetes stabiles Halbleitermaterial auf Basis eines binären Nitrids ($\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x$)N entwickelt, was effiziente blaue Emission erzeugt. Durch diese Entwicklung ist es möglich, LEDs mit einem Emissionsmaximum zwischen 370 und 580 nm zu realisieren. Mit steigendem In-Gehalt verschiebt sich das Maximum der Emission in den langwelligen Bereich des Spektrums. Die höchste externe Quantenausbeute für ($\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x$)N-Leuchtdioden liegt bei 20% und wird im Bereich von 420-450 nm erreicht [3].

Es gibt im Wesentlichen zwei Arten zur Erzeugung von weißem Licht in LEDs. Zum einen der Einsatz von Multichip-Leuchtdioden (MC-LEDs) und zum anderen leuchtstoffbeschichtete Dioden (pcLEDs). Bei den MC-LEDs werden drei Halbleiterchips in eine Leuchtdiode eingebaut, welche die Grundfarben Rot, Grün und Blau emittieren. Durch additive Farbmischung erscheint die LED dem Betrachter dann als weiße Lichtquelle. Es können aber auch die Mischfarben erzeugt werden, die dem Farbdreieck der drei Halbleiterchips entsprechen. Diese LEDs haben den Nachteil, dass sie einen aufwändigen Aufbau aufweisen und eine präzise Ansteuerung erfordern und somit teurer als pcLEDs sind. Ein weiteres Manko sind die recht schmalen Emissionsbanden der Halbleiter, die zu Lichtquellen mit schlechter Farbwiedergabe führen [4]. Aus diesem Grund konzentrieren sich die Weiterentwicklungen zu einem großen Teil auf die leuchtstoffbeschichteten Dioden.

In pcLEDs wird der Chip, der sich in einem Reflektor bestehend aus einem Silberspiegel befindet, mit einem geeigneten Leuchtstoff beschichtet. So ergibt sich aus dem emittierten

Licht des Chips zusammen mit dem Emissionsspektrum des Leuchtstoffes durch additive Farbmischung weißes Licht mit hoher Lichtausbeute und guter Farbwiedergabe. Für dieses Konzept können sowohl UV-A wie auch blau emittierende Halbleiterchips verwendet werden. Jedoch bedingt die Konversion von UV-A in sichtbares Licht eine größere Stoke'sche Verschiebung, was zu einer Verringerung der Energieeffizienz führt. Des Weiteren gibt es bei UV-A emittierenden Dioden Probleme mit den Materialien. So kommt es aufgrund der dauerhaften hohen Strahlungsdichte z. B. zur Degradation des Kunstharzkörpers, in den der LED-Chip eingebettet ist.

Daher konzentrieren sich die meisten Weiterentwicklungen jüngerer Zeit auf Konzepte mit blauen LED-Chips um 450 nm, da diese auch höhere Quantenausbeuten als die UV-A-LEDs zeigen [4].

Um eine weiße Emission mit blauen LED-Chips zu erhalten, werden diese mit einem gelb emittierenden Leuchtstoff auf Basis von Ce^{3+} -dotierten Granaten wie z. B. $(\text{Y}_{1-x}\text{Gd}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ (YAG:Ce) beschichtet. YAG:Ce absorbiert stark im blauen Spektralbereich um 450 nm und emittiert gelbes Licht im Bereich um 560 nm. Durch additive Farbmischung von blauem (Chip) und gelbem Licht (YAG:Ce) ergibt sich ein nahezu weißes Spektrum mit hoher Farbwiedergabe und einem hohen Lumenäquivalent (Abb. 1.1).

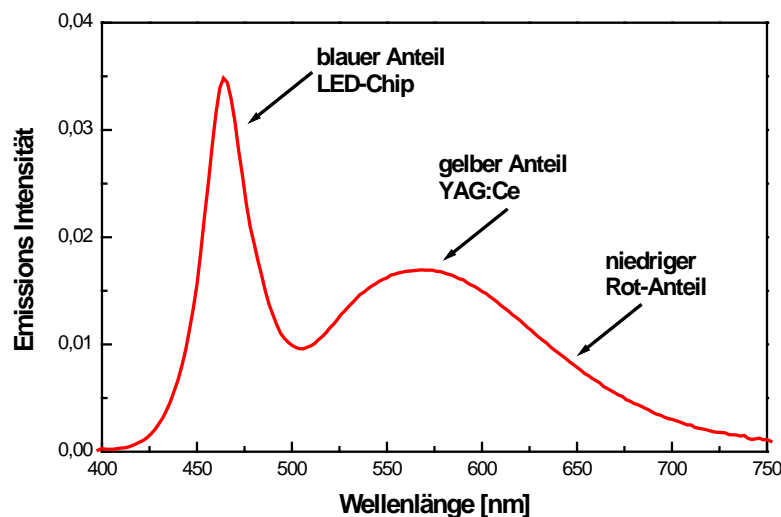


Abb. 1.1: Weißspektrum einer kommerziellen YAG:Ce beschichteten pcLED

Die Lichtausbeute dieser weißen Leuchtdioden konnte in den letzten Jahren von anfänglich 10 lm/W auf bis zu 240 lm/W gesteigert werden [5]. Die externe Quantenausbeute von LEDs wird vor allem durch die Auskopplung der erzeugten Photonen aus dem Chip bestimmt. Durch den hohen Brechungsindex der Halbleitermaterialien ($n = 2,9-3,6$) gehen bis zu 75%

der emittierten Photonen durch Totalreflexion an den inneren Oberflächen des Halbleiters verloren [6]. Die erhöhte Lichtausbeute ist daher im Wesentlichen auf ein verbessertes Chip-Design, bessere Abscheidetechnologie und Optimierung der Leuchtstoffbeschichtung bzw. Morphologie zurückzuführen.

Trotz ihrer hohen Effizienz ist die Marktdurchdringung dieser weißen LEDs in der Allgemeinbeleuchtung noch sehr gering. Der Grund hierfür ist die schlechte Farbwiedergabe der nur auf YAG:Ce basierenden pc-LEDs, die auch noch stark von den Betriebsbedingungen der LED abhängt [7]. YAG:Ce beschichtete pcLEDs zeigen ein dem Betrachter erscheinendes kalt-weißes Licht mit einer Farbtemperatur höher als 4000 K, weil der Rotanteil im Spektrum (Abb. 1.1) zu gering ist.

Es müssen also geeignete grüne und rote Emittermaterialien gefunden werden, die sich im blauen Spektralbereich des LED-Chips anregen lassen und im Bereich zwischen 520 und 560 nm bzw. 590 und 630 nm emittieren. Dadurch ließe sich das sehr erfolgreiche Konzept der Dreibandlampen, die seit den 70er Jahren in Form von Leuchtstoffröhren und Energiesparlampen eine breite Anwendung finden, umsetzen. In diesen Dreibandlampen wird durch eine Hg-Niederdruck-Entladung ein roter ($\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$) [8], grüner ($\text{LaPO}_4:\text{Ce},\text{Tb}$) [9] und blauer ($\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$) [10] Leuchtstoff zu Photolumineszenz angeregt, wodurch sich weißes Licht mit guter Farbwiedergabe realisieren lässt [4].

Es ist jedoch nicht möglich, diese effizienten und ausgereiften Leuchtstoffmischungen in ($\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x$)N-Leuchtdioden zu verwenden, da die in der InGaN-LED emittierte Strahlung in einem Bereich zwischen 380 und 480 nm zu langwellig ist, um solche Leuchtstoffe hinreichend anzuregen.

Somit mussten neue Materialien entwickelt werden, die sich in einem Wellenlängenbereich um 450 nm gut anregen lassen. Hierfür werden vor allem Eu^{2+} -dotierte sulfidische Wirtsgitter, wie z. B. $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ ($\lambda_{\text{Max.}} = 535 \text{ nm}$) [11] oder $\text{SrS}:\text{Eu}$ ($\lambda_{\text{Max.}} = 615 \text{ nm}$) verwendet [12]. Der Nachteil sulfidischer Leuchtstoffe ist deren Hydrolyseempfindlichkeit, wodurch es zu einer Degradation der Materialien kommt und sich die spektralen Eigenschaften der LEDs im Laufe der Zeit verändern. Durch die Hydrolyse der Sulfide wird zudem H_2S freigesetzt, das wiederum mit dem als Reflektor dienenden Silberspiegel zu schwarzen Ag_2S reagiert und somit die LED nahezu unbrauchbar macht.

Aus diesen Gründen wird seit einiger Zeit intensiv nach alternativen Eu^{2+} -dotierten Leuchtstoffen gesucht. Dabei sind silikatische und nitridische Wirtsgitter von hoher Bedeutung. Unter den Silikaten werden vor allem Erdalkalimetallsilikate wie z. B. $\text{Ba}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ ($\lambda_{\text{Max.}} = 540 \text{ nm}$) [13] oder $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+},\text{Mn}^{2+}$ ($\lambda_{\text{Max.}} = 505 \text{ und } 620 \text{ nm}$)

[14] verwendet. Viel versprechende rot emittierende Leuchtstoffe findet man auch in der Mischkristallreihe $(\text{Ba}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Ca}_y)_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$, die zur Farbkorrektur weißer YAG:Ce-LEDs eingesetzt werden [15]. Auch ist es gelungen, einen grünen Eu^{2+} -Leuchtstoff auf Basis von $\text{SrSi}_2\text{N}_2\text{O}_2$ zu entwickeln. Es wurde gezeigt, dass mit diesem Leuchtstoff in einer Mischung mit $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ weiße LEDs mit hoher Farbqualität und Effizienz auch bei hohen Betriebstemperaturen, $> 150\text{ }^\circ\text{C}$, wie sie in HP-LEDs erreicht werden, hergestellt werden können [16].

Ein Problem der roten Eu^{2+} -Leuchtstoffe ist jedoch ihr geringes Lumenäquivalent von 85 lm/W ($\text{CaS}:\text{Eu}^{2+}$) [17], 160 lm/W ($\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$) [18] und 200 lm/W ($\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$) [19], das mit der breiten Emissionsbande mit Maximas von 600 bis 650 nm zu begründen ist. Die Augenempfindlichkeit nimmt mit steigenden Wellenlängen oberhalb 600 nm stark ab, so dass z. B. die rote Emissionsbande von $\text{CaS}:\text{Eu}$ mit dem Maximum bei 650 nm von dem menschlichen Auge nicht mehr so gut wahrgenommen wird, wie rotes Licht mit einem Maximum bei 611 nm ($\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$).

Daher sollten Leuchtstoffe auf Basis von Eu^{3+} entwickelt werden, die eine schmale intensive Linienemission im Wellenlängenbereich von 590-620 nm aufweisen. Das Problem herkömmlicher roter Linienemitter mit trivalenten Europium wie z. B. $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$, $\text{YBO}_3:\text{Eu}$ oder $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}$ ist die schlechte Lichtausbeute bei Anregung im Wellenlängenbereich zwischen 380 und 480 nm. Der Grund hierfür ist die geringe Absorptionsstärke der spin- und paritätsverbotenen $4f-4f$ -Übergänge des Eu^{3+} -Ions im Wellenlängenbereich von 395 nm (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_3, {}^5\text{L}_6$) und 465 nm (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$). Es ist jedoch möglich, das Spin- und Paritätsverbot in hochkovalenten Wirtsgittern teilweise aufzuheben und somit die Intensitäten der $4f-4f$ -Übergänge von Eu^{3+} zu erhöhen [20].

Ziel dieser Arbeit ist die Synthese und Charakterisierung von kovalenten Eu^{3+} -dotierten Wirtsgittern. Geeignet sind hierfür Verbindungen, die polarisierbare Kationen und Anionen mit hoher Elektronendichte beinhalten und durch ihren strukturellen Aufbau für einen großen Abstand zwischen den einzelnen Eu^{3+} -Ionen sorgen.

Zu dieser Gruppe von Wirtsgittern gehören z. B. Lanthanoid-Molybdate wie z. B. $\text{Ln}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr-Lu}$ und Y). Im Rahmen der Dissertation wurden daher die Molybdate wie Ln_2MoO_6 , $\text{Ln}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, $\text{Ln}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, MLnMo_2O_8 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr-Lu}$ und Y ; $\text{M} = \text{Li-Cs}$) mittels Festkörperreaktion synthetisiert. Die Charakterisierung der einzelnen Wirtsgitter erfolgte durch Pulverdiffraktometrie, DTA/TG-Messungen, Reflexions- und Infrarotspektroskopie. Als geeignet erscheinende Gittermaterialien wurden mit trivalentem Europium in Konzentrationen von 1-100% dotiert und anschließend mit Fluoreszenzspektroskopie,

Reflexionsmessungen und Bestimmung der Abklingzeiten näher charakterisiert. Die Leuchtstoffe mit den besten optischen Eigenschaften wurden morphologisch so weit optimiert, dass eine Anwendung in pcLEDs möglich ist.

Literaturverzeichnis zu Kapitel 1

- [1] A. Zukauskas, M. S. Shur, R. Gaska „*Intruduction to Solid State Lighting*” John Wiley and Sons, INC. (2002)
- [2] S. Nakamura, T. Mukai, *Appl. Phys. Lett.*, **64** (1994) 1687
- [3] J. J. Wierer et al., *Appl. Phys. Lett.*, **78** (2001) 3379
- [4] T. Jüstel und M. Born, *Chem. unserer Zeit*, **40** (2006) 294-305
- [5] K. Bando, *Symp. Proc. Of the 8th Int. Symp. On the Sci. Tech. of Light Sources*, (1998) 80
- [6] T. Jüstel und M. Born, *Physikjournal*, **2** (2003) 44
- [7] R. Mueller-Mach und G. O. Mueller, *Proc. SPIE*, **3938** (2000) 30
- [8] J. Yang, Z. Quan, D. Kong, X. Liu, J. Lin, *Crystal Growth & Design*, **7(4)** (2007) 730-735
- [9] Y. C. Kang, E. J. Kim, D. Y. Lee, H. D. Park, *J. Alloys and Comp*, **347** (2002) 266-270
- [10] C.R. Ronda, *J. Lumin.*, **72–74** (1997) 49–54.
- [11] C. Chartier, C. Barthou, P. Benalloul und J. M. Frigerio, *J. Luminescence*, **111** (2005) 147-158
- [12] Y. Hu, W. Zhuang, H. Ye, S. Zhang, Y. Fang, X. Huang, *J. Luminescence*, **111** (2005) 139-145
- [13] Z. Mei, W. Jing, Z. QiuHong, D. Weijia, S. Oiang, *Res. Bull.*, **41(1)** (2007) 33-39
- [14] J. S. Kim, P. E. Jeon, J. C. Choi, H. L. Park, S. I. Mho, G. C. Kim, *Appl. Phys. Lett.*, **84** (2004) 2931-2933
- [15] M. Yamada et al. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42** (2003) L20
- [16] R. Mueller-Mach et al., *Phys. Stat. Sol. A*. **202** (2002) 1727
- [17] C. Guo, D. Huang und Q. Su, *Mat. Sci. and Eng. B*, **130** (2006) 189-193
- [18] R. Xie, N. Hiroasaki, T. Suehiro, F. Xu und M. Mitomo, *Chem. Mater.*, **18** (2006) 5578-5583
- [19] H. Kamioka, T. Yamaguchi, M. Hirano, T. Kamiya, und H. Hosono, *J. Luminescence*, **122-123** (2007) 339-341
- [20] Y. Nageno, H. Takebe, K. Morinaga und T. Izumitani, *J. Non-Cryst. Sol.*, **169** (1994) 288-294

2 Theoretischer Hintergrund

2.1 Erläuterung einiger lichttechnischer Begriffe

Quantenausbeute (QA)

Die Quantenausbeute beschreibt das Verhältnis zwischen der Anzahl der absorbierten und emittierten Photonen. Zur praktischen Ermittlung der Quantenausbeute wird in dieser Arbeit das Integral I des Emissionsspektrums und der Reflexionswert R der Substanz bzw. einer Referenz bei einer festgelegten Anregungswellenlänge λ_{ex} bestimmt.

Lichtstrom (lm)

Der Lichtstrom beschreibt die gesamte von einer Lichtquelle abgegebene Lichtleistung. Grundsätzlich könnte diese Strahlungsleistung als abgegebene Energie in der Einheit Watt erfasst werden. Die optische Wirkung einer Lichtquelle wird auf diese Weise jedoch nicht zutreffend beschrieben, da die abgegebene Strahlung unterschiedslos über den gesamten Frequenzbereich erfasst und die unterschiedliche spektrale Empfindlichkeit des Auges somit nicht berücksichtigt wird. Durch die Einbeziehung der spektralen Empfindlichkeit des Auges ergibt sich die Größe.

Lichteffizienz (LE)

Die Lichteffizienz ist der Quotient aus dem von einer künstlichen Lichtquelle abgegebenen Lichtstrom (Φ) und deren aufgenommenen Leistung (P). Diese Effizienz wird in der Einheit lm/W angegeben.

Die Lichteffizienz stellt einen Zusammenhang zwischen der physikalischen Größe Leistung und der physiologischen Größe Lichtstrom her, die mit der spektralen Empfindlichkeit des menschlichen Auges korreliert.

Farbtemperatur (T_c)

Die Farbtemperatur einer Lichtquelle ist die Temperatur, die ein schwarzer Körper haben müsste, damit dessen emittiertes Licht dieselben Farbkoordinaten wie die eigentliche Lichtquelle zeigt.

Farbwiedergabeindex (R_a):

Der Farbwiedergabeindex ist eine photometrische Größe, mit der sich die Qualität der Farbwiedergabe von Lichtquellen gleicher korrelierter Farbtemperatur beschreiben lässt. Der Farbwiedergabeindex ist nicht von einer bestimmten Farbtemperatur abhängig. Jede Lichtquelle, die das Spektrum eines schwarzen Strahlers gleicher (korrelierter) Farbtemperatur im Bereich der sichtbaren Wellenlängen perfekt nachbildet, erreicht einen Farbwiedergabeindex von 100. Spektralanteile außerhalb des sichtbaren Bereiches spielen keine Rolle bei der Ermittlung des Farbwiedergabeindex.

Eine Glühlampe mit farblosem Glaskolben besitzt mit einem R_a von 100 ausgezeichnete Farbwiedergabeeigenschaften, während etwa Halophosphat-Leuchtstofflampen einen Wert von 60 bis 70 erreichen. Zur Bestimmung des R_a -Wertes werden in der Regel acht standardisierte Testfarben verwendet. Diese Muster wurden als eine repräsentative Auswahl der Farben aus dem Farbkreis mit einer mittleren Sättigung festgelegt. Zur genaueren Bestimmung des R_a -Wertes gibt es auch Testverfahren mit 14 standardisierten Farben. Eine Lichtquelle, deren Spektrum monochromatisch wie etwa bei einer Natriumdampf-niederdrucklampe ist, erlaubt überhaupt keine Unterscheidbarkeit von Farben und weisen demzufolge einen sehr niedrigen R_a -Wert auf.

2.2 Licht emittierende Dioden

Unter Elektrolumineszenz versteht man die Lichtemission, die durch ein elektrisches Feld induziert wird. Sie tritt z. B. durch Gasentladung oder Ionisierung von Dünnschichten auf [1]. Die effizienteste Elektrolumineszenz wird jedoch durch Ladungsinjektion in Halbleitern erhalten. Der Prozess der Ladungsinjektion ist die Basis für die Funktion in allen Licht emittierenden Dioden (LEDs), die als Festkörperlichtquellen eingesetzt werden. Der Entdecker dieses Phänomens war H. J. Round im Jahre 1907 [2]. Ihm gelang es, durch Ladungsinjektion in Siliziumcarbid über einen Metallkontakt eine gelbe Emission zu erhalten. Somit war der Grundstein für die erste LED gelegt. Jedoch vergingen noch weitere 55 Jahre, bis es durch die Entwicklung der roten LED von N. Holonyak und S.F. Bevacquab [3] zu einer kommerziellen Anwendung kam. Die Leistung einer LED wird anhand der Strahlungsintensität (η_e) ermittelt [1]:

$$\text{Gl. 2-1} \quad \eta_e = \eta_{ext} \cdot \eta_f$$

Dabei stellt η_{ext} die externe Quantenausbeute und η_f die Ladungseffizienz dar. Die externe Quantenausbeute (η_{ext}) ist ein Produkt aus drei Komponenten. Die interne Quantenausbeute (η_{rad}), auch als strahlende Effizienz bezeichnet, die Injektionseffizienz (η_{inj}) und die Lichtgewinnungseffizienz (η_{opt}), auch optische Effizienz genannt.

$$\text{Gl. 2-2} \quad \eta_{ext} = \eta_{inj} \cdot \eta_{rad} \cdot \eta_{opt}$$

Die Injektionseffizienz stellt den Teil der Elektronen dar, welche durch die LED passieren und in die aktive Region des Halbleiters vordringen, wo strahlende Rekombination von Elektronen und Löchern stattfindet. Die interne Quanteneffizienz ist das Verhältnis der Elektronen-Loch-Paare, die strahlend rekombinieren zu der totalen Anzahl von Paaren, die in der aktiven Schicht der LED rekombinieren.

Die Ladungseffizienz ist das Verhältnis der mittleren Energie der emittierten Elektronen ($h \cdot \nu$) und der totalen Energie, die ein Elektronen-Loch-Paar von der Energiequelle erhält, bevor es die LED passiert.

$$\text{Gl. 2-3:} \quad \eta_f = \frac{h \cdot \nu}{q \cdot U}$$

U stellt den Spannungsabfall über der LED dar und q ist die Elementarladung ($1,6022 \cdot 10^{-19}$ C) [1]. In einem direkten Halbleiter ist die interne Quantenausbeute über das Verhältnis der strahlenden Rekombination zur gesamten Rekombination definiert:

$$\text{Gl. 2-4} \quad \eta_{rad} = \frac{\tau}{\tau_1} = \frac{1}{1 + \frac{\tau_r}{\tau_{nr}}}$$

Die einfachsten LEDs bestehen aus einem p-dotierten (Lochleiter) und einem n-dotierten (Elektronenleiter) Halbleiter derselben Art. Die Halbleiter sind durch epitaktische Auftragung einkristallin und bestehen in der Regel aus Elementen der 3. und 5. Hauptgruppe. Diese einfach konstruierten LEDs haben gegenüber modernen mehrschichtigen Hochleistungs-LEDs folgende Nachteile [1]:

- Licht, welches von der aktiven Region emittiert wird, geht in der leitenden Region des Halbleiters durch Absorption verloren, was zu einer Herabsetzung der optischen Effizienz (η_{opt}) führt.
- Hohe interne Quantenausbeuten werden nur in einer leitenden Region (meistens p-Leiter) erhalten, was eine niedrige Ladungsinjektion in der n-leitenden Region zur Folge hat. Durch Niveaus mit unterschiedlicher Dotierungskonzentration kann diesem Effekt entgegengewirkt werden, führt aber auch zu einer stärkeren Absorption in den hoch dotierten Bereichen des Halbleiters.
- Hoch dotierte Regionen können mehr Verunreinigungen und Defekte enthalten, die zu einer nicht strahlenden Rekombination von Elektronen und Löchern führen.

Aus diesen Gründen bestehen moderne Hochleistungs-LEDs aus drei verschiedenen Halbleitermaterialien (Abb. 2.1)

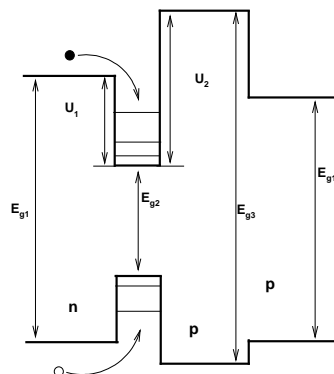


Abb. 2.1: Schematisches und vereinfachtes Banddiagramm eines Halbleiters in einer Hochleistungs-LED

Jede Schicht hat eine unterschiedliche Bandlücke (E_g). Ein typisches Design beinhaltet eine n-leitende Schicht mit einer Bandlücke E_{g1} , eine aktive Schicht mit einer Bandlücke E_{g2} , einen p-dotierten Bereich mit einer Bandlücke E_{g3} , der für das Blockieren von Elektronen zuständig ist und eine p-leitende Schicht mit einer Bandlücke E_{g1} . Für die unterschiedlichen Bandlücken sind die folgenden Verhältnisse notwendig:

Gl. 2-5
$$E_{g3} > E_{g1} > E_{g2}$$

2.3 Rekombination von Elektronen und Löchern

Überschüssige Ladung in einer LED kann strahlend oder nichtstrahlend rekombinieren. Das Verhältnis zwischen der strahlenden und nichtstrahlenden Rekombination entscheidet über die interne Quantenausbeute einer LED. Einer von drei intrinsischen Mechanismen der strahlenden Rekombination ist der Band-Band-Übergang von Elektronen und Löchern, die miteinander rekombinieren und dadurch ein Photon emittieren [1] (Abb. 2.2a).

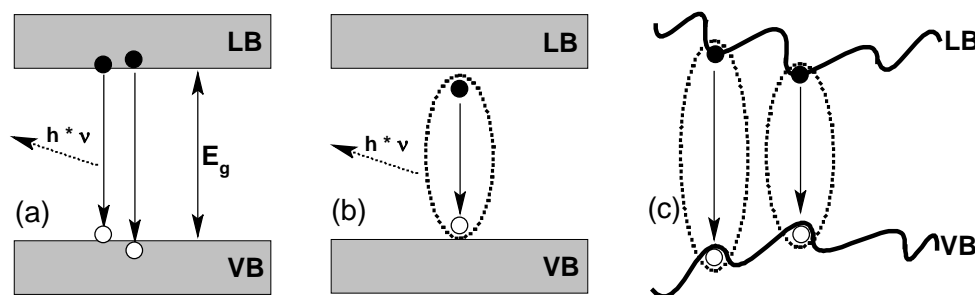


Abb. 2.2: Intrinsische strahlende Übergänge in Halbleitern

Des Weiteren kann ein Elektronen-Loch-Paar ein Exziton, eine wasserstoffähnliche Struktur mit einer Bindungsenergie im Bereich von Millielektronenvolt, bilden. Eine Bedingung hierfür ist jedoch, dass die Temperatur in dem Halbleiterchip nicht zu hoch ist. Strahlender Zerfall dieser Exzitonen ist der zweite intrinsische Mechanismus der Lichtemission [1] (Abb. 2.2b)

In einigen Mischkristallen, die für die Fabrikation von LEDs benötigt werden (z. B. (Al,In,Ga)N), führt die Werkstoffinhomogenität dieser Materialien zu beträchtlichen Schwankungen in dem Bandpotential. Ladungsträger werden in solchen Inhomogenitäten lokalisiert und rekombinieren so mit höherer Wahrscheinlichkeit strahlend. Im Gegenzug nimmt die Wahrscheinlichkeit einer nichtstrahlenden Rekombination ab. Ist in solchen Bandstrukturen der Abstand zwischen einem Elektron und einem Loch klein genug, so können diese wieder ein Exziton formen, welches strahlend rekombiniert (Abb. 2.2c). Dieser Vorgang wird als der dritte intrinsische Mechanismus der strahlenden Rekombination bezeichnet [4].

Weitere Mechanismen der Licht emittierenden Rekombination beruhen auf Defekten in der Halbleiterstruktur, welche durch gewollte oder unbeabsichtigte Dotierungen mit Fremddionen hervorgerufen werden.

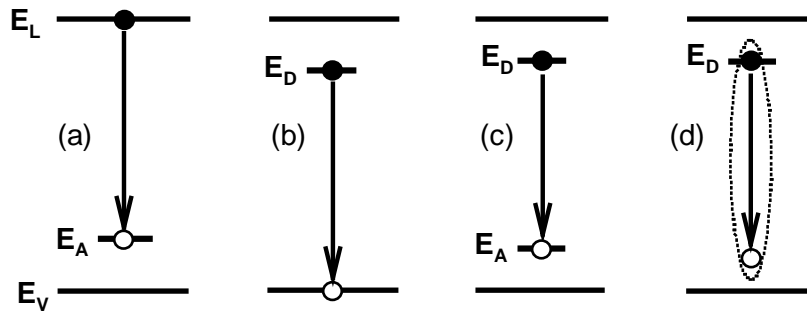


Abb. 2.3 a-d: Strahlende Rekombination verursacht durch Verunreinigungen

Die Störstellen fangen Ladungsträger ein und es kommt durch Rekombination zur Emission von Photonen (Abb. 2.3a). Die strahlenden Übergänge können vom Leitungsband auf ein energetisches Niveau, welches elektronenarm ist ($E_L \rightarrow E_A$), oder von einem elektronenreichen Niveau auf das Valenzband ($E_D \rightarrow E_V$) erfolgen [1] (Abb. 2.3b). Ebenfalls sind strahlende Übergänge zwischen elektronenreichen und elektronenarmen Störstellen möglich (Abb. 2.3c). Dieser Vorgang wird als Donor-Akzeptor-Rekombination bezeichnet [1]. Auch können sich gebundene Exzitonen aus in Störstellen gefangenen Elektronen und Löchern im Valenzband bilden, die beim Zerfall Licht emittieren (Abb. 2.3d). Dies ist in vielen Halbleitern der häufigste Mechanismus für eine strahlende Rekombination, vorausgesetzt, die Temperatur und Ladungsdichte sind nicht zu hoch.

2.4 Weißlicht-Dioden

Das Hervorbringen von homogenen und effizienten Weißlicht-Dioden ist das große Ziel der Weiterentwicklung von Festkörperlichtquellen. Die Geschichte der weißen LEDs begann mit der Erfindung der blau emittierenden LED, basierend auf einem AlInGaN-Halbleiter, durch Nakamura im Jahre 1991 [5]. In den nachfolgenden Jahren wurde auf Grund der stetigen Optimierung aus der einfachen blauen LED eine Hochleistungslichtquelle, die es ermöglicht, auch gute Weißlichtquellen herzustellen [6]. Die effizienteste Art, weißes Licht zu gewinnen, ist ein dichromatisches System, bestehend aus dem blau emittierenden Halbleiterchip und einem gelb emittierenden Konverter, z. B. einem anorg. Leuchtstoff. Diese LED wird auch als leuchtstoffkonvertierte Diode (pcLED) bezeichnet. In der nachfolgenden Abbildung ist der schematische Aufbau einer pcLED gezeigt.

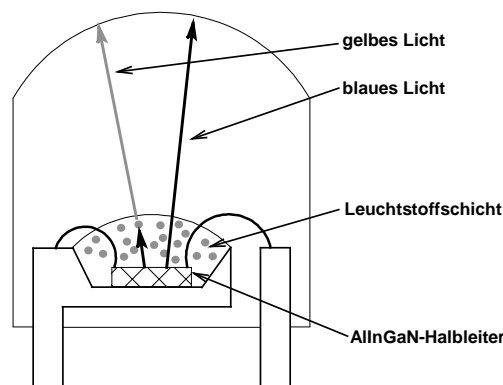


Abb. 2.4 Schematischer Aufbau einer pcLED

Der (Al,In,Ga)N-Halbleiter wird auf einem Silberreflektor montiert und mittels feiner Golddrähte kontaktiert. Oberhalb des Chips befindet sich die Konverterschicht, bestehend aus einem klaren Silikonharz und dem gelb emittierenden Leuchtstoff. Dieser Aufbau wird vollständig mit Epoxidharz gekapselt, um die LED vor äußeren Einflüssen wie Luftfeuchtigkeit zu schützen und den optischen Weg des austretenden Lichtes zu beeinflussen. Ein Teil des blauen Lichtes wird vom Leuchtstoff absorbiert und in gelbes Licht konvertiert [1]. Die additive Farbmischung der gelben und blauen Emission führt zu einem kalt-weißen Spektrum. Der bislang beste Leuchtstoff für dieses System ist ein mit Ce^{3+} dotierter Yttrium-Aluminium-Granat ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$).

Die ersten auf YAG:Ce basierenden Weißlicht-LEDs wurden bereits 1997 direkt nach der Entwicklung der blauen AlInGaN-LED kommerzialisiert [6]. Diese weißen LEDs hatten

jedoch nur eine Lichtausbeute von etwa 5 lm/W bei einer Farbtemperatur von 8000 K, was mit der schlechten externen Quantenausbeute der damaligen blauen Halbleiterchips von lediglich 6% zu begründen war [1]. In den letzten Jahren konnte eine ständige Steigerung der externen Quantenausbeuten durch ein verbessertes Chipdesign auf bis zu 35% erzielt werden [7, 8, 9]. Dadurch ist es heute möglich, weiße Hochleistungs-LEDs mit einer Lichtleistung von bis zu 165 lm/W herzustellen [10]. Damit wurde die Lichtausbeute von Glüh- und Halogenlampen mit 17-30 lm/W und die der sehr effizienten Gasentladungslampen mit Lichtausbeuten von bis zu 110 lm/W deutlich übertroffen [11]. Ein Ende dieser rasanten Weiterentwicklung ist noch nicht in Sicht. Die theoretische maximale Lichtausbeute einer weißen pcLED ist auf ca. 270 lm/W begrenzt und kann nur bei einer 100%-igen Quantenausbeute von Halbleiter und Leuchtstoff erzielt werden [1].

Ein großer Nachteil der dichromatischen LED ist die schlechte Farbwiedergabe bei niedrigen Farbtemperaturen unter 4000 K. Dadurch erscheint dem Betrachter das Licht der LED bläulich-weiß und wirkt kalt. Aus diesen Gründen spielt die weiße LED in der Allgemeinbeleuchtung bisher nur eine untergeordnete Rolle.

Eine Lösung für dieses Problem könnten dreifarbig Leuchtdioden sein. Trichromatische pcLEDs ermöglichen eine deutliche Verbesserung der Farbwiedergabe bei einer gleichzeitigen Steigerung der Effizienz [1].

Müller-Mach und Müller zeigten im Jahre 2000, dass weiße LEDs, bestehend aus dem blauen Halbleiterchip, einem grünen Leuchtstoff ($\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ $\lambda_{\text{max}} = 535 \text{ nm}$) und einem orange-roten Leuchtstoff ($\text{SrS}:\text{Eu}^{2+}$ $\lambda_{\text{max}} = 615 \text{ nm}$), realisierbar sind [12]. Diese weiße LED zeigt im Gegensatz zur dichromatischen $\text{AlInGaN/YAG}:\text{Ce}$ -LED eine höhere Lichteffizienz, einen verbesserten Farbwiedergabeindex und niedrigere Farbtemperaturen [1]. Ein großer Nachteil der sulfidischen Leuchtstoffe ist jedoch ihre große Hydrolyseempfindlichkeit.

In den letzten Jahren wurden noch einige weitere rote und grüne Leuchtstoffe auf Basis von silikatischen $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ [13] und nitridischen $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$, $\text{SrSi}_2\text{N}_2\text{O}_2:\text{Eu}^{2+}$ [14] Wirtsgittern entwickelt. Diese Materialien zeigen im Vergleich zu Sulfiden eine höhere Stabilität gegenüber Oxidation und Hydrolyse.

Eine andere Möglichkeit, weißes Licht aus trichromatischen LEDs zu gewinnen, ist der Einsatz von UV-A-Licht emittierenden Chips. Bei den UV-LEDs wird der gesamte sichtbare Bereich des Spektrums mit Leuchtstoffen dargestellt [15]. Diese Weißlichtdioden erzielen zwar einen sehr guten Farbwiedergabeindex von $R_a = 90$, jedoch ist die Effizienz auf Grund der größeren Stoke'schen Verschiebung zwischen Anregungswellenlänge und Emissionswellenlänge deutlich niedriger als bei den beiden anderen Systemen [1].

Daher konzentrierten sich die Weiterentwicklungen von Weißlicht-Dioden hauptsächlich auf das System blauer AlInGaN-Halbleiter in Kombination mit einem bzw. zwei Leuchtstoffen. Laut aktueller Vorhersagen sinken die Preise für AlInGaN-Halbleiter alle 18-24 Monate um den Faktor 10, während die Leistung der Chips in diesem Zeitraum um den Faktor 20 zunimmt [16]. Somit wird die weiße Leuchtdiode den Lichtmarkt unausweichlich immer weiter durchdringen. Dieser rasante Fortschritt stellt allerdings hohe Ansprüche an die Entwicklung von geeigneten Leuchtstoffen.

2.5 Anwendung von Leuchtdioden

Leuchtdioden konnten wegen ihrer geringen Lichtausbeute bis in die 90er Jahre hinein lediglich als Anzeigelampen oder für numerische Bildschirme verwendet werden [1]. Aufgrund der enormen Weiterentwicklung in den letzten 10 Jahren im Bereich der Lichtausbeute und Lebensdauer ist eine breitere Anwendung, vor allem in der Beleuchtungstechnik, möglich geworden [1, 11, 17]:

- Signalgebung
 - LED-Bündel in Verkehrsampeln (bessere Sichtbarkeit auch bei Gegenlicht, größere Wartungsintervalle)
 - Befeuerung von Flughäfen, Schiffen und Bojen (längere Wartungsintervalle)
- Bildschirme
 - Anzeigetafeln (effizient, langlebig)
 - Reklametafeln (geringe Bautiefe, daher leicht an Gebäuden zu installieren)
 - Großbildschirme (aus RGB-Chips, sehr lichtstark und daher tageslichtfähig)
- Hintergrundbeleuchtung
 - LCD-Bildschirme (geringer Energieverbrauch)
 - Mobiltelefone und Messgeräte
- Beleuchtung
 - Ersatz von Glüh- und Halogenlampen (hohe Energieeinsparung und Langlebigkeit)
 - Speziallampen, wie Taschen- und Stirnlampen (kleinere Bauteile, hohe Leuchtdichten, geringer Energieverbrauch, Langlebigkeit)
 - Straßenbeleuchtung (geringer Energieverbrauch, lange Wartungsintervalle)
 - Fassadenbeleuchtung (große Gestaltungsmöglichkeiten, geringe Bautiefe)
- Automobilbeleuchtung
 - Rückleuchten (wartungsfrei, freiere Designmöglichkeiten)

- Bremsleuchten (kürzere Ansprechzeiten verkürzen den Bremsweg des nachfolgenden Fahrzeuges)
 - Tagfahrlicht (Energieeinsparung)
 - Abblend- und Fernlicht (Zulassung in der EU ab 2008, flexible Ausleuchtung der Fahrbahn, geringe Blendung des Gegenverkehrs)
 - Armaturenbeleuchtung (homogene Ausleuchtung, wartungsfrei)
 - Innenraumbeleuchtung
-
- Medizintechnik
 - UV-LED zum Härten von Kunststoffen in der Zahntechnik
 - als Endoskopielihtquellen
 - IR-A-Therapie

2.6 Verwendete Leuchtstoffe

In Leuchtdioden werden mittlerweile eine Vielzahl von verschiedenen Leuchtstoffen eingesetzt. Dabei sind die Anforderungen bezüglich chemischer und physikalischer Beständigkeit, Lichtausbeuten und Farbechtheit an die Materialien sehr hoch. Die wichtigsten Aktivatorionen in diesen Leuchtstoffen sind Ce^{3+} und Eu^{2+} . In den folgenden Kapiteln soll ein kurzer Überblick über die bisher kommerziell verwendeten LED-Leuchtstoffe und deren optischen Eigenschaften gegeben werden.

2.6.1 Granate

Als Granate bezeichnet man eine ganze Gruppe kubisch kristallisierender Festkörperverbindungen mit der allgemeinen Formel $\text{C}_3\text{A}_2\text{D}_3\text{O}_{12}$, wobei A, C und D zwei-, drei- und vierwertige Kationen auf verschiedenen Strukturplätzen darstellen. Die Kationen auf den D-Plätzen besitzen eine tetraedrische, auf den A-Plätzen oktaedrische und auf den C-Plätzen pseudo-dodekaedrische Umgebung. Die O^{2-} -Anionen bilden eine kubisch-dichte Packung.

Die Granate sind aus technischer, aber auch aus kristallchemischer Sicht von großer Bedeutung. Ein Grund dafür ist ihr relativ überschaubarer struktureller Aufbau (mit vier Kristall-Parametern lässt sich die Struktur beschreiben) und dass nahezu die Hälfte der Elemente des Periodensystems in eine Granatstruktur eingebaut werden können.

In der heutigen Zeit werden viele nichtsilikatische Granate aufgrund ihrer interessanten physikalischen und optischen Eigenschaften in der Technik eingesetzt. Die wichtigsten Verbindungen werden künstlich über Festkörperreaktionen oder Einkristallzüchtungen hergestellt und enthalten ausschließlich dreiwertige Ionen auf allen kristallographischen Plätzen. Beim für Leuchtstoff-Anwendungen wichtigsten Granatsystem handelt es sich um Yttrium-Aluminium-Granat (YAG, $\text{Y}_3[\text{Al}_2]_6[\text{Al}_3]_3\text{O}_{12}$).

Reines YAG kann als Material für transparente, chemisch und physikalisch hochbelastbare Keramiken eingesetzt werden. Diese Eigenschaft wird in Zukunft auch für den Einsatz in Hochleistungs-LEDs von großer Bedeutung sein.

Der wichtigste YAG Leuchtstoff ist die mit Ce^{3+} dotierte Variante. Dieser gelb emittierende Luminophor wird bereits seit den 60er Jahren in Kathodenstrahlröhren eingesetzt [18]. Der Leuchtstoff zeigt ein Emissionsmaximum zwischen 520 und 580 nm, sehr große thermische und chemische Beständigkeit und hohe Quantenausbeuten von nahezu 100%.

Die optischen Eigenschaften des Ce^{3+} -Ions beruhen auf einem erlaubten Interkonfigurationsübergang zwischen der $[Xe]4f^1$ -Konfiguration und der $[Xe]5d^1$ -Konfiguration [19]. Die $[Xe]4f^1$ -Konfiguration ist aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung in zwei Grundzustände aufgespalten (Abb. 2.5). Es handelt sich hierbei um den $^2F_{5/2}$ - und $^2F_{7/2}$ -Zustand, deren Energiedifferenz jedoch lediglich 2000 cm^{-1} beträgt [20]. Die Termzustände der $[Xe]5d^1$ -Konfiguration erfahren eine starke Elektronen-Phononen-Kopplung, da die d-Orbitale nicht von der Umgebung abgeschirmt werden [21].

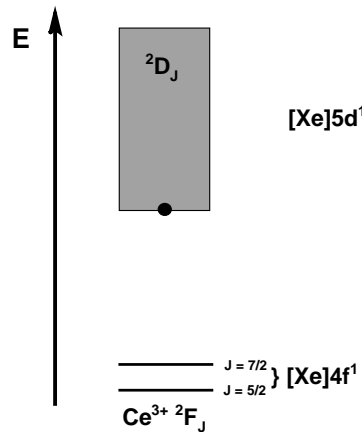


Abb. 2.5: Vereinfachtes Thermchema des Ce^{3+} -Ions

Die gelbe Emissionsbande des Ce^{3+} im $Y_3Al_5O_{12}$ beruht auf dem Übergang vom unteren Niveau des d-Bandes auf das $^2F_{5/2}$ - und $^2F_{7/2}$ -Niveau. In vielen anderen Kristallgittern ist die Ce^{3+} -Emission wegen der differenzierten energetischen Lage der beiden Grundzustände aufgespalten. Dies ist im $YAG:Ce^{3+}$ jedoch nicht der Fall, hier überlappen die beiden Emissionsbanden, was mit der starken Elektronen-Phononen-Kopplung [22] zu erklären ist.

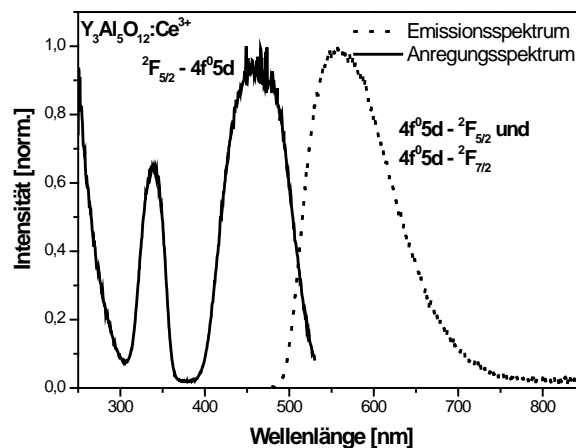


Abb. 2.6: Fluoreszenzspektren von $YAG:Ce^{3+}$

Ein weiterer Vorteil der Granatleuchtstoffe ist die Variabilität der Anregungs- und Emissionsspektren durch Substitution des Y^{3+} -Ions mit Gd^{3+} , Tb^{3+} und Lu^{3+} bzw. des Al^{3+} -Ions mit B^{3+} und Ga^{3+} . Dadurch lässt sich der Farbpunkt des Materials in gewissen Grenzen einstellen [22, 23].

So wird z. B. durch den Einbau von Gd^{3+} auf den oktaedrischen Y^{3+} -Plätzen eine Rotverschiebung der Emissionsbande beobachtet [24]. Wird dagegen Al^{3+} durch Ga^{3+} substituiert, so resultiert daraus eine Grünverschiebung des Spektrums [25].

Ein weiterer wichtiger Granat-Leuchtstoff für LED-Anwendungen ist $Lu_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$. Hierbei handelt es sich um einen sehr stabilen und effizienten, grün emittierenden Leuchtstoff mit einem Emissionsmaximum zwischen 520 und 540 nm. Dieser Luminophor könnte in Zukunft vor allem in trichromatischen LEDs eine breitere Anwendung finden.

2.6.2 Erdalkalimetallsulfide

Die kubischen Erdalkalimetallsulfide wie MgS, CaS und SrS [26] oder das orthorhombische SrGa₂S₄ [27] sind Wirtsgitter, die, mit Eu²⁺ dotiert, seit dem Jahr 2000 für den Bau von warmweißen pcLEDs verwendet werden [12, 28, 29]. Aufgrund des kovalenten Charakters, gepaart mit einer starken Kristallfeldaufspaltung, sind sulfidische Wirtsgitter gut für eine Dotierung mit zweiwertigen Europiumionen geeignet. Die Art der Eu²⁺-Emission (Linie oder Bande) wie auch die Emissionswellenlänge hängen stark von der Natur des Wirtsgitters ab. Befindet sich das Eu²⁺-Ion in einer chemischen Umgebung mit niedriger kovalenter Wechselwirkung und geringer Kristallfeldaufspaltung, dann kommt es zu einer Linienemission durch einen Übergang vom angeregten ⁶P_{7/2}-Zustand zum ⁸S_{7/2}-Grundzustand (Abb. 2.7). Dieser Übergang ist jedoch nur bei stark ionischen Kristallgittern oder sehr niedrigen Temperaturen zu beobachten [20].

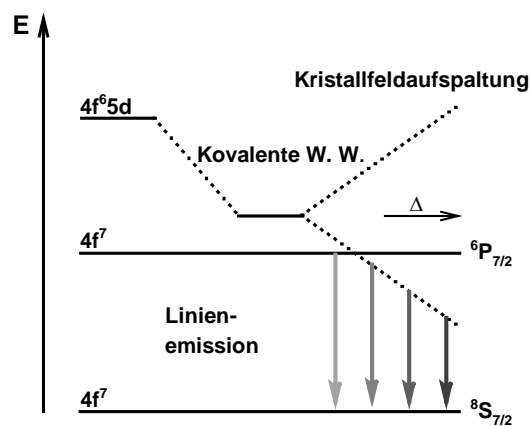


Abb. 2.7: Vereinfachtes Termschema des Eu²⁺-Ions

In kovalenten Wirtsgittern ist hingegen Bandenemission zu beobachten, die auf einen Übergang vom $4f^65d^1$ -Band zum ⁸S_{7/2}-Grundzustand beruht (Abb. 2.7). In welcher spektralen Position die $4f^65d-4f^7$ -Emissionsbande liegt, hängt im Wesentlichen von drei Faktoren ab:

Kovalenz:

Der kovalente Charakter oder auch nephelauxetischer Effekt beschreibt die Wechselwirkung zwischen zwei Atomen [20, 30, 31]. Wirtsgitter mit starker Elektronegativitätsdifferenz wie z. B. LiF ($\Delta\chi = 3,1$), haben überwiegend ionischen Charakter. Hier befindet sich ein großer Teil der bindenden Elektronendichte auf der Seite des elektronegativen F⁻-Ions. Die Wechselwirkung mit dem benachbarten Li⁺-Ion ist somit gering. In stark ionischen Gittern sind die Kovalenz und damit der nephelauxetische Effekt nur sehr schwach ausgeprägt.

Betrachtet man hingegen ein Kristallgitter mit geringerer Elektronegativitätsdifferenz wie z. B. CsI ($\Delta\chi = 1,35$), ist die Elektronendichte viel gleichmäßiger auf beide Atomsorten verteilt, d. h. es liegt eine stärkere kovalente Wechselwirkung vor. Eine vollständige kovalente Bindung zeigt z. B. der Diamant, da zwischen den C-Atomen keine Elektronegativitätsdifferenz existiert.

In Eu^{2+} -Leuchtstoffen wie z. B. SrS:Eu^{2+} kommt es durch den starken kovalenten Charakter in diesem Wirtsgitter zu einer Delokalisierung der $5d$ -Elektronen, was die Ausbildung des d -Bandes zur Folge (Abb. 2.7).

Kristallfeldaufspaltung:

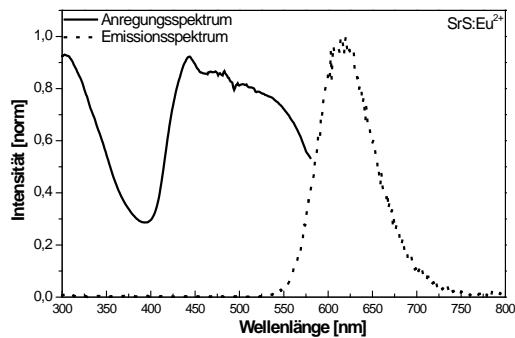
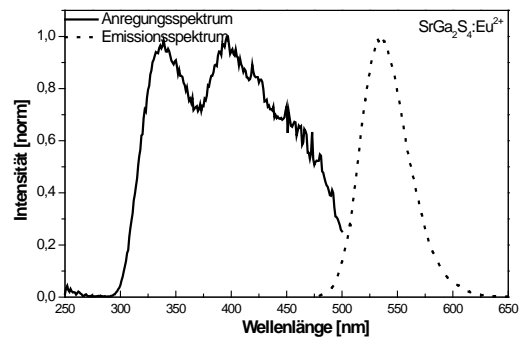
Wie stark das Kristallfeld die $5d$ -Orbitale energetisch aufspaltet, hängt von den Liganden ab, die das Eu^{2+} -Ion umgeben [30]. Grundsätzlich gilt, je höher ein umgebendes Anion geladen ist, desto stärker ist die Aufspaltung des Kristallfeldes. Wird in einem Wirtsgitter z. B. das O^{2-} -Anion gegen N^{3-} ausgetauscht, dann resultiert daraus eine höhere formale Ladung der Liganden, was eine langwellige Verschiebung der Emissionsbande zur Folge hat [16].

Stokes'sche Verschiebung:

Die Energiedifferenz zwischen dem Maximum der Anregungs- und Emissionsbande wird als Stokes'sche Verschiebung bezeichnet. Je größer die Energiedifferenz ist, umso breiter ist in der Regel die Emissionsbande. Bei einer zu großen Stokes'schen Verschiebung kommt es jedoch zu einer teilweisen oder vollständigen Löschung der Emission durch strahlungslose Relaxation des angeregten Zustandes in den Grundzustand.

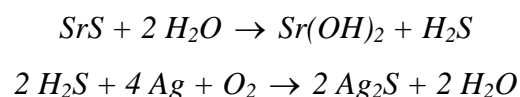
Durch gezielte Beeinflussung dieser drei Faktoren lassen sich mit Eu^{2+} -haltigen Leuchtstoffen nahezu alle sichtbaren Farben darstellen. Somit ist dieser divalente Aktivator neben dem trivalenten Ce^{3+} -Ion für LED-Leuchtstoffe von hohem Interesse.

Müller und Müller-Mach zeigten im Jahre 2000, dass grün emittierendes $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ (Abb. 2.8) sowie rot leuchtendes SrS:Eu^{2+} (Abb. 2.9) für die Herstellung von warmweißen LEDs prinzipiell geeignet sind.

Abb. 2.8: Fluoreszenzspektren von SrS:Eu²⁺Abb. 2.9: Fluoreszenzspektren von SrGa₂S₄:Eu²⁺

Die Spektren zeigen eine breite Anregungsbande im Bereich zwischen 300 und 500 nm bzw. 400 und 550 nm sowie intensive Emissionsbanden mit einem Maximum von 535 nm (SrGa₂S₄:Eu²⁺) und 615 nm (SrS:Eu²⁺). Aufgrund dieser optischen Eigenschaften eignen sich diese sulfidischen Leuchtstoffe eigentlich sehr gut für die Anwendung in blauen (Al,In,Ga)N-LEDs, gemäß dem RGB-Konzept, das die Anwendung von Fluoreszenzlampen revolutionierte.

Ein großer Nachteil der S²⁻-haltigen Wirtsgitter ist ihre Hydrolyseempfindlichkeit. Durch Diffusion von H₂O in das Innere der pcLED kommt es zu Reaktionen, die sowohl die Erdalkalisulfide wie auch den Silberspiegel des Reflektors zerstören:



Diese unerwünschten Nebenreaktionen lassen sich zwar durch gezielte Beschichtung der Sulfide mit SiO₂ [32] verzögern, jedoch muss beim Einsatz von sulfidischen Leuchtstoffen eine Verringerung der Langlebigkeit und Farbechtheit der pcLED in Kauf genommen werden. Aus diesen Gründen wird mit Hochdruck nach stabileren Eu²⁺-Leuchtstoffen gesucht.

2.6.3 Erdalkalisilikate

Alternativ können auch die im grünen und gelben Spektralbereich emittierenden Eu^{2+} -dotierten Erdalkali-ortho-Silikate mit der allgemeinen Zusammensetzung $(\text{Ba,Sr})_2\text{SiO}_4$ verwendet werden.

Diese Leuchtstoffe sind schon seit den 60er Jahren bekannt [33], werden jedoch erst seit dem Jahr 2000 als Emittter in LEDs eingesetzt [34].

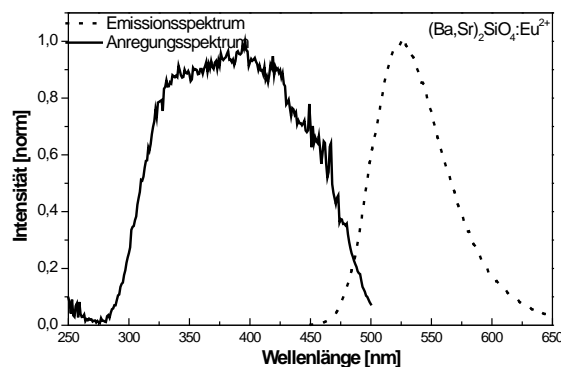
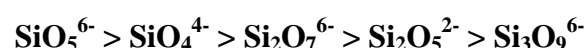


Abb. 2.10: Fluoreszenzspektren von $(\text{Ba,Sr})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$

Die ortho-Silikate zeigen eine breite Anregungsbande im Bereich von 300-500 nm (Abb. 2.10) und durch Variation des Barium-Strontium-Verhältnisses Emissionswellenlängen von 510-580 nm. Durch steigende Sr-Konzentration im Gitter wird der kovalente Charakter der Eu-O-Bindung erhöht und es kommt zu einer Rotverschiebung der Emission. Die spektrale Position der Emissionsbande kann durch eine Co-Dotierung mit Ca^{2+} -Ionen noch weiter in den langwelligen Bereich des Spektrums verschoben werden [30].

Ein großer Nachteil der Erdalkali-ortho-Silikate ist deren starker alkalischer Charakter, was zwangsläufig zu Nebenreaktionen mit Elektrophilen, wie CO_2 und H^+ -Ionen führt, die den Leuchtstoff auf lange Sicht zerstören.

Die Alkalität der Silikate nimmt in der folgenden Richtung ab:



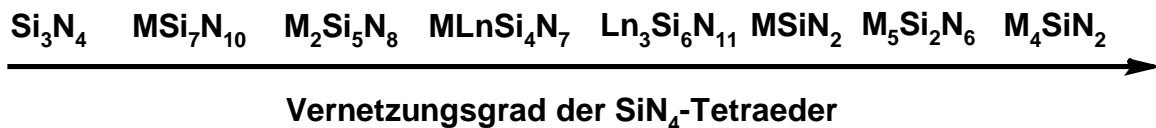
Mischkristalle mit der allgemeinen Zusammenfassung $(\text{Ba,Sr,Ca})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ werden zwar als Leuchtstoff in dichromatischen Leuchtdioden zum Erhalt eines weißen Spektrums eingesetzt, jedoch ist eine Beschichtung der Silikatleuchtstoffe mit einer Schutzhülle z. B. aus SiO_2 oder Y_2SiO_5 zwingend notwendig [30, 35].

2.6.4 Erdalkalinitride

Da sich weder Erdalkalimetallsulfide noch Erdalkalimetallsilikate uneingeschränkt in pcLEDs verwenden lassen, wird seit Jahren intensiv nach stabileren roten und grünen Emittern gesucht. Als viel versprechende Konverter haben sich hier die Nitride und Oxonitride herausgestellt.

Da diese Wirtsgitter trivalente N^{3-} -Anionen enthalten, wobei Nitridanionen drei bis vier kovalente Bindungen eingehen, führt der höhere Vernetzungsgrad gegenüber rein oxidischen Kristallsystemen zu einer Steigerung der Stabilität, Dichte und Härte [30]. Des Weiteren wird durch die hohe Kovalenz der Stickstoff-Metallbindung der Energieabstand zwischen dem $4f^7$ -Grundzustand des Eu^{2+} -Ions und dem $4f^65d^1$ -Band stark verringert [30]. Dadurch wird es möglich, eine Vielzahl von grünen, orangen und roten Emittern herzustellen.

Als Ausgangsmaterial für nitridische Wirtsgitter dient in den meisten Fällen das stark vernetzte α - und β - Si_3N_4 [69]. Mit diesem Material lässt sich in Kombination mit den Erdalkalimetallionen (M) und Lanthanoiden (Ln) eine Vielzahl von ternären und quaternären Nitriden herstellen. Der Vernetzungsgrad der in den Wirtsgittern enthaltenen SiN_4 -Tetraeder entscheidet über die Stabilität der Nitride gegenüber Hydrolyse und Oxidation. Die Vernetzung der SiN_4 -Tetraeder nimmt in der folgenden Reihenfolge ab [70]:



Aus diesem Grund sollten Wirtsgitter mit einem möglichst hohen Vernetzungsgrad eingesetzt werden. Für eine Anwendung als Leuchtstoffe in LEDs eignen sich z. B. das Eu^{2+} -dotierte $Ca_2Si_5N_8$ ($\lambda_{\max} = 630 \text{ nm}$) und $Sr_2Si_5N_8$ ($\lambda_{\max} = 610 \text{ nm}$) [71].

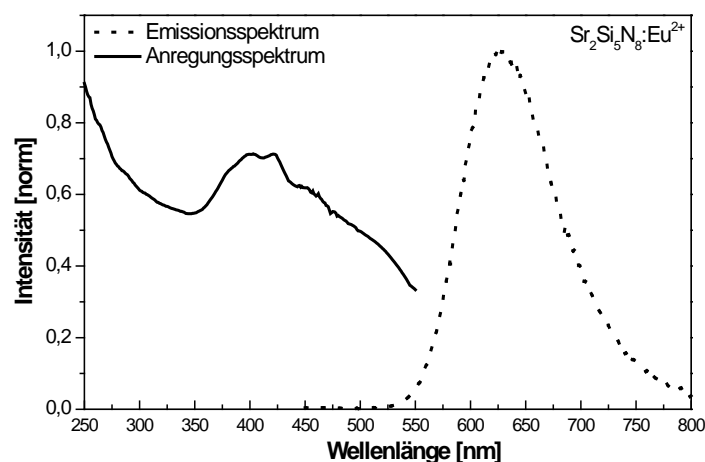


Abb. 2.11: Photolumineszenzspektren von $Sr_2Si_5N_8:Eu^{2+}$

Die Lage der roten Emission von $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ (Abb. 2.11) ist mit der großen Kristallfeldaufspaltung und dem starken nephelauxetischen Effekt zu verstehen. Durch Variation der Erdalkalimetallionen lässt sich das Spektrum in den orangeroten ($\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$) oder tiefroten ($\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$) Bereich verschieben [36].

Auch lässt sich ein Teil des Siliziums durch Al^{3+} -Ionen substituieren. So kann das im tiefroten Spektralbereich emittierende $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ ($\lambda_{\text{max}} = 650 \text{ nm}$) zur Verbesserung der Farbwiedergabe bei niedrigen Farbtemperaturen beitragen [37].

Durch die partielle Substitution von N^{3-} -Ionen durch O^{2-} -Ionen lassen sich Oxonitride der Zusammensetzung $\text{MSi}_2\text{N}_2\text{O}_2$ oder $\text{M}_2\text{Al}_{2-x}\text{Si}_x\text{O}_{4-x}\text{N}_x$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) herstellen. Eine Dotierung dieser Wirtsgitter mit Eu^{2+} bzw. Ce^{3+} führt zu recht stabilen Leuchtstoffen, die im grünen, gelben und roten Spektralbereich emittieren.

So lässt sich mit $\text{SrSi}_2\text{N}_2\text{O}_2:\text{Eu}^{2+}$ ($\lambda_{\text{max}} = 540 \text{ nm}$) und $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ ($\lambda_{\text{max}} = 630 \text{ nm}$) in Kombination mit einem blauen AlInGaN -Chip eine warmweiße LED mit hoher Farbwiedergabe realisieren [14].

Ein Nachteil bei der Herstellung nitridischer Leuchtstoffe ist der sehr hohe Syntheseaufwand, da mit luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Grundstoffen wie Si_3N_4 , CaH_2 oder SrH_2 gearbeitet werden muss. Auch ist es recht schwierig, das richtige Verhältnis zwischen Sauerstoff und Stickstoff einzustellen, so dass Oxonitride häufig nicht stöchiometrisch sind.

Trotz dieser Schwierigkeiten ist davon auszugehen, dass in den nächsten Jahren noch zahlreiche weitere LED-Leuchtstoffe auf Basis von Nitriden und Oxonitriden entwickelt werden.

2.7 Probleme der Eu^{2+} -Leuchtstoffe

Wie auf den vorherigen Seiten dieser Arbeit schon beschrieben, ist eines der Hauptprobleme der Eu^{2+} -Leuchtstoffe die Stabilität der geeigneten Wirtsgitter gegenüber hohen Temperaturen, Hydrolyse und CO_2 . Die Stabilität der Gitter gegenüber diesen Einflüssen nimmt in der folgenden Reihenfolge zu:

Sulfide < Silikate < Nitride

Trotz vieler Bemühungen, diese Leuchtstoffe durch Beschichtungen zu stabilisieren, sind unerwünschte Nebenreaktionen nicht völlig vermeidbar. Selbst die relativ stabilen Nitride hydrolysieren langsam und es kommt zu einer Veränderung der LED-Spektren.

Ein weiteres großes Problem der rot emittierenden Eu^{2+} -Leuchtstoffe ist deren geringes Lumenäquivalent zwischen 80 und 250 lm/W, das mit der breitbandigen Emission mit Maximas von 600 bis 650 nm zu begründen ist. Die Augenempfindlichkeit nimmt mit steigender Wellenlänge oberhalb 600 nm schnell ab. So weist z. B. das Emissionsspektrum von $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ mit einem Maximum bei 650 nm aufgrund der geringeren Augenempfindlichkeit ein recht geringes Lumenäquivalent auf. Zwar ist die Farbwiedergabe von Leuchtdioden mit Eu^{2+} -Emittlern exzellent, jedoch nimmt die Lichteffizienz der LEDs bei Verschiebung der Emission in den roten Bereich stark ab.

Eine Lösung dieser Probleme könnte der Einsatz von trivalentem Europium in hochkovalenten Wirtsgittern sein. Ein großer Vorteil dieses roten Linienemitters mit einem Emissionsmaximum zwischen 610 und 615 nm ist sein hohes Lumenäquivalent (220-360 lm/W), Quantenausbeuten $> 90\%$ und eine deutlich erhöhte Photostabilität gegenüber Eu^{2+} -Leuchtstoffen [30]. Durch den Einsatz von Eu^{3+} -Emittlern in Fluoreszenzlichtquellen auf Basis der Hg-Entladung konnte ein sehr gutes Verhältnis zwischen Lichteffizienz und Farbwiedergabe erzielt werden [38, 39 und 40]. Dieses Konzept lässt sich mit großer Wahrscheinlichkeit auch auf pcLEDs übertragen.

Ein wesentlicher Hinderungsgrund für den Einsatz von Eu^{3+} -Leuchtstoffen in Leuchtdioden ist in den meisten Fällen die geringe Übergangswahrscheinlichkeit der verbotenen $4f-4f$ -Übergänge im Bereich zwischen 390 und 470 nm. Dadurch lassen sich diese Eu^{3+} dotierten Luminophore von der blauen Emission der AlInGaN-LEDs nur unzureichend anregen. Es gibt jedoch einige Wirtsgitter, in denen durch physikalische Effekte die

Übergangswahrscheinlichkeit der $4f$ - $4f$ -Übergänge deutlich verstärkt wird. Dadurch könnte ein Einsatz als roter Emitter in pcLEDs in naher Zukunft durchaus in Frage kommen. Zu diesen Wirtsgittern gehören auch die in dieser Arbeit behandelten Molybdate.

Unter welchen Bedingungen es zu einer deutlichen Verstärkung der $4f$ - $4f$ -Übergänge des Eu^{3+} -Ions kommt, wird im nachfolgendem Kapitel näher diskutiert.

2.8 Optische Eigenschaften des Eu^{3+} -Ions

Das Eu^{3+} -Ion ist der wichtigste Aktivator für rot emittierende organische wie anorganische Leuchtstoffe mit Linienemission. Es findet breite Anwendung für emissive Bildschirme, Halbleiter-LEDs, Kathodenstrahlröhren, Quecksilberhochdrucklampen und Fluoreszenzlampen.

2.8.1 Lumineszenz von Eu^{3+} -Leuchtstoffen

Das Eu^{3+} -Ion weist Emissionsbanden mit geringer Halbwertsbreite auf, weil sich die Bindungsabstände bei der Anregung vom Grundzustand in höher angeregte Zustände nur minimal verschieben. Dies ist damit zu erklären, dass die $4f$ -Orbitale gut durch die energetisch höher liegenden $5d$ -Orbitale abgeschirmt werden und somit nur eine schwache Wechselwirkung mit den umliegenden Liganden bzw. Anionen auftritt. Das heißt, elektronische Übergänge zeigen nur innerhalb der $4f^n$ -Konfiguration eine sehr kleine Stokes'sche Verschiebung.

Die Emissionslinien resultieren aus Übergängen von Elektronen vom angeregten $^5\text{D}_0$ -Niveau zu den $^7\text{F}_J$ -Zuständen ($J = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$) der $4f^6$ -Konfiguration des Eu^{3+} -Ions [20].

Die Elektronen können nicht beliebig auf jedes Niveau zurückfallen, da einige Übergänge stärker verboten sind als andere. Es gibt zwei wichtige Auswahlregeln, die über die Wahrscheinlichkeit eines Elektronenüberganges entscheiden:

- Die Spin-Auswahlregel, die elektrische Dipolübergänge zwischen zwei Niveaus mit verschiedenem Spinmoment verbietet, d. h. $\Delta S = 0$.
- Die Paritätsauswahlregel, die elektrische Dipolübergänge zwischen Niveaus mit gleicher Parität verbietet, z. B. Übergänge innerhalb der d -Orbitale, der f -Orbitale und zwischen den d - und s -Orbitalen, d. h. $\Delta L = 1$.

Ganz allgemein sind diese Auswahlregeln nicht streng gültig. Durch Wechselwirkungen wie z. B. die Spin-Bahn-Kopplung oder Gitterschwingungen können Übergänge trotz des Verbots gemäß den Auswahlregeln stattfinden.

So ist das Spin-Verbot nicht streng gültig, weil nicht nur reine ^7F -Zustände vorliegen, sondern auch noch ein kleiner Anteil an ^5D -Zuständen beigemischt ist. Aus diesem Grund ist das Spinverbot teilweise aufgehoben. Das Paritätsverbot kann durch eine Mischung der

$4f^6$ -Konfiguration mit einem Zustand anderer Parität aufgehoben werden. Dieser Vorgang ist vom Einfluss des umgebenden Kristallgitters abhängig. Die Banden dieser Übergänge besitzen aber um mehrere Größenordnungen geringere Intensitäten.

Anhand des in Abb. 2.12 gezeigten Spektrums von $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (ein vielfach eingesetzter roter Leuchtstoff) lassen sich die Anregungs- und Emissionsvorgänge gut beschreiben:

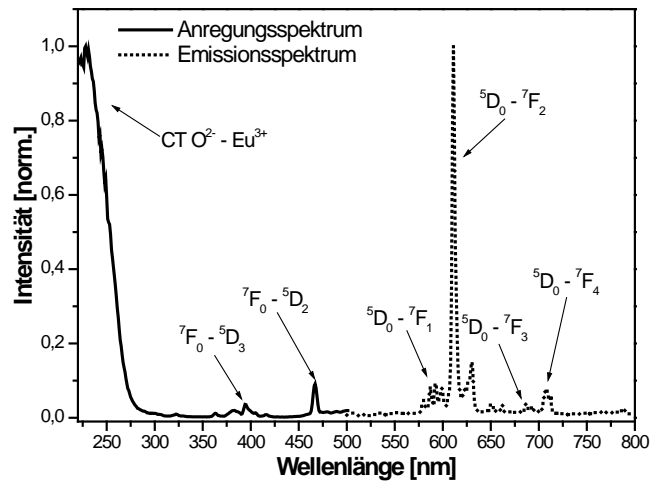


Abb. 2.12: Fluoreszenzspektrien von $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$

Bei der stark ausgeprägten Anregungsbande um 240 nm handelt es sich um einen Ladungsübergang (CT-Übergang) vom Sauerstoff auf das trivalente Europium ($\text{Eu}^{3+} + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{2+} + \text{O}^-$). Die beiden langwelligen Anregungsbanden sind nur sehr schwach ausgeprägt, weil es sich hier um die eigentlich spin- und laporte-verbotenen ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_3$, ${}^5\text{L}_6$ (395 nm) und ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ (465 nm) Übergänge handelt. Folglich lassen sich die meisten Eu^{3+} -Leuchtstoffe nur im UV-C- und VUV- Bereich (100-280 nm) ausreichend anregen.

Im Emissionsspektrum sind die Emissionslinien der Übergänge vom angeregten ${}^5\text{D}_0$ -Zustand in die verschiedenen ${}^7\text{F}_J$ -Niveaus zu beobachten. Dass einige Linien stärker und andere deutlich schwächer ausgeprägt sind, hängt davon ab, in welcher kristallographischen Position sich das Eu^{3+} -Ion befindet. Auf den Einfluss der Position des Eu^{3+} im Kristallgitter wird im nachfolgenden Abschnitt näher eingegangen.

2.8.2 Einfluss des Wirtsgitters auf die Lumineszenzeigenschaften des Eu^{3+} -Ions am Beispiel von $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ und $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$

In jedem Leuchtstoff kommt es zu Wechselwirkungen zwischen dem Wirtsgitter und dem Aktivator. Der Einfluss auf die Lumineszenzeigenschaften ist von der Art der Liganden, der Art des Aktivators und der Position des Aktivatorions, hier Eu^{3+} , im Wirtsgitter abhängig.

Befindet sich das Eu^{3+} -Ion in einem Zentrum mit Inversionssymmetrie im Kristallgitter, kann das Paritätsverbot nicht durchbrochen werden. Daher sind elektrische Dipolübergänge nicht erlaubt und es können nur magnetische Dipolübergänge stattfinden. Ob solche Übergänge stattfinden, hängt vom Gesamtdrehimpuls J ab. Die Auswahlregel dafür lautet:

- $\Delta J = 0 \pm 1$ (wobei Wechsel von $J = 0$ nach $J = 0$ verboten sind) sind erlaubt
- $\Delta J = > 2$ sind verboten

Wenn Elektronen des Eu^{3+} -Ions vom ${}^7\text{F}_0$ -Niveau in den ${}^5\text{D}_0$ -Zustand angehoben werden, ist folglich nur eine Relaxation in das ${}^7\text{F}_1$ -Niveau möglich [20].

Das Emissionsspektrum von $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ (Abb. 2.13) zeigt, dass der Übergang von ${}^5\text{D}_0$ nach ${}^7\text{F}_1$ stärker ausgeprägt ist als der von ${}^5\text{D}_0$ nach ${}^7\text{F}_2$. Dies ist damit zu begründen, dass sich die Eu^{3+} -Ionen innerhalb der Granatstruktur in einem Inversionszentrum befinden.

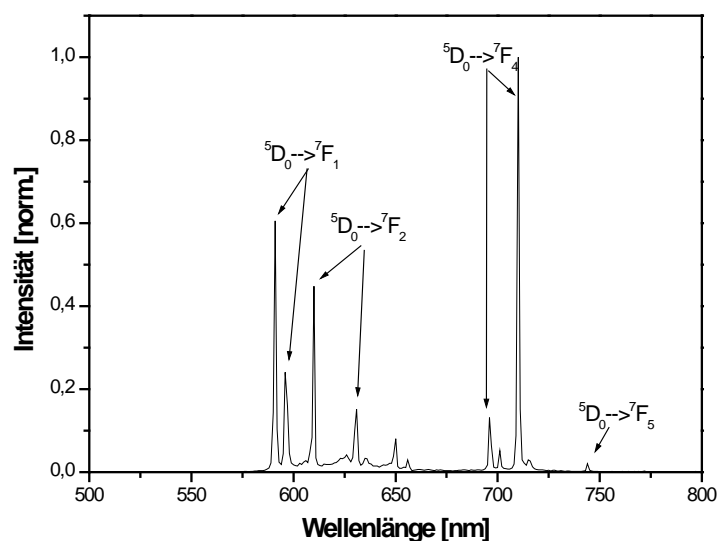


Abb. 2.13: Emissionsspektrum von $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$

Besetzt das Eu^{3+} -Ion hingegen eine Position außerhalb eines Symmetriezentrums, kommt es nicht nur zu magnetischen, sondern vor allem zu den stärkeren elektrischen Dipolübergängen. Elektrische Dipolübergänge sind nur dann möglich, wenn das Paritätsverbot umgangen wird. Solche Übergänge werden als erzwungene Dipolübergänge bezeichnet. Die Auswahlregel lautet:

- Wenn $J = 0$ ist, dann muss $\Delta J = 2, 4$ oder 6 sein

Für den angeregten Zustand von $J = 0$ ($^5\text{D}_0$) kommen also nur Übergänge von $^5\text{D}_0$ nach $^7\text{F}_2$, $^7\text{F}_4$ und $^7\text{F}_6$ in Frage.

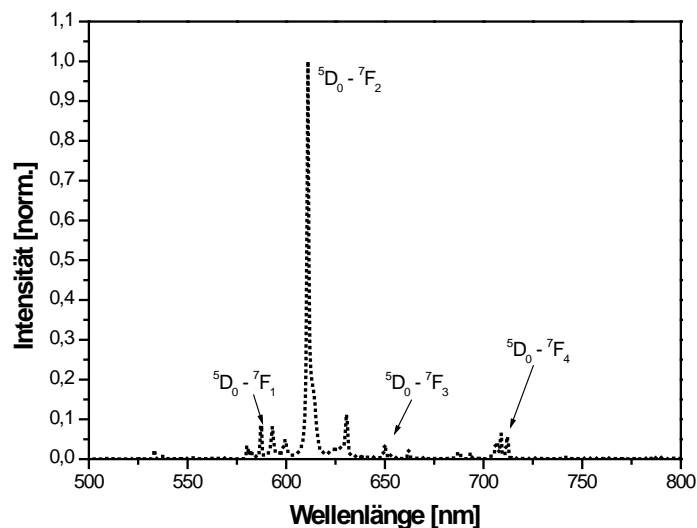


Abb. 2.14: Emissionsspektrum von $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$

In dem Emissionsspektrum von $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (Abb. 2.14) ist an dem stark ausgeprägten Übergang vom angeregten $^5\text{D}_0$ -Zustand zum $^7\text{F}_2$ -Niveau bei 612 nm zu erkennen, dass sich die emittierenden Eu^{3+} -Ionen außerhalb eines Symmetriezentrums befinden. Der Übergang von $^5\text{D}_0$ nach $^7\text{F}_3$ ist streng verboten und daher kaum sichtbar. Der magnetische Dipol-Übergang von $^5\text{D}_0$ nach $^7\text{F}_1$ ist ebenfalls nur schwach ausgeprägt.

Das Eu^{3+} -Ion befindet sich in der Bixbyit-Struktur des Y_2O_3 auf zwei unterschiedlichen kristallographischen Positionen. Das Eu^{3+} , welches sich auf der C_2 -Position ohne Inversionssymmetrie befindet, relaxiert viel schneller in den Grundzustand zurück, als dies beim Eu^{3+} auf der S_6 -Position mit Inversionssymmetrie der Fall ist. Daher erfolgt ein Energietransfer vom Eu^{3+} auf der S_6 -Position zum Eu^{3+} der C_2 -Position.

Folglich ist die Emissionslinie bei 612 nm (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$) viel stärker als die bei 595 nm (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$), weil die Emission vom Eu^{3+} auf der C_2 -Position bevorzugt erfolgt.

2.8.3 Einfluss der Kovalenz im Wirtsgitter auf die Intensität der optischen Übergänge des Eu^{3+} -Ions am Beispiel von $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ und $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$

Anhand der Fluoreszenzspektren von $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ und $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ wird der Einfluss des kovalenten Charakters der Wirtsgitter auf den CT-Übergang und die Intensitätsverhältnisse der $4f$ - $4f$ -Übergänge des Eu^{3+} -Ions deutlich:

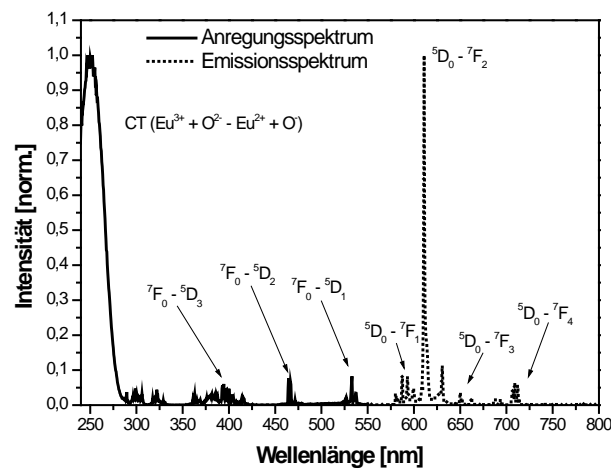


Abb. 2.15: Fluoreszenzspektren von $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$

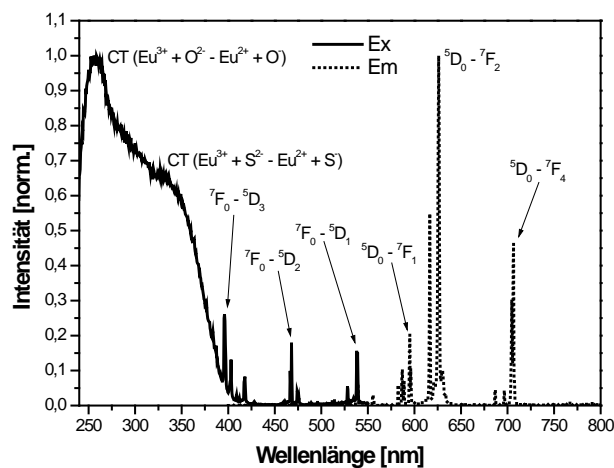


Abb. 2.16: Fluoreszenzspektren von $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$

Der CT-Übergang vom Sauerstoffanion auf das Europiumion im $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (Abb. 2.15) ist mit einer Halbwertsbreite von 30 nm schmal und befindet sich mit einem Maximum von

240 nm im kurzwelligen Bereich des Spektrums. Beim $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ (Abb. 2.16) ist der CT-Übergang hingegen stark verbreitert und zu längeren Wellenlängen hin verschoben. Es sind zwei Maxima zu erkennen. Bei 254 nm handelt es sich um eine Ladungsübertragung von O^{2-} -Ion auf das Eu^{3+} -Ion und bei 326 nm um einen CT-Übergang vom S^{2-} -Ion auf das Eu^{3+} -Ion. Es handelt sich hierbei also um zwei sich überlappende Ladungsübergänge. Der CT-Übergang vom Sauerstoff auf das Europium ist kurzwelliger, da der Sauerstoff mit $\chi = 3,5$ [41] elektronegativer als der Schwefel mit $\chi = 2,5$ [41] ist. Somit ist ein Elektronenübertrag vom S^{2-} -Ion auf das Eu^{3+} -Ion schon bei deutlich niedrigerer Energie möglich. Durch die Substitution von Sauerstoff mit Schwefel wird also der kovalente Charakter, d. h. die Elektronendichte in den Europium-Liganden-Bindungen, erhöht.

