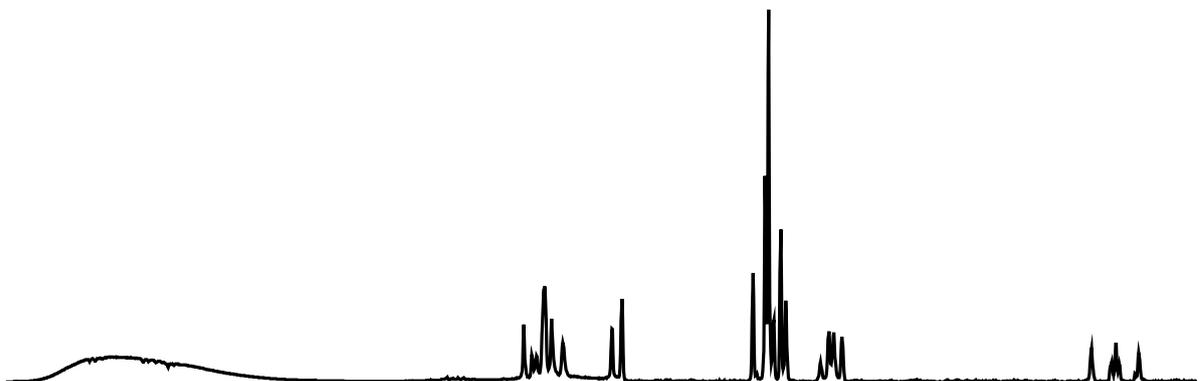


# **Sensibilisierung von $\text{Nd}^{3+}$ durch $\text{Ce}^{3+}$ und $\text{Eu}^{2+}$**

**Effiziente Materialien  
für die Konversion von blauer in nahinfrarote Strahlung**

**Dissertation von Stephanie Möller**



# **Sensibilisierung von Nd<sup>3+</sup> durch Ce<sup>3+</sup> und Eu<sup>2+</sup>**

---

**Effiziente Materialien  
für die Konversion von blauer in nahinfrarote Strahlung**

**Dissertation**

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften  
– Dr. rer. nat. –  
des Fachbereichs Biologie / Chemie der Universität Osnabrück

vorgelegt von

**Stephanie Möller**

wohnhaft in Neuenkirchen (Kreis Steinfurt)

Osnabrück, September 2016

1. Gutachter: Prof. Dr. Markus Haase
2. Gutachter: Prof. Dr. Thomas Jüstel

## **Erklärung über die Eigenständigkeit der erbrachten wissenschaftlichen Leistung**

Die vorliegende Dissertation wurde in der Zeit von Oktober 2009 bis Mai 2016 unter der Leitung von Prof. Dr. Thomas Jüstel im Fachbereich Chemieingenieurwesen an der Fachhochschule Münster in Kooperation mit Prof. Dr. Markus Haase vom Fachbereich Biologie / Chemie der Universität Osnabrück angefertigt. Die Finanzierung erfolgte über ein vom Bundesministerium für Bildung und Forschung gefördertes Projekt.

Ich erkläre hiermit, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet.

Weitere Personen waren an der inhaltlichen materiellen Erstellung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Insbesondere habe ich hierfür nicht die entgeltliche Hilfe von Vermittlungs- und Beratungsdiensten (Promotionsberater und andere Personen) in Anspruch genommen. Niemand hat von mir unmittelbar oder mittelbar geldwerte Leistungen für Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen.

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.

.....

.....

(Stephanie Möller)

## Danksagung

*Einen Versuch wagen und dabei scheitern bringt zumindest einen Gewinn an Wissen und Erfahrung.  
Nichts riskieren dagegen heißt einen nicht abschätzbaren Verlust auf sich nehmen –  
den Verlust des Gewinns, den das Wagnis möglicherweise eingebracht hätte.  
(Chester I. Barnard, Unternehmer, 1886 – 1961)*

Und deshalb habe ich mich getraut. Es war ein langer und mitunter steiniger Weg bis hierher. An dieser Stelle möchte die Gelegenheit nutzen und all denen meinen herzlichen Dank aussprechen, die mir diese Arbeit ermöglicht und mich bei ihrer Erstellung unterstützt haben.

Prof. Dr. Thomas Jüstel hat mich nicht nur für das Thema ‚Optische Materialien‘ begeistert und es mir von der Pike auf beigebracht. Ihm verdanke ich, dass ich meine Dissertation in einer Umgebung anfertigen konnte, die mir alle Möglichkeiten zur ausgiebigen und umfassenden Untersuchung des bearbeiteten Themas geboten hat. Bei Fragen, Problemen oder auch einfach nur so habe ich in ihm einen ernsthaften Gesprächspartner gefunden, der sein Wissen jederzeit bereitwillig geteilt hat.

Ebenso danke ich Prof. Dr. Markus Haase für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe, in der ich mich immer willkommen gefühlt habe. Mit seiner Bereitschaft, die Betreuung auf Seiten der Universität zu übernehmen, hat er mir die Chance zur Promotion und damit die Erstellung dieser Dissertation erst ermöglicht. Ich blicke dankbar zurück auf meine Besuche in Osnabrück, die mich jedes Mal fachlich und inhaltlich weiter gebracht haben.

Wesentlichen Anteil an der vorliegenden Dissertation haben auch meine Kollegen aus der von Prof. Jüstel geleiteten Arbeitsgruppe ‚Tailored Optical Materials‘, mit denen ich in ungezählten Diskussionen neue Erkenntnisse gewonnen habe. Besonderer Dank gilt meinem Kollegen Assoc. Prof. Dr. Arturas Katelnikovas, der mich in der Präparation der Nitride unterstützt hat. Darüber hinaus waren er, Florian Baur, David Enseling, Matthias Müller und Thomas Jansen wertvolle Ansprechpartner, wann immer es um Fragen zu Synthese, Charakterisierung oder Messergebnisse ging. Nicht zuletzt gilt mein Dank auch Alexander Hoffmann, Daniel Knaut und Joanna Flottmann, die mir bei der Synthese vieler Granatproben tatkräftig unter die Arme gegriffen haben. Die Kollegen und Kolleginnen in den Laboren des Fachbereiches hatten immer ein offenes Ohr für meine Anfragen und haben mich in Theorie und Praxis tatkräftig unterstützt. Mit der umfassenden apparativen Ausstattung zur Herstellung und Charakterisierung von lumineszierenden Materialien ist an der Fachhochschule Münster ein Umfeld entstanden, das jungen Wissenschaftlern und Wissenschaftlerinnen wie mir selbständiges Arbeiten in einer fordernden und fördernden Atmosphäre ermöglicht.

Nicht zuletzt möchte ich mich aus tiefstem Herzen bei meiner Familie und meinen Freunden bedanken, die mich durch alle Höhen und Tiefen der letzten Jahre begleitet haben und immer an meiner Seite standen.

## Kurzfassung

Die Synthese und physikalische Untersuchung von Lumineszenzmaterialien für die Konversion von blauer in nahinfrarote Strahlung war das Ziel der vorliegenden Arbeit. Ausgehend von bekannten LED-Leuchtstoffen mit großem Absorptionsquerschnitt im blauen Spektralbereich – basierend auf den vollständig erlaubten Übergängen von  $\text{Ce}^{3+}$  und  $\text{Eu}^{2+}$  – wurde untersucht, inwieweit solche Leuchtstoffe durch Dotierung mit entsprechenden Aktivatoren Emission im nahinfraroten Spektralbereich zeigen. Die Hoffnung bestand darin, mit linienemittierenden Selten-Erd-aktivierten Leuchtstoffen in Kombination mit hocheffizienten blauen LEDs die bekannten Probleme nahinfraroter LEDs hinsichtlich ihres Temperaturverhaltens – Abnahme der Emissionsintensität bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen und gleichzeitig eine Verschiebung der maximalen Emissionswellenlänge – zu überwinden.