Dieser Trend ist auch bei der Intensität der ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_J$ -Übergänge ($J = 1, 2$ und 3) im Bereich zwischen 300 und 550 nm zu erkennen.

Tab. 2.1: Intensitätsverhältnisse der optischen Übergänge des Eu^{3+} -Ions

Übergänge Eu^{3+}	$\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$	$\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$
Norm. Int. CT-Übergang	1	1
Int. ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_3, {}^5\text{L}_6$ (394 nm)	0,06	0,26
Int. ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ (465 nm)	0,08	0,18
Int. ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1$ (539 nm)	0,09	0,16

Die eigentlich verbotenen $4f$ - $4f$ -Übergänge des Eu^{3+} -Ions sind beim Yttriumoxisulfid intensiver, als dies im reinen Yttriumoxid der Fall ist (Tab. 2.1) Der Grund hierfür ist der stärkere kovalente Charakter des $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ -Gitters und die dadurch erhöhte Elektronendichte der Eu^{3+} - S^{2-} -Bindung. Aufgrund der höheren Elektronendichte nimmt die Wahrscheinlichkeit möglicher Übergänge zu und die eigentlich spin- und paritätsverbotenen Übergänge werden intensiver. Ein weiterer Beleg für diese Annahme ist die verkürzte Lumineszenzabklingzeit des $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ mit 0,5 ms gegenüber $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ mit 1 ms.

Auch anhand der Emissionsspektren von $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ und $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ sind Aussagen über den kovalenten Charakter der Wirtsgitter möglich. Bei dem Elektronenübergang vom ${}^5\text{D}_0$ -Zustand auf das ${}^7\text{F}_4$ -Niveau handelt es sich um einen zentrierten Übergang des Eu^{3+} , aus dessen Intensität sich Aussagen über den kovalenten Charakter des Wirtsgitters machen lassen. Dieser Übergang wird gemäß der Judd-Ofelt-Theorie mit dem Ω_4 -Intensitätsparameter beschrieben [42-46].

Handelt es sich um ein Wirtsgitter mit niedriger Symmetrie und geringerem kovalenten Charakter, wie dies im $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ der Fall ist (Abb. 2.15), dann ist die ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ -Linie im Emissionsspektrum bei 612 nm stark ausgeprägt, während die ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ - (595 nm) und ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ -Linie (690-720 nm) nur von geringer Intensität sind.

Im $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ befindet sich das Eu^{3+} hingegen in einem Wirtsgitter mit einem starken kovalenten Charakter. Durch die stärkere Kovalenz der Eu-S-Bindung in dem monoklinen $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ -Gitter wird der ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ -Übergang erlaubt und dadurch deutlich intensiver.

Es ist also in gewissen Grenzen möglich, anhand der Emissionslinienverhältnisse Aussagen über den kovalenten Charakter der Europium-Ligandenbindung zu machen.

2.9 Optische Eigenschaften anderer roter Linienemitter wie Pr^{3+} und Sm^{3+}

Leuchtstoffe, die durch Sm^{3+} - oder Pr^{3+} -Ionen aktiviert sind, spielen für praktische Anwendungen in LEDs bisher keine Rolle. Sowohl Pr^{3+} wie auch Sm^{3+} zeigen in Molybdatwirtsgittern jedoch intensive $4f$ - $4f$ -Übergänge und wurden ebenfalls im Rahmen dieser Arbeit in solche Wirtsmaterialien eingebaut. Vor allem Sm^{3+} in Kombination mit Eu^{3+} könnte für die Anwendung als roter Emitter in UV-LEDs interessant sein [47, 48]. Auf die Lumineszenzeigenschaften dieser beiden Seltenerdionen soll an dieser Stelle nur kurz eingegangen werden, da diese Arbeit sich lediglich am Rande mit Samarium- und Praseodym-dotierten Molybdatwirtsgittern beschäftigt:

Pr^{3+} ($4f^2$)

Das Energieniveauschema von Pr^{3+} bietet eine Vielzahl von optischen Übergängen. Zum einen sind Übergänge vom $4f5d$ -Band zum $^3\text{H}_4$ -Grundzustand möglich, welche zur Bandenemission im UV-Bereich führen [49]. Grüne Emission wird durch einen Übergang vom $^3\text{P}_0$ -Niveau auf den $^3\text{H}_4$ -Grundzustand erhalten. Diese Emissionslinie ist vor allem für einen möglichen Einsatz in grünen Festkörperlasern interessant [50]. Die für Anwendung in pcLEDs interessante rote Emission entsteht durch einen Übergang vom $^1\text{D}_2$ -Niveau auf das $^3\text{H}_4$ - bzw. $^3\text{H}_5$ -Grundniveau [51].

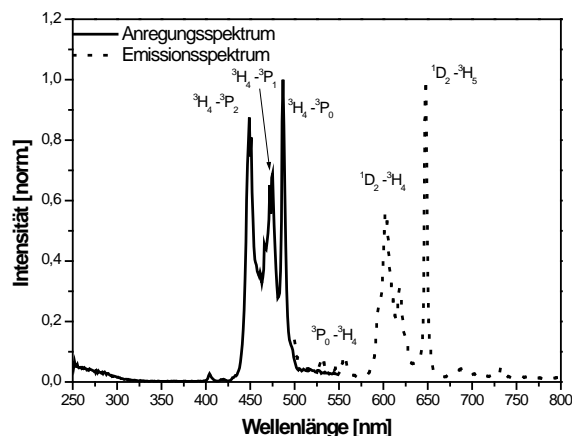


Abb. 2.17: Fluoreszenzspektren von $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}:\text{Pr}^{3+}$

In welchem Bereich des Spektrums das Pr^{3+} -Ion emittiert, ist also stark vom Wirtsgitter abhängig [20]. Trotz der vielen Möglichkeiten beschränken sich die Hauptanwendungen von Praseodymleuchtstoffen auf UV-Leuchtstoffe und Lasermaterialien.

$\text{Sm}^{3+} (4f^5)$

Trivalentes Samarium ist ebenfalls ein Linienemitter und zeigt Lumineszenz im orange-roten Bereich des Spektrums [20].

Die rote Emission beruht auf Übergängen vom angeregten $^4\text{G}_5$ -Niveau auf die $^6\text{H}_J$ -Grundzustände, wobei J die Werte $\frac{5}{2}$, $\frac{7}{2}$, $\frac{9}{2}$ und $\frac{11}{2}$ annehmen kann.

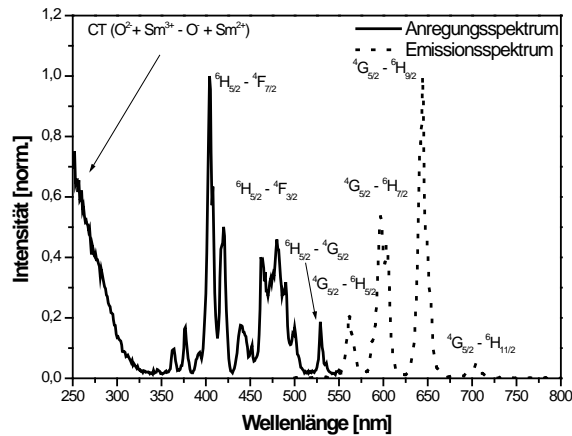
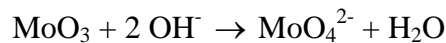


Abb. 2.18: Fluoreszenzspektr von $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}:\text{Sm}^{3+}$

Aufgrund der vielen und recht stark aufgespaltenen Anregungslinien im Wellenlängenbereich von 350-500 nm ist eine Anwendung von Sm^{3+} -Leuchtstoffen in pcLEDs im Prinzip möglich, jedoch wird diese durch die meist zu geringe Quantenausbeute bisher verhindert.

2.10 Molybdate

Als Molybdate werden Verbindungen bezeichnet, die diskrete, tetraedrisch gebaute MoO_4^{2-} -Einheiten enthalten [52]. Sie entstehen analog zu den verwandten Wolframaten, z. B. durch Auflösen des Trioxids MoO_3 in alkalischen Medien nach folgender Reaktionsgleichung:



Wird der pH-Wert von alkalischen MoO_4^{2-} -Lösungen auf 7 bis 2 abgesenkt, kommt es zur Bildung von Polymolybdaten wie $\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}$, $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{2-}$ und $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{2-}$ [52]. Diese oligomeren Anionen sind fast immer aus MoO_6 -Oktaedern zusammengesetzt und lassen sich in Form der Salze gewinnen. Bei einem weiteren Absenken des pH-Wertes fällt gelbe Molybdänsäure mit der Zusammensetzung $\text{MoO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ aus [53].

Viele Molybdate, allen voran die in der Scheelitstruktur kristallisierenden CaMoO_4 und SrMoO_4 , finden aufgrund ihrer interessanten Lumineszenz- und Struktureigenschaften seit Jahrzehnten eine breite Anwendung als elektrooptische Materialien [54], akustooptische Modulatoren [55], Ionenleiter [56], Anodenmaterial für Li-Ionen-Batterien [57] und bei niedrigen Temperaturen als Szintillatoren in der Radiologie [58].

2.10.1 Geeignete Wirtsgitter für trivalente Seltenerdionen

Von technischer Bedeutung sind die Seltenerd-molybdate der folgenden Zusammensetzung:



In diesen flexiblen Wirtsgittern lassen sich prinzipiell alle 14 trivalenten Seltenerdionen auch in Kombination miteinander einbauen, was zu einer Vielzahl von verschiedenen Anwendungsmöglichkeiten führt.

Bereits im Jahre 1965 veröffentlichten Nassau et. al. einen ausführlichen Bericht über die Bildungsbedingungen von trivalenten Seltenerd-molybdaten und Wolframaten mit der allgemeinen Zusammensetzung $\text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$. Ln steht für die seltenen Erden La-Lu und M für die hexavalenten Schwermetallkationen des Mo und W.

In den darauf folgenden Jahren fand diese Materialklasse auf dem Gebiet der Fluoreszenz, der Lasertechnik und wegen der guten ferroelektrischen bzw. ferroelastischen Eigenschaften auch in der Elektrotechnik eine breite Verwendung [59].

Di-Molybdate, wie z. B. $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, sind wegen unterschiedlich koordinierter Mo-O-Gruppen als gute Ionenleiter bekannt [60, 61]. Somit sind solche Verbindungen für den Bau von Sauerstoffsensoren, O^{2-} -durchlässigen Membranen und festen Sauerstoffspeicherzellen geeignet [62].

Die in Schichtstruktur kristallisierenden ortho-Molybdate mit der Zusammensetzung Ln_2MoO_6 werden unter anderem als Katalysatoren in der organischen Synthese [63], aber auch als fluoreszierende Materialien verwendet [64].

Für die Seltenerd-molybdate in Kombination mit Alkalimetallionen (ALnMo_2O_8) gibt es bisher noch keine direkte praktische Anwendung, jedoch gab es in den letzten 20 Jahren einige Veröffentlichungen, die über interessante Lumineszenzeigenschaften dieser Materialien berichten. Das gilt vor allem für Wirtsgitter, die Pr^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} oder Tb^{3+} enthalten [65, 66].

2.10.2 Eu^{3+} in Molybdat-Wirtsgittern

Borchardt berichtete im Jahre 1962 zum ersten Mal darüber, dass es sich bei Eu^{3+} -dotierten $\text{Gd}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ um einen intensiven roten Linienemitter handelt und zog eine praktische Anwendung als Lampenleuchtstoff in Erwägung. Auch stellte er bei seinen Arbeiten fest, dass sich Eu^{3+} -Ionen in sehr hoher Konzentration in das Wirtsgitter integrieren lassen, ohne dass eine konzentrationsbedingte Löschung der Lumineszenz zu beobachten war [67]. Interessant ist auch die hohe Intensität der eigentlich verbotenen ${}^7\text{F}_0$ - ${}^5\text{D}_J$ -Übergänge im Bereich zwischen 360 und 550 nm (Abb. 2.19).

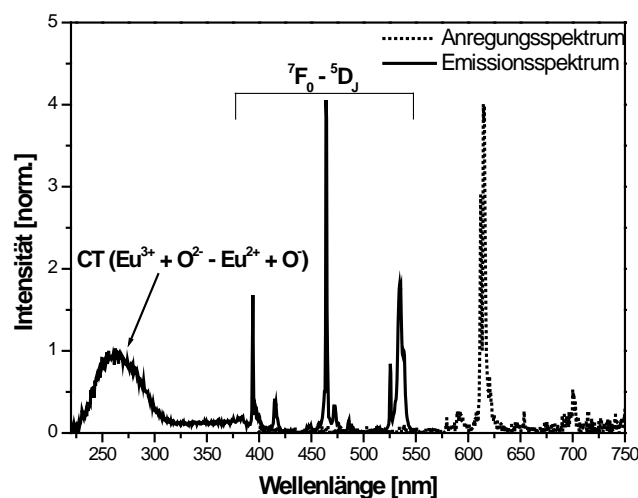


Abb. 2.19: Fluoreszenzspektrum von $\text{Gd}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$

Blasse und Brill beobachteten bei dem System $\text{Ln}_2(\text{W},\text{Mo})\text{O}_6$ ($\text{Ln} = \text{Y}^{3+}, \text{Lu}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$ und Lu^{3+}) dotiert mit Eu^{3+} und Sm^{3+} denselben Effekt [64].

Bis in die 90er Jahre hinein wurde die Entwicklung von roten Eu^{3+} -Leuchtstoffen durch die Anwendung in Kathodenstrahlröhren oder Gasentladungslampen vorangetrieben. Es waren also Wirtsgitter gefragt, die sich durch UV-Photonen oder Elektronen gut anregen lassen. Hierzu gehören die Leuchtstoffe $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$, $\text{YBO}_3:\text{Eu}^{3+}$, $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ und $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$. Da die Seltenerd-molybdate sich in diesem Wellenlängenbereich nur schwer anregen lassen (Abb. 2.19) und daher für eine Anwendung in Kathodenstrahl- oder Leuchtstoffröhren nicht in Frage kommen, wurde an diesen Wirtsgittern in den vergangenen Jahrzehnten nur wenig erforscht.

Erst ab dem Jahr 2000 wurden Eu^{3+} -dotierte Molybdateleuchtstoffe für die Anwendung als rote Linienemitter in UV-A- und blauen Leuchtdioden wieder entdeckt und zahlreiche Publikationen folgten [60, 61, 62].

Vorteile von Eu^{3+} -dotierten Seltenerd-molybdaten sind:

- hohe Oszillatorstärke der $4f-4f$ -Übergänge im Bereich von 390-550 nm
- hohes Lumenäquivalent von 260-300 lm/W
- Quantenausbeuten größer 90%
- deutlich erhöhte Photostabilität gegenüber Eu^{2+} -Leuchtstoffen [30]

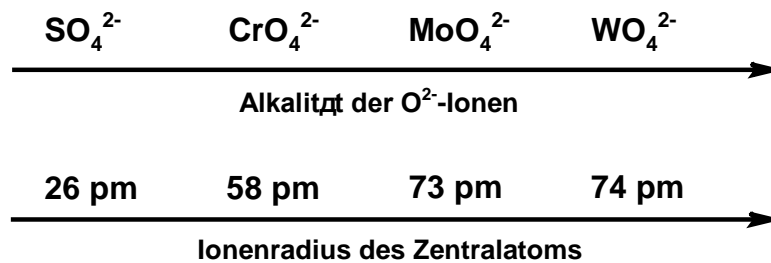
Diese Eigenschaften machen die Molybdate und Wolframate zu interessanten optischen Materialien für den Einsatz in pcLEDs. Die Hoffnung ist groß, diese Leuchtstoffe zum Erhalt von warmweißen LEDs mit hohen Lichtausbeuten bei gleichzeitig guter Farbwiedergabe verwenden zu können. Daher beschäftigt sich diese Arbeit intensiv mit der Weiterentwicklung und Optimierung von Eu^{3+} -dotierten Seltenerd-molybdaten.

2.10.3 Der kovalente Charakter von Molybdatwirtsgittern

In diesem Kapitel soll versucht werden, die hohe Intensität der eigentlich verbotenen $4f-4f$ -Übergänge des Eu^{3+} -Ions in Molybdatwirtsgittern zu erklären. Es gibt zwei entscheidende Faktoren, die zur Intensitätssteigerung der $4f-4f$ -Übergänge beitragen:

Alkalität der MoO_4^{2-} -Gruppen im Gitter

Die Alkalität der O^{2-} -Ionen nimmt mit steigendem Kationenradius des Zentralatoms zu. Je größer das zentrale Kation im Tetraeder ist, desto weniger Elektronendichte wird von den umliegenden Sauerstoffanionen abgezogen. So steigt die Alkalität der Sauerstoffanionen in folgender Richtung an:



Durch die höhere Elektronendichte der O^{2-} -Ionen werden leichter Elektronen auf das trivalente Europiumion übertragen. Dadurch werden die eigentlich spin- und paritätsverbotenen Übergänge teilweise erlaubt (siehe Kap. 2.8.3).

Diese Intensitätssteigerung wird durch den direkten Vergleich der nachfolgenden normierten Spektren noch einmal verdeutlicht:

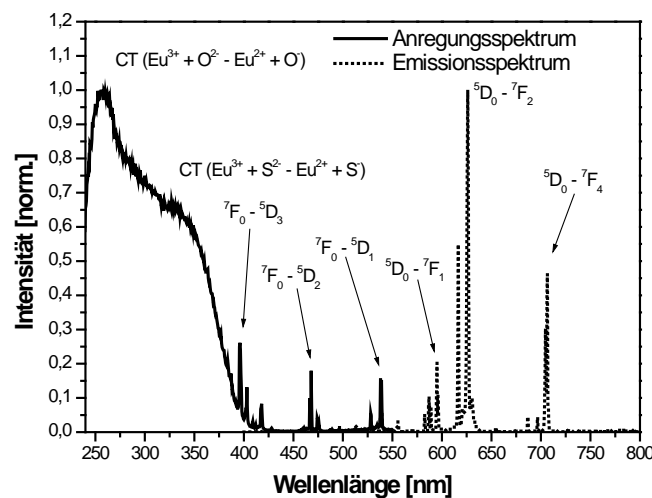


Abb. 2.20: Fluoreszenzspektren von $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$

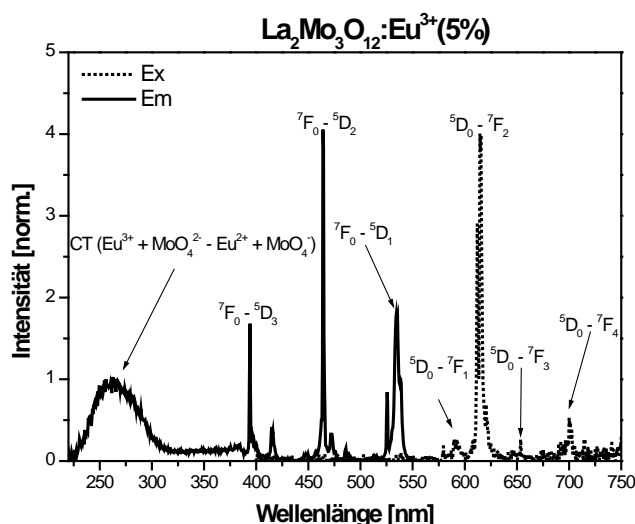


Abb. 2.21: Fluoreszenzspektren von $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$

Obwohl es sich bei Yttriumoxisulfid (Abb. 2.20) um ein recht kovalentes Gitter handelt, d. h. die Alkalität der S^{2-} -Ionen im Gitter ist höher als die der O^{2-} -Ionen, ist die Intensität der $4f$ - $4f$ -Übergänge des Eu^{3+} -Ions etwa um den Faktor 20 schwächer, als dies im $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ der Fall ist (Abb. 2.21). Die genauen Intensitätsverhältnisse sind in der unten stehenden Tabelle dargestellt:

Tab. 2.2: Intensitätsverhältnisse der optischen Übergänge des Eu^{3+} -Ions

Übergänge Eu^{3+}	$\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ (5%)	$\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ (5%)
Norm. Int. CT-Übergang	1	1
Rel. Int. ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_3$ (394 nm)	0,26	1,69
Rel. Int. ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ (465 nm)	0,18	4,08
Rel. Int. ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_3$ (539 nm)	0,16	1,83

Daraus geht hervor, dass die Mo-O-Eu-Bindung im $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ um ein vielfaches alkalischer und damit kovalenter ist, als die S-Eu-Bindung im $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$. Natürlich sind diese Werte nicht als absolut anzusehen, da es sich hier um zwei unterschiedliche Kristallsysteme handelt, der Trend ist jedoch zu erkennen.

Die Oszillatorstärke der $4f$ - $4f$ -Übergänge im Molybdatwirts-gitter ist sogar stärker als der erlaubte Ladungsübertrag (CT) vom O^{2-} -Anion auf das Europiumion (Abb. 2.22). Es ist davon auszugehen, dass durch die niedrige energetische Lage der CT-Bande in den

Molybdatwirtsgittern CT-Zustände in die angeregten $4f^6$ -Zustände des Eu^{3+} -Ions eingemischt werden und es so zu einer Intensitätssteigerung der $4f-4f$ -Übergänge kommt. Dies ist ein weiterer Hinweis auf den gesteigerten kovalenten Charakter der MoO_4^{2-} -haltigen Wirtsgitter.

Laut Blasse und Brill hängt der kovalente Charakter der Mo-O-Eu-Bindung nicht nur von der Alkalität des Sauerstoffanions ab, sondern auch vom Bindungswinkel der drei Ionen [64]. Ob diese Beobachtung mit den Ergebnissen dieser Arbeit übereinstimmt, soll im folgenden Kapitel weiter vertieft werden.

Möglichkeit hoher Aktivatorkonzentrationen in Wirtsgittern mit MoO_4^{2-} -Ionen

In Molybdatwirtsgittern lassen sich große Mengen an Aktivatorionen einbauen, ohne dass eine konzentrationsbedingte Löschung zu beobachten ist. Torardi et al. zeigten im Jahre 1987 zum ersten Mal, dass sich in $\text{CsLnMo}_2\text{O}_8$ bis zu 100% Europium einbauen lässt, ohne dass eine Löschung der Lumineszenz zu beobachten ist [68].

Eine Erklärung für dieses Phänomen könnten die großen MoO_4^{2-} -Tetraeder sein, die den Abstand zwischen den Eu^{3+} -Ionen im Gitter vergrößern und damit eine konzentrationsbedingte Löschung durch Energietransfer verhindern. Wird in einem Wirtsgitter wie z. B. Y_2O_3 die Eu^{3+} -Konzentration zu hoch, dann wird Energie von einem angeregten Eu^{3+} -Zustand auf den eines weiteren Eu^{3+} -Ions in unmittelbarer Nachbarschaft übertragen [20]. Dieser Energietransfer setzt sich fort, bis ein Defekt im Kristallgitter erreicht wird und die Anregungsenergie dort durch strahlungslose Rekombination verloren geht (Abb. 2.22).

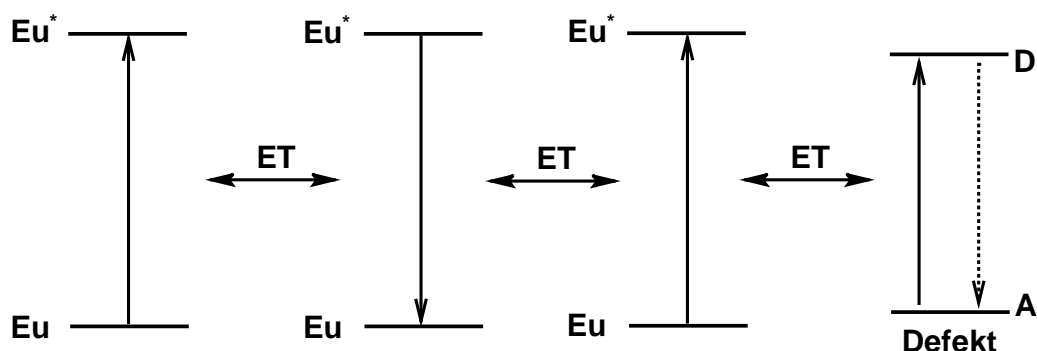


Abb. 2.22: Schematische Darstellung des Energieübertrages von Eu nach Eu mit anschließender Löschung durch eine Defektstelle

In einfachen Kristallgittern ohne große Baugruppen kommt es schon bei Eu^{3+} -Konzentrationen größer 5% zu einem deutlichen Rückgang der Lumineszenz durch diesen Effekt.

Laut Blasse wird konzentrationsbedingte Löschung verhindert, wenn der Abstand der einzelnen Eu^{3+} -Ionen im Gitter mindestens 5 Å beträgt [20]. Im $\text{CsEuMo}_2\text{O}_8$ sind es auf Grund der großen MoO_4^{2-} -Tetraeder 5,2 Å [68]. Dadurch sind hohe Eu^{3+} -Konzentrationen in Seltenerd-molybdaten ohne Löschung der Lumineszenz realisierbar.

Durch eine erhöhte Eu^{3+} -Konzentration im Wirtsgitter nimmt auch die Zustandsdichte von möglichen Übergängen zu und es ist eine weitere Verstärkung der $4f$ - $4f$ -Übergänge zu beobachten.

Aufgrund dieser Eigenschaften zeigen die Eu^{3+} -dotierten Molybdate neben den Wolframaten eine deutlich gesteigerte Übergangswahrscheinlichkeit zwischen dem ${}^7\text{F}_0$ -Grundzustand und den angeregten ${}^5\text{D}_j$ -Niveaus. Dadurch lassen sich Eu^{3+} -dotierte Seltenerd-molybdate besser als die meisten bisher bekannten Wirtsgitter im Wellenlängenbereich zwischen 390 und 470 nm anregen und eignen sich somit eventuell für den Einsatz als rote Linienemitter in pcLEDs.

Literaturverzeichnis zu Kapitel 2

- [1] A. Zukauskas, M. S. Shur, R. Gaska, *Introduction to Solid State Lighting*, Wiley-Interscience Publication, (2002) chapter 4
- [2] H. J. Round “A note on Carborundum” *Electrical World* **49(6)** (1907) 309
- [3] N. Holonyak, S. F. Bevacqua, *Appl. Phys. Lett.*, **1(4)** (1962) 82
- [4] S. Chichibu, T. Azuhata, T. Sota, S. Nakamura, *Appl. Phys. Lett.*, **69(27)** (1996) 4188-4190
- [5] S. Nakamura, T. Mukai, *Appl. Phys. Lett.* **64** (1994) 1687
- [6] S. Nakamura, G. Fasol, „*The blue Laser Diode*“ Springer Berlin (1997) 343
- [7] T. Mukai, S. Nakamura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **7B** (1999) 5735-5739
- [8] M. Koike, S. Yamasaki, Y. Tezen, S. Nagai, S. Iwayama, A. Kojima, T. Uremura, A. Hirano and H. Kato, *Proc SPIE*, **3938** (2000) 24-29
- [9] A. Hangleiter, Corolo Wilhemina, **1** (2002) 64-68
- [10] Nichia, „*Nichia achieves 150 lm/W white LED*“, *LED-Magazine*, 21 Dec. (2006)
- [11] T. Jüstel und M. Born, *Chem. Unserer Zeit*, **40** (2006) 40, 294-305
- [12] R. Mueller-Mach, G. Mueller “*White light emitting diodes for illumination*” *Proc. SPIE*, **3938** (2000) 30-41
- [13] S. Tasch, P. Pachler, G. Roth, W. Tews, W. Kempfert, D. Starick, *World Patent* (2000) WO 02/054502
- [14] R. Müller-Mach, G. Müller, M. R. Krames, H. A. Höpfe, F. Stadler, T. Jüstel, W. Schnick, P. J. Schmidt, *Phys. Stat. Sol. A.*, **202** (2005) 1727
- [15] D. Eisert, U. Strauss, S. Bader, H. J. Lughauer, M. Fehrer, B. Hahn, J. Baur, U. Zehnder, N. Stath, V. Härle, *Inst. Pure Appl. Phys. Conf. Ser.* **1** (2000) 841-844
- [16] V. M. Bachman, „*Studies of Luminescence and Quenching Mechanisms in Phosphors for Light Emitting Diodes*“ **17** ISBN: 978-90-3934600-6 (2007)
- [17] X. Wang, Y. Xian, G. Wang, J. Shi, Q. Su, M. Gong, *Opt. Mater.*, **133** (2008) 33-39
- [18] G. Bogner, A. Debray, G. Heidel, K. Hoehn, U. Muller, P. Schlotter, *Proc. SPIE* **3621** (1999) 143-150
- [19] G. Blasse, A. Brill, *Appl. Phys. Lett.*, **11(2)** (1967) 53-55
- [20] G. Blasse, B. C. Grabmeier, *Lumin. Mater.*, (1994) Springer Verlag, Berlin
- [21] E. Loh, *Phys. Rev.*, **154 (2)** (1967) 270-276
- [22] W. W. Holloway, M. Kestigian, *J. Opt. Soc. Am.*, **59(1)** (1969) 60-63

- [23] T. Y. Tien, E. F. Gibbons, R. G. DeLosh, P. J. Zacamandis, D. E. Smith, H. L. Stadler, *J. Electrochem.*, (1973) 278-281
- [24] M. Batentschuk, B. Schmitt, J. Schneider, A. Winnacker, *MRS Symp. Proc.*, **560** (1999) 215-220
- [25] A. Debray, K. Hoehn, P. Schlotter, R. Schmidt, *EP Patent* 1,221,724 (2002)
- [26] K. Syassen, *Physica Status Solidi, Sectio A*, **91** (1985) 11-15
- [27] B. Eisenmann, M. Jakowski, W. Klee, H. Schaefer, *Revue de Chimie Minerale*, **20** (1983) 255-263
- [28] J. Wu, D. Newmann, I. V. F. Viney, *J. Lumin.*, **99** (2002) 237
- [29] H. Yunsheng, Z. Weidong, Y. Honqi, Z. Zhang, Y. Fang, X. Huang, *J. Lumin.*, **111** (2005) 139-145
- [30] C. Ronda „*Luminescence From Theory to Applications*“ WILEY-VCH (2007)
- [31] G. Blasse, A. Bril, *Philips Tech. Rev.*, **31** (1970) 303
- [32] T. Jüstel, W. Mayr, C. R. Ronda, P. J. Schmidt, *German Patent* DE 10051242 (2003)
- [33] T. L. Barry, *J. Electrochem. Soc.*, **115** (1968) 1181
- [34] S. Tasch, P. Pachler, G. Roth, W. Tews, W. Kempfert, D. Starick, *World Patent* WO 02/05402
- [35] J. Park, *Korean Patent* KR20040088446 (2004)
- [36] R. J. Xie, N. Hirosaki, *Science and Technology of Advanced Materials*, **8** (2007) 588-600
- [37] H. A. Höpfe, H. Lutz, P. Morys, W. Schnick, A. Seilmeier, *J. Phys. Chem. Solids*, (2001) 61
- [38] W. A. Thornton, *J. Opt. Soc. Amer.*, **61** (1971) 1155
- [39] M. Koendam, J. J. Opstelten, *Lighting Research and Technology*, **3** (1971) 205
- [40] J. M. P. J. Verstegen, D. Radielovic, L. E. Vrenken, *J. Elektrochem. Soc.*, **121** (1974) 1627
- [41] E. Riedel, *Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, New York (1999)
- [42] Y. Nageno, H. Takebe, K. Morinaga, T. Izumitani, *J. Non-Crystal. Sol.*, **169** (1994) 288-294
- [43] P. K. Gallaher, C. K. Kurkjian and P. M. Bridenbaugh, *Phys. Chem. Glasses*, **6** (1965) 101
- [44] R. Reisfeld, *Struct. Bonding* **22** (1975) 123
- [45] M. Zahir, R. Olazcuaga, C. Parent, G. Le Flem and P. Hagenmuller, *J. Non-Crystal. Sol.* **69** (1985) 221

- [46] A. Capobianco, P. P. Prolux, M. Bettinelli and F. Negrisol, *Phys. Rev.*, **B42** (1990) 5936
- [48] X. Wang, Y. Xian, G. Wang, J. Shi, Q. Su, M. Gong, *Opt. Mater.*, **69** (2008) 1905-1911
- [49] Z. Wang, H. Liang, M. Gong, Q. Su, *Opt. Mater.*, **43** (2006) 1102-1107
- [49] S. Nicolas, M. Laroche, S. Girard, R. Moncorgé, Y. Guyot, M.F. Joubert, E. Descroix, A.G. Petrosyan, *J. Phys.: Condens. Matter* **11**(1999) 7937
- [50] A.A. Kaminskii, in: A. Pinto, T.Y. Fan (Eds.), *Advanced Solid State Lasers, New Orleans, MS 1–3 February Vol. 15* (1993) *Optical Society of America, Washington, DC*.
- [51] E. Pinel, P. Boutinaud, R. Mahiou, *J. Alloys and Comp.*, **374** (2004) 165-168
- [52] Holleman-Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, **101** (1995) Walter de Gruyter, Berlin, New York
- [53] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, (1988) VCH
- [54] S. P. S. Porto, J. F. Scott, *Phys. Rev.*, **157** (1967) 716
- [55] D. Chen, K. Tang, F. Li, H. Zheng, *Cryst. Growth & Design*, **6** (2006) 247-252
- [56] Y. Satho, A. Ohhara, N. Lujii, T. Namikata, *J. Cryst. Growth*, **24/25** (1974) 441
- [57] N. Sharma, K. M. Shaju, G. V. Subba Rao, B. V. R. Chowdari, Z. L. Dong, T. J. White, *Chem. Mater.*, **16** (2004) 504-512
- [58] M. Minowa, K. Takura, S. Moriyama, W. Ootani, *Nucl. Instrum. Methods*, **A** (1992) 320-500
- [59] K. Nassau, J. W. Shiever, E. T. Keve, *J. Sol. State Chem.*, **3** (1971) 411-419
- [60] A. Arulraj, F. Goutenoire, M. Tabellout, O. Bohnke, P. Lacorre, *Chem. Mater.*, **14** (2002) 2492-2498
- [61] I. R. Evans, J. A. K. Howard, J. S. O. Evans, *Chem. Mater.*, **17** (2005) 4074-4077
- [62] W. C. Maskell, *Sol. State Ionics*, **43** (2000) 134
- [63] D. D. Agarwal, K. L. Madhok, H. S. Goswami, *Reaction Kinetics and Catalysis Let.*, **52(1)** (1994) 225-32
- [64] G. Blasse, A. Bril, *J. Chem. Phys.*, **45(7)** (1966) 2350-5
- [65] J. P. M. Van Vliet, G. Blasse, L. H. Brixner, *J. Sol. State Chem.*, **76** (1988) 160-166
- [66] J. Wang, X. Jing, C. Yan, J. Lin, F. Liao, *J. Lumin.*, **121** (2006) 57-61
- [67] H. J. Borchardt, *J Chem. Phys.*, **38(5)** (1963) 1251
- [68] C. C. Torardi, C. Page, L. H. Brixner, G. Blasse, G. J. Dirksen, *J. Sol. State Chem.*, **69** (1987) 171-178

- [69] G. Petzow, M. Herrmann, *Structure and Bonding*, **102** (2002) 47
- [70] W. Schnick, H. Huppertz, *Chem. Eur. J.*, **3** (1997) 679
- [71] R. Madis, R. S. Speer, P. E. Moskowitz, *US-Patent No. 20070267960*, **A1** (2007)

3 Experimenteller Teil

Alle im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuche sind tabellarisch im Anhang aufgelistet.

3.1 Allgemeine Synthesetechniken

Die in dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen wurden über Festkörperreaktionen hergestellt.

Hierzu werden zunächst die Seltenerdoxide mit MoO_3 bzw. WO_3 zusammen mit einem leichtflüchtigen Lösungsmittel, wie z. B. Aceton, in einem Achatmörser innig miteinander vermengt. Anschließend wird die Mischung bei $100\text{ }^\circ\text{C}$ getrocknet und im Kammerofen bei Temperaturen zwischen 800 und $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 8-24 h kalziniert. Während der Kalzination finden Diffusionsprozesse statt, die zur Bildung der gewünschten Verbindung führen:

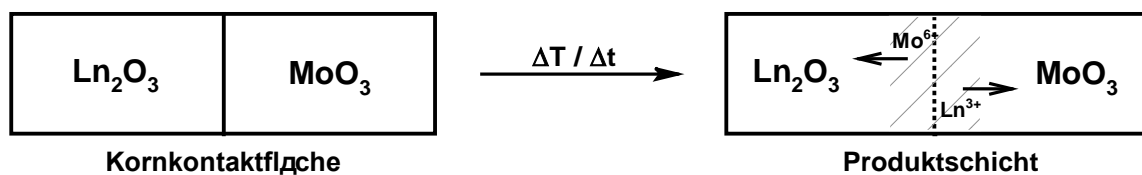


Abb. 3.1: Schematische Darstellung vom Verlauf einer Festkörperreaktion

Die Geschwindigkeit der Festkörperreaktion hängt im Wesentlichen von drei Faktoren ab:

Kontaktfläche zwischen den Reaktionspartnern

Um möglichst schnelle Diffusionsgeschwindigkeiten zu gewährleisten, muss die Kontaktfläche zwischen den Reaktionspartnern optimiert werden. Die Kontaktfläche hängt direkt mit der spezifischen Oberfläche bzw. der Partikelgröße der Reaktionspartner zusammen. Je kleiner die Teilchen sind, desto größer ist deren spezifische Oberfläche. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Rohstoffe mit einer durchschnittlichen Partikelgröße zwischen $1\text{-}5\text{ }\mu\text{m}$ verwendet. Da aus Kostengründen keine nanopartikulären Materialien verwendet werden konnten, mussten relativ lange Heizzeiten von 12-24 h in Kauf genommen werden.

Diffusionsgeschwindigkeit der Ionen durch die beteiligten Phasen

Ein weiterer wichtiger Faktor ist die Diffusionsgeschwindigkeit der Ionen durch die an der Reaktion beteiligten Phasen. Diese Geschwindigkeit hängt von der Sintertemperatur bzw. Temperaturdifferenz zum Schmelzpunkt ab. Mit steigender Sintertemperatur nimmt die Diffusionsgeschwindigkeit zu. Von großer Bedeutung ist die Ionenleitfähigkeit der beteiligten Phasen. Je kleiner der Ionenradius und je niedriger die Ladung des Ions ist, desto höher ist seine Diffusionsgeschwindigkeit. Dies ist damit zu erklären, dass kleinere, niedriger geladene Ionen weniger mit den an der Reaktion beteiligten Kristallgittern wechselwirken.

Beispiel: Fluoride $D_{\text{F}^-} >$ Oxide $D_{\text{O}^{2-}} >$ Nitride $D_{\text{N}^{3-}}$.

Die Diffusionsgeschwindigkeit lässt sich verbessern, indem Flussmittel zur Reaktionsmischung zugesetzt werden. Sie können zu einer Schmelzpunktniedrigung und damit zu gesteigerter Reaktivität führen. Des Weiteren können sie zur Bildung volatiler, d. h. gasförmiger und damit reaktiver Zwischenstufen beitragen.

In dieser Arbeit wurden die meisten Molybdate ohne Zusätze von Flussmitteln synthetisiert, da das MoO_3 mit einem sehr niedrigen Schmelzpunkt von 795 °C [Lit] an sich schon als Flussmittel fungiert. In einigen Fällen wurde zur Verbesserung der morphologischen Eigenschaften eine geringe Menge an LaF_3 oder LiF hinzu gegeben.

Ionenleitfähigkeit des Produktes

Die Ionenleitfähigkeit des Produktes ist ebenfalls entscheidend für die Geschwindigkeit einer Festkörperreaktion. Je vernetzter die Kristallstruktur ist, umso geringer ist die Diffusionsgeschwindigkeit, weil die Ionen nur wenig Platz zur Fortbewegung haben. Dies ist z. B. in der Granatstruktur der Fall, wodurch sehr hohe Sintertemperaturen von $1600\text{-}1700\text{ °C}$ nötig sind. Die Leitfähigkeit von Ionen ist in vielen Molybdatwirtsgittern recht hoch, da die meisten Molybdate Strukturen mit Leitungsschichten bilden. Aus diesem Grund werden zur Synthese der Seltenerd-molybdaten nur relativ niedrige Temperaturen zwischen 800 und 1100 °C benötigt.

Nach dem Kalzinationsprozess wurden die gewonnenen Seltenerd-molybdate in einem Achatmörser gemahlen und ggf. einem weiteren Kalzinationsschritt unterworfen.

Anschließend wurden geeignete Proben mittels Pulverdiffraktometrie, DTA/TG-Messungen, Reflexions- und Infrarotspektroskopie, Partikelgrößenmessungen, Elektronenmikroskopie, Fluoreszenzspektroskopie und durch Bestimmung der Abklingzeiten charakterisiert.

3.2 Verwendete Chemikalien

Es wurden folgende Chemikalien zur Präparation der Leuchtstoffproben eingesetzt:

Verbindung	Hersteller	Reinheit [%]
MoO ₃	Merck	99,8
WO ₃	Alfa Aesar	99,9
La ₂ O ₃	Chempur	99,99
CeO ₂	Rhodia	99,99
Pr ₆ O ₁₁	Rhodia	99,9
Nd ₂ O ₃	Alfa Aesar	99,9
Sm ₂ O ₃	Alfa Aesar	99,9
Eu ₂ O ₃	Treibacher	99,99
Gd ₂ O ₃	Rhodia	99,99
Tb ₄ O ₇	Rhodia	99,9
Dy ₂ O ₃	Alfa Aesar	99,9
Ho ₂ O ₃	Alfa Aesar	99,9
Er ₂ O ₃	Alfa Aesar	99,9
Tm ₂ O ₃	Alfa Aesar	99,99
Yb ₂ O ₃	Alfa Aesar	99,9
Lu ₂ O ₃	Treibacher	99,99
Y ₂ O ₃	Rhodia	99,995
Li ₂ CO ₃	Alfa Aesar	99,9
LiF	Alfa Aesar	98,0
Na ₂ CO ₃	Merck	99,0
K ₂ CO ₃	Merck	99,0
Rb ₂ CO ₃	Alfa Aesar	99,5
Cs ₂ CO ₃	Alfa Aesar	99,5

3.3 Eingesetzte Analysemethoden

Pulverdiffraktometrie

Für die Pulverdiffraktogramme wurde das Zählrohrdiffraktometer Philips PW1130/00 verwendet. Es ist mit einem Vertikal-Goniometer PW1050/81 ausgestattet und besitzt Bragg-Brentano-Geometrie. Es wurde Cu-K α -Strahlung (1,542 Å) benutzt. Die Referenzdaten wurden der PCPDFWIN Datenbank 2.0 des JCPDS-ICDD entnommen.

DTA/TG- Messungen

Die DTA/TG Messungen wurden an einem STA 405 der Firma Netzsch durchgeführt. 100 mg der Rohstoffmischungen wurden in Al₂O₃-Tiegeln gefüllt und in synthetischer Luft mit einer Heizrate von 10 °C/min auf eine Endtemperatur 1350 °C aufgeheizt.

Reflexionsmessungen

Die Reflexionsmessungen wurden in einem Bereich von 250-800 nm mit einem ARC SpectraPro-300i (Acton Research Cooperation) Spektrometer durchgeführt, ausgestattet mit einer 450 Watt Xenonentladungslampe, einem Photomultiplier und einer Ulbricht-Kugel. Als Weißstandard wurde Bariumsulfat (BaSO₄ 99,998% Alfa Aesar) verwendet.

Fluoreszenzspektroskopie

Die Emissions- und Anregungsmessungen wurden mit einem Edinburgh Instruments FS 920 Spektrometer mit einer 450 W Xenonentladungslampe und einer Spiegeloptik für Pulverproben sowie einem Photomultiplier der Firma Hamamatsu mit dem Detektor R 1527 durchgeführt.

Elektronenmikroskopie

Für die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen wurde ein Philips-FEI SEM XL30 mit einer Wolfram-Feldemissionskathode benutzt.

Die Proben wurden als dünne Pulverschicht auf einen selbstklebenden Leiterpad, der auf einem Aluminiumteller befestigt ist, aufgetragen und anschließend mit ca. 8 nm Kohlenstoff bedampft.

4 Diskussion der Ergebnisse

In den nachfolgenden Kapiteln werden die in dieser Arbeit synthetisierten Materialien anhand ihrer kristallographischen sowie optischen Eigenschaften diskutiert.

4.1 Ln_2MoO_6

Zunächst wird das System Ln_2MoO_6 ($\text{Ln} = \text{La, Pr-Lu}$ und Y) näher betrachtet. Diese Materialien werden bisher unter anderem als Katalysatoren zur Synthese organischer Verbindungen eingesetzt [1].

G. Blasse et al. beschrieben bereits 1966 die optischen Eigenschaften von Eu^{3+} -dotierten La_2MoO_6 und wiesen auf eine mögliche Anwendung als Leuchtstoff in Fluoreszenzlampen hin [2].

4.1.1 Phasengrenzen der Strukturen Ln_2MoO_6 $\text{Ln} = \text{La, Pr-Lu}$ und Y

Die folgenden Lanthanoidmolybdate sind in der Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) 2008-02 aufgeführt:

Tab. 4.1: Referenzen aus der ICSD 2008-02

Summenformel	Raumgruppe	Kristallsystem	ICSD #
La_2MoO_6	I -4 2 m	tetragonal	25611
Nd_2MoO_6	I 41/a c d Z	tetragonal	68227
Sm_2MoO_6	I 1 2/c 1	monoklin	4186
Gd_2MoO_6	C 1 2/c 1	monoklin	62886
Tb_2MoO_6	C 1 2/c 1	monoklin	79808
Ho_2MoO_6	C 1 2/c 1	monoklin	99571
Er_2MoO_6	C 1 2/c 1	monoklin	99572
Dy_2MoO_6	C 1 2/c 1	monoklin	99570
Tm_2MoO_6	C 1 2/c 1	monoklin	99573
Yb_2MoO_6	C 1 2/c 1	monoklin	99574

Die über Festkörperreaktion synthetisierten Kristallgitter wurden zunächst mittels Pulverdiffraktometrie charakterisiert und die draus resultierenden Pulverdiffraktogramme mit den zur Verfügung stehenden Referenzdaten verglichen.

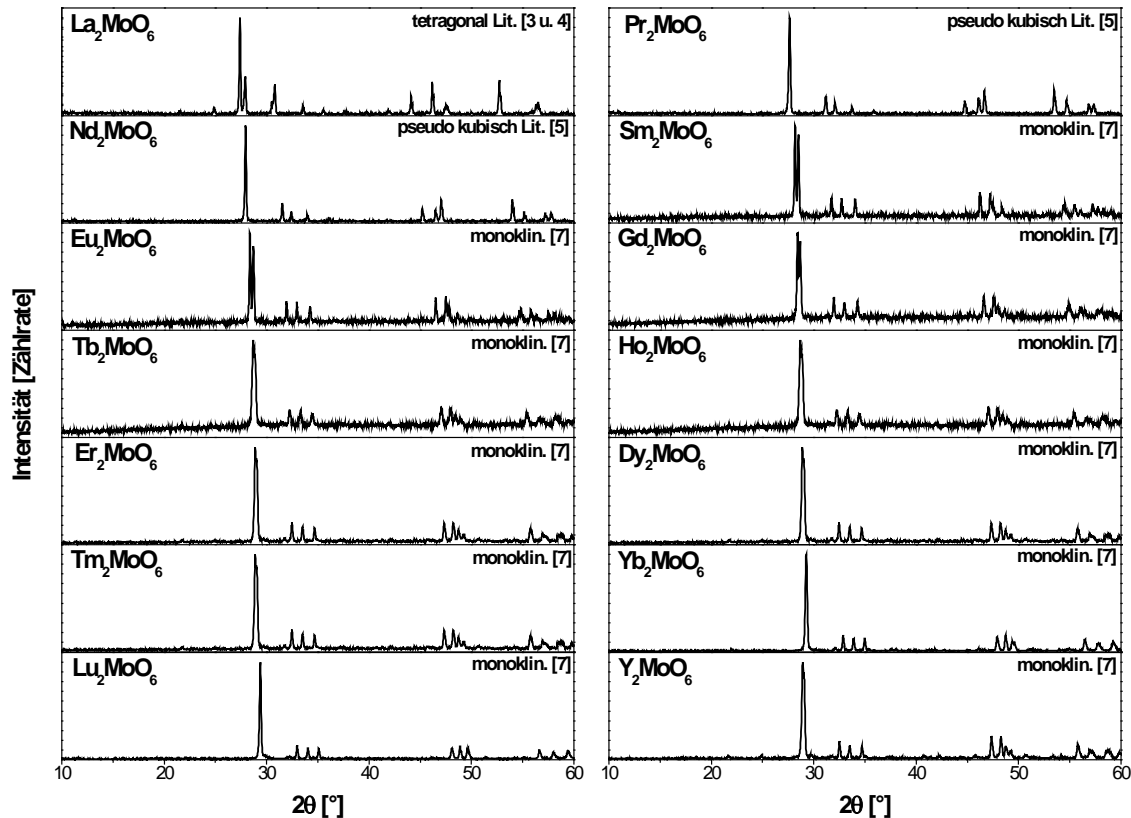


Abb. 4.1: Pulverdiffraktogramme der Verbindungen Ln_2MoO_6 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr-Lu}$ und Y)

Anhand der Reflexe in den Pulverdiffraktogrammen (Abb. 4.1) ist zu erkennen, dass Ln_2MoO_6 je nach Kationenradius der beteiligten Lanthanoidionen in drei unterschiedlichen Modifikationen kristallisiert. La_2MoO_6 kristallisiert in einer tetragonalen Form [3]. Das Lanthanion befindet sich in diesem Gitter nur auf einer speziellen Lage und ist 6-fach mit den umliegenden Sauerstoffanionen koordiniert [4]. Pr_2MoO_6 und Nd_2MoO_6 bilden bei Synthesetemperaturen unter 1100 °C eine pseudo-kubische Struktur aus [5]. Auch in diesem System befinden sich Pr^{3+} und Nd^{3+} auf Positionen mit nur einer kristallographischen Lage und sind 8-fach mit O^{2-} -Ionen koordiniert [6]. Die Hochtemperaturmodifikation dieser beiden Verbindungen kristallisiert in der tetragonalen Form [3]. Die kleineren und schwereren Lanthanoide (Sm-Lu und Y) kristallisieren bis auf das Samarium ausschließlich in der monoklinen Modifikation der Scheelitstruktur. Laut Brixner bildet Sm_2MoO_6 bei Synthesetemperaturen um 1400 °C wie Ln_2MoO_6 eine tetragonale Modifikation aus [7].

In der monoklinen Struktur gibt es für die Ln^{3+} -Ionen drei mögliche Gitterplätze mit einer 6-, 7- und 8-fachen Koordination zu den Sauerstoffanionen [8].

4.1.2 Optische Eigenschaften der undotierten Wirtsgitter Ln_2MoO_6

Um in den synthetisierten Gittern die energetische Lage der Bandlücke und anderer optischer Übergänge bestimmen zu können, wurden alle Proben mit einem Reflexionsspektrometer in dem Wellenlängenbereich zwischen 250 und 700 nm vermessen:

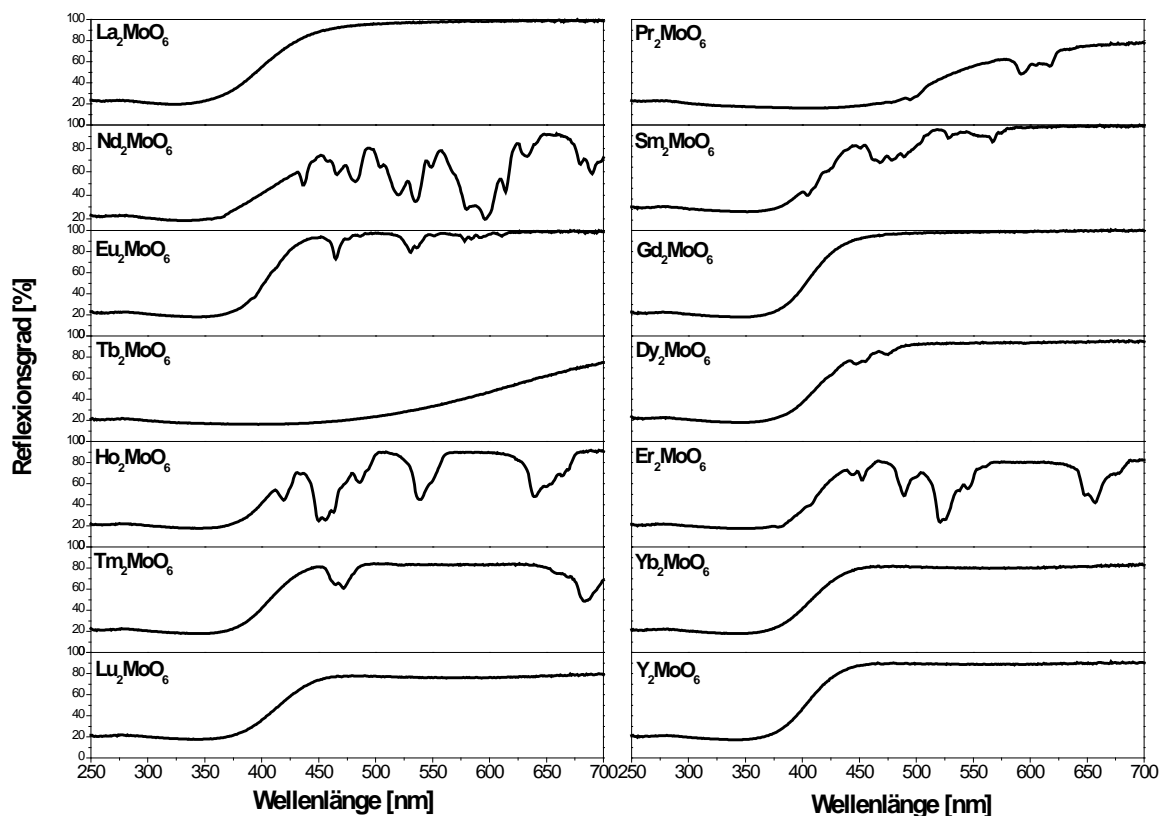


Abb. 4.2: Reflexionsspektren der Verbindungen Ln_2MoO_6 ($\text{Ln} = \text{La, Pr-Lu}$ und Y)

Bis auf die Pr^{3+} -, Nd^{3+} - und Tb^{3+} -haltigen Proben zeigen alle Materialien eine breite Absorptionsbande, deren Wendepunkt zwischen 340 und 390 nm liegt. Diese Bande wird von einem Ladungsübertrag (CT) vom O^{2-} -Ion auf das Mo^{6+} -Ion ($\text{O}^{2-} + \text{Mo}^{6+} \rightarrow \text{O}^- + \text{Mo}^{5+}$) verursacht. Die Lage der Absorptionsbande verschiebt sich mit geringerem Ionenradius und mit steigender Koordinationszahl der Ln^{3+} -Ionen in den langwelligen Bereich des Spektrums. Mit kleinerem Ionenradius verringert sich der Überlapp zwischen den Orbitalen des Sauerstoffs und denen der Lanthanoide, d. h. die Bindung wird ionischer. Durch den Phasenwechsel von tetragonal (La_2MoO_6) nach monoklin (Gd_2MoO_6 , Lu_2MoO_6) verändert sich auch die Koordinationszahl von 6 (La^{3+}) über 7 und 8 (Gd^{3+}) zu 8 (Lu^{3+}). Durch diese Gegebenheiten steigt die Alkalität des Sauerstoffs, was einen Energietransfer vom O^{2-} -Ion auf das Mo^{6+} -Ion schon bei niedrigeren Energien möglich macht. Dadurch ist eine

Rotverschiebung der Absorptionsbande bei den kleineren Lanthanoidionen mit höherer Koordinationszahl zu beobachten:

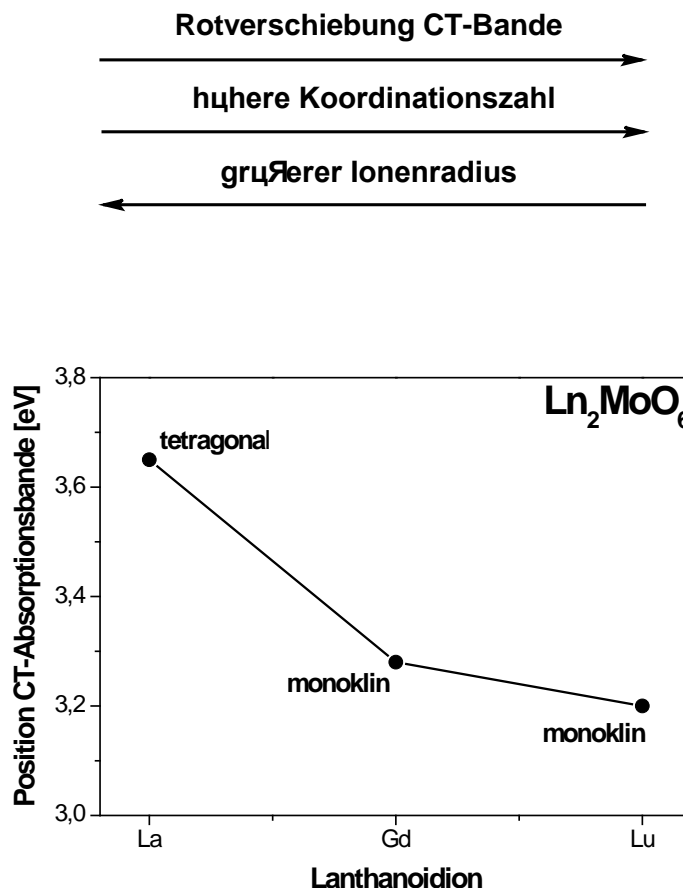


Abb. 4.3: Position der CT-Absorptionsbande von La_2MoO_6 , Gd_2MoO_6 und Lu_2MoO_6

Des Weiteren ist bei allen Materialien im Bereich um 280 nm noch der Ansatz einer zweiten Absorptionsbande zu erkennen. Hierbei handelt es sich um die eigentliche Bandlücke der Molybdate, d. h. einem Elektronenübertrag vom Valenz- ins Leitungsband.

Die Systeme mit Pr^{3+} , Nd^{3+} und Tb^{3+} zeigen neben den schon beschriebenen Übergängen zusätzlich noch Intervallenzübergänge zwischen den Ln^{3+} - und Mo^{6+} -Ionen. Dabei werden die Lanthanoide oxidiert und das Molybdän reduziert ($\text{Pr}^{3+} + \text{Mo}^{6+} \rightarrow \text{Pr}^{4+} + \text{Mo}^{5+}$). Diese Übergänge führen zu einer starken Absorption über einen breiten Bereich des Spektrums, was eine intensive Färbung dieser Pulver zur Folge hat.

Die Molybdate mit Sm^{3+} , Eu^{3+} , Ho^{3+} und Er^{3+} zeigen Absorptionslinien im sichtbaren Bereich des Spektrums. Bei diesen Linien handelt es sich um $4f$ - $4f$ -Übergänge der Lanthanoidionen und es kommt dadurch zu einer Färbung dieser Materialien. Alle wichtigen optischen Eigenschaften sind in der Tabelle auf der folgenden Seite zusammengefasst:

Tab. 4.2: Optische Eigenschaften von Ln_2MoO_6 (Ln = La, Pr-Lu und Y)

Zusammensetzung	Position der BL- CT- Absorptionskante [nm]	Position der stärksten 4f-4f-Übergänge [nm]	Körperfarbe
La_2MoO_6	340	-	weiß
Pr_2MoO_6	IV	600	braun
Nd_2MoO_6	IV	435, 480, 530, 590, 632, 685	blau-grau
Sm_2MoO_6	355	348, 408, 482	gelb
Eu_2MoO_6	374	465, 531	rosa
Gd_2MoO_6	378	-	weiß
Tb_2MoO_6	IV	-	braun
Dy_2MoO_6	380	452	gelblich
Ho_2MoO_6	382	448, 540, 642	rosa
Er_2MoO_6	384	488, 522, 653	gelb-rosa
Tm_2MoO_6	385	472, 689	weiß
Yb_2MoO_6	386	-	weiß
Lu_2MoO_6	388	-	weiß
Y_2MoO_6	375	-	weiß

BL = Bandlücke, CT = Ladungsübertrag (O-Mo), IV = Intervallenzübergang (Ln-Mo)

4.1.3 Bildungsbedingungen am Beispiel von La_2MoO_6 und Gd_2MoO_6

Um die chemischen Vorgänge vor und während der Ausbildung der ortho-Molybdatphase besser verstehen zu können, wurden Rohstoffmischungen, bestehend aus den Oxiden La_2O_3 bzw. Gd_2O_3 und MoO_3 , zur Herstellung von La_2MoO_6 und Gd_2MoO_6 in einer DTA-Apparatur bis auf 1200 °C mit linearer Rampe aufgeheizt. Dabei wurden der Massenverlust sowie die Temperaturdifferenz zu einer Referenzprobe (Al_2O_3) während des Kalziniervorganges verfolgt. Der Massenverlust konnte nicht ermittelt werden, da starke Auftriebeffekte der geringen Massenänderung entgegenwirkten. Aus diesem Grund ist in den nachfolgenden Kapiteln nur die DTA-Kurve abgebildet.

Um die Vorgänge während der DTA-Messungen besser nachvollziehen zu können, wurden die Rohstoffmischungen noch 10 h bei Temperaturen in einem Bereich von $400\text{--}1000\text{ °C}$ im Kammerofen geheizt. Die daraus resultierenden Pulver konnten anschließend mittels Röntgendiffraktometrie vermessen und somit die Phasenumwandlungstemperatur genau bestimmt werden.

La_2MoO_6

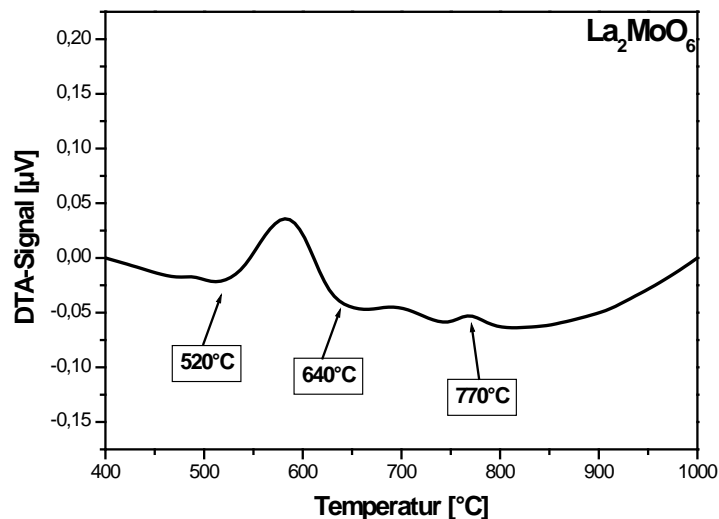


Abb. 4.4: DTA-Kurve einer $\text{La}_2\text{O}_3 / \text{MoO}_3$ Mischung

Durch Aufheizen eines Gemisches von La_2O_3 und MoO_3 im Verhältnis 1:1 ist anhand der DTA-Messung (Abb. 4.4) zu erkennen, dass die Formierung der tetragonalen La_2MoO_6 -Phase bereits bei Temperaturen ab 500 °C einsetzt. Jedoch reicht diese Temperatur nicht aus, um die

verwendeten Edukte vollständig umzusetzen. In den Pulverdiffraktogrammen (Abb. 4.5) sind die Reflexe von tetragonalem La_2O_3 (1) und monoklinem MoO_3 (2) bis zu einer Temperatur von 800°C vorhanden. Ab einer Temperatur von 900°C liegt La_2MoO_6 (3) phasenrein vor.

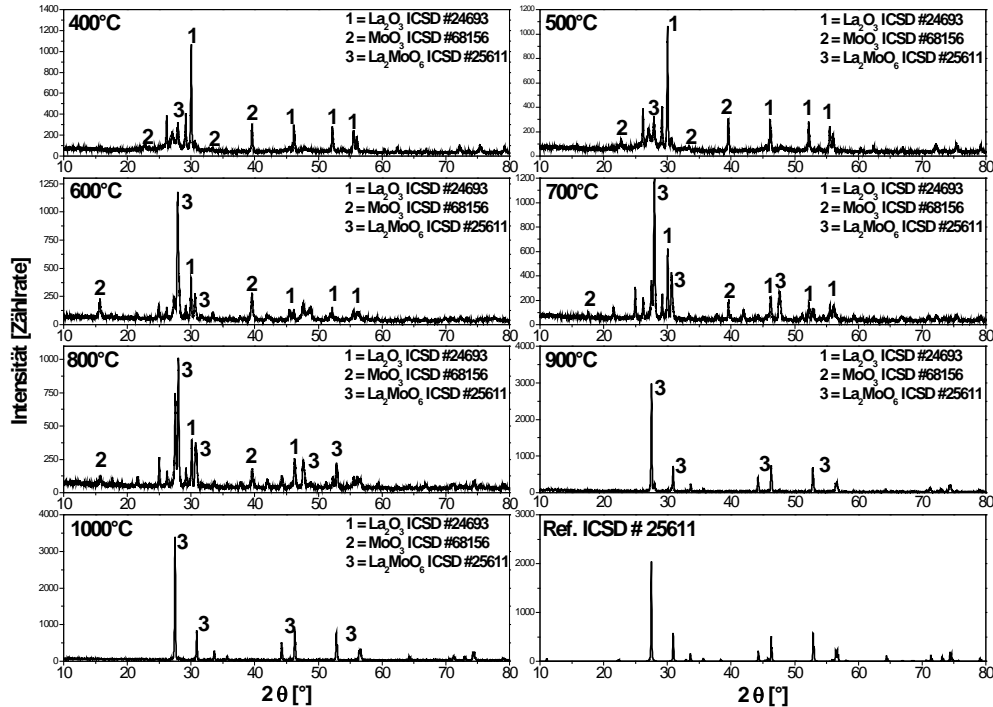


Abb. 4.5: Temperaturabhängiges Pulverdiffraktogramm einer $\text{La}_2\text{O}_3 / \text{MoO}_3$ Mischung

Gd_2MoO_6

Auch beim Gd_2MoO_6 sind anhand von DTA-Messungen und Pulverdiffraktogrammen ähnliche Effekte zu beobachten:

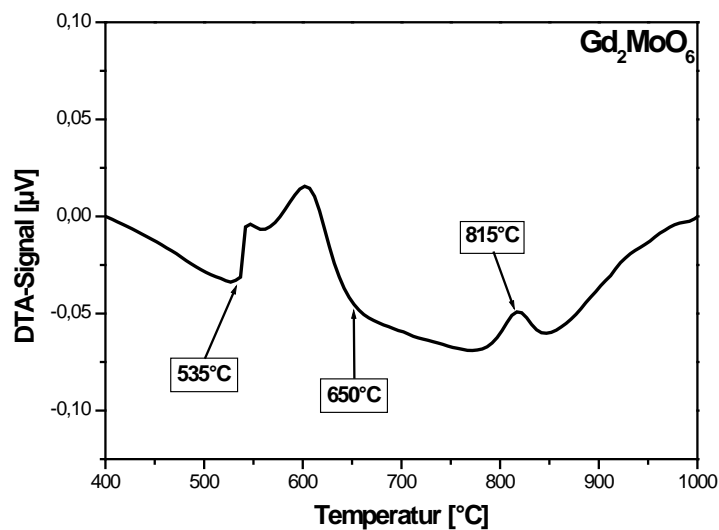


Abb. 4.6: DTA-Kurve einer $\text{Gd}_2\text{O}_3 / \text{MoO}_3$ Mischung

Im Vergleich zum La_2MoO_6 bildet sich die monokline Struktur von Gd_2MoO_6 erst oberhalb von 600°C . Die höhere Phasenbildungstemperatur von Gd_2MoO_6 gegenüber La_2MoO_6 (ab 500°C) könnte mit dem kleineren Ionenradius des Gd^{3+} -Ions ($108\text{ pm KZ} = 6$) zum La^{3+} -Ion ($117\text{ pm KZ} = 6$) und dem damit einhergehenden höheren Schmelzpunkt zu begründen sein. Auch hier werden die Edukte im niedrigeren Temperaturbereich nicht vollständig umgesetzt. Erst ab 900°C sind die Reflexe von kubischem Gd_2O_3 (1) bzw. monoklinem MoO_3 nicht mehr vorhanden und das Gd_2MoO_6 (3) liegt phasenrein vor.

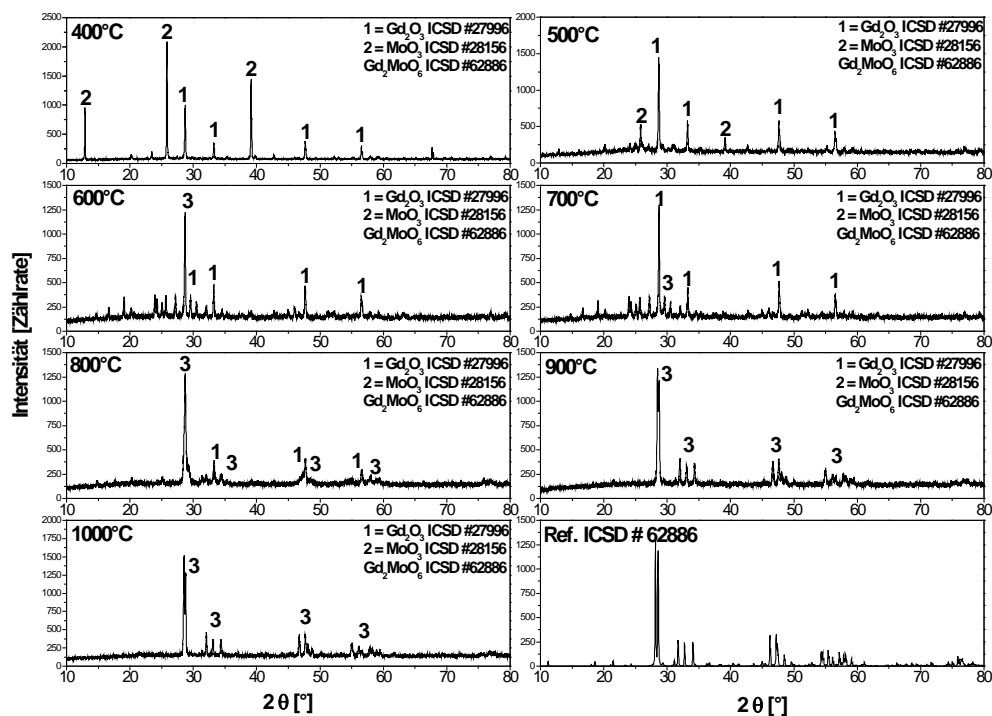


Abb. 4.7: Temperaturabhängiges Pulverdiffraktogramm einer $\text{Gd}_2\text{O}_3 / \text{MoO}_3$ Mischung

4.1.4 Lumineszenz von Eu^{3+} -dotierten La_2MoO_6

Es wurden versucht, $\text{La}_{2-x}\text{Eu}_x\text{MoO}_6$ -Mischphasen mit $x = 0, 10, 30, 50, 75$ und 100% Eu^{3+} über Festkörperreaktion herzustellen. Die Proben wurden anschließend mittels Pulverdiffraktometrie, Reflexionsmessungen und Fluoreszenzspektroskopie näher charakterisiert.

Pulverdiffraktometrie

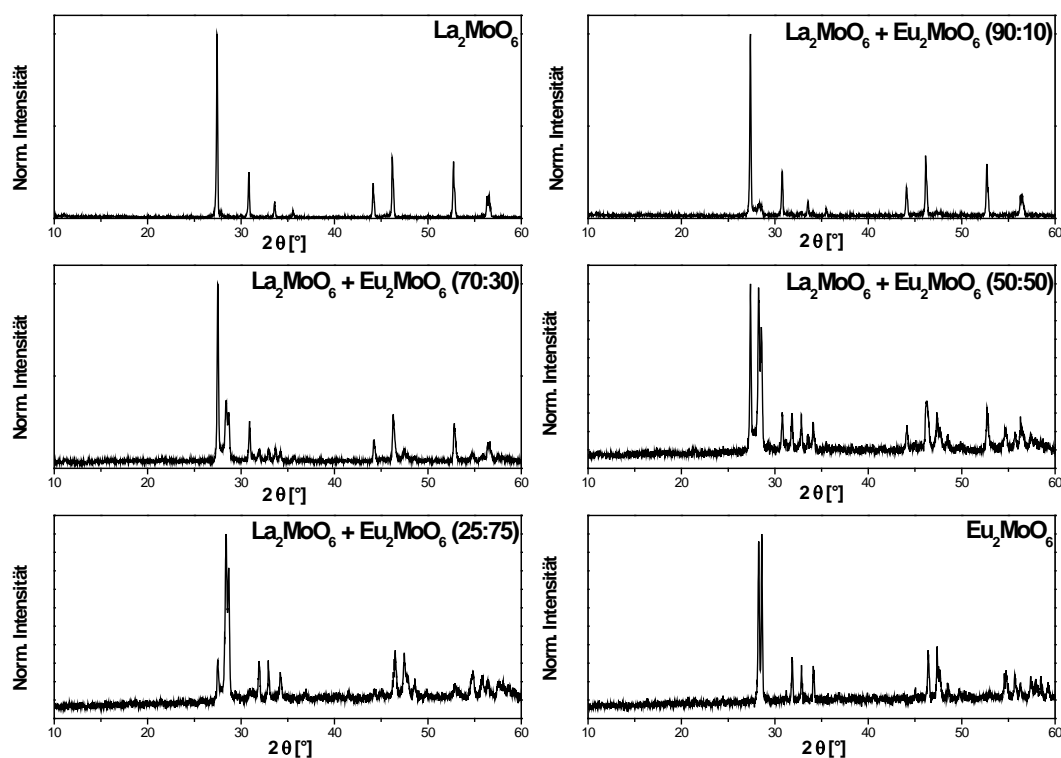


Abb. 4.8: Pulverdiffraktogramme von Zusammensetzungen der Phasen La_2MoO_6 und Eu_2MoO_6

Anhand der Pulverdiffraktogramme (Abb. 4.8) ist zu erkennen, dass schon bei einer niedrigen Eu^{3+} -Konzentration von 10% eine monokline Phase neben der tetragonalen La_2MoO_6 -Modifikation entsteht. Das Verhältnis verändert sich mit steigenden Eu^{3+} -Konzentrationen zu Gunsten der monoklinen Phase.

Die Bildung von zwei separierten Phasen ist mit den unterschiedlichen Kationenradien der Seltenerdionen zu begründen. La^{3+} ist mit einem Radius von 117 pm (KZ = 6) größer als Eu^{3+} 109 pm (KZ = 6), was eine Bevorzugung der tetragonalen Phase zur Folge hat.

Es ist somit nicht möglich, La^{3+} durch größere Mengen Eu^{3+} ($> 10\%$) zu ersetzen, da dies zu einer Phasentrennung führt und die Bildung von Mischkristallen somit verhindert. Auf den nachfolgenden Seiten soll geklärt werden, in wie weit das Mengenverhältnis zwischen der La_2MoO_6 - und Eu_2MoO_6 -Phase eine Auswirkung auf die optischen Eigenschaften hat, wozu zunächst die Reflexionsspektren diskutiert werden.

Reflexionsmessungen

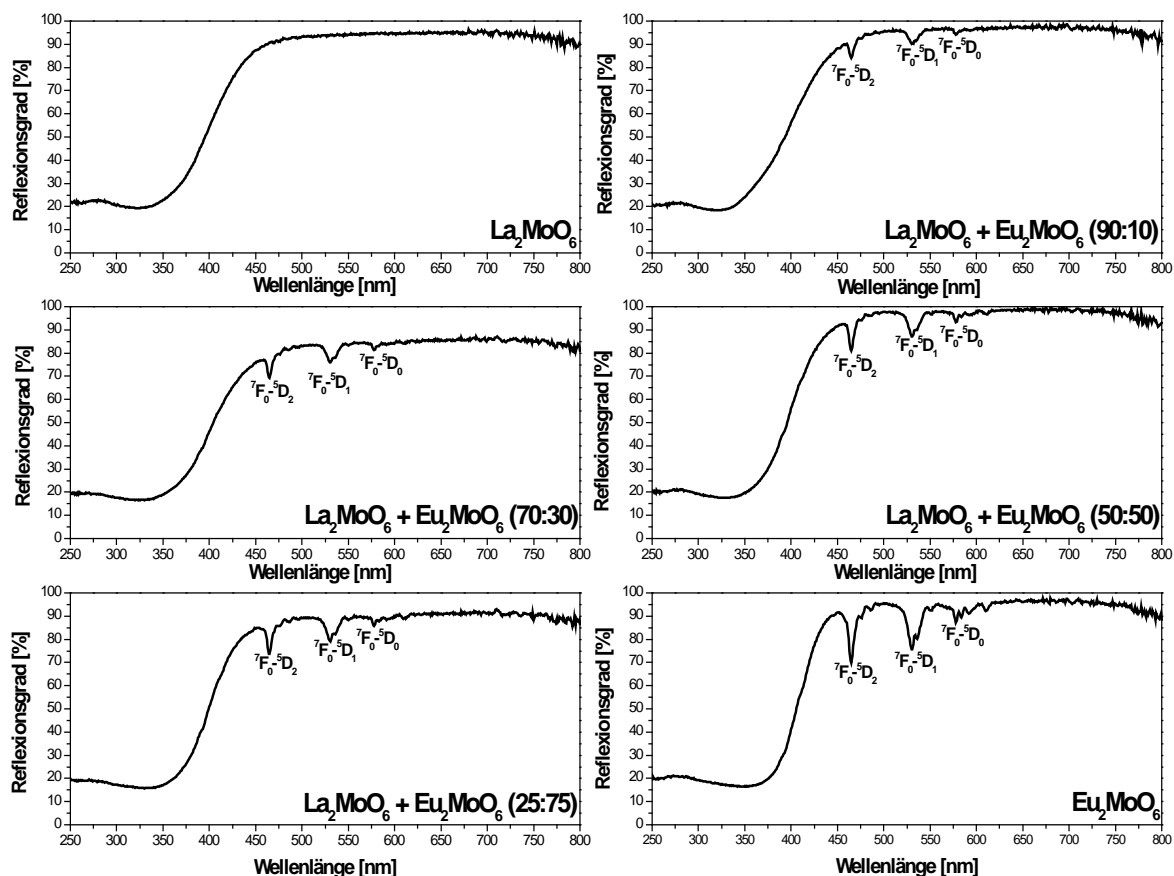


Abb. 4.9: Reflexionsspektren von Zusammensetzungen der Phasen La_2MoO_6 und Eu_2MoO_6

Anhand der Reflexionsspektren in Abb. 4.9 ist zu erkennen, dass alle Materialien im Wellenlängenbereich oberhalb 550 nm eine hohe Reflektivität zwischen 90 und 100% aufweisen. Dies spricht für einen defektarmen Zustand der Wirtsgitter.

Die breite Absorptionsbande im Bereich unterhalb von 270 nm stammt beim La_2MoO_6 von einem Ladungsübertrag (CT) von den O^{2-} -Ionen auf die Mo^{6+} -Ionen ($\text{O}^{2-} + \text{Mo}^{6+} \rightarrow \text{O}^- + \text{Mo}^{5+}$).

Mit steigendem Anteil der monoklinen Eu_2MoO_6 -Phase ist eine deutliche Rotverschiebung der Absorptionskante zu beobachten. Die höhere Koordinationzahl im Europiummolybdat

steigert die Alkalität des Sauerstoffions, was einen Energietransfer vom O^{2-} -Ion auf das Mo^{6+} -Ion schon bei niedrigeren Energien möglich macht (s. a. S. 66-67).

Sobald die Eu_2MoO_6 -Phase vorliegt, handelt es sich nicht mehr um einen reinen O-Mo-Energietransfer, zusätzlich findet noch ein Energietransfer vom Molybdatanion in die angeregten Zustände des Eu^{3+} -Ions statt (Abb. 4.10).

Bei Anwesenheit der Eu_2MoO_6 -Phase werden im Reflexionsspektrum die charakteristischen $4f-4f$ -Übergänge des Eu^{3+} -Ions sichtbar.

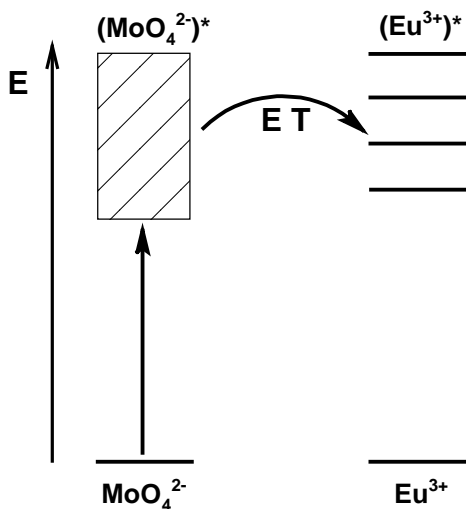


Abb. 4.10: Schematische Darstellung des Energieübertrags vom MoO_4^{2-} -Anion auf Eu^{3+}

Hierbei handelt es sich um den ${}^7F_0-{}^5D_2$ -Übergang bei 465 nm, den ${}^7F_0-{}^5D_1$ -Übergang um 530 nm und den, aufgrund der Paritätsauswahlregel streng verbotenen ${}^7F_0-{}^5D_0$ -Übergang bei 577 nm. Die Tatsache, dass dieser Übergang überhaupt sichtbar ist, lässt auf den starken kovalenten Charakter dieser Kristallgitter schließen. Der ${}^7F_0-{}^5D_3$, 5L_6 -Übergang, der sich bei 394 nm befinden sollte, wird von der breiten CT-Bande überlagert und ist daher nicht erkennbar. Die Intensität der $4f-4f$ -Übergänge nimmt mit steigendem Eu_2MoO_6 -Anteil zu.

Fluoreszenzspektroskopie

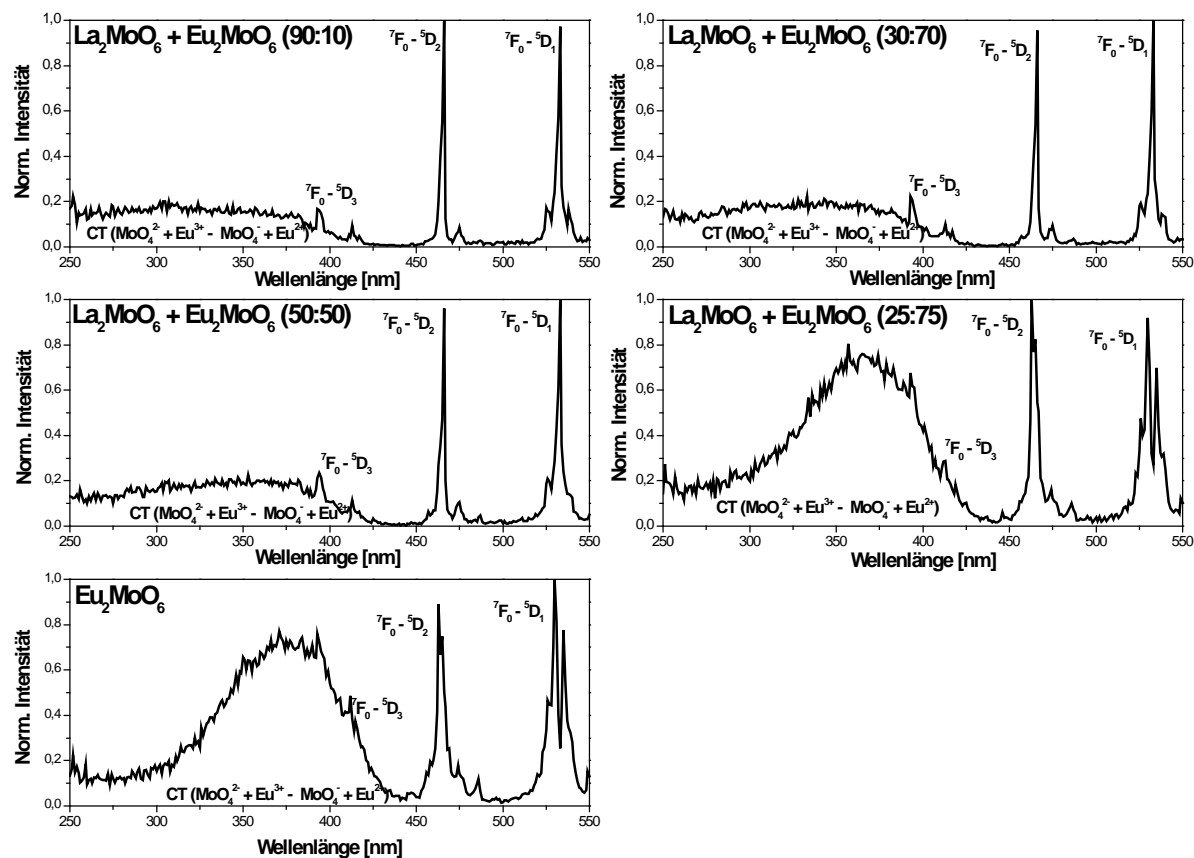


Abb. 4.11: Anregungsspektren von Zusammensetzungen der Phasen La_2MoO_6 und Eu_2MoO_6 ($\lambda_{\text{Em}} = 615 \text{ nm}$)

Die Anregungsspektren der Phasengemische von La_2MoO_6 - und Eu_2MoO_6 (Abb. 4.11) lassen im Bereich von 250-400 nm eine breite Anregungsbande erkennen, die mit steigendem Gehalt des monoklinen Eu_2MoO_6 an Intensität zunimmt. Bei diesem Übergang handelt es sich um einen Energietransfer vom Molybdatanion auf das trivalente Europiumion ($\text{MoO}_4^{2-} + \text{Eu}^{3+} - \text{MoO}_4^- + \text{Eu}^{2+}$).

Es bestand der Verdacht, dass es sich bei dieser Anregungsbande auch um einen $f-d$ -Übergang von eventuell vorhandenem Eu^{2+} handeln könnte, jedoch wurde dieses mittels spektroskopischer Messungen widerlegt. Bei einer Anregungswellenlänge von 365 nm ist keine Eu^{2+} -Lumineszenz, die als breite Bande oberhalb 380 nm vorhanden wäre, zu beobachten. Somit handelt es sich hier um einen Energietransfer vom Molybdatanion auf das trivalente Europium.

Das Intensitätsverhältnis zwischen den ${}^7\text{F}_0$ - ${}^5\text{D}_J$ -Übergängen und der CT-Bande verändert sich mit steigendem Anteil von Eu_2MoO_6 zugunsten des CT-Überganges. Dies ist zu erwarten, da mit steigendem Eu^{3+} -Gehalt auch die Übergangswahrscheinlichkeit für Ladungsübergänge

vom MoO_4^{2-} -Anion auf die Eu^{3+} -Ionen zunimmt. Jedoch sind Vergleiche zwischen den Intensitäten der $4f$ - $4f$ -Übergänge und der CT-Bande schwer, da mit kürzerer Anregungswellenlänge die Eindringtiefe in das Material abnimmt. Somit ist die Quantenausbeute bei Anregung über den CT-Übergang möglicherweise nur deshalb niedriger, weil das kurzwellige Licht in Defekten der Oberflächenschicht absorbiert wird.

Die ${}^7\text{F}_0$ - ${}^5\text{D}_J$ -Übergänge zeigen für große Eu-Konzentrationen eine hohe Oszillatorstärke. Vor allem der ${}^7\text{F}_0$ - ${}^5\text{D}_2$ -Übergang (465 nm) und der ${}^7\text{F}_0$ - ${}^5\text{D}_1$ -Übergang (530 nm) zeigen hohe Intensitäten. Der ${}^7\text{F}_0$ - ${}^5\text{D}_3$, ${}^5\text{L}_6$ -Übergang um 396 nm ist teilweise von der CT-Bande überdeckt. Auch wenn nur noch die monokline Eu_2MoO_6 -Phase vorliegt ist keine merkliche konzentrationsbedingte Löschung der Lumineszenz zu beobachten. Ein Grund hierfür könnten die großen MoO_4^{2-} -Tetraeder sein, die einen Ladungsübertrag von einem Eu^{3+} -Ion zum nächsten durch räumliche Trennung teilweise verhindern [10].

Je größer der Anteil der monoklinen Phase im Material ist, desto stärker aufgespalten sind die $4f$ - $4f$ -Übergänge. Des Weiteren ist eine Verbreiterung dieser Übergänge zu beobachten. Die Ursache hierfür liegt wahrscheinlich in den drei unterschiedlichen Gitterplätzen der Eu^{3+} -Ionen.

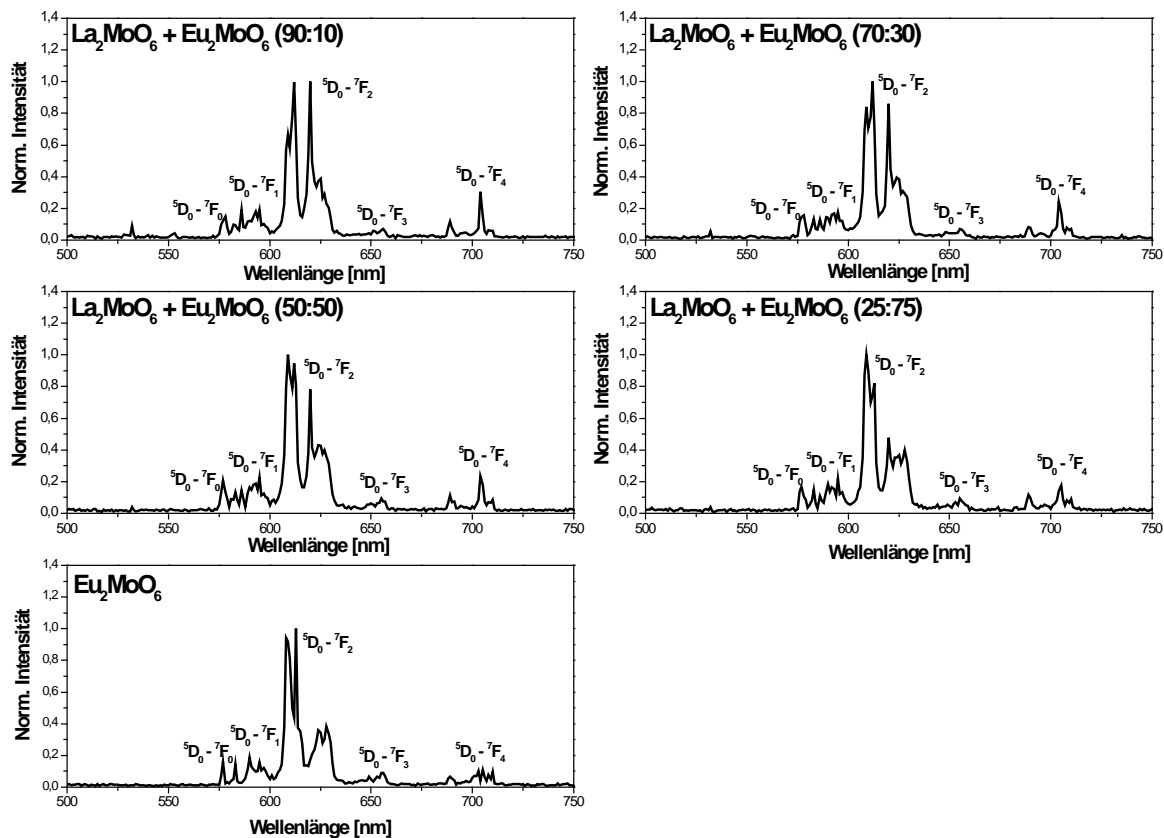


Abb. 4.12: Emissionsspektren von Zusammensetzungen der Phasen La_2MoO_6 und Eu_2MoO_6 ($\lambda_{\text{Ex}} = 465 \text{ nm}$)

Die Anregung der Emission erfolgte bei allen Materialien über den ${}^7\text{F}_0$ - ${}^5\text{D}_2$ -Übergang (465 nm), da dieser Bereich für eine mögliche Verwendung als Leuchtstoff in blauen LEDs von Interesse ist.

In den Emissionsspektren sind die ${}^5\text{D}_0$ - ${}^7\text{F}_J$ -Übergänge ($J = 0, 1, 2, 3$, und 4) erkennbar (Abb. 4.12), wobei jedoch der ${}^5\text{D}_0$ - ${}^7\text{F}_2$ -Übergang (600-630 nm) in allen Mischkristallen deutlich überwiegt. Dies deutet auf eine Eu^{3+} -Position im Kristallgitter außerhalb eines Symmetriezentrums hin. Es handelt sich hierbei also um Wirtsgitter, in denen elektrische Dipolübergänge bevorzugt stattfinden [9].

Wenn $\Delta J = 0$ ist, dann gilt für elektrische Dipolübergänge die Auswahlregel, dass Übergänge mit ungeraden J -Werten verboten sind. Des Weiteren sind aber auch Übergänge von $J = 0 \rightarrow J = 0$ streng verboten, weil sich das Orbitalmoment nicht ändert [9]. Wie an den Emissionsspektren in Abb. 4.12 zu erkennen ist, finden alle Übergänge trotz des Verstoßes gegen die Auswahlregeln statt. Auffällig ist vor allem das Vorhandensein des ${}^5\text{D}_0$ - ${}^7\text{F}_0$ -Überganges bei 575 nm. Ein Grund hierfür könnten die elektronenreichen MoO_4^{2-} -Gruppen

im Kristallgitter sein. Durch die gesteigerte Elektronendichte auf den O^{2-} -Ionen werden leichter Elektronen auf das trivalente Europiumion übertragen. Daher kann das Paritätsverbot teilweise umgangen werden und die Wahrscheinlichkeit für die $4f-4f$ -Übergänge nimmt zu.

Bei dem ${}^5D_0-{}^7F_1$ -Übergang um 590 nm handelt es sich um einen magnetischen Dipolübergang [9], der im monoklinen Wirtsgitter nicht bevorzugt wird. Daher zeigen diese Übergänge im Eu_2MoO_6 nur geringe Intensitäten. Der elektrisch erlaubte ${}^5D_0-{}^7F_4$ -Übergang verliert mit steigendem Anteil der monoklinen Phase im Wirtsgitter deutlich an Intensität. Die optischen Eigenschaften der einzelnen Wirtsgitter sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengefasst:

Tab. 4.3: Optische Eigenschaften von Zusammensetzungen der Mischphasen La_2MoO_6/Eu_2MoO_6

Zusammensetzung	Emissionsintegral von 500-750 nm	Quantenausbeute ($\lambda_{EX} = 465$ nm) [%]	Lumenäquivalent ($\lambda_{EX} = 465$ nm) [lm/W]
La_2MoO_6/Eu_2MoO_6 (90:10)	19,05	6	284
La_2MoO_6/Eu_2MoO_6 (70:30)	19,16	7	287
La_2MoO_6/Eu_2MoO_6 (50:50)	21,26	11	291
La_2MoO_6/Eu_2MoO_6 (25:75)	20,05	7	292
Eu_2MoO_6	17,04	5	293

Das Emissionsintegral nimmt bis zu einem Eu_2MoO_6 -Anteil von 50% zu, bevor es mit steigendem Europiumgehalt wieder abnimmt. Die Quantenausbeute ist bei allen Phasenzusammensetzungen mit Werten von 5-11% sehr niedrig

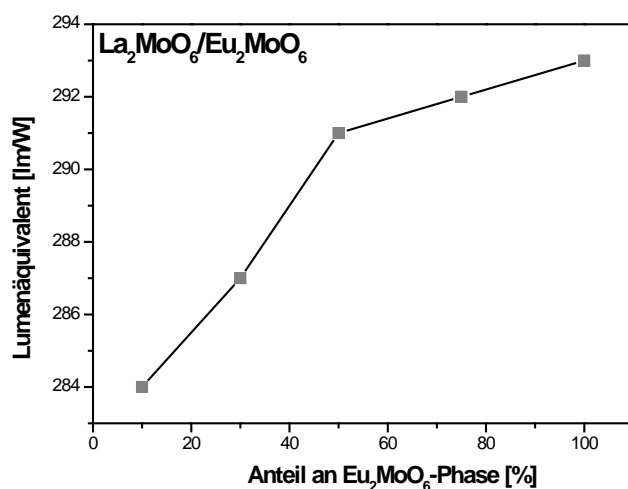


Abb. 4.13: Lumenäquivalent in Abhängigkeit vom Anteil der Eu_2MoO_6 -Phase

Das Lumenäquivalent steigt mit höheren Europiumgehalten an (Abb. 4.13), da sich durch die Abnahme des 5D_0 - 7F_4 -Überganges der spektrale Schwerpunkt mehr in den kurzwelligen Bereich des Spektrums verschiebt.

4.1.5 Lumineszenz von Eu^{3+} -dotierten Gd_2MoO_6

Im Gegensatz zum La_2MoO_6 ist es gelungen $\text{Gd}_{2-x}\text{Eu}_x\text{MoO}_6$ -Mischkristalle mit $x = 0, 10, 30, 50, 75$ und 100% Eu^{3+} über Festkörperreaktion herzustellen. Diese wurden anschließend mittels Pulverdiffraktometrie, Reflexionsmessungen und Fluoreszenzspektroskopie näher charakterisiert.

Pulverdiffraktometrie

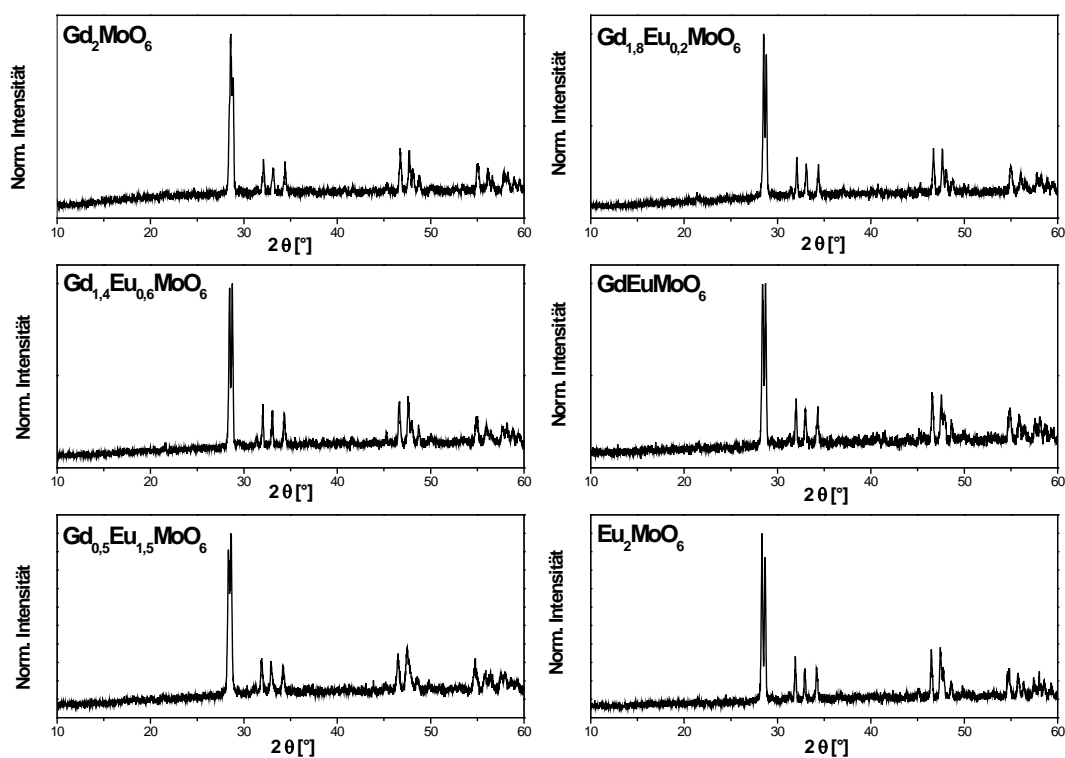


Abb. 4.14: Pulverdiffraktogramme von Zusammensetzungen der Mischkristallreihe $\text{Gd}_{2-x}\text{Eu}_x\text{MoO}_6$

Die Pulverdiffraktogramme in Abb. 4.14 zeigen, dass alle Materialien weitgehend phasenrein sind. Mit steigender Eu^{3+} -Konzentration findet kein Phasenwechsel statt, da alle Substanzen in der gleichen monoklinen Modifikation kristallisieren. Dies ist mit dem nahezu identischen Kationenradius des Gd^{3+} -Ions (119 pm KZ = 8) gegenüber dem des Eu^{3+} -Ions (120 pm KZ = 8) zu begründen.

Reflexionsmessungen

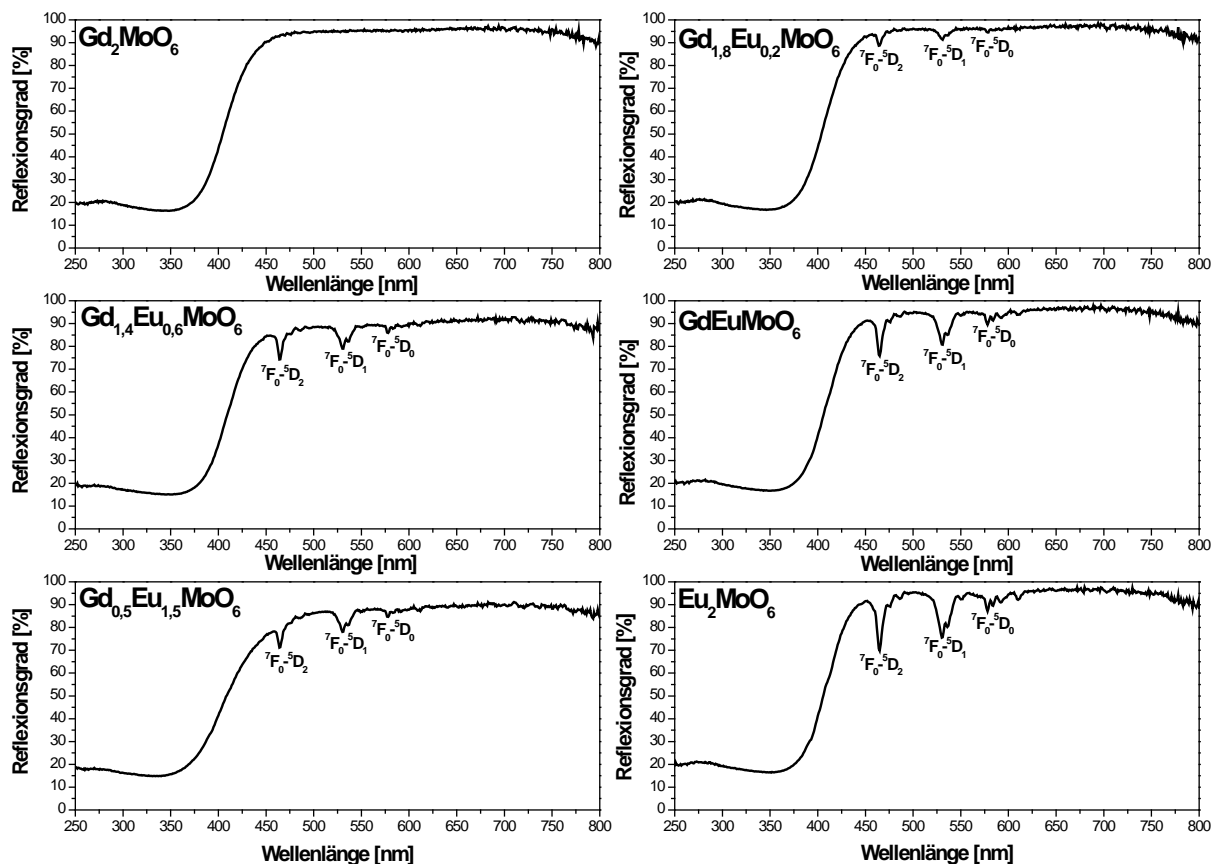


Abb. 4.15: Reflexionsspektren von Zusammensetzungen der Mischkristallreihe $\text{Gd}_{2-x}\text{Eu}_x\text{MoO}_6$

Die Reflexionsspektren in (Abb. 4.15) zeigen, dass alle Materialien nur wenige Defekte und Verunreinigungen aufweisen, da der Reflexionsgrad oberhalb 550 nm mit 90 bis 100% sehr hoch ist. Beim reinen Gd_2MoO_6 nimmt die Absorption unterhalb 400 nm auf Grund eines Ladungsübertrages von den O^{2-} -Ionen auf die Mo^{6+} -Ionen ($\text{O}^{2-} + \text{Mo}^{6+} \rightarrow \text{O}^- + \text{Mo}^{5+}$) deutlich zu. Sobald trivalente Europiumionen im Gitter vorhanden sind, kommt es neben dem O-Mo-CT zusätzlich noch zu einem Energietransfer vom MoO_4^{2-} -Ion auf das Eu^{3+} -Ion. Dies macht sich in einer geringfügigen Verbreiterung der Absorptionsbande bemerkbar.

Die ${}^7\text{F}_0\text{-}{}^5\text{D}_J$ -Übergänge des Eu^{3+} -Ions sind ebenfalls gut zu erkennen und nehmen mit steigendem Europiumgehalt im Kristallgitter deutlich zu. Selbst der streng verbotene ${}^7\text{F}_0\text{-}{}^5\text{D}_0$ -Übergang bei 570 nm ist vor allem bei den höheren Eu^{3+} -Konzentrationen deutlich erkennbar.

Fluoreszenzspektroskopie

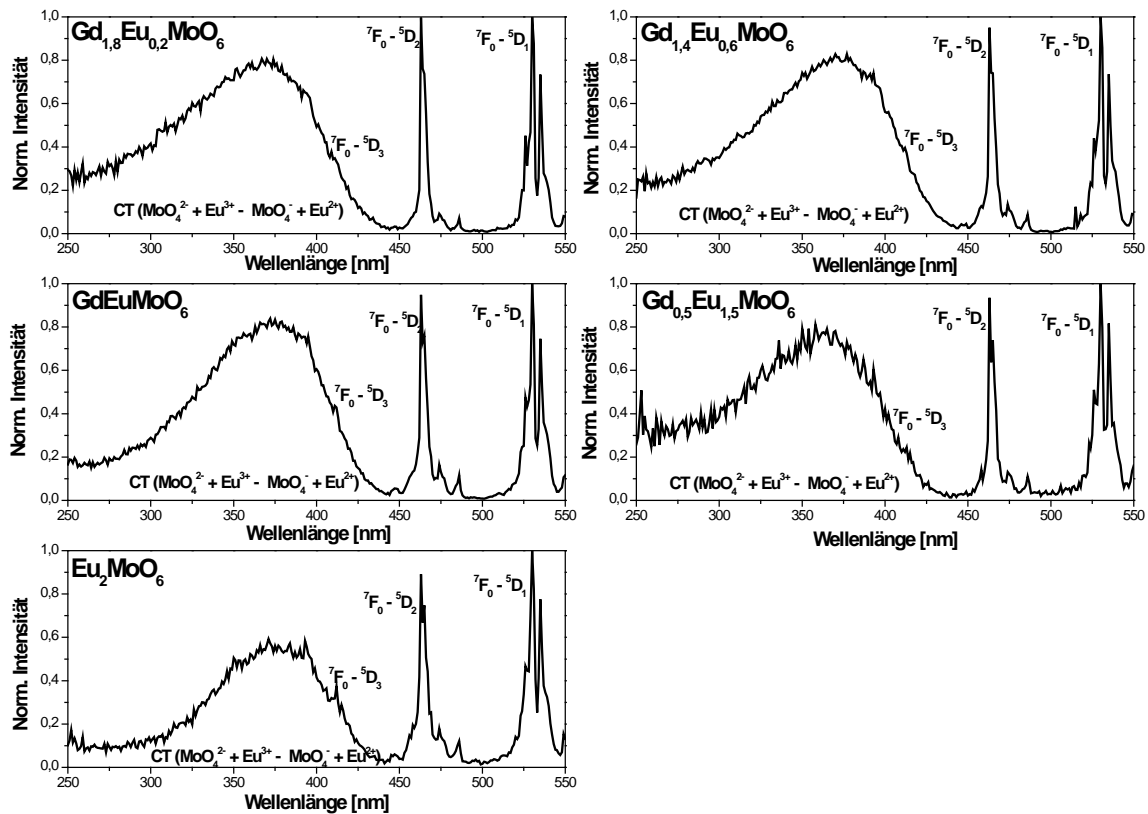


Abb. 4.16: Anregungsspektren von Zusammensetzungen der Mischkristallreihe $\text{Gd}_{2-x}\text{Eu}_x\text{MoO}_6$ ($\lambda_{\text{Em}} = 615 \text{ nm}$)

Die Anregungsspektren der $\text{Gd}_{2-x}\text{Eu}_x\text{MoO}_6$ -Mischkristallreihe in Abb. 4.16 zeigen, dass der Energietransfer vom Molybdatanion auf das Europiumion im Wellenlängenbereich von 250-450 nm mit steigendem Europiumgehalt an Intensität verliert. Dies ist mit einer konzentrationsbedingten Löschung der Lumineszenz durch sehr hohe Europiumkonzentrationen im Kristallgitter zu erklären. Es bleibt jedoch festzuhalten, dass es in diesen Molybdattwritsgittern erst bei extrem hohen Eu^{3+} -Gehalten zu einer Verringerung der Lumineszenz kommt. In vielen binären Oxiden, wie z. B. in Y_2O_3 , kommt es schon bei einer Konzentration von mehr als 5% Europium im Gitter zu einer deutlichen Löschung der Lumineszenz [11].

Auch in diesem rein monoklinen Kristallsystem zeigen die $4f-4f$ -Übergänge des Eu^{3+} -Ions im Verhältnis zum CT-Übergang eine ungewöhnlich hohe Oszillatorstärke. Dadurch, dass kein Phasenwechsel durch Änderung der Europiumkonzentration stattfindet, sind keine signifikanten Unterschiede im Größenverhältnis oder in der Aufspaltung der ${}^7\text{F}_0-{}^5\text{D}_j$ -Übergänge zu erkennen.

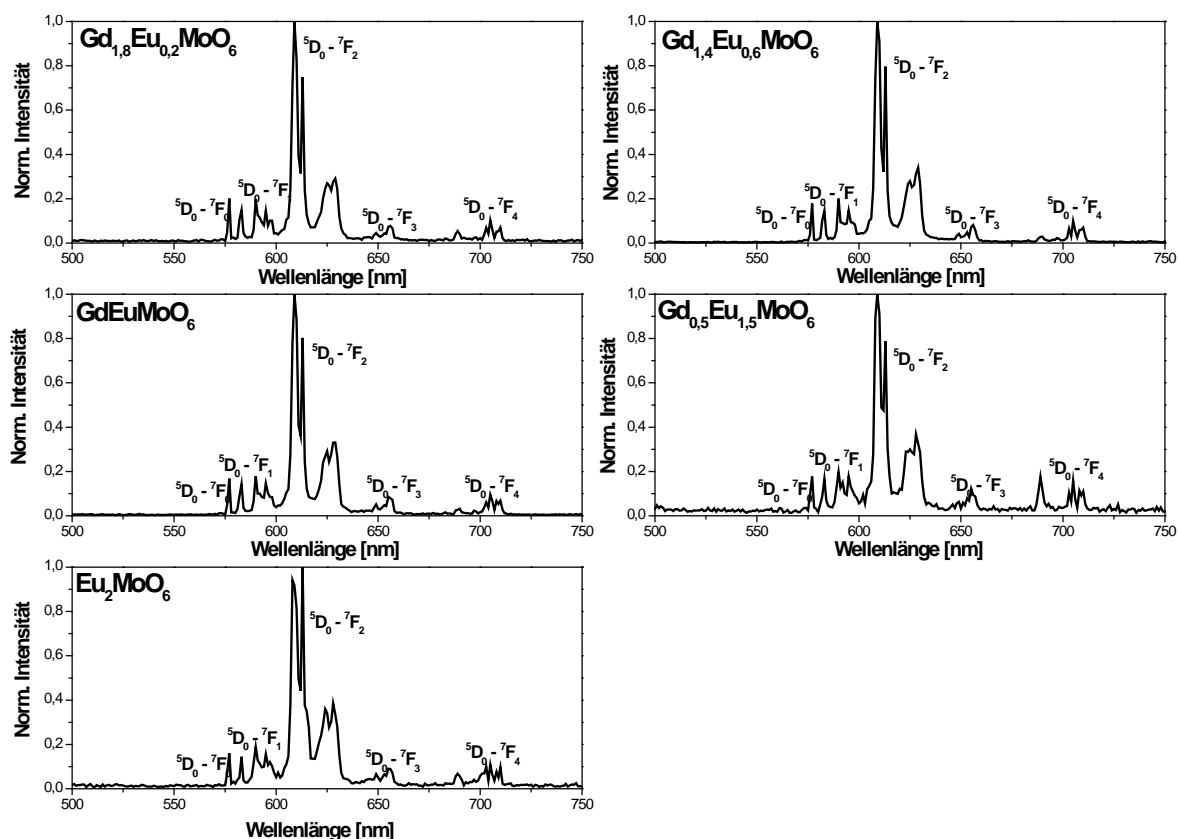


Abb. 4.17: Emissionsspektren von Zusammensetzungen der Mischkristallreihe $\text{Gd}_{2-x}\text{Eu}_x\text{MoO}_6$ ($\lambda_{\text{Ex}} = 465 \text{ nm}$)

Anhand der Emissionsspektren im Bereich der $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_j$ -Übergänge in Abb. 4.17 sind mit steigendem Eu^{3+} -Gehalt keine Differenzen in Bezug auf Linienlage und Intensitätsverhältnisse festzustellen. Bei allen Proben sind die eigentlich streng verbotenen $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_0$ -Übergänge in einem Wellenlängenbereich um 570 nm deutlich zu erkennen. Sie zeigen eine für Eu^{3+} -Leuchtstoffe ungewöhnlich hohe Intensität. Durch die erhöhte Elektronendichte auf den Sauerstoffanionen in den stark alkalischen MoO_4^{2-} -Tetraedern werden Elektronen leichter auf das trivalente Europiumion übertragen, was zu einer Verstärkung der $4f\text{-}4f$ -Oszillation führt. Dadurch werden selbst die eigentlich streng paritätsverbotenen $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_0$ -Übergänge im Spektrum sichtbar (siehe auch Kap. 2.10.3).

Tab. 4.4: Optische Eigenschaften von Zusammensetzungen aus der Mischkristallreihe $\text{La}_{2-x}\text{Eu}_x\text{MoO}_6$

Zusammensetzung	Emissionsintegral von 500-750 nm	Quantenausbeute ($\lambda_{\text{Em}} = 465 \text{ nm}$) [%]	Lumenäquivalent ($\lambda_{\text{Em}} = 465 \text{ nm}$) [lm/W]
$\text{Gd}_{1,8}\text{Eu}_{0,2}\text{MoO}_6$	13,23	10	295
$\text{Gd}_{1,4}\text{Eu}_{0,6}\text{MoO}_6$	12,44	9	295
GdEuMoO_6	12,83	10	293
$\text{Gd}_{0,5}\text{Eu}_{1,5}\text{MoO}_6$	18,72	25	290
Eu_2MoO_6	17,05	22	289

Die hypersensitiven 5D_0 - 7F_4 -Übergänge im Bereich von 675-725 nm nehmen bis zu einem Europiumgehalt von 75% an Intensität zu. Durch den erhöhten Anteil dieser im tiefroten Spektralbereich emittierenden Übergänge, kommt es zu einer Abnahme des Lumenäquivalentes (Abb. 4.18), da die Empfindlichkeit des menschlichen Auges bei Wellenlängen oberhalb 620 nm stark abnimmt.

Eine maximale Quantenausbeute von 25% wird mit dem Mischkristall $Gd_{0,5}Eu_{1,5}MoO_6$ erzielt. Ganz allgemein kommt es beim $Gd_{2-x}Eu_xMoO_6$ erst bei sehr hohen Europiumgehalten zu einer konzentrationsbedingten Löschung der Lumineszenz. Dies könnte mit den drei unterschiedlichen kristallographischen Positionen für Gd^{3+} bzw. Eu^{3+} im monoklinen Wirtsgitter zu begründen sein. Durch die abwechselnde Positionierung der Eu^{3+} -Ionen wird die Wahrscheinlichkeit eines Energieübertrages vom Eu^{3+} zu Eu^{3+} und eine damit einhergehende Lumineszenzlöschung verringert.

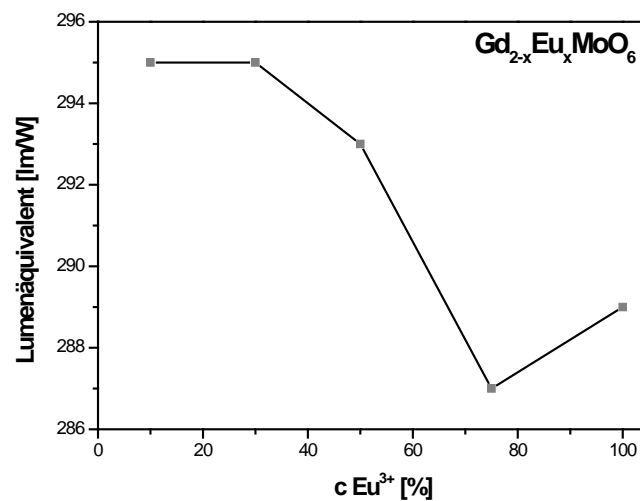


Abb. 4.18: Lumenäquivalent in Abhängigkeit vom Eu^{3+} -Gehalt im $Gd_{2-x}Eu_xMoO_6$ -Gitter

4.2 $\text{Ln}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$

In diesem Kapitel wird das in drei unterschiedlichen Strukturtypen kristallisierende System $\text{Ln}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr-Lu}$ und Y) näher diskutiert. Diese Verbindungen, darunter vor allem das $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, sind aufgrund ihrer ionenleitenden Eigenschaften von Interesse [12,13,14]. Sie werden unter anderem wegen ihrer guten Leitfähigkeit von O^{2-} -Ionen als feste Elektrolyte eingesetzt [15]. Ebenfalls ist der Einsatz als Pigmente, vor allem für die farbigen Seltenerdverbindungen wie z. B. $\text{Pr}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ oder $\text{Ho}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, wegen ihrer interessanten optischen Eigenschaften und geringen Toxizität möglich [16].

Die erste Anwendung als möglichen Leuchtstoff durch die Dotierung des Systems $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ mit Eu^{3+} wurde im Jahr 2004 beschrieben [17].

4.2.1 Phasengrenzen der Strukturen $\text{Ln}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr-Lu}$ und Y

Die über Festkörperreaktion synthetisierten Kristallgitter wurden zunächst mittels Pulverdiffraktometrie charakterisiert:

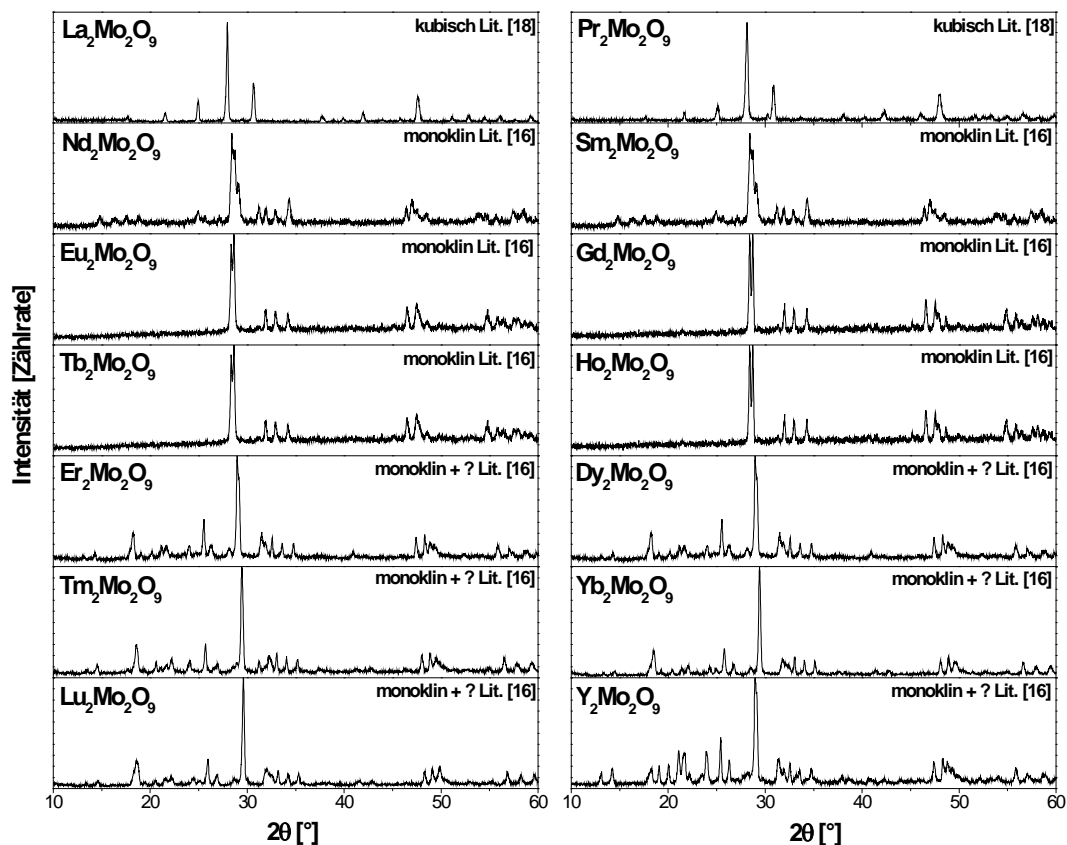


Abb. 4.19: Pulverdiffraktogramm der Verbindungen $\text{Ln}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr-Lu}$ und Y)

Anhand der Röntgendiffraktogramme in Abb. 4.19 ist zu erkennen, dass es sich um zwei unterschiedliche Kristallsysteme handelt. $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ und $\text{Pr}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ kristallisieren in einer kubischen Hochtemperaturmodifikation. Das kubische $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ bildet sich nur bei Temperaturen oberhalb $570\text{ }^\circ\text{C}$ aus. Unterhalb dieser Temperatur existiert eine kubische Superstruktur ($\alpha\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$) [18]. Im kubischen $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ist das La^{3+} -Ion sechsfach mit den umgebenden Sauerstoffanionen koordiniert.

Die Struktur von $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ist mit der des $\beta\text{-SnWO}_4$ vergleichbar [13, 14]. Für beide Materialien gilt die generelle Formel $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_{8+\delta}$ ($\delta = 0,1\dots 1,0$). Im kubischen $\beta\text{-SnWO}_4$ liegen Sn und W auf einer dreifachen Achse und formen ein Metallzwischengitter, so dass jedes Kation durch sieben Kationen der anderen Sorte umgeben ist [14]. Die O^{2-} -Ionen bilden mit dem Sn^{2+} -Ion ein verzerrtes Oktaeder aus und das W^{6+} -Ion ist tetraedrisch von Sauerstoffanionen koordiniert.

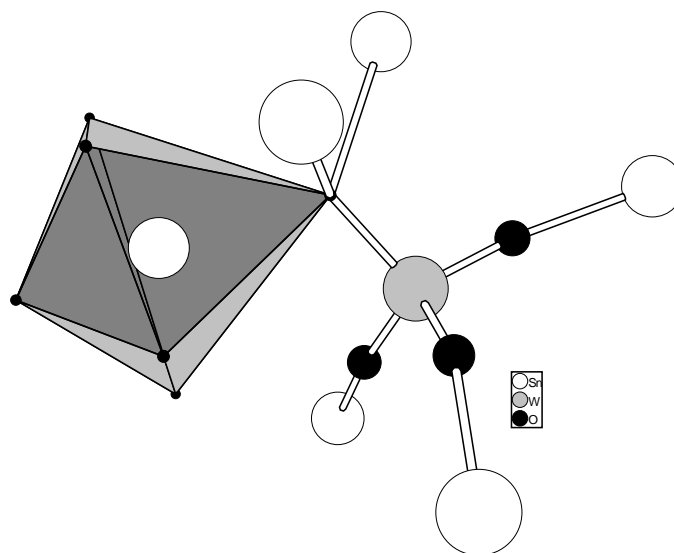


Abb. 4.20: Koordination von W^{6+} in SnWO_4

Wird in diesem Gitter nun das divalente Sn^{2+} durch trivalentes La^{3+} ersetzt, können die durch die Ladungskompensation gebildeten Fehlstellen durch zusätzliche O^{2-} -Ionen besetzt werden. Diese O^{2-} -Anionen sind nicht lokalisiert und im Gitter frei beweglich, was die gute Ionenleitfähigkeit dieser Materialien erklärt [13].

Die Systeme $\text{Ln}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ mit $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}$ und Ho kristallisieren in einer monoklinen Modifikation. Jedoch scheint es sich bei $\text{Nd}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ und $\text{Sm}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ nicht um phasenreine Systeme zu handeln, da noch weitere Reflexe im Pulverdiffraktogramm zu erkennen sind. Die Natur der Nebenphasen konnte im Rahmen dieser Arbeit leider nicht ermittelt werden. Das Gleiche gilt auch für die nachfolgend diskutierten di-Molybdate mit den

Seltenerdionen Er, Dy, Tm, Yb und Lu. In den Pulverdiffraktogrammen dieser Verbindungen sind die Reflexe der monoklinen Phase zwar vorhanden, jedoch treten hier ebenfalls Nebenphasen auf.

In der Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) 2008-02 ist bisher nur das $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ veröffentlicht worden:

Tab. 4.5: Referenzen aus der ICSD 2008-02

Summenformel	Raumgruppe	Kristallsystem	ICSD #
$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	P 21 3	kubisch	98459

4.2.2 Optische Eigenschaften der undotierten Wirtsgitter $\text{Ln}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$

Zunächst wurden alle Proben mittels Reflexionsspektroskopie im Wellenlängenbereich von 250-700 nm charakterisiert. Somit konnte die energetische Lage der CT-Bande und der anderen optischen Übergänge genau bestimmt werden.

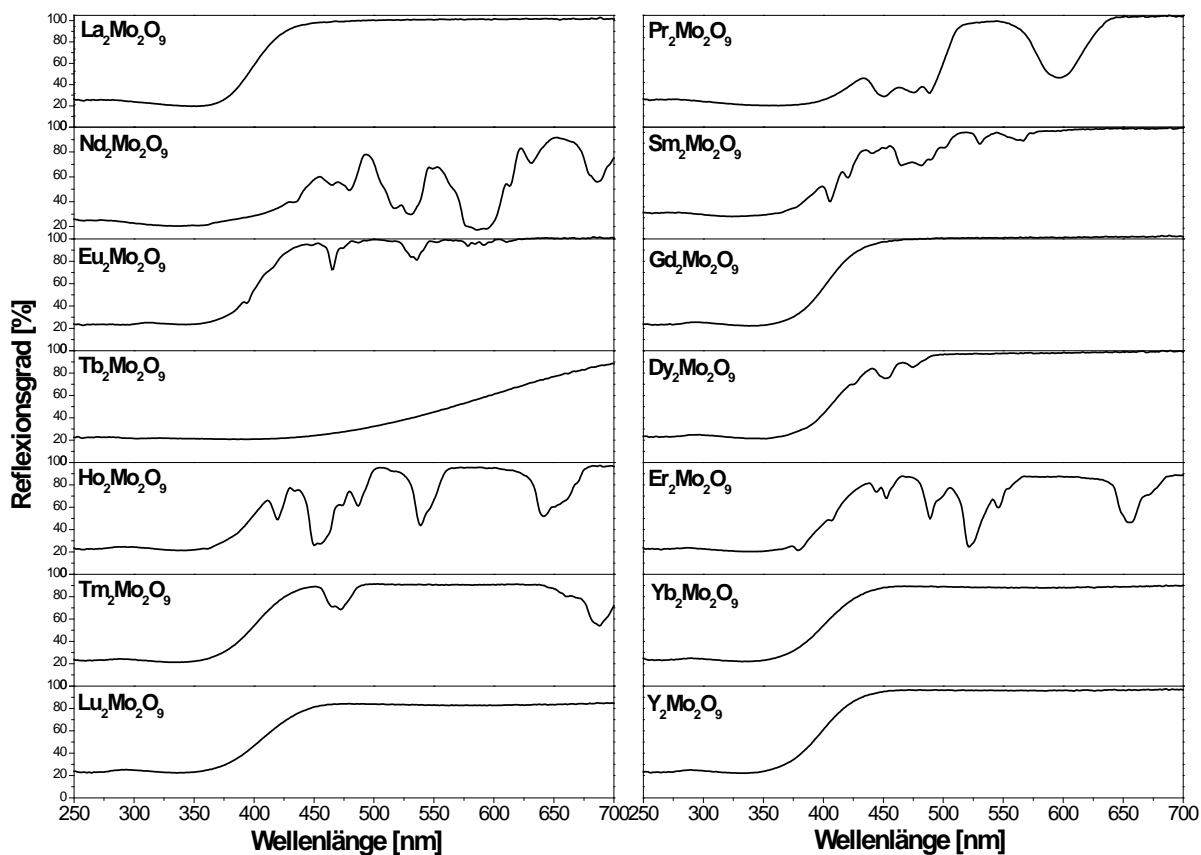


Abb. 4.21: Reflexionsspektren der Verbindungen $\text{Ln}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr-Lu}$ und Y)

Wie auch schon bei dem System Ln_2MoO_6 zeigen, bis auf die Pr^{3+} , Nd^{3+} und Tb^{3+} -haltigen Proben, alle Materialien eine breite Absorptionsbande, deren Wendepunkt zwischen 340 und 390 nm liegt. Diese Bande stammt aus einem Energietransfer (CT) vom Sauerstoffanion auf das sechswertige Molybdänkation ($\text{O}^{2-} + \text{Mo}^{6+} \rightarrow \text{O}^- + \text{Mo}^{5+}$). Bei diesem Übertrag wird formal ein Elektron von einem nicht bindenden Orbital (O^{2-} -Ion) in ein antibindendes Orbital (d-Orbital des Mo^{6+} -Ions) übertragen [9].

Die spektrale Lage der Absorptionsbande verschiebt sich mit geringerem Ionenradius und steigender Koordinationszahl der Seltenerdionen in den langwelligen Bereich des Spektrums. Mit kleinerem Ionenradius verringert sich der Überlapp zwischen den Orbitalen des Sauerstoffs und denen der Lanthanoide, d. h. die Bindung wird ionischer. Dies hat eine höhere

Elektronendichte auf den Sauerstoffanionen zur Folge, was einen Ladungsübertrag vom O^{2-} -Ion auf das Mo^{6+} -Ion schon bei niedrigeren Energien ermöglicht. Die Koordinationszahl der Ln^{3+} -Ionen erhöht sich von 7 ($La_2Mo_2O_9$) auf 8 ($Gd_2Mo_2O_9$, $Lu_2Mo_2O_9$). Dies führt ebenfalls zu einer erhöhten Elektronendichte auf den Sauerstoffanionen. Somit ist eine Rotverschiebung der Absorptionsbande bei den kleineren Lanthanoidionen mit größerer Koordinationszahl zu beobachten (Abb. 4.22).

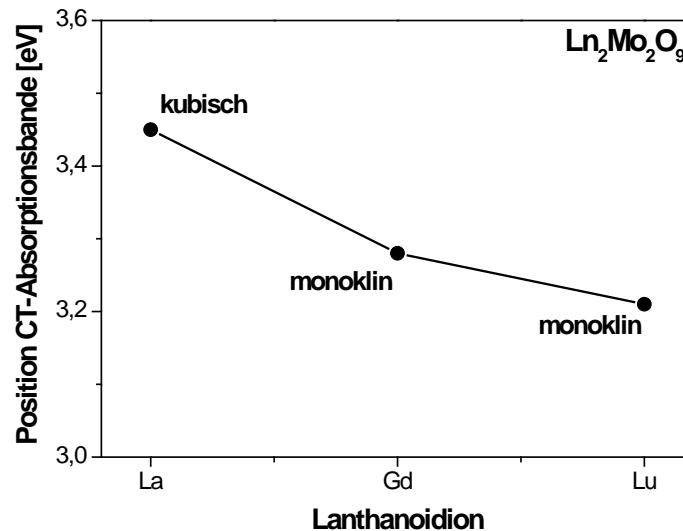


Abb. 4.22: Position der CT-Absorptionsbande von $La_2Mo_2O_9$, $Gd_2Mo_2O_9$ und $Lu_2Mo_2O_9$

Werden die Systeme La_2MoO_6 und $La_2Mo_2O_9$ direkt miteinander verglichen (Abb. 4.23), so fällt auf, dass sich die CT-Bande beim di-Molybdat geringfügig zu größeren Wellenlängen hin verschiebt.

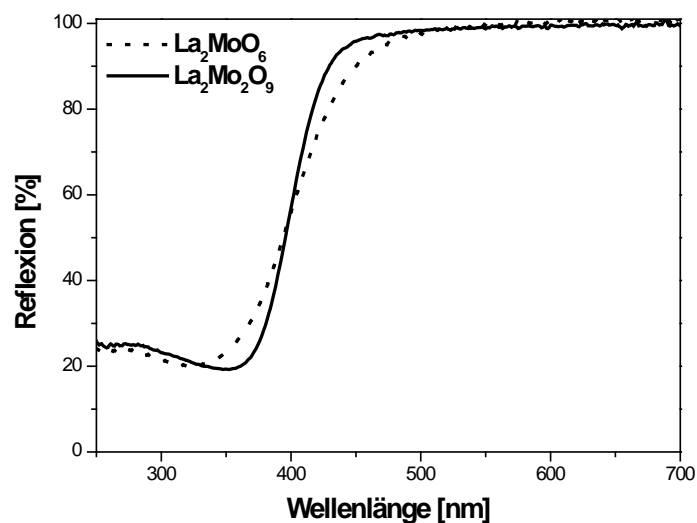


Abb. 4.23: Reflexionsspektren von La_2MoO_6 und $La_2Mo_2O_9$

Die spektrale Lage der CT-Bande hängt von folgenden Faktoren ab [9]:

- dem Ionisierungspotential der $d^1 \rightarrow d^0$ -Ionisation
- der Anzahl und Polarisierbarkeit der Liganden
- der Wechselwirkung mit Ionen, die sich im Gitter befinden

Da in beiden Kristallgittern Mo^{6+} in tetraedrischer Koordination mit O^{2-} -Ionen vorliegt, sind das Ionisierungspotential und die Ligandenanzahl in beiden Gittern nahezu gleich. Somit ist die Verschiebung der CT-Bande von $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ in den langwelligen Bereich mit den zusätzlichen O^{2-} -Ionen in der ionenleitenden β -Struktur zu begründen.

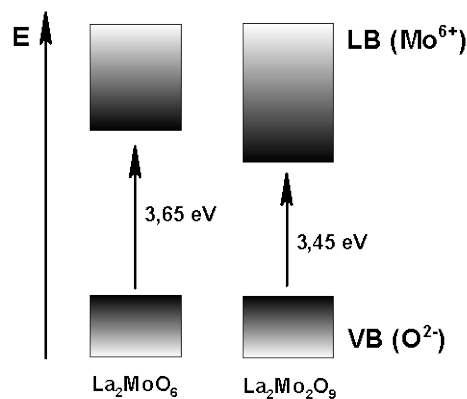


Abb. 4.24: Schematische Darstellung der Bandstruktur von La_2MoO_6 und $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$

Durch die zusätzlichen Ladungsträger im Gitter wird für den Elektronenübertrag vom Sauerstoffanion auf das Molybdänkation weniger Energie benötigt (Abb. 4.24).

Die eigentliche Bandlücke liegt bei allen Materialien im Wellenlängenbereich um 290 nm. Im Vergleich zu dem System Ln_2MoO_6 (280 nm) findet der Elektronenübertrag vom Valenzband ins Leitungsband beim $\text{Ln}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ bei geringer Energie (290 nm) statt.

Die Systeme mit Pr^{3+} , Nd^{3+} und Tb^{3+} zeigen neben den schon beschriebenen Übergängen zusätzlich noch Intervenzübergänge zwischen dem Ln^{3+} - und Mo^{6+} -Ionen. Dabei werden die Lanthanoide oxidiert und das Molybdän reduziert ($\text{Pr}^{3+} + \text{Mo}^{6+} \rightarrow \text{Pr}^{4+} + \text{Mo}^{5+}$). Diese Übergänge führen zu einer starken Absorption über einen breiten Bereich des Spektrums, was eine intensive Färbung dieser Pulver zur Folge hat.

Im Gegensatz zum Pr_2MoO_6 ist beim $\text{Pr}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ der Intervenzübergang schwächer und die $4f$ - $4f$ -Übergänge des Pr^{3+} -Ions stärker ausgeprägt. Durch die für $4f$ - $4f$ -Übergänge ungewöhnlich breite Absorption im Bereich von 430-500 nm (${}^3\text{H}_4$ - ${}^3\text{P}_J$ $J = 0, 1, 2$) und

560-620 nm ($^3\text{H}_4\text{-}^1\text{D}_2$) ist das Pulver intensiv grün gefärbt. Somit ist eine Anwendung als grünes Pigment oder als Farbfilter [16] möglich.

Auch Molybdate mit Sm^{3+} , Eu^{3+} , Ho^{3+} und Er^{3+} zeigen Absorptionslinien im sichtbaren Bereich des Spektrums. Bei diesen Linien handelt es sich um $4f\text{-}4f$ -Übergänge der Lanthanoide und es kommt dadurch zu einer Färbung dieser Materialien. Einige wichtige optischen Eigenschaften sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengefasst:

Tab. 4.2: Optische Eigenschaften von $\text{Ln}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ (Ln = La, Pr-Lu und Y)

Zusammensetzung	Position der BL- CT- Absorptionskante [nm]	Position der stärksten $4f\text{-}4f$ -Übergänge [nm]	Körperfarbe
$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	359	-	weiß
$\text{Pr}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	IV	450, 488, 600	hellgrün
$\text{Nd}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	IV	435, 480, 530, 590, 632, 685	blau-grau
$\text{Sm}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	360	348, 408, 482	gelb
$\text{Eu}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	374	394, 465, 531	rosa
$\text{Gd}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	378	-	weiß
$\text{Tb}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	IV	488	braun
$\text{Dy}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	382	452	gelblich
$\text{Ho}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	382	448, 540, 642	rosa
$\text{Er}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	382	380, 488, 522, 653	gelb-rosa
$\text{Tm}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	382	360, 472, 689	weiß
$\text{Yb}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	383	-	weiß
$\text{Lu}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	386	BL, CT	weiß
$\text{Y}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	367	BL, CT	weiß

BL = Bandlücke, CT = Ladungsübertrag (O-Mo), IV = Intervallenzübergang (Ln-Mo)

4.2.3 Bildungsbedingungen am Beispiel von $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ und $\text{Gd}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$

Um während der Bildung der $\text{Ln}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ -Phase ($\text{Ln} = \text{La}$ und Gd) die chemischen Vorgänge besser nachvollziehen zu können, wurden Rohstoffmischungen, bestehend aus den Oxiden La_2O_3 bzw. Gd_2O_3 und MoO_3 im Verhältnis von 1:2 in einer DTA-Apparatur linear bis auf 1200 °C aufgeheizt. Dabei wurde die Temperaturdifferenz zu einer Referenzprobe (Al_2O_3) während des Aufheizvorganges gemessen. Der Massenverlust konnte aufgrund von Auftriebseffekten nicht erfasst werden.

Um mehr Verständnis über die Vorgänge während der DTA-Messungen gewinnen zu können, wurden die Rohstoffmischungen 10 h bei Temperaturen in einem Bereich von $400\text{--}1000\text{ °C}$ im Kammerofen geheizt. Anschließend erfolgte eine Charakterisierung mittels Röntgendiffraktometrie, um so die Phasenumwandlungstemperatur präziser zu bestimmen.

$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$

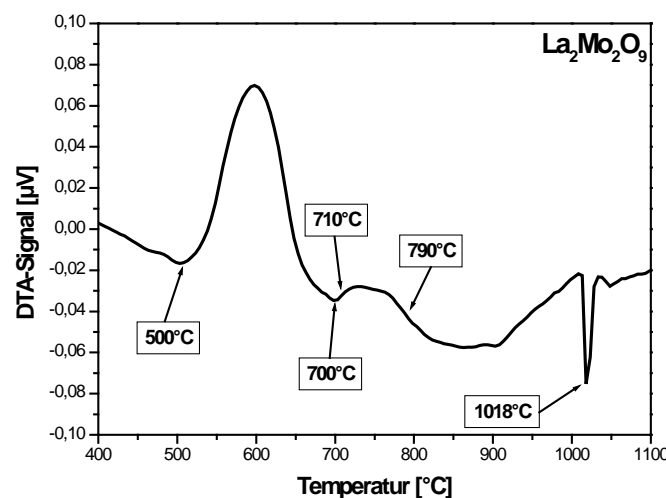


Abb. 4.25: DTA-Kurve einer $\text{La}_2\text{O}_3 / \text{MoO}_3$ Mischung zur Synthese von $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$

Beim Aufheizen der Oxidmischung bildet sich laut F. Goutenoire et al. [18] bei Temperaturen um 600 °C eine kubische Superstruktur mit monoklinen Anteilen. Diese Phasenbildung ist anhand der DTA-Messung (Abb. 4.25) und Pulverdiffraktogramme (Abb. 4.26) nachvollziehbar. Die rein kubische Fraktion ($\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$) entsteht erst bei höheren Temperaturen zwischen 700 und 800 °C .

Ein weiterer Phasenwechsel ist im Temperaturbereich bis 1000 °C nicht zu beobachten. Der Schmelzpunkt von $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ liegt laut der DTA-Messung bei 1018 °C .

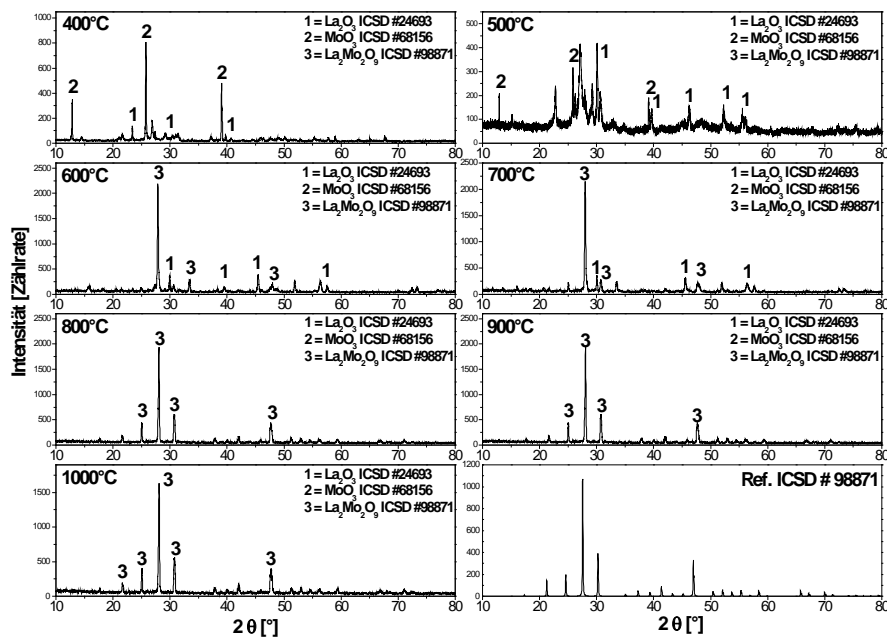


Abb. 4.26: Temperaturabhängiges Pulverdiffraktogramm einer Oxidmischung zur $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ Synthese

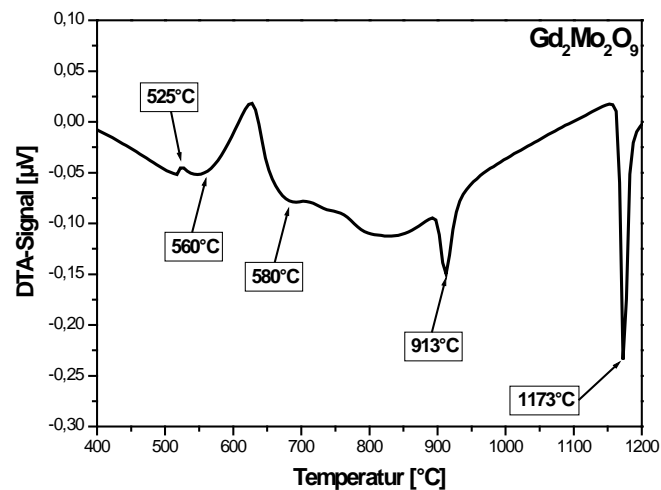


Abb. 4.27: DTA-Kurve einer $\text{Gd}_2\text{O}_3 / \text{MoO}_3$ Mischung zur Synthese von $\text{Gd}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$

Beim $\text{Gd}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ sind laut DTA-Messung und Pulverdiffraktogrammen bis zu einer Temperatur von 500 °C keine Veränderungen innerhalb der Rohstoffmischung zu beobachten. Erst oberhalb von 600 °C beginnt die Bildung der monoklinen Phase. Die Intensität der Röntgenreflexe (Abb. 4.26) nimmt bis zu einer Temperatur von 800 °C zu, was auf eine Verbesserung der Kristallinität von $\text{Gd}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ schließen lässt.

Die DTA-Kurve (Abb. 4.27) zeigt bei einer Temperatur um 900 °C einen endothermen Effekt, was für eine Phasenumwandlung sprechen würde. Jedoch ist anhand der Pulverdiffraktogramme (Abb. 4.28) keine Änderung der Kristallstruktur zu erkennen. Daher könnte ein Verlust von Sauerstoff zu diesem endothermen Effekt führen.

Der Schmelzpunkt von $\text{Gd}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ liegt bei 1173 °C und ist damit um gut 150 °C höher als beim $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$. Das könnte zum einen mit einer anderen Kristallstruktur (La = kubisch, Gd = monoklin) und zum anderen mit dem geringeren Ionenradius des Gd^{3+} -Ions (108 pm) gegenüber dem des La^{3+} -Ions (117 pm) erklärt werden.

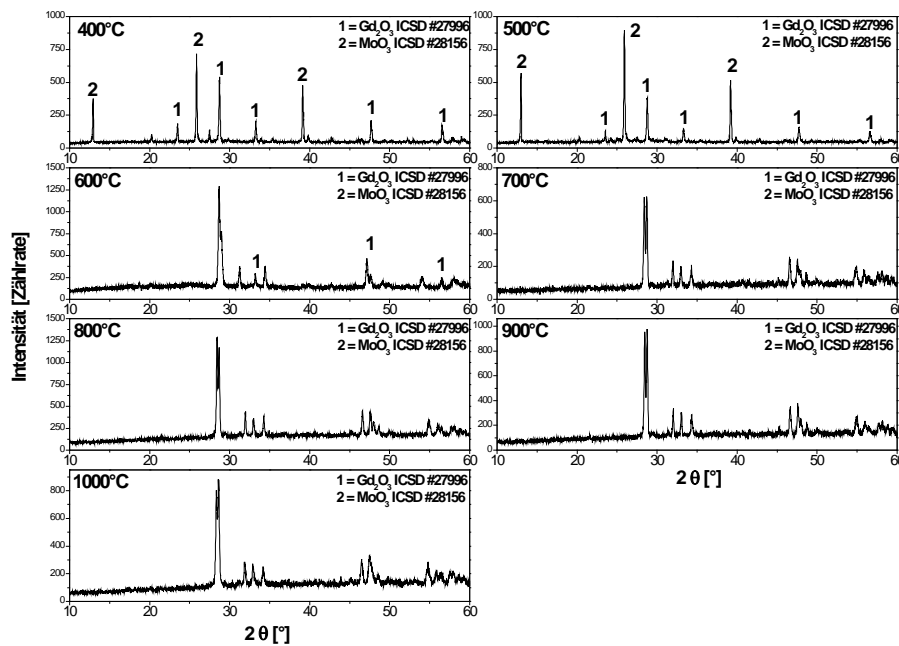


Abb. 4.28: Temperaturabhängiges Pulverdiffraktogramm einer Oxidmischung zur $\text{Gd}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ Synthese

4.2.4 Lumineszenz von Eu^{3+} -dotierten $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$

Es wurden $\text{La}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Mo}_2\text{O}_9$ -Mischphasen mit $x = 0, 10, 30, 50, 75$ und 100% Eu^{3+} über Festkörperreaktion hergestellt und anschließend mittels Pulverdiffraktometrie, Reflexionsmessungen und Fluoreszenzspektroskopie näher charakterisiert:

Pulverdiffraktometrie

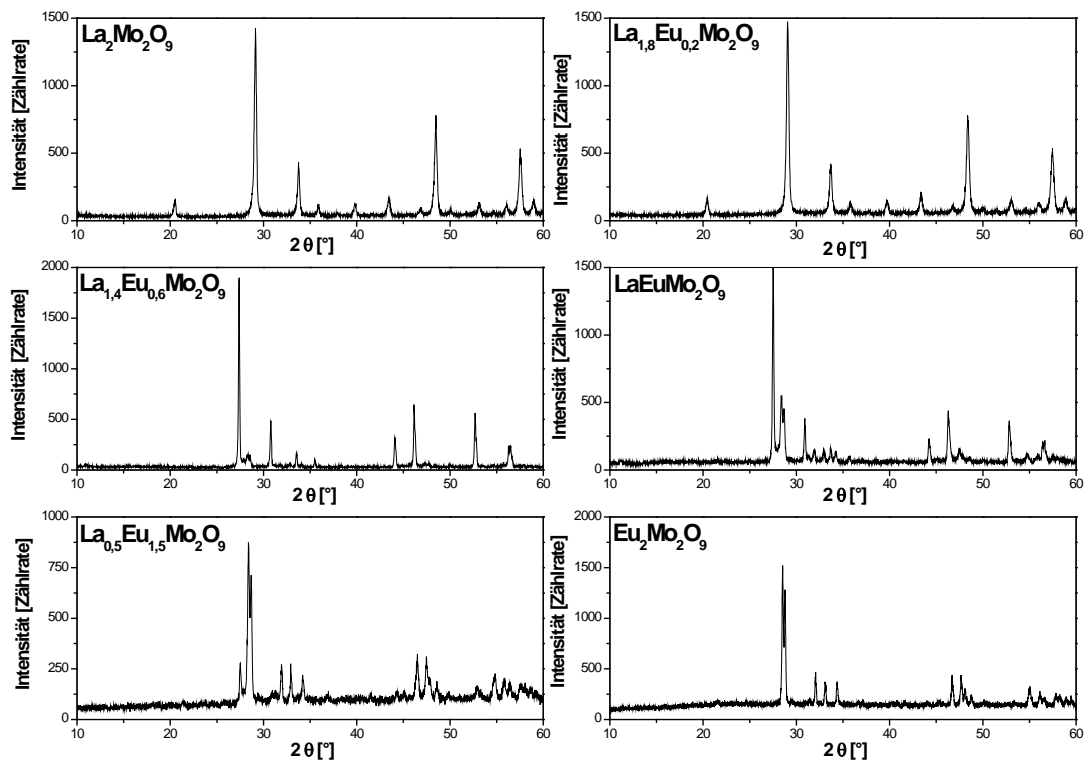


Abb. 4.29: Pulverdiffraktogramme von Zusammensetzungen der Mischkristallreihe $\text{La}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Mo}_2\text{O}_9$

Anhand der Pulverdiffraktogramme (Abb. 4.29) ist zu erkennen, dass die rein kubische Phase des $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ auch noch mit einer 10%-igen Eu^{3+} -Dotierung erhalten bleibt. Bei Europiumkonzentrationen größer als 30% bilden sich Mischphasen, bestehend aus einer kubischen ($\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$) und einer monoklinen ($\text{Eu}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$) Phase, aus. Beim Betrachten der Reflexe ist jedoch davon auszugehen, dass sich auch bei einem Eu^{3+} -Gehalt von 50% ein großer Teil der Eu^{3+} -Ionen auf den La^{3+} -Plätzen befindet. Die rein monokline Struktur liegt erst bei einer vollständigen Substitution von La^{3+} durch Eu^{3+} vor.

Inwieweit der Phasenwechsel einen Einfluss auf die optischen Eigenschaften dieser Mischkristallreihe hat, sollte durch Reflexions- und Fluoreszenzspektren geklärt werden.

Reflexionsmessungen

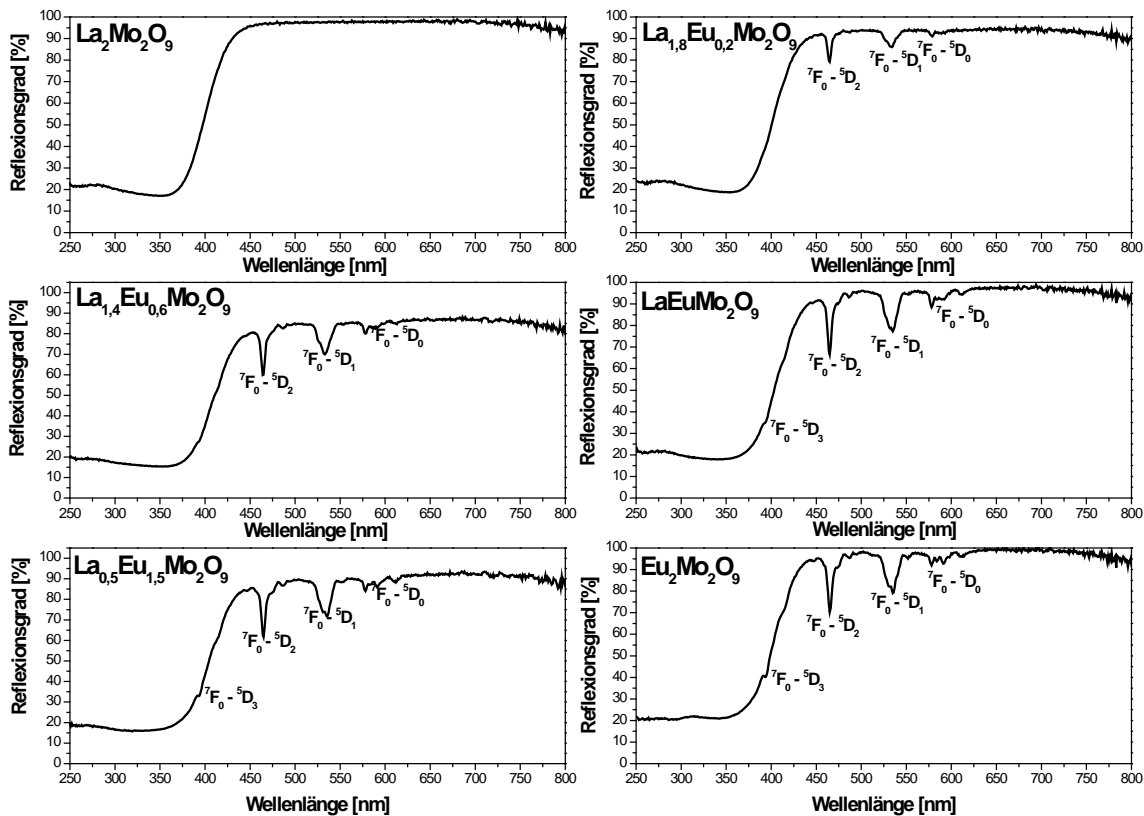


Abb. 4.30: Reflexionsspektren von Zusammensetzungen der Mischkristallreihe $\text{La}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Mo}_2\text{O}_9$

Die Reflexionsspektren in Abb. 4.30 zeigen, dass alle Materialien eine breite Absorptionsbande im Bereich von 250-400 nm aufweisen. Dieser Rückgang der Reflexion stammt von einem Energietransfer (CT) von den O^{2-} -Ionen auf die Mo^{6+} -Ionen (beim reinen $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$). Ist Eu^{3+} im Kristallgitter vorhanden, findet noch ein Ladungsübertrag vom MoO_4^{2-} -Ion in die angeregten Zustände des Eu^{3+} -Ions statt.

Die europiumhaltigen Mischkristalle zeigen zudem Absorptionslinien, welche durch die $4f-4f$ -Übergänge des Eu^{3+} -Ions verursacht werden und mit steigendem Eu^{3+} -Gehalt an Intensität zunehmen. Bei einer Eu^{3+} -Konzentration größer als 50% ist in der Bandkante der $^7\text{F}_0-^5\text{D}_3$, $^5\text{L}_6$ -Übergang bei einer Wellenlänge von 395 nm zu erkennen. Alle Übergänge zeigen für trivalente Europiumleuchtstoffe außergewöhnlich hohe Intensitäten. Besonders auffällig ist der Rückgang der Reflexion im Bereich des $^7\text{F}_0-^5\text{D}_0$ -Überganges bei 575 nm. Dieser ist eigentlich verboten, da Übergänge zwischen Zuständen gleicher Parität ausgeschlossen sind. Die Tatsache, dass dieser Übergang überhaupt sichtbar ist, lässt Rückschlüsse auf den starken kovalenten Charakter der Wirtsgitter zu.

Fluoreszenzspektroskopie

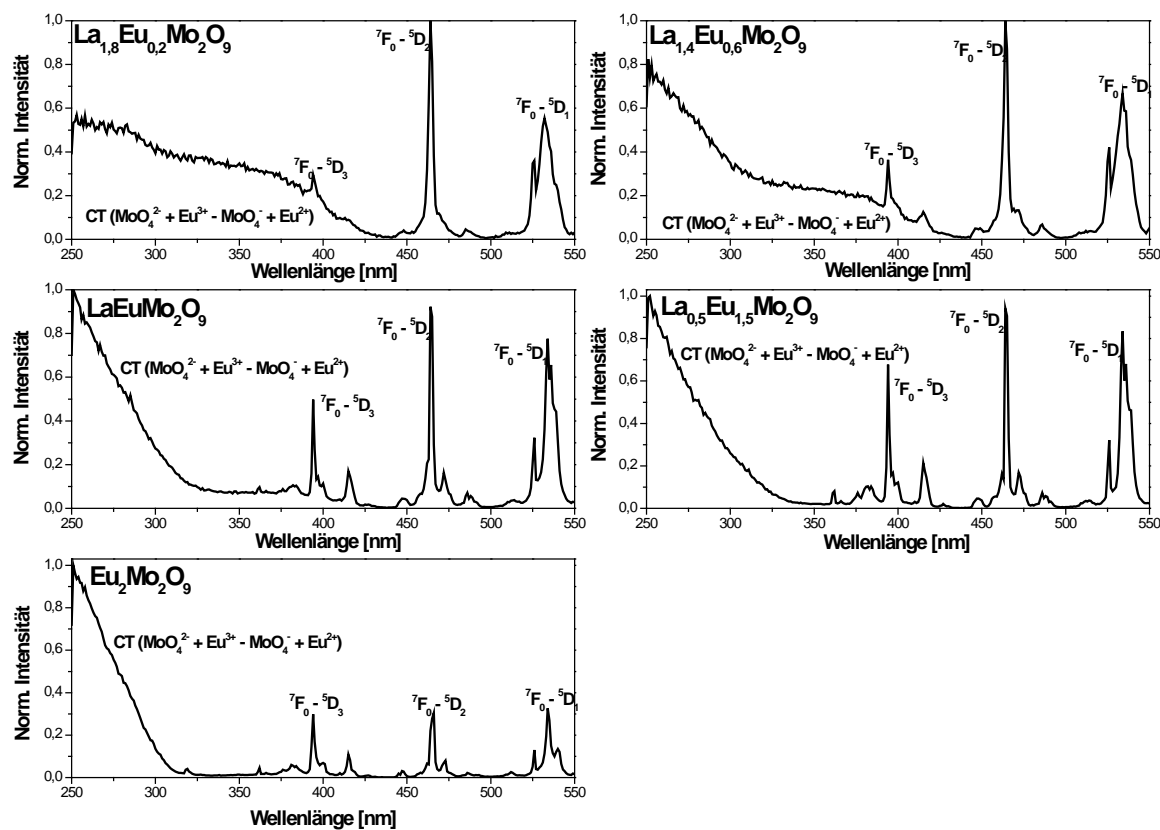


Abb. 4.31: Anregungsspektren von Zusammensetzungen der Mischkristallreihe $\text{La}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Mo}_2\text{O}_9$ ($\lambda_{\text{Em}} = 614 \text{ nm}$)

Die Anregungsspektren der Mischkristallreihe $\text{La}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Mo}_2\text{O}_9$ ($x = 0,2; 0,6; 1; 1,5$ und 2) zeigen gleich mehrere optische Übergänge in die angeregten $^5\text{D}_J$ -Zustände des Eu^{3+} -Ions. Bei der breiten Bande im Bereich von $250\text{-}400 \text{ nm}$ handelt es sich einerseits um einen Übergang vom Valenz- ins Leitungsband ($250\text{-}300 \text{ nm}$) und andererseits um einen Energietransfer vom MoO_4^{2-} -Ion auf das Eu^{3+} -Ion. Die Linien werden durch direkte Übergänge vom $^7\text{F}_0$ -Grundzustand in die angeregten $^5\text{D}_3$, $^5\text{D}_2$ (465 nm) und $^5\text{D}_1$ (395 nm) Zustände des trivalenten Europiums verursacht.