Einhergehend mit der Suche nach neuen Materialien wurde zunächst eine an die zur Verfügung stehenden Geräte angepasste Methode zur Bestimmung der Photolumineszenz-Quantenausbeute der Nahinfrarotemission erarbeitet, wobei dafür konzentrationsoptimierte  $(\text{Y,Lu})\text{AG}:\text{Ce,Nd}$ -Pulver verwendet wurden. Die Validierung der gemessenen Werte erfolgte unter Zuhilfenahme der publizierten Verzweigungsverhältnisse der Emissionsmultipletts des Neodyms. Die Messabweichung für die ermittelten Quantenausbeuten wurde bestimmt und beträgt  $\pm 10$  Prozent relativ.

Gegenstand der Suche nach neuen Materialien waren zum einen modifizierte Granatstrukturen ausgehend vom seit den 1970er Jahren bekannten System  $(\text{Y,Lu})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+},\text{Nd}^{3+}$  und zum anderen nitridische Leuchtstoffe aus der Gruppe  $(\text{Ca,Sr,Ba})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+},\text{Nd}^{3+}$  (2-5-8-Nitride). Die Suche in der erstgenannten Materialklasse war von wenig Erfolg gekrönt, weil die vorgenommenen Modifikationen des Wirtsmaterials Pfade zu strahlungslosen Relaxation eröffnet haben. So ermöglicht die Co-Dotierung mit  $\text{Tb}^{3+}$  die Löschung der Emission des  $\text{Nd}^{3+}$  über Kreuzrelaxation, die Substitution von  $\text{Al}^{3+}$  gegen  $\text{Ga}^{3+}$  führt zur Löschung über Photoionisation und die Untersuchung von siliziumhaltigen Granaten offenbarte, dass über die recht hohen Phononenfrequenzen der Silikate die  $\text{Nd}^{3+}$ -Emission ebenfalls gelöscht wird.

Umso überraschender war der Nachweis der Sensibilisierung der  $\text{Nd}^{3+}$ -Emission in den  $\text{Eu}^{2+}$ -kodotierten Nitriden, deren Phononenfrequenzen ähnlich hoch wie die der Silikate liegen. Insbesondere  $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+},\text{Nd}^{3+}$  weist eine intensive Neodymission unter blauer Anregung auf, deren Quantenausbeute die von  $(\text{Y,Lu})\text{AG}:\text{Ce,Nd}$  übersteigt und für die Emission im nahinfraroten Spektralbereich Werte von mehr als 20 Prozent erreicht. Trotzdem ist auch hier der Energieübertrag vom  $\text{Eu}^{2+}$  auf das  $\text{Nd}^{3+}$  nicht vollständig, was an der beobachteten Europiumemission im orange-roten Spektralbereich deutlich wird.

Darüber hinaus wurden für  $\text{Nd}^{3+}$  in den untersuchten 2-5-8-Nitriden im Vergleich zu herkömmlichen Nahinfrarot-LEDs deutlich stabilere Emissionseigenschaften hinsichtlich sowohl der thermischen Löschung als auch der Verschiebung der Lage des Emissionsspektrums nachgewiesen. Ein weiterer Befund der Untersuchungen ist der Identifizierung von elektronischen Übergängen zwischen den 4f- und 5d-Orbitalen des  $\text{Nd}^{3+}$  bei vergleichsweise geringen Energien deutlich oberhalb von 250 nm in den untersuchten 2-5-8-Nitriden.

# Inhalt

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b>	<b>4</b>
<b>2.1</b>	<b>Lumineszenzmechanismen</b>	<b>4</b>
2.1.1	Vorbemerkungen	4
2.1.2	Anregungsmechanismen	8
2.1.3	Energietransfer zwischen Dotierungionen	11
2.1.4	Strahlende Relaxation	14
2.1.5	Energieabstände	17
<b>2.2</b>	<b>Lumineszenzeigenschaften als Funktion der Temperatur</b>	<b>20</b>
2.2.1	Photolumineszenz – Festkörper als Konversionsmaterialien	20
2.2.2	Elektrolumineszenz – Halbleitende Materialien in Dioden	21
<b>2.3</b>	<b>Quantifizierung von Lumineszenzprozessen</b>	<b>21</b>
2.3.1	Vorbemerkungen	21
2.3.2	Emissionsintensität als Funktion der Energie	22
2.3.3	Photolumineszenz als Funktion der Temperatur	22
2.3.4	Emissionsintensität als Funktion der Zeit	22
2.3.5	Konversionseffizienz	23
<b>2.4</b>	<b>Lumineszenzeigenschaften ausgewählter Lanthanoidionen</b>	<b>24</b>
2.4.1	Ce <sup>3+</sup>	24
2.4.2	Eu <sup>2+</sup>	27
2.4.3	Nd <sup>3+</sup>	29
<b>2.5</b>	<b>Grundlegendes zu den untersuchten Materialklassen</b>	<b>30</b>
2.5.1	Verbindungen mit kubischer Granatstruktur	30
2.5.2	Nitride der allgemeinen Zusammensetzung Me <sub>2</sub> Si <sub>5</sub> N <sub>8</sub> mit Me = Ca, Sr, Ba	31
<b>3</b>	<b>Experimentelle Arbeiten</b>	<b>33</b>
<b>3.1</b>	<b>Präparative Arbeiten</b>	<b>33</b>
3.1.1	Synthese der Granate	33
3.1.2	Synthese der (Oxy-)Nitride	36
<b>3.2</b>	<b>Kristallstrukturanalyse mittels Röntgenpulverdiffraktometrie</b>	<b>38</b>
<b>3.3</b>	<b>Optische Charakterisierung</b>	<b>39</b>
3.3.1	Reflexionsspektroskopie	39
3.3.2	Lumineszenzspektroskopie	41
3.3.3	Bestimmung der externen Photolumineszenzquantenausbeute	47
3.3.4	Infrarotspektroskopie	47

---

<b>4 Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>49</b>
<b>4.1 Ce<sup>3+</sup>-sensibilisierte und Nd<sup>3+</sup>-aktivierte Granate</b>	<b>49</b>
4.1.1 Vorbemerkungen	49
4.1.2 Untersuchungen an (Lu,Y) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> :Ce <sup>3+</sup> ,Nd <sup>3+</sup>	49
4.1.3 Untersuchungen an modifizierten Granatstrukturen	65
4.1.4 Zusammenfassung zu (Lu,Y) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> :Ce <sup>3+</sup> ,Nd <sup>3+</sup> und weiteren modifizierten Granaten	76
<b>4.2 Eu<sup>2+</sup>-sensibilisierte und Nd<sup>3+</sup>-aktivierte Nitride</b>	<b>77</b>
4.2.1 Vorbemerkungen	77
4.2.2 Kristallografische und optische Qualitätsanalyse	77
4.2.3 Lumineszenzspektroskopie	79
4.2.4 Zusammenfassung der Ergebnisse zu (Ca,Sr,Ba) <sub>2</sub> Si <sub>5</sub> N <sub>8</sub> :Eu <sup>2+</sup> ,Nd <sup>3+</sup>	94
<b>5 Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>95</b>
<b>6 Literatur</b>	<b>97</b>
<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>106</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>110</b>
<b>Lebenslauf</b>	<b>112</b>
<b>Publikationen</b>	<b>115</b>
<b>Anhänge</b>	<b>117</b>

# 1 Einleitung

Mit der Entwicklung der Licht emittierenden Diode (LED) auf Basis eines Halbleiterchips mit Indium-Gallium-Nitrid als aktivem Material [1] legte Shuji Nakamura 1993 das Fundament für einen grundlegenden Technologiewechsel in der Allgemein- und Spezialbeleuchtung. Wurden bis dahin entweder ineffiziente Glüh- oder quecksilberhaltige Entladungslampen verwendet, bot sich durch violett bis blau emittierende LEDs die Möglichkeit, mit Hilfe von passenden Leuchtstoffen weiß emittierende Leuchtdioden für die Allgemeinbeleuchtung zu realisieren. Damit war ein weiterer wesentlicher Schritt für den Übergang in das im Jahr 2000 von Andrew Rickman, damals CEO von Bookham Technology, als „Jahrhundert des Photons“ [2] ausgerufene 21. Jahrhundert vollzogen. Im Jahr 2014 wurde Nakamura für seine Arbeiten gemeinsam mit Isamu Akasaki und Hiroshi Amano mit dem Physik-Nobelpreis [3] ausgezeichnet.