Besonders auffällig ist, dass bei geringen Eu^{3+} -Konzentrationen von 10 bzw. 30% alle Übergänge (Bandlücke, CT und $4f\text{-}4f$) deutlich verbreitert sind. Wird hier die Kristallstruktur mit einbezogen, so ist anhand der Pulverdiffraktogramme (Abb. 4.28) erkennbar, dass bis zu einer Eu^{3+} -Konzentration von 30% der Anteil der kubischen $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ -Phase deutlich überwiegt. Wie bereits erwähnt, handelt es sich bei der kubischen Struktur aufgrund von Sauerstoffdefekten um einen guten Anionenleiter. Die Defekte führen dazu, dass die chemische Umgebung der Eu^{3+} -Ionen im $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ recht variabel ist. Somit kommt es zu

einer Vielzahl von energetisch unterschiedlichen optischen Übergängen, was zu einer deutlichen Verbreiterung der Banden und Linien im Anregungsspektrum führt. Mit steigendem Anteil der monoklinen $\text{Eu}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ -Phase werden die Banden schmaler und die $4f$ - $4f$ -Übergänge schärfer, da auch die Ionenleitfähigkeit innerhalb des Kristallgitters abnimmt und in der reinen monoklinen Modifikation nicht mehr vorhanden ist [13, 14, 18].

Es bleibt an dieser Stelle festzuhalten, dass sich durch den Einbau von trivalentem Europium in ionenleitende Strukturen eventuell eine Verbreiterung der $4f$ - $4f$ -Übergänge realisieren lässt. Dies ist in herkömmlich eingesetzten Wirtsgittern nicht möglich, da die $4f$ -Orbitale des Europiums durch die energetisch höher liegenden d -Orbitale von der chemischen Umgebung des Kristallgitters abgeschirmt werden.

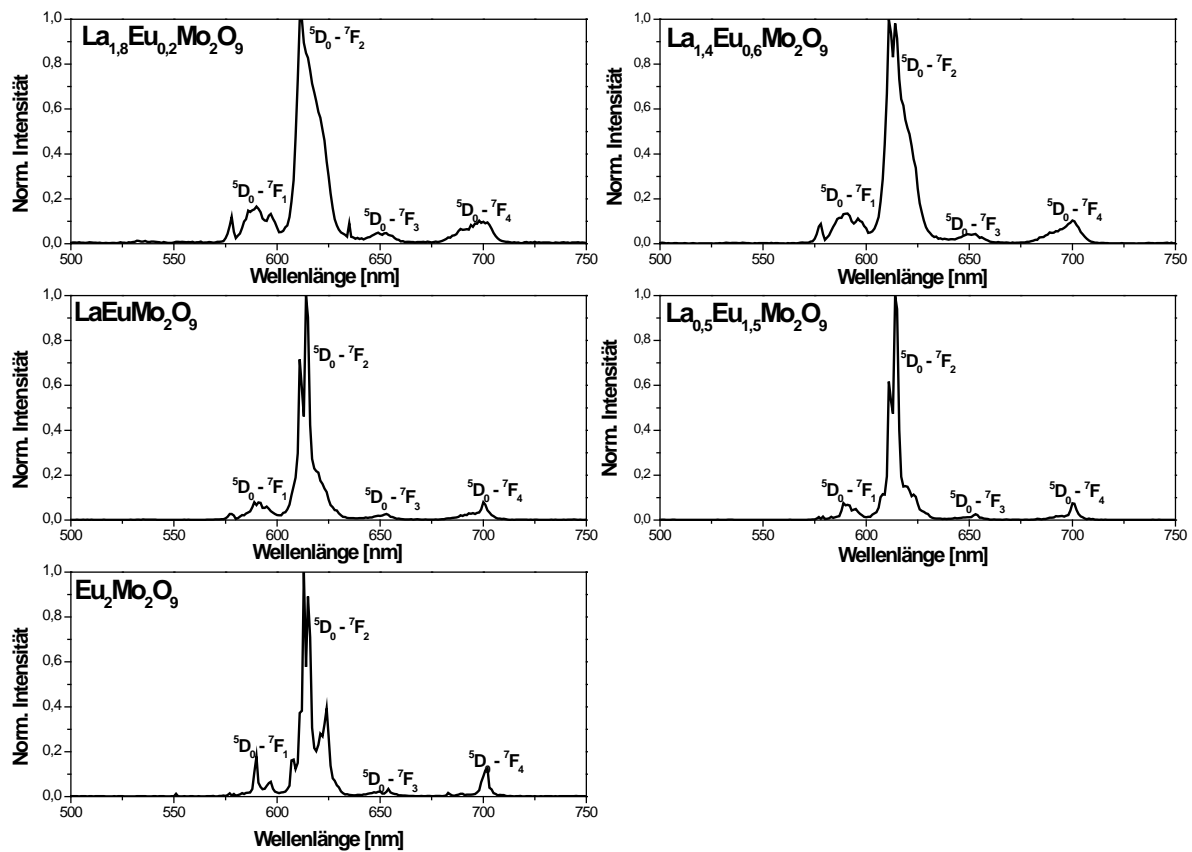


Abb. 4.32: Emissionsspektren von Zusammensetzungen der Mischkristallreihe $\text{La}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Mo}_2\text{O}_9$ ($\lambda_{\text{Ex}} = 465 \text{ nm}$)

Auch in den Emissionsspektren ist eine deutliche Verbreiterung der $4f$ - $4f$ -Übergänge des Eu^{3+} -Ions in der überwiegend kubischen Phase zu erkennen. Mit steigendem Eu^{3+} -Gehalt werden die Linien schärfer und die Aufspaltung der ${}^5\text{D}_0$ - ${}^7\text{F}_1$ -Übergänge nimmt zu. Wie auch schon bei den ortho-Molybdaten im vorherigen Kapitel ist der ${}^5\text{D}_0$ - ${}^7\text{F}_2$ -Übergang um 614 nm

am intensivsten, was sowohl beim kubischen wie auch beim monoklinen Wirtsgitter für eine nicht zentrosymmetrische Lage der Eu^{3+} -Ionen spricht.

Der elektrische $^5\text{D}_0$ - $^7\text{F}_4$ -Dipolübergang um 700 nm nimmt mit steigendem Eu^{3+} -Gehalt im Kristallgitter an Intensität zu. Die optischen Eigenschaften der einzelnen Wirtsgitter sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengefasst:

Tab. 4.6: Optische Eigenschaften von Zusammensetzungen aus der Mischkristallreihe $\text{La}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Mo}_2\text{O}_9$

Zusammensetzung	Emissionsintegral von 500-750 nm	Quantenausbeute ($\lambda_{\text{Ex}} = 465 \text{ nm}$) [%]	Lumenäquivalent ($\lambda_{\text{Ex}} = 465 \text{ nm}$) [lm/W]
$\text{La}_{1,8}\text{Eu}_{0,2}\text{Mo}_2\text{O}_9$	19,41	42	291
$\text{La}_{1,4}\text{Eu}_{0,6}\text{Mo}_2\text{O}_9$	17,15	41	292
$\text{LaEuMo}_2\text{O}_9$	9,21	40	294
$\text{La}_{0,5}\text{Eu}_{1,5}\text{Mo}_2\text{O}_9$	8,69	38	291
$\text{Eu}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	7,90	35	281

Sowohl das Emissionsintegral wie auch die Quantenausbeute nehmen mit steigenden Eu^{3+} -Gehalt deutlich ab. Die Löschung der Lumineszenz kann zum einen durch die erhöhte Eu^{3+} -Konzentration oder zum anderen durch den Phasenwechsel innerhalb der Mischkristallreihe von kubisch nach monoklin verursacht werden.

Das Lumenäquivalent steigt bis zu einem Eu^{3+} -Gehalt von 50% zunächst an, was mit der Verringerung der Linienhalbwertsbreite zu verstehen ist. Durch weitere Steigerung des Europiumgehaltes nimmt der im tief roten emittierende $^5\text{D}_0$ - $^7\text{F}_4$ -Übergang zu, was zu einem Abfall des Lumenäquivalentes führt.

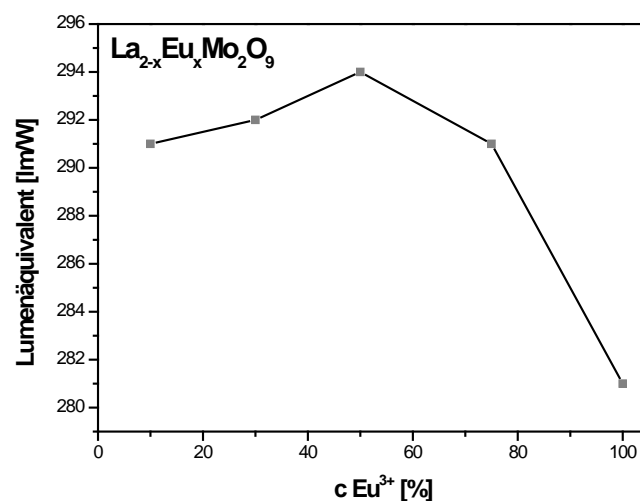


Abb. 4.33: Lumenäquivalent in Abhängigkeit vom Eu^{3+} -Gehalt im $\text{La}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Mo}_2\text{O}_9$ -Gitter

4.2.5 Lumineszenz von Eu^{3+} -dotierten $\text{Gd}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$

Wie schon bei dem System $\text{La}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Mo}_2\text{O}_9$ wurden auch $\text{Gd}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Mo}_2\text{O}_9$ -Mischphasen mit $x = 0, 10, 30, 50, 75$ und 100% Eu^{3+} über Festkörperreaktion hergestellt und anschließend mittels Pulverdiffraktometrie, Reflexionsmessungen und Fluoreszenzspektroskopie näher charakterisiert.

Pulverdiffraktometrie

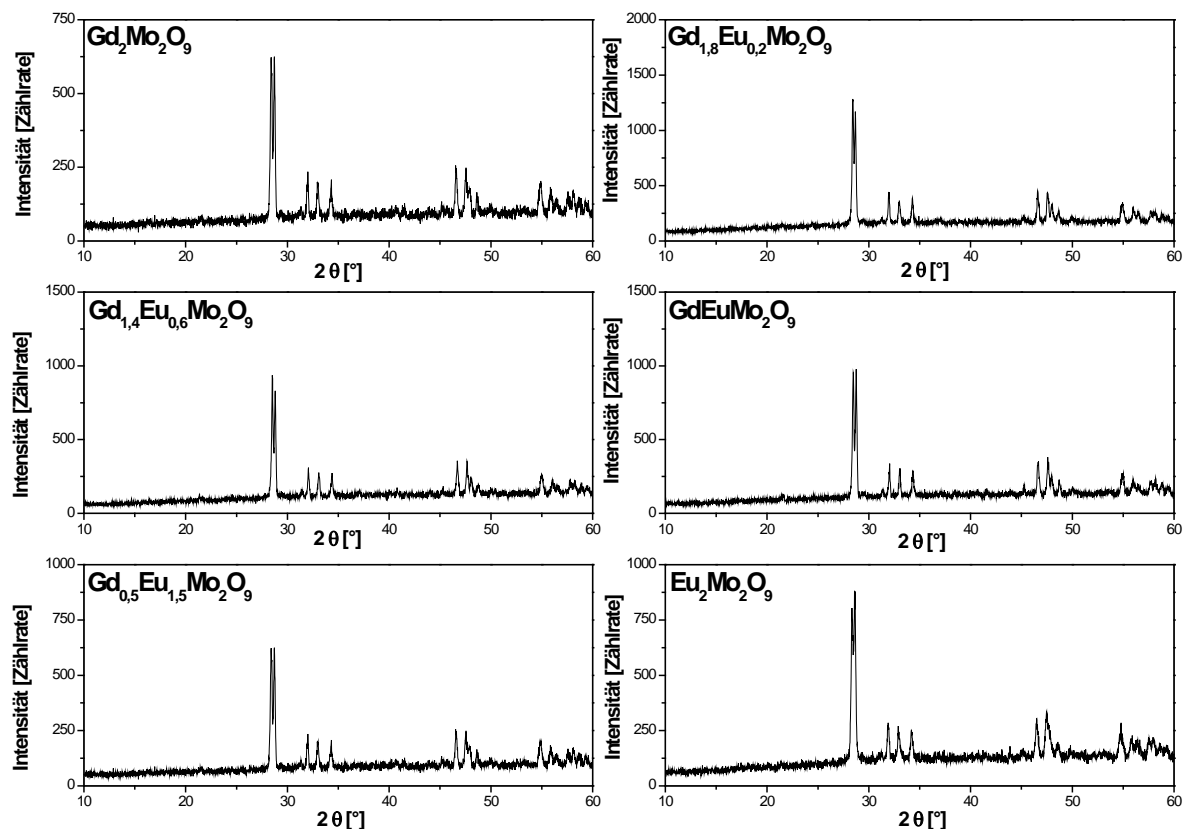


Abb. 4.34: Pulverdiffraktogramme von Zusammensetzungen der Mischkristallreihe $\text{Gd}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Mo}_2\text{O}_9$

An Hand der Pulverdiffraktogramme in Abb. 4.34 ist zu erkennen, dass mit steigender Eu^{3+} -Konzentration im Gitter kein Phasenwechsel stattfindet. Alle Systeme kristallisieren in der gleichen monoklinen Modifikation. Dies ist auch zu erwarten, da Eu^{3+} und Gd^{3+} nahezu den gleichen Ionenradius aufweisen. In achtfacher Koordination mit O^{2-} -Ionen beträgt dieser beim Gd^{3+} -Ion 119 pm und beim Eu^{3+} -Ion 120 pm.

Anhand der Reflexintensität ist zu erkennen, dass die Kristallinität mit steigendem Eu^{3+} -Gehalt zunächst zunimmt. Dies könnte mit der Bildung eines eutektischen Gemisches zu erklären sein, welches den Schmelzpunkt der Reaktionsmischung herabsetzt. Dadurch kommt es zu einem schnelleren Kristallwachstum.

Reflexionsmessungen

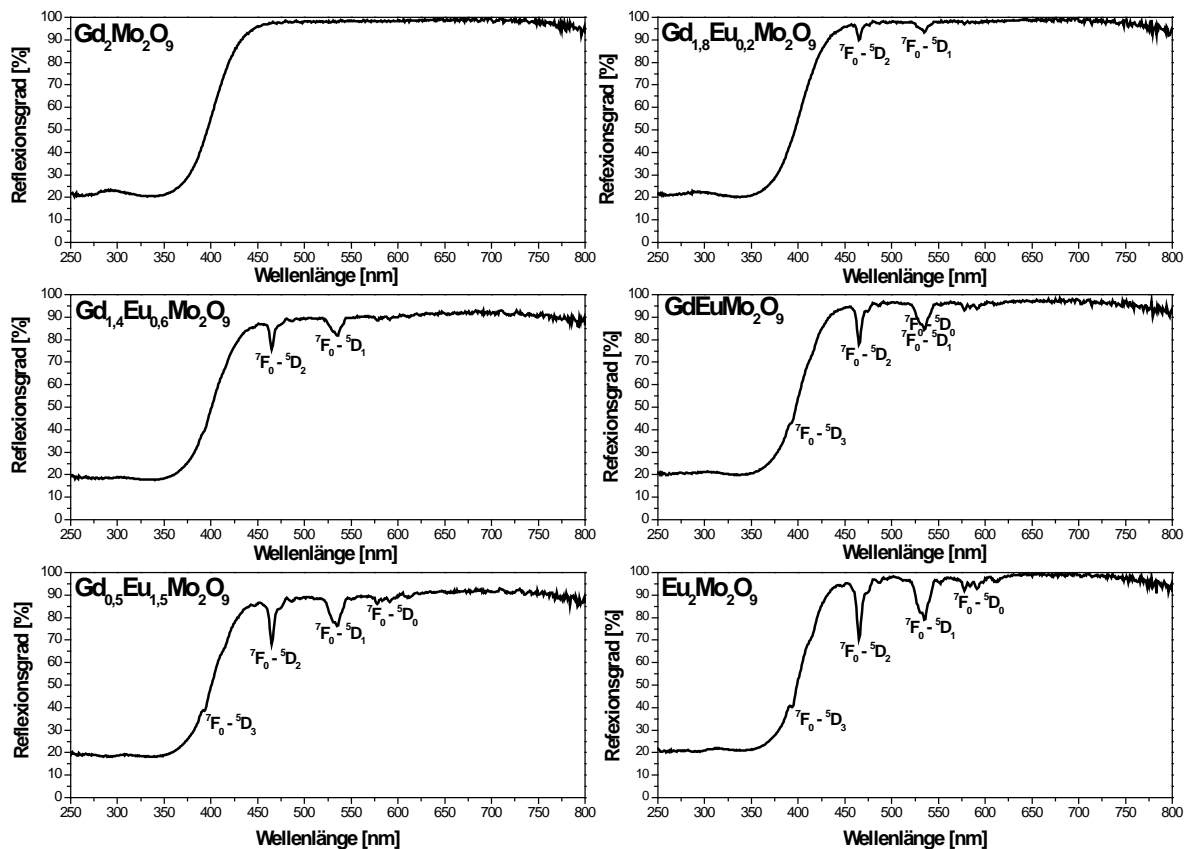


Abb. 4.35: Reflexionsspektren von Zusammensetzungen der Mischkristallreihe $\text{Gd}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Mo}_2\text{O}_9$

Wie in Abb. 4.35 zu erkennen, zeigen alle Proben oberhalb 450 nm eine nahezu 100%ige Reflektivität des Lichtes, was für eine defektarme Struktur spricht.

Bei allen Materialien nimmt die Absorption unterhalb 400 nm auf Grund eines Energietransferes von den O^{2-} -Ionen auf die Mo^{6+} -Ionen ($\text{O}^{2-} + \text{Mo}^{6+} \rightarrow \text{O}^- + \text{Mo}^{5+}$) deutlich zu. Sobald sich Eu^{3+} im Gitter befindet, verbreitert sich diese Absorptionsbande geringfügig. Dies ist damit zu erklären, dass zusätzlich noch CT-Übergänge vom MoO_4^{2-} -Ion auf das Eu^{3+} -Ion stattfinden.

Die Eu^{3+} -haltigen Materialien zeigen zusätzlich noch einen Rückgang der Reflexion im Bereich der ${}^7\text{F}_0\text{-}{}^5\text{D}_J$ -Übergänge. Der Rückgang der Reflexion im Bereich der $4f\text{-}4f$ -Übergänge nimmt mit steigendem Eu^{3+} -Gehalt so weit zu, dass sogar der eigentlich streng verbotene ${}^7\text{F}_0\text{-}{}^5\text{D}_0$ -Übergang im Bereich um 570 nm deutlich sichtbar wird.

Fluoreszenzmessungen

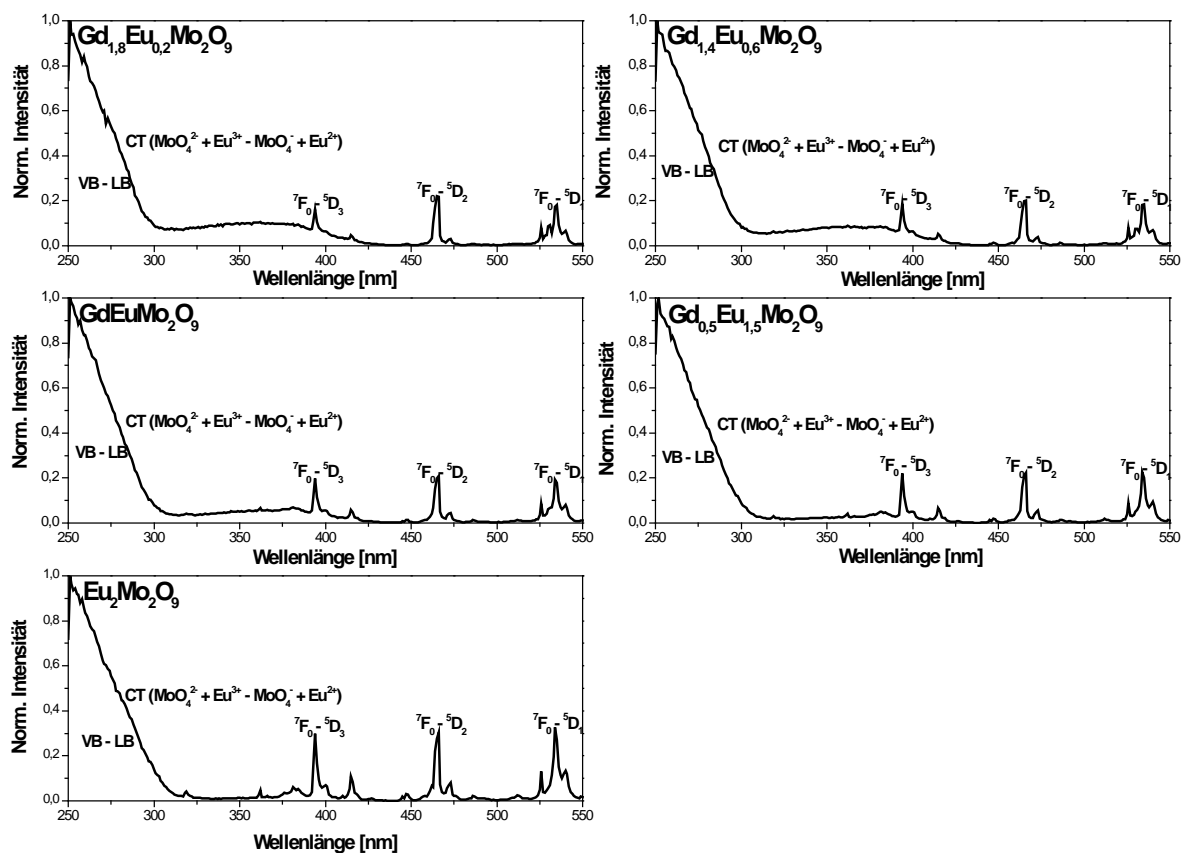


Abb. 4.36: Anregungsspektren von Zusammensetzungen der Mischkristallreihe $\text{Gd}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Mo}_2\text{O}_9$ ($\lambda_{\text{Em}} = 614 \text{ nm}$)

Wie schon beim $\text{La}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Mo}_2\text{O}_9$ sind auch in der Mischkristallreihe $\text{Gd}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Mo}_2\text{O}_9$ ($x = 0,2; 0,6; 1; 1,5$ und 2) gleich mehrere optische Übergänge in die angeregten $^5\text{D}_J$ -Zustände des Eu^{3+} -Ions vorhanden. Bei der breiten Emissionsbande im Bereich von 250-400 nm handelt es sich einerseits um einen Übergang vom Valenz- ins Leitungsband (250-300 nm) und andererseits um einen Energietransfer vom MoO_4^{2-} -Ion auf das Eu^{3+} -Ion. Im Gegensatz zum $\text{La}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Mo}_2\text{O}_9$ ist die CT-Bande auch bei niedrigen Eu^{3+} -Gehalten im Kristallgitter beim $\text{Gd}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Mo}_2\text{O}_9$ nur von geringer Intensität. Auch kommt es nicht zu einer Verbreiterung der $4f$ - $4f$ -Übergänge. Dies ist damit zu begründen, dass sich im Gegenteil zur kubischen $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ -Struktur im monoklinen $\text{Gd}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ keine freien Sauerstoffanionen befinden, die zu einer Intensivierung der CT-Bande bzw. Verbreiterung der $^7\text{F}_0$ - $^5\text{D}_J$ -Übergänge beitragen (s. a. S. 97).

Auch verändert sich das Aufspaltungsmuster der $4f$ - $4f$ -Übergänge mit Zunahme der Eu^{3+} -Konzentration nicht, da es vom $\text{Gd}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ zum $\text{Eu}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ zu keinem Phasenwechsel

kommt (Abb. 4.36). Alle Zusammensetzungen kristallisieren in einer reinen monoklinen Modifikation.

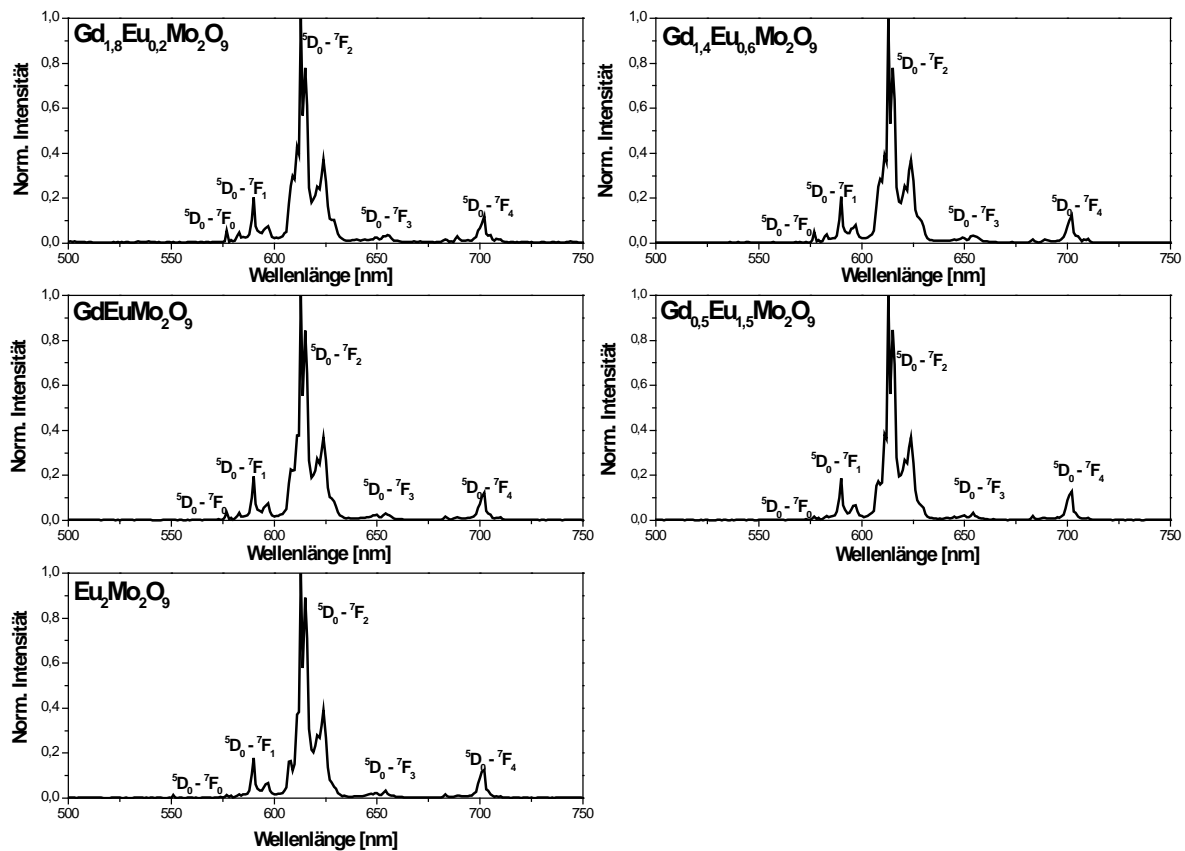


Abb. 4.37: Emissionsspektren von Zusammensetzungen der Mischkristallreihe $\text{Gd}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Mo}_2\text{O}_9$ ($\lambda_{\text{Ex}} = 465 \text{ nm}$)

Anhand der Emissionsspektren in Abb. 4.37 ist mit steigender Eu^{3+} -Konzentration keine deutliche Änderung der spektralen Verteilung zu erkennen. Auffällig ist jedoch, dass der eigentlich streng verbotene ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_0$ -Übergang bei 578 nm mit steigendem Eu^{3+} -Gehalt an Intensität verliert.

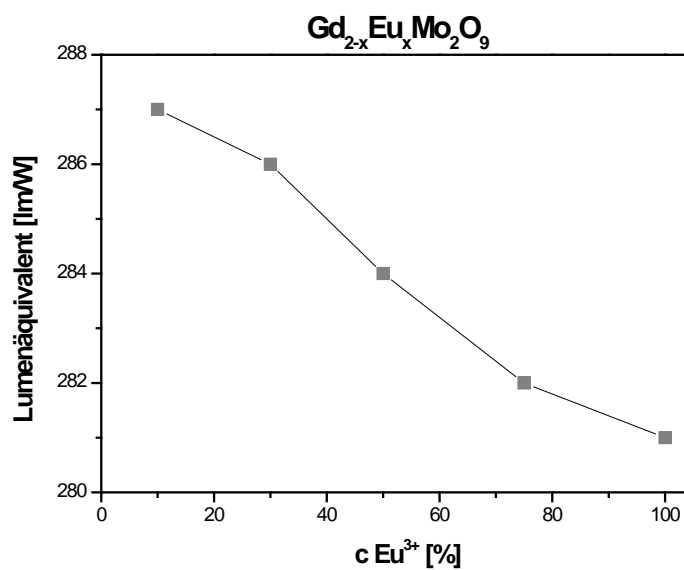
Dass keine signifikanten Unterschiede innerhalb der Konzentrationsreihe auftreten, ist auch hier wieder damit zu erklären, dass kein Phasenwechsel und somit auch keine Änderung der Eu^{3+} -Position im Gitter stattfindet. Die optischen Eigenschaften der einzelnen Wirtsgitter sind in der Tabelle auf der nachfolgenden Seite zusammengefasst:

Tab. 4.7: Optische Eigenschaften von Zusammensetzungen aus der Mischkristallreihe $\text{La}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Mo}_2\text{O}_9$

Zusammensetzung	Emissionsintegral von 500-750 nm	Quantenausbeute ($\lambda_{\text{Ex}} = 465 \text{ nm}$) [%]	Lumenäquivalent ($\lambda_{\text{Ex}} = 465 \text{ nm}$) [lm/W]
$\text{Gd}_{1,8}\text{Eu}_{0,2}\text{Mo}_2\text{O}_9$	16,97	54	287
$\text{Gd}_{1,4}\text{Eu}_{0,6}\text{Mo}_2\text{O}_9$	14,51	48	286
$\text{GdEuMo}_2\text{O}_9$	13,11	47	284
$\text{Gd}_{0,5}\text{Eu}_{1,5}\text{Mo}_2\text{O}_9$	8,12	35	282
$\text{Eu}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	7,90	35	281

Die Quantenausbeute und somit auch das Emissionsintegral nehmen mit steigendem Eu^{3+} -Gehalt im Kristallgitter ab. Die Löschung der Lumineszenz ist durch die erhöhte Eu^{3+} -Konzentration im Wirtsgitter zu begründen.

Auch das Lumenäquivalent nimmt mit größeren Europiumgehalten geringfügig ab, was mit der Verringerung des $^5\text{D}_0$ - $^7\text{F}_1$ -Überganges im Wellenlängenbereich von 590 nm zu erklären ist.

**Abb. 4.38: Lumenäquivalent in Abhängigkeit zum Eu^{3+} -Gehalt im $\text{La}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Mo}_2\text{O}_9$ -Gitter**

4.3 $\text{Ln}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$

Um die Reihe Ln_2MoO_6 und $\text{Ln}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ weiter fortzusetzen, wird im nachfolgenden Kapitel das System $\text{Ln}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ näher untersucht. Diese Molybdate kristallisieren in drei unterschiedlichen Modifikationen [20]. Viele der Seltenerd-molybdate weisen interessante Fluoreszenz-, Laser-, piezoelektrische, ferroelektrische sowie ferroelastische Eigenschaften auf [21].

$\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ und $\text{Pr}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ werden unter anderem als Katalysatoren für die Oxidation von Toluol, Isobuten und anderen organischen Verbindungen eingesetzt [22, 23].

Mit Eu^{3+} - und Sm^{3+} -dotiertes $\text{Gd}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ ergibt einen effizienten roten Linienemitter für den Einsatz in Displays und UV-LEDs [24, 25].

4.3.1 Phasengrenzen der Strukturen $\text{Ln}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ $\text{Ln} = \text{La, Pr-Lu}$ und Y

Die aus den Oxiden über Festkörperreaktionen synthetisierten Proben wurden zunächst mittels Pulverdiffraktometrie näher charakterisiert, um deren Kristallstruktur zu ermitteln.

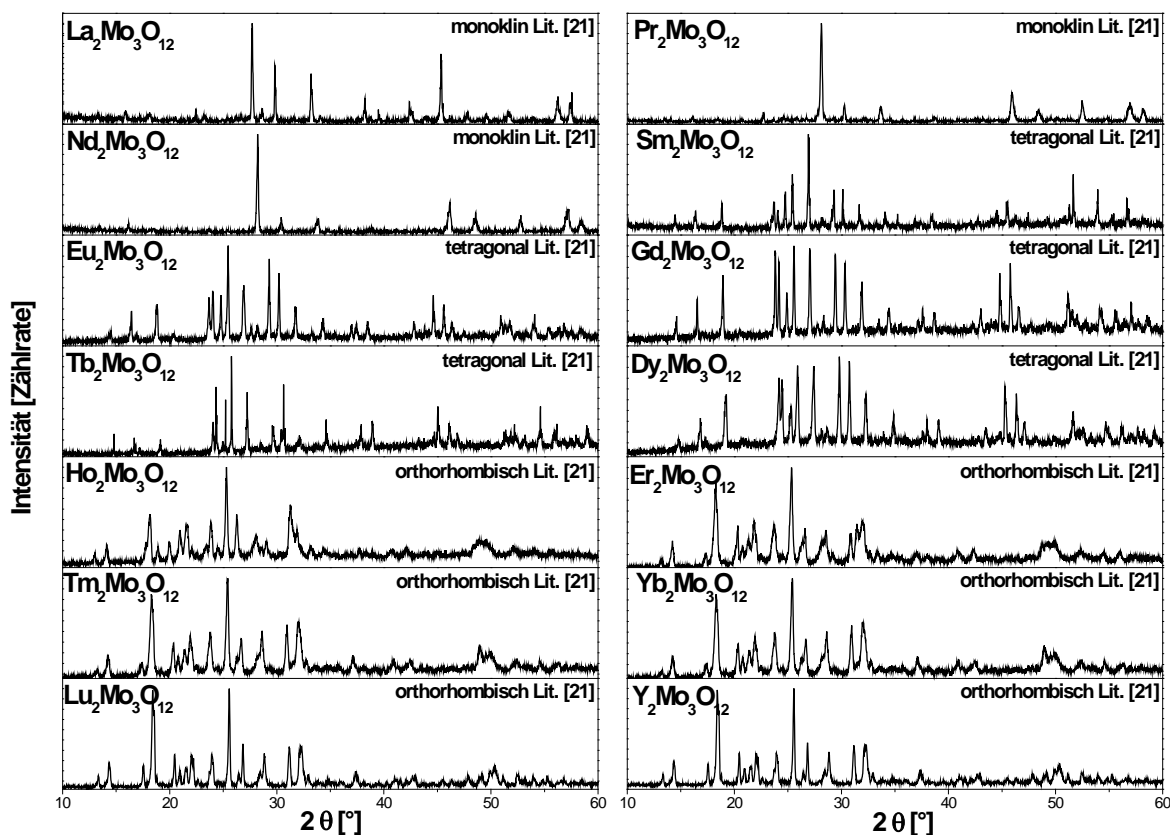


Abb. 4.39: Pulverdiffraktogramme der Verbindungen $\text{Ln}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{La, Pr-Lu}$ und Y)

Anhand der Reflexmuster in den oben abgebildeten Pulverdiffraktogrammen (Abb. 4.39) ist zu erkennen, dass das System $\text{Ln}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr-Lu}$ und Y) in drei unterschiedlichen Strukturtypen kristallisiert.

Die Folgenden Lanthanoidmolybdate sind in der Inorganic Crystal Structure Database 2008-02 ICSD aufgeführt:

Tab. 4.8: Referenzen aus der ICSD 2008-02

Summenformel	Raumgruppe	Kristallsystem	ICSD #
$\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	C 1 2/c 1	monoklin	2634
$\text{Gd}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	P b a 2	orthorhombisch	2707
$\text{Gd}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ (HT)	C -4 m 21	tetragonal	2708
$\text{Eu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	P b a 2	orthorhombisch	153371
$\text{Tb}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	P b a 2	orthorhombisch	200857
$\text{Tb}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ (HT)	C -4 m 21	tetragonal	200859

Die großen, aber leichten Lanthanoidionen wie La^{3+} , Pr^{3+} und Nd^{3+} kristallisieren in einer monoklinen Modifikation. In dieser gibt es drei kristallographische Positionen für die Ln^{3+} -Ionen, jedes in 8-facher Koordination mit den umliegenden O^{2-} -Anionen [26].

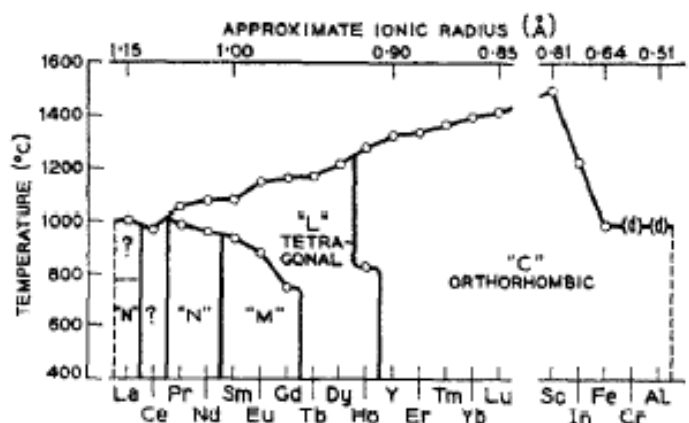


Abb. 4.40: Phasendiagramm des Systems $\text{Ln}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{La-Lu}, \text{Y}, \text{Sc}, \text{In}, \text{Fe}, \text{Cr}$ und Al) [21]

Wie in dem oben abgebildeten Phasendiagramm zu erkennen ist, kristallisieren $\text{Pr}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ bei 1000°C und $\text{Nd}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ ab 950°C in einer tetragonalen Hochtemperaturmodifikation. Es ist jedoch davon auszugehen, dass bei den in dieser Arbeit synthetisierten Materialien die

Temperatur für einen Phasenwechsel oberhalb 1000 °C liegen muss, da im Pulverdiffraktogramm (Abb. 4.39) nur Reflexe der monoklinen Phase zu erkennen sind.

Molybdate mit Sm, Gd, Tb und Dy kristallisieren in der tetragonalen Form. Von $\text{Sm}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, $\text{Eu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ und $\text{Gd}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ sind orthorhombische Tieftemperatur-modifikationen bekannt [27]. In dem tetragonalen Kristallgitter befinden sich die Lanthanoidionen auf einer kristallographischen Position und sind 7-fach mit den umliegenden O^{2-} -Anionen koordiniert.

$\text{Ho}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ kristallisiert bei Temperaturen unterhalb 800 °C in einer tetragonalen Form, oberhalb dieser Temperatur kommt es zur Ausbildung der orthorhombischen Struktur. Die schwereren Lanthanoide von Er-Lu und Y kristallisieren ausschließlich in der orthorhombischen Modifikation. In diesem Kristallsystem sind die Lanthanoide 6-fach durch Sauerstoff koordiniert und es existiert nur eine spezielle Lage [28].

4.3.2 Optische Eigenschaften der undotierten Wirtsgitter

Um in den synthetisierten Gittern die energetische Lage der Bandlücke und anderer optischer Übergänge bestimmen zu können, wurden von allen Proben in dem Wellenlängenbereich zwischen 250 und 700 nm Reflexionsspektren aufgenommen

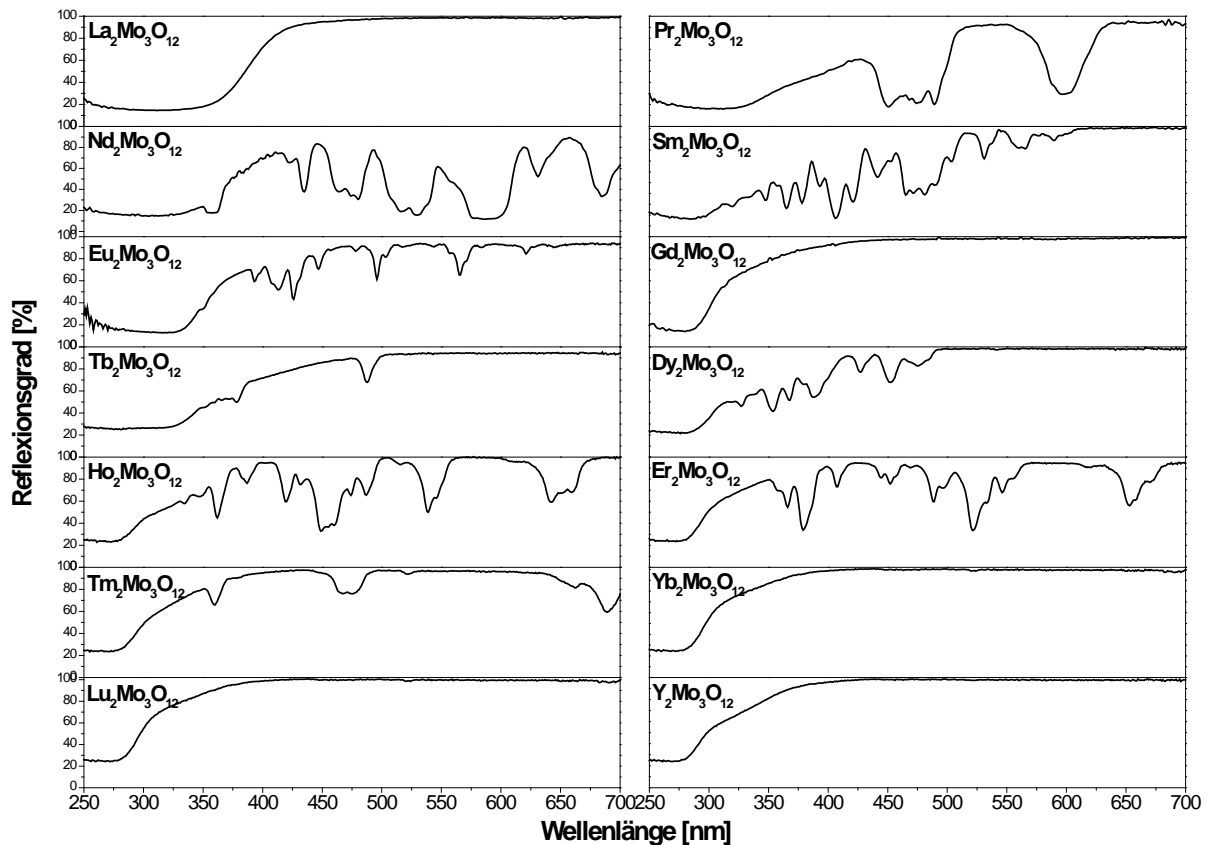


Abb. 4.41: Reflexionsspektren der Verbindungen $\text{Ln}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr-Lu}$ und Y)

Bis auf die Pr^{3+} -, Nd^{3+} - und Tb^{3+} -haltigen Proben zeigen alle Materialien eine breite Absorptionsbande, deren Wendepunkt im Bereich zwischen 270 und 350 nm liegt.

Diese Bande stammt von einem Ladungsübertrag (CT) vom Sauerstoffanion auf das sechswertige Molybdänkation ($\text{O}^{2-} + \text{Mo}^{6+} \rightarrow \text{O}^- + \text{Mo}^{5+}$). Bei diesem Übertrag wird ein Elektron von einem nicht bindenden Orbital (O^{2-} -Ion) in ein antibindendes Orbital (d-Orbital des Mo^{6+} -Ions) angehoben [9].

Im Gegensatz zu Ln_2MoO_6 und $\text{Ln}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ verschiebt sich die CT-Bande beim $\text{Ln}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ mit kleinerem Ionenradius der Lanthanoidionen in den kurzwelligen Bereich des Spektrums. Diese Blauverschiebung ist mit den Phasenwechseln von monoklin über tetragonal nach orthorhombisch und der damit einhergehenden, sinkenden Koordinationszahl zu begründen. Im monoklinen $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ sind die La^{3+} -Ionen 8-fach im tetragonalen $\text{Gd}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 7-fach und

im orthorhombischen $\text{Lu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 6-fach mit O^{2-} -Ionen koordiniert. Es ist also davon auszugehen, dass die Anzahl der umliegenden Sauerstoffanionen einen größeren Einfluss auf die Position der CT-Bande nimmt, als der Bindungsabstand zwischen den Ln^{3+} -Ionen und O^{2-} -Ionen.

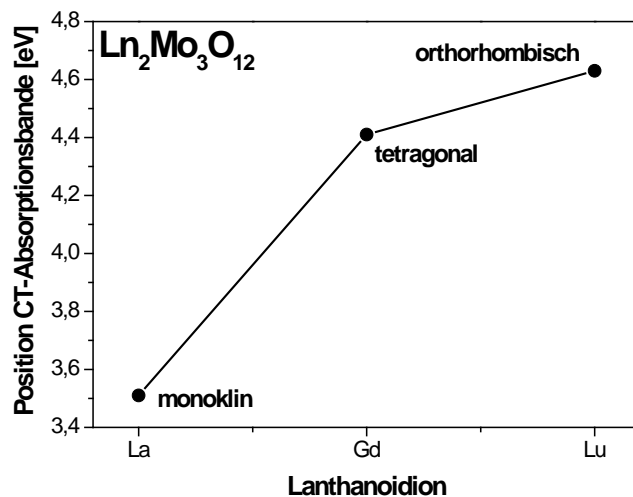


Abb. 4.42: Position der CT-Absorptionsbande von $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, $\text{Gd}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ und $\text{Lu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$

Des Weiteren ist bei den trivalenten Molybdaten keine weitere Absorptionsbande im kurzwelligen Bereich zu erkennen. Es ist also offensichtlich, dass die eigentliche Bandlücke dieser Struktur größer als die von Ln_2MoO_6 und $\text{Ln}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ist. Dadurch erfolgt ein Übergang vom Valenzband in das Leitungsband erst bei Energien größer 5 eV.

Die Systeme mit Pr^{3+} , Nd^{3+} und Tb^{3+} zeigen neben den schon beschriebenen Übergängen zusätzlich noch Intervallenzübergänge zwischen den Ln^{3+} - und Mo^{6+} -Ionen. Dabei werden die Lanthanoidionen oxidiert und das Molybdän reduziert ($\text{Pr}^{3+} + \text{Mo}^{6+} \rightarrow \text{Pr}^{4+} + \text{Mo}^{5+}$). Diese Übergänge sind im Gegensatz zu Ln_2MoO_6 und $\text{Ln}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ beim $\text{Ln}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ deutlich schwächer ausgeprägt. Es ist daher anzunehmen, dass die trivalenten Molybdate stabilisierend auf den dreiwertigen Valenzzustand von Pr, Nd und Tb wirken.

Die Molybdate mit Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Ho^{3+} und Er^{3+} zeigen Absorptionslinien im sichtbaren Bereich des Spektrums. Bei diesen Linien handelt es sich um $4f$ - $4f$ -Übergänge der Lanthanoidionen und es kommt dadurch zu einer Färbung dieser Materialien. Einige wichtige optische Eigenschaften sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengefasst:

Tab. 4.9: Optische Eigenschaften von $\text{Ln}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ (Ln = La, Pr-Lu und Y)

Zusammensetzung	Position der BL-CT-Absorptionskante [nm]	Position der stärksten 4f-4f-Übergänge [nm]	Körperfarbe
$\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	353	-	weiß
$\text{Pr}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	IV	450, 490, 600	hellgrün
$\text{Nd}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	IV	435, 480, 530, 590, 632, 685	blau-grau
$\text{Sm}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	294	348, 408, 482	gelblich
$\text{Eu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	324	394, 465, 531	rosa
$\text{Gd}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	281	-	weiß
$\text{Tb}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	IV	378, 488	blaugrün
$\text{Dy}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	280	354, 390, 427, 452	gelblich
$\text{Ho}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	273	362, 448, 540, 642	rosa
$\text{Er}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	270	380, 488, 522, 653	gelb-rosa
$\text{Tm}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	270	360, 472, 689	weiß
$\text{Yb}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	270	-	weiß
$\text{Lu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	268	-	weiß
$\text{Y}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	270	-	weiß

BL = Bandlücke, CT = Ladungsübertrag (O-Mo), IV = Intervallenzübergang (Ln-Mo)

4.3.3 Bildungsbedingungen am Beispiel von $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ und $\text{Gd}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$

Um den Temperaturbereich der Phasenbildung der trivalenten Molybdate festzustellen, wurden Rohstoffmischungen, bestehend aus den Oxiden La_2O_3 bzw. Gd_2O_3 und MoO_3 , zur Herstellung von $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ und $\text{Gd}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ in einer DTA-Apparatur bis auf $1200\text{ }^\circ\text{C}$ linear aufgeheizt. Dabei wurde während des Heizvorganges die Temperaturdifferenz zu einer Referenzprobe (Al_2O_3) gemessen.

Um die Vorgänge während der DTA-Messungen besser nachvollziehen zu können, wurden die Rohstoffmischungen noch 10 h bei Temperaturen in einem Bereich von $400\text{-}1000\text{ }^\circ\text{C}$ im Kammerofen kalziniert. Die daraus resultierenden Pulver konnten anschließend mittels Röntgendiffraktometrie vermessen und somit die Phasenumwandlungstemperatur genau bestimmt werden.

$\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$

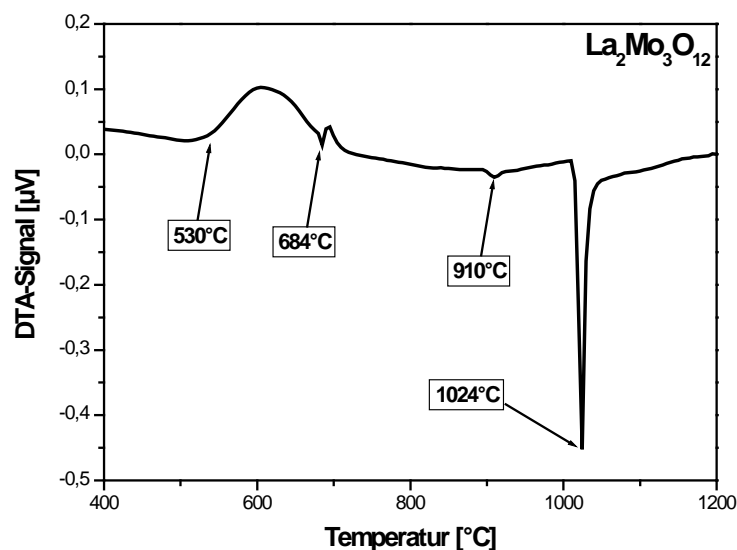


Abb. 4.43: DTA-Kurve einer $\text{La}_2\text{O}_3 / \text{MoO}_3$ Mischung zur Synthese von $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$

Anhand der DTA-Messung (Abb. 4.43) und temperaturabhängigen Pulverdiffraktogramme (Abb. 4.44) ist zu erkennen, dass bei einer Mischung, bestehend aus La_2O_3 und MoO_3 (1:3), die Phasenbildung oberhalb $530\text{ }^\circ\text{C}$ einsetzt. Die eigentliche Bildung der monoklinen $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ -Phase findet bei $690\text{ }^\circ\text{C}$ statt. Der exotherme Phasenbildungspeak ist in der DTA-Kurve nur schwach ausgebildet und zeigt eine Schulter über einen breiten Temperaturbereich

von 700-910 °C. Dies könnte eine Erklärung für die langen Heizzeiten sein, die für den Erhalt einer phasenreinen Probe nötig sind. $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ schmilzt bei einer Temperatur von 1024 °C. Wird die Referenz mit den Pulverdiffraktogrammen (Abb. 4.44) verglichen, so ist zu erkennen, dass bereits bei einer Temperatur oberhalb 600 °C die formierung der monoklinen $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ -Phase (3) beginnt. Ab 800°C sind keine Reflexe der Edukte La_2O_3 (1) bzw. MoO_3 (2) mehr vorhanden.

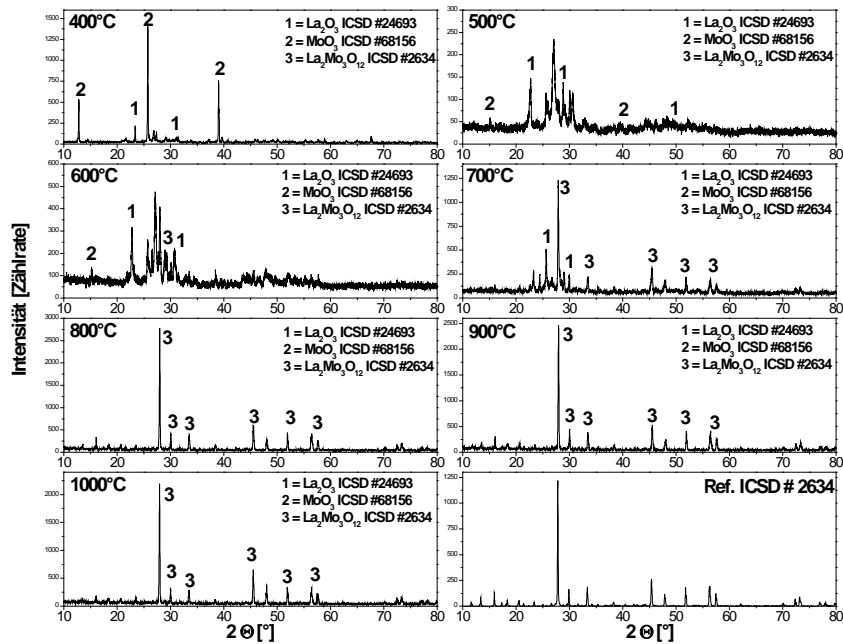


Abb. 4.44: Temperaturabhängiges Pulverdiffraktogramm einer Oxidmischung zur $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ Synthese

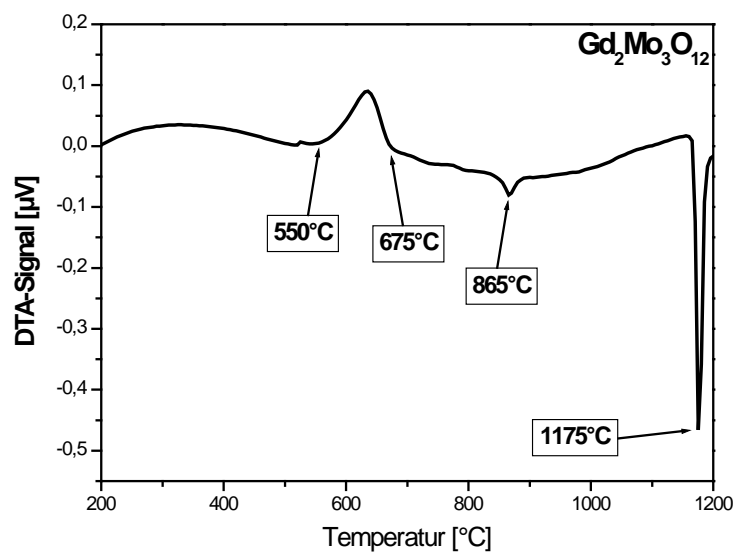


Abb. 4.45: DTA-Kurve einer $\text{Gd}_2\text{O}_3 / \text{MoO}_3$ Mischung zur Synthese von $\text{Gd}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$

Beim $\text{Gd}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ zeigen die DTA-Messung (Abb. 4.45) und die Pulverdiffraktogramme bis zu einer Temperatur von $600\text{ }^\circ\text{C}$ keine signifikanten Veränderungen innerhalb der Rohstoffmischung. Erst oberhalb $700\text{ }^\circ\text{C}$ beginnt die Ausbildung der orthorhombischen Tieftemperaturphase.

Ab ca. $800\text{ }^\circ\text{C}$ kommt es zu einem Phasenübergang von der orthorhombischen zur tetragonalen Struktur. Diese experimentellen Ergebnisse stimmen sehr gut mit dem Phasendiagramm (Abb. 4.40) überein [21].

Wie schon beim Gd_2MoO_6 und $\text{Gd}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ beschrieben, liegt auch der Schmelzpunkt von $\text{Gd}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ mit $1175\text{ }^\circ\text{C}$ deutlich höher als beim $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ ($1024\text{ }^\circ\text{C}$). Eine Begründung für die Schmelzpunkterhöhung ist auch hier der kleinere Radius der Gd^{3+} -Ionen. Eine Verringerung der Bindungsabstände innerhalb des Kristallgitters führt zu einer größeren Gitterenergie und damit zu höheren Schmelzpunkten.

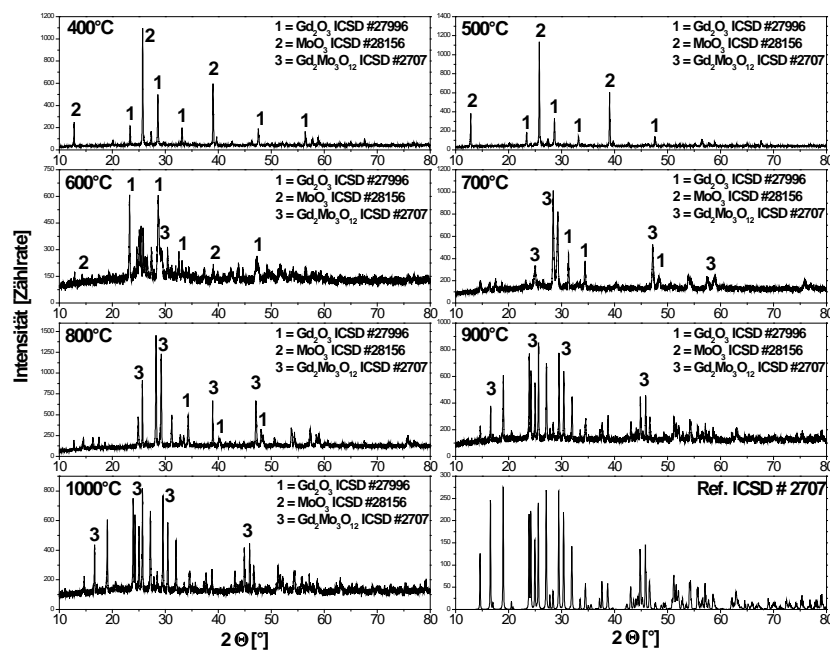


Abb. 4.46: Temperaturaufgelöstes Pulverdiffraktogramm einer Oxidmischung zur $\text{Gd}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ Synthese

4.3.4 Lumineszenz von Eu^{3+} -dotierten $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$

Es wurden $\text{La}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ -Mischphasen mit $x = 0, 10, 30, 50, 75$ und 100% Eu^{3+} über eine Festkörperreaktion hergestellt und anschließend mittels Pulverdiffraktometrie, Reflexionsmessungen und Fluoreszenzspektroskopie näher charakterisiert:

Pulverdiffraktometrie

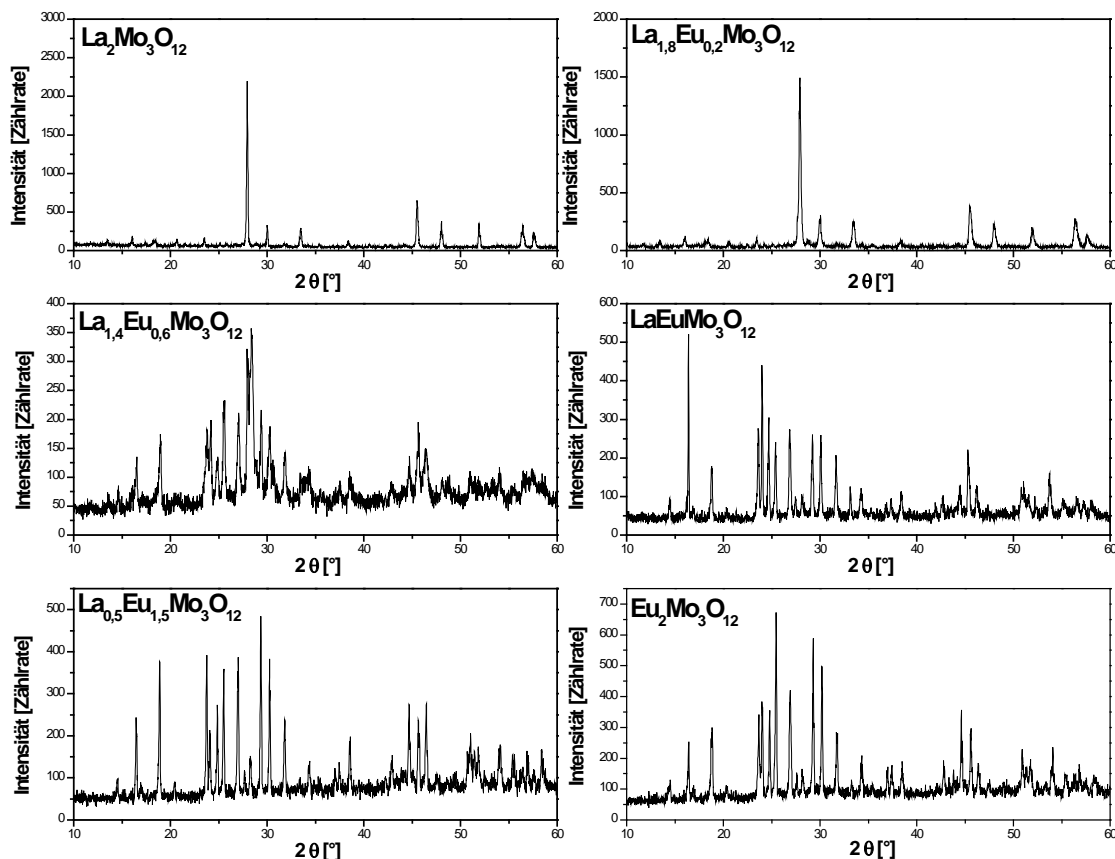


Abb. 4.47: Pulverdiffraktogramme aus Zusammensetzungen der Mischkristallreihe $\text{La}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Mo}_3\text{O}_{12}$

Die Pulverdiffraktogramme (Abb. 4.47) zeigen, dass bis zu einem Eu^{3+} -Gehalt von 10% die monokline Phase vorliegt. Bei höheren Eu^{3+} -Konzentrationen kommt es zur Bildung von Mischphasen, bestehend aus der monoklinen und tetragonalen Modifikation. Ab einem Eu^{3+} -Gehalt von 50% liegt überwiegend die tetragonale Phase vor. Reines $\text{Eu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ kristallisiert, wie zu erwarten, in der tetragonalen Form.

Der Phasenwechsel wird innerhalb der Dotierungsreihe einen Einfluss auf die spektralen Eigenschaften des Eu^{3+} -Ions haben. Inwieweit dies der Fall ist, soll auf den nachfolgenden Seiten vertiefend diskutiert werden.

Reflexionsmessungen

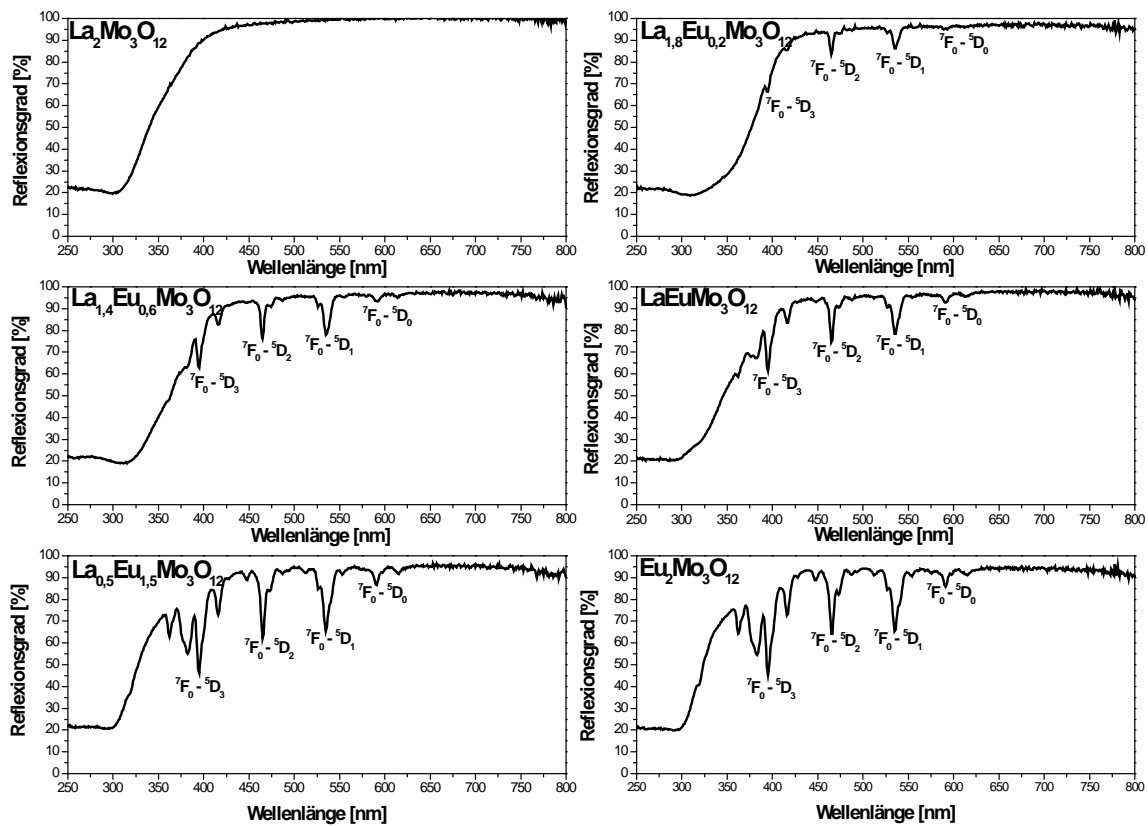


Abb. 4.48: Reflexionsspektren von Zusammensetzungen der Mischkristallreihe $\text{La}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Mo}_3\text{O}_{12}$

Alle Materialien zeigen im sichtbaren Bereich des Spektrums einen hohen Reflexionsgrad nahe 100%. Selbst die Mischphasen weisen nur eine geringe Defektdichte auf.

Die Position der CT-Absorptionsbande verschiebt sich mit steigendem Eu^{3+} -Gehalt in den kurzwelligen Bereich des Spektrums.

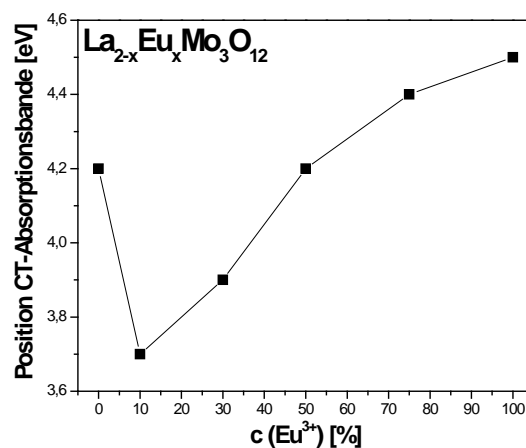


Abb. 4.49: Position der CT-Absorptionsbande in Abhängigkeit von der Eu^{3+} -Konzentration

Im Vergleich zum reinen Wirtsgitter kommt es durch die Dotierung mit Eu^{3+} zunächst zu einer deutlichen Verbreiterung der Absorptionsbande. Dies ist damit zu begründen, dass neben einem Ladungsübertrag (CT) vom Sauerstoffanion auf das sechswertige Molybdänkation ($\text{O}^{2-} + \text{Mo}^{6+} \rightarrow \text{O}^- + \text{Mo}^{5+}$) noch ein weiterer Energietransfer vom O^{2-} -Anion auf das Eu^{3+} -Ion ($\text{O}^{2-} + \text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{O}^- + \text{Eu}^{2+}$) stattfindet.

Eine Erklärung für die Blauverschiebung der CT-Absorption bei steigendem Eu^{3+} -Gehalt könnte der Phasenwechsel von monoklin nach tetragonal sein. In dem tetragonalen Gitter gibt es im Gegensatz zur monoklinen Modifikation nur eine kristallographische Position für das Eu^{3+} -Ion. Somit wird die Anzahl möglicher optischer Übergänge reduziert und die CT-Bande wird schmaler.

Diese Blauverschiebung ist mit den Phasenwechseln von monoklin über tetragonal nach orthorhombisch und der damit einhergehenden, sinkenden Koordinationszahl zu begründen. Im monoklinen $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ sind die La^{3+} -Ionen 8-fach, im tetragonalen $\text{Gd}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 7-fach und im orthorhombischen $\text{Lu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 6-fach mit O^{2-} -Ionen koordiniert. Es ist also davon auszugehen, dass die Anzahl der umliegenden Sauerstoffanionen einen größeren Einfluss auf die Position der CT-Bande nimmt, als der Bindungsabstand zwischen den Ln^{3+} -Ionen und O^{2-} -Ionen. Die $4f-4f$ -Übergänge des Eu^{3+} -Ion nehmen mit steigender Eu^{3+} -Konzentration an Intensität signifikant zu.

Fluoreszenzspektroskopie

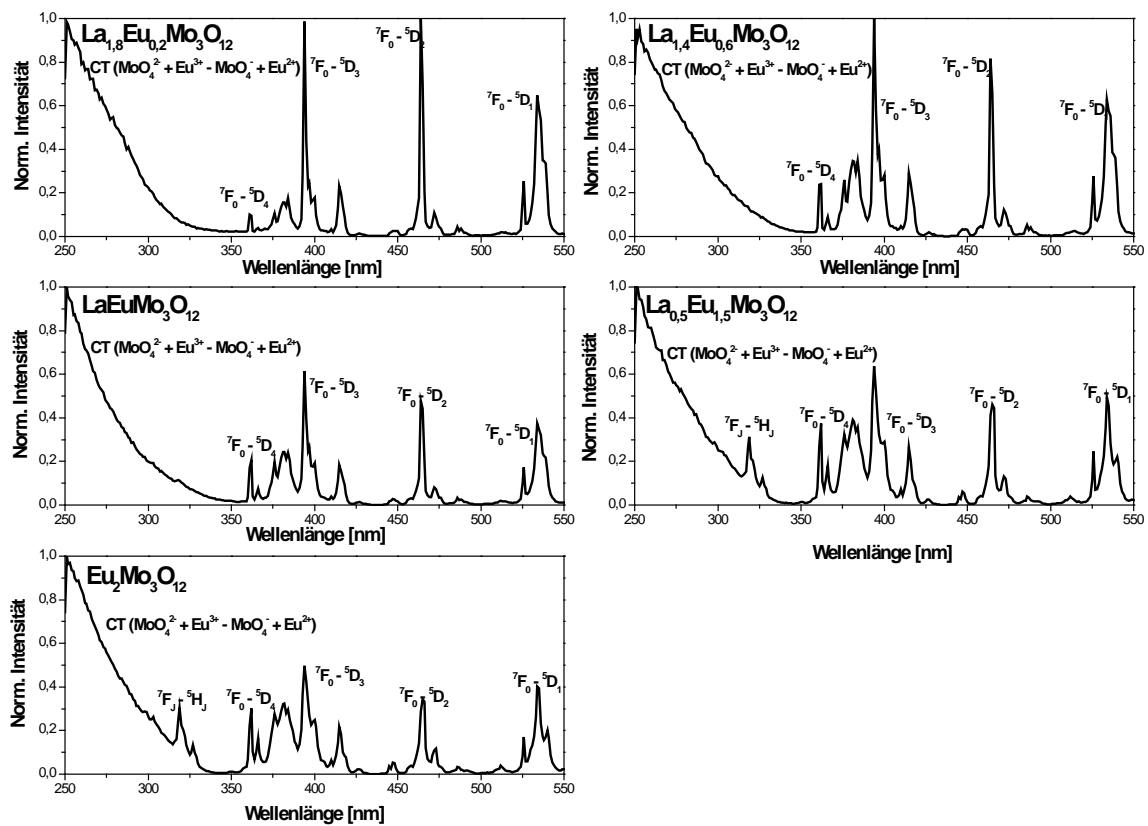


Abb. 4.50: Anregungsspektren von Zusammensetzungen der Mischkristallreihe $\text{La}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ ($\lambda_{\text{Em}} = 614 \text{ nm}$)

Die Anregungsspektren in Abb. 4.50 zeigen einerseits eine breite Absorptionsbande zwischen 250 und 350 nm und andererseits mehrere schmale Anregungslinien. Bei der breiten Bande handelt es sich um zwei Übergänge. Zum einen um einen Übergang vom Valenz- ins Leitungsband und zum anderen um einen Energietransfer vom MoO_4^{2-} -Ion auf das Eu^{3+} -Ion. Die Linien werden durch direkte Übergänge vom ${}^7\text{F}_0$ -Grundzustand in die angeregten ${}^5\text{D}_4$ - (350 nm), ${}^5\text{D}_3$, ${}^5\text{L}_6$ - (395 nm), ${}^5\text{D}_2$ - (465 nm) und ${}^5\text{D}_1$ - (395 nm)-Zustände des trivalenten Europiums verursacht.

Deutlich wird, dass sich mit steigendem Eu^{3+} -Gehalt im Kristallgitter das Verhältnis zwischen den $4f$ - $4f$ -Übergängen zur CT-Bande zugunsten der Ladungsübertragungsbande ändert. Es ist offensichtlich, dass es durch den höheren Eu^{3+} -Anteil zu einer konzentrationsbedingten Löschung der ${}^7\text{F}_0$ - ${}^5\text{D}_1$ -Lumineszenz kommt.

Auffällig ist, dass bei den Proben ab einem Eu^{3+} -Gehalt von 75% ein weiterer $4f-4f$ -Übergang in einem Wellenlängenbereich von 318 nm zu beobachten ist. Dabei handelt es sich um einen Übergang vom Grundzustand in einen der höheren $^5\text{H}_J$ -Übergänge des Eu^{3+} -Ions.

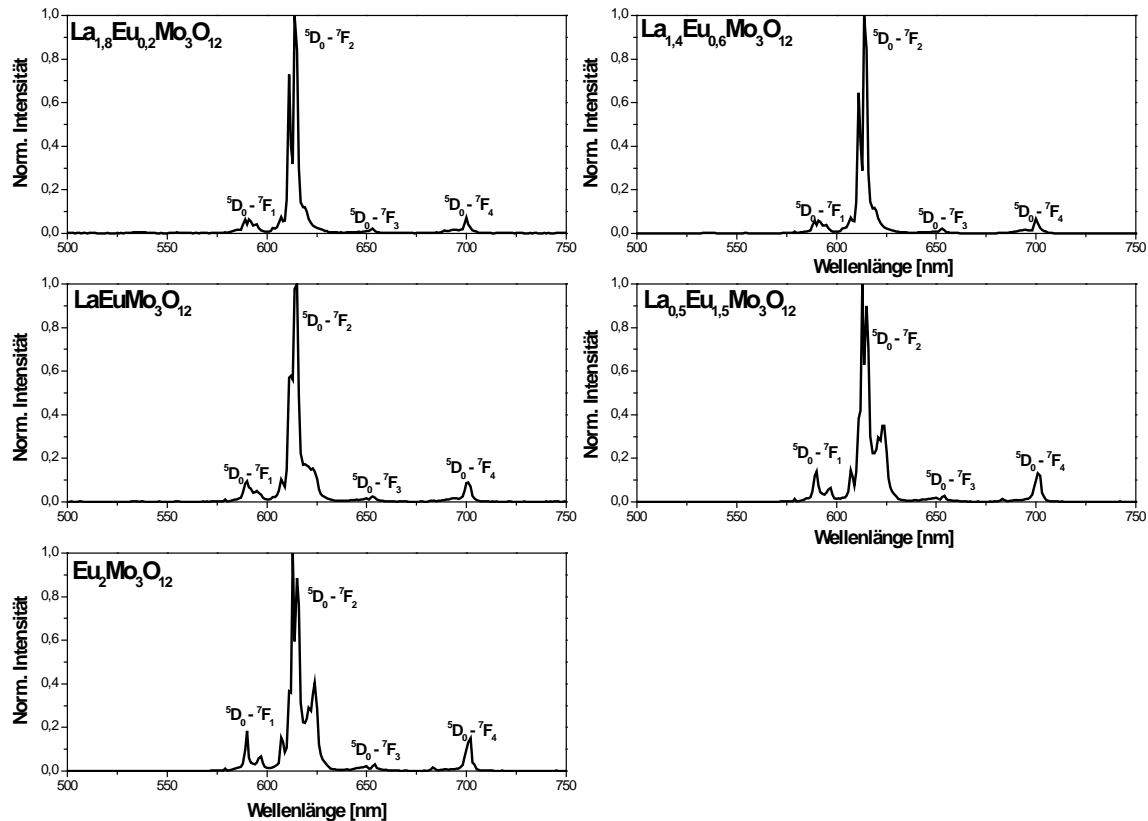


Abb. 4.51: Emissionsspektren von Zusammensetzungen der Mischkristallreihe $\text{La}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ ($\lambda_{\text{Ex}} = 465 \text{ nm}$)

Anhand der Emissionsspektren in Abb. 4.51 ist zu erkennen, dass mit steigendem Eu^{3+} -Gehalt der $^5\text{D}_0-^7\text{F}_1$ -Übergang um 590 nm an Intensität zunimmt. Es ist folglich davon auszugehen, dass mit dem Wechsel zur tetragonalen Struktur das Eu^{3+} -Ion sich in einer kristallographischen Position mit höherer Symmetrie befindet.

Der $^5\text{D}_0-^7\text{F}_4$ -Übergang zeigt mit höherer Eu^{3+} -Konzentration im Kristallgitter und der damit einhergehenden Phasenänderung von monoklin nach tetragonal ebenfalls größere Intensitäten. Bei dem Übergang vom $^5\text{D}_0$ -Zustand auf das $^7\text{F}_4$ -Niveau handelt es sich um einen zentrierten Übergang des Eu^{3+} -Ions, aus dessen Intensität sich Aussagen über den kovalenten Charakter des Wirtsgitters machen lassen. Dieser Übergang wird gemäß der Judd-Ofelt-Theorie mit dem Ω_4 -Intensitätsparameter beschrieben [29, 30].

Dies bedeutet, dass die Strukturänderung wie auch der höhere Eu^{3+} -Gehalt im Wirtsgitter zu einer Erhöhung der Elektronendichte der Eu-O-Bindung führt und somit der kovalente Charakter mit steigender Eu^{3+} -Konzentration zunimmt.

Die optischen Eigenschaften der Mischkristallreihe sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst:

Tab. 4.10: Optische Eigenschaften von Zusammensetzungen aus der Mischkristallreihe $\text{La}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Mo}_3\text{O}_{12}$

Zusammensetzung	Emissionsintegral von 500-750 nm	Quantenausbeute ($\lambda_{\text{Ex}} = 465 \text{ nm}$) [%]	Lumenäquivalent ($\lambda_{\text{Ex}} = 465 \text{ nm}$) [lm/W]
$\text{La}_{1,8}\text{Eu}_{0,2}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	6,30	60	303
$\text{La}_{1,4}\text{Eu}_{0,6}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	5,91	56	300
$\text{LaEuMo}_3\text{O}_{12}$	10,12	75	300
$\text{La}_{0,5}\text{Eu}_{1,5}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	9,52	67	282
$\text{Eu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	9,43	61	278

Die Quantenausbeute wie auch das Emissionsintegral nehmen bei der Probe mit einer Eu^{3+} -Konzentration von 30% zunächst ab. Dies ist mit der schlechten Kristallinität von $\text{La}_{1,4}\text{Eu}_{0,6}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ (Vergl. Abb. 4.49) zu erklären. Das Maximum der Quantenausbeute wird bei einem Gehalt von 50% Eu^{3+} erzielt und liegt bei 75%. Darüber nimmt die Effizienz konzentrationsbedingt wieder ab.

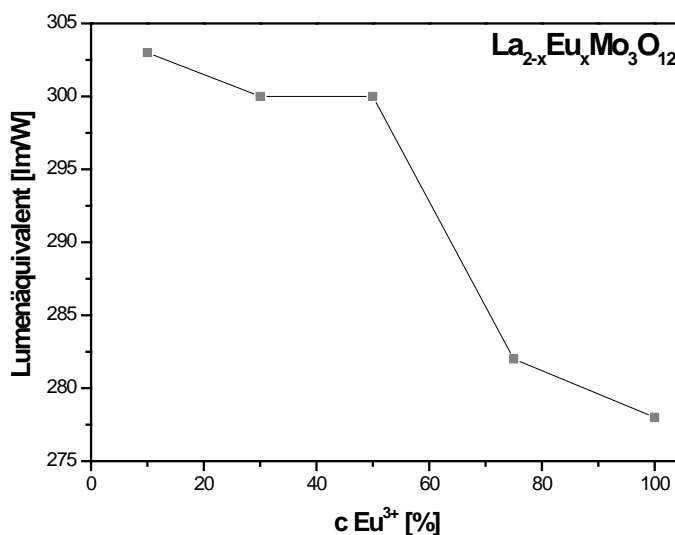


Abb. 4.52: Lumenäquivalent in Abhängigkeit vom Eu^{3+} -Gehalt im $\text{La}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ -Gitter

Proben mit einem Eu^{3+} -Gehalt von 10, 30 und 50% zeigen ein für rote Linienemitter sehr hohes Lumenäquivalent von über 300 lm/W. Somit wären diese Wirtsgitter nach weiterer Optimierung der Quantenausbeute gut für die Anwendung als roter Emitter in LEDs oder anderen Fluoreszenzlichtquellen geeignet. Mit höherer Eu^{3+} -Konzentration sinkt das Lumenäquivalent, da sich der Schwerpunkt des Spektrums durch Intensitätszunahme des ${}^5\text{D}_0$ - ${}^7\text{F}_4$ -Überganges in den tiefroten Bereich verschiebt.

4.3.5 Lumineszenz von Eu^{3+} -dotierten $\text{Gd}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$

Es wurden $\text{Gd}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ -Mischkristalle mit $x = 0, 10, 30, 50, 75$ und 100% Eu^{3+} über Festkörperreaktion hergestellt und anschließend mittels Pulverdiffraktometrie, Reflexionsmessungen und Fluoreszenzspektroskopie näher charakterisiert:

Pulverdiffraktometrie

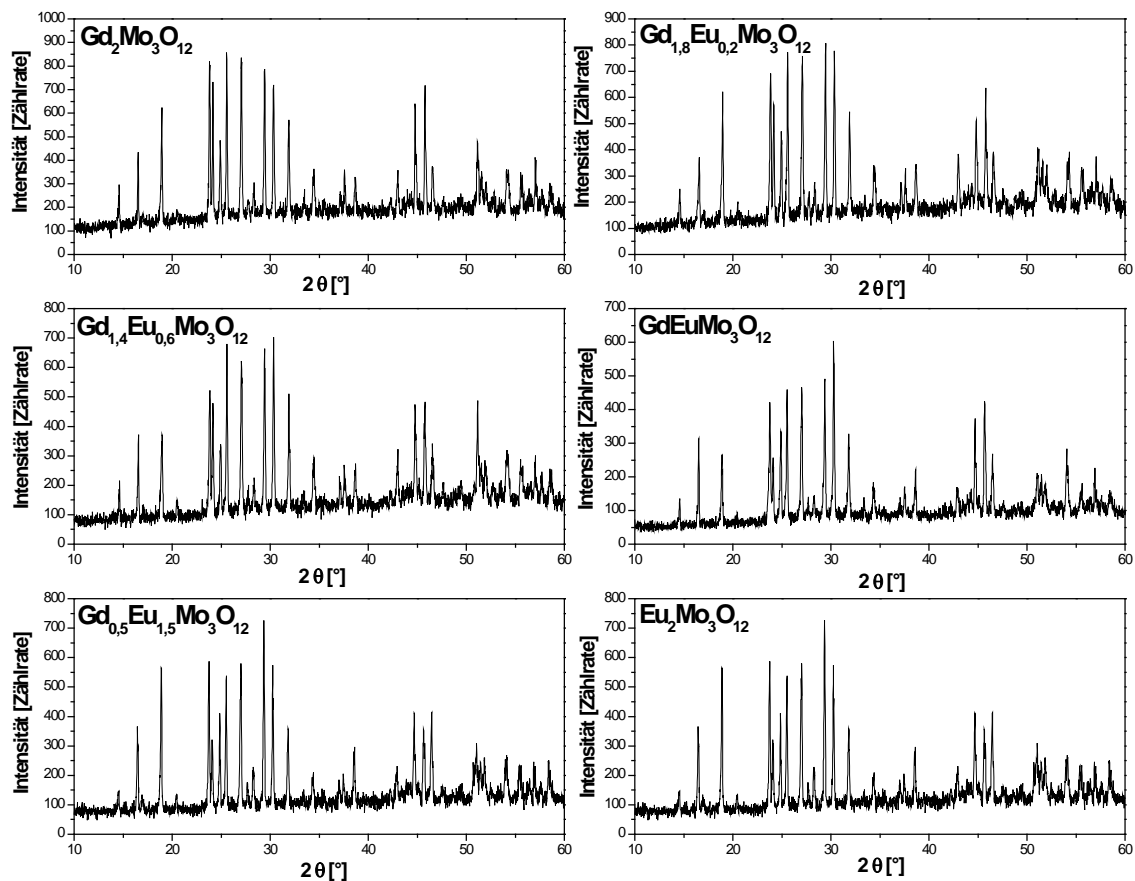


Abb. 4.53: Pulverdiffraktogramme von Zusammensetzungen der Mischkristallreihe $\text{Gd}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Mo}_3\text{O}_{12}$

Die Pulverdiffraktogramme in Abb. 4.53 zeigen, dass es auch durch eine teilweise bzw. vollständige Substitution von Gd^{3+} mit Eu^{3+} nicht zu einem Phasenwechsel kommt. Alle Proben kristallisieren in der tetragonalen Modifikation. Eine Begründung liegt auch hier wieder in dem nahezu identischen Kationenradius von Gd^{3+} (119 pm) und Eu^{3+} (120 pm).

Alle Pulverdiffraktogramme weisen ein relativ hohes Untergrundrauschen auf, was für die Präsenz von amorphen Anteilen in den Proben spricht. Die Kristallinität ist bei allen Proben nahezu identisch.

Reflexionsmessungen

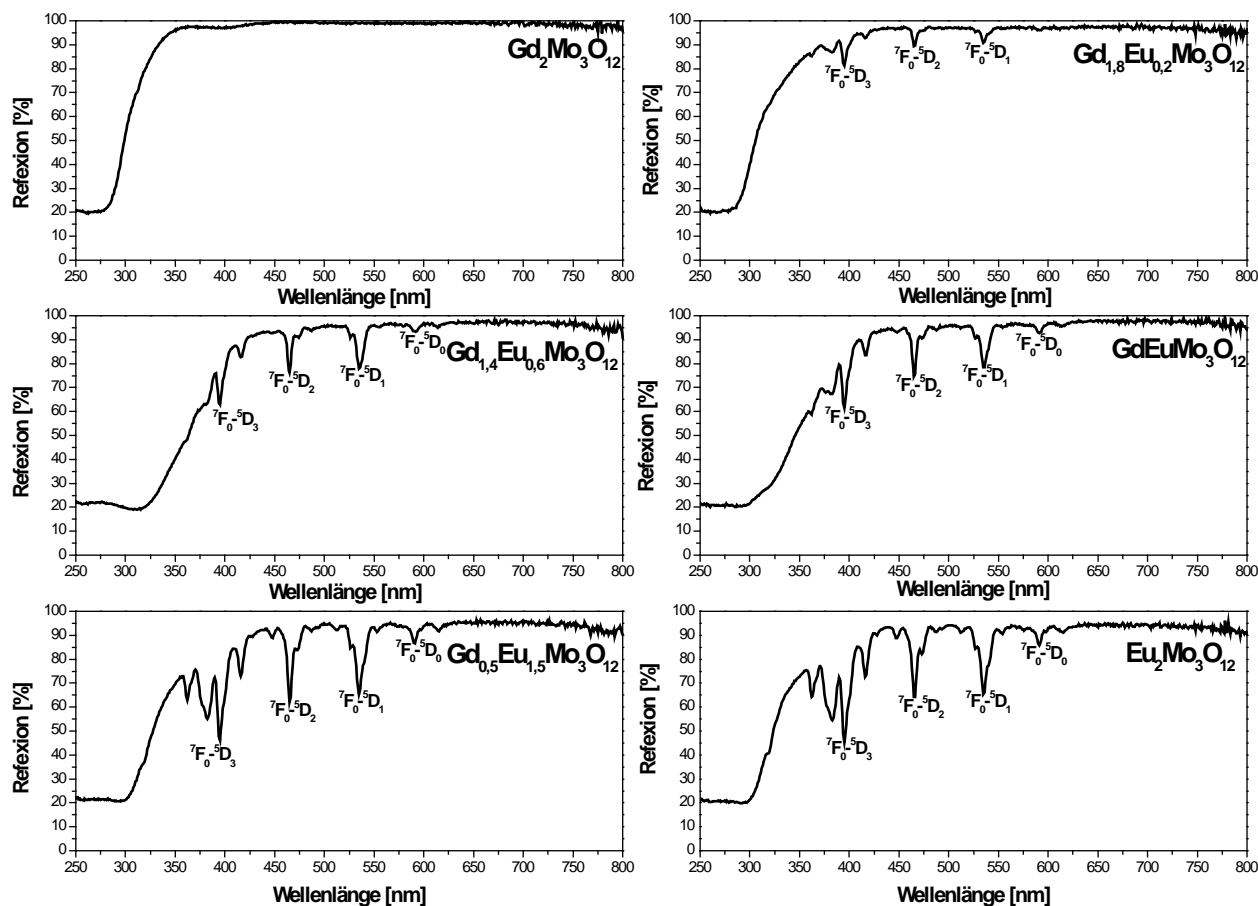


Abb. 4.54: Reflexionsspektren von Zusammensetzungen der Mischkristallreihe $\text{Gd}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Mo}_3\text{O}_{12}$

Die Reflexionsspektren in (Abb. 4.54) zeigen, dass alle Materialien nur wenige Defekte und Verunreinigungen aufweisen, da der Reflexionsgrad oberhalb 550 nm mit 90 bis 100% hoch ist. Beim reinen $\text{Gd}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ nimmt die Absorption unterhalb 320 nm auf Grund eines Ladungsübertrages von den O^{2-} -Ionen auf die Mo^{6+} -Ionen ($\text{O}^{2-} + \text{Mo}^{6+} \rightarrow \text{O}^- + \text{Mo}^{5+}$) deutlich zu. Sobald trivalente Europiumionen im Gitter vorhanden sind, kommt es neben dem O-Mo-CT zusätzlich noch zu einem Energietransfer vom MoO_4^{2-} -Ion auf das Eu^{3+} -Ion. Dies macht sich durch eine Verschiebung der CT-Absorptionskante in den langwelligeren Bereich des Spektrums bemerkbar.

Die ${}^7\text{F}_0\text{-}{}^5\text{D}_1$ -Übergänge des Eu^{3+} -Ions sind ebenfalls gut zu erkennen und nehmen mit steigendem Europiumgehalt im Kristallgitter deutlich an Intensität zu. Selbst der spin- und laporte-verbotene ${}^7\text{F}_0\text{-}{}^5\text{D}_0$ -Übergang bei 570 nm ist vor allem bei den höheren Eu^{3+} -Konzentrationen deutlich erkennbar. Die Absorption durch die $4f\text{-}4f$ -Übergänge führt bei den Proben mit hohem Eu^{3+} -Gehalt sogar zu einer rötlichen Körperfarbe.

Fluoreszenzspektroskopie

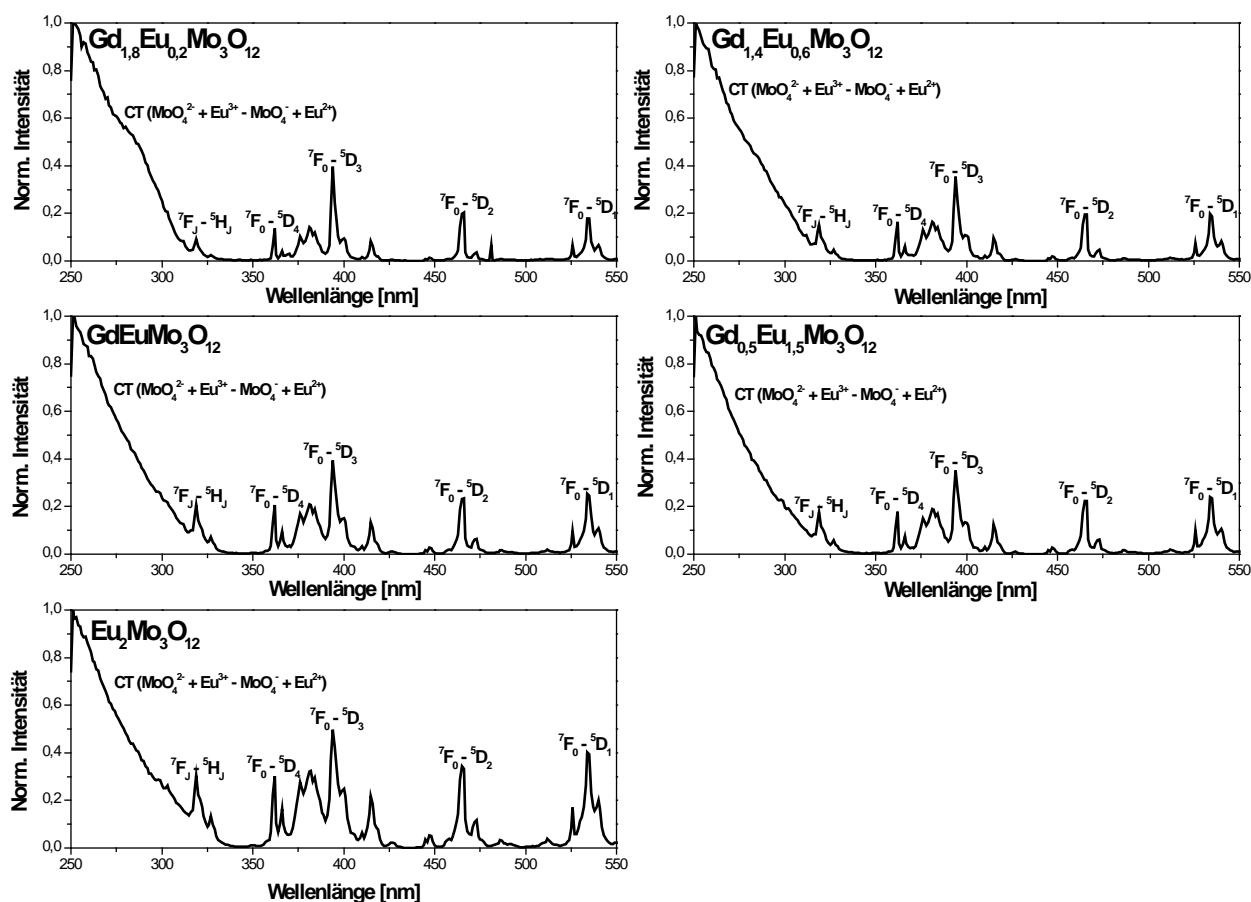


Abb. 4.55: Anregungsspektren von Zusammensetzungen der Mischkristallreihe $\text{Gd}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ ($\lambda_{\text{Em}} = 614 \text{ nm}$)

Alle Anregungsspektren zeigen neben der breiten CT-Bande, verursacht durch einen Elektronenübertrag vom MoO_4^{2-} -Ion auf das Eu^{3+} -Ion, auch noch zahlreiche ${}^7\text{F}_J - {}^5\text{D}_J$ bzw. ${}^7\text{F}_J - {}^5\text{H}_J$ -Übergänge des Eu^{3+} -Ions.

Wie zu erwarten, steigt die Intensität der $4f-4f$ -Übergänge mit größerer Eu^{3+} -Konzentration deutlich an.

Im Gegensatz zum System $\text{La}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ (s. a. Abb. 4.52) bleibt die Ladungsübertragungsbande im Wellenlängenbereich von 250-350 nm gegenüber den $4f-4f$ -Übergängen unabhängig von der Eu^{3+} -Konzentration dominierend.

Es ist an dieser Stelle davon auszugehen, dass das tetragonale $\text{Gd}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ im Gegensatz zu $\text{La}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ einen geringeren kovalenten Charakter aufweist, da die $4f$ -Übergänge des Eu^{3+} -Ions weniger stark ausgeprägt sind.

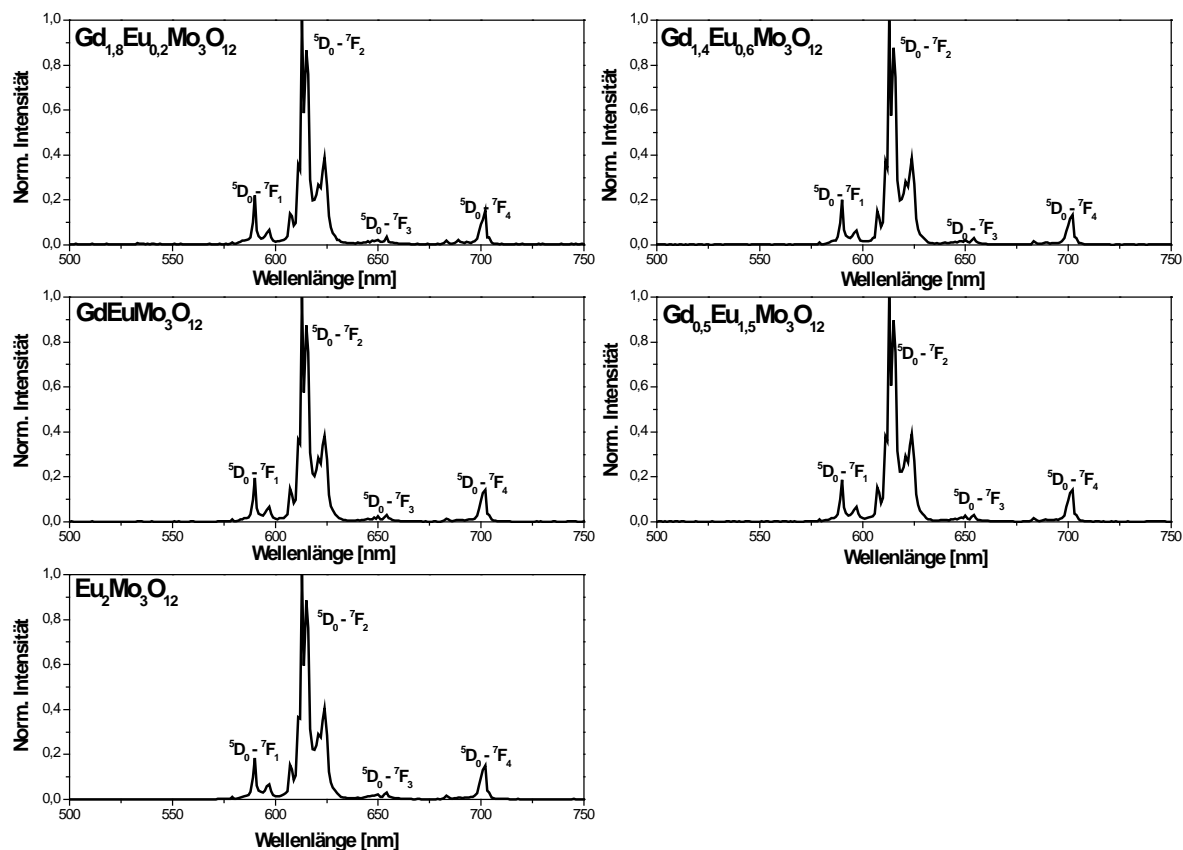


Abb. 4.56: Emissionsspektren von Zusammensetzungen der Mischkristallreihe $\text{Gd}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ ($\lambda_{\text{Ex}} = 465 \text{ nm}$)

Anhand der Emissionsspektren im Bereich der ${}^5\text{D}_0$ - ${}^7\text{F}_j$ -Übergänge in Abb. 4.56 sind mit steigendem Eu^{3+} -Gehalt keine signifikanten Unterschiede in Bezug auf Linienlage und Intensitätsverhältnisse festzustellen. Dies ist damit zu begründen, dass sich die kristallographische Lage des Eu^{3+} -Ions in der Mischkristallreihe nicht merklich verändert, da sowohl $\text{Gd}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ wie auch $\text{Eu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ in einer tetragonalen Struktur vorliegen.

Die optischen Eigenschaften der Konzentrationsreihe sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengefasst:

Tab. 4.11: Optische Eigenschaften von Zusammensetzungen aus der Mischkristallreihe $\text{Gd}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Mo}_3\text{O}_{12}$

Zusammensetzungen	Emissionsintegral von 500-750 nm	Quantenausbeute ($\lambda_{\text{Ex}} = 465 \text{ nm}$) [%]	Lumenäquivalent ($\lambda_{\text{Ex}} = 465 \text{ nm}$) [lm/W]
$\text{Gd}_{1,8}\text{Eu}_{0,2}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	7,45	36	282
$\text{Gd}_{1,4}\text{Eu}_{0,6}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	9,38	63	282
$\text{GdEuMo}_3\text{O}_{12}$	12,28	75	280
$\text{Gd}_{0,5}\text{Eu}_{1,5}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	9,58	62	279
$\text{Gd}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	8,94	60	278

Die Quantenausbeute und das Emissionsintegral steigen bis zu einem Eu^{3+} -Gehalt von 50% auf 75% an. Danach kommt es zu einer konzentrationsbedingten Löschung der Lumineszenz. Wird die Eu^{3+} -Konzentration zu hoch, dann wird Energie von einem angeregten Eu^{3+} -Zustand auf den eines weiteren Eu^{3+} -Ions in unmittelbarer Nachbarschaft übertragen [9]. Dieser Energietransport pflanzt sich so lange fort, bis ein Defekt im Kristallgitter erreicht wird und die Anregungsenergie durch strahlungslose Rekombination verloren geht.

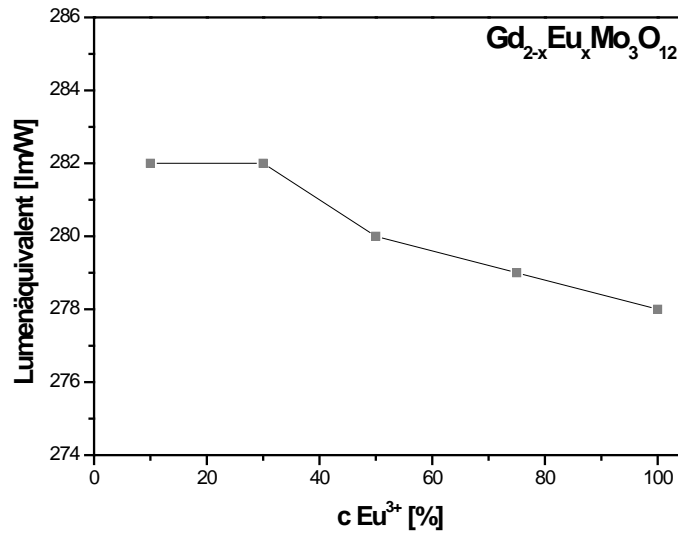


Abb. 4.57: Lumenäquivalent in Abhängigkeit vom Eu^{3+} -Gehalt im $\text{Gd}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ -Gitter

Das Lumenäquivalent verändert sich kaum, da es durch höhere Eu^{3+} -Konzentration zu keiner merklichen Veränderung der spektralen Verteilung kommt.

4.3.6 Mischkristalle von $\text{Gd}_2\text{Mo}_{3-x}\text{W}_x\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ und deren optische Eigenschaften

In dem folgenden Kapitel soll geklärt werden, inwieweit die Substitution von Molybdän durch Wolfram im Kristallgitter einen Einfluss auf die optischen Eigenschaften hat. Dazu wurde $\text{Gd}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ mit 5% Eu^{3+} dotiert und das Mo^{6+} in 10%-Schritten durch W^{6+} ersetzt. Die Entscheidung fiel an dieser Stelle für das System $\text{Gd}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, da es mit Eu^{3+} aufgrund des nahezu identischen Ionenradius zur Bildung nur einer Phase kommen sollte.

Pulverdiffraktometrie

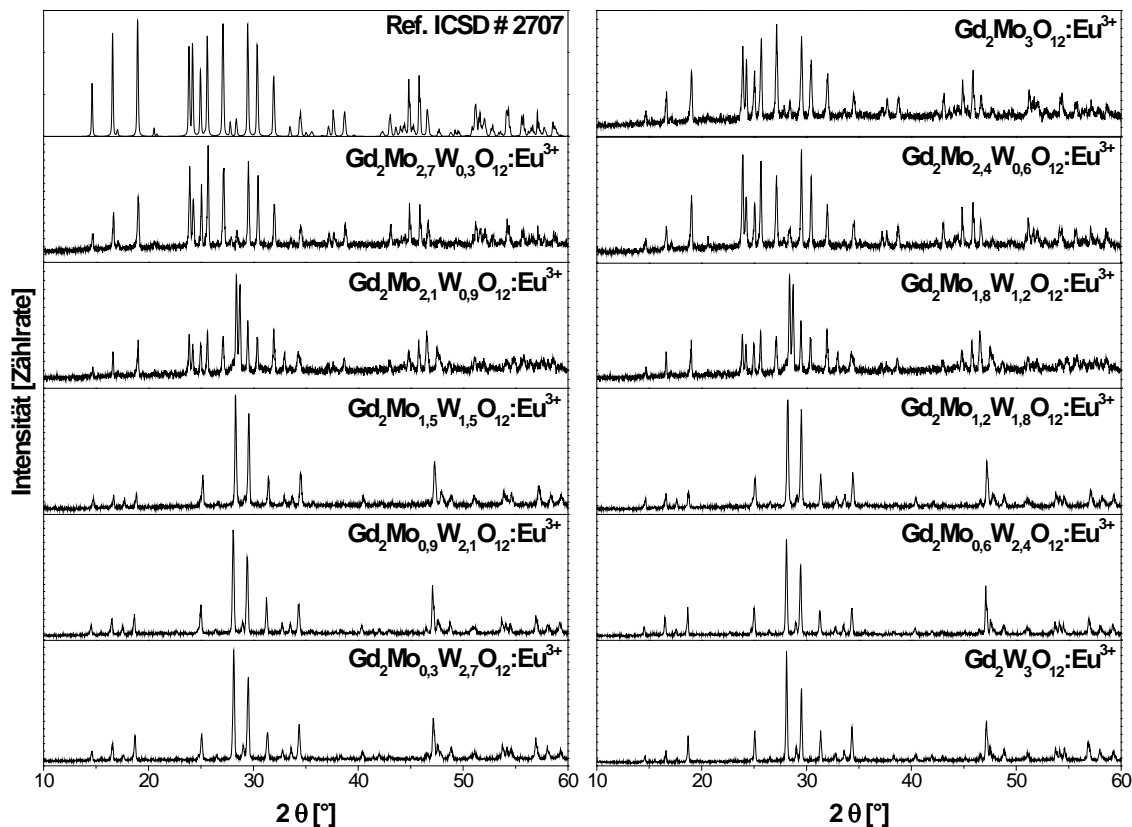


Abb. 4.58: Pulverdiffraktogramme von Zusammensetzungen der Mischkristalle $\text{Gd}_2\text{Mo}_{3-x}\text{W}_x\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ 5% ($x = 0-3$)

Anhand der Pulverdiffraktogramme in Abb. 4.58 ist zu erkennen, dass $\text{Gd}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ und $\text{Gd}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ in zwei unterschiedlichen Modifikationen kristallisieren. $\text{Gd}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ kristallisiert in einem tetragonalen, $\text{Gd}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ hingegen in einem monoklinen Kristallsystem.

Ab einem W-Gehalt von 30% entsteht eine Phase, bestehend aus beiden Modifikationen. Mit W-Konzentrationen größer als 50% liegt nur noch die monokline Struktur von $\text{Gd}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ vor.

Im tetragonalen $\text{Gd}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ befindet sich das Mo^{6+} -Ion auf zwei unterschiedlichen kristallographischen Positionen mit einer 4-fachen Koordination durch O^{2-} -Anionen. Für das Gd^{3+} -Ion ist nur eine mögliche Position mit einer 7-fachen Koordination mit Sauerstoff vorhanden [31]. Auch im monoklinen $\text{Gd}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ befindet sich das W^{6+} -Ion auf zwei verschiedenen Positionen im Gitter und ist tetragonal mit O^{2-} -Ionen koordiniert. Das Gd^{3+} -Ion befindet sich in 8-facher Koordination mit Sauerstoff auf einer kristallographischen Position. Interessant ist, dass es zu einem Phasenwechsel durch eine Substitution von Mo^{6+} mit W^{6+} kommt, da beide Ionen nahezu den gleichen Ionenradius ($\text{Mo} = 55 \text{ pm}$, $\text{W} = 56 \text{ pm}$) besitzen. Unter diesen Umständen wäre eigentlich keine Änderung der Kristallstruktur zu erwarten. Molybdän ist laut L. Pauling mit $\chi = 2,16$ weniger elektronegativer als Wolfram mit $\chi = 2,36$. Somit wird durch die Substitution von Mo^{6+} mit W^{6+} die Elektronendichte auf den umliegenden Sauerstoffanionen verringert, was offensichtlich zu einer Änderung der Kristallstruktur führt.

Reflexionsmessungen

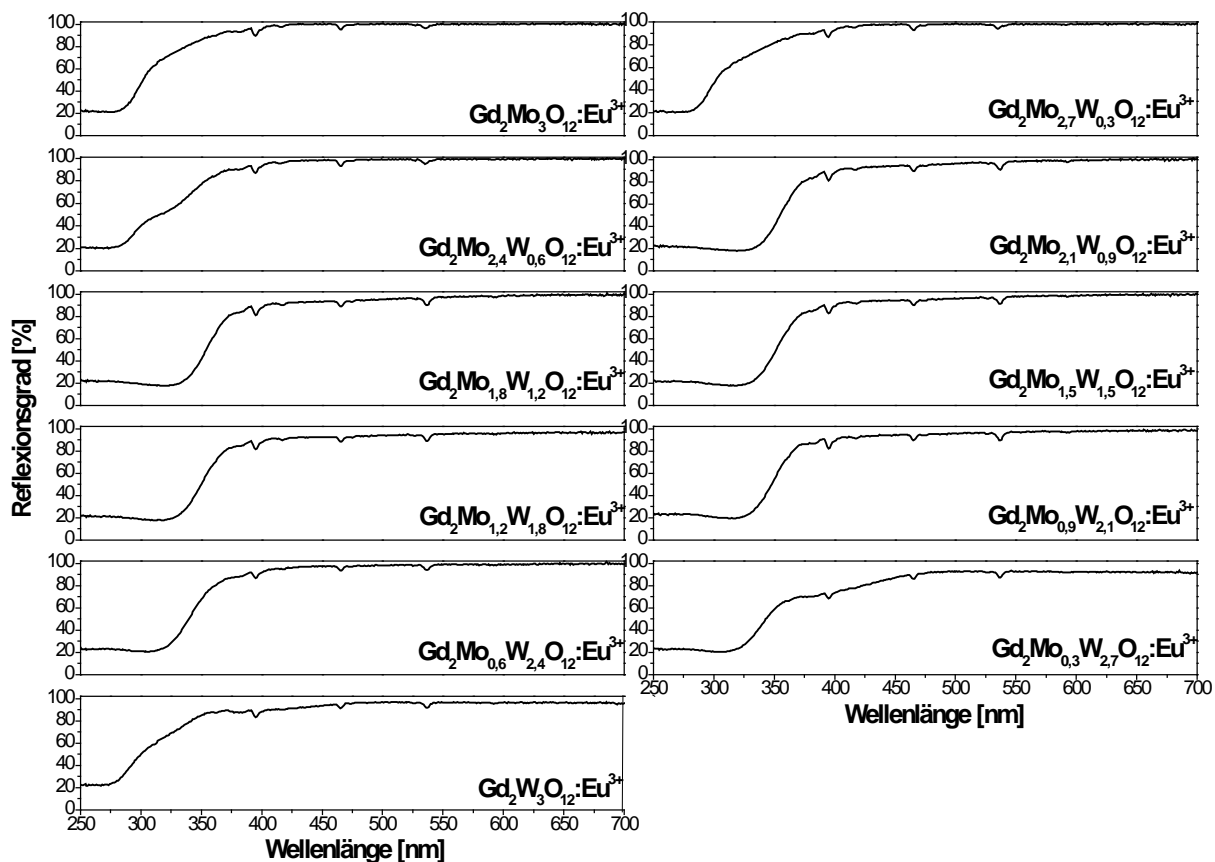


Abb. 4.59: Reflexionsspektren von Zusammensetzungen der Mischkristallreihe $\text{Gd}_2\text{Mo}_{3-x}\text{W}_x\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ (5%)

Alle Reflexionsspektren in Abb. 4.59 zeigen oberhalb von 550 nm eine hohe Reflektivität zwischen 90 und 100%. Mit steigendem W-Gehalt nimmt die Vergrauung jedoch leicht zu. Es ist also anzunehmen, dass in der monoklinen Phase leichter Defekte induziert werden als in der tetragonalen Phase.

Die Reflexion nimmt im Bereich der ${}^7\text{F}_0\text{-}{}^5\text{D}_J$ -Übergänge bei 394 nm (${}^7\text{F}_0\text{-}{}^5\text{D}_3$), 465 nm (${}^7\text{F}_0\text{-}{}^5\text{D}_2$) und 535 nm (${}^7\text{F}_0\text{-}{}^5\text{D}_1$) ab. Jedoch ist der Rückgang der Reflexion bei dieser Probenreihe relativ gering, da nur 5% Gd^{3+} durch Eu^{3+} substituiert wurden.

Bei einigen Mischkristallen, wie z. B. beim $\text{Gd}_2\text{Mo}_{0,3}\text{W}_{2,7}\text{Mo}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$, zeigt die Absorptionskante der CT-Bande einen weniger steilen Verlauf, als dies z. B. beim $\text{Gd}_2\text{Mo}_{2,1}\text{W}_{0,9}\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ der Fall ist. Diese „Vergrauung“ im Wellenlängenbereich von 350-480 nm wird durch Gitterstörungen verursacht. Es kommt hier zum so genannten Urbach-Tailing, d. h. zur Absorption durch Defekte innerhalb des Kristallgitters [32]. Im Idealfall, also einem defektfreien Kristallgitter, würde die Absorptionskante steil verlaufen. Es

ist jedoch extrem aufwändig, defektarme Wirtsgitter zu synthetisieren, so dass alle Leuchtstoffe mehr oder weniger defektbedingte Löschung der Lumineszenz zeigen.

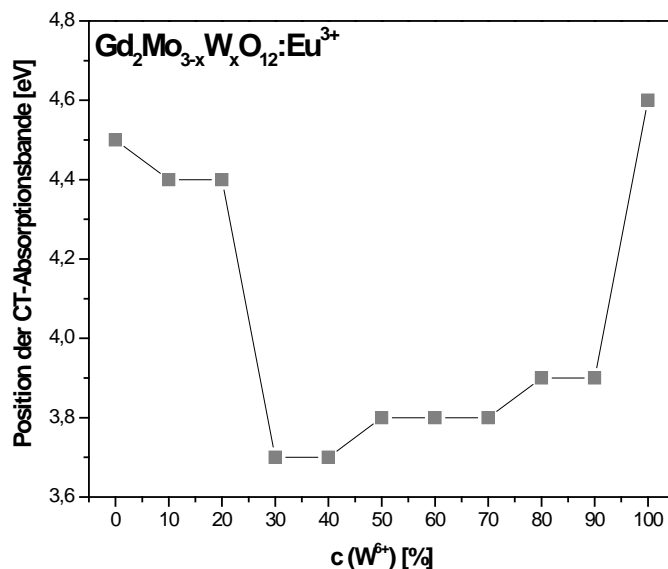


Abb. 4.60: Position der CT-Absorptionsbande in Abhängigkeit von der W⁶⁺-Konzentration

Wird die Position der CT-Bande vom Gd₂Mo₃O₁₂:Eu³⁺ mit der von Gd₂W₃O₁₂:Eu³⁺ verglichen (Abb. 4.60), so ist festzustellen, dass es beim Wolframgitter zu einer geringfügigen Verschiebung in den kurzwelligen Bereich des Spektrums kommt. Dies bedeutet, dass für einen Energietransfer vom WO₄²⁻ auf das Eu³⁺ mehr Energie als für eine Übertragung von MoO₄²⁻ auf Eu³⁺ benötigt wird.



Abb. 4.61: Gemittelte Bindungslängen in Gd₂Mo₃O₁₂:Eu³⁺ und Gd₂W₃O₁₂:Eu³⁺

Die genauere Betrachtung der gemittelten Bindungslängen im Gd₂Mo₃O₁₂:Eu³⁺ bzw. Gd₂W₃O₁₂:Eu³⁺ erklärt die leichte Blauverschiebung um 0,1 eV, da der Bindungsabstand zwischen Eu³⁺ und O²⁻ im Gd₂W₃O₁₂ um 7 pm länger ist.

Viel auffälliger ist die Rotverschiebung der CT-Bande um 0,8 eV, sobald nur 10% W⁶⁺ durch Mo⁶⁺ substituiert werden. Diese Verschiebung zu größeren Wellenlängen setzt sich auch bei höheren Mo⁶⁺-Gehalten fort.

Durch den Einbau von Mo^{6+} in das monokline $\text{Gd}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ kommt es im Wesentlichen zu zwei Änderungen, die zur Rotverschiebung der CT-Bande beitragen:

- Verringerung des Bindungsabstandes zwischen Eu^{3+} und der $(\text{W},\text{Mo})\text{O}_4^{2-}$ -Einheit
- Geringere Elektronegativität von Molybdän ($\chi = 2,16$) gegenüber Wolfram ($\chi = 2,16$) (nach L. Pauling)

Durch diese beiden Effekte wird die benötigte Energie für den Energietransfer vom $(\text{W},\text{Mo})\text{O}_4^{2-}$ -Ion auf das Eu^{3+} -Ion um bis zu 1,1 eV reduziert. Dies bedeutet, der kovalente Charakter der $\text{Eu}-(\text{W},\text{Mo})\text{O}_4^{2-}$ -Bindung steigt durch die teilweise Substitution von W^{6+} durch Mo^{6+} .

Diese Aussage kann jedoch nur für die monokline Modifikation Gültigkeit haben, da in der tetragonalen Phase, d. h. bei einem Mo-Gehalt zwischen 100 und 80%, keine merkliche Rotverschiebung des CT-Überganges zu beobachten ist.

Fluoreszenzmessungen

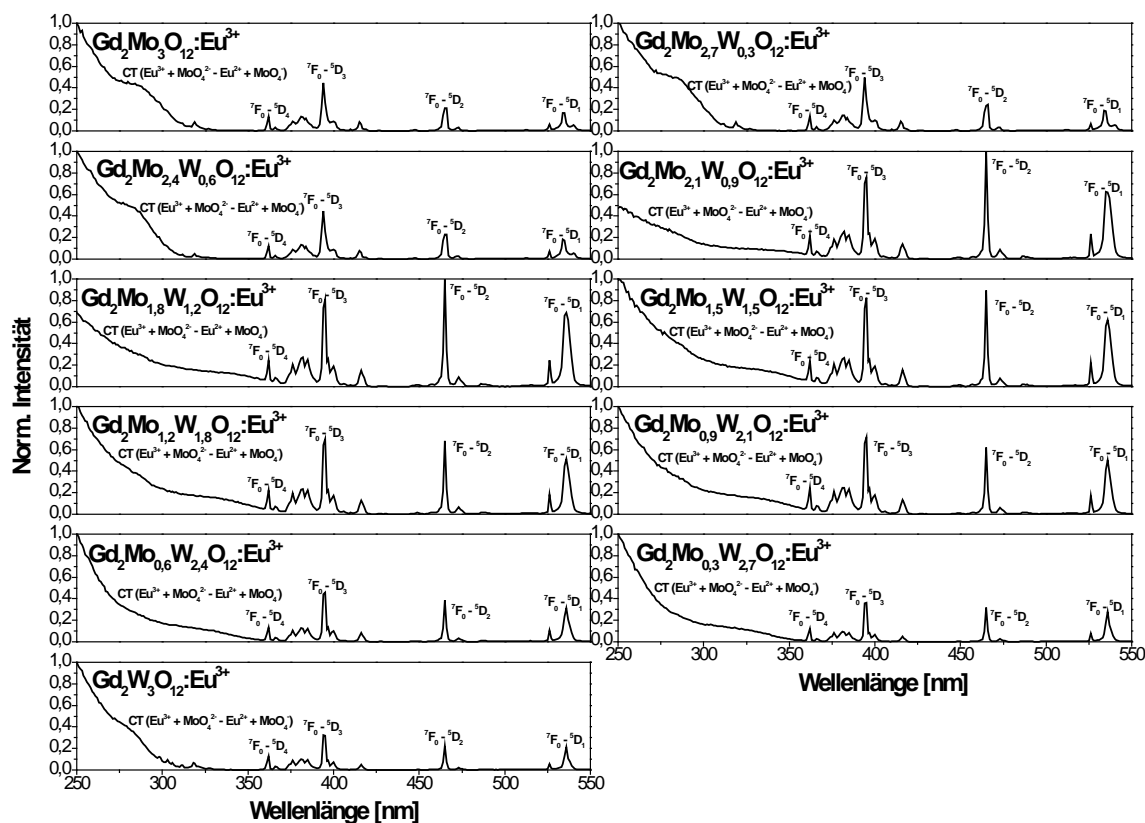


Abb. 4.62: Anregungsspektren von Zusammensetzungen der Mischkristallreihe $\text{Gd}_2\text{Mo}_{3-x}\text{W}_x\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ ($\lambda_{\text{Em}} = 614 \text{ nm}$)

Die Anregungsspektren in Abb. 4.62 zeigen neben der CT-Bande intensive $4f-4f$ -Übergänge des Eu^{3+} -Ions.

Wie schon bei den Reflexionsspektren ist auch hier mit dem Phasenwechsel von tetragonal nach monoklin ab einem W-Gehalt von 30% eine deutliche Verbreiterung der CT-Absorptionsbande zu erkennen. Neben dieser Rotverschiebung ist noch eine Verstärkung der $4f-4f$ -Übergänge des Eu^{3+} -Ions zu beobachten.

Durch den Phasenwechsel und die Substitution von W^{6+} mit Mo^{6+} wird der kovalente Charakter der Eu-O-Bindung deutlich erhöht und somit nimmt die Intensität der eigentlich verbotenen ${}^7\text{F}_0-{}^5\text{D}_J$ -Übergänge des Eu^{3+} -Ions an Intensität zu. Der Phasenwechsel von tetragonal nach monoklin scheint jedoch eine untergeordnete Rolle zu spielen, da im reinen monoklinen $\text{Gd}_2\text{W}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ keine Verbreiterung der CT-Bande bzw. ein Anstieg der $4f-4f$ -Übergänge zu beobachten ist.

Dies bedeutet, dass durch den Einbau des weniger elektronegativen Molybdäns in die Struktur des monoklinen $\text{Gd}_2\text{W}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ die Elektronendichte auf den umliegenden Sauerstoffanionen steigt und dadurch der kovalente Charakter der Eu-O-Bindung zunimmt.

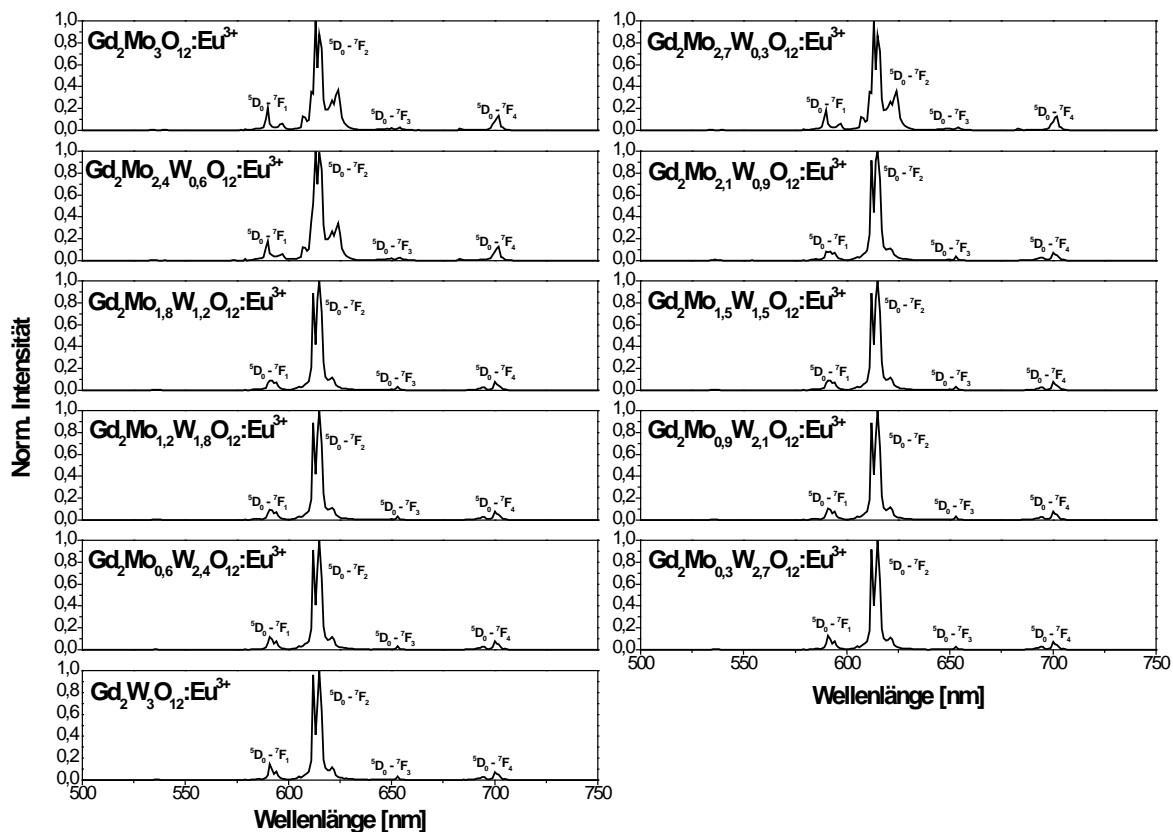


Abb. 4.63: Emissionsspektren von Zusammensetzungen der Mischkristallreihe $\text{Gd}_2\text{Mo}_{3-x}\text{W}_x\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ ($\lambda_{\text{Ex}} = 465 \text{ nm}$)

Die Emissionsspektren der Mischkristallreihe $\text{Gd}_2\text{Mo}_{3-x}\text{W}_x\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ ($x = 0; 0,3; 0,6; \dots 3,0$) zeigen alle charakteristischen $4f-4f$ -Übergänge des Eu^{3+} -Ions. Jedoch verändert sich die spektrale Verteilung mit steigendem W-Gehalt und dem damit einhergehendem Phasenwechsel vom tetragonalen zum monoklinen Kristallsystem.

Bei einem W-Gehalt unter 30% ist der ${}^5\text{D}_0-{}^7\text{F}_2$ -Übergang stärker aufgespalten. Es gibt drei Maxima bei 612 nm, 615 nm und 624 nm. Die Linie um 612 nm zeigt die höchste Intensität. Auch zeigt der ${}^5\text{D}_0-{}^7\text{F}_1$ -Übergang (590 nm) höhere Intensitäten. Es ist folglich davon auszugehen, dass sich innerhalb der tetragonalen Struktur das Eu^{3+} -Ion in einer kristallographischen Position mit höherer Symmetrie befindet. Der hypersensitive ${}^5\text{D}_0-{}^7\text{F}_4$ -Übergang steigt ebenfalls mit steigender Mo^{6+} -Konzentration im Kristallgitter und der damit verbundenen Phasenänderung von monoklin nach tetragonal.

Bei W-Konzentrationen größer als 30% ist die Linie des $^5D_0-^7F_2$ -Überganges zweifach aufgespalten. Es liegen zwei Maxima bei 611 und 615 nm vor. Die bei der tetragonalen Struktur recht ausgeprägte Linie um 624 nm weist hier nur geringe Intensitäten auf. Auch der $^5D_0-^7F_4$ -Übergang um 700 nm zeigt innerhalb der monoklinen Modifikation eine geringere Oszillatorstärke (Abb. 4.66).

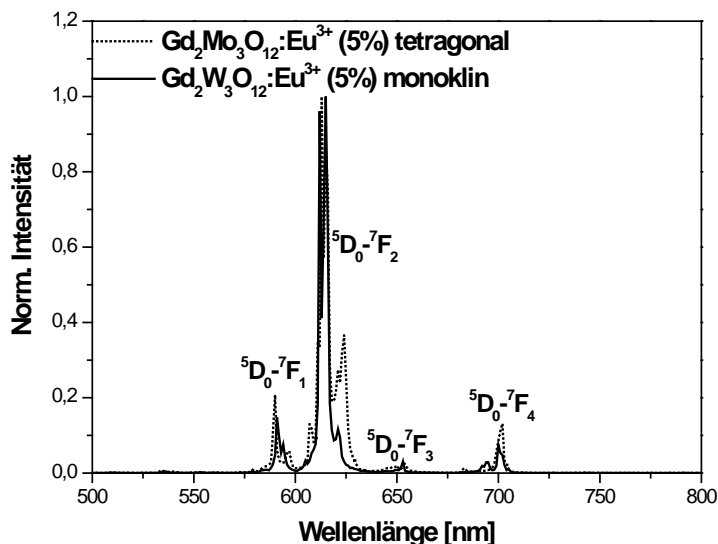


Abb. 4.64: Emissionsspektren von $Gd_2Mo_3O_{12}:Eu^{3+}$ und $Gd_2W_3O_{12}:Eu^{3+}$ ($\lambda_{Ex} = 465$ nm)

Diese Beobachtungen werden durch die berechneten Lumenäquivalente (Abb. 4.65) ebenfalls bestätigt.

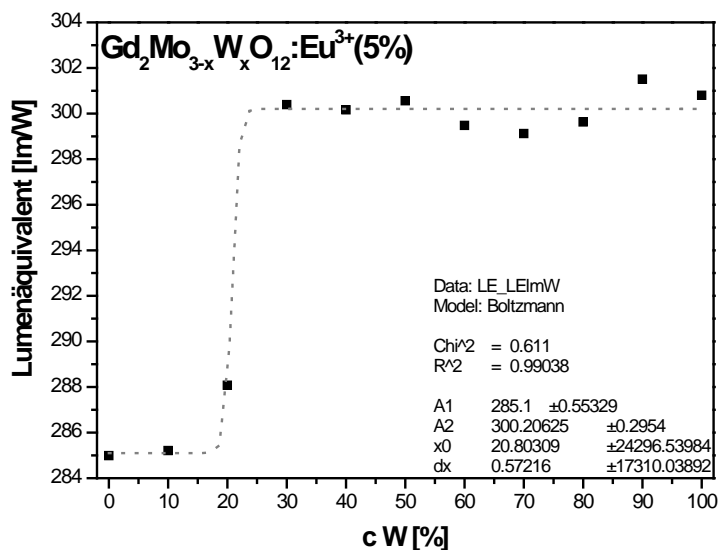


Abb. 4.65: Lumenäquivalent in Abhängigkeit von der Wolframkonzentration

Mit steigendem Wolframgehalt im Wirtsgitter kommt es zu einer Verlagerung der Linienschwerpunkte in den kurzwelligeren Bereich des Spektrums. Durch die Abnahme der Intensität des 5D_0 - 7F_4 -Überganges (700 nm) und die kurzwellige Verlagerung des 5D_0 - 7F_2 -Überganges nimmt das Lumenäquivalent mit dem Phasenwechsel zur monoklinen $Gd_2W_3O_{12}$ -Struktur deutlich zu.

Diese und weitere optische Eigenschaften sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengefasst:

Tab. 4.12: Optische Eigenschaften von Zusammensetzungen der Mischkristallreihe $Gd_2Mo_{3-x}W_xO_{12}:Eu^{3+}$

Zusammensetzung	Emissionsintegral von 500-750 nm	Quantenausbeute ($\lambda_{ex} = 465$ nm) [%]	Lumenäquivalent ($\lambda_{ex} = 465$ nm) [lm/W]
$Gd_{1,9}Eu_{0,1}Mo_3O_{12}$	8,89	80	285
$Gd_{1,9}Eu_{0,1}Mo_{2,7}W_{0,3}O_{12}$	8,72	71	285
$Gd_{1,9}Eu_{0,1}Mo_{2,4}W_{0,6}O_{12}$	7,83	62	288
$Gd_{1,9}Eu_{0,1}Mo_{2,1}W_{0,9}O_{12}$	9,51	85	299
$Gd_{1,9}Eu_{0,1}Mo_{1,8}W_{1,2}O_{12}$	6,69	71	300
$Gd_{1,9}Eu_{0,1}Mo_{1,5}W_{1,5}O_{12}$	6,67	70	300
$Gd_{1,9}Eu_{0,1}Mo_{1,2}W_{1,8}O_{12}$	6,72	72	299
$Gd_{1,9}Eu_{0,1}Mo_{0,9}W_{2,1}O_{12}$	6,89	75	299
$Gd_{1,9}Eu_{0,1}Mo_{0,6}W_{2,4}O_{12}$	6,81	72	298
$Gd_{1,9}Eu_{0,1}Mo_{0,3}W_{2,7}O_{12}$	6,74	71	302
$Gd_{1,9}Eu_{0,1}W_3O_{12}$	7,12	75	301

Die Quantenausbeuten verlaufen innerhalb der Mischkristallreihe nicht linear. Die besten optischen Eigenschaften zeigen die reinen Wirtsgitter sowie ein Mischkristall der Zusammensetzung $Gd_{1,9}Eu_{0,1}Mo_{2,1}W_{0,9}O_{12}$. Innerhalb dieser Mischphase wird sogar eine Quantenausbeute um 85% erreicht. Dies könnte mit der Bildung von Eutektika während des Heizprozesses und einer damit einhergehenden erhöhten Kristallinität des Pulvers zu erklären sein.

4.4 Vergleich der optischen Eigenschaften von Eu^{3+} -dotierten Ln_2MoO_6 , $\text{Ln}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ und $\text{Ln}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{La, Gd}$)

In diesem Kapitel sollen die optischen Eigenschaften der synthetisierten Wirtsgitter verglichen und ihre mögliche Verwendung als rote Linienemitter in weißen pcLEDs diskutiert werden. Hierfür soll im Wesentlichen auf die drei folgenden Eigenschaften eingegangen werden:

Rückgang der Reflektivität im Bereich des ${}^7\text{F}_0$ - ${}^5\text{D}_2$ -Überganges

Die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Eu^{3+} -dotierten Molybdatwirtsgitter sollen in blauen LEDs in Kombination mit $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ eingesetzt werden. Hierzu ist in erster Linie eine intensive Absorption im Wellenlängenbereich des blau emittierenden (Al,In,Ga)N-Halbleiters notwendig. Da diese Halbleiter im Bereich von 450-470 nm emittieren, ist der ${}^7\text{F}_0$ - ${}^5\text{D}_2$ -Übergang des Eu^{3+} -Ions von großer Wichtigkeit, weil dieser bei 465 nm liegt.

Daher werden zunächst die Reflexionsspektren näher betrachtet und der Rückgang der Reflexion im Bereich ${}^7\text{F}_0$ - ${}^5\text{D}_2$ -Überganges bei 465 nm bestimmt. Dieser Wert ist nicht als absolut anzusehen, da die Absorption nicht nur durch den $4f$ - $4f$ -Übergang, sondern auch durch Defekte und Verunreinigungen innerhalb des Kristallgitters verursacht werden kann. Jedoch lassen sich durch Betrachtung dieser Werte schon Aussagen über die Eignung als Emittermaterial in pcLEDs machen.

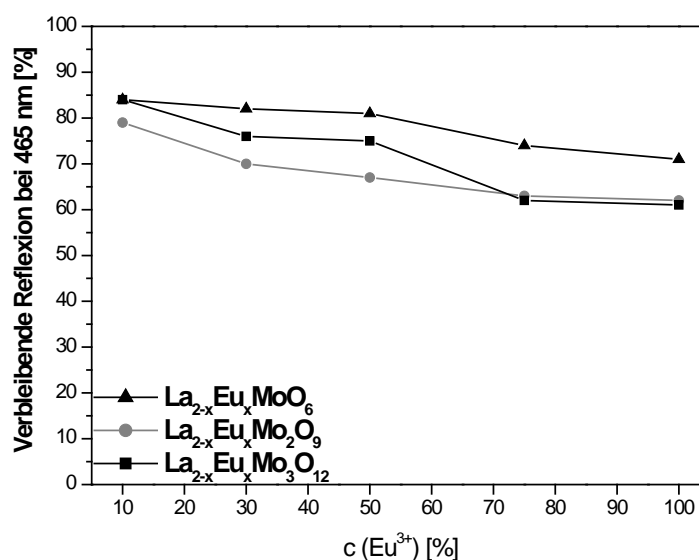


Abb. 4.66: Verbleibende Reflexion im Bereich des ${}^7\text{F}_0$ - ${}^5\text{D}_2$ -Überganges (465 nm)

Wie in Abb. 4.66 zu erkennen ist, nimmt die Reflexion bei allen Lanthanmolybdatgittern mit steigendem Eu^{3+} -Gehalt ab. Eine maximale Absorption wird ab 75% Eu^{3+} im Wirtsgitter erzielt. Das kubische $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9:\text{Eu}^{3+}$ zeigt den intensivsten Rückgang der Reflexion im Bereich des ${}^7\text{F}_0\text{-}{}^5\text{D}_2$ -Überganges. Bei diesem System werden bis zu 40% des einfallenden blauen Lichtes absorbiert. Aufgrund der unterschiedlichen Ionenradien von La^{3+} und Eu^{3+} kommt es bei allen Systemen ab einem Eu^{3+} -Gehalt von 50-75% zu einem Phasenwechsel. Dieser geht mit einem steigenden Abfall des Reflexionsvermögens einher.

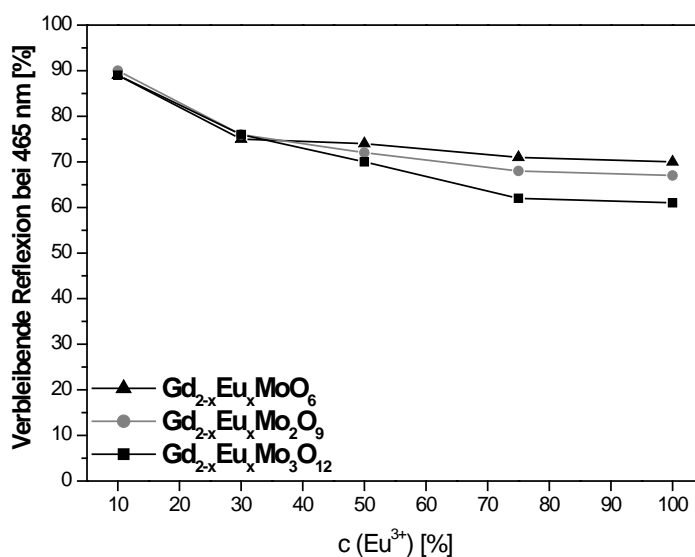


Abb. 4.67: Reflexionsgrad im Bereich des ${}^7\text{F}_0\text{-}{}^5\text{D}_2$ -Überganges (465 nm)

Auch die Gd^{3+} -haltigen Molybdate zeigen mit steigender Eu^{3+} -Konzentration einen deutlichen Rückgang des Reflexionsvermögens im Bereich um 465 nm (Abb. 4.67). Die Abnahme der Reflexion verläuft zwischen einem Eu^{3+} -Gehalt von 10 und 30% zunächst recht steil und flacht mit höheren Eu^{3+} -Konzentrationen ab.

Eine maximale Absorption im Bereich des ${}^7\text{F}_0\text{-}{}^5\text{D}_2$ -Überganges wird im System $\text{Gd}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ erzielt. Bei einem Eu^{3+} -Gehalt ab 75% nimmt die Reflexion des blauen Lichtes um bis zu 40% ab.

Ob das Absorptionsvermögen dieser Proben für eine Anwendung als rote Linienemitter in blauen Dioden ausreicht, sollen die nachfolgenden Berechnungen der Quantenausbeute unter 465 nm Anregung zeigen.

Berechnete Quantenausbeuten aus den Emissions- und Reflexionsspektren

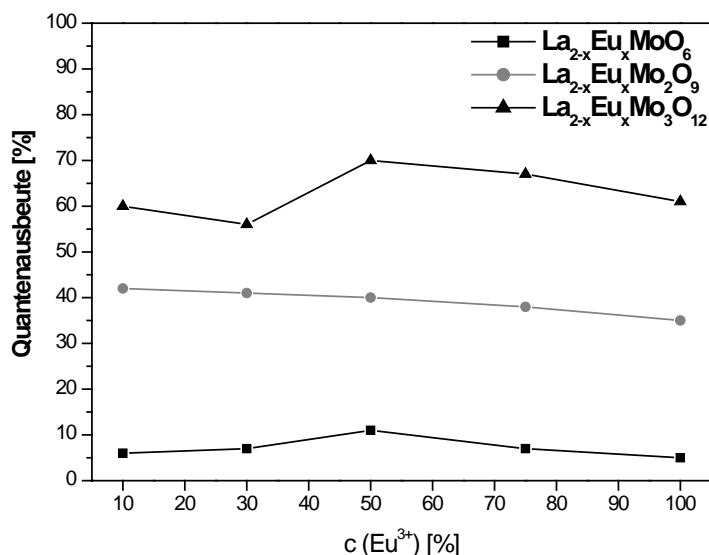
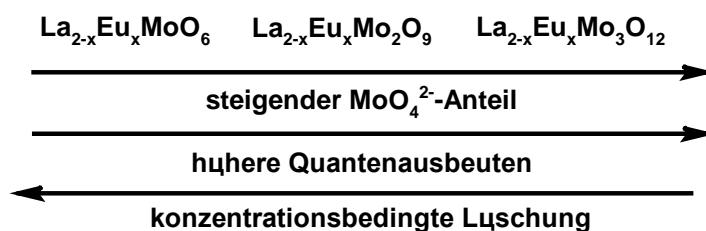


Abb. 4.68: Quantenausbeute 465 nm Anregung

Beim Vergleich der Quantenausbeuten (Abb. 4.68) der Eu³⁺-dotierten Lanthanmolybdate ist zu erkennen, dass diese mit höherem Molybdänanteil deutlich ansteigt. Maximale Quantenausbeuten von 75% werden in dem Mischkristall La₁Eu₁Mo₃O₁₂ erzielt.

Wie bereits im Kapitel 2.10.2 diskutiert, erhöhen die großen tetraedrischen MoO₄²⁻-Baugruppen im Kristallgitter den Abstand zwischen den Eu³⁺-Ionen. Somit wird eine konzentrationsbedingte Löschung durch Energietransfer zwischen den Eu³⁺-Ionen weitgehend verhindert. Dadurch ist es möglich, hohe Quantenausbeuten auch bei Europiumgehalten größer als 10% zu erzielen. Eine konzentrationsbedingte Löschung setzt bei allen hier dargestellten Wirtsgittern erst bei einer Eu³⁺-Konzentrationen oberhalb von 50% ein.

Vom La₂MoO₆ über das La₂Mo₂O₉ zum La₂Mo₃O₁₂ wird im Verhältnis zur La³⁺- bzw. Eu³⁺-Konzentration die Anzahl an MoO₄²⁻-Tetraedern größer. Dadurch wird die Wahrscheinlichkeit einer konzentrationsbedingten Löschung geringer und die Lichtausbeute steigt an.

Abb. 4.69: Schematische Darstellung der Zusammenhänge zwischen Quantenausbeute und MoO₄²⁻-Gehalt

Bei anderen Eu^{3+} -aktivierten Leuchtstoffen wie z. B. $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, $\text{YBO}_3:\text{Eu}^{3+}$, $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ und $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ lässt sich hingegen mit solch hohen Dotierungsgraden keine Steigerung der Quantenausbeute erzielen.

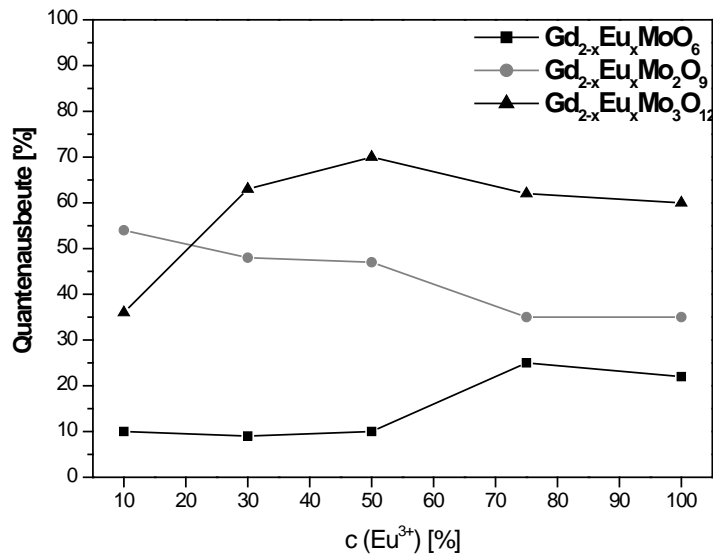


Abb. 4.70: Messung der Quantenausbeute unter Anregung von 465 nm

Auch bei den Eu^{3+} -dotierten Gadoliniummolybdaten ist ein ähnlicher Verlauf der Quantenausbeute zu den La^{3+} -haltigen Molybdatgittern zu beobachten (Abb. 4.70). Mit steigendem Eu^{3+} -Gehalt nimmt bis zu einer Konzentration von 50% bzw. 75% die Quantenausbeute stetig zu.

Die größte Effizienz wird hier ebenfalls in dem Gadoliniumtrimolybdat erreicht. Die höchste Quantenausbeute von 75% wird in diesem Wirtsgitter mit einem Eu^{3+} -Gehalt von 50 % erzielt. Größere Eu^{3+} -Konzentrationen führen sowohl beim $\text{Gd}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Mo}_2\text{O}_9$ wie auch im $\text{Gd}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ zu einer konzentrationsbedingten Löschung der Lumineszenz. Anders beim $\text{Gd}_{2-x}\text{Eu}_x\text{O}_6$, hier wird erst bei einer Eu^{3+} -Konzentration größer 75% eine Abnahme der Lumineszenzintensität beobachtet. Jedoch erreicht dieses meta-Molybdat aufgrund der geringeren Anzahl an MoO_4^{2-} -Tetraedern im Verhältnis zu den Gd^{3+} - bzw. Eu^{3+} -Ionen deutlich niedrigere Quantenausbeuten.

Es gilt also auch bei den Gadoliniummolybdaten der Trend: Je mehr raumfüllende MoO_4^{2-} -Tetraeder im Wirtsgitter vorhanden sind, desto größer sind die zu erreichenden Quantenausbeuten.

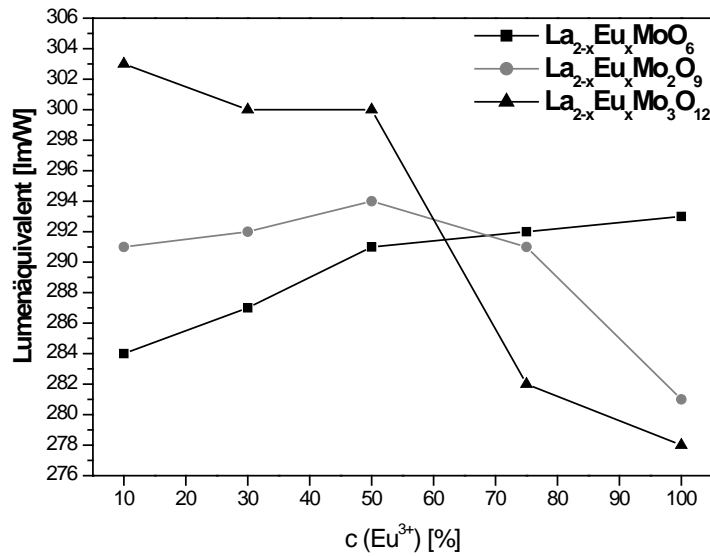
Berechnete Lumenäquivalente aus den gemessenen Emissionsspektren

Abb. 4.71: Lumenäquivalente der Eu³⁺-dotierten Lanthanmolybdate

Wie in Abb. 4.71 zu erkennen ist, nimmt das Lumenäquivalent beim Di- und Trimolybdat mit steigendem Eu³⁺-Gehalt deutlich ab. Beim La_{2-x}Eu_xMoO₆ hingegen ist ein gegenläufiger Trend zu beobachten: Hier kommt es zu einem leichten Anstieg des Lumenäquivalentes.

Diese Veränderung des Lumenäquivalentes ist offensichtlich auf einen Phasenwechsel innerhalb der Konzentrationsreihe zurückzuführen. Durch die fortschreitende Substitution der größeren La³⁺-Ionen mit kleineren Eu³⁺-Ionen ist bei allen drei Systemen ein Wechsel der Kristallstruktur zu beobachten. Dies hat eine Änderung der kristallographischen Position der Eu³⁺-Ionen zur Folge, wodurch sich die spektrale Verteilung der ⁵D₀-⁷F_J-Übergänge und damit auch das Lumenäquivalent ändert.

Das höchste Lumenäquivalent von 303 lm/W wird bei einer 10%igen Eu³⁺-Dotierung von La₂Mo₃O₁₂ erzielt. Aber auch die Probe mit einem Eu³⁺-Gehalt von 50% zeigt noch ein hohes Lumenäquivalent von 301 lm/W. Unter Berücksichtigung der Quantenausbeute (Abb. 4.70) ist LaEuMo₃O₁₂ für die Anwendung als roter Linienemitter in LEDs möglicherweise geeignet, da diese Zusammensetzung ein hohes Lumenäquivalent sowie Quantenausbeuten von 75% miteinander vereint.

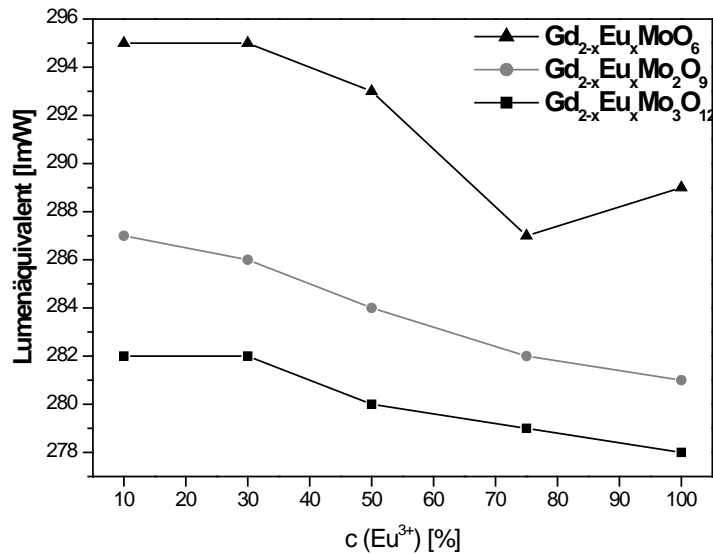


Abb. 4.72: Lumenäquivalente der Eu³⁺-dotierten Gadoliniummolybdate

Bei den Gd³⁺-haltigen Molybdaten ist im Vergleich zu den Lanthanmolybdaten ein gegenläufiger Trend zu beobachten.

Die Kurven in Abb. 4.72 zeigen, dass das Lumenäquivalent mit steigendem MoO₄²⁻-Gehalt im Kristallgitter abnimmt. Gd_{1,8}Eu_{0,2}MoO₆ weist mit 295 lm/W das höchste und Gd_{1,8}Eu_{0,2}Mo₃O₁₂ mit 282 lm/W das niedrigste Lumenäquivalent auf.

Bei allen Kristallsystemen sinkt das Lumenäquivalent mit steigender Eu³⁺-Konzentration stetig ab. Hier verläuft der Abfall nahezu linear, da es aufgrund der fast identischen Ionenradien von Gd³⁺ und Eu³⁺ zu keinem Phasenwechsel innerhalb der Konzentrationsreihe kommt.

Die Gd³⁺-haltigen Molybdate eignen sich nicht so gut als Leuchtstoff in warmweißen LEDs wie die Eu³⁺-dotierten Lanthanmolybdate. Zwar zeigt das Eu³⁺-dotierte Gd_{2-x}Eu_xMoO₆ ein hohes Lumenäquivalent von nahe 300 lm/W, jedoch sind die Quantenausbeuten mit 10-20% zu niedrig. Umgekehrt ist es möglich, mit dem System GdEuMo₃O₁₂ hohe Quantenausbeuten von 75% zu erzielen, jedoch ist das Lumenäquivalent dieses Materials mit 280 lm/W niedriger als von der vergleichbaren La³⁺-haltigen Probe mit 302 lm/W.

Es bleibt an dieser Stelle festzuhalten, dass sich einige der bis hierhin präparierten Proben als rote Linienemitter prinzipiell für die Anwendung in pcLEDs eignen. Die optischen Eigenschaften der effizientesten Zusammensetzung sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengefasst:

Zusammensetzung	Reflexionswert bei	Quantenausbeute (465 nm)	Lumenäquivalent (465 nm)
	465 nm [%]	[%]	[lm/W]
LaEuMo ₃ O ₁₂	76	75	302
GdEuMo ₃ O ₁₂	75	75	280

Die Reflexionswerte zeigen jedoch, dass die hier aufgeführten Leuchtstoffe das blaue Licht im Bereich des 7F_0 - 5D_2 -Überganges um 465 nm nur unzureichend absorbieren.

Ein weiteres Problem stellt die sehr schmalbandige Absorption der $4f$ - $4f$ -Übergänge dar, wodurch die benötigte Absorption ebenfalls verringert wird. Somit kommen hier zwei Effekte zusammen, die eine Eignung als LED Leuchtstoffe in Frage stellen. Es müssen also Wege gefunden werden, die Absorption der vom LED-Halbleiter ausgehenden Strahlung zu erhöhen. Hierzu kommen zwei Konzepte in Frage:

- Verbreiterung der $4f$ - $4f$ -Übergänge
- Synthese von Molybdatgittern, die auch bei Eu^{3+} -Gehalten größer 50% keine konzentrationsbedingte Löschung zeigen, um somit das Absorptionsvermögen zu verbessern

Die Verbreiterung der $4f$ - $4f$ -Übergänge ist nicht ohne weiteres möglich, da die f -Orbitale der seltenen Erden durch die umliegenden d -Orbitale gut abgeschirmt werden, um eine Beeinflussung der spektralen Lage oder gar eine Verbreiterung der Linienemission zu erzielen.

Aus diesem Grund werden im letzten Teil der Arbeit alternative Molybdatwirtsgitter, insbesondere die Alkalimolybdate mit der allgemeinen Zusammensetzung $\text{MLnMo}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{3+}$ ($M = \text{Li, Na, K, Rb}$ und Cs) synthetisiert und auf ihre optischen Eigenschaften hin untersucht.

4.5 MLnMo_2O_8

In diesem Kapitel der Arbeit soll das System MLnMo_2O_8 ($M = \text{Li, Na, K, Rb}$ und Cs , $\text{Ln} = \text{La}$ und Eu) näher diskutiert werden. Bereits im Jahre 1988 berichteten G. Blasse et al. über die optischen Eigenschaften von $\text{MEu(W,Mo)}_2\text{O}_8$ ($M = \text{Li, Na, K, Rb}$ und Cs) [34]. Die meisten dieser Verbindungen kristallisieren in der Scheelitstruktur und zeigen im Anregungsspektrum für Eu^{3+} -Leuchtstoffe ungewöhnlich intensive ${}^7\text{F}_0$ - ${}^5\text{D}_J$ -Übergänge. Dabei ist zu beobachten, dass die Materialien trotz eines Eu^{3+} -Gehaltes von 100% nur eine sehr geringe konzentrationsbedingte Löschung zeigen. Diese Eigenschaft könnte eine Anwendung als rote Linienemitter in UV-A- bzw. blauen InGaN-LEDs ermöglichen.

Im Jahre 2007 veröffentlichten C. H. Chiu et al. und Z. Wang et al. Arbeiten über $\text{LiEu(Mo,W)}_2\text{O}_8$ und $\text{NaEuMo}_2\text{O}_8$ und stellten in diesen eine grundsätzliche Verwendungsmöglichkeit dieser Materialien als rote Linienemitter in Licht emittierenden Dioden in Aussicht [35, 36].

Auch in dieser Arbeit werden auf den nachfolgenden Seiten die Alkalimolybdate zunächst allgemein betrachtet. Anschließend wird das System $\text{LiLnMo}_2\text{O}_8$ ($\text{Ln} = \text{La, Pr-Ln}$ und Y) sowie $\text{LiLa}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Mo}_2\text{O}_8$ vertiefend diskutiert und ein Weg zur Optimierung von $\text{LiEuMo}_2\text{O}_8$ aufgezeigt.

4.5.1 Phasengrenzen der Strukturen $M\text{LaMo}_2\text{O}_8$ ($M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ und Cs)

Die aus den La_2O_3 , MoO_3 und Alkalikarbonaten über Festkörperreaktionen synthetisierten Proben wurden zunächst mittels Pulverdiffraktometrie näher charakterisiert, um deren Kristallstruktur zu ermitteln.

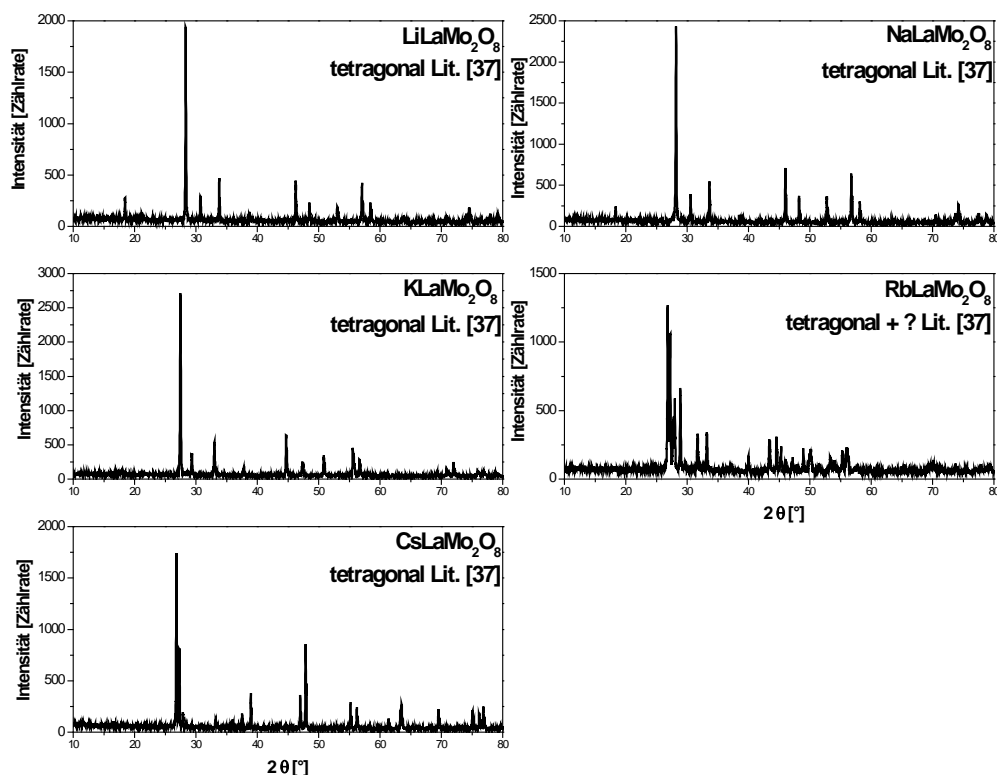


Abb. 4.73: Pulverdiffraktogramme der Verbindungen $M\text{LaMo}_2\text{O}_8$ ($M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$)

Anhand der Pulverdiffraktogramme in Abb. 4.73 ist zu erkennen, dass die Alkalimolybdate bis auf die rubidiumhaltige Variante in derselben Modifikation kristallisieren. $\text{LiLaMo}_2\text{O}_8$, $\text{NaLaMo}_2\text{O}_8$, KLaMo_2O_8 und $\text{CsLaMo}_2\text{O}_8$ bilden die tetragonale Scheelitstruktur. Auch $\text{RbLaMo}_2\text{O}_8$ kristallisiert in der tetragonalen Form, jedoch konnte diese in dieser Arbeit nicht phasenrein hergestellt werden [37].