Analog zum Mooreschen Gesetz [4, 5], demzufolge sich die Anzahl der Transistoren auf einem integrierten Schaltkreis etwa alle zwei Jahre verdoppelt, beschreibt das Haitzsche Gesetz [6, 7] die ebenfalls exponentiell verlaufende Steigerung des Lichtstromes von Leuchtdioden. Die abgeleitete Zuwachsrates bezogen auf den Lichtstrom pro LED liegt hier bei einer Verzwanzigfachung pro Jahrzehnt, während die Kosten pro Lumen im selben Zeitraum auf ein Zehntel des jeweiligen Ausgangswertes fallen (Abbildung 1). Während sich der dargestellte Trend zunächst auf rote LEDs basierend auf Halbleitermaterialien gemäß  $(\text{Ga,As,Al,In})\text{P}$  oder  $(\text{Ga,Al,In})(\text{P,As})$  bezieht, erfolgt für die Zeit nach dem Jahr 2000 auch die Darstellung der Entwicklung für weiße LEDs. Hier zeigt sich eine Abweichung in der Entwicklung des Lichtstroms, dessen Zuwachs oberhalb einer Verzwanzigfachung pro Jahrzehnt liegt.

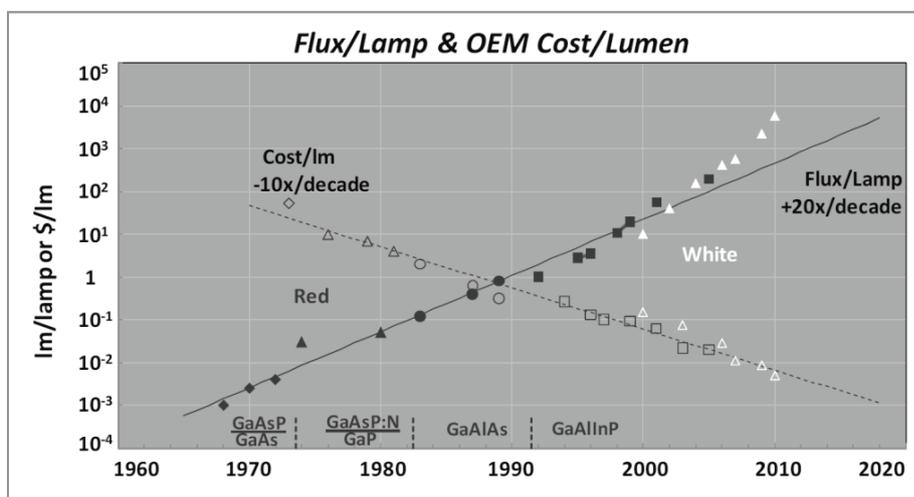


Abbildung 1. Visualisierung [6] des Haitzchen Gesetzes: Während der Lichtstrom pro LED exponentiell ansteigt und sich pro Jahrzehnt verzwanzigfach, fällt der Preis pro Lumen im selben Zeitraum auf ein Zehntel.

Vor dem Hintergrund der steigenden Effizienz und Leistung der auf  $(\text{In,Ga})\text{N}$  basierenden LEDs werden zunehmend Anwendungen dieser in Bereichen neben der Allgemeinbeleuchtung interessant. Ein mögliches Einsatzgebiet sind neuartige leuchtstoffkonvertierte nahinfrarot emittierende LEDs (NIR-LEDs), in denen die blaue Emission des Halbleiterchips (Primärstrahlung) durch entsprechende Lumineszenzkonversionsmaterialien in nahinfrarote Strahlung umgewandelt wird. Im Gegensatz zu herkömmlichen rot bzw. nahinfrarot emittierenden LEDs auf Basis von  $(\text{Al,In,Ga})(\text{P,As})$  können von den

leuchtstoffkonvertierten LEDs insbesondere bessere thermische Eigenschaften erwartet werden. Typischerweise werden NIR-LEDs bei Leistungen betrieben, welche die maximale Chiptemperatur auf maximal 85 oder 90 °C begrenzen, weil oberhalb dieser Temperatur die thermische Lösung der Lumineszenz des Halbleitermaterials deutlich zunimmt. So wurde für (Al,Ga)As gezeigt, dass durch die thermische Aktivierung von Elektron-Loch-Paaren bereits bei 100 K eine deutliche thermische Löschung stattfindet. [8, 9] Abbildung 2 zeigt die Abnahme der Emissionsintensität für typische thermische Koeffizienten von NIR-LEDs, wobei die Intensitäten jeweils auf die bei 25 °C normiert wurde. [10–14] Darüber hinaus weist auch die Wellenlänge des Emissionsmaximums ein temperaturabhängiges Verhalten auf, typische Werte liegen bei einer Verschiebung von + 0,3 nm/K. [10–14]

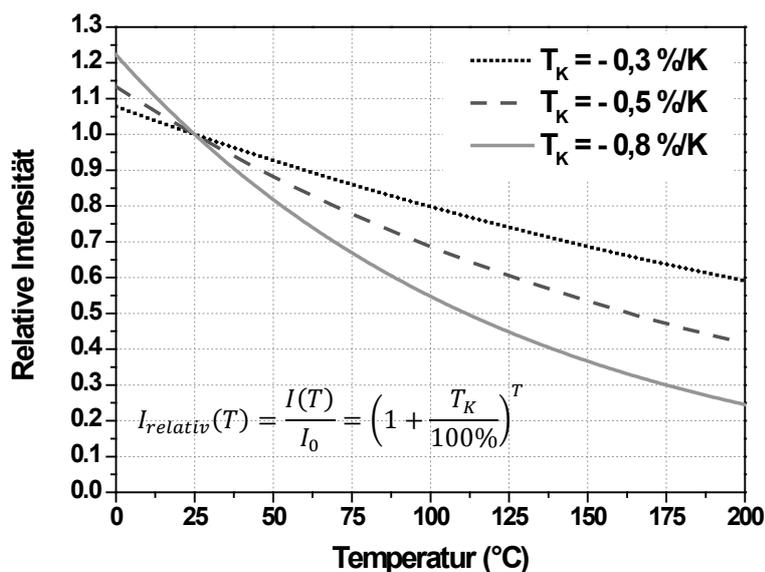


Abbildung 2. Die relative Emissionsintensität als Funktion der Chiptemperatur für typische thermische Koeffizienten als Maß für die thermische Löschung

Klassische LED-Leuchtstoffe wie YAG:Ce [15] oder  $\text{Eu}^{2+}$  aktivierte Nitride [16] weisen dagegen auch bei Temperaturen von 150 °C, was der Chiptemperatur von (In,Ga)N-Hochleistungsdioden entspricht, noch nahezu keine Verringerung der Konversionseffizienz durch thermische Löschung auf. Wenn diese Leuchtstoffe so modifiziert werden können, dass die Konversion von blau zu NIR funktioniert, bietet sich hier die Möglichkeit, trotz des Energieverlusts bei der Konversion einen Vorteil bezogen auf den Lichtstrom zu erreichen, indem die wesentlich größere Energiedichte von blauen Leucht- und Laserdioden ausgenutzt wird.