Im Falle der Li^+ -, Na^+ - und K^+ -haltigen Lanthanbismolybdate befinden sich die La^{3+} -Ionen wie auch die Alkalimetallionen in einer identischen oktaedrischen Koordination mit den umgebenden O^{2-} -Anionen. Laut Blasse et al. weisen die La^{3+} -Ionen in diesen Kristallgittern eine Fehlordnung auf [34]. Es handelt sich hier um so genannte Frenkel-Defekte, d. h. ein Teil der La^{3+} -Ionen besetzt nicht die normale Position, sondern befindet sich auf

Zwischengitterplätzen, die durch kovalente Wechselwirkungen mit den umliegenden MoO_4^{2-} -Tetraedern stabilisiert werden [38]. Es ist bereits an dieser Stelle davon auszugehen, dass diese Defekte einen Einfluss auf die optischen Eigenschaften der Eu^{3+} -dotierten Wirtsgitter haben werden.

Im $\text{RbLaMo}_2\text{O}_8$ und $\text{CsLaMo}_2\text{O}_8$ sind Rb^+ , Cs^+ und La^{3+} 8-fach mit Sauerstoff koordiniert, jedoch gibt es hier keine Fehlordnung. Das La^{3+} -Ion ist gegenüber Rb^+ und Cs^+ zwar ebenfalls 8-fach koordiniert, es kommt aber zu Differenzen in der kristallographischen Position [34, 37].

4.5.2 Optische Eigenschaften der undotierten Wirtsgitter

Zur näheren optischen Charakterisierung wurde die Reflektivität undotierter MLaMo_2O_8 -Gitter ($M = \text{Li, Na, K, Rb}$ und Cs) in dem Wellenlängenbereich von 250-800 nm bestimmt. Somit konnte die energetische Lage der Bandlücke ermittelt werden.

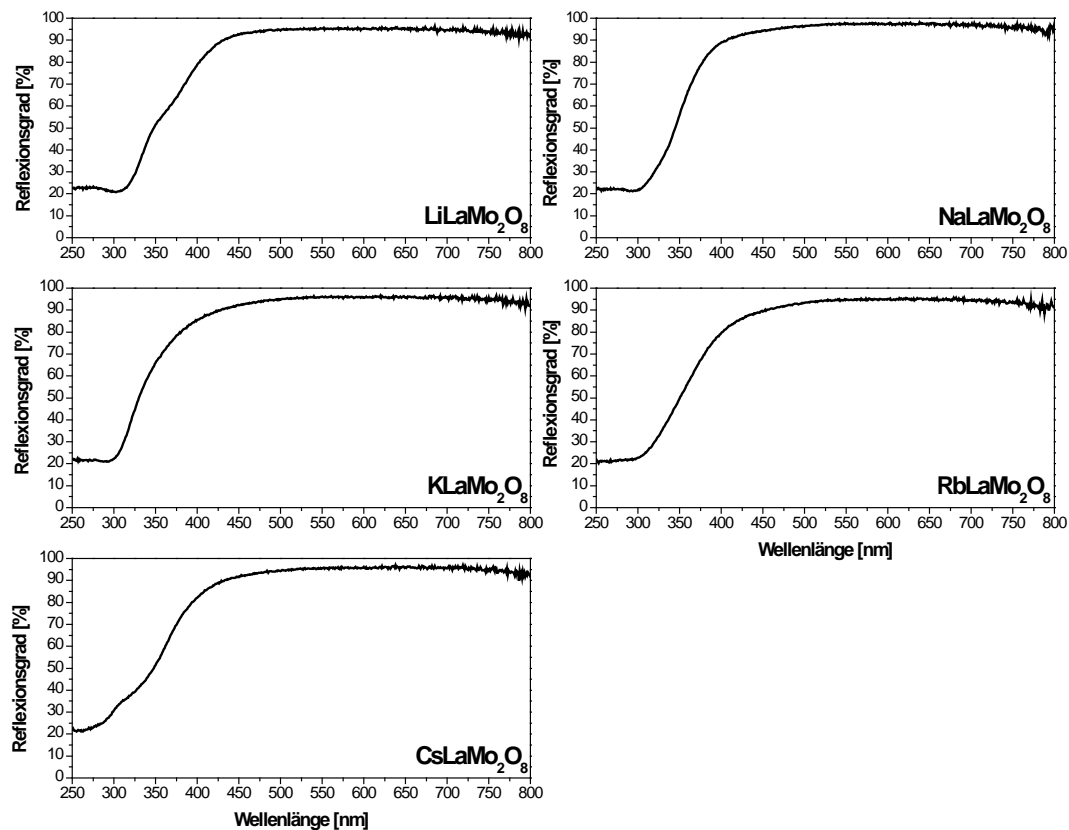


Abb. 4.74: Reflexionsspektren der Verbindungen MLaMo_2O_8 ($M = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$)

Die Reflexionsspektren zeigen bei allen Wirtsgittern oberhalb von 400 nm eine hohe Reflektivität größer 95%. Dies bedeutet, dass alle Pulver eine nahezu weiße Körperfarbe aufweisen. Es ist somit zunächst davon auszugehen, dass die hier hergestellten Materialien nur eine geringe Defektdichte aufweisen. Selbst das $\text{RbLaMo}_2\text{O}_8$ zeigt keine Vergrauung, obwohl es laut Pulverdiffraktogramm (Abb. 4.73) nicht phasenrein dargestellt werden konnte. Unterhalb von 400 nm nimmt bei allen Materialien die Reflexion stark ab. Die Absorption wird hier durch einen Ladungsübertrag (CT) vom O^{2-} -Ion auf das Mo^{6+} -Ion ($\text{O}^{2-} + \text{Mo}^{6+} \rightarrow \text{O}^- + \text{Mo}^{5+}$) verursacht. Die Absorptionskante verschiebt sich mit steigendem Ionenradius der Alkalimetalle geringfügig in den kurzwelligen Bereich des Spektrums.

Alkalimetallion	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺
Ionenradius in pm (KZ = 8)	106	132	165	175	188
Position CT-Bande in eV	4,17	4,22	4,41	4,42	4,77
Mo-O-Abstand (pm)	178	177	-	175	-

Abb. 4.75: Zusammenhang zwischen Ionenradius und Position der CT-Bande

Durch den Einbau von größeren Alkalimetallkationen in die tetragonale Scheelitstruktur verringert sich der Abstand zwischen den O²⁻- und Mo⁶⁺-Ionen. Aufgrund des kleineren Abstandes ist die Ladungsdichte auf dem Molybdänkation erhöht und das Bestreben, ein weiteres Elektron aufzunehmen, dadurch erniedrigt. Somit wird für einen Energietransfer von den O²⁻-Anionen auf die Mo⁶⁺-Ionen mehr Energie benötigt und es kommt zu einer Blauverschiebung der CT-Bande (Abb. 4.76).

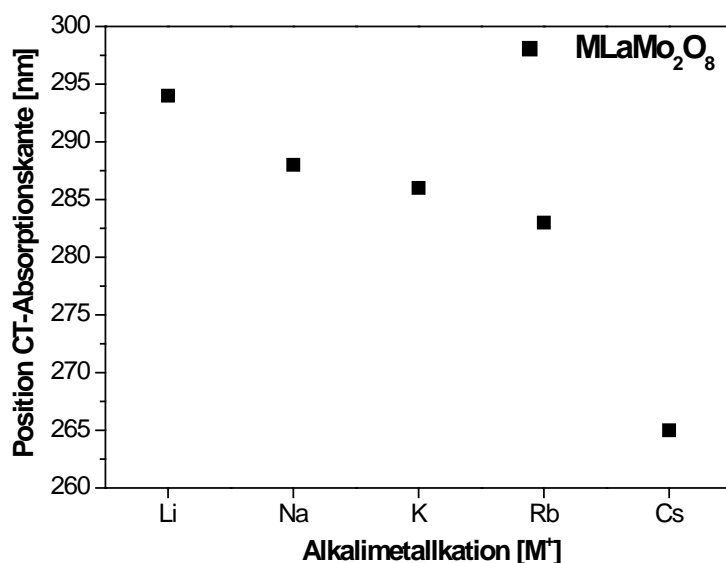


Abb. 4.76: Position der CT-Bande in Abhängigkeit vom Alkalimetallkation

Im Gegensatz zu vielen anderen Molybdaten kommt es hier nur zu einer geringen Verschiebung der CT-Bande in den kurzwelligen Bereich des Spektrums, da sich lediglich der Kationenradius der Alkalimetalle, nicht aber die Koordinationszahl innerhalb der Kristallgitter ändert.

Alle Absorptionsbanden zeigen ausgeprägtes Urbach-Tailing, d. h. es kommt zu einer weiteren Abnahme des Reflexionsvermögens, die durch Defekte innerhalb des Kristallgitters

verursacht wird [32]. Beim $\text{LiLaMo}_2\text{O}_8$ und $\text{CsLaMo}_2\text{O}_8$ ist diese defektbedingte Abnahme der Reflexion stärker als bei den anderen Kristallgittern ausgeprägt.

4.5.3 Dotierung dieser Kristallgitter mit Eu^{3+} (10%)

Die über Festkörperreaktionen hergestellten Alkalibismolybdate wurden mit jeweils 10% Eu^{3+} dotiert und anschließend mittels Pulverdiffraktometrie, Reflexions- und Fluoreszenzmessungen näher charakterisiert.

Pulverdiffraktometrie

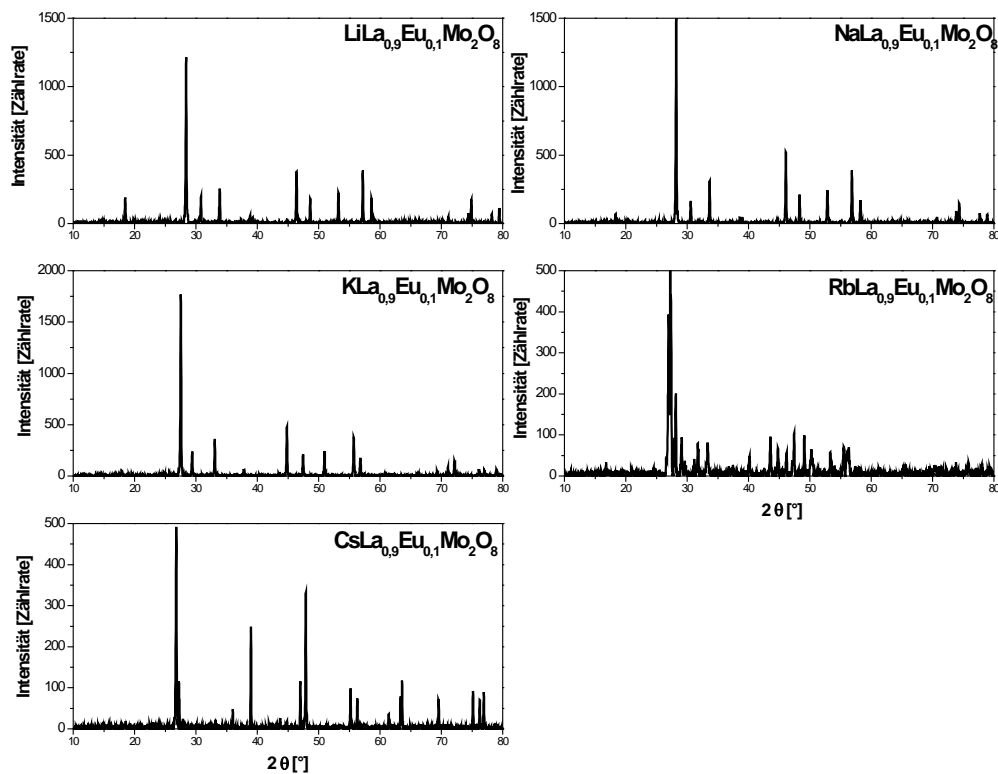


Abb. 4.77: Pulverdiffraktogramme der Verbindungen $\text{MLa}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{Mo}_2\text{O}_8$ (M = Li, Na, K, Rb, Cs)

Die Reflexe der Pulverdiffraktogramme in Abb. 4.77 zeigen, dass die Substitution von 10% La^{3+} durch Eu^{3+} keinen merklichen Einfluss auf die Kristallstruktur der Wirtsgitter hat. Bis auf $\text{RbLa}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{Mo}_2\text{O}_8$ kristallisieren alle Verbindungen in der tetragonalen Struktur. Wie schon bei den undotierten Kristallsystemen (Abb. 4.73), ist es auch in diesem Fall nicht gelungen, die Rb^+ -haltige Struktur phasenrein darzustellen.

Differenzen zwischen den einzelnen Kristallgittern treten hier lediglich durch die unterschiedlichen Ionenradien der Alkalimetalle und durch eine mehr oder minder große Anzahl von Fehlordnungen, nicht aber durch Wechsel der Kristallstruktur auf [34]. Inwieweit

diese Veränderungen einen Einfluss auf die Eu^{3+} -Lumineszenz haben, soll auf den folgenden Seiten diskutiert werden.

Reflexionsmessungen

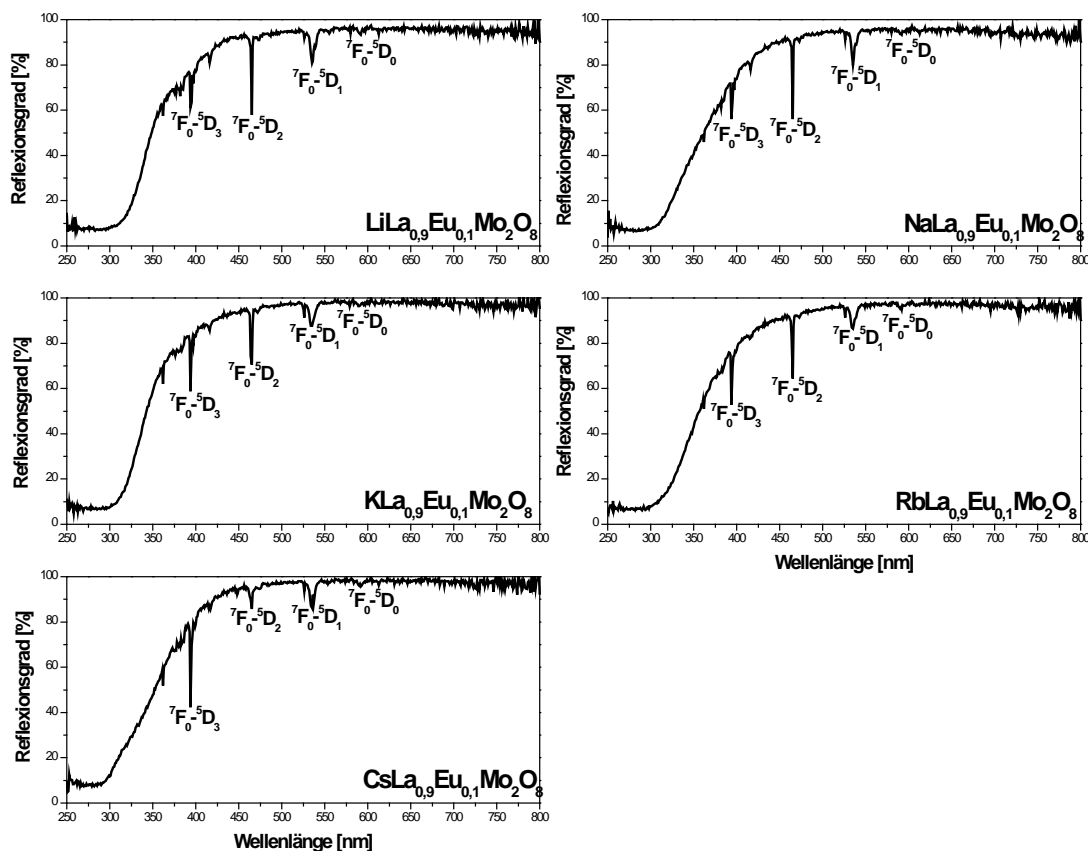


Abb. 4.78: Reflexionsspektren der Verbindungen $\text{MLa}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{Mo}_2\text{O}_8$ ($M = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$)

Die Reflexion der Eu^{3+} -dotierten Wirtsgitter in Abb. 4.78 nimmt im Bereich von 250-400 nm aufgrund des Energietransfers vom O^{2-} -Ion auf das Mo^{6+} -Ion ab. Zusätzlich ist hier ein deutlicher Rückgang der Reflexion durch die $4f$ - $4f$ -Übergänge des Eu^{3+} -Ions zu beobachten. Oberhalb von 550 nm liegt der Reflexionsgrad bei allen Materialien zwischen 95 und 100%, was Rückschlüsse auf eine defektarme Kristallstruktur zulässt.

Wird die Position der CT-Bande zwischen den undotierten (Abb. 4.74) und dotierten Wirtsgittern (Abb. 4.78) miteinander verglichen, so ist eine Verschiebung der Absorptionskante bei den Eu^{3+} -haltigen Kristallgittern in den langwelligen Bereich des Spektrums zu beobachten. Durch die Präsenz von Eu^{3+} -Ionen in den Wirtsgittern kommt es neben dem Ladungsübertrag vom O^{2-} -Ion auf das Mo^{6+} -Ion noch zu einem weiteren CT-Übergang zwischen den MoO_4^{2-} -Ionen und Eu^{3+} -Ionen ($\text{Eu}^{3+} + \text{MoO}_4^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{2+} + \text{MoO}_4^-$).

Dadurch ist eine Verschiebung der Absorptionskante von durchschnittlich 20 nm zu beobachten.

Betrachtet man die Abnahme der Reflexion im Bereich des ${}^7F_0-{}^5D_3$ - (394 nm) und ${}^7F_0-{}^5D_2$ -Überganges (465 nm), so fällt auf, dass sich deren Intensitätsverhältnis mit steigendem Ionenradius der Alkalimetalle verändert (Abb. 4.79).

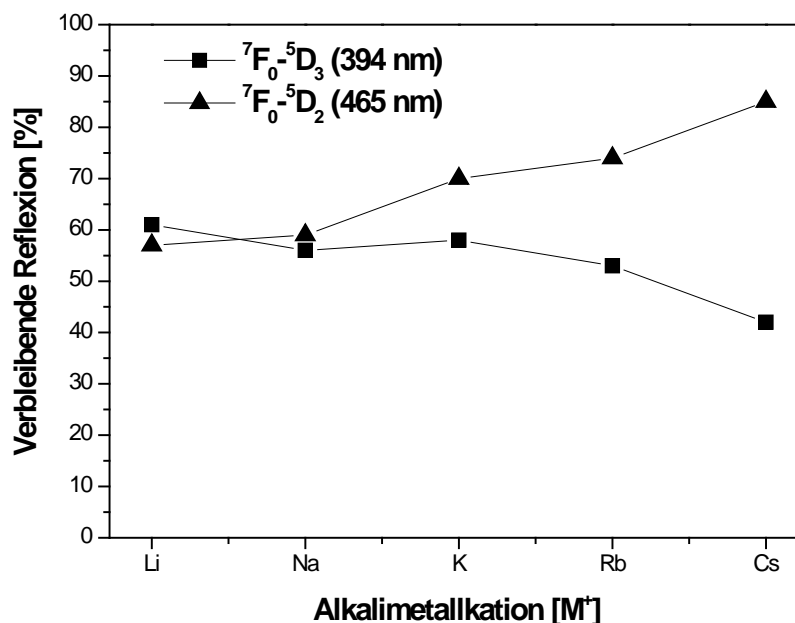


Abb. 4.79: Abnahme der Reflexion im Bereich der 4f-4f-Übergänge in Abhängigkeit vom Alkalimetallion

Beim $\text{LiLaMo}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{3+}$ und $\text{NaLaMo}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{3+}$ nimmt die Reflexion im Bereich des ${}^7F_0-{}^5D_2$ -Überganges um 450 nm am stärksten ab. Bei den anderen Wirtsgittern zeigt hingegen der ${}^7F_0-{}^5D_3$ -Übergang um 394 nm das größere Absorptionsverhalten. Bei diesen Übergängen handelt es sich um hypersensitive Übergänge, es lassen sich also Aussagen über die Positionierung der Eu^{3+} -Ionen innerhalb der Kristallstrukturen machen:

- Die Reflektivität nimmt im Bereich des ${}^7F_0-{}^5D_2$ -Überganges beim $\text{LiLaMo}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{3+}$ und $\text{NaLaMo}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{3+}$ stärker ab als dies bei den K-, Rb- und Cs-haltigen Wirtsgittern der Fall ist. Eine Intensivierung des ${}^7F_0-{}^5D_2$ -Überganges lässt Schlüsse auf eine nicht zentrosymmetrische Positionierung der Eu^{3+} -Ionen im Gitter zu.

Laut Blasse et al. ist in den Li- und Na-haltigen Molybdaten ein Teil der La^{3+} - bzw. Eu^{3+} -Ionen auf Zwischengitterplätzen eingelagert [34], was zu einer Erniedrigung der Symmetrie beiträgt. Dadurch kommt es neben den magnetischen Dipolübergängen vor allem zu

elektrischen Dipolübergängen, was zu einer stärkeren Abnahme der Reflektivität im Bereich des 7F_0 - 5D_2 -Überganges führt.

Ob diese Eu^{3+} -dotierten Wirtsgitter für eine tatsächliche Anwendung als Leuchtstoffe in blauen Halbleiter-LEDs in Frage kommen, sollen die Fluoreszenzmessungen zeigen.

Fluoreszenzmessungen

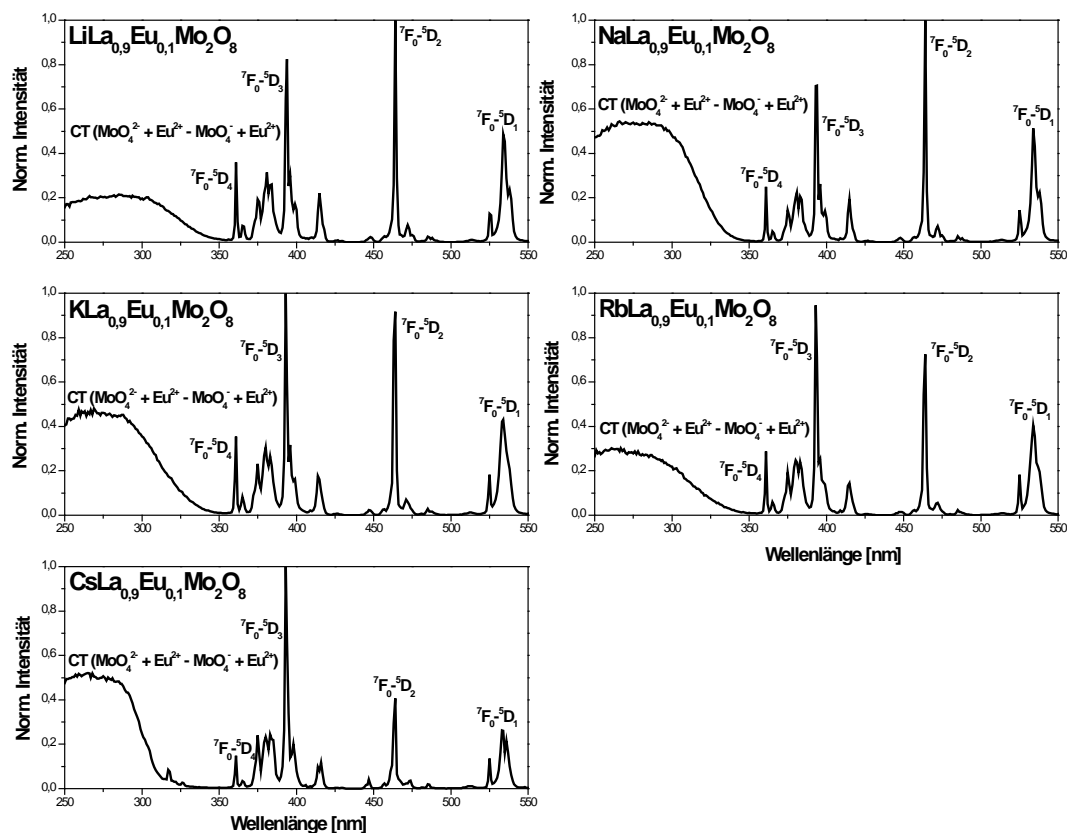


Abb. 4.80: Anregungsspektren der Verbindungen $\text{MLa}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{Mo}_2\text{O}_8$ ($M = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$)

Die Anregungsspektren spiegeln die Beobachtungen aus den Reflexionsspektren (Abb. 4.78) wieder. Die CT-Bande im Bereich zwischen 250 und 350 nm zeigt bei allen Alkalibismolybdaten im Vergleich zu den $4f-4f$ -Übergängen des Eu^{3+} -Ions eine geringere Intensität. Auch hier ist mit steigendem Radius der Alkalimetallionen eine Verschiebung der CT-Bande zu kürzeren Wellenlängen zu beobachten.

Im Vergleich zur CT-Bande zeigen die $4f-4f$ -Übergänge des Eu^{3+} -Ions beim $\text{LiLa}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{Mo}_2\text{O}_8$ die höchste Oszillatorstärke. Wie schon bei den Reflexionsspektren zu erkennen, ist auch hier der elektrisch erlaubte ${}^7\text{F}_0-{}^5\text{D}_2$ -Übergang am intensivsten ausgeprägt. Dies ist genau wie bei $\text{NaLa}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{Mo}_2\text{O}_8$ auf eine teilweise Fehlordnung der Eu^{3+} -Ionen im Wirtsgitter zurückzuführen. Bedingt durch diese teilweise Symmetrierniedrigung der Eu^{3+} -Ionen werden die eigentlich paritätsverbotenen elektrischen Dipolübergänge erlaubter und zeigen somit eine höhere Oszillatorstärke.

Vom $\text{KLa}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{Mo}_2\text{O}_8$ über das $\text{RbLa}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{Mo}_2\text{O}_8$ zum $\text{CsLa}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{Mo}_2\text{O}_8$ nimmt die Fehlordnung im Kristallgitter immer weiter ab, was zu einer Erhöhung der Eu^{3+} -Symmetrie

innerhalb dieser Wirtsgitter führt. Dies hat eine Verstärkung des 7F_0 - 5D_3 -Überganges gegenüber dem 7F_0 - 5D_2 -Überganges zur Folge.

Auch der Übergang vom 7F_0 -Grundzustand in den angeregten 5D_1 -Zustand des Eu^{3+} -Ions um 535 nm nimmt mit steigendem Kationenradius im Verhältnis zum 7F_0 - 5D_3 -Übergang deutlich ab.

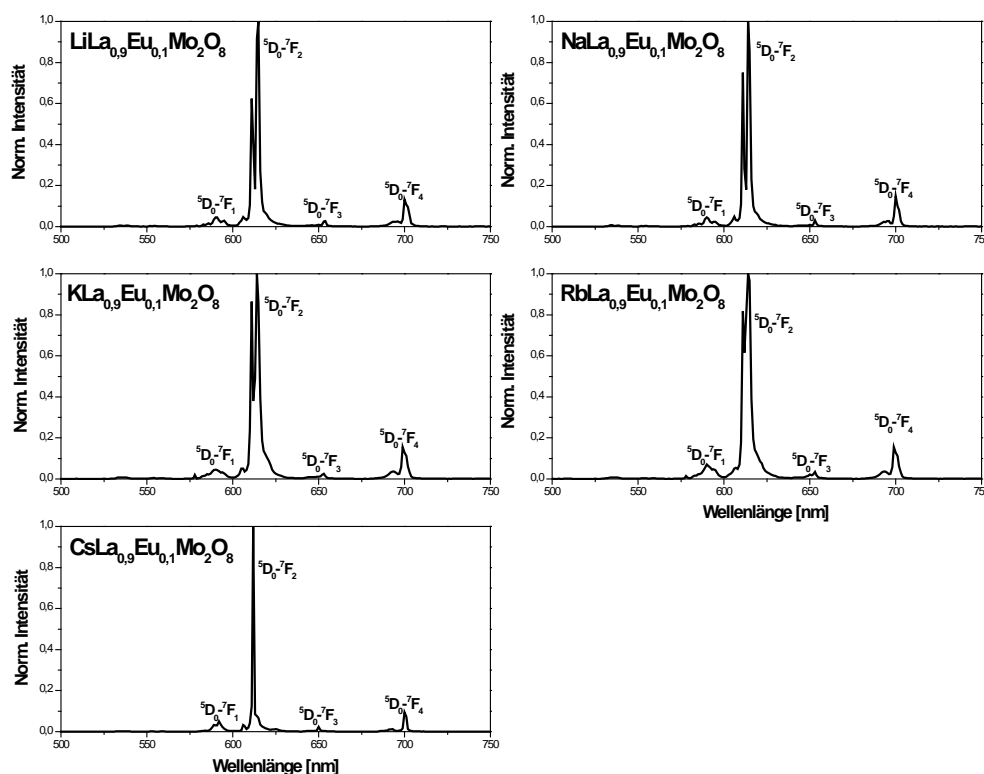


Abb. 4.81: Emissionsspektren der Verbindungen $\text{MLa}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{Mo}_2\text{O}_8$ ($M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$)

Alle Emissionsspektren in Abb. 4.81 zeigen die Übergänge vom angeregten 5D_0 -Zustand in die ${}^7F_{1,2,3,4}$ -Zustände des Eu^{3+} -Ions. In allen Wirtsgittern ist unabhängig vom Kationenradius der 5D_0 - 7F_2 -Übergang dominierend. Es gibt jedoch in der Aufspaltung und Halbwertsbreite dieses Überganges deutliche Unterschiede innerhalb der Serie.

Mit steigendem Radius der Alkalimetallionen verringert sich die Aufspaltung des 5D_0 - 7F_2 -Überganges. Dies ist ein weiterer Beweis dafür, dass sich das Eu^{3+} -Ion durch die größer werdenden Kationen mehr und mehr in einem Symmetriezentrum befindet. Auch nimmt die Halbwertsbreite der Emission mit steigendem Kationenradius weiter ab, dies wird vor allem bei der Analyse des Emissionsspektrums von $\text{CsLa}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{Mo}_2\text{O}_8$ deutlich.

Durch die Belegung von Zwischengitterplätzen bei den Wirtsgittern mit kleineren Alkalikationen wie Li^+ , Na^+ und K^+ besetzt das Eu^{3+} -Ion nicht exakt definierte Positionen

innerhalb dieser Wirtsgitter, was eine Aufspaltung der $4f$ - $4f$ -Übergänge mit einer damit einhergehenden Verbreiterung zur Folge hat [34].

Der hypersensitive 5D_0 - 7F_4 -Übergang um 700 nm nimmt durch den Einbau von größeren Alkalimetallkationen geringfügig ab. Die weiteren Übergänge vom angeregten 5D_0 -Zustand in den 7F_1 - bzw. 7F_3 -Zustand zeigen ebenfalls keine großen Unterschiede in ihrer Intensität, jedoch ist auch hier eine Verbreiterung zu beobachten.

Es ist an dieser Stelle anzumerken, dass die Spektren von $\text{RbLa}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{Mo}_2\text{O}_8$ nicht eindeutig sind, da dieses Wirtsgitter nicht phasenrein synthetisiert werden konnte.

4.5.4 Vergleich der optischen Eigenschaften von $\text{MLa}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{Mo}_2\text{O}_8$ (M = Li, Na, K, Rb, Cs)

Welches dieser Eu^{3+} -dotierten Molybdatwirtsgitter am besten für eine mögliche Anwendung als roter Linienemitter in pc-LEDs mit blauen AlInGaN-Halbleitern geeignet ist, soll die nachfolgende Zusammenfassung der optischen Eigenschaften zeigen.

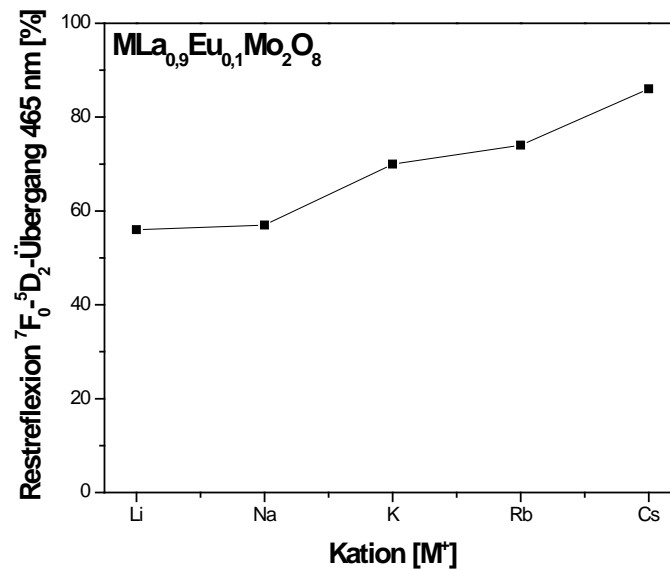


Abb. 4.82: Verbleibende Reflexion im Bereich des ${}^7\text{F}_0$ - ${}^5\text{D}_2$ -Überganges (465 nm)

Der Rückgang der Reflexion im Bereich des ${}^7\text{F}_0$ - ${}^5\text{D}_2$ -Überganges im Wellenlängenbereich von 465 nm (Abb. 4.82) ist beim $\text{LiLa}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{Mo}_2\text{O}_8$ mit einer Restreflexion von nur noch 56% am stärksten. Auch das Na^+ -haltige Wirtsgitter zeigt eine deutliche Abnahme der Reflexion im Bereich des ${}^7\text{F}_0$ - ${}^5\text{D}_2$ -Überganges. Ein so starker Rückgang der Reflexion bei herkömmlichen effizienten Eu^{3+} -Leuchtstoffen wie z. B. $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ [39] oder auch $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ [40] ist bisher noch nicht beobachtet worden.

Die Kristallsysteme mit größeren Kationen zeigen symmetriebedingt ein deutlich geringeres Absorptionsvermögen im Bereich des ${}^7\text{F}_0$ - ${}^5\text{D}_2$ -Überganges. Beim $\text{CsLa}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{Mo}_2\text{O}_8$ werden noch 86% des blauen Lichtes reflektiert.

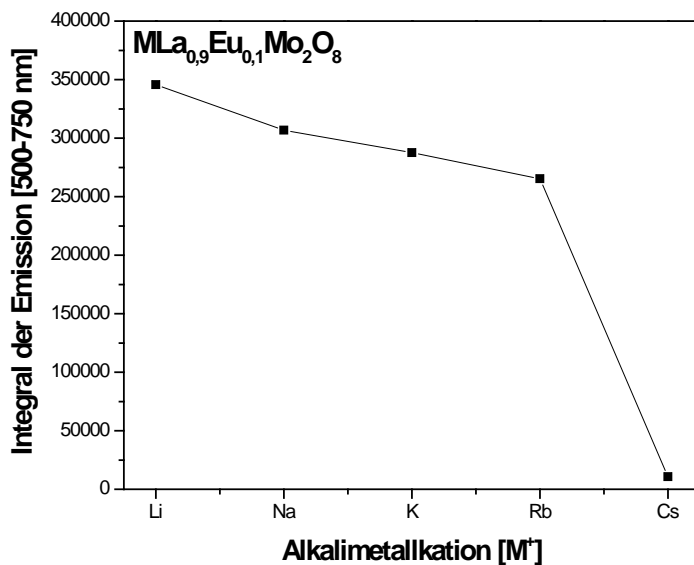


Abb. 4.83: Integral des Emissionsspektrums im Bereich von 500-750 nm

Das Emissionsintegral (Abb. 4.83) fällt mit steigendem Ionenradius der Alkalimetalle deutlich ab. Die höchste Lichtausbeute wird bei der Zusammensetzung $\text{LiLa}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{Mo}_2\text{O}_8$ erzielt. Das $\text{CsLa}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{Mo}_2\text{O}_8$ weist aufgrund der sehr schmalen Emissionslinien (vergl. Abb. 4.81) das mit Abstand niedrigste Emissionsintegral auf.

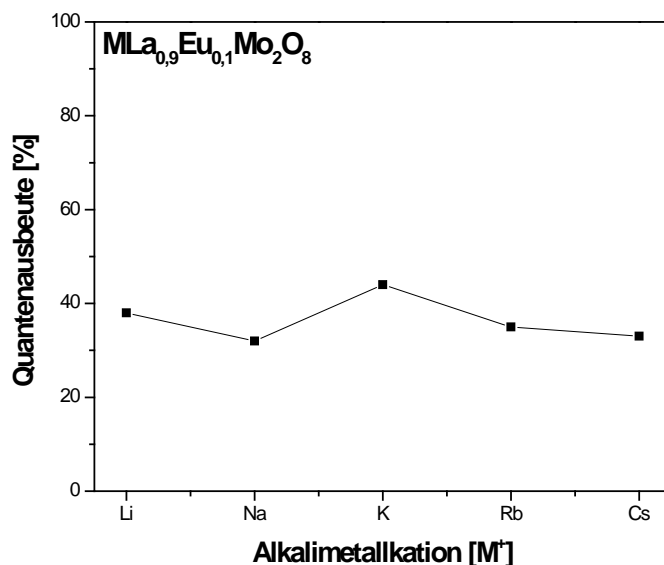


Abb. 4.84: Berechnete Quantenausbeute unter Anregung mit 465 nm

Die Quantenausbeuten (Abb. 4.84) zeigen im Vergleich zu den errechneten Emissionsintegralen einen anderen Verlauf. Hier zeigt das $\text{KLa}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{Mo}_2\text{O}_8$ mit einer Quantenausbeute von 44% die höchste Effizienz. An zweiter Stelle folgt das $\text{LiLa}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{Mo}_2\text{O}_8$ mit 39%.

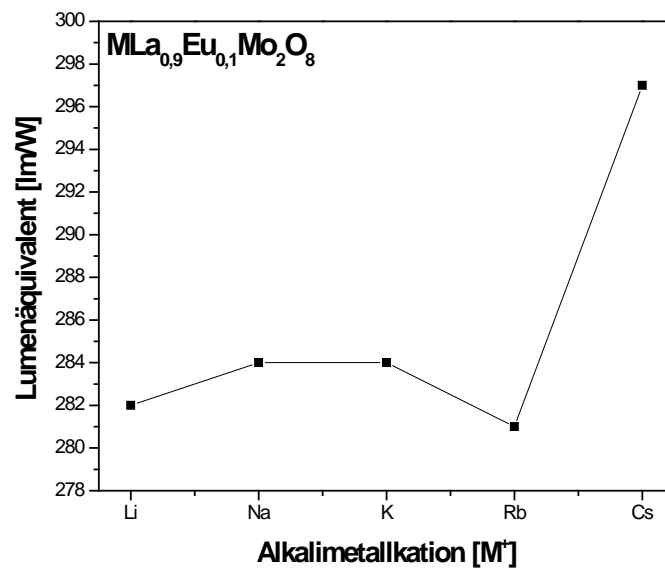


Abb. 4.85: Berechnete Lumenäquivalente aus den Emissionsspektren der Eu^{3+} -dotierten Alkalimolybdate

Die berechneten Lumenäquivalente (Abb. 4.85) steigen mit größerem Radius der Alkalimetallkationen an. Ein Maximum von fast 300 lm/W wird mit dem Eu^{3+} -dotierten $\text{CsLaMo}_2\text{O}_8$ erreicht. Ein Grund für den Anstieg des Lumenäquivalentes ist die Abnahme des im tiefroten (700 nm) emittierenden ${}^7\text{F}_0\text{-}{}^5\text{D}_4$ -Überganges bei den Wirtsgittern mit größeren Alkalimetallionen (Vergl. Abb. 4.81).

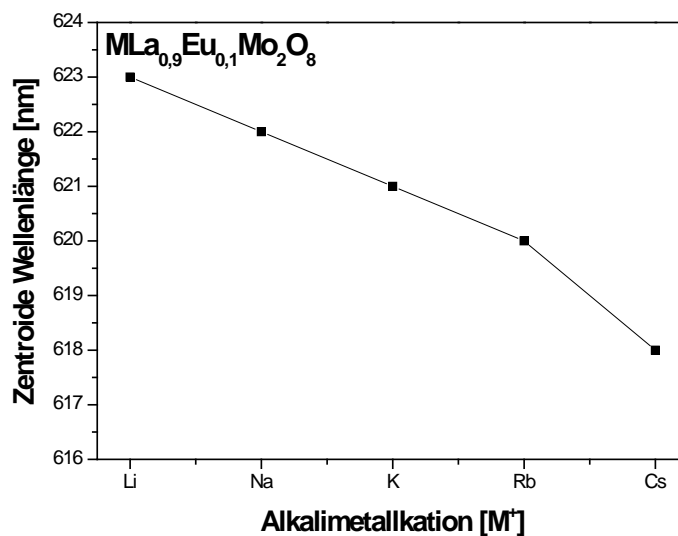


Abb. 4.86: Lage der zentroiden Wellenlänge in Abhängigkeit vom Radius der Alkalikationen

Durch die Verschiebung der zentroiden Wellenlänge in den kurzwelligeren Bereich (Abb. 4.86) des Spektrums steigt das Lumenäquivalent an.

Es stellt sich an dieser Stelle die Frage, welches der Systeme am besten für eine Anwendung als Emittermaterial in pcLEDs geeignet ist. So zeigt das $\text{KLa}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{Mo}_2\text{O}_8$ zwar die höchste Quantenausbeute, jedoch ein nur mittelmäßiges Emissionsintegral und laut Reflexionsspektren ein schwaches Absorptionsverhalten.

Das $\text{CsLa}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{Mo}_2\text{O}_8$ besitzt mit 300 lm/W ein hohes Lumenäquivalent, was für den Einsatz als roter Leuchtstoff in weißen LEDs erwünscht ist. Jedoch sind auch bei diesem Wirtsgitter die Lichtausbeute und das Absorptionsvermögen viel zu schwach.

Einen guten Kompromiss zu den gestellten Anforderungen stellt hier das $\text{LiLa}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{Mo}_2\text{O}_8$ dar. Es zeigt von allen Materialien innerhalb der Probenreihe das größte Emissionsintegral und somit auch die höchste Lichtausbeute. Die Absorption im Bereich um 465 nm ist mit einem Restreflexionswert von nur noch 56% größer als bei vielen anderen Eu^{3+} -Leuchtstoffen. Auch die Quantenausbeute ist mit 39% für einen noch nicht optimierten Leuchtstoff viel versprechend hoch.

Aus diesem Grund wird auf den nachfolgenden Seiten zunächst das System $\text{LiLnMo}_2\text{O}_8$ (Ln = La, Pr-Lu und Y) auf seine kristallographischen, wie auch optischen Eigenschaften hin untersucht. Anschließend wird das System $\text{LiLa}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Mo}_2\text{O}_8$ vertiefend diskutiert.

4.5.5 Phasengrenzen der Strukturen $\text{LiLnMo}_2\text{O}_8$ (Ln = La, Pr-Lu und Y)

Die aus den Lanthanoidoxiden und Li_2CO_3 über Festkörperreaktionen synthetisierten Proben wurden zunächst mittels Pulverdiffraktometrie näher charakterisiert, um deren Kristallstruktur zu ermitteln.

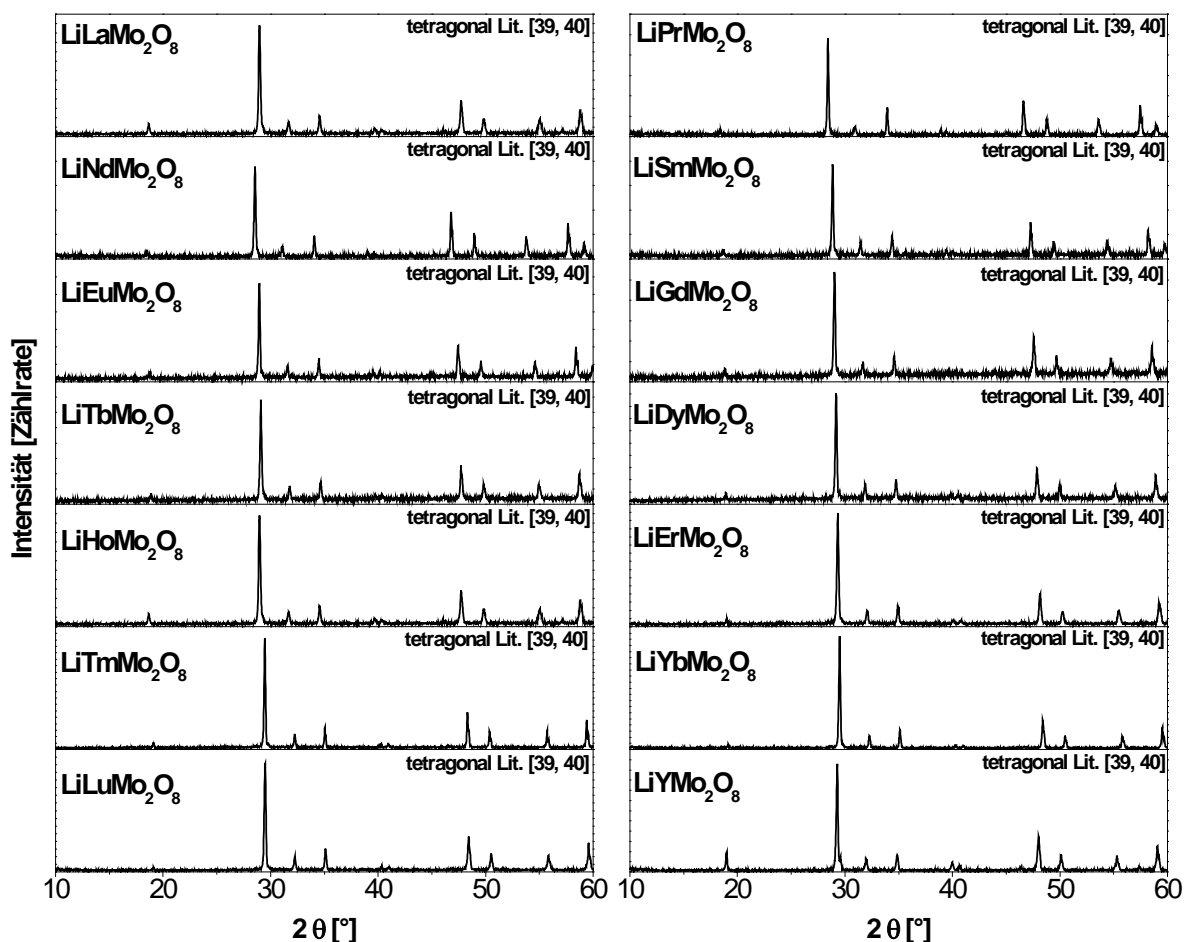


Abb. 4.87: Pulverdiffraktogramme der Verbindungen $\text{LiLnMo}_2\text{O}_8$ (Ln = La, Pr-Lu und Y)

Die Pulverdiffraktogramme in Abb. 4.87 zeigen, dass alle Molybdatgitter unabhängig von den eingebauten Lanthanoidionen in der tetragonalen Scheelitstruktur kristallisieren [39, 40]. Lediglich die Röntgenreflexe verschieben sich mit kleinerem Radius der Seltenerdionen zu größeren Winkeln. Durch den Einbau von kleineren Lanthanoiden verringert sich der Abstand zwischen den Netzebenen im Kristallgitter, was dazu führt, dass die reflektierte Röntgenstrahlung in größeren Winkeln von der Probe abstrahlt [41].

Dass alle Seltenerd-molybdate in der Scheelitstruktur kristallisieren, ist ungewöhnlich, da die Lanthanoidionen vom Lanthan (130 pm KZ = 8) [42] hin zum Lutetium (112 pm KZ = 8) [42] große Differenzen innerhalb der Ionenradien aufweisen.

Die hohe Flexibilität dieses Kristallsystems ist mit dem geringen Ionenradius des Lithiums zu begründen (106 pm KZ = 8) [42]. Durch die kleinen Lithiumionen lässt sich das tetragonale Kristallsystem leicht verzerren, was es ermöglicht, sowohl kleine wie auch große Seltenerdionen auf die Oktaederplätze einzubauen.

Diese Eigenschaft macht das System $\text{LiLnMo}_2\text{O}_8$ aus materialwissenschaftlicher Sicht hochinteressant, da sich alle Seltenerdionen in jedem Mischungsverhältnis in einem Kristallsystem miteinander kombinieren lassen. Somit besteht die Möglichkeit, Materialien zu entwickeln, die sich für eine Vielzahl von optischen Anwendungen wie z. B. in Pigmenten, Lasern [43], Farbfiltern oder Leuchtstoffen eignen.

Die folgenden Lithiumlanthanoidmolybdate sind in der Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) 2008-02 aufgeführt:

Tab. 4.13: Referenzen aus der ICSD 2008-02

Summenformel	Raumgruppe	Kristallsystem	ICSD #
$\alpha\text{-LiLaMo}_2\text{O}_8$	P b c a	orthorhombisch	4185
$\text{LiCeMo}_2\text{O}_8$	I 41/a Z	tetragonal	201390
$\text{LiNdMo}_2\text{O}_8$	I 41/a Z	tetragonal	94491
$\text{LiEuMo}_2\text{O}_8$	P -1	triklin	249455
$\text{LiYbMo}_2\text{O}_8$	I -4	tetragonal	152282

4.5.6 Optische Eigenschaften der undotierten Wirtsgitter

Zur näheren optischen Charakterisierung des Systems $\text{LiLnMo}_2\text{O}_8$ wurden alle Proben mittels Reflexionsspektroskopie im Wellenlängenbereich von 250-700 nm vermessen. Somit konnte die energetische Lage der CT-Bande und der anderen optischen Übergänge genau bestimmt werden.

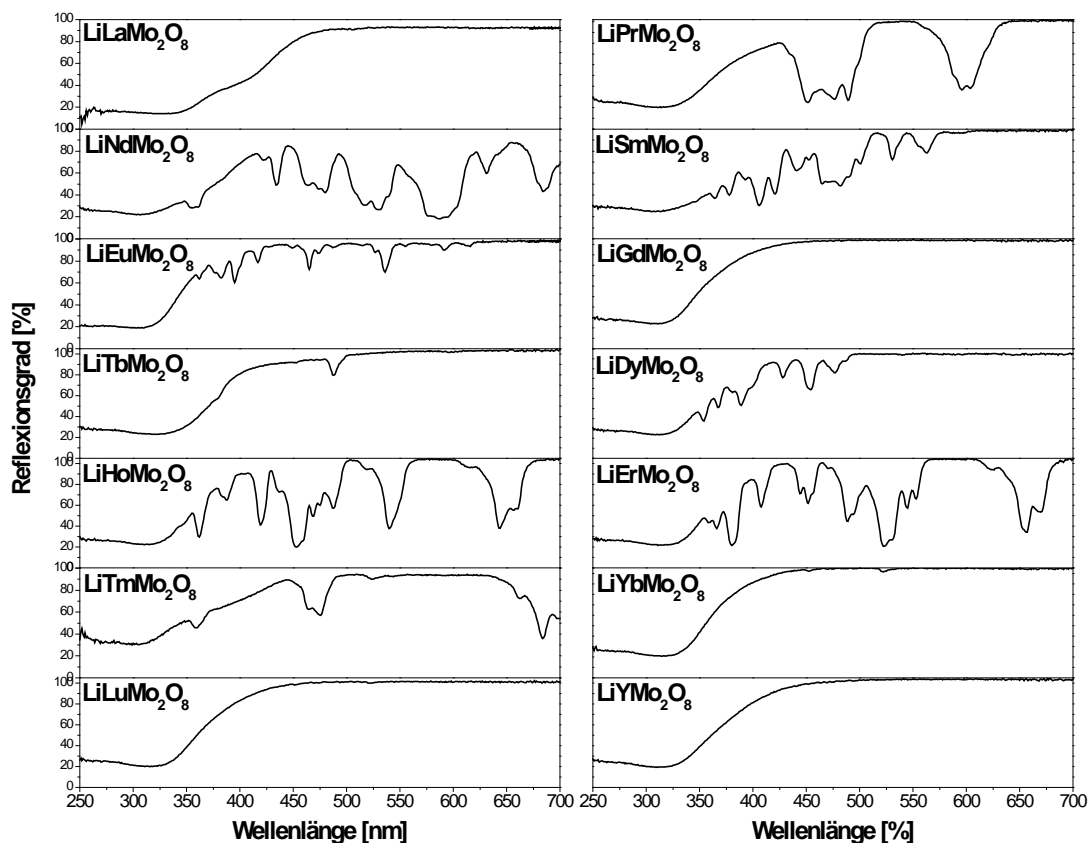


Abb. 4.88: Reflexionsspektren der Verbindungen $\text{LiLnMo}_2\text{O}_8$ (Ln = La, Pr-Lu und Y)

Die Reflexionsspektren in Abb. 4.88 zeigen bei allen Wirtsgittern eine breite Absorptionsbande, deren Wendepunkt zwischen 290 und 330 nm liegt. Diese Bande stammt bei fast allen Materialien aus einem Ladungsübertrag (CT) vom Sauerstoffanion auf das sechswertige Molybdänkation ($\text{O}^{2-} + \text{Mo}^{6+} \rightarrow \text{O}^- + \text{Mo}^{5+}$). Bei diesem Übertrag wird formal ein Elektron von einem nicht bindenden Orbital (O^{2-} -Ion) in ein antibindendes Orbital (d-Orbital des Mo^{6+} -Ions) übertragen [9].

Die spektrale Lage der Absorptionsbande verschiebt sich mit geringerem Ionenradius und steigender Koordinationszahl der Seltenerdionen in den langwelligen Bereich des Spektrums. Mit kleinerem Ionenradius verringert sich der Überlapp zwischen den Orbitalen des Sauerstoffs und denen der Lanthanoide, d. h. die Bindung wird ionischer. Dies hat eine höhere

Elektronendichte auf den Sauerstoffanionen zu Folge, was einen Energietransfer vom O^{2-} -Ion auf das Mo^{6+} -Ion schon bei niedrigeren Energien ermöglicht.

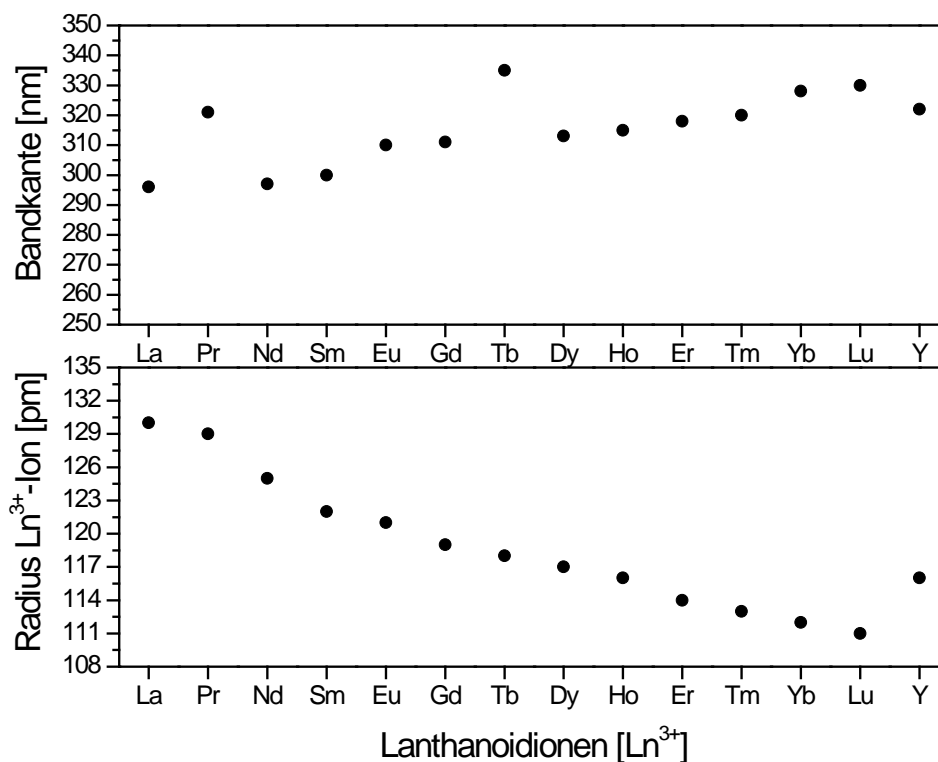


Abb. 4.89: Zusammenhang zwischen Radius der Ln^{3+} -Ionen und Position der Bandkante

Die Abb. 4.89 bestätigt, dass sich mit kleinerem Radius der Ln^{3+} -Ionen die CT-Bande in den langwelligen Bereich des Spektrums verschiebt. Auffällig ist jedoch, dass die Rotverschiebung beim $LiPrMo_2O_8$ und $LiTbMo_2O_8$ viel stärker ausfällt, als dies bei den anderen Seltenerd-molybdaten der Fall ist.

Im Gegensatz zu den anderen Lanthanoidionen lässt sich das trivalente Praseodym bzw. Terbium durch Oxidation leicht in eine vierwertige Form umwandeln ($Pr^{3+} \rightarrow Pr^{4+} + e^-$). Diese Eigenschaft müsste zu einer Verringerung der Elektronendichte auf den O^{2-} -Ionen führen und der CT vom Sauerstoffanion auf das sechswertige Molybdänkation erst bei höheren Energien stattfinden. Dies ist aber ganz offensichtlich nicht der Fall.

Der Grund für die langwellige Verschiebung der Absorptionskante ist beim $LiPrMo_2O_8$ und $LiTbMo_2O_8$ nicht der Energietransfer zwischen den O^{2-} -Ionen und Mo^{6+} -Ionen, sondern die $4f-5d$ -Übergänge vom Pr^{3+} bzw. Tb^{3+} . Diese Übergänge finden bei niedrigeren Energien statt, was zu einer Verschiebung der Absorptionskante in den langwelligen Bereich des Spektrums führt.

Neben den CT- und $4f-5d$ -Übergängen zeigen die Molybdate mit Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Ho^{3+} und Er^{3+} weitere Absorptionslinien im sichtbaren Bereich des Spektrums. Bei diesen Linien handelt es sich um $4f-4f$ -Übergänge der Lanthanoidionen und es kommt dadurch zu einer Färbung dieser Materialien. Einige optische Eigenschaften sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengefasst:

Tab. 4.14: Optische Eigenschaften von $\text{LiLnMo}_2\text{O}_8$ (Ln = La, Pr-Lu und Y)

Zusammensetzung	Position der CT-Absorptionskante [nm]	Position der stärksten $4f-4f$ -Übergänge [nm]	Körperfarbe
$\text{LiLaMo}_2\text{O}_8$	296	-	weiß
$\text{LiPrMo}_2\text{O}_8$	321 (f-d)	450, 490, 600	hellgrün
$\text{LiNdMo}_2\text{O}_8$	297	435, 480, 530, 590, 632, 685	blau-grau
$\text{LiSmMo}_2\text{O}_8$	300	348, 408, 482	hellgelb
$\text{LiEuMo}_2\text{O}_8$	310	394, 465, 531	rosa
$\text{LiGdMo}_2\text{O}_8$	311	-	weiß
$\text{LiTbMo}_2\text{O}_8$	335 (f-d)	378, 488	blässgrün
$\text{LiDyMo}_2\text{O}_8$	313	354, 390, 427, 452	gelblich
$\text{LiHoMo}_2\text{O}_8$	315	362, 448, 540, 642	rosa
$\text{LiErMo}_2\text{O}_8$	318	380, 488, 522, 653	gelb-rosa
$\text{LiTmMo}_2\text{O}_8$	320	360, 472, 689	weiß
$\text{LiYbMo}_2\text{O}_8$	328	-	weiß
$\text{LiLuMo}_2\text{O}_8$	330	-	weiß
LiYMo_2O_8	322	-	weiß

4.5.7 Bildungsbedingungen am Beispiel von $\text{LiEuMo}_2\text{O}_8$

Um während der Bildung der $\text{LiEuMo}_2\text{O}_8$ -Phase die chemischen Vorgänge besser nachvollziehen zu können, wurden Rohstoffmischungen, bestehend aus Li_2CO_3 , Eu_2O_3 und MoO_3 , im Verhältnis von 1:1:4 in einer DTA-Apparatur bis auf 1200 °C linear aufgeheizt. Dabei wird die Temperaturdifferenz zu einer Referenzprobe (Al_2O_3) während des Aufheizvorganges bestimmt.

Zusätzlich wurden die Rohstoffmischungen 10 h bei Temperaturen in einem Bereich von $500\text{--}1000\text{ °C}$ im Kammerofen geheizt. Die daraus erhaltenen Pulver konnten anschließend mittels Röntgendiffraktometrie charakterisiert und somit die Phasenumwandlungstemperatur genau bestimmt werden.

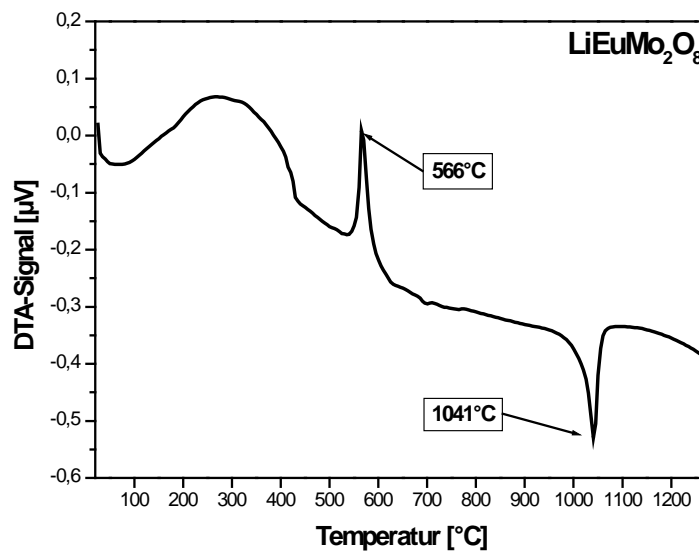


Abb. 4.90: DTA-Kurve einer $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{MoO}_3$ -Mischung zur Synthese von $\text{LiEuMo}_2\text{O}_8$

Die DTA-Messung (Abb.4.90) zeigt, dass bei einer Mischung, bestehend aus Li_2CO_3 , Eu_2O_3 und MoO_3 (1:1:4), die Bildung der $\text{LiEuMo}_2\text{O}_8$ -Phase um $560\text{ }^{\circ}\text{C}$ einsetzt.

Der exotherme Anstieg der DTA-Kurve zwischen $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ist auf die Zersetzung des Li_2CO_3 zurückzuführen. Der Schmelzpunkt des entstandenen $\text{LiEuMo}_2\text{O}_8$ liegt bei einer Temperatur von $1040\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Die Beobachtungen aus der DTA-Messung werden von den temperaturabhängigen Messungen der Pulverdiffraktogramme in Abb. 4.91 bestätigt. Hier sind die Reflexe der tetragonalen Scheelitstruktur bereits bei einer Temperatur von $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ vorhanden. Die

Intensität der Röntgenreflexe zeigt, dass eine maximale Kristallinität des Materials mit einer Kalziniertemperatur von 800 °C erzielt werden kann.

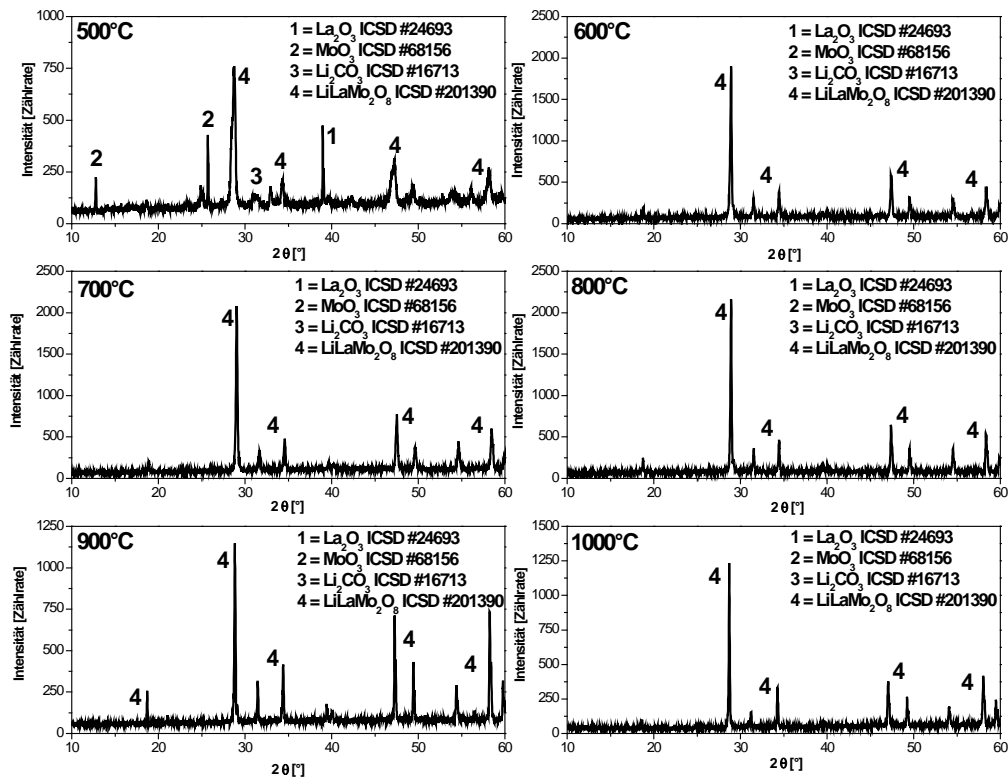


Abb. 4.91: Temperaturabhängiges Pulverdiffraktogramm einer Mischung zur $\text{LiEuMo}_2\text{O}_8$ Synthese

4.5.8 Lumineszenz von $\text{LiLaMo}_2\text{O}_8$ dotiert mit Eu^{3+}

Es wurden $\text{LiLa}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Mo}_2\text{O}_8$ -Mischphasen mit $x = 0, 10, 30, 50, 75$ und 100% Eu^{3+} über eine Festkörperreaktion hergestellt und anschließend mittels Pulverdiffraktometrie, Reflexionsmessungen und Fluoreszenzspektroskopie näher charakterisiert:

Pulverdiffraktometrie

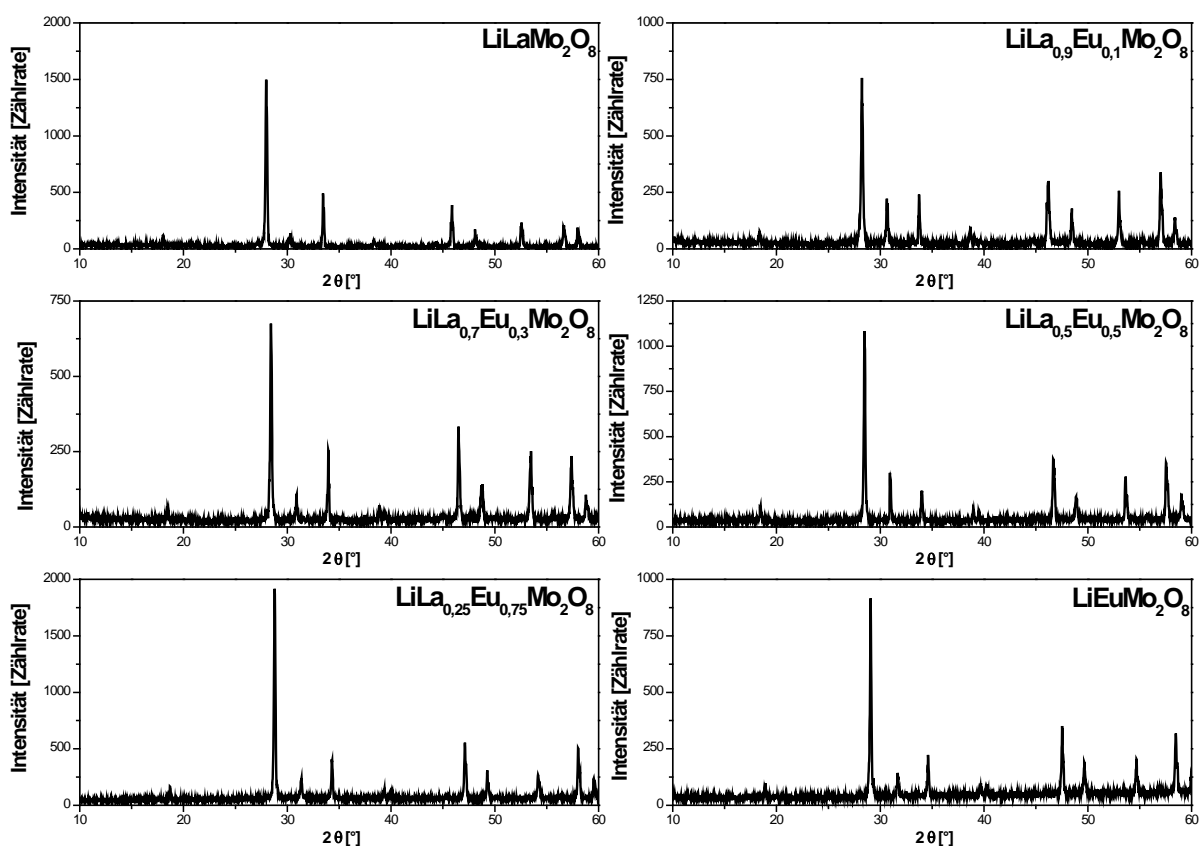


Abb. 4.92: Pulverdiffraktogramme von Zusammensetzungen der Mischkristallreihe $\text{LiLa}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Mo}_2\text{O}_8$

Die Pulverdiffraktogramme in Abb. 4.92 zeigen, dass alle Proben unabhängig vom Eu^{3+} -Gehalt in der tetragonalen Modifikation kristallisieren. Dies ist mit der großen Flexibilität des Li^+ -haltigen Kristallgitters zu erklären. Dadurch lassen sich die großen La^{3+} -Ionen (130 pm) durch die kleineren Eu^{3+} -Ionen (121 pm) in jedem Verhältnis ersetzen.

Durch die Substitution von Lanthan durch Europium kommt es lediglich zu einer Verschiebung der Röntgenreflexe hin zu größeren Winkeln. Diese Verschiebung ist auf die kleineren Netzebenenabstände innerhalb des Kristallgitters durch den Einbau von kleineren Eu^{3+} -Ionen zurückzuführen.

Reflexionsmessungen

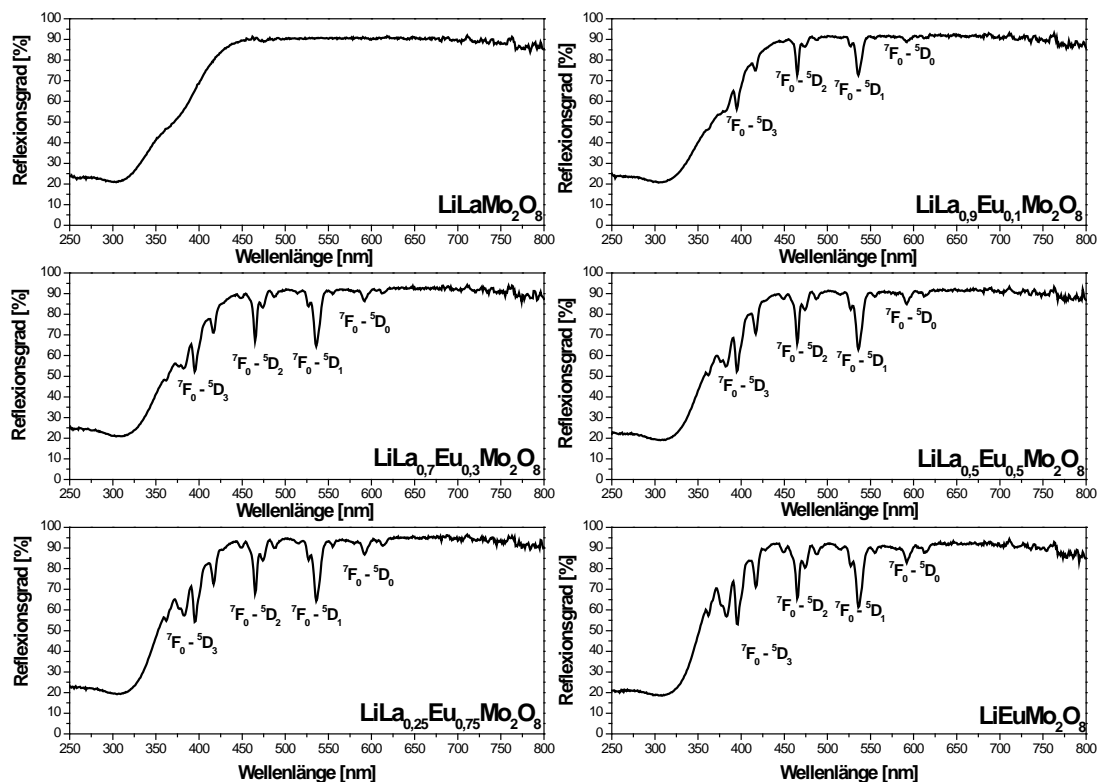


Abb. 4.93: Reflexionsspektren von Zusammensetzungen der Mischkristallreihe $\text{LiLa}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Mo}_2\text{O}_8$

Die Reflexionsspektren in Abb. 4.93 zeigen oberhalb 600 nm eine leichte Vergrauung, was auf die Anwesenheit von Defekten innerhalb der Kristallgitter zurückzuführen ist. Die Anzahl der Gitterstörungen hält sich jedoch in Grenzen, da noch Reflexionswerte von immerhin 90% erzielt werden.

Sobald sich Eu^{3+} -Ionen im Kristallgitter befinden, kommt es zu einem deutlichen Rückgang der Reflexion im Bereich der ${}^7\text{F}_0$ - ${}^5\text{D}_J$ -Übergänge. Selbst im Bereich des spin- und laporte-verbotenen ${}^7\text{F}_0$ - ${}^5\text{D}_0$ -Überganges um 570 nm nimmt die Reflektivität bei allen Eu^{3+} -haltigen Wirtsgittern ab.

Der durch die $4f$ - $4f$ -Übergänge des Eu^{3+} -Ions verursachte Rückgang der Reflexion nimmt mit steigendem Europiumgehalt weiter zu. Die Absorption von blauem (${}^7\text{F}_0$ - ${}^5\text{D}_2$ -Übergang 465 nm) und grünem Licht (${}^7\text{F}_0$ - ${}^5\text{D}_1$ -Übergang 537 nm) ist so groß, dass die Proben mit einem hohen Eu^{3+} -Gehalt eine rötliche Körperfarbe aufweisen. Dies ist für Eu^{3+} -Leuchtstoffe ein ungewöhnlich starkes Absorptionsverhalten.

Beim reinen $\text{LiLaMo}_2\text{O}_8$ nimmt die Absorption unterhalb 320 nm auf Grund eines Ladungsübertrages von den O^{2-} -Ionen auf die Mo^{6+} -Ionen ($\text{O}^{2-} + \text{Mo}^{6+} \rightarrow \text{O}^- + \text{Mo}^{5+}$) deutlich

zu. Sobald trivalente Europiumionen im Gitter vorhanden sind, kommt es neben dem O-Mo-CT zusätzlich noch zu einem Energietransfer vom MoO_4^{2-} -Ion auf das Eu^{3+} -Ion. Dies macht sich durch eine Verschiebung der CT-Absorptionskante in den langwelligen Bereich des Spektrums bemerkbar (Abb. 4.94).

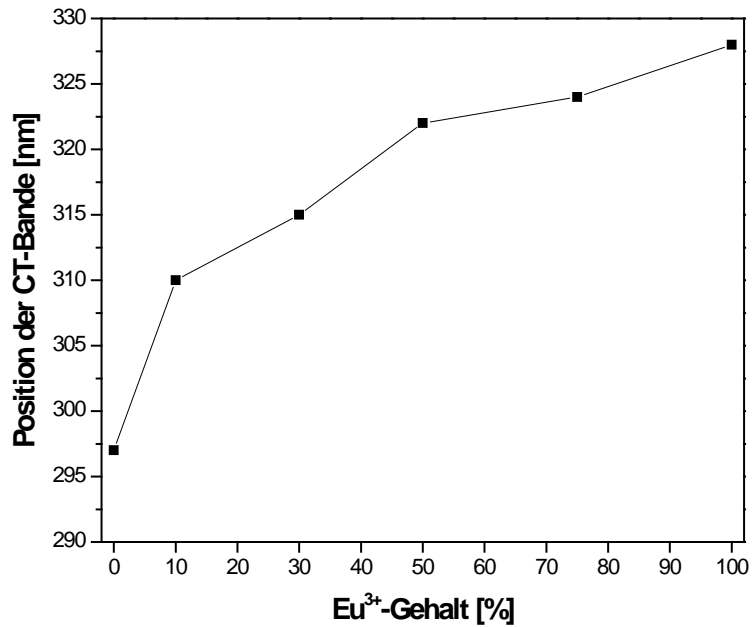


Abb. 4.94: Rotverschiebung der CT-Absorptionsbande in Abhängigkeit vom Eu^{3+} -Gehalt

Lumineszenzmessungen

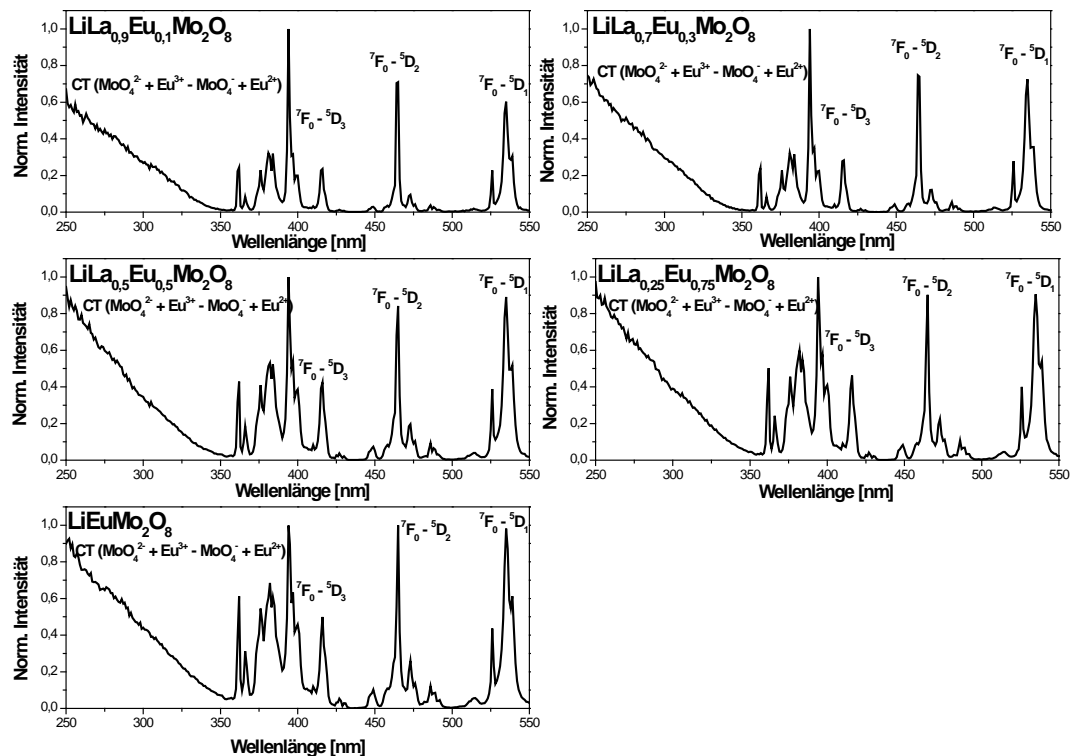


Abb. 4.95: Anregungsspektren von Zusammensetzungen der Mischkristallreihe $\text{LiLa}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Mo}_2\text{O}_8$ ($\lambda_{\text{Em}} = 615 \text{ nm}$)

Die Anregungsspektren (Abb. 4.95) weisen neben dem CT-Übergang verursacht durch einen Energietransfer vom MoO_4^{2-} -Anion auf das Eu^{3+} -Kation sehr intensive $4f-4f$ -Übergänge des trivalenten Europiums auf.

Mit steigendem Eu^{3+} -Gehalt verändert sich das Intensitätsverhältnis zwischen den $4f-4f$ -Übergängen und es kommt zu einer deutlichen Linienverbreiterung.

Je höher die Europiumkonzentration im Wirtsgitter ist, desto intensiver wird der elektrische erlaubte $^7\text{F}_0-^5\text{D}_2$ -Übergang um 465 nm. Somit nimmt durch den Einbau von Eu^{3+} -Ionen die Anzahl an Fehlern im Kristallgitter zu. Bedingt durch diese teilweise Symmetrierniedrigung der Umgebung der Eu^{3+} -Ionen werden die eigentlich paritätsverbotenen elektrischen Dipolübergänge, zu denen auch der $^7\text{F}_0-^5\text{D}_2$ -Übergang gehört, erlaubt und zeigen somit eine höhere Oszillationsstärke (siehe auch S. 142).