Die möglichen Anwendungsgebiete für leuchtstoffkonvertierte NIR-LEDs sind vielfältig. NIR-Strahlungsquellen kommen bspw. in der Kommunikationstechnologie [17], in der hyperspektralen Bildgebung [18–20], in der Spektroskopie [21], in der zerstörungsfreien Materialanalyse z. B. bei der Analyse von dünnen Schichten [22] sowie im Bereich der Überwachung [23, 24], der Nachsichtgeräte [25–27] und der biologischen und industriellen Prozessüberwachung [28] zum Einsatz. Ein weiteres wesentliches Einsatzfeld – insbesondere auch wegen der Transmissions-eigenschaften von Gewebe in bestimmten nahinfraroten Wellenlängenbereichen [29, 30] – ist die Medizin [31–37].

Ausgangspunkt für die Arbeiten waren bekannte LED-Leuchtstoffe, die sich durch hohe Absorptionsquerschnitte im blauen Spektralbereich, weitreichende chemische Stabilität und hohe thermische Stabilität der Lumineszenz auszeichnen. Im Fokus stehen daher neodymaktivierte Oxide mit Granat-

struktur sowie neodymaktivierte Verbindungen aus der Gruppe der sogenannten 2-5-8-Nitride mit der allgemeinen Zusammensetzung  $(\text{Ca,Sr,Ba})_2\text{Si}_5\text{N}_8$ , wobei bei ersteren eine Sensibilisierung über  $\text{Ce}^{3+}$  und letzteren über  $\text{Eu}^{2+}$  untersucht wurde. Wesentlicher Bestandteil der Arbeiten war neben der Synthese entsprechender oxidischer und nitridischer Verbindungen die Entwicklung einer Methode zur Bestimmung der externen Photolumineszenz-Quantenausbeute für die NIR-Emission. Dazu wurde auf das seit 1969 bekannte und umfassend untersuchte System  $(\text{Y,Ce,Nd})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  [38] zurückgegriffen.

Die vorliegende Arbeit fasst in Teilen die Ergebnisse des vom Bundesministerium für Bildung und Forschung geförderten Projektes „CoMaMed – Converter Materials for Laser Diodes in Medical Applications“ (FKZ 17PNT009) zusammen. Des Weiteren wurden Teile der Arbeit in zwei Fachartikeln [39, 40] publiziert sowie auf mehreren Konferenzen einem Fachpublikum vorgestellt.

## 2 Theoretische Grundlagen

### 2.1 Lumineszenzmechanismen

#### 2.1.1 Vorbemerkungen

Die im folgenden Kapitel festgehaltenen Betrachtungen beziehen sich entsprechend dem Thema der Arbeit auf Photolumineszenzprozesse in Festkörpern. In Tabelle 1 finden sich kurze Definitionen von zentralen Begriffen, die für die Darstellung der für diese Arbeit grundlegenden Prozesse essentiell sind.

Tabelle 1. Definition zentraler Begriffe

Begriff	Definition	Referenz
Strahlung	eine der Erscheinungsformen der Energie, weist gemäß Welle-Teilchen-Dualismus sowohl Eigenschaften von Wellen (Interferenz, Beugung) als auch von Teilchen (Quantelung) auf	[41]
Lumineszenz	Umwandlung von verschiedenen Energiearten (elektromagnetische Strahlung, Elektronenstrahl, elektrische Energie, mechanische Energie, Röntgenstrahlen, etc.) in elektromagnetische Strahlung außerhalb des thermischen Gleichgewichtes als Resultat des Übergangs von Elektronen von energiereicheren in energieärmere Zustände unter Energieabgabe in Form der Aussendung von Photonen	[42, 43]
Leuchtstoff (Lumineszenzmaterial)	Festkörper (Pulver, Keramik, Glas, Einkristall, etc.), der eine andere Energieart in elektromagnetische Strahlung umwandelt	[43]
Photon	Bezeichnung der aus der Quantelung der Energie resultierenden ‚Lichtteilchen‘	[42]
Phonon	Bezeichnung für gequantelte Gitterschwingungen (in Analogie zum Photon)	[44]
Aktivator	Lumineszenzzentrum, von dem im Festkörper die Emission ausgeht (in der Regel eine Dotierung in einem Wirtsmaterial)	[43]
Sensibilisator	Ort der Absorption der Anregungsenergie, sofern dies nicht durch das Wirtsgitter oder den Aktivator selbst erfolgt (in der Regel eine Co-Dotierung in einem Wirtsmaterial)	[43]
Valenzband	Gemäß Energiebändermodell aus der Verschmelzung von atomaren Energieniveaus im Festkörper entstehendes, mit Elektronen vollbesetztes Energieband mit der höchsten Energie (im ionischen Festkörper modellhaft den Anionen zuzuschreiben)	[42]
Leitungsband	Nicht vollbesetztes bzw. leeres Energieband mit der niedrigsten Energie (im ionischen Festkörper modellhaft den Kationen zuzuschreiben)	[44]
Bandlücke	‚Verbotene‘ Zone zwischen Valenz- und Leitungsband, in der in einem idealen Material keine Zustände für die Besetzung durch Elektronen vorhanden sind	[44]
Ladungsübertrag (Charge transfer)	Übertrag eines Elektrons von einer oxidierbaren auf eine reduzierbare Spezies unter Energieaufnahme (im ionischen Festkörper vom Anion auf das Kation)	[43]

Wie aus den in Tabelle 1 angeführten Begriffsdefinitionen hervorgeht, ist die betrachtete Photolumineszenz ein Phänomen der Elektronenhülle von Atomen bzw. in dieser Arbeit von Ionen. Daher soll an dieser Stelle noch ein kurzer Blick auf die elektronischen Zustände insbesondere der Seltenen

Erden geworfen werden. Im Mittelpunkt der folgenden Betrachtungen stehen Übergänge unter Beteiligung der 4f-Orbitale, deren Bahndrehimpulsquantenzahl (Nebenquantenzahl)  $l = 3$  ist. Ist nun auch die Anzahl  $n$  der in der jeweiligen Elektronenkonfiguration enthaltenen 4f-Elektronen bekannt, erlaubt die Formel [45]

$$N(n, l) = \frac{(4l + 2)!}{n!(4l + 2 - n)!} \quad \text{Gleichung (1)}$$

die Berechnung der Multiplizität bzw. Entartung der jeweiligen Elektronenkonfiguration. Tabelle 2 zeigt die Ergebnisse diese Berechnungen. So ergeben sich bspw. für das Cer(III)-ion insgesamt 14 Möglichkeiten, das einzige 4f-Elektron mit seinen beiden Spinzuständen in den sieben verschiedenen 4f-Orbitalen zu platzieren. Im Fall des trivalenten Neodymiums mit seinen drei 4f-Elektronen sind es dagegen 365 verschiedene Elektronenkonfigurationen.

Tabelle 2. Anzahl der möglichen Elektronenkonfigurationen in trivalenten Lanthanoidionen

Ion	La <sup>3+</sup>	Lu <sup>3+</sup>	Ce <sup>3+</sup>	Yb <sup>3+</sup>	Pr <sup>3+</sup>	Tm <sup>3+</sup>	Nd <sup>3+</sup>	Er <sup>3+</sup>	Pm <sup>3+</sup>	Ho <sup>3+</sup>	Sm <sup>3+</sup>	Dy <sup>3+</sup>	Eu <sup>3+</sup>	Tb <sup>3+</sup>	Gd <sup>3+</sup>
$n$	0	14	1	13	2	12	3	11	4	10	5	9	6	8	7
$N(n, 3)$	1		14		91		365		1001		2002		3003		3432

Um hier weiter zwischen den einzelnen Zuständen unterscheiden zu können, hat sich die von Russell und Saunders entwickelte Nomenklatur [46] für elektronische Zustände durchgesetzt. [44, 47] Dazu werden basierend auf der elektronischen Struktur des jeweiligen Zustandes zwei Werte ermittelt: Zum einen der Gesamtspin  $S$  (auch Gesamt-Spinquantenzahl) und zum anderen die Quantenzahl für den gesamten elektronischen Bahndrehimpuls  $L$  (Gesamt-Bahndrehimpulsquantenzahl). Für den erstgenannten werden die Einzelspins der Elektronen ( $+1/2$  oder  $-1/2$ ) addiert, für letztere wird die Summe der mit den jeweiligen Magnetquantenzahlen gewichteten Anzahl der Elektronen gebildet. Jedem der Ergebnisse für  $L$  sind spezifische Buchstaben gemäß  $L = 0 \triangleq S$ ;  $L = 1 \triangleq P$ ;  $L = 2 \triangleq D$ ;  $L = 3 \triangleq F$ ;  $L = 4 \triangleq G$ ;  $L = 5 \triangleq H$  zugeordnet, wobei diese Reihe alphabetisch fortgesetzt wird. Sind die Werte  $S$  und  $L$  bestimmt, können daraus die Werte für Gesamt-Drehimpulsquantenzahl  $J$  gemäß  $J = IL + SI$ ;  $IL + S - 1$ ; ...;  $IL - S + 1$ ;  $IL - SI$  berechnet und somit das Termsymbol des jeweiligen Zustands gemäß  $^{2S+1}L_J$  beschrieben werden. Das Produkt aus Spinmultiplizität als  $2S + 1$  und Bahnmultiplizität als  $2L + 1$  ergibt die Termmultiplizität und liefert somit die Anzahl an Mikrozuständen in jedem Term gemäß  $^{2S+1}L$ . Analog zur Spin- und Bahnmultiplizität beschreibt  $2J + 1$  die Anzahl entarteter, also energiegleicher Niveaus in den mit  $^{2S+1}L_J$  bezeichneten Untertermen, die auch als Stark-Niveaus [48–50] bezeichnet werden. Die tatsächlich zu beobachtenden Stark-Niveaus werden von der Symmetrie des durch das Lanthanoidion besetzten Kristallplatzes bestimmt und können der Literatur entnommen werden. [51, 52]

Die Frage nach dem Grundzustand, also dem Zustand mit der niedrigsten Energie, kann nach Anwendung der Hundschen Regeln [45, 53–55] in der Reihenfolge ihrer Nummerierung beantwortet werden:

1. Der Grundterm weist die höchste Spinmultiplizität auf, also  $S = \max$ .
2. Existieren mehrere Terme mit der gleichen höchsten Spinmultiplizität  $S_{\max}$ , dann ist der Grundzustand derjenige mit  $L = L_{\max}$ .
3. In Abhängigkeit von der Anzahl der Elektronen  $n$  weist der Term des Grundzustandes für  $J$  die folgenden Werte auf:
  - $J = |L - S|$  für  $n \leq 6$
  - $J = S$  für  $n = 7$
  - $J = L + S$  für  $n \geq 8$

Im Vorgriff auf die in Abschnitt 2.4 folgende genauere Charakterisierung der untersuchten Lanthanoidionen  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{2+}$  und  $\text{Nd}^{3+}$  sollen an dieser Stelle für genau diese drei Ionen die oben ausgeführten Methoden zur Ermittlung der Termsymbole der Grundzustände angewendet werden. Tabelle 3 zeigt die einzelnen Schritte bei der Ermittlung.

Tabelle 3. Schrittweise Ermittlung der Termsymbole der Grundzustände von  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$  und  $\text{Eu}^{2+}$

Ion	$\text{Ce}^{3+}$	$\text{Nd}^{3+}$	$\text{Eu}^{2+}$
Elektronenkonfiguration	$[\text{Xe}]4f^1$	$[\text{Xe}]4f^3$	$[\text{Xe}]4f^7$
$n$	↑	↑ ↑ ↑	↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑
$S$	1/2	3/2	7/2
$2S + 1$	2	4	8
$m_l$	3 2 1 0 -1 -2 -3	3 2 1 0 -1 -2 -3	3 2 1 0 -1 -2 -3
$L$	$3 \triangleq F$	$6 \triangleq I$	$0 \triangleq S$
$J$	$n \leq 6$ , also $J = 5/2$	$n \leq 6$ , also $J = 9/2$	$n = 7$ , also $J = 7/2$
Grundzustand	$^2F_{5/2}$	$^4I_{9/2}$	$^8S_{7/2}$

Einen Überblick zur Bestimmung der spektroskopischen Terme ausgehend von der Elektronenkonfiguration zeigt Abbildung 3 am Beispiel von  $\text{Eu}^{3+}$ . Der Übersichtlichkeit ist geschuldet, dass hier nur die Anzahl der Mikrozustände (Termmultiplizität) für den Grundzustand  $^7F_1$  und den ersten angeregten Zustand  $^5D_1$  dargestellt sind. Die angegebenen Energiedifferenzen sind modifizierten Dieke-Diagrammen entnommen, welche die Energieniveaus für trivalente Lanthanoidionen in  $\text{LaF}_3$ - bzw.  $\text{LaCl}_3$ -Einkristallen abbilden. [56–58]

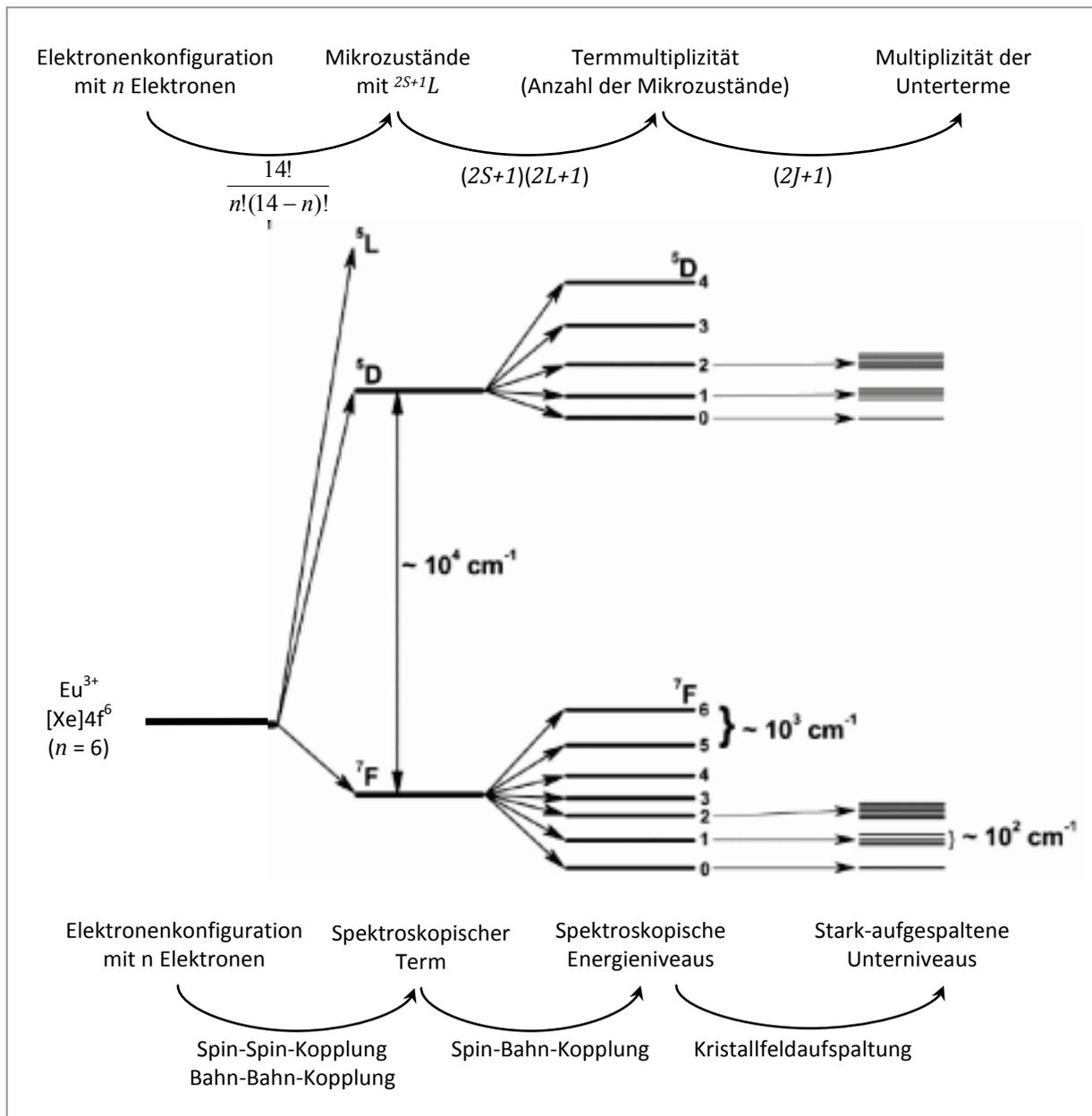


Abbildung 3. Zusammenfassende Übersicht zur Ableitung spektroskopischer Energieniveaus aus der Elektronenkonfiguration am Beispiel von  $\text{Eu}^{3+}$  [59]