Auch die deutliche Verbreiterung der Anregungslinien ist auf einen partiellen Einbau von Eu^{3+} -Ionen auf Zwischengitterplätze zurückzuführen [34].

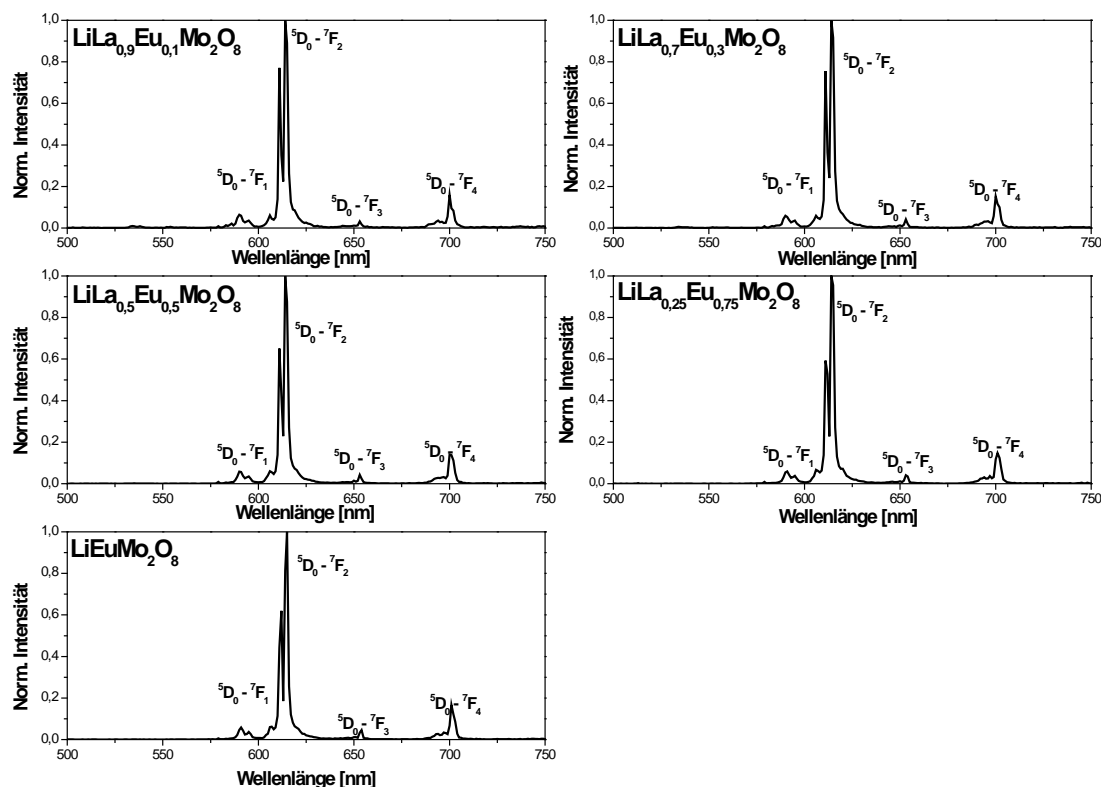


Abb. 4.96: Anregungsspektren von Zusammensetzungen der Mischkristallreihe $\text{LiLa}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Mo}_2\text{O}_8$ ($\lambda_{\text{Ex}} = 465 \text{ nm}$)

Die Emissionsspektren in Abb. 4.96 zeigen alle die für Eu^{3+} -Ionen charakteristischen Emissionslinien im Wellenlängenbereich zwischen 575 und 700 nm.

Der ${}^5\text{D}_0$ - ${}^7\text{F}_2$ -Übergang bei 614 nm zeigt in jedem der synthetisierten Mischkristalle die höchste Intensität. Dieser dominante Übergang ist zweifach aufgespalten, was für eine unterschiedliche Positionierung der Eu^{3+} -Ionen innerhalb der Kristallgitter spricht. Das Verhältnis zwischen dem ${}^5\text{D}_0$ - ${}^7\text{F}_1$ - und ${}^5\text{D}_0$ - ${}^7\text{F}_2$ -Übergang beweist, dass sich die Eu^{3+} -Ionen außerhalb eines Symmetriezentrums befinden. Somit kommt es nicht nur zu magnetischen, sondern vor allem zu elektrischen Dipolübergängen [9]. Elektrische Dipolübergänge sind nur dann möglich, wenn das Paritätsverbot umgangen wird. Solche Übergänge werden als erzwungene Dipolübergänge bezeichnet. Die Auswahlregel lautet:

- Wenn $J = 0$ ist, dann muss $\Delta J = 2, 4$ oder 6 sein

Für den angeregten Zustand von $J = 0$ (${}^5\text{D}_0$) sind also nur die Übergänge von ${}^5\text{D}_0$ nach ${}^7\text{F}_2$, ${}^7\text{F}_4$ und ${}^7\text{F}_6$ erlaubt [9].

Innerhalb der Konzentrationsreihe gibt es, was die spektrale Verteilung angeht, keine signifikanten Unterschiede. Dies ist damit zu begründen, dass alle Materialien unabhängig vom Europiumgehalt in derselben tetragonalen Struktur kristallisieren (Abb. 4.92).

Die optischen Eigenschaften der einzelnen Mischkristalle werden in dem nachfolgenden Kapitel nochmals vertiefend diskutiert.

4.5.9 Zusammenfassung der optischen Eigenschaften von $\text{LiLa}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Mo}_2\text{O}_8$

In diesem Kapitel sollen die optischen Eigenschaften der Mischkristallreihe $\text{LiLa}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Mo}_2\text{O}_8$ ($x = 0,1; 0,3; 0,5; 0,75$ und 1) verglichen und die mögliche Verwendung als rote Linienemitter in weißen pcLEDs diskutiert werden. Hierfür wird auf die folgenden Eigenschaften näher eingegangen:

Rückgang der Reflexion im Bereich des ${}^7\text{F}_0$ - ${}^5\text{D}_2$ -Überganges

Im Idealfall sollen die in dieser Arbeit hergestellten Materialien in blau emittierenden (Al,In,Ga)N-LEDs eingesetzt werden. Da diese Halbleiter im Bereich von 450-470 nm emittieren, ist der ${}^7\text{F}_0$ - ${}^5\text{D}_2$ -Übergang des Eu^{3+} -Ions von großer Bedeutung, weil dieser bei 465 nm liegt.

Daher werden zunächst die Reflexionsspektren näher betrachtet und der Rückgang der Reflexion im Bereich ${}^7\text{F}_0$ - ${}^5\text{D}_2$ -Überganges bei 465 nm bestimmt.

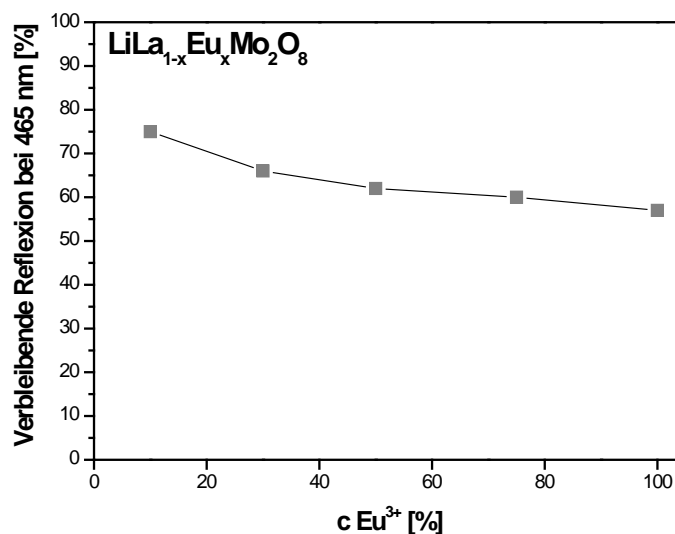


Abb. 4.97: Verbleibende Reflexion im Bereich des ${}^7\text{F}_0$ - ${}^5\text{D}_2$ -Überganges (465 nm)

Mit steigendem Eu^{3+} -Gehalt nimmt die Absorption des blauen Lichtes im Bereich des ${}^7\text{F}_0$ - ${}^5\text{D}_2$ -Überganges zu. Ein Maximum wird mit $\text{LiEuMo}_2\text{O}_8$ erzielt, hier geht die Reflexion um fast 50% zurück. Dieses starke Absorptionsvermögen ist mit herkömmlichen Eu^{3+} -Leuchtstoffen wie z. B. $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (5-10%) nicht zu erreichen.

Diese Reflexionswerte sind nicht als absolut anzusehen, da die Absorption nicht nur durch den $4f-4f$ -Übergang, sondern auch durch Defekte und Verunreinigungen innerhalb des Kristallgitters verursacht werden kann.

Bestimmen des Emissionsintegrals

Mit Hilfe der ermittelten Emissionsintegrale aus den Emissionsspektren im Wellenlängenbereich zwischen 500 und 750 nm lassen sich Aussagen über die tatsächliche Lichtausbeute machen.

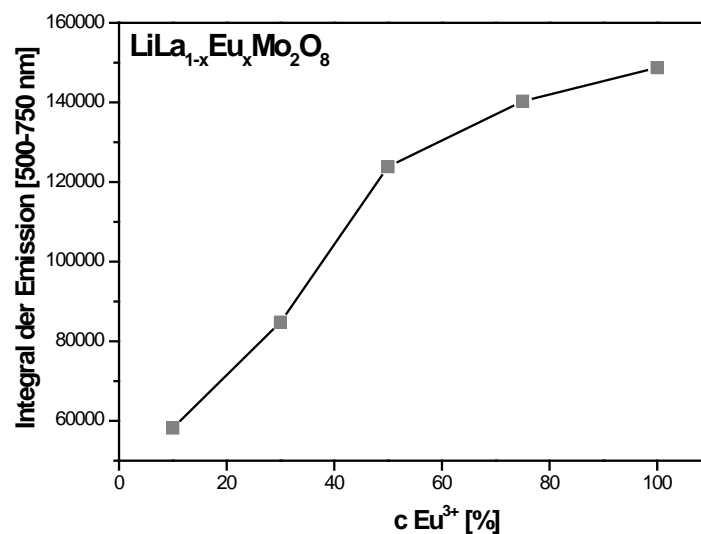


Abb. 4.98: Integral des Emissionsspektrums im Bereich von 500-750 nm

Das Emissionsintegral steigt mit zunehmenden Eu^{3+} -Gehalt immer weiter an. Ein Maximum stellt sich auch hier erst bei dem Wirtsgitter mit 100% Eu^{3+} ein. Es ist also selbst mit einem Europiumgehalt von 100% keine konzentrationsbedingte Löschung der Lumineszenz zu beobachten. Dieses Verhalten grenzt das Kristallsystem von herkömmlichen Eu^{3+} -Leuchtstoffen deutlich ab. Hier setzt eine konzentrationsbedingte Löschung schon bei viel niedrigeren Eu^{3+} -Gehalten ein.

Wie bereits im Kapitel 2.10.2 diskutiert, erhöhen die großen tetraedrischen MoO_4^{2-} -Baugruppen im Kristallgitter den Abstand zwischen den Eu^{3+} -Ionen. Somit wird eine konzentrationsbedingte Löschung durch Energietransfer zwischen den Eu^{3+} -Ionen weitgehend verhindert. Dadurch ist es möglich, auch bei sehr hohen Eu^{3+} -Gehalten eine maximale Lichtausbeute zu erzielen.

Ein weiterer Grund für die nicht vorhandene Löschung der Lumineszenz sind die Li-O-Oktaeder, die sich auf derselben Position im Kristallgitter befinden wie die Eu-O-Oktaeder. Dadurch werden der Energietransfer zwischen den Eu^{3+} -Ionen noch weiter erschwert und höhere Aktivatorkonzentrationen damit möglich. Dies ist gegenüber den bisher in dieser Arbeit synthetisierten Lanthanoidmolybdaten wie $\text{Ln}_{2-x}\text{Eu}_x\text{MoO}_6$, $\text{Ln}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Mo}_2\text{O}_9$ und $\text{Ln}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ ein deutlicher Vorteil.

Berechnete Quantenausbeuten aus den Emissions- und Reflexionsspektren

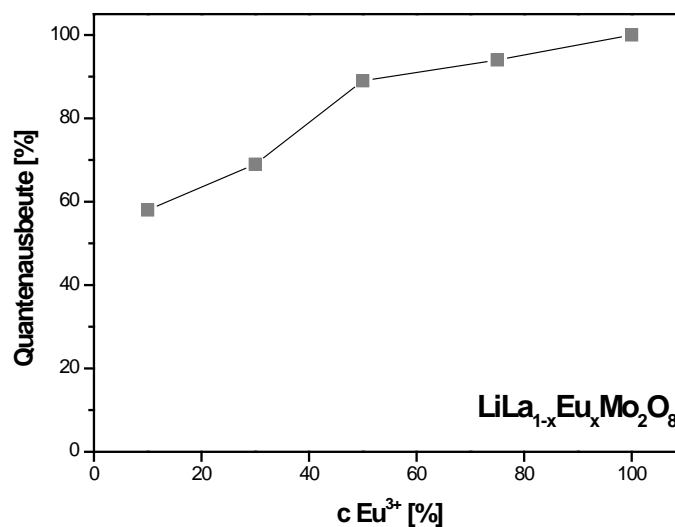
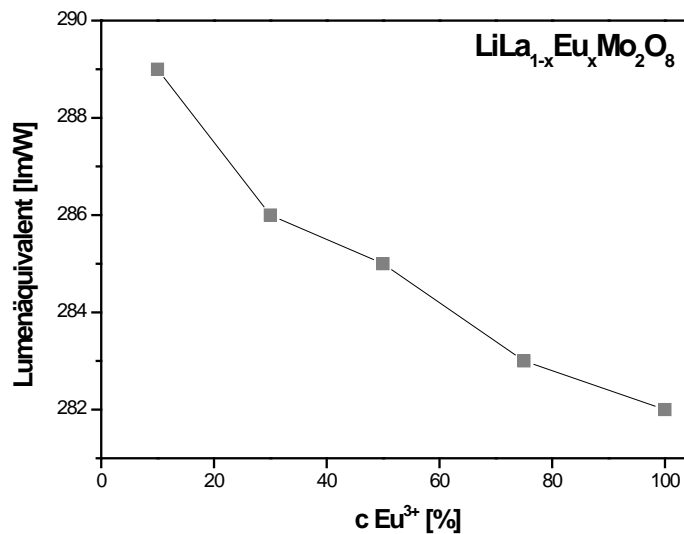


Abb. 4.99: Quantenausbeute unter 465 nm Anregung

Wie schon bei der Lichtausbeute steigt auch die Quantenausbeute mit der Eu^{3+} -Konzentration an. Es wird beim $\text{LiEuMo}_2\text{O}_8$ sogar eine Quanteneffizienz von 100% erzielt, d. h. es werden 100% des über den ${}^7\text{F}_0$ - ${}^5\text{D}_2$ -Übergang absorbierten blauen Lichtes in die rote Eu^{3+} -Emission umgewandelt. Dies spricht für einen defektarmen hocheffizienten Eu^{3+} -Leuchtstoff, der sich für eine Anwendung in LEDs prinzipiell eignen könnte.

Berechnete Lumenäquivalente aus den gemessenen Emissionsspektren**Abb. 4.100: Berechnete Lumenäquivalente in Abhängigkeit vom Eu³⁺-Gehalt**

Das Lumenäquivalent fällt mit steigender Eu³⁺-Konzentration geringfügig um 7 lm/W ab. Diese Veränderung ist jedoch gering, da es innerhalb der Konzentrationsreihe nicht zu einer gravierenden Veränderung der kristallographischen Position der Eu³⁺-Ionen kommt. Alle Proben kristallisieren unabhängig vom Eu³⁺-Gehalt in der tetragonalen Scheelitstruktur. Für eine Anwendung in pcLEDs ist das Lumenäquivalent mit 282 lm/W noch ausreichend hoch, da hier die Lumenäquivalente von herkömmlichen Eu²⁺-Leuchtstoffen um das 2 bis 3-fache übertroffen werden.

4.5.10 Eignet sich $\text{LiEuMo}_2\text{O}_8$ für eine Anwendung als roter Emitter in blauen AlInGaN -LEDs?

Mit der Synthese von $\text{LiEuMo}_2\text{O}_8$ ist es gelungen, einen sehr effizienten Eu^{3+} -Leuchtstoff zu erhalten, der sich aufgrund der ungewöhnlich intensiven $4f$ - $4f$ -Übergänge für eine Anwendung in blau emittierenden LEDs eignen könnte.

Dieser Emitter zeigt gegenüber herkömmlichen Eu^{2+} -Leuchtstoffen die folgenden Vorteile:

Hohe chemische Stabilität

Da es sich bei $\text{LiEuMo}_2\text{O}_8$ um ein rein oxidisches Material handelt, ist dieser Leuchtstoff gegenüber äußeren chemischen Einflüssen sehr beständig. Das Kristallgitter ist im Gegensatz zu den bisher eingesetzten Sulfiden, Nitriden und Silikaten hydrolyseresistent.

Es ist also davon auszugehen, dass dieses Molybdatwirtsgitter gegenüber den bisher eingesetzten Eu^{2+} -Leuchtstoffen eine verbesserte Langzeitstabilität aufweist. Somit könnten LEDs konstruiert werden, die über eine lange Betriebszeit (> 30000 h) ein hohes Maß an spektraler Kontinuität aufweisen.

Gesteigertes Lumenäquivalent

Da es sich beim $\text{LiEuMo}_2\text{O}_8$ um einen roten Linienemitter handelt, lassen sich mit diesem Material höhere Lumenäquivalente als mit den breitbandig rot emittierenden Eu^{2+} -Leuchtstoffen erzielen.

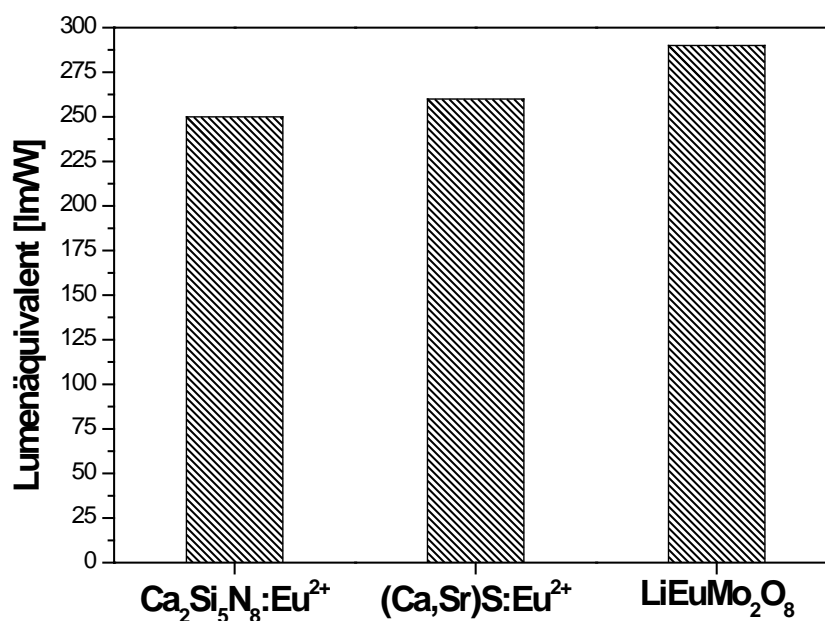


Abb. 4.101: Vergleich der Lumenäquivalente von $\text{LiEuMo}_2\text{O}_8$ und herkömmlichen Eu^{2+} -Leuchtstoffen

Aufgrund der Eu^{3+} -Linienemission mit einem Maximum um 615 nm könnten möglicherweise LEDs mit einem sehr gutes Verhältnis zwischen Lichteffizienz und Farbwiedergabe gebaut werden.

Kurze Abklingzeiten

Anhand von Abklingzeitenmessungen lassen sich Aussagen über die Qualität von Leuchtstoffen machen.

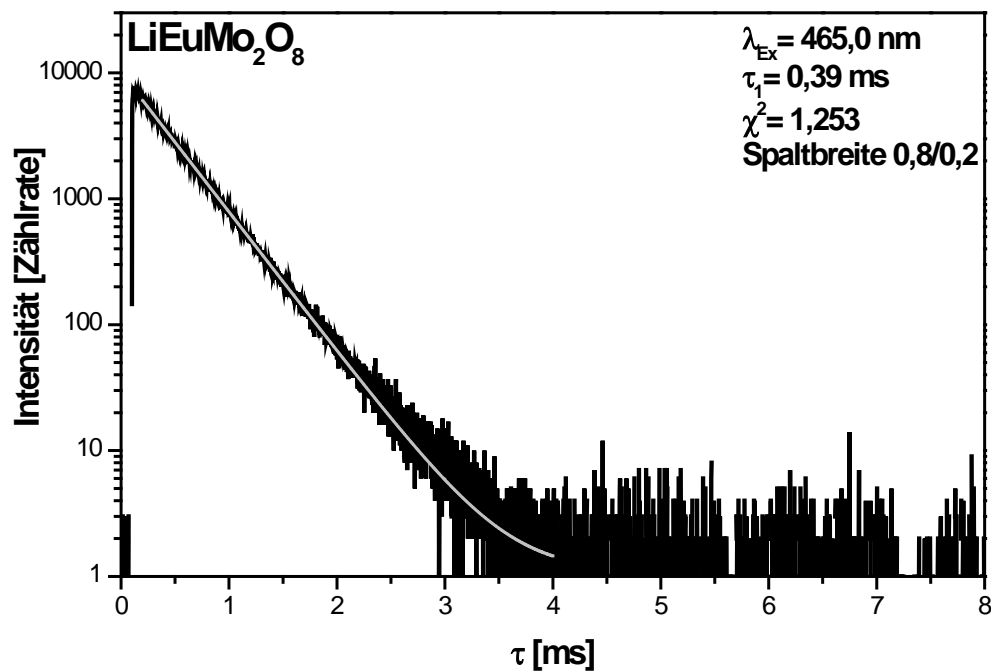


Abb. 4.102: Abklingkurve von $\text{LiEuMo}_2\text{O}_8$ nach einer Anregung bei 465 nm

Die Abklingkurve von $\text{LiEuMo}_2\text{O}_8$ zeigt mit nur 0,4 ms ein für Eu^{3+} -Leuchtstoffe sehr kurzes Abklingverhalten. Im Vergleich gemessenes $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ ergibt Abklingzeiten von 1 ms. Die kurze Abklingzeit ist auf die durch Kovalenzeffekte erhöhte Übergangswahrscheinlichkeit der $4f$ - $4f$ -Übergänge zurückzuführen.

Im $\text{LiEuMo}_2\text{O}_8$ ist durch die hohe Alkalität der MoO_4^{2-} -Gruppen im Kristallgitter die Elektronendichte auf den O^{2-} -Ionen erhöht. Somit werden Elektronen leichter auf das trivalente Europiumion übertragen, was zu einer Erhöhung der Wahrscheinlichkeit möglicher $4f$ - $4f$ -Übergänge führt. Dadurch werden die eigentlich spin- und paritätsverbotenen Übergänge teilweise erlaubter und die Abklingzeit verkürzt sich.

Der hohe Eu^{3+} -Gehalt im $\text{LiEuMo}_2\text{O}_8$ trägt ebenfalls zu einem verkürztem Abklingverhalten bei, da sich die Anzahl der Kanäle, über die Elektronen vom angeregten $^5\text{D}_2$ -Zustand in den $^7\text{F}_0$ -Grundzustand zurück relaxieren können, erhöht.

Hohe Löschttemperaturen

Die thermische Löschung der Lumineszenz spielt in LEDs eine große Rolle, da bei modernen Hochleistungs-LEDs durchaus Halbleitertemperaturen von 150-200 °C erreicht werden. Daher ist es wichtig, dass die eingesetzten Leuchtstoffe erst oberhalb von 150 °C eine thermische Löschung der Emission zeigen.

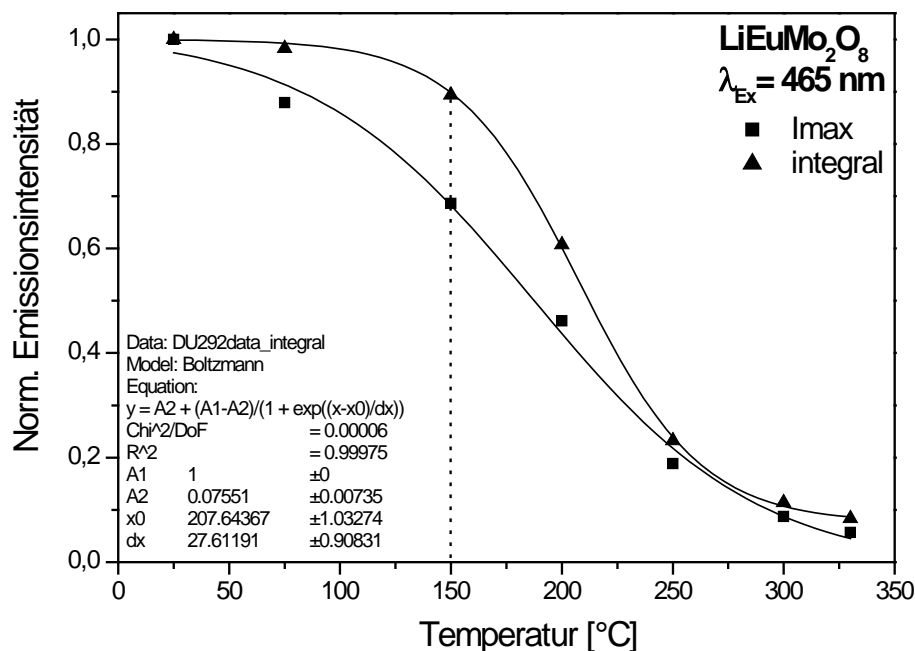


Abb. 4.103: Emissionsintensität in Abhängigkeit von der Temperatur

Die Löschkurve in Abb. 4.103 zeigt, dass die Emissionsintensität bei einer Temperatur von 150 °C nur geringfügig abnimmt, somit eignet sich $\text{LiEuMo}_2\text{O}_8$ auch für den Einsatz in LEDs mit hoher Leistungsdichte.

Geringer Synthesaufwand

Die Herstellung von $\text{LiEuMo}_2\text{O}_8$ ist im Vergleich zu den verwendeten Eu^{2+} -Leuchtstoffen sehr einfach und preiswert. Als Ausgangsmaterialien dienen Li_2CO_3 , Eu_2O_3 und MoO_3 , welche mittels Mörser- oder Kugelmühle in Ethanol homogen vermischt werden. Nach der Trocknung erfolgt nur ein Kalzinierschritt bei 800 °C an Luft. Der daraus erhaltene

Leuchtstoff kann mit relativ geringem Energieaufwand in die 5 μm großen Primärkristalle zerkleinert werden.

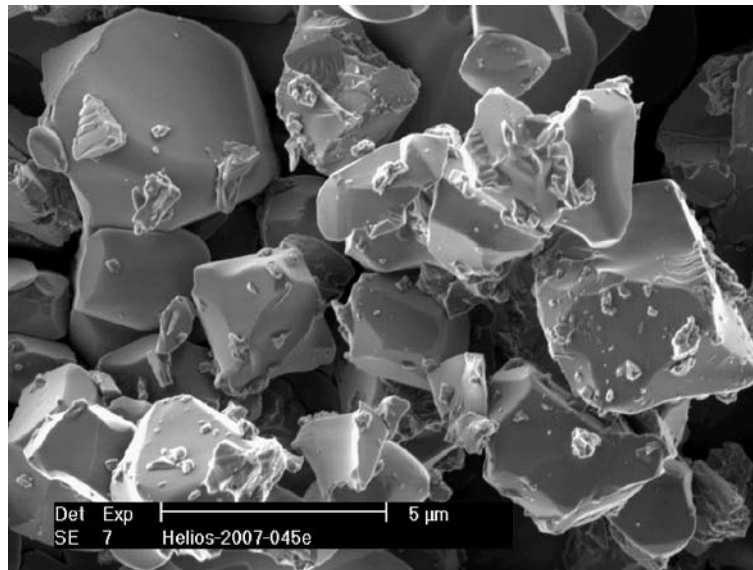


Abb. 4.104: Elektronenmikroskopaufnahme von $\text{LiEuMo}_2\text{O}_8$ -Kristallen

Mittels dieser Methoden wurde im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit ca. 500 g $\text{LiEuMo}_2\text{O}_8$ produziert und für Testzwecke an den Projektpartner Philips in Aachen übergeben.

Bewertung der Ergebnisse zum System $\text{LiEuMo}_2\text{O}_8$

Auf den letzten Seiten konnten viele Vorteile von $\text{LiEuMo}_2\text{O}_8$ gegenüber den in der LED-Technologie bisher verwendeten Eu^{2+} -Leuchtstoffen aufgezeigt werden. Aufgrund dieser positiven Ergebnisse wurde in den Philips Forschungslaboratorien in Aachen versucht, $\text{LiEuMo}_2\text{O}_8$ in kommerzielle Weißlicht-LEDs zu integrieren. Die berechnete Erwartung, dass durch die rote Eu^{3+} -Emission die Farbtemperatur dieser Lichtquellen bei gleich bleibender Effizienz deutlich verändern sollte, erfüllte sich nur teilweise. Denn es stellte sich heraus, dass der Effekt auf das Spektrum der weißen AlInGaN-YAG:Ce-LED recht gering ist und die Farbtemperatur nur um wenige 100 K abgesenkt werden konnte.

Zwar ist die Absorption im Bereich des ${}^7\text{F}_0$ - ${}^5\text{D}_2$ -Überganges bei 465 nm für Eu^{3+} -Leuchtstoffe sehr hoch, jedoch viel zu schmal, um ausreichend blaues Licht der AlInGaN-LED zu absorbieren.

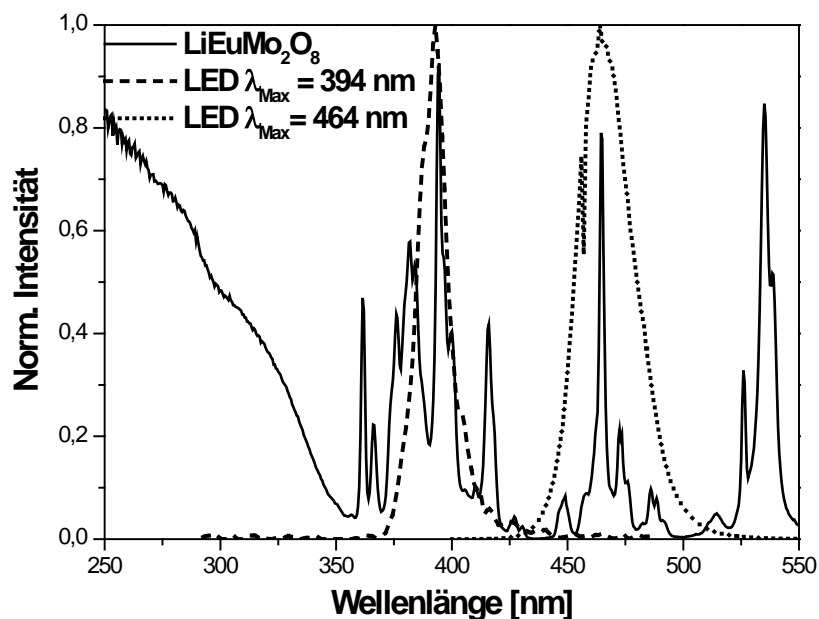


Abb. 4.105: Anregungsspektren von $\text{LiEuMo}_2\text{O}_8$, Emissionsspektren einer UV- und blau emittierenden LED

Das Anregungsspektrum von $\text{LiEuMo}_2\text{O}_8$ in Kombination mit dem Emissionsspektrum der blauen LED (464 nm) macht die Problematik deutlich (Abb. 4.105). Die Linie des ${}^7\text{F}_0$ - ${}^5\text{D}_2$ -Überganges bei 465 nm ist zu schmal und zeigt nur eine geringe Aufspaltung der Emission. Somit ist dieser Leuchtstoff für den Einsatz in blauen AlInGaN-LEDs nur bedingt geeignet.

Betrachtet man jedoch den 7F_0 - 5D_3 -Übergang bei 394 nm, so zeigt sich ein für $4f$ - $4f$ -Übergänge ungewöhnlich breites Absorptionsverhalten. Wird diese intensive Absorption mit einer UV-A-LED (394 nm) kombiniert, dann ist zu erkennen, dass hier die emittierte UV-Strahlung viel stärker absorbiert wird. Somit besteht eine reelle Chance, $\text{LiEuMo}_2\text{O}_8$ als roten Emitter in so genannten nahen UV-LEDs mit einem Emissionsmaximum zwischen 380 und 420 nm einzusetzen [35, 44, 45].

Auf diesem Weg wäre es möglich, effiziente rote LEDs, oder in Kombination von $\text{LiEuMo}_2\text{O}_8$ mit geeigneten blauen und grünen Leuchtstoffen, weiße LEDs mit hoher Farbwiedergabe herzustellen.

Literaturverzeichnis zu Kapitel 4

- [1] D. D. Agarwal, K. L. Madhok, H. S. Goswami, *Reaction Kinetics and Catalysis Lett.*, **52(1)** (1994) 225-32
- [2] G. Blasse, A. Brill, *J. Chem. Phys.*, **45(7)** (1966) 2350-5
- [3] J. A. Alonso, F. Rivillas, M. J. Martinez-Lope, V. Pomjakushin, *J. Sol. State Chem.*, **177** (2004) 2470-2476
- [4] L. G. Sillen, K. Lundborg, *Zeitschrift f. Anorg. und Allg. Chemie*, **252** (1943) 2-8
- [5] J. S. Xue, M. R. Antonio, L. Soderholm, *Chem. Mater.*, **7** (1995) 333
- [6] V. A. Efremov, A. V. Tyulin, V. K. Trunov, *Coordination Chemistry*, **13** (1987) 1276-1282
- [7] L. H. Brixner, A. W. Sleight, M. S. Lics, *J. Sol. State Chem.*, **5** (1972) 186-190
- [8] A. V. Tyulin, V. A. Efremov, *Kristallografiya*, **32** (1987) 371-377
- [9] G. Blasse, B. C. Grabmeier, *Luminescent Materials*, (1994) Springer Verlag, Berlin
- [10] C. C. Torardi, C. Page, L. H. Brixner, G. Blasse, G. J. Dirksen, *J. Sol. State Chem.*, **69** (1987) 171-178
- [11] M. S. Kwon, H. L. Park, T. W. Kim, Y. Huh, W. Choi, J. Y. Lee, *Metals and Mater. Intern.*, **12** (2006) 236-237
- [12] D. S. Tsai, M. J. Hsieh, J. C. Tseng, H. Y. Lee, *J. Europ. Ceram. Society*, **25** (2005) 481-487
- [13] J. A. Coallo, M. A. G. Aranda, A. Cabeza, P. Olivera-Pastor, S. Bruque, *J. Solid State Chem.*, **167** (2002) 80-85
- [14] I. R. Evans, J. A. K. Howard, J. S. O. Evans, *Chem. Mater.*, **17** (2005) 4074-4077
- [15] T. Mingliang, M. Zhiquiang, Z. Yuheng, *J. Phys. Condens. Matter.*, **8** (1996) 3413
- [16] G. George, G. George, P. P. Rao, M. L. Reddy, *Chem. Lett.*, **12** (2005) 1702-1703
- [17] D. Marrero-Lopez, P. Nunez, M. Abril, V. Lavin, U. R. Rodriguez-Mendoza, V. D. Roudriguez, *J. Non-Crystall. Solids*, **345 & 346** (2004) 377-381
- [18] F. Goutenoire, O. Isnard, R. Retoux, P. Lacorre, *Chem. Matter.*, **12** (2000) 2575
- [19] S. Georges, F. Goutenoire, F. Altorfer, D. Sheptyakov, F. Fauth, E. Suard, P. Lacorre, *Sol. State Ionics*, **161** (2003) 231-247
- [20] T. Juestel, J. Opitz, D. Uhlich, H. Bettentrup, *PCT Int. Appl.* (2008), 22 pp. WO 2008139397
- [21] K. Nassau, J. Levinstein, G. M. Loiacono, *J. Phys. Chem. Sol.*, **26** (1965) 1805-1816
- [22] K. Nassau, J. W. Shiever, E. T. Keve, *J. Sol. State Chem.*, **3** (1971) 411-419

- [23] K. Wenxing, F. Yining, C. Kaidong, C. Yi, *J. Catal.*, **186**(2) (1999) 310-317
- [24] F. D. Smet, P. Ruiz, B. Delmon, M. Devillers, *J. Phys. Chem.*, **105** (2001) 12355-12363
- [25] X. Wang, Y. Xian, G. Wang, J. Shi, Q. Su, M. Gong, *Opt. Mater.*, **133** (2008) 33-39
- [26] W. Jeitschko, *Acta Crystallographica B*, **29** (1973) 2074-2081
- [27] W. Jeitschko, *Naturwissenschaften*, **57** (1970) 544-544
- [28] B. A. Marinkovic, P.M. Jardim, R. R. De Avillesz, F. Rizzo, *Sol. State Scien.*, **7** (2005) 1377-1383
- [29] P. K. Gallaher, C. K. Kurkjian and P. M. Bridenbaugh, *Phys. Chem. Glas.*, **6** (1965) 101
- [30] M. Zahir, R. Olazcuaga, C. Parent, G. Le Flem and P. Hagenmuller, *J. Non-Cryst. Solids* **69** (1985) 221
- [31] D. H. Templeton, A. Zalkin, *Acta Crystallographica*, **16** (1963) 762-766
- [32] W. Jeitschko, *Acta Crystallographica*, **28** (1972) 60-76
- [33] R. Akimoto, M. Kobayashi, T. Suzuki, *J. Phys. Condens. Matter.*, **8** (1996) 105-110
- [34] J. P. M. Van Vliet, G. Blasse, L. H. Brixner, *J. Sol. State Chem.*, **76** (1988) 160-166
- [35] C. H. Chiu, M. Wang, C. Lee, T. Chen, *J. Sol. State Chem.*, **180** (2007) 619-627
- [36] Z. Wang, H. Liang, M. Gong, Q. Su, *Opt. Mater.*, **29** (2007) 896-900
- [37] V. K. Trunnov, V. K. Rybakov, *Golden Book of Phase Trans.*, **1** (2002) 1-123
- [38] A. R. West, *Grundlagen der Festkörperchemie*, VCH (1992) 228-229
- [39] G. W. Clark, C. B. Finch, L. A. Harris, H. L. Yankel, *J. Cryst. Growth*, **16** (1972) 110-114
- [40] M. M. Schieber, *Inorg. Chem.*, **4** (1965) 762-763
- [41] M. J. Buerger, *Kristallographie*, W. de Gruyter Verlag, 1. Auflage. (1977)
- [42] James E. Huheey, *Inorganic Chemistry*, Harper International SI Edition, (1983) 74-75
- [43] V. G. Kessler, A. N. Panov, N. Y. Turova, *J. Sol-Gel Scien. and Techn.*, **8** (1997) 1049-1051
- [44] A. Knauer, H. Wenzel, T. Kolbe, S. Einfeldt, M. Weyers, M. Kneissl, *Appl. Phys. Lett.*, **92** (2008) 191912
- [45] S. Okamoto, H. Yamamoto, *Elektrochem. Sol. State Lett.*, **10** (2007) 139-142

5 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden Lanthanoidmolybdate bezüglich ihrer kristallographischen sowie spektroskopischen Eigenschaften untersucht. Die Darstellung von Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung Ln_2MoO_6 , $\text{Ln}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, $\text{Ln}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, MLnMo_2O_8 ($\text{Ln} = \text{La}$, Pr-Lu und Y ; $\text{M} = \text{Li-Cs}$) konnte erfolgreich durch Festkörperreaktion realisiert werden.

Die undotierten Kristallgitter wurden zunächst mittels Pulverdiffraktometrie und Reflexionsmessungen näher charakterisiert. Die synthetisierten Molybdate kristallisieren in Abhängigkeit vom Ionenradius der enthaltenden Lanthanoidionen in einem kubischen, tetragonalen, orthorhombischen oder monoklinen Kristallsystem.

Reflexionsspektren belegen, dass die Verbindungen mit den Lanthanoiden La , Gd , Yb , Lu und Y im sichtbaren Spektralbereich keine Absorption zeigen, d. h. eine weiße Körperfarbe besitzen. Unterhalb von 400 nm kann in den Reflexionsspektren eine deutliche Abnahme des Reflexionsgrades beobachtet werden, die ihre Ursache in einem Energietransfer vom O^{2-} -Ion auf das Mo^{6+} -Ion ($\text{O}^{2-} + \text{Mo}^{6+} \rightarrow \text{O}^- + \text{Mo}^{5+}$) hat. Es konnte nachgewiesen werden, dass die spektrale Lage der CT-Bande von der Koordinationszahl der beteiligten Lanthanoidionen und von deren Kationenradius abhängig ist: Eine höhere Koordinationszahl, die in den Molybdatgittern mit den kleineren Lanthanoid-Kationen beobachtet wurde, führt zu einer Rotverschiebung.

Die Reflexionsspektren der übrigen Lanthanoidmolybdate zeigen aufgrund der $4f-4f$ -Übergänge weitere Absorptionslinien. Bei den redoxaktiven Lanthanoiden $\text{Pr}^{3+/4+}$, $\text{Nd}^{3+/4+}$ und $\text{Tb}^{3+/4+}$ sind zusätzlich noch Intervallenzübergänge zu beobachten. Sofern die $4f-4f$ -Übergänge bzw. die Intervallenzübergänge im sichtbaren Spektralbereich liegen, resultiert dies in intensiv gefärbten Molybdaten, was deren Verwendung als Farbfilter ermöglichen könnte.

In den zuvor beschriebenen Molybdat-Wirtsgittern mit $\text{Ln} = \text{La}$ bzw. $\text{Ln} = \text{Gd}$ wurden Lanthan bzw. Gadolinium in Abstufungen von 10, 30, 50, 75 und 100% durch trivalentes Europium substituiert und daraufhin mittels Lumineszenzspektroskopie eine Anwendung in pcLEDs evaluiert. Zunächst erfolgte eine genaue Untersuchung der Phasenbildungsbedingungen mittels DTA-Messungen und Pulverdiffraktometrie. Anhand dieser Messungen konnte gezeigt werden, dass die Ausbildung der Kristallgitter je nach MoO_4^{2-} -Gehalt in einem Temperaturbereich zwischen 800 und 1100 °C erfolgt. Aufgrund der großen Ionenradiendifferenz zwischen den La^{3+} - und Eu^{3+} -Ionen ist in den Lanthanmolybdaten eine

Bildung von Nebenphasen bzw. ein Phasenwechsel schon bei geringen Eu^{3+} -Konzentrationen von 10 bis 20% zu beobachten. Bei den Gd-Eu-Mischkristallen kommt es bei keinem der hier untersuchten Wirtsgitter zu einem Phasenwechsel, da Gd^{3+} und Eu^{3+} einen nahezu identischen Ionenradius besitzen.

Aus den Reflexionsspektren der Eu^{3+} -dotierten Molybdatwirtsgittern kann eine für Eu^{3+} -Ionen ungewöhnlich hohe Absorptionsstärke im Bereich der ${}^7\text{F}_0$ - ${}^5\text{D}_1$ -Übergänge abgeleitet werden. Dies wird durch die Anregungsspektren bestätigt. In den synthetisierten Eu^{3+} -Leuchtstoffen zeigen die ${}^7\text{F}_0$ - ${}^5\text{D}_3$ -, ${}^7\text{F}_0$ - ${}^5\text{D}_2$ - bzw. ${}^7\text{F}_0$ - ${}^5\text{D}_1$ -Übergänge oftmals eine größere Oszillatorstärke als die CT-Absorptionsbande. Ein solches Verhalten wurde bisher nur für verwandte Molybdat- und Wolframgitter publiziert.

Die Intensitätszunahme der $4f$ - $4f$ -Übergänge korreliert mit der höheren Elektronendichte der O^{2-} -Ionen und der damit einhergehenden Zunahme der Alkalität der MoO_4^{2-} -Tetraeder. Dadurch werden leichter Elektronen auf das trivalente und redoxaktive Europiumion ($\text{Eu}^{3+} + e^- \leftrightarrow \text{Eu}^{2+}$) übertragen, was zu einer Erhöhung der Zustandsdichte möglicher $4f$ - $4f$ -Übergänge führt.

Die Emissionsspektren zeigen bei einer Anregung mit 465 nm die für trivalentes Europium charakteristischen Linien im roten Spektralbereich. Dabei ist der ${}^5\text{D}_0$ - ${}^7\text{F}_2$ -Übergang um 615 nm am stärksten ausgeprägt, was für eine kristallographische Positionierung der Eu^{3+} -Ionen außerhalb eines Symmetriezentrums spricht.

Beim Vergleich der optischen Eigenschaften von $\text{Ln}_2\text{MoO}_6:\text{Eu}^{3+}$, $\text{Ln}_2\text{Mo}_2\text{O}_9:\text{Eu}^{3+}$ und $\text{Ln}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}$) stellte sich heraus, dass die Lichtausbeute mit höherem MoO_4^{2-} -Anteil im Wirtsgitter ansteigt. Die Lumenäquivalente der Proben sind mit 270-300 lm/W teilweise höher als die konventioneller Eu^{3+} -Leuchtstoffe. In dieser Materialklasse lässt sich mit dem System $\text{LaEuMo}_3\text{O}_{12}$ und $\text{GdEuMo}_3\text{O}_{12}$ bei einer Anregungswellenlänge von 465 nm eine externe Quantenausbeute von etwa 70% bei gleichzeitig hohen Lumenäquivalenten von 300 bzw. 280 lm/W erzielen. Auch bleibt festzuhalten, dass es erst bei Eu^{3+} -Gehalten oberhalb von 50% zu einer konzentrationsbedingten Löschung der Photolumineszenz kommt. Diese Beobachtung lässt sich durch die Größe der komplexen MoO_4^{2-} -Tetraeder erklären, die den Abstand zwischen den Eu^{3+} -Ionen im Gitter erhöhen und damit den Energietransfer der zur Konzentrationslöschung führt, limitiert.

Als herausragend erwies sich das System $\text{LiLnMo}_2\text{O}_8$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr-Lu}$ und Y). In diesem tetragonalen Wirtsgitter lassen sich alle Lanthanoidionen unabhängig vom Ionenradius miteinander kombinieren, ohne dass es zu einer Phasenumwandlung kommt. Somit kann eine Vielzahl von interessanten optischen Materialien entwickelt werden. Als geeigneter LED-Leuchtstoff wurde $\text{LiLa}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Mo}_2\text{O}_8$ hergestellt und auf seine optischen Eigenschaften hin untersucht. Dieses Wirtsgitter zeigt auch bei einer vollständigen Substitution von Lanthan durch Europium keine Löschung der Lumineszenz. Durch Optimierung der Synthesebedingungen konnte mit $\text{LiEuMo}_2\text{O}_8$ bei Anregung mit 465 nm reproduzierbar eine Quantenausbeute von 100% erreicht werden. Das Lumenäquivalent ist mit 280 lm/W für eine Leuchtstoffanwendung ausreichend hoch.

Es wurde versucht, $\text{LiEuMo}_2\text{O}_8$ in eine kommerzielle Weißlicht-LED zu integrieren. Dabei erwies sich die Absorption des ${}^7\text{F}_0$ - ${}^5\text{D}_2$ -Überganges bei 465 nm als zu schmalbandig, um die Farbwerte der weißen YAG:Ce-LED im umfangreichen Maße zu verändern. Es besteht jedoch eine reelle Chance, diesen roten Emitter zukünftig in UVA-LEDs zu verwenden, da eine Anregung über den breiteren ${}^7\text{F}_0$ - ${}^5\text{D}_3$ -Übergang bei 394 nm möglich ist.

Summary

In this work the crystallographic and spectroscopic properties of lanthanoid molybdates have been investigated. Powder samples of the general compositions Ln_2MoO_6 , $\text{Ln}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, $\text{Ln}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, and MLnMo_2O_8 ($\text{Ln} = \text{La, Pr-Lu und Y}$; $\text{M} = \text{Li-Cs}$) were prepared by a solid state reaction.

First of all undoped powders of the above mentioned compositions have been prepared and the samples were characterized by the means of X-ray powder diffraction and reflectance spectroscopy. Results of the former show some correlation between the comprised lanthanoids and the crystal structure: Depending on the ionic radius cubic, tetragonal and orthorhombic as well as monoclinic crystal structures could be observed. For the samples comprising the lanthanoids La, Gd, Yb, Lu and Y no absorption in the visible range of the spectra could be seen in the reflection spectra. This finding is in accordance with the white colour of the powder. In the wavelength range $\lambda < 400 \text{ nm}$ one can observe a significant decrease of the reflectivity, which originates in a charge transfer from the O^{2-} ion to the Mo^{6+} ion according to $\text{O}^{2-} + \text{Mo}^{6+} \rightarrow \text{O}^- + \text{Mo}^{5+}$. The evaluation of the exact position of the CT band as a function of the coordination number of the lanthanoid cations and their ionic radii indicates the existence of some kind of correlation: An increasing coordination number, which was observed for molybdates comprising the smaller lanthanoid cations, results in a red shift of the CT band. The reflection spectra of the remaining lanthanoid molybdates show some absorption lines due to 4f-4f-transitions. Additionally intervalence charge transfers can be observed in the reflection spectra of samples comprising the redox-active lanthanoids $\text{Pr}^{3+/4+}$, $\text{Nd}^{3+/4+}$ and $\text{Tb}^{3+/4+}$. If the mentioned transitions are located in the visible range the powders are not white anymore but intensively coloured which enables an application as colour filter.

Later on in the earlier mentioned molybdate lattices with $\text{Ln} = \text{La}$ or $\text{Ln} = \text{Gd}$ the lanthanoids La and Gd have been replaced partly or completely by trivalent Eu; the prepared compositions comprised 10, 30, 50, 75 or 100% Eu. By luminescence spectroscopy the feasibility of the molybdates for the use as converter material in pcLEDs has been evaluated. DTA measurements and X-ray powder diffraction have been used to obtain information according to the conditions for the phase formation. It was demonstrated that the crystal structure is formed between 800 and 1100 °C depending on the MoO_4^{2-} content in the composition. The large difference of the ionic radii of La^{3+} and Eu^{3+} ions results already at comparably low

concentrations of Eu^{3+} such as 10 or 20% in the formation of by-phases or in phase transitions, respectively. The ionic radius of Gd^{3+} is quite similar to Eu^{3+} ; hence all of the lattices comprising different ratios of these two lanthanoids are phase pure.

Detailed analysis of the reflection spectra shows an exceptional high absorption for the ${}^7\text{F}_0$ - ${}^5\text{D}_J$ -transitions of the Eu^{3+} ions in appropriately doped molybdates; this observation is confirmed by the corresponding excitation spectra: The oscillator strength of the ${}^7\text{F}_0$ - ${}^5\text{D}_3$ -, ${}^7\text{F}_0$ - ${}^5\text{D}_2$ - and ${}^7\text{F}_0$ - ${}^5\text{D}_1$ -transitions even exceeds that of the CT absorption band. So far similar properties have been published only for comparable molybdate and tungstate compounds. The increasing intensity of the 4f-4f-transitions correlates with the alkalinity of the MoO_4^{2-} -anions, which in turn originates in a higher electron density at the O^{2-} -ions. Hence the electron transfer to the trivalent redox active Eu^{3+} following the equation $\text{O}^{2-} + \text{Eu}^{3+} \leftrightarrow \text{O}^- + \text{Eu}^{2+}$ is facilitated and this in turn yields in an increase of the density of states regarding to the possible 4f-4f-transitions.

In the emission spectra the characteristic emission lines of trivalent europium can be observed under excitation with 465 nm. The highest intensity is measured for the ${}^5\text{D}_0$ - ${}^7\text{F}_2$ -transition, which indicates that the Eu^{3+} -ions are not located in a centre of symmetry but outside.

When comparing the optical properties of the molybdate lattices $\text{Ln}_2\text{MoO}_6:\text{Eu}^{3+}$, $\text{Ln}_2\text{Mo}_2\text{O}_9:\text{Eu}^{3+}$ und $\text{Ln}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}$) it shows that the luminous efficacy increases with an increasing MoO_4^{2-} -content. The samples show lumen equivalents up to 300 lm/W; this value exceeds that of conventional Eu^{3+} activated phosphors. In this material class the systems $\text{LaEuMo}_3\text{O}_{12}$ und $\text{GdEuMo}_3\text{O}_{12}$ generate lumen equivalents of 300 and 280 lm/W, respectively, at an external quantum efficacy of 70% under excitation with 465 nm. Concentration quenching phenomena arise not until the Eu^{3+} -concentration reaches 50% or more. Due to the dimensions of the complex MoO_4^{2-} -tetrahedrons the distance between the Eu^{3+} -ions in the lattice is quite far and thus the energy transfer causing concentration quenching is hampered.

The most promising material is the system $\text{LiLnMo}_2\text{O}_8$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr-Lu}, \text{Y}$). This tetragonal lattice could be prepared with all possible combinations of lanthanoids without any phase transition. Therefore a large variety of optical materials for different applications can be realised with this composition. The system $\text{LiLa}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Mo}_2\text{O}_8$ has been prepared and studied in terms of its optical properties. This system does not show any quenching phenomena even if the La^{3+} is completely substituted by Eu^{3+} . After optimisation of the preparation method the

synthesis yields in $\text{LiEuMo}_2\text{O}_8$ showing a reproducible quantum efficacy of 100% for an excitation at 465 nm. The calculated lumen equivalent of 280 lm/W is sufficient for an application as phosphor. The integration of $\text{LiEuMo}_2\text{O}_8$ into a commercially available white LED failed due to the very narrow absorption band of the ${}^7\text{F}_0$ - ${}^5\text{D}_2$ -transition at 465 nm. The amount of the absorbed blue and then converted light does not yield in the intended change of the colour point of the white YAG:Ce-LED, even though the phosphor has a quantum efficacy of 100%. The combination of this red emitting material with an UV-A-LED seems to be much more promising because in this set-up the phosphor can be excited by using the broader absorption band of the ${}^7\text{F}_0$ - ${}^5\text{D}_3$ -transition at 394 nm.

6 Anhang

6.1 Versuchsübersicht zu den diskutierten Verbindungen

Kapitel 4.1 Ln_2MoO_6 (I)

Summenformel	Einwaage [mmol]	Synthesebedingungen	Ref	Ex	Em	Kristallsystem
La_2MoO_6	2 mmol La_2O_3 2 mmol MoO_3	1050°C 12 h an Luft	x			tetragonal
Pr_2MoO_6	0,666 mmol Pr_6O_{11} 2 mmol MoO_3	1050°C 12 h an Luft	x			tetragonal
Nd_2MoO_6	2 mmol Nd_2O_3 2 mmol MoO_3	1050°C 12 h an Luft	x			tetragonal
Sm_2MoO_6	2 mmol Sm_2O_3 2 mmol MoO_3	1050°C 12 h an Luft	x			monoklin
Eu_2MoO_6	2 mmol Eu_2O_3 2 mmol MoO_3	1050°C 12 h an Luft	x			monoklin
Gd_2MoO_6	2 mmol Gd_2O_3 2 mmol MoO_3	1050°C 12 h an Luft	x			monoklin
Tb_2MoO_6	1 mmol Tb_4O_7 2 mmol MoO_3	1050°C 12 h an Luft	x			monoklin
Dy_2MoO_6	2 mmol Gd_2O_3 2 mmol MoO_3	1050°C 12 h an Luft	x			monoklin
Ho_2MoO_6	2 mmol Ho_2O_3 2 mmol MoO_3	1050°C 12 h an Luft	x			monoklin
Er_2MoO_6	2 mmol Er_2O_3 2 mmol MoO_3	1050°C 12 h an Luft	x			monoklin
Tm_2MoO_6	2 mmol Tm_2O_3 2 mmol MoO_3	1050°C 12 h an Luft	x			monoklin
Yb_2MoO_6	2 mmol Yb_2O_3 2 mmol MoO_3	1050°C 12 h an Luft	x			monoklin
Lu_2MoO_6	2 mmol Lu_2O_3 2 mmol MoO_3	1050°C 12 h an Luft	x			monoklin
Y_2MoO_6	2 mmol Y_2O_3 2 mmol MoO_3	1050°C 12 h an Luft	x			monoklin

Ref. = Reflexionsmessung, Em = Emissionsspektren, Ex = Anregungsspektren

Kapitel 4.1 Ln_2MoO_6 (II)

Summenformel	Einwaage [mmol]	Synthesebedingungen	Ref	Ex	Em	Kristallsystem
$\text{La}_{1,8}\text{Eu}_{0,2}\text{MoO}_6$	1,8 mmol La_2O_3 0,2 mmol Eu_2O_3 2 mmol MoO_3	1050°C 12 h an Luft	x	x	x	tetragonal
$\text{La}_{1,4}\text{Eu}_{0,6}\text{MoO}_6$	1,4 mmol La_2O_3 0,6 mmol Eu_2O_3 2 mmol MoO_3	1050°C 12 h an Luft	x	x	x	tetragonal/ monoklin
LaEuMoO_6	1 mmol La_2O_3 1 mmol Eu_2O_3 2 mmol MoO_3	1050°C 12 h an Luft	x	x	x	tetragonal/ monoklin
$\text{La}_{0,5}\text{Eu}_{1,5}\text{MoO}_6$	0,5 mmol La_2O_3 1,5 mmol Eu_2O_3 2 mmol MoO_3	1050°C 12 h an Luft	x	x	x	tetragonal/ monoklin
$\text{Gd}_{1,8}\text{Eu}_{0,2}\text{MoO}_6$	1,8 mmol Gd_2O_3 0,2 mmol Eu_2O_3 2 mmol MoO_3	1050°C 12 h an Luft	x	x	x	monoklin
$\text{Gd}_{1,4}\text{Eu}_{0,6}\text{MoO}_6$	1,4 mmol Gd_2O_3 0,6 mmol Eu_2O_3 2 mmol MoO_3	1050°C 12 h an Luft	x	x	x	monoklin
GdEuMoO_6	1 mmol Gd_2O_3 1 mmol Eu_2O_3 2 mmol MoO_3	1050°C 12 h an Luft	x	x	x	monoklin
$\text{Gd}_{0,5}\text{Eu}_{1,5}\text{MoO}_6$	0,5 mmol Gd_2O_3 1,5 mmol Eu_2O_3 2 mmol MoO_3	1050°C 12 h an Luft	x	x	x	monoklin

Ref. = Reflexionsmessung, Em = Emissionsspektren, Ex = Anregungsspektren

Kapitel 4.2 $\text{Ln}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ (I)

Summenformel	Einwaage [mmol]	Synthesebedingungen	Ref	Ex	Em	Kristallsystem
$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	2 mmol La_2O_3 4 mmol MoO_3	1000°C 12 h an Luft	x			kubisch
$\text{Pr}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	0,666 mmol Pr_6O_{11} 4 mmol MoO_3	1000°C 12 h an Luft	x			kubisch
$\text{Nd}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	2 mmol Nd_2O_3 4 mmol MoO_3	1000°C 12 h an Luft	x			monoklin
$\text{Sm}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	2 mmol Sm_2O_3 4 mmol MoO_3	1000°C 12 h an Luft	x			monoklin
$\text{Eu}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	2 mmol Eu_2O_3 4 mmol MoO_3	1000°C 12 h an Luft	x			monoklin
$\text{Gd}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	2 mmol Gd_2O_3 4 mmol MoO_3	1000°C 12 h an Luft	x			monoklin
$\text{Tb}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	1 mmol Tb_4O_7 4 mmol MoO_3	1000°C 12 h an Luft	x			monoklin
$\text{Dy}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	2 mmol Dy_2O_3 4 mmol MoO_3	1000°C 12 h an Luft	x			monoklin + Nebenphasen
$\text{Ho}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	2 mmol Ho_2O_3 4 mmol MoO_3	1000°C 12 h an Luft	x			monoklin + Nebenphasen
$\text{Er}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	2 mmol Er_2O_3 4 mmol MoO_3	1000°C 12 h an Luft	x			monoklin + Nebenphasen
$\text{Tm}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	2 mmol Tm_2O_3 4 mmol MoO_3	1000°C 12 h an Luft	x			monoklin + Nebenphasen
$\text{Yb}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	2 mmol Yb_2O_3 4 mmol MoO_3	1000°C 12 h an Luft	x			monoklin + Nebenphasen
$\text{Lu}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	2 mmol Lu_2O_3 4 mmol MoO_3	1000°C 12 h an Luft	x			monoklin + Nebenphasen
$\text{Y}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	2 mmol Y_2O_3 4 mmol MoO_3	1000°C 12 h an Luft	x			monoklin + Nebenphasen
$\text{La}_{1,8}\text{Eu}_{0,2}\text{Mo}_2\text{O}_9$	1,8 mmol La_2O_3 0,2 mmol Eu_2O_3 4 mmol MoO_3	1000°C 12 h an Luft	x	x	x	kubisch
$\text{La}_{1,4}\text{Eu}_{0,6}\text{Mo}_2\text{O}_9$	1,4 mmol La_2O_3 0,6 mmol Eu_2O_3 4 mmol MoO_3	1000°C 12 h an Luft	x	x	x	kubisch/ monoklin
$\text{LaEuMo}_2\text{O}_9$	1 mmol La_2O_3 1 mmol Eu_2O_3 4 mmol MoO_3	1000°C 12 h an Luft	x	x	x	kubisch/ monoklin

Ref. = Reflexionsmessung, Em = Emissionsspektren, Ex = Anregungsspektren

Kapitel 4.2 $Ln_2Mo_2O_9$ (II)

Summenformel	Einwaage [mmol]	Synthesebedingungen	Ref	Ex	Em	Kristallsystem
$La_{0,5}Eu_{1,5}Mo_2O_9$	0,5 mmol La_2O_3 1,5 mmol Eu_2O_3 4 mmol MoO_3	1000°C 12 h an Luft	x	x	x	monoklin
$Gd_{1,8}Eu_{0,2}Mo_2O_9$	1,8 mmol Gd_2O_3 0,2 mmol Eu_2O_3 4 mmol MoO_3	1000°C 12 h an Luft	x	x	x	monoklin
$Gd_{1,4}Eu_{0,6}Mo_2O_9$	1,4 mmol Gd_2O_3 0,6 mmol Eu_2O_3 4 mmol MoO_3	1000°C 12 h an Luft	x	x	x	monoklin
$GdEuMo_2O_9$	1 mmol Gd_2O_3 1 mmol Eu_2O_3 4 mmol MoO_3	1000°C 12 h an Luft	x	x	x	monoklin
$Gd_{0,5}Eu_{1,5}Mo_2O_9$	0,5 mmol Gd_2O_3 1,5 mmol Eu_2O_3 4 mmol MoO_3	1000°C 12 h an Luft	x	x	x	monoklin

Ref. = Reflexionsmessung, Em = Emissionsspektren, Ex = Anregungsspektren

Kapitel 4.3 $\text{Ln}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ (I)

Summenformel	Einwaage [mmol]	Synthesebedingungen	Ref	Ex	Em	Kristallsystem
$\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	1 mmol La_2O_3 3 mmol MoO_3	1000°C 12 h an Luft	x			monoklin
$\text{Pr}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	0,333 mmol Pr_6O_{11} 3 mmol MoO_3	1000°C 12 h an Luft	x			monoklin
$\text{Nd}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	1 mmol Nd_2O_3 3 mmol MoO_3	1000°C 12 h an Luft	x			monoklin
$\text{Sm}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	1 mmol Sm_2O_3 3 mmol MoO_3	1000°C 12 h an Luft	x			tetragonal
$\text{Eu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	1 mmol Eu_2O_3 3 mmol MoO_3	1000°C 12 h an Luft	x			tetragonal
$\text{Gd}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	1 mmol Gd_2O_3 3 mmol MoO_3	1000°C 12 h an Luft	x			tetragonal
$\text{Tb}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	0,5 mmol Tb_4O_7 3 mmol MoO_3	1000°C 12 h an Luft	x			tetragonal
$\text{Dy}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	2 mmol Dy_2O_3 4 mmol MoO_3	1000°C 12 h an Luft	x			tetragonal
$\text{Ho}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	1 mmol Ho_2O_3 3 mmol MoO_3	1000°C 12 h an Luft	x			orthorhombisch
$\text{Er}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	1 mmol Er_2O_3 3 mmol MoO_3	1000°C 12 h an Luft	x			orthorhombisch
$\text{Tm}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	1 mmol Tm_2O_3 3 mmol MoO_3	1000°C 12 h an Luft	x			orthorhombisch
$\text{Yb}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	1 mmol Yb_2O_3 3 mmol MoO_3	1000°C 12 h an Luft	x			orthorhombisch
$\text{Lu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	1 mmol Lu_2O_3 3 mmol MoO_3	1000°C 12 h an Luft	x			orthorhombisch
$\text{Y}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	1 mmol Y_2O_3 3 mmol MoO_3	1000°C 12 h an Luft	x			orthorhombisch
$\text{La}_{1,8}\text{Eu}_{0,2}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	1,8 mmol La_2O_3 0,2 mmol Eu_2O_3 6 mmol MoO_3	1000°C 12 h an Luft	x	x	x	monoklin
$\text{La}_{1,4}\text{Eu}_{0,6}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	1,4 mmol La_2O_3 0,6 mmol Eu_2O_3 6 mmol MoO_3	1000°C 12 h an Luft	x	x	x	monoklin/ tetragonal
$\text{LaEuMo}_3\text{O}_{12}$	1 mmol La_2O_3 1 mmol Eu_2O_3 6 mmol MoO_3	1000°C 12 h an Luft	x	x	x	monoklin/ tetragonal

Ref. = Reflexionsmessung, Em = Emissionsspektren, Ex = Anregungsspektren

Kapitel 4.3 $\text{Ln}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ (II)

Summenformel	Einwaage [mmol]	Synthesebedingungen	Ref	Ex	Em	Kristallsystem
$\text{La}_{0,5}\text{Eu}_{1,5}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	0,5 mmol La_2O_3 1,5 mmol Eu_2O_3 6 mmol MoO_3	1000°C 12 h an Luft	x	x	x	tetragonal
$\text{Gd}_{1,8}\text{Eu}_{0,2}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	1,8 mmol Gd_2O_3 0,2 mmol Eu_2O_3 6 mmol MoO_3	1000°C 12 h an Luft	x	x	x	tetragonal
$\text{Gd}_{1,4}\text{Eu}_{0,6}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	1,4 mmol Gd_2O_3 0,6 mmol Eu_2O_3 6 mmol MoO_3	1000°C 12 h an Luft	x	x	x	tetragonal
$\text{GdEuMo}_3\text{O}_{12}$	1 mmol Gd_2O_3 1 mmol Eu_2O_3 6 mmol MoO_3	1000°C 12 h an Luft	x	x	x	tetragonal
$\text{Gd}_{0,5}\text{Eu}_{1,5}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	0,5 mmol Gd_2O_3 1,5 mmol Eu_2O_3 6 mmol MoO_3	1000°C 12 h an Luft	x	x	x	tetragonal
$\text{Gd}_{1,95}\text{Eu}_{0,05}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	0,95 mmol Gd_2O_3 0,05 mmol Eu_2O_3 3 mmol MoO_3	1000°C 12 h an Luft	x	x	x	tetragonal
$\text{Gd}_{1,95}\text{Eu}_{0,05}\text{Mo}_{2,7}\text{W}_{0,3}\text{O}_{12}$	0,95 mmol Gd_2O_3 0,05 mmol Eu_2O_3 2,7 mmol MoO_3 0,3 mmol WO_3	1000°C 12 h an Luft	x	x	x	tetragonal
$\text{Gd}_{1,95}\text{Eu}_{0,05}\text{Mo}_{2,4}\text{W}_{0,6}\text{O}_{12}$	0,95 mmol Gd_2O_3 0,05 mmol Eu_2O_3 2,4 mmol MoO_3 0,6 mmol WO_3	1000°C 12 h an Luft	x	x	x	tetragonal
$\text{Gd}_{1,95}\text{Eu}_{0,05}\text{Mo}_{2,1}\text{W}_{0,9}\text{O}_{12}$	0,95 mmol Gd_2O_3 0,05 mmol Eu_2O_3 2,1 mmol MoO_3 0,9 mmol WO_3	1000°C 12 h an Luft	x	x	x	tetragonal
$\text{Gd}_{1,95}\text{Eu}_{0,05}\text{Mo}_{1,8}\text{W}_{1,2}\text{O}_{12}$	0,95 mmol Gd_2O_3 0,05 mmol Eu_2O_3 1,8 mmol MoO_3 1,2 mmol WO_3	1000°C 12 h an Luft	x	x	x	tetragonal/ monoklin
$\text{Gd}_{1,95}\text{Eu}_{0,05}\text{Mo}_{1,5}\text{W}_{1,5}\text{O}_{12}$	0,95 mmol Gd_2O_3 0,05 mmol Eu_2O_3 1,5 mmol MoO_3 1,5 mmol WO_3	1000°C 12 h an Luft	x	x	x	monoklin
$\text{Gd}_{1,95}\text{Eu}_{0,05}\text{Mo}_{1,2}\text{W}_{1,8}\text{O}_{12}$	0,95 mmol Gd_2O_3 0,05 mmol Eu_2O_3 1,2 mmol MoO_3 1,8 mmol WO_3	1000°C 12 h an Luft	x	x	x	monoklin

Ref. = Reflexionsmessung, Em = Emissionsspektren, Ex = Anregungsspektren

Kapitel 4.3 $Ln_2Mo_3O_{12}$ (III)

Summenformel	Einwaage [mmol]	Synthesebedingungen	Ref	Ex	Em	Kristallsystem
$Gd_{1,95}Eu_{0,05}Mo_{0,9}W_{2,1}O_{12}$	0,95 mmol Gd_2O_3 0,05 mmol Eu_2O_3 0,9 mmol MoO_3 2,1 mmol WO_3	1000°C 12 h an Luft	x	x	x	monoklin
$Gd_{1,95}Eu_{0,05}Mo_{0,6}W_{2,4}O_{12}$	0,95 mmol Gd_2O_3 0,05 mmol Eu_2O_3 0,6 mmol MoO_3 2,4 mmol WO_3	1000°C 12 h an Luft	x	x	x	monoklin
$Gd_{1,95}Eu_{0,05}Mo_{0,3}W_{2,7}O_{12}$	0,95 mmol Gd_2O_3 0,05 mmol Eu_2O_3 0,3 mmol MoO_3 2,7 mmol WO_3	1000°C 12 h an Luft	x	x	x	monoklin
$Gd_{1,95}Eu_{0,05}W_3O_{12}$	0,95 mmol Gd_2O_3 0,05 mmol Eu_2O_3 3 mmol WO_3	1000°C 12 h an Luft	x	x	x	monoklin

Ref. = Reflexionsmessung, Em = Emissionsspektren, Ex = Anregungsspektren

Kapitel 4.5 $MLnMo_2O_8$ (I)

Summenformel	Einwaage [mmol]	Synthesebedingungen	Ref	Ex	Em	Kristallsystem
$LiLaMo_2O_8$	1 mmol Li_2CO_3 1 mmol La_2O_3 4 mmol MoO_3	800°C 12 h an Luft	x			tetragonal
$NaLaMo_2O_8$	1 mmol Na_2CO_3 1 mmol La_2O_3 4 mmol MoO_3	800°C 12 h an Luft	x			tetragonal
$KLaMo_2O_8$	1 mmol K_2CO_3 1 mmol La_2O_3 4 mmol MoO_3	800°C 12 h an Luft	x			tetragonal
$RbLaMo_2O_8$	1 mmol Rb_2CO_3 1 mmol La_2O_3 4 mmol MoO_3	800°C 12 h an Luft	x			tetragonal + Nebenphasen
$CsLaMo_2O_8$	1 mmol Cs_2CO_3 1 mmol La_2O_3 4 mmol MoO_3	800°C 12 h an Luft	x			tetragonal
$LiLa_{0,9}Eu_{0,1}Mo_2O_8$	1 mmol Li_2CO_3 0,9 mmol La_2O_3 0,1 mmol Eu_2O_3 4 mmol MoO_3	800°C 12 h an Luft	x	x	x	tetragonal
$NaLa_{0,9}Eu_{0,1}Mo_2O_8$	1 mmol Na_2CO_3 0,9 mmol La_2O_3 0,1 mmol Eu_2O_3 4 mmol MoO_3	800°C 12 h an Luft	x	x	x	tetragonal
$KLa_{0,9}Eu_{0,1}Mo_2O_8$	1 mmol K_2CO_3 0,9 mmol La_2O_3 0,1 mmol Eu_2O_3 4 mmol MoO_3	800°C 12 h an Luft	x	x	x	tetragonal
$RbLa_{0,9}Eu_{0,1}Mo_2O_8$	1 mmol Rb_2CO_3 0,9 mmol La_2O_3 0,1 mmol Eu_2O_3 4 mmol MoO_3	800°C 12 h an Luft	x	x	x	tetragonal + Nebenphasen
$CsLa_{0,9}Eu_{0,1}Mo_2O_8$	1 mmol Cs_2CO_3 0,9 mmol La_2O_3 0,1 mmol Eu_2O_3 4 mmol MoO_3	800°C 12 h an Luft	x	x	x	tetragonal
$LiLaMo_2O_8$	1 mmol Li_2CO_3 1 mmol La_2O_3 4 mmol MoO_3	800°C 12 h an Luft	x			tetragonal
$LiPrMo_2O_8$	1 mmol Li_2CO_3 0,3 mmol Pr_6O_{11} 4 mmol MoO_3	800°C 12 h an Luft	x			tetragonal

Ref. = Reflexionsmessung, Em = Emissionsspektren, Ex = Anregungsspektren

Kapitel 4.5 $MLnMo_2O_8$ (II)

Summenformel	Einwaage [mmol]	Synthesebedingungen	Ref	Ex	Em	Kristallsystem
$LiNdMo_2O_8$	1 mmol Li_2CO_3 1 mmol Nd_2O_3 4 mmol MoO_3	800°C 12 h an Luft	x			tetragonal
$LiSmMo_2O_8$	1 mmol Li_2CO_3 1 mmol Sm_2O_3 4 mmol MoO_3	800°C 12 h an Luft	x			tetragonal
$LiEuMo_2O_8$	1 mmol Li_2CO_3 1 mmol Eu_2O_3 4 mmol MoO_3	800°C 12 h an Luft	x			tetragonal
$LiGdMo_2O_8$	1 mmol Li_2CO_3 1 mmol Gd_2O_3 4 mmol MoO_3	800°C 12 h an Luft	x			tetragonal
$LiTbMo_2O_8$	1 mmol Li_2CO_3 0,5 mmol Tb_4O_7 4 mmol MoO_3	800°C 12 h an Luft	x			tetragonal
$LiDyMo_2O_8$	1 mmol Li_2CO_3 1 mmol Nd_2O_3 4 mmol MoO_3	800°C 12 h an Luft	x			tetragonal
$LiHoMo_2O_8$	1 mmol Li_2CO_3 1 mmol Nd_2O_3 4 mmol MoO_3	800°C 12 h an Luft	x			tetragonal
$LiErMo_2O_8$	1 mmol Li_2CO_3 1 mmol Nd_2O_3 4 mmol MoO_3	800°C 12 h an Luft	x			tetragonal
$LiTmMo_2O_8$	1 mmol Li_2CO_3 1 mmol Tm_2O_3 4 mmol MoO_3	800°C 12 h an Luft	x			tetragonal
$LiYbMo_2O_8$	1 mmol Li_2CO_3 1 mmol Yb_2O_3 4 mmol MoO_3	800°C 12 h an Luft	x			tetragonal
$LiLuMo_2O_8$	1 mmol Li_2CO_3 1 mmol Lu_2O_3 4 mmol MoO_3	800°C 12 h an Luft	x			tetragonal
$LiYM_2O_8$	1 mmol Li_2CO_3 1 mmol Y_2O_3 4 mmol MoO_3	800°C 12 h an Luft	x			tetragonal

Ref. = Reflexionsmessung, Em = Emissionsspektren, Ex = Anregungsspektren

Kapitel 4.5 $MLnMo_2O_8$ (III)

Summenformel	Einwaage [mmol]	Synthesebedingungen	Ref	Ex	Em	Kristallsystem
$LiLa_{0,9}Eu_{0,1}Mo_2O_8$	1 mmol Li_2CO_3 0,9 mmol La_2O_3 0,1 mmol Eu_2O_3 4 mmol MoO_3	800°C 12 h an Luft	x	x	x	tetragonal
$LiLa_{0,75}Eu_{0,25}Mo_2O_8$	1 mmol Li_2CO_3 0,75 mmol La_2O_3 0,25 mmol Eu_2O_3 4 mmol MoO_3	800°C 12 h an Luft	x	x	x	tetragonal
$LiLa_{0,5}Eu_{0,5}Mo_2O_8$	1 mmol Li_2CO_3 0,5 mmol La_2O_3 0,5 mmol Eu_2O_3 4 mmol MoO_3	800°C 12 h an Luft	x	x	x	tetragonal
$LiLa_{0,25}Eu_{0,75}Mo_2O_8$	1 mmol Li_2CO_3 0,25 mmol La_2O_3 0,75 mmol Eu_2O_3 4 mmol MoO_3	800°C 12 h an Luft	x	x	x	tetragonal
$LiEuMo_2O_8$	1 mmol Li_2CO_3 1 mmol Eu_2O_3 4 mmol MoO_3	800°C 12 h an Luft	x	x	x	tetragonal

Ref. = Reflexionsmessung, Em = Emissionsspektren, Ex = Anregungsspektren

6.2 Verzeichnis aller durchgeführten Versuche innerhalb der Promotion

LOT #	Verbindung	Dotierung	Kalz. Temp.	Kalz. Zeit
HEL-2006-DU-001	Gd ₂ O ₃	Eu ³⁺ (5%)	600 °C	3 h
HEL-2006-DU-002	Gd ₂ O ₃	Eu ³⁺ (5%)	600 °C	3 h
HEL-2006-DU-003	Gd ₂ O ₃	Eu ³⁺ (5%)	600 °C	3 h
HEL-2006-DU-004	Gd ₂ O ₃	Eu ³⁺ (5%)	600 °C	3 h
HEL-2006-DU-005	Gd ₂ O ₃	Eu ³⁺ (5%)	600 °C	3 h
HEL-2006-DU-006	Gd ₂ O ₃	Eu ³⁺ (5%)	600 °C	3 h
HEL-2006-DU-007	Y ₂ O ₃	Eu ³⁺ (5%)	600 °C	3 h
HEL-2006-DU-008	Gd ₂ O ₃	Eu ³⁺ (5%)	600 °C	3 h
HEL-2006-DU-009	Y ₂ O ₃	Eu ³⁺ (5%)/In ³⁺ (10%)	600 °C	3 h
HEL-2006-DU-010	K ₃ TaO ₄	-	800 °C	4 h
HEL-2006-DU-011	K ₃ TaO ₄	-	1000 °C	4 h
HEL-2006-DU-012	Ta(C ₂ O ₄) ₂			
HEL-2006-DU-013	YTaO ₄	Eu ³⁺ (5%)	700 °C	3 h
HEL-2006-DU-014	Gd ₂ O ₃	Eu ³⁺ (5%)	600-900 °C	3 h
HEL-2006-DU-015	Eu[P(Mo ₃ O ₁₀) ₄]			
HEL-2006-DU-016	Y ₂ Mo ₃ O ₁₂	Eu ³⁺ (5%)	700 °C	3 h
HEL-2006-DU-017	CaMoO ₄	Eu ³⁺ (5%)	700 °C	3 h
HEL-2006-DU-018	Eu(TTFA) ₃			
HEL-2006-DU-019	CaMoO ₄	Eu ³⁺ (5%)	1100 °C	10 h
HEL-2006-DU-020	YTaO ₄	Eu ³⁺ (5%)	1100 °C	10 h
HEL-2006-DU-021	Ca ₃ Ga ₂ Ge ₃ O ₁₂	Eu ³⁺ (5%)	1100 °C	10 h
HEL-2006-DU-022	Ca ₃ Ga ₂ Ge ₃ O ₁₂	Eu ³⁺ (5%)	900 °C	24 h
HEL-2006-DU-023	Eu[P(Mo ₃ O ₁₀) ₄]			
HEL-2006-DU-024	Ca ₃ Ga ₂ Ge ₃ O ₁₂	Eu ³⁺ (5%)	900 °C	24 h
HEL-2006-DU-025	CaMoO ₄	Eu ³⁺ (5%)/Na ⁺ (5%)	800 °C	4 h
HEL-2006-DU-026	CaMoO ₄	Eu ³⁺ (5%)/Na ⁺ (5%)	800 °C	4 h
HEL-2006-DU-027	Y ₂ Mo ₃ O ₁₂	Eu ³⁺ (5%)	600 °C	5 h
HEL-2006-DU-028	La ₂ Mo ₃ O ₁₂	Eu ³⁺ (5%)	600 °C	5 h
HEL-2006-DU-029	Gd ₂ Mo ₃ O ₁₂	Eu ³⁺ (5%)	600 °C	5 h
HEL-2006-DU-030	La ₂ Mo ₃ O ₁₂	Eu ³⁺ (5%)	600 °C	5 h