Unter Berücksichtigung der Daten in Abbildung 3 bleibt festzuhalten, dass die beobachtete Aufspaltung der einzelnen Zustände im Fall der 4f-Elektronen in überwiegendem Maße solchen Wechselwirkungen geschuldet ist, die sich auf das jeweilige Ion und seine Elektronenhülle beschränken. So leisten Interaktionen der Elektronen untereinander (Coulomb- und Austauschwechselwirkung) einen Beitrag in der Größenordnung von  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ , während die Kopplung von Gesamtspin und Bahndrehimpuls (Spin-Bahn- oder LS-Kopplung) eine Aufspaltung im Bereich von  $10^3 \text{ cm}^{-1}$  bewirkt. Aufgrund der besonderen Lage der 4f-Orbitale – sie sind von der chemischen Umgebung durch die 5d- und 6s-Orbitale abgeschirmt – üben Effekte in der Koordinationssphäre des Ions wie das im Festkörper wirkende Kristallfeld nur einen geringen Einfluss aus. Nicht dargestellt ist der Einfluss des Zeeman-Effektes, also eines externen Magnetfeldes, das analog zur Aufspaltung durch ein externes elektrisches Feld (Stark-Niveaus) ebenfalls eine Aufspaltung der spektroskopischen Energieniveaus bewirken kann. [47, 60]

### 2.1.2 Anregungsmechanismen

Grundvoraussetzung für die Beobachtung eines Lumineszenzphänomens ist die Aufnahme der Anregungsenergie durch elektronische Übergänge von einem energiearmen Grundzustand G in einen energiereicheren angeregten Zustand A\*. Im Fall der hier betrachteten Photolumineszenz handelt es sich um die Absorption von elektromagnetischer Strahlung, im Fall von Elektrolumineszenz um den Transport von Elektronen vom Valenz- in das Leitungsband in einem elektrischen Feld. In beiden Fällen kann die Anregung des Lumineszenzprozesses nur dann funktionieren, wenn die Anregungsenergie den im Material verfügbaren Energiedifferenzen zwischen zwei Zuständen entspricht.

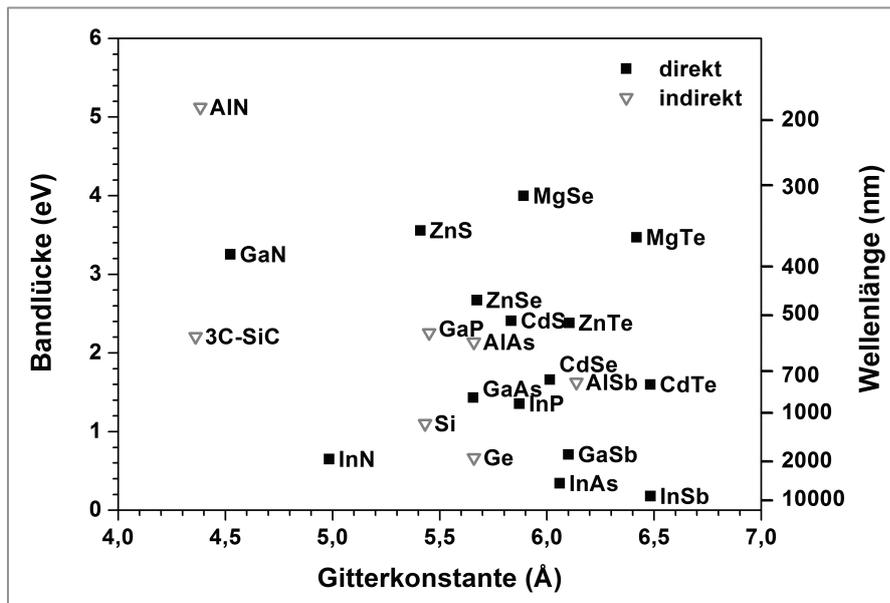


Abbildung 4. Zusammenhang von Bandlücke und Gitterkonstante für verschiedene Halbleitermaterialien [61–63]

Beträgt bspw. die Bandlücke in einem Halbleitermaterial 2,76 eV entsprechend 450 nm – also blauem Licht wie in typischen (In,Ga)N-LEDs (siehe Abbildung 4), so muss die angelegte Spannung für die Umwandlung von elektrischer Energie in blaues Licht eben mindestens diesem Wert entsprechen. Die genaue Einstellung der Bandlücke im (In,Ga)N erfolgt über das Verhältnis von Indium zu Gallium, denn InN und GaN mit den Bandlücken von 0,65 bzw. 3,3 eV bilden eine lückenlose Mischkristallreihe. Über die angelegte Spannung werden im Valenzband Löcher erzeugt, während das Leitungsband mit Elektronen populiert wird. Dieser angeregte Zustand strebt nun die Rückkehr in den energieärmeren Grundzustand an, wobei dies im Fall von Leuchtdioden über die Rekombination von Elektronen und Löchern in Form der Emission von Photonen erfolgt.

Analog können Aktivatorionen nur dann die Anregungsenergie absorbieren, wenn es passende elektronische Übergänge gibt. So ist die Lage der Absorptionsbanden des Aktivatorions  $\text{Ce}^{3+}$  mit seiner Elektronenkonfiguration  $[\text{Xe}]4f^15d^0$  davon abhängig, wie viel Energie notwendig ist, um das 4f-Elektron in einen höheren Zustand gemäß  $[\text{Xe}]4f^05d^1$  anzuheben, was wiederum durch die chemische Umgebung beeinflusst wird. Im seit den 60er Jahren des vorherigen Jahrhunderts bekannten Leuchtstoff  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$  [64] beträgt diese Energie mindestens 2,76 eV entsprechend elektromagnetischer Strahlung mit einer Wellenlänge von 450 nm. Ein weiterer Zustand, der mit Elektronen populiert werden kann, befindet sich 3,75 eV oberhalb des Cer-Grundzustandes, was ultravioletter

Strahlung mit einer Wellenlänge von 330 nm entspricht. Eine detaillierte Diskussion der elektronischen Struktur von  $\text{Ce}^{3+}$  findet sich in Abschnitt 2.4.1.

Das bloße Vorhandensein von energetischen Zuständen allein ist nicht maßgeblich dafür, ob eine Absorption von Energie – wie im Falle von Photolumineszenz in Form von elektromagnetischer Strahlung – überhaupt stattfindet. Die Übergänge in angeregte Zustände weisen nur dann eine hohe Wahrscheinlichkeit auf, wenn sie gemäß den quantenmechanischen Auswahlregeln erlaubt sind. Mit Hilfe der in 2.1.1 erläuterten spektroskopischen Terme können diese Auswahlregeln formuliert und dann auch entsprechend angewendet werden.

Die über den tatsächlichen Übergang zwischen zwei Zuständen entscheidenden Parameter sind zum einen die Realisierung der physikalischen Erhaltungssätze, also des Energie- und Impulserhaltungssatzes sowie der Erhalt des Drehimpulses des Gesamtsystems. Hinzu kommen quantenmechanische Auswahlregeln sowie ggf. die Erfüllung von bestimmten Symmetrieregeln. Ein Vorgehen adaptiert auf die hier betrachteten f-Elemente bzw. Lanthanoidionen unterscheidet zunächst zwischen nicht-paritätserhaltenden (Laporte-erlaubten) und paritätserhaltenden (Laporte-verbotenen) Übergängen. Ersteren entsprechen die vor allem vom  $\text{Ce}^{3+}$  und  $\text{Eu}^{2+}$  bekannten 4f-5d-Übergänge, die sich durch große Absorptionsquerschnitte und breite Absorptionsbanden auszeichnen. Die Absorption von Photonen gemäß den Merkmalen eines elektrischen Dipolübergangs (ED) gehört damit zu den Laporte- und spinerlaubten Übergängen und ist des Weiteren durch kurze Lebensdauern für den so erreichten angeregten Zustand gekennzeichnet. Zu den paritätserhaltenden und somit Laporte-verbotenen Übergängen gehören die 4f-4f-Übergänge der trivalenten Lanthanoidionen oder auch die 3d-3d-Übergänge der Übergangsmetallionen, da sich bei einem Übergang innerhalb einer Konfiguration – also innerhalb der 4f-Orbitale ebenso wie innerhalb der 3d-Orbitale – die Parität nicht ändert.

In der nächsten Stufe wird dann zwischen spinerlaubten und spinverbotenen Übergängen unterschieden. Dass auch spinverbotene Übergänge beobachtet werden, zeigt sich am Beispiel von  $\text{Gd}^{3+}$  mit der Elektronenkonfiguration  $[\text{Xe}]4f^7$ , bei dem jeder Intrakonfigurationsübergang gemäß 4f-4f nur unter Spinpaarung und damit einer Änderung des Gesamtspins – also  $\Delta S \neq 0$  – ablaufen kann. Trotz Verletzung der Regel zum Erhalt des Gesamtspins werden diese Übergänge in Absorptionsspektren nachgewiesen, wenn auch deren Absorptionsquerschnitte sehr gering sind. [65, 66]

Die Zuordnung der paritätsverbotenen Übergänge zu den drei Mechanismen – erzwungener elektrischer Dipolübergang (eED), magnetischer Dipolübergang (MD) und elektrischer Quadrupolübergang (EQ) erfolgt über die Analyse der jeweiligen elektronischen Zustände anhand der spektroskopischen Terme von Grundzustand G und angeregtem Zustand A\*. Die jeweiligen Regeln sind in Tabelle 4 zusammenfassend dargestellt. [67]

Tabelle 4. Auswahlregeln für verschiedene elektronische Übergänge [52]

Übergang	Parität	$\Delta S$	$\Delta L$	$\Delta J^b$
eED	Verschieden <sup>a</sup>	0	$\leq 6$	$\leq 6$ (2, 4, 6 für J oder $J^* = 0$ )
MD	Gleich	0	0	$0, \pm 1$
EQ	Gleich	0	$0; \pm 1; \pm 2$	$0; \pm 1; \pm 2$

(a) In der strengen Betrachtung für das freie Ion und ohne Berücksichtigung der chemischen Umgebung bleibt die Parität erhalten. Allerdings liegen in der Realität keine reinen 4f-Wellenfunktionen vor, sondern je nach Symmetrie, Kristallfeldstärke und Spin-Bahn-Kopplung eine Mischung mit nicht unerheblichen Anteilen von 5d-Wellenfunktionen, sodass die Paritätsregel aufgeweicht wird.

(b) Übergänge von  $J = 0$  nach  $J^* = 0$  sind streng verboten.

Wie aus den Anmerkungen unter Tabelle 4 schon hervorgeht, gelten die beschriebenen Auswahlregeln streng genommen nur für ein freies Ion in einer störungsfreien Umgebung, was zwar die modellhafte Betrachtung erleichtert, aber in aller Regel die tatsächlichen Gegebenheiten nicht vollständig beschreibt. Die mathematische Berücksichtigung der Störungen durch das Kristallfeld resultiert in den dargestellten Auswahlregeln in Tabelle 4, nach denen trotz Paritätsverbot Intrakonfigurationsübergänge gemäß  $4f \rightarrow 4f$  beobachtet werden. Die Grundzüge dafür wurden von Judd [68] und Ofelt [69] in der nach ihnen benannten Judd-Ofelt-Theorie gelegt. Unter ausschließlicher Berücksichtigung der Intrakonfigurationsübergänge gemäß  $4f-4f$  und Vernachlässigung möglicher  $4f-5d$ -Übergänge erlaubt dieses Modell im Rahmen der Kristallfeldtheorie die Vorhersage der Absorptionsstärke von  $4f-4f$ -Übergängen in Festkörper und Lösung. Die Spin-Bahn-Kopplung wird hier als mittelstark berücksichtigt und sorgt zusammen mit der durch das Kristallfeld verursachten Abweichung von der Symmetrie für eine Aufweichung der Auswahlregeln. [70, 71] Gegenstand der Untersuchungen in dieser Arbeit sind die Lumineszenzprozesse des trivalenten Neodyms, die aus eben diesen durch die Judd-Ofelt-Theorie modellierbaren  $4f-4f$ -Übergängen resultieren (siehe 2.4.3).

Während die vorhergegangenen Abschnitt die  $4f-4f$ -Übergänge zum Thema hatten, geht es nun um die Betrachtung der erlaubten Übergänge entweder zwischen  $4f$ - und  $5d$ -Orbitalen oder solchen unter Beteiligung des Valenzbandes. Abbildung 5 zeigt für die dreiwertigen Lanthanoidionen die experimentell bestimmten Energien zum einen für paritätserlaubte Intrakonfigurationsübergänge gemäß  $4f^n 5d^0 \rightarrow 4f^{n-1} 5d^1$  in  $\text{CaF}_2$  als Wirtsmaterial und zum anderen die Energien für den Übertrag eines Elektrons aus dem Valenzband im Sesquioxid, also den  $2p$ -Orbitalen des Sauerstoffs, auf das Seltenerdion gemäß eines Ligand-Metall-Ladungsübertrags. Dabei liegen in beiden Reihen die jeweiligen Minima bei genau denjenigen Seltenen Erden, die redoxaktiv sind.

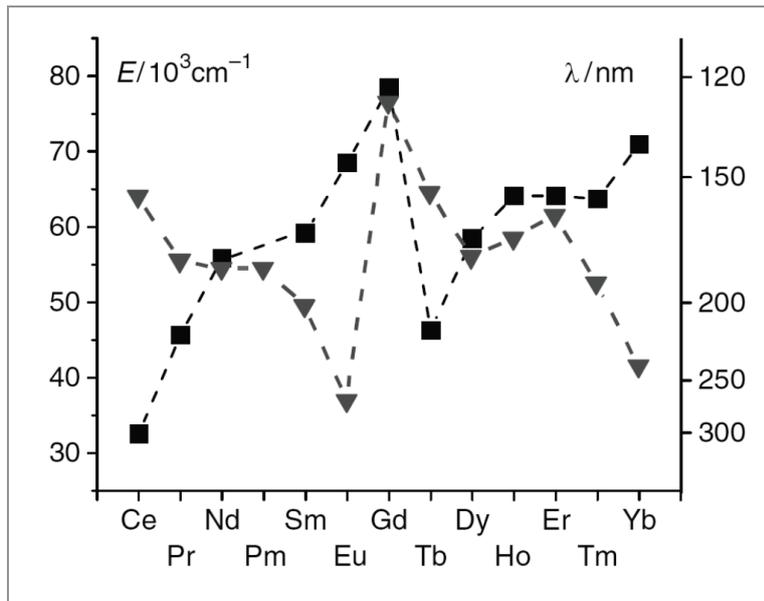


Abbildung 5. Energien für 4f-5d-Übergänge trivalenter Lanthanoidionen in  $\text{CaF}_2$  (schwarze Quadrate) und für Ligand-Metall-Ladungsüberträge in  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  vom 2p-Orbital des Sauerstoffs in das 4f-Orbital der Seltenen Erde (graue Dreiecke) [45]