LOT #	Verbindung	Dotierung	Kalz. Temp.	Kalz. Zeit
HEL-2006-DU-031	La ₂ Mo ₃ O ₁₂	Eu ³⁺ (5%)	900-1100 °C	5 h
HEL-2006-DU-032	La ₂ Mo ₃ O ₁₂	Eu ³⁺ (5%)	900-1100 °C	5 h
HEL-2006-DU-033	La ₂ Mo ₃ O ₁₂	Eu ³⁺ (5%)	900-1100 °C	10 h
HEL-2006-DU-034	La ₂ O ₃ /MoO ₃	-	700 °C	10 h
HEL-2006-DU-035	La ₂ Mo ₃ O ₁₂	Eu ³⁺ (5%)	180/800 °C	1/5 h
HEL-2006-DU-036	La ₂ Mo ₃ O ₁₂	Eu ³⁺ (5%)	800 °C °C	5 h
HEL-2006-DU-037	La ₂ Mo ₃ O ₁₂	Eu ³⁺ (5%)	180/800 °C	1/5 h
HEL-2006-DU-038	La ₂ Mo ₃ O ₁₂	Eu ³⁺ (5%)	600 °C	5 h
HEL-2006-DU-039	La ₂ Mo ₂ O ₉	Eu ³⁺ (5%)	600 °C	5 h
HEL-2006-DU-040	La ₄ Mo ₂ O ₁₂	Eu ³⁺ (5%)	600 °C	5 h
HEL-2006-DU-041	La ₃ MoO ₇	Eu ³⁺ (5%)	600 °C	5 h
HEL-2006-DU-042	La ₅ Mo ₄ O ₁₆	Eu ³⁺ (5%)	600 °C	5 h
HEL-2006-DU-043	La ₇ Mo ₇ O ₃₀	Eu ³⁺ (5%)	600 °C	5 h
HEL-2006-DU-044	LaMo ₅ O ₈	Eu ³⁺ (5%)	600 °C	5 h
HEL-2006-DU-045	La ₂ Mo ₃ O ₁₂	Eu ³⁺ (5%)	600 °C	5 h
HEL-2006-DU-046	La ₂ Mo ₃ O ₁₂	Eu ³⁺ (5%)	600 °C	5 h
HEL-2006-DU-047	La ₂ Mo ₃ O ₁₂	Eu ³⁺ (5%)	600-900 °C	5 h
HEL-2006-DU-048	La ₂ Mo ₂ O ₉	Eu ³⁺ (5%)	600-900 °C	5 h
HEL-2006-DU-049	La ₂ Mo ₃ O ₁₂	Eu ³⁺ (10%)	800 °C	5 h
HEL-2006-DU-050	La ₂ Mo ₃ O ₁₂	Eu ³⁺ (20%)	800 °C	5 h
HEL-2006-DU-051	La ₂ Mo ₃ O ₁₂	Eu ³⁺ (30%)	800 °C	5 h
HEL-2006-DU-052	La ₂ Mo ₃ O ₁₂	Eu ³⁺ (40%)	800 °C	5 h
HEL-2006-DU-053	La ₂ Mo ₃ O ₁₂	Eu ³⁺ (50%)	800 °C	5 h
HEL-2006-DU-054	La ₂ Mo ₃ O ₁₂	Eu ³⁺ (75%)	800 °C	5 h
HEL-2006-DU-055	La ₂ Mo ₂ O ₉	Eu ³⁺ (10%)	800 °C	5 h
HEL-2006-DU-056	La ₂ Mo ₂ O ₉	Eu ³⁺ (20%)	800 °C	5 h
HEL-2006-DU-057	La ₂ Mo ₂ O ₉	Eu ³⁺ (30%)	800 °C	5 h
HEL-2006-DU-058	La ₂ Mo ₂ O ₉	Eu ³⁺ (40%)	800 °C	5 h
HEL-2006-DU-059	La ₂ Mo ₂ O ₉	Eu ³⁺ (50%)	800 °C	5 h
HEL-2006-DU-060	La ₂ Mo ₂ O ₉	Eu ³⁺ (75%)	800 °C	5 h
HEL-2006-DU-061	Gd ₂ Mo ₃ O ₁₂	Eu ³⁺ (5%)	800 °C	5 h
HEL-2006-DU-062	Y ₂ Mo ₃ O ₁₂	Eu ³⁺ (5%)	800 °C	5 h

LOT #	Verbindung	Dotierung	Kalz. Temp.	Kalz. Zeit
HEL-2006-DU-063	Gd ₂ Mo ₂ O ₉	Eu ³⁺ (75%)	800 °C	5 h
HEL-2006-DU-064	Y ₂ Mo ₃ O ₁₂	Eu ³⁺ (5%)	800 °C	5 h
HEL-2006-DU-065	La ₂ (Mo,W) ₃ O ₁₂	Eu ³⁺ (5%)/W ⁶⁺ (10%)	800 °C	5 h
HEL-2006-DU-066	La ₂ (Mo,W) ₃ O ₁₂	Eu ³⁺ (5%)/W ⁶⁺ (20%)	800 °C	5 h
HEL-2006-DU-067	La ₂ (Mo,W) ₃ O ₁₂	Eu ³⁺ (5%)/W ⁶⁺ (30%)	800 °C	5 h
HEL-2006-DU-068	La ₂ (Mo,W) ₃ O ₁₂	Eu ³⁺ (5%)/W ⁶⁺ (40%)	800 °C	5 h
HEL-2006-DU-069	La ₂ (Mo,W) ₃ O ₁₂	Eu ³⁺ (5%)/W ⁶⁺ (50%)	800 °C	5 h
HEL-2006-DU-070	La ₂ (Mo,W) ₃ O ₁₂	Eu ³⁺ (40%)/W ⁶⁺ (20%)	800 °C	5 h
HEL-2006-DU-071	La ₂ (Mo,W) ₃ O ₁₂	Eu ³⁺ (10%)/W ⁶⁺ (20%)	800 °C	5 h
HEL-2006-DU-072	La ₂ (Mo,W) ₃ O ₁₂	Eu ³⁺ (20%)/W ⁶⁺ (20%)	800 °C	5 h
HEL-2006-DU-073	La ₂ (Mo,W) ₃ O ₁₂	Eu ³⁺ (30%)/W ⁶⁺ (20%)	800 °C	5 h
HEL-2006-DU-074	La ₂ (Mo,W) ₃ O ₁₂	Eu ³⁺ (40%)/W ⁶⁺ (20%)	800 °C	5 h
HEL-2006-DU-075	La ₂ (Mo,W) ₃ O ₁₂	Eu ³⁺ (50%)/W ⁶⁺ (20%)	800 °C	5 h
HEL-2006-DU-076	La ₂ (Mo,W) ₃ O ₁₂	Eu ³⁺ (75%)/W ⁶⁺ (20%)	800 °C	5 h
HEL-2006-DU-077	LiLaMo ₂ O ₈	Eu ³⁺ (5%)	800 °C	5 h
HEL-2006-DU-078	NaLaMo ₂ O ₈	Eu ³⁺ (5%)	800 °C	5 h
HEL-2006-DU-079	KLaMo ₂ O ₈	Eu ³⁺ (5%)	800 °C	5 h
HEL-2006-DU-080	LiLaMo ₂ O ₈	Eu ³⁺ (10%)	800 °C	5 h
HEL-2006-DU-081	LiLaMo ₂ O ₈	Eu ³⁺ (20%)	800 °C	5 h
HEL-2006-DU-082	LiLaMo ₂ O ₈	Eu ³⁺ (30%)	800 °C	5 h
HEL-2006-DU-083	LiLaMo ₂ O ₈	Eu ³⁺ (40%)	800 °C	5 h
HEL-2006-DU-084	LiLaMo ₂ O ₈	Eu ³⁺ (50%)	800 °C	5 h
HEL-2006-DU-085	LiLaMo ₂ O ₈	Eu ³⁺ (75%)	800 °C	5 h
HEL-2006-DU-086	La ₂ (Mo,W) ₃ O ₁₂	Eu ³⁺ (40%)/W ⁶⁺ (20%)	800 °C	5 h
HEL-2006-DU-087	NaLaMo ₂ O ₈	Eu ³⁺ (10%)	800 °C	5 h
HEL-2006-DU-088	NaLaMo ₂ O ₈	Eu ³⁺ (20%)	800 °C	5 h
HEL-2006-DU-089	NaLaMo ₂ O ₈	Eu ³⁺ (30%)	800 °C	5 h
HEL-2006-DU-090	NaLaMo ₂ O ₈	Eu ³⁺ (40%)	800 °C	5 h
HEL-2006-DU-091	NaLaMo ₂ O ₈	Eu ³⁺ (50%)	800 °C	5 h
HEL-2006-DU-092	NaLaMo ₂ O ₈	Eu ³⁺ (75%)	800 °C	5 h
HEL-2006-DU-093	La ₂ Mo ₃ O ₁₂	Eu ³⁺ (40%)	800 °C	12 h

LOT #	Verbindung	Dotierung	Kalz. Temp.	Kalz. Zeit
HEL-2006-DU-094	LiGdMo ₂ O ₈	Eu ³⁺ (5%)	800 °C	12 h
HEL-2006-DU-095	LiYMo ₂ O ₈	Eu ³⁺ (5%)	800 °C	12 h
HEL-2006-DU-096	NaGdMo ₂ O ₈	Eu ³⁺ (5%)	800 °C	12 h
HEL-2006-DU-097	NaYMo ₂ O ₈	Eu ³⁺ (5%)	800 °C	12 h
HEL-2006-DU-098	La ₂ (Mo,W) ₃ O ₁₂	W ⁶⁺ (20%)	800 °C	12 h
HEL-2006-DU-099	Eu ₂ (Mo,W) ₃ O ₁₂	W ⁶⁺ (20%)	800 °C	12 h
HEL-2006-DU-100	NaLaMo ₂ O ₈	Eu ³⁺ (40%)	800 °C	12 h
HEL-2006-DU-101	NaLaMo ₂ O ₈		800 °C	12 h
HEL-2006-DU-102	NaEuMo ₂ O ₈		800 °C	12 h
HEL-2006-DU-103	NaLa(Mo,W) ₂ O ₈	Eu ³⁺ (5%)/W ⁶⁺ (10%)	800 °C	12 h
HEL-2006-DU-104	NaLa(Mo,W) ₂ O ₈	Eu ³⁺ (5%)/W ⁶⁺ (20%)	800 °C	12 h
HEL-2006-DU-105	NaLa(Mo,W) ₂ O ₈	Eu ³⁺ (5%)/W ⁶⁺ (30%)	800 °C	12 h
HEL-2006-DU-106	NaLa(Mo,W) ₂ O ₈	Eu ³⁺ (5%)/W ⁶⁺ (40%)	800 °C	12 h
HEL-2006-DU-107	NaLa(Mo,W) ₂ O ₈	Eu ³⁺ (5%)/W ⁶⁺ (50%)	800 °C	12 h
HEL-2006-DU-108	La ₂ (Mo,W) ₃ O ₁₂	Eu ³⁺ (40%)/W ⁶⁺ (20%)	800 °C	5 h
HEL-2006-DU-109	NaLaMo ₂ O ₈	Eu ³⁺ (40%)	800 °C	12 h
HEL-2006-DU-110	NaLa(Mo,W) ₂ O ₈	Eu ³⁺ (10%)/W ⁶⁺ (10%)	800 °C	12 h
HEL-2006-DU-111	NaLa(Mo,W) ₂ O ₈	Eu ³⁺ (20%)/W ⁶⁺ (10%)	800 °C	12 h
HEL-2006-DU-112	NaLa(Mo,W) ₂ O ₈	Eu ³⁺ (30%)/W ⁶⁺ (10%)	800 °C	12 h
HEL-2006-DU-113	NaLa(Mo,W) ₂ O ₈	Eu ³⁺ (40%)/W ⁶⁺ (10%)	800 °C	12 h
HEL-2006-DU-114	NaLa(Mo,W) ₂ O ₈	Eu ³⁺ (50%)/W ⁶⁺ (10%)	800 °C	12 h
HEL-2006-DU-115	NaLa(Mo,W) ₂ O ₈	Eu ³⁺ (75%)/W ⁶⁺ (10%)	800 °C	12 h
HEL-2006-DU-116	NaEu(Mo,W) ₂ O ₈	W ⁶⁺ (10%)	800 °C	12 h
HEL-2006-DU-117	NaLaMo ₂ O ₈	Eu ³⁺ (5%)	800 °C	12 h
HEL-2006-DU-118	NaLa(Mo,W) ₂ O ₈	Eu ³⁺ (75%)/W ⁶⁺ (10%)	800 °C	12 h
HEL-2006-DU-119	NaLa(Mo,W) ₂ O ₈	Eu ³⁺ (75%)/W ⁶⁺ (10%)	800 °C	12 h
HEL-2006-DU-120	NaLa(Mo,W) ₂ O ₈	Eu ³⁺ (75%)/W ⁶⁺ (10%)	800 °C	12 h
HEL-2006-DU-121	NaLa(Mo,W) ₂ O ₈	Eu ³⁺ (75%)/W ⁶⁺ (10%)	800 °C	12 h
HEL-2006-DU-122	NaLa(Mo,W) ₂ O ₈	Eu ³⁺ (75%)/W ⁶⁺ (10%)	800 °C	12 h
HEL-2006-DU-123	(Na,Li)LaMo ₂ O ₈	Eu ³⁺ (5%)/Li ⁺ (10%)	800 °C	12 h
HEL-2006-DU-124	(Na,Li)LaMo ₂ O ₈	Eu ³⁺ (5%)/Li ⁺ (20%)	800 °C	12 h

LOT #	Verbindung	Dotierung	Kalz. Temp.	Kalz. Zeit
HEL-2006-DU-125	(Na,Li)LaMo ₂ O ₈	Eu ³⁺ (5%)/Li ⁺ (30%)	800 °C	12 h
HEL-2006-DU-126	(Na,Li)LaMo ₂ O ₈	Eu ³⁺ (5%)/Li ⁺ (40%)	800 °C	12 h
HEL-2006-DU-127	(Na,Li)LaMo ₂ O ₈	Eu ³⁺ (5%)/Li ⁺ (50%)	800 °C	12 h
HEL-2006-DU-128	Na(La,In)Mo ₂ O ₈	Eu ³⁺ (5%)/In ³⁺ (1%)	800 °C	12 h
HEL-2006-DU-129	Na(La,In)Mo ₂ O ₈	Eu ³⁺ (5%)/In ³⁺ (5%)	800 °C	12 h
HEL-2006-DU-130	Na(La,In)Mo ₂ O ₈	Eu ³⁺ (5%)/In ³⁺ (10%)	800 °C	12 h
HEL-2006-DU-131	Na(La,In)Mo ₂ O ₈	Eu ³⁺ (5%)/In ³⁺ (25%)	800 °C	12 h
HEL-2006-DU-132	Na(La,In)Mo ₂ O ₈	Eu ³⁺ (5%)/In ³⁺ (50%)	800 °C	12 h
HEL-2006-DU-133	Na(La,Bi)Mo ₂ O ₈	Eu ³⁺ (5%)/Bi ³⁺ (1%)	800 °C	12 h
HEL-2006-DU-134	Na(La,Bi)Mo ₂ O ₈	Eu ³⁺ (5%)/Bi ³⁺ (5%)	800 °C	12 h
HEL-2006-DU-135	Na(La,Bi)Mo ₂ O ₈	Eu ³⁺ (5%)/Bi ³⁺ (10%)	800 °C	12 h
HEL-2006-DU-136	Na(La,Bi)Mo ₂ O ₈	Eu ³⁺ (5%)/Bi ³⁺ (25%)	800 °C	12 h
HEL-2006-DU-137	Lu ₂ Mo ₃ O ₁₂	Eu ³⁺ (5%)	800 °C	12 h
HEL-2006-DU-138	(Na,Li)La ₂ Mo ₂ O ₈	Li ⁺ (10%)	800 °C	12 h
HEL-2006-DU-139	BaLa ₂ Mo ₄ O ₁₆	Eu ³⁺ (5%)	800 °C	12 h
HEL-2006-DU-140	BaLa ₂ Mo ₄ O ₁₆		800 °C	12 h
HEL-2006-DU-141	SrLa ₂ Mo ₄ O ₁₆	Eu ³⁺ (5%)	800 °C	12 h
HEL-2006-DU-142	SrLa ₂ Mo ₄ O ₁₆		800 °C	12 h
HEL-2006-DU-143	NaLaMo ₂ O ₈	Eu ³⁺ (40%)	800 °C	12 h
HEL-2006-DU-144	La ₂ MoO ₆	Eu ³⁺ (5%)	800 °C	12 h
HEL-2006-DU-145	Gd ₂ MoO ₆	Eu ³⁺ (5%)	800 °C	12 h
HEL-2006-DU-146	Y ₂ MoO ₆	Eu ³⁺ (5%)	800 °C	12 h
HEL-2006-DU-147	(Na,Li)LaMo ₂ O ₈	Eu ³⁺ (5%)/Li ⁺ (10%)	800 °C	12 h
HEL-2006-DU-148	(Na,Li)LaMo ₂ O ₈	Eu ³⁺ (10%)/Li ⁺ (10%)	800 °C	12 h
HEL-2006-DU-149	(Na,Li)LaMo ₂ O ₈	Eu ³⁺ (20%)/Li ⁺ (10%)	800 °C	12 h
HEL-2006-DU-150	(Na,Li)LaMo ₂ O ₈	Eu ³⁺ (30%)/Li ⁺ (10%)	800 °C	12 h
HEL-2006-DU-151	(Na,Li)LaMo ₂ O ₈	Eu ³⁺ (40%)/Li ⁺ (10%)	800 °C	12 h
HEL-2006-DU-152	(Na,Li)LaMo ₂ O ₈	Eu ³⁺ (50%)/Li ⁺ (10%)	800 °C	12 h
HEL-2006-DU-153	(Na,Li)LaMo ₂ O ₈	Eu ³⁺ (75%)/Li ⁺ (10%)	800 °C	12 h
HEL-2006-DU-154	(Na,Li)EuMo ₂ O ₈	Li ⁺ (10%)	800 °C	12 h
HEL-2006-DU-155	Lu ₂ Mo ₃ O ₁₂	Eu ³⁺ (5%)	800 °C	12 h

LOT #	Verbindung	Dotierung	Kalz. Temp.	Kalz. Zeit
HEL-2006-DU-156	NaLaMo ₂ O ₈		800 °C	12 h
HEL-2006-DU-157	Na(La,Bi)Mo ₂ O ₈	Bi ³⁺ (5%)	800 °C	12 h
HEL-2006-DU-158	Na(La,Bi)Mo ₂ O ₈	Eu ³⁺ (10%)/Bi ³⁺ (5%)	800 °C	12 h
HEL-2006-DU-159	Na(La,Bi)Mo ₂ O ₈	Eu ³⁺ (20%)/Bi ³⁺ (5%)	800 °C	12 h
HEL-2006-DU-160	Na(La,Bi)Mo ₂ O ₈	Eu ³⁺ (30%)/Bi ³⁺ (5%)	800 °C	12 h
HEL-2006-DU-161	Na(La,Bi)Mo ₂ O ₈	Eu ³⁺ (40%)/Bi ³⁺ (5%)	800 °C	12 h
HEL-2006-DU-162	Na(La,Bi)Mo ₂ O ₈	Eu ³⁺ (50%)/Bi ³⁺ (5%)	800 °C	12 h
HEL-2006-DU-163	Na(La,Bi)Mo ₂ O ₈	Eu ³⁺ (75%)/Bi ³⁺ (5%)	800 °C	12 h
HEL-2006-DU-164	Na(Eu,Bi)Mo ₂ O ₈	Bi ³⁺ (5%)	800 °C	12 h
HEL-2006-DU-165	NaBiMo ₂ O ₈	Eu ³⁺ (5%)	800 °C	12 h
HEL-2006-DU-166	NaBiMo ₂ O ₈		800 °C	12 h
HEL-2006-DU-167	Na(La,Cr)Mo ₂ O ₈	Eu ³⁺ (5%)/Cr ³⁺ (5%)	800 °C	12 h
HEL-2006-DU-168	Na(La,Cr)Mo ₂ O ₈	Eu ³⁺ (5%)/Cr ³⁺ (10%)	800 °C	12 h
HEL-2006-DU-169	Na(La,Cr)Mo ₂ O ₈	Eu ³⁺ (5%)/Cr ³⁺ (20%)	800 °C	12 h
HEL-2006-DU-170	(Na,Li)LaMo ₂ O ₈	Eu ³⁺ (40%)/Li ⁺ (10%)	800 °C	12 h
HEL-2006-DU-171	Na(La,Bi)Mo ₂ O ₈	Eu ³⁺ (40%)/Bi ³⁺ (5%)	800 °C	12 h
HEL-2006-DU-172	LaF ₃		750 °C	10 h
HEL-2006-DU-173	La ₂ GeMoO ₈	Mn ⁴⁺ (5%)	1000 °C	8 h
HEL-2006-DU-174	La ₂ GeMoO ₈	Eu ⁴⁺ (5%)	1000 °C	8 h
HEL-2006-DU-175	La ₂ (Mo,W) ₃ O ₁₂	Eu ³⁺ (40%)/W ⁶⁺ (20%)	1000 °C	12 h
HEL-2006-DU-176	La ₂ (Mo,W) ₃ O ₁₂	Eu ³⁺ (40%)/W ⁶⁺ (20%)	1000 °C	12 h
HEL-2006-DU-177	La ₂ (Mo,W) ₃ O ₁₂	Eu ³⁺ (40%)/W ⁶⁺ (20%)	1000 °C	12 h
HEL-2006-DU-178	La ₂ (Mo,W) ₃ O ₁₂	Eu ³⁺ (40%)/W ⁶⁺ (20%)	1000 °C	12 h
HEL-2006-DU-179	La ₂ (Mo,W) ₃ O ₁₂	Eu ³⁺ (40%)/W ⁶⁺ (20%)	1000 °C	12 h
HEL-2006-DU-180	La ₂ TiMoO ₈	Mn ⁴⁺	1000 °C	10 h
HEL-2006-DU-181	La ₂ (Mo,W) ₃ O ₁₂	Eu ³⁺ (40%)/W ⁶⁺ (20%)	1000 °C	12 h
HEL-2006-DU-182	La ₂ (Mo,W) ₃ O ₁₂	Eu ³⁺ (40%)/W ⁶⁺ (20%)	1000 °C + Flux	12 h
HEL-2006-DU-183	La ₂ (Mo,W) ₃ O ₁₂	Eu ³⁺ (40%)/W ⁶⁺ (20%)	1000 °C + Flux	12 h
HEL-2006-DU-184	La ₂ (Mo,W) ₃ O ₁₂	Eu ³⁺ (40%)/W ⁶⁺ (20%)	1000 °C + Flux	12 h
HEL-2006-DU-185	NaLaMo ₂ O ₈	Eu ³⁺ (40%)	800 °C	3 h
#HEL-2006-DU-186	La ₂ (Mo,W) ₃ O ₁₂	Eu ³⁺ (40%)/W ⁶⁺ (20%)	800 °C	8 h

Verbindung	Dotierung	Kalz. Temp.	Kalz. Zeit	
HEL-2006-DU-187	$\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	$\text{Eu}^{3+}(5\%)$	1000 °C	8 h
HEL-2006-DU-188	$\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	$\text{Pr}^{3+}(0,5\%)$	1000 °C	12 h
HEL-2006-DU-189	$\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	$\text{Sm}^{3+}(0,5\%)$	1000 °C	12 h
HEL-2006-DU-190	$\text{La}_2(\text{Mo},\text{W})_3\text{O}_{12}$	$\text{Eu}^{3+}(40\%)/\text{W}^{6+}(20\%)$	1000 °C	12 h
HEL-2006-DU-191	$\text{La}_2(\text{Mo},\text{W})_3\text{O}_{12}$	$\text{Eu}^{3+}(40\%)/\text{W}^{6+}(20\%)$	1000 °C	12 h
HEL-2006-DU-192	$\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	$\text{Pr}^{3+}(1\%)$	1000 °C	12 h
HEL-2006-DU-193	$\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	$\text{Pr}^{3+}(2\%)$	1000 °C	12 h
HEL-2006-DU-194	$\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	$\text{Pr}^{3+}(5\%)$	1000 °C	12 h
HEL-2006-DU-195	$\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	$\text{Pr}^{3+}(1\%)/\text{Eu}^{3+}(5\%)$	1000 °C	12 h
HEL-2006-DU-196	$\text{La}_2(\text{Mo},\text{W})_3\text{O}_{12}$	$\text{Eu}^{3+}(40\%)/\text{W}^{6+}(20\%)$	1000 °C + Flux	12 h
HEL-2006-DU-197	$\text{La}_2(\text{Mo},\text{W})_3\text{O}_{12}$	$\text{Eu}^{3+}(40\%)/\text{W}^{6+}(20\%)$	1000 °C + Flux	12 h
HEL-2006-DU-198	$\text{La}_2(\text{Mo},\text{W})_3\text{O}_{12}$	$\text{Eu}^{3+}(40\%)/\text{W}^{6+}(20\%)$	1000 °C + Flux	12 h
HEL-2006-DU-199	$\text{La}_2(\text{Mo},\text{W})_3\text{O}_{12}$	$\text{Eu}^{3+}(40\%)/\text{W}^{6+}(20\%)$	1000 °C + Flux	12 h
HEL-2006-DU-200	$\text{La}_2(\text{Mo},\text{W})_3\text{O}_{12}$	$\text{Eu}^{3+}(40\%)/\text{W}^{6+}(20\%)$	1000 °C + Flux	12 h
HEL-2006-DU-201	$\text{La}_2(\text{Mo},\text{W})_3\text{O}_{12}$	$\text{Eu}^{3+}(40\%)/\text{W}^{6+}(20\%)$	1000 °C	12 h
HEL-2006-DU-202	$\text{La}_2(\text{Mo},\text{W})_3\text{O}_{12}$	$\text{Eu}^{3+}(5\%)$	1000 °C	8 h
HEL-2006-DU-203	$\text{La}_2(\text{Mo},\text{W})_3\text{O}_{12}$	$\text{Eu}^{3+}(5\%)/\text{W}^{6+}(10\%)$	1000 °C	12 h
HEL-2006-DU-204	$\text{La}_2(\text{Mo},\text{W})_3\text{O}_{12}$	$\text{Eu}^{3+}(5\%)/\text{W}^{6+}(20\%)$	1000 °C	12 h
HEL-2006-DU-205	$\text{La}_2(\text{Mo},\text{W})_3\text{O}_{12}$	$\text{Eu}^{3+}(5\%)/\text{W}^{6+}(30\%)$	1000 °C	12 h
HEL-2006-DU-206	$\text{La}_2(\text{Mo},\text{W})_3\text{O}_{12}$	$\text{Eu}^{3+}(5\%)/\text{W}^{6+}(40\%)$	1000 °C	12 h
HEL-2006-DU-207	$\text{La}_2(\text{Mo},\text{W})_3\text{O}_{12}$	$\text{Eu}^{3+}(5\%)/\text{W}^{6+}(50\%)$	1000 °C	12 h
HEL-2006-DU-208	$\text{La}_2(\text{Mo},\text{W})_3\text{O}_{12}$	$\text{Eu}^{3+}(5\%)/\text{W}^{6+}(60\%)$	1000 °C	12 h
HEL-2006-DU-209	$\text{La}_2(\text{Mo},\text{W})_3\text{O}_{12}$	$\text{Eu}^{3+}(5\%)/\text{W}^{6+}(70\%)$	1000 °C	12 h
HEL-2006-DU-210	$\text{La}_2(\text{Mo},\text{W})_3\text{O}_{12}$	$\text{Eu}^{3+}(5\%)/\text{W}^{6+}(80\%)$	1000 °C	12 h
HEL-2006-DU-211	$\text{La}_2(\text{Mo},\text{W})_3\text{O}_{12}$	$\text{Eu}^{3+}(5\%)/\text{W}^{6+}(90\%)$	1000 °C	12 h
HEL-2006-DU-212	$\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$	$\text{Eu}^{3+}(5\%)$	1000 °C	12 h
HEL-2006-DU-213	$\text{La}_2(\text{Mo},\text{W})_3\text{O}_{12}$	$\text{Eu}^{3+}(40\%)/\text{W}^{6+}(20\%)$	1000 °C	12 h
HEL-2006-DU-214	$\text{La}_2(\text{Mo},\text{W})_3\text{O}_{12}$	$\text{Eu}^{3+}(40\%)/\text{W}^{6+}(20\%)$	1000 °C + Flux	12 h
HEL-2006-DU-215	$\text{La}_2(\text{Mo},\text{W})_3\text{O}_{12}$	$\text{Eu}^{3+}(40\%)/\text{W}^{6+}(20\%)$	1000 °C + Flux	12 h
HEL-2006-DU-216	$\text{La}_2(\text{Mo},\text{W})_3\text{O}_{12}$	$\text{Eu}^{3+}(40\%)/\text{W}^{6+}(20\%)$	1000 °C + Flux	12 h
HEL-2006-DU-217	$\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	$\text{Sm}^{3+}(1\%)$	1000 °C	12 h

LOT #	Verbindung	Dotierung	Kalz. Temp.	Kalz. Zeit
HEL-2006-DU-218	La ₂ Mo ₃ O ₁₂	Sm ³⁺ (2%)	1000 °C	12 h
HEL-2006-DU-219	La ₂ Mo ₃ O ₁₂	Sm ³⁺ (5%)	1000 °C	12 h
HEL-2006-DU-220	La ₂ Mo ₃ O ₁₂		1000 °C	12 h
HEL-2006-DU-221	La ₂ Mo ₃ O ₁₂	Sm ³⁺ (1%)/Eu ³⁺ (5%)	1000 °C	12 h
HEL-2006-DU-222	BaLa ₄ Mo ₇ O ₂₈	Eu ³⁺ (5%)	1100 °C	10 h
HEL-2006-DU-223	BaGd ₄ Mo ₇ O ₂₈	Eu ³⁺ (5%)	1100 °C	10 h
HEL-2006-DU-224	SrLa ₄ Mo ₇ O ₂₈	Eu ³⁺ (5%)	1100 °C	10 h
HEL-2006-DU-225	SrLa ₄ Mo ₇ O ₂₈	Eu ³⁺ (5%)	1100 °C	10 h
HEL-2006-DU-226	La ₂ Mo ₃ O ₁₂	Eu ³⁺ (40%)	1000 °C	12 h
HEL-2006-DU-227	La ₂ (Mo,W) ₃ O ₁₂	Eu ³⁺ (40%)/W ⁶⁺ (5%)	1000 °C	12 h
HEL-2006-DU-228	La ₂ (Mo,W) ₃ O ₁₂	Eu ³⁺ (40%)/W ⁶⁺ (10%)	1000 °C	12 h
HEL-2006-DU-229	La ₂ (Mo,W) ₃ O ₁₂	Eu ³⁺ (5%)/W ⁶⁺ (15%)	1000 °C	12 h
HEL-2006-DU-230	La ₂ (Mo,W) ₃ O ₁₂	Eu ³⁺ (5%)/W ⁶⁺ (20%)	1000 °C	12 h
HEL-2006-DU-231	La ₂ W ₃ O ₁₂	Eu ³⁺ (40%)	1000 °C	12 h
HEL-2006-DU-232	La ₂ W ₃ O ₁₂	Tb ³⁺ (5%)	1000 °C	12 h
HEL-2006-DU-233	La ₂ Mo ₃ O ₁₂		1000 °C	12 h
HEL-2006-DU-234	La ₂ (Mo,W) ₃ O ₁₂		1000 °C	12 h
HEL-2006-DU-235	La ₂ (Mo,W) ₃ O ₁₂		1000 °C	12 h
HEL-2006-DU-236	La ₂ (Mo,W) ₃ O ₁₂		1000 °C	12 h
HEL-2006-DU-237	La ₂ (Mo,W) ₃ O ₁₂		1000 °C	12 h
HEL-2006-DU-238	La ₂ W ₃ O ₁₂		1000 °C	12 h
HEL-2006-DU-239	La ₂ Mo ₃ O ₁₂		1000 °C	12 h
HEL-2006-DU-240	La ₂ Mo ₃ O ₁₂	Eu ³⁺ (5%)	1000 °C	12 h
HEL-2006-DU-241	Y ₂ Mo ₃ O ₁₂		1000 °C	12 h
HEL-2006-DU-242	Y ₂ Mo ₃ O ₁₂	Eu ³⁺ (5%)	1000 °C	12 h
HEL-2006-DU-243	Gd ₂ Mo ₃ O ₁₂		1000 °C	12 h
HEL-2006-DU-244	Gd ₂ Mo ₃ O ₁₂	Eu ³⁺ (5%)	1000 °C	12 h
HEL-2006-DU-245	Lu ₂ Mo ₃ O ₁₂		1000 °C	12 h
HEL-2006-DU-246	Lu ₂ Mo ₃ O ₁₂	Eu ³⁺ (5%)	1000 °C	12 h
HEL-2006-DU-247	La ₂ Mo ₂ O ₉		1000 °C	12 h
HEL-2006-DU-248	La ₂ Mo ₂ O ₉	Eu ³⁺ (5%)	1000 °C	12 h

LOT #	Verbindung	Dotierung	Kalz. Temp.	Kalz. Zeit
HEL-2006-DU-249	Y ₂ Mo ₂ O ₉		1000 °C	12 h
HEL-2006-DU-250	Y ₂ Mo ₂ O ₉	Eu ³⁺ (5%)	1000 °C	12 h
HEL-2006-DU-251	Gd ₂ Mo ₂ O ₉		1000 °C	12 h
HEL-2006-DU-252	Gd ₂ Mo ₂ O ₉	Eu ³⁺ (5%)	1000 °C	12 h
HEL-2006-DU-253	Lu ₂ Mo ₂ O ₉		1000 °C	12 h
HEL-2006-DU-254	Lu ₂ Mo ₂ O ₉	Eu ³⁺ (5%)	1000 °C	12 h
HEL-2006-DU-255	La ₂ Mo ₂ O ₉	Eu ³⁺ (10%)	1000 °C	12 h
HEL-2006-DU-256	La ₂ Mo ₂ O ₉	Eu ³⁺ (20%)	1000 °C	12 h
HEL-2006-DU-257	La ₂ Mo ₂ O ₉	Eu ³⁺ (30%)	1000 °C	12 h
HEL-2006-DU-258	La ₂ Mo ₂ O ₉	Eu ³⁺ (40%)	1000 °C	12 h
HEL-2006-DU-259	La ₂ Mo ₂ O ₉	Eu ³⁺ (50%)	1000 °C	12 h
HEL-2006-DU-260	La ₂ Mo ₂ O ₉	Eu ³⁺ (75%)	1000 °C	12 h
HEL-2006-DU-261	Eu ₂ Mo ₂ O ₉		1000 °C	12 h
HEL-2006-DU-262	La ₂ Mo ₃ O ₁₂	Eu ³⁺ (10%)	1000 °C	12 h
HEL-2006-DU-263	La ₂ Mo ₃ O ₁₂	Eu ³⁺ (20%)	1000 °C	12 h
HEL-2006-DU-264	La ₂ Mo ₃ O ₁₂	Eu ³⁺ (30%)	1000 °C	12 h
HEL-2006-DU-265	La ₂ Mo ₃ O ₁₂	Eu ³⁺ (40%)	1000 °C	12 h
HEL-2006-DU-266	La ₂ Mo ₃ O ₁₂	Eu ³⁺ (50%)	1000 °C	12 h
HEL-2006-DU-267	La ₂ Mo ₃ O ₁₂	Eu ³⁺ (75%)	1000 °C	12 h
HEL-2006-DU-268	Eu ₂ Mo ₃ O ₁₂		1000 °C	12 h
HEL-2006-DU-269	LiLaMo ₂ O ₈		800 °C	10 h
HEL-2006-DU-270	LiLaMo ₂ O ₈	Eu ³⁺ (10%)	800 °C	10 h
HEL-2006-DU-271	LiLaMo ₂ O ₈	Eu ³⁺ (20%)	800 °C	10 h
HEL-2006-DU-272	LiLaMo ₂ O ₈	Eu ³⁺ (30%)	800 °C	10 h
HEL-2006-DU-273	LiLaMo ₂ O ₈	Eu ³⁺ (40%)	800 °C	10 h
HEL-2006-DU-274	LiLaMo ₂ O ₈	Eu ³⁺ (50%)	800 °C	10 h
HEL-2006-DU-275	LiLaMo ₂ O ₈	Eu ³⁺ (75%)	800 °C	10 h
HEL-2006-DU-276	LiEuMo ₂ O ₈		800 °C	10 h
HEL-2006-DU-277	NaLaMo ₂ O ₈		800 °C	10 h
HEL-2006-DU-278	NaLaMo ₂ O ₈	Eu ³⁺ (10%)	800 °C	10 h
HEL-2006-DU-279	NaLaMo ₂ O ₈	Eu ³⁺ (20%)	800 °C	10 h

LOT #	Verbindung	Dotierung	Kalz. Temp.	Kalz. Zeit
HEL-2006-DU-280	NaLaMo ₂ O ₈	Eu ³⁺ (30%)	800 °C	10 h
HEL-2006-DU-281	NaLaMo ₂ O ₈	Eu ³⁺ (40%)	800 °C	10 h
HEL-2006-DU-282	NaLaMo ₂ O ₈	Eu ³⁺ (50%)	800 °C	10 h
HEL-2006-DU-283	NaLaMo ₂ O ₈	Eu ³⁺ (75%)	800 °C	10 h
HEL-2006-DU-284	NaEuMo ₂ O ₈		800 °C	10 h
HEL-2006-DU-285	KLaMo ₂ O ₈		800 °C	10 h
HEL-2006-DU-286	KLaMo ₂ O ₈	Eu ³⁺ (40%)	800 °C	10 h
HEL-2006-DU-287	RbLaMo ₂ O ₈		800 °C	10 h
HEL-2006-DU-288	RbLaMo ₂ O ₈	Eu ³⁺ (40%)	800 °C	10 h
HEL-2006-DU-289	CsLaMo ₂ O ₈		800 °C	10 h
HEL-2006-DU-290	CsLaMo ₂ O ₈	Eu ³⁺ (40%)	800 °C	10 h
HEL-2006-DU-291	La ₂ (Mo,W) ₃ O ₁₂	Eu ³⁺ (40%)/W ⁶⁺ (10%)	1000 °C	12 h
HEL-2006-DU-292	LiEuMo ₂ O ₈		800 °C	10 h
HEL-2006-DU-293	La ₂ Mo ₃ O ₁₂	Eu ³⁺ (40%)	1000 °C	12 h
HEL-2006-DU-294	La ₂ Mo ₃ O ₁₂	Eu ³⁺ (40%)	1000 °C	12 h
HEL-2006-DU-295	La ₂ Mo ₃ O ₁₂	Eu ³⁺ (40%)	1000 °C	12 h
HEL-2006-DU-296	LiEuMo ₂ O ₈		800 °C	10 h
HEL-2006-DU-297	LiEuMo ₂ O ₈		800 °C	10 h
HEL-2006-DU-298	LiEuMo ₂ O ₈		800 °C	10 h
HEL-2006-DU-299	NaLaMo ₂ O ₈	Eu ³⁺ (40%)	800 °C	10 h
HEL-2006-DU-300	NaLaMo ₂ O ₈	Eu ³⁺ (40%)	800 °C	10 h
HEL-2006-DU-301	NaLaMo ₂ O ₈	Eu ³⁺ (40%)	800 °C	10 h
HEL-2006-DU-302	LiLaMo ₂ O ₈		800 °C	10 h
HEL-2006-DU-303	(Li,Na)LaMo ₂ O ₈	Na ⁺ (10%)	800 °C	10 h
HEL-2006-DU-304	(Li,Na)LaMo ₂ O ₈	Na ⁺ (20%)	800 °C	10 h
HEL-2006-DU-305	(Li,Na)LaMo ₂ O ₈	Na ⁺ (30%)	800 °C	10 h
HEL-2006-DU-306	(Li,Na)LaMo ₂ O ₈	Na ⁺ (40%)	800 °C	10 h
HEL-2006-DU-307	(Li,Na)LaMo ₂ O ₈	Na ⁺ (50%)	800 °C	10 h
HEL-2006-DU-308	(Li,Na)LaMo ₂ O ₈	Na ⁺ (60%)	800 °C	10 h
HEL-2006-DU-309	(Li,Na)LaMo ₂ O ₈	Na ⁺ (70%)	800 °C	10 h
HEL-2006-DU-310	(Li,Na)LaMo ₂ O ₈	Na ⁺ (80%)	800 °C	10 h

LOT #	Verbindung	Dotierung	Kalz. Temp.	Kalz. Zeit
HEL-2006-DU-311	(Li,Na)LaMo ₂ O ₈	Na ⁺ (90%)	800 °C	10 h
HEL-2006-DU-312	NaLaMo ₂ O ₈		800 °C	10 h
HEL-2006-DU-313	LiLaMo ₂ O ₈	Eu ³⁺ (5%)	800 °C	10 h
HEL-2006-DU-314	(Li,Na)LaMo ₂ O ₈	Eu ³⁺ (5%)/Na ⁺ (10%)	800 °C	10 h
HEL-2006-DU-315	(Li,Na)LaMo ₂ O ₈	Eu ³⁺ (5%)/Na ⁺ (20%)	800 °C	10 h
HEL-2006-DU-316	(Li,Na)LaMo ₂ O ₈	Eu ³⁺ (5%)/Na ⁺ (30%)	800 °C	10 h
HEL-2006-DU-317	(Li,Na)LaMo ₂ O ₈	Eu ³⁺ (5%)/Na ⁺ (40%)	800 °C	10 h
HEL-2006-DU-318	(Li,Na)LaMo ₂ O ₈	Eu ³⁺ (5%)/Na ⁺ (50%)	800 °C	10 h
HEL-2006-DU-319	(Li,Na)LaMo ₂ O ₈	Eu ³⁺ (5%)/Na ⁺ (60%)	800 °C	10 h
HEL-2006-DU-320	(Li,Na)LaMo ₂ O ₈	Eu ³⁺ (5%)/Na ⁺ (70%)	800 °C	10 h
HEL-2006-DU-321	(Li,Na)LaMo ₂ O ₈	Eu ³⁺ (5%)/Na ⁺ (80%)	800 °C	10 h
HEL-2006-DU-322	(Li,Na)LaMo ₂ O ₈	Eu ³⁺ (5%)/Na ⁺ (90%)	800 °C	10 h
HEL-2006-DU-323	NaLaMo ₂ O ₈	Eu ³⁺ (5%)	800 °C	10 h
HEL-2006-DU-324	LiEuMo ₂ O ₈		800 °C	10 h
HEL-2006-DU-325	La ₂ Mo ₃ O ₁₂		1000 °C	12 h
HEL-2006-DU-326	Nd ₂ Mo ₃ O ₁₂		1000 °C	12 h
HEL-2006-DU-327	Sm ₂ Mo ₃ O ₁₂		1000 °C	12 h
HEL-2006-DU-328	Gd ₂ Mo ₃ O ₁₂		1000 °C	12 h
HEL-2006-DU-329	La ₂ Mo ₃ O ₁₂	Eu ³⁺ (5%)	1000 °C	12 h
HEL-2006-DU-330	La ₂ Mo ₃ O ₁₂	Pr ³⁺ (1%)	1000 °C	12 h
HEL-2006-DU-331	La ₂ Mo ₃ O ₁₂	Sm ³⁺ (1%)	1000 °C	12 h
HEL-2006-DU-332	La ₂ Mo ₃ O ₁₂	Pr ³⁺ (2,5%)	1000 °C	12 h
HEL-2006-DU-333	La ₂ Mo ₃ O ₁₂	Pr ³⁺ (5%)	1000 °C	12 h
HEL-2006-DU-334	La ₂ Mo ₃ O ₁₂	Pr ³⁺ (10%)	1000 °C	12 h
HEL-2006-DU-335	La ₂ Mo ₃ O ₁₂	Pr ³⁺ (15%)	1000 °C	12 h
HEL-2006-DU-336	La ₂ Mo ₃ O ₁₂	Pr ³⁺ (20%)	1000 °C	12 h
HEL-2006-DU-337	La ₂ Mo ₃ O ₁₂	Sm ³⁺ (2,5%)	1000 °C	12 h
HEL-2006-DU-338	La ₂ Mo ₃ O ₁₂	Sm ³⁺ (5%)	1000 °C	12 h
HEL-2006-DU-339	La ₂ Mo ₃ O ₁₂	Sm ³⁺ (10%)	1000 °C	12 h
HEL-2006-DU-340	La ₂ Mo ₃ O ₁₂	Sm ³⁺ (15%)	1000 °C	12 h
HEL-2006-DU-341	La ₂ Mo ₃ O ₁₂	Sm ³⁺ (20%)	1000 °C	12 h

LOT #	Verbindung	Dotierung	Kalz. Temp.	Kalz. Zeit
HEL-2006-DU-342	Pr ₂ Mo ₃ O ₁₂		1000 °C	12 h
HEL-2006-DU-343	Bi ₂ Mo ₃ O ₁₂		1000 °C	12 h
HEL-2006-DU-344	Pr ₂ Mo ₃ O ₁₂		1000 °C	12 h
HEL-2006-DU-345	NaLaMo ₂ O ₈	Eu ³⁺ (40%)	800 °C	10 h
HEL-2006-DU-346	La ₂ Mo ₃ O ₁₂	Eu ³⁺ (40%)	1000 °C	12 h
HEL-2006-DU-347	CsLaMo ₂ O ₈		800 °C	10 h
HEL-2006-DU-348	CsLaMo ₂ O ₈	Eu ³⁺ (10%)	800 °C	10 h
HEL-2006-DU-349	CsLaMo ₂ O ₈	Eu ³⁺ (20%)	800 °C	10 h
HEL-2006-DU-350	CsLaMo ₂ O ₈	Eu ³⁺ (30%)	800 °C	10 h
HEL-2006-DU-351	CsLaMo ₂ O ₈	Eu ³⁺ (40%)	800 °C	10 h
HEL-2006-DU-352	CsLaMo ₂ O ₈	Eu ³⁺ (50%)	800 °C	10 h
HEL-2006-DU-353	CsLaMo ₂ O ₈	Eu ³⁺ (75%)	800 °C	10 h
HEL-2006-DU-354	CsEuMo ₂ O ₈		800 °C	10 h
HEL-2006-DU-355	Dy ₂ Mo ₃ O ₁₂		1000 °C	12 h
HEL-2006-DU-356	Ho ₂ Mo ₃ O ₁₂		1000 °C	12 h
HEL-2006-DU-357	Er ₂ Mo ₃ O ₁₂		1000 °C	12 h
HEL-2006-DU-358	Tm ₂ Mo ₃ O ₁₂		1000 °C	12 h
HEL-2006-DU-359	Lu ₂ Mo ₃ O ₁₂		1000 °C	12 h
HEL-2006-DU-360	Y ₂ Mo ₃ O ₁₂		1000 °C	12 h
HEL-2006-DU-361	Tb ₂ Mo ₃ O ₁₂		1000 °C	12 h
HEL-2006-DU-362	LiPrMo ₂ O ₈		800 °C	10 h
HEL-2006-DU-363	LiNdMo ₂ O ₈		800 °C	10 h
HEL-2006-DU-364	LiSmMo ₂ O ₈		800 °C	10 h
HEL-2006-DU-365	LiEuMo ₂ O ₈		800 °C	10 h
HEL-2006-DU-366	LiGdMo ₂ O ₈		800 °C	10 h
HEL-2006-DU-367	LiTbMo ₂ O ₈		800 °C	10 h
HEL-2006-DU-368	LiDyMo ₂ O ₈		800 °C	10 h
HEL-2006-DU-369	LiHoMo ₂ O ₈		800 °C	10 h
HEL-2006-DU-370	LiErMo ₂ O ₈		800 °C	10 h
HEL-2006-DU-371	LiTmMo ₂ O ₈		800 °C	10 h
HEL-2006-DU-372	LiYbMo ₂ O ₈		800 °C	10 h

LOT #	Verbindung	Dotierung	Kalz. Temp.	Kalz. Zeit
HEL-2006-DU-373	LiLuMo ₂ O ₈		800 °C	10 h
HEL-2006-DU-374	LiYMo ₂ O ₈		800 °C	10 h
HEL-2006-DU-375	CsLaMo ₂ O ₈		800 °C	10 h
HEL-2006-DU-376	CsPrMo ₂ O ₈		800 °C	10 h
HEL-2006-DU-377	CsNdMo ₂ O ₈		800 °C	10 h
HEL-2006-DU-378	CsSmMo ₂ O ₈		800 °C	10 h
HEL-2006-DU-379	CsEuMo ₂ O ₈		800 °C	10 h
HEL-2006-DU-380	CsGdMo ₂ O ₈		800 °C	10 h
HEL-2006-DU-381	CsTbMo ₂ O ₈		800 °C	10 h
HEL-2006-DU-382	CsDyMo ₂ O ₈		800 °C	10 h
HEL-2006-DU-383	CsHoMo ₂ O ₈		800 °C	10 h
HEL-2006-DU-384	CsErMo ₂ O ₈		800 °C	10 h
HEL-2006-DU-385	CsTmMo ₂ O ₈		800 °C	10 h
HEL-2006-DU-386	CsTmMo ₂ O ₈		800 °C	10 h
HEL-2006-DU-387	CsYbMo ₂ O ₈		800 °C	10 h
HEL-2006-DU-388	CsLuMo ₂ O ₈		800 °C	10 h
HEL-2006-DU-389	CsYMo ₂ O ₈		800 °C	10 h
HEL-2006-DU-390	Gd ₂ Mo ₃ O ₁₂	Tb ³⁺ (5%)	1000 °C	12 h
HEL-2006-DU-391	Gd ₂ Mo ₃ O ₁₂	Tb ³⁺ (10%)	1000 °C	12 h
HEL-2006-DU-392	Gd ₂ Mo ₃ O ₁₂	Tb ³⁺ (20%)	1000 °C	12 h
HEL-2006-DU-393	Gd ₂ Mo ₃ O ₁₂	Tb ³⁺ (30%)	1000 °C	12 h
HEL-2006-DU-394	Gd ₂ Mo ₃ O ₁₂	Tb ³⁺ (40%)	1000 °C	12 h
HEL-2006-DU-395	Gd ₂ Mo ₃ O ₁₂	Tb ³⁺ (50%)	1000 °C	12 h
HEL-2006-DU-396	Gd ₂ Mo ₃ O ₁₂	Tb ³⁺ (75%)	1000 °C	12 h
HEL-2006-DU-397	Tb ₂ Mo ₃ O ₁₂		1000 °C	12 h
HEL-2006-DU-398	Yb ₂ Mo ₃ O ₁₂		1000 °C	12 h
HEL-2006-DU-399	LiEuMo ₂ O ₈		800 °C	10 h
HEL-2006-DU-400	Tb ₂ Mo ₃ O ₁₂		1000 °C	12 h
HEL-2007-DU-001	LiLaMo ₂ O ₈	Pr ³⁺ (1%)	750 °C	10 h
HEL-2007-DU-002	LiLaMo ₂ O ₈	Pr ³⁺ (2%)	750 °C	10 h

LOT #	Verbindung	Dotierung	Kalz. Temp.	Kalz. Zeit
HEL-2007-DU-003	LiLaMo ₂ O ₈	Pr ³⁺ (5%)	750 °C	10 h
HEL-2007-DU-004	LiLaMo ₂ O ₈	Pr ³⁺ (10%)	750 °C	10 h
HEL-2007-DU-005	LiLaMo ₂ O ₈	Pr ³⁺ (15%)	750 °C	10 h
HEL-2007-DU-006	LiLaMo ₂ O ₈	Pr ³⁺ (20%)	750 °C	10 h
HEL-2007-DU-007	LiLaMo ₂ O ₈	Sm ³⁺ (1%)	750 °C	10 h
HEL-2007-DU-008	LiLaMo ₂ O ₈	Sm ³⁺ (2%)	750 °C	10 h
HEL-2007-DU-009	LiLaMo ₂ O ₈	Sm ³⁺ (5%)	750 °C	10 h
HEL-2007-DU-010	LiLaMo ₂ O ₈	Sm ³⁺ (10%)	750 °C	10 h
HEL-2007-DU-011	LiLaMo ₂ O ₈	Sm ³⁺ (15%)	750 °C	10 h
HEL-2007-DU-012	LiLaMo ₂ O ₈	Sm ³⁺ (20%)	750 °C	10 h
HEL-2007-DU-013	Gd ₂ Mo ₃ O ₁₂	Eu ³⁺ (10%)	1000 °C	12 h
HEL-2007-DU-014	Gd ₂ Mo ₃ O ₁₂	Eu ³⁺ (20%)	1000 °C	12 h
HEL-2007-DU-015	Gd ₂ Mo ₃ O ₁₂	Eu ³⁺ (30%)	1000 °C	12 h
HEL-2007-DU-016	Gd ₂ Mo ₃ O ₁₂	Eu ³⁺ (40%)	1000 °C	12 h
HEL-2007-DU-017	Gd ₂ Mo ₃ O ₁₂	Eu ³⁺ (50%)	1000 °C	12 h
HEL-2007-DU-018	Gd ₂ Mo ₃ O ₁₂	Eu ³⁺ (75%)	1000 °C	12 h
HEL-2007-DU-019	Eu ₂ Mo ₃ O ₁₂		1000 °C	12 h
HEL-2007-DU-020	La ₂ MoO ₆		1050 °C	12 h
HEL-2007-DU-021	Pr ₂ MoO ₆		1050 °C	12 h
HEL-2007-DU-022	Nd ₂ MoO ₆		1050 °C	12 h
HEL-2007-DU-023	Sm ₂ MoO ₆		1050 °C	12 h
HEL-2007-DU-024	Eu ₂ MoO ₆		1050 °C	12 h
HEL-2007-DU-025	Gd ₂ MoO ₆		1050 °C	12 h
HEL-2007-DU-026	Tb ₂ MoO ₆		1050 °C	12 h
HEL-2007-DU-027	Dy ₂ MoO ₆		1050 °C	12 h
HEL-2007-DU-028	Ho ₂ MoO ₆		1050 °C	12 h
HEL-2007-DU-029	Er ₂ MoO ₆		1050 °C	12 h
HEL-2007-DU-030	Tm ₂ MoO ₆		1050 °C	12 h
HEL-2007-DU-031	Yb ₂ MoO ₆		1050 °C	12 h
HEL-2007-DU-032	Lu ₂ MoO ₆		1050 °C	12 h
HEL-2007-DU-033	Y ₂ MoO ₆		1050 °C	12 h

LOT #	Verbindung	Dotierung	Kalz. Temp.	Kalz. Zeit
HEL-2007-DU-034	$\text{La}_2(\text{Mo,W})_3\text{O}_{12}$	$\text{Eu}^{3+}(40\%)/\text{W}^{6+}(10\%)$	1000 °C	12 h
HEL-2007-DU-035	$\text{La}_2(\text{Mo,W})_3\text{O}_{12}$	$\text{Eu}^{3+}(40\%)/\text{W}^{6+}(10\%)$	1000 °C +Flux	12 h
HEL-2007-DU-036	La_2MoO_6		1050 °C	12 h
HEL-2007-DU-037	La_2MoO_6	Eu^{3+} (10%)	1050 °C	12 h
HEL-2007-DU-038	La_2MoO_6	Eu^{3+} (20%)	1050 °C	12 h
HEL-2007-DU-039	La_2MoO_6	Eu^{3+} (30%)	1050 °C	12 h
HEL-2007-DU-040	La_2MoO_6	Eu^{3+} (40%)	1050 °C	12 h
HEL-2007-DU-041	La_2MoO_6	Eu^{3+} (50%)	1050 °C	12 h
HEL-2007-DU-042	La_2MoO_6	Eu^{3+} (75%)	1050 °C	12 h
HEL-2007-DU-043	Eu_2MoO_6		1050 °C	12 h
HEL-2007-DU-044	$\text{LiEuMo}_2\text{O}_8$		750 °C	10 h
HEL-2007-DU-045	$\text{LiEuMo}_2\text{O}_8$		500-1050 °C	10 h
HEL-2007-DU-046	$\text{LiEuMo}_2\text{O}_8$		800 °C + Flux	10 h
HEL-2007-DU-047	$\text{LiEuMo}_2\text{O}_8$		800 °C + Flux	10 h
HEL-2007-DU-048	$\text{LiEuMo}_2\text{O}_8$		800 °C + Flux	10 h
HEL-2007-DU-049	$\text{LiEuMo}_2\text{O}_8$		800 °C + Flux	10 h
HEL-2007-DU-050	$\text{LiEuMo}_2\text{O}_8$		800 °C + Flux	10 h
HEL-2007-DU-051	$\text{LiEuMo}_2\text{O}_8$		800 °C + Flux	10 h
HEL-2007-DU-052	$\text{LiEuMo}_2\text{O}_8$		800 °C + Flux	10 h
HEL-2007-DU-053	Gd_2MoO_6		1050 °C	12 h
HEL-2007-DU-054	Gd_2MoO_6	Eu^{3+} (10%)	1050 °C	12 h
HEL-2007-DU-055	Gd_2MoO_6	Eu^{3+} (20%)	1050 °C	12 h
HEL-2007-DU-056	Gd_2MoO_6	Eu^{3+} (30%)	1050 °C	12 h
HEL-2007-DU-057	Gd_2MoO_6	Eu^{3+} (40%)	1050 °C	12 h
HEL-2007-DU-058	Gd_2MoO_6	Eu^{3+} (50%)	1050 °C	12 h
HEL-2007-DU-059	Gd_2MoO_6	Eu^{3+} (75%)	1050 °C	12 h
HEL-2007-DU-060	Eu_2MoO_6		1050 °C	12 h
HEL-2007-DU-061	$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$		1000 °C	12 h
HEL-2007-DU-062	$\text{Pr}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$		1000 °C	12 h
HEL-2007-DU-063	$\text{Nd}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$		1000 °C	12 h
HEL-2007-DU-064	$\text{Sm}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$		1000 °C	12 h

LOT #	Verbindung	Dotierung	Kalz. Temp.	Kalz. Zeit
HEL-2007-DU-065	$\text{Eu}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$		1000 °C	12 h
HEL-2007-DU-066	$\text{Gd}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$		1000 °C	12 h
HEL-2007-DU-067	$\text{Tb}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$		1000 °C	12 h
HEL-2007-DU-068	$\text{Dy}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$		1000 °C	12 h
HEL-2007-DU-069	$\text{Ho}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$		1000 °C	12 h
HEL-2007-DU-070	$\text{Er}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$		1000 °C	12 h
HEL-2007-DU-071	$\text{Tm}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$		1000 °C	12 h
HEL-2007-DU-072	$\text{Yb}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$		1000 °C	12 h
HEL-2007-DU-073	$\text{Lu}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$		1000 °C	12 h
HEL-2007-DU-074	$\text{Y}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$		1000 °C	12 h
HEL-2007-DU-075	$\text{LiEuMo}_2\text{O}_8$	In^{3+} 5%	800 °C	10 h
HEL-2007-DU-076	$\text{LiEuMo}_2\text{O}_8$	In^{3+} 5%	800 °C	10 h
HEL-2007-DU-077	$\text{LiEuMo}_2\text{O}_8$	In^{3+} 5%	800 °C	10 h
HEL-2007-DU-078	$\text{LiEuMo}_2\text{O}_8$	Bi^{3+} 5%	800 °C	10 h
HEL-2007-DU-079	$\text{LiEuMo}_2\text{O}_8$	Bi^{3+} 5%	800 °C	10 h
HEL-2007-DU-080	$\text{LiEuMo}_2\text{O}_8$	Bi^{3+} 5%	800 °C	10 h
HEL-2007-DU-081	$\text{LiEuMo}_2\text{O}_8$		800 °C	10 h
HEL-2007-DU-082	$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	Eu^{3+} 10%	1000 °C	12 h
HEL-2007-DU-083	$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	Eu^{3+} 20%	1000 °C	12 h
HEL-2007-DU-084	$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	Eu^{3+} 30%	1000 °C	12 h
HEL-2007-DU-085	$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	Eu^{3+} 40%	1000 °C	12 h
HEL-2007-DU-086	$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	Eu^{3+} 50%	1000 °C	12 h
HEL-2007-DU-087	$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	Eu^{3+} 75%	1000 °C	12 h
HEL-2007-DU-088	$\text{Eu}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$		1000 °C	12 h
HEL-2007-DU-089	$\text{Gd}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	Eu^{3+} 10%	1000 °C	12 h
HEL-2007-DU-090	$\text{Gd}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	Eu^{3+} 20%	1000 °C	12 h
HEL-2007-DU-091	$\text{Gd}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	Eu^{3+} 30%	1000 °C	12 h
HEL-2007-DU-092	$\text{Gd}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	Eu^{3+} 40%	1000 °C	12 h
HEL-2007-DU-093	$\text{Gd}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	Eu^{3+} 50%	1000 °C	12 h
HEL-2007-DU-094	$\text{Gd}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	Eu^{3+} 75%	1000 °C	12 h
HEL-2007-DU-095	La_2MoO_6	Pr^{3+} 1%	1050 °C	12 h

LOT #	Verbindung	Dotierung	Kalz. Temp.	Kalz. Zeit
HEL-2007-DU-096	La ₂ MoO ₆	Pr ³⁺ 2%	1050 °C	12 h
HEL-2007-DU-097	La ₂ MoO ₆	Pr ³⁺ 5%	1050 °C	12 h
HEL-2007-DU-098	La ₂ MoO ₆	Pr ³⁺ 10%	1050 °C	12 h
HEL-2007-DU-099	La ₂ MoO ₆	Pr ³⁺ 15%	1050 °C	12 h
HEL-2007-DU-100	La ₂ MoO ₆	Pr ³⁺ 20%	1050 °C	12 h
HEL-2007-DU-101	La ₂ MoO ₆	Sm ³⁺ 1%	1050 °C	12 h
HEL-2007-DU-102	La ₂ MoO ₆	Sm ³⁺ 2%	1050 °C	12 h
HEL-2007-DU-103	La ₂ MoO ₆	Sm ³⁺ 5%	1050 °C	12 h
HEL-2007-DU-104	La ₂ MoO ₆	Sm ³⁺ 10%	1050 °C	12 h
HEL-2007-DU-105	La ₂ MoO ₆	Sm ³⁺ 15%	1050 °C	12 h
HEL-2007-DU-106	La ₂ MoO ₆	Sm ³⁺ 20%	1050 °C	12 h
HEL-2007-DU-107	La ₂ Mo ₂ O ₉	Pr ³⁺ 1%	1000 °C	12 h
HEL-2007-DU-108	La ₂ Mo ₂ O ₉	Pr ³⁺ 2%	1000 °C	12 h
HEL-2007-DU-109	La ₂ Mo ₂ O ₉	Pr ³⁺ 5%	1000 °C	12 h
HEL-2007-DU-110	La ₂ Mo ₂ O ₉	Pr ³⁺ 10%	1000 °C	12 h
HEL-2007-DU-111	La ₂ Mo ₂ O ₉	Pr ³⁺ 15%	1000 °C	12 h
HEL-2007-DU-112	La ₂ Mo ₂ O ₉	Pr ³⁺ 20%	1000 °C	12 h
HEL-2007-DU-113	La ₂ Mo ₂ O ₉	Sm ³⁺ 1%	1000 °C	12 h
HEL-2007-DU-114	La ₂ Mo ₂ O ₉	Sm ³⁺ 2%	1000 °C	12 h
HEL-2007-DU-115	La ₂ Mo ₂ O ₉	Sm ³⁺ 5%	1000 °C	12 h
HEL-2007-DU-116	La ₂ Mo ₂ O ₉	Sm ³⁺ 10%	1000 °C	12 h
HEL-2007-DU-117	La ₂ Mo ₂ O ₉	Sm ³⁺ 15%	1000 °C	12 h
HEL-2007-DU-118	La ₂ Mo ₂ O ₉	Sm ³⁺ 20%	1000 °C	12 h
HEL-2007-DU-119	La ₂ MoO ₆		DTA	
HEL-2007-DU-120	Gd ₂ MoO ₆		DTA	
HEL-2007-DU-121	La ₂ Mo ₂ O ₉		DTA	
HEL-2007-DU-122	Gd ₂ Mo ₂ O ₉		DTA	
HEL-2007-DU-123	La ₂ Mo ₃ O ₁₂		DTA	
HEL-2007-DU-124	Gd ₂ Mo ₃ O ₁₂		DTA	
HEL-2007-DU-125	LiEuMo ₂ O ₈		800 °C	10 h
HEL-2007-DU-126	La ₂ Mo ₂ O ₉	Eu ³⁺ (30%)	1000 °C	12 h

LOT #	Verbindung	Dotierung	Kalz. Temp.	Kalz. Zeit
HEL-2007-DU-127	$\text{La}_2(\text{Mo,W})_3\text{O}_{12}$	$\text{Eu}^{3+}(40\%)/\text{W}^{6+}(10\%)$	800 °C	4 h
HEL-2007-DU-128	La_2MoO_6		500-1000 °C	12 h
HEL-2007-DU-129	Gd_2MoO_6		500-1000 °C	12 h
HEL-2007-DU-130	$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$		500-1000 °C	12 h
HEL-2007-DU-131	$\text{Gd}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$		500-1000 °C	12 h
HEL-2007-DU-132	$\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$		500-1000 °C	12 h
HEL-2007-DU-133	$\text{Gd}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$		500-1000 °C	12 h
HEL-2007-DU-134	$\text{LiLaMo}_2\text{O}_8$		DTA	
HEL-2007-DU-135	$\text{LiGdMo}_2\text{O}_8$		DTA	
HEL-2007-DU-136	$\text{NaLaMo}_2\text{O}_8$		DTA	
HEL-2007-DU-137	$\text{NaGdMo}_2\text{O}_8$		DTA	
HEL-2007-DU-138	KLaMo_2O_8		DTA	
HEL-2007-DU-139	KGdMo_2O_8		DTA	
HEL-2007-DU-140	$\text{RbLaMo}_2\text{O}_8$		DTA	
HEL-2007-DU-141	$\text{RbGdMo}_2\text{O}_8$		DTA	
HEL-2007-DU-142	$\text{CsLaMo}_2\text{O}_8$		DTA	
HEL-2007-DU-143	$\text{CsGdMo}_2\text{O}_8$		DTA	
HEL-2007-DU-144	$\text{CsGdMo}_2\text{O}_8$		800 °C	12 h
HEL-2007-DU-145	$\text{LiLaMo}_2\text{O}_8$		800 °C	10 h
HEL-2007-DU-146	$\text{LiGdMo}_2\text{O}_8$		800 °C	10 h
HEL-2007-DU-147	$\text{NaLaMo}_2\text{O}_8$		800 °C	10 h
HEL-2007-DU-148	$\text{NaGdMo}_2\text{O}_8$		800 °C	10 h
HEL-2007-DU-149	KLaMo_2O_8		800 °C	10 h
HEL-2007-DU-150	KGdMo_2O_8		800 °C	10 h
HEL-2007-DU-151	$\text{RbLaMo}_2\text{O}_8$		800 °C	10 h
HEL-2007-DU-152	$\text{RbGdMo}_2\text{O}_8$		800 °C	10 h
HEL-2007-DU-153	$\text{CsLaMo}_2\text{O}_8$		800 °C	10 h
HEL-2007-DU-154	$\text{CsGdMo}_2\text{O}_8$		800 °C	10 h
HEL-2007-DU-155	$\text{LiEuMo}_2\text{O}_8$		800 °C	10 h
HEL-2007-DU-156	$\text{LiGdMo}_2\text{O}_8$		800 °C	10 h
HEL-2007-DU-157	$\text{LiLaMo}_2\text{O}_8$	$\text{Eu}^{3+}(10\%)$	800 °C	10 h

LOT #	Verbindung	Dotierung	Kalz. Temp.	Kalz. Zeit
HEL-2007-DU-158	LiGdMo ₂ O ₈	Eu ³⁺ (10%)	800 °C	10 h
HEL-2007-DU-159	NaLaMo ₂ O ₈	Eu ³⁺ (10%)	800 °C	10 h
HEL-2007-DU-160	NaGdMo ₂ O ₈	Eu ³⁺ (10%)	800 °C	10 h
HEL-2007-DU-161	KLaMo ₂ O ₈	Eu ³⁺ (10%)	800 °C	10 h
HEL-2007-DU-162	KGdMo ₂ O ₈	Eu ³⁺ (10%)	800 °C	10 h
HEL-2007-DU-163	RbLaMo ₂ O ₈	Eu ³⁺ (10%)	800 °C	10 h
HEL-2007-DU-164	RbGdMo ₂ O ₈	Eu ³⁺ (10%)	800 °C	10 h
HEL-2007-DU-165	CsLaMo ₂ O ₈	Eu ³⁺ (10%)	800 °C	10 h
HEL-2007-DU-166	CsGdMo ₂ O ₈	Eu ³⁺ (10%)	800 °C	10 h
HEL-2007-DU-167	Gd ₂ MoO ₆	Pr ³⁺ 1%	1050 °C	12 h
HEL-2007-DU-168	Gd ₂ MoO ₆	Pr ³⁺ 2%	1050 °C	12 h
HEL-2007-DU-169	Gd ₂ MoO ₆	Pr ³⁺ 5%	1050 °C	12 h
HEL-2007-DU-170	Gd ₂ MoO ₆	Pr ³⁺ 10%	1050 °C	12 h
HEL-2007-DU-171	Gd ₂ MoO ₆	Pr ³⁺ 15%	1050 °C	12 h
HEL-2007-DU-172	Gd ₂ MoO ₆	Pr ³⁺ 20%	1050 °C	12 h
HEL-2007-DU-173	Gd ₂ MoO ₆	Sm ³⁺ 1%	1050 °C	12 h
HEL-2007-DU-174	Gd ₂ MoO ₆	Sm ³⁺ 2%	1050 °C	12 h
HEL-2007-DU-175	Gd ₂ MoO ₆	Sm ³⁺ 5%	1050 °C	12 h
HEL-2007-DU-176	Gd ₂ MoO ₆	Sm ³⁺ 10%	1050 °C	12 h
HEL-2007-DU-177	Gd ₂ MoO ₆	Sm ³⁺ 15%	1050 °C	12 h
HEL-2007-DU-178	Gd ₂ MoO ₆	Sm ³⁺ 20%	1050 °C	12 h
HEL-2007-DU-179	Gd ₂ Mo ₂ O ₉	Pr ³⁺ 1%	1000 °C	12 h
HEL-2007-DU-180	Gd ₂ Mo ₂ O ₉	Pr ³⁺ 2%	1000 °C	12 h
HEL-2007-DU-181	Gd ₂ Mo ₂ O ₉	Pr ³⁺ 5%	1000 °C	12 h
HEL-2007-DU-182	Gd ₂ Mo ₂ O ₉	Pr ³⁺ 10%	1000 °C	12 h
HEL-2007-DU-183	Gd ₂ Mo ₂ O ₉	Pr ³⁺ 15%	1000 °C	12 h
HEL-2007-DU-184	Gd ₂ Mo ₂ O ₉	Pr ³⁺ 20%	1000 °C	12 h
HEL-2007-DU-185	Gd ₂ Mo ₂ O ₉	Sm ³⁺ 1%	1000 °C	12 h
HEL-2007-DU-186	Gd ₂ Mo ₂ O ₉	Sm ³⁺ 2%	1000 °C	12 h
HEL-2007-DU-187	Gd ₂ Mo ₂ O ₉	Sm ³⁺ 5%	1000 °C	12 h
HEL-2007-DU-188	Gd ₂ Mo ₂ O ₉	Sm ³⁺ 10%	1000 °C	12 h

LOT #	Verbindung	Dotierung	Kalz. Temp.	Kalz. Zeit
HEL-2007-DU-189	Gd ₂ Mo ₂ O ₉	Sm ³⁺ 15%	1000 °C	12 h
HEL-2007-DU-190	Gd ₂ Mo ₂ O ₉	Sm ³⁺ 20%	1000 °C	12 h
HEL-2007-DU-191	Gd ₂ Mo ₃ O ₁₂	Eu ³⁺ (5%)	1000 °C	12 h
HEL-2007-DU-192	Gd ₂ (Mo, W) ₃ O ₁₂	Eu ³⁺ (5%)/W ⁶⁺ (10%)	1000 °C	12 h
HEL-2007-DU-193	Gd ₂ (Mo, W) ₃ O ₁₂	Eu ³⁺ (5%)/W ⁶⁺ (20%)	1000 °C	12 h
HEL-2007-DU-194	Gd ₂ (Mo, W) ₃ O ₁₂	Eu ³⁺ (5%)/W ⁶⁺ (30%)	1000 °C	12 h
HEL-2007-DU-195	Gd ₂ (Mo, W) ₃ O ₁₂	Eu ³⁺ (5%)/W ⁶⁺ (40%)	1000 °C	12 h
HEL-2007-DU-196	Gd ₂ (Mo, W) ₃ O ₁₂	Eu ³⁺ (5%)/W ⁶⁺ (50%)	1000 °C	12 h
HEL-2007-DU-197	Gd ₂ (Mo, W) ₃ O ₁₂	Eu ³⁺ (5%)/W ⁶⁺ (60%)	1000 °C	12 h
HEL-2007-DU-198	Gd ₂ (Mo, W) ₃ O ₁₂	Eu ³⁺ (5%)/W ⁶⁺ (70%)	1000 °C	12 h
HEL-2007-DU-199	Gd ₂ (Mo, W) ₃ O ₁₂	Eu ³⁺ (5%)/W ⁶⁺ (80%)	1000 °C	12 h
HEL-2007-DU-200	Gd ₂ (Mo, W) ₃ O ₁₂	Eu ³⁺ (5%)/W ⁶⁺ (90%)	1000 °C	12 h
HEL-2007-DU-201	Gd ₂ W ₃ O ₁₂	Eu ³⁺ (5%)	1000 °C	12 h
HEL-2007-DU-202	KLaMo ₂ O ₈		800 °C	10 h
HEL-2007-DU-203	KLaMo ₂ O ₈	Eu ³⁺ (10%)	800 °C	10 h
HEL-2007-DU-204	KLaMo ₂ O ₈	Eu ³⁺ (20%)	800 °C	10 h
HEL-2007-DU-205	KLaMo ₂ O ₈	Eu ³⁺ (30%)	800 °C	10 h
HEL-2007-DU-206	KLaMo ₂ O ₈	Eu ³⁺ (40%)	800 °C	10 h
HEL-2007-DU-207	KLaMo ₂ O ₈	Eu ³⁺ (50%)	800 °C	10 h
HEL-2007-DU-208	KLaMo ₂ O ₈	Eu ³⁺ (75%)	800 °C	10 h
HEL-2007-DU-209	KEuMo ₂ O ₈		800 °C	10 h
HEL-2007-DU-210	KGdMo ₂ O ₈		800 °C	10 h
HEL-2007-DU-211	KGdMo ₂ O ₈	Eu ³⁺ (10%)	800 °C	10 h
HEL-2007-DU-212	KGdMo ₂ O ₈	Eu ³⁺ (20%)	800 °C	10 h
HEL-2007-DU-213	KGdMo ₂ O ₈	Eu ³⁺ (30%)	800 °C	10 h
HEL-2007-DU-214	KGdMo ₂ O ₈	Eu ³⁺ (40%)	800 °C	10 h
HEL-2007-DU-215	KGdMo ₂ O ₈	Eu ³⁺ (50%)	800 °C	10 h
HEL-2007-DU-216	KGdMo ₂ O ₈	Eu ³⁺ (75%)	800 °C	10 h
HEL-2007-DU-217	RbLaMo ₂ O ₈		800 °C	10 h
HEL-2007-DU-218	RbLaMo ₂ O ₈	Eu ³⁺ (10%)	800 °C	10 h
HEL-2007-DU-219	RbLaMo ₂ O ₈	Eu ³⁺ (20%)	800 °C	10 h

LOT #	Verbindung	Dotierung	Kalz. Temp.	Kalz. Zeit
HEL-2007-DU-220	RbLaMo ₂ O ₈	Eu ³⁺ (30%)	800 °C	10 h
HEL-2007-DU-221	RbLaMo ₂ O ₈	Eu ³⁺ (40%)	800 °C	10 h
HEL-2007-DU-222	RbLaMo ₂ O ₈	Eu ³⁺ (50%)	800 °C	10 h
HEL-2007-DU-223	RbGdMo ₂ O ₈	Eu ³⁺ (75%)	800 °C	10 h
HEL-2007-DU-224	RbEuMo ₂ O ₈		800 °C	10 h
HEL-2007-DU-225	RbGdMo ₂ O ₈		800 °C	10 h
HEL-2007-DU-226	RbGdMo ₂ O ₈	Eu ³⁺ (10%)	800 °C	10 h
HEL-2007-DU-227	RbGdMo ₂ O ₈	Eu ³⁺ (20%)	800 °C	10 h
HEL-2007-DU-228	RbGdMo ₂ O ₈	Eu ³⁺ (30%)	800 °C	10 h
HEL-2007-DU-229	RbGdMo ₂ O ₈	Eu ³⁺ (40%)	800 °C	10 h
HEL-2007-DU-230	RbGdMo ₂ O ₈	Eu ³⁺ (50%)	800 °C	10 h
HEL-2007-DU-231	RbGdMo ₂ O ₈	Eu ³⁺ (75%)	800 °C	10 h

6.3 Publikationsliste

Uhlich, Dominik; Huppertz, P.; Wiechert, D. U.; Juestel, Thomas. *Preparation and characterization of nanoscale lutetium aluminum garnet (LuAG) powders doped by Eu^{3+}* Optical Materials, **29(11)**, (2007), 1505-1509

Juestel, Thomas; Huppertz, Petra; Wiechert, Detlef Uwe; Uhlich, Dominik, *Light emitting device with a Eu-comprising phosphor material*, PCT Int. Appl. (2007), 25 pp. WO 2007080541

Mueller, Gerd O.; Mueller-Mach, Regina B.; Juestel, Thomas; Huppertz, Petra; Wiechert, Detlef U.; Uhlich, Dominik, *Phosphor converted light emitting device employing an Eu-activated phosphor with an optimized wavelength-selective intensity of excitation spectrum*, PCT Int. Appl. (2007), 29 pp, WO 2007080555

Katelnikovas, A.; Juestel, T.; Uhlich, D.; Jorgensen, J.-E.; Sakirzanovas, S.; Kareiva, A, *Characterization of cerium-doped yttrium aluminium garnet nanopowders synthesized via sol-gel process*, Chemical Engineering Communications, **195(7)** (2008) 758-769

Juestel, Thomas; Bechtel, Hans-Helmut; Opitz, Joachim; Ohland, Henning; Wiechert, Detlef Uwe; Uhlich, Dominik; Bettentrup, Helga, *Illumination system comprising heteropolyoxometalate*, PCT Int. Appl. (2008), 37 pp. WO 2008065567

Uhlich, Dominik; Plewa, Julian; Juestel, Thomas, *Phase formation and characterization of $\text{Sr}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, $\text{Sr}_3\text{In}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, and $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ doped by trivalent europium*, Journal of Luminescence, **128(10)**, (2008), 1649-1654

Juestel, Thomas; Opitz, Joachim; Uhlich, Dominik; Bettentrup, Helga, *Novel color filters based on oxides having steep absorption edges and narrow absorption bands for color displays and light sources*, PCT Int. Appl. (2008), 22 pp. WO 2008139397

Juestel, Thomas; Huppertz, Petra; Ohland, Henning; Wiechert, Detlef Uwe; Uhlich, Dominik; Bettentrup, Helga, *Green-emitting luminescent materials*, PCT Int. Appl. (2008), 19 pp. WO 2008139418

Dacyl, Danuta; Uhlich, Dominik; Juestel, Thomas, *The effect of calcium substitution on the afterglow of $\text{Eu}^{2+}/\text{Dy}^{3+}$ doped $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$* , *Centr. Europ. J. of Chem.*, **7**, (2009), 164-167