Europium und Ytterbium können relativ leicht zum zweiwertigen Zustand reduziert werden, weil somit vergleichsweise stabile halbbesetzte ( $\text{Eu}^{2+}$  mit  $[\text{Xe}]4f^7$ ) bzw. vollbesetzte ( $\text{Yb}^{2+}$  mit  $[\text{Xe}]4f^{14}$ ) 4f-Orbitale erreicht werden. [72] Der lange bekannte und vielfältig genutzte Leuchtstoff  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  bietet den größten Absorptionsquerschnitt für die Aufnahme von Anregungsenergie in einer Bande resultierend aus dem Ladungsübertrag von Sauerstoff auf das Europium. Formal kommt es hier zum Übergang eines Elektrons aus dem Valenz- in das Leitungsband mit anschließendem Übertrag in einen angeregten Zustand des Seltenerdions. Der hohe Absorptionsquerschnitt erklärt sich aus der Natur des elektronischen Übergangs, der vollständig erlaubt ist.

Sowohl Cer als auch Praseodym und Terbium liegen in ihren jeweiligen stabilen Oxiden ganz (Cer in  $\text{Ce}^{\text{IV}}\text{O}_2$ ) oder teilweise (Praseodym in  $\text{Pr}_2^{\text{III}}\text{Pr}_4^{\text{IV}}\text{O}_{11}$  bzw. Terbium in  $\text{Tb}_2^{\text{III}}\text{Tb}_2^{\text{IV}}\text{O}_7$ ) nicht im trivalenten, sondern im tetravalenten Zustand vor. Auch wenn die Anregung eines Elektrons in ein 5d-Orbital keine Oxidation des Cers von  $\text{Ce}^{3+}$  nach  $\text{Ce}^{4+}$  bedeutet, zeigt sich hier die vergleichsweise geringe Ionisierungsenergie. Im Gegensatz zum gerade erläuterten Mechanismus für einen Ladungsübertrag auf das Seltenerdion sind die hier zugrunde liegenden Prozesse in der Regel auf das jeweilige Ion beschränkt und schließen eine Beteiligung des Leitungsbandes nicht zwangsläufig mit ein.

### 2.1.3 Energietransfer zwischen Dotierungionen

Grundsätzlich geht jede Wellenlängenkonversion mit Energietransferprozessen einher. Die Umwandlung eines Photons mit der Wellenlänge  $\lambda_1$  in ein Photon der Wellenlänge  $\lambda_2$  mit  $\lambda_1 < \lambda_2$  erfordert zumindest die Dissipation des Energieunterschiedes zwischen dem absorbierten und dem emittierten Photon. Im Allgemeinen erfolgt dies über Schwingungszustände im Wirtsmaterial unter der Beteiligung von Phononen. Phonon ist die Bezeichnung für eine elementare, lokalisierte und gequantelte Gitterschwingung, die im Modell bspw. als Folge der inelastischen Wechselwirkung von Photonen mit einem Material entsteht. [61, 73, 74] Damit gehörten phononenassistierte Prozesse zu den nicht-

strahlenden Energieübertragungen und werden von strahlenden, also unter Beteiligung von Photonen ablaufenden, Vorgängen unterschieden.

Die beiden wesentlichen Voraussetzungen [43] für einen Energieübertrag zwischen zwei Ionen (agierend als Donor-Akzeptor-Paar) sind folgende:

1. Erfüllung der Resonanzbedingungen
2. Passende Wechselwirkung zwischen Donor und Akzeptor

Während erstere gleiche Energieabstände zwischen Grund- und angeregtem Zustand von Donor (Sensibilisator) und Akzeptor (Aktivator) meint, bezieht sich letztere auf elektrostatische oder Elektronen austauschende Interaktion zwischen Sensibilisator und Aktivator.

Grundsätzlich werden in Bezug auf Moleküle oder Komplexe zwei Konzepte für den strahlungslosen Energietransfer unterschieden, nämlich der Förster-Resonanzenergietransfer (FRET) [75–78] und der Dexter-Energietransfer (DET) [79, 80]. Tabelle 5 stellt die wesentlichen Charakteristika beider Mechanismen gegenüber. Insgesamt bleibt anzumerken, dass sowohl FRET als auch DET für den Energieübertrag zwischen Molekülen entwickelt wurden und somit für Prozesse zwischen Ionen wie  $Ce^{3+}$  und  $Nd^{3+}$  oder zwischen  $Eu^{2+}$  und  $Nd^{3+}$  im Festkörper nur begrenzt anwendbar sind.

Tabelle 5. Gegenüberstellung der Modelle von Förster und Dexter zum strahlungslosen Energietransfer [81]

	Förster-Resonanzenergietransfer (FRET)	Dexter-Energietransfer (DET)
Mechanismus	Dipol-Dipol-Wechselwirkungen	Austausch von Elektronen
Reichweite	< 10 nm	< 1 nm
Spinerhaltung	Erhalt für Sensibilisator und Aktivator	Erhalt für Gesamtsystem
Multiplizität	Singulett-Singulett-Transfer	Triplett-Triplett-Transfer

$S + A \rightarrow S^* + A \rightarrow S + A^*$

$S + A \rightarrow S^* + A \rightarrow S + A^*$

Wie aus den Abbildungen in Tabelle 5 hervorgeht, beruht der Mechanismus nach Dexter auf dem Austausch von Elektronen zwischen Sensibilisator und Aktivator und ist daher auf solche Sensibilisator-Aktivator-Paare beschränkt, die ausreichend überlappende Wellenfunktionen aufweisen. Da in diesem Modell elektrische Dipol-Wechselwirkungen nicht berücksichtigt werden, stehen auch die spektroskopischen Charakteristiken von Sensibilisator und Aktivator in keinem Zusammenhang mit der eigentlichen Interaktion eben jener. Aus dem notwendigen Überlapp der Wellenfunktionen von Sensibilisator und Aktivator resultiert außerdem eine deutliche Winkelabhängigkeit und der Einfluss der Kovalenz. [81]

Im Gegensatz dazu erfolgt ein FRET ohne den Austausch von Elektronen, also über elektrostatische Wechselwirkungen. [82] Durch den Übergang des Sensibilisators vom Grund- in den angeregten Zustand wird der Aktivator einer Oszillation des Dipolmomentes ausgesetzt, die zur Rückkehr des Sensibilisators in den Grundzustand bei gleichzeitigem Übergang des Aktivators in den angeregten Zu-

stand führt. Diese Prozesse benötigen keinen physischen Kontakt von Sensibilisator und Aktivator, sondern überbrücken Distanzen von mehreren Nanometern. [83] Je nach Art der Wechselwirkung können unterschiedliche Distanzen überwunden werden, Tabelle 6 zeigt die ermittelten Werte. [81]

*Tabelle 6. Reichweite von elektrostatischen Wechselwirkungen in Bezug auf resonanten Energietransfer*

Art der elektrischen Wechselwirkung	Reichweite (nm)
Dipol – Dipol	3,5
Dipol – Quadrupol	0,8
Quadrupol – Quadrupol	0,2

Weitergehende Analysen des Modells zum resonanten Energietransfer lassen folgende Schlussfolgerungen zu [81]:

1. Energietransfer von einem Breitbandemitter zu einem Breitbandabsorber kann Abstände bis zu 3,5 nm überbrücken.
2. Energietransfer von einem Linienemitter zu einem Breitbandabsorber ist auf Distanzen von max. 2 nm beschränkt.
3. Energietransfer von einem Breitbandemitter zu einem Linienabsorber tritt nur zwischen direkt benachbarten Entitäten auf, entsprechend einer Distanz von 0,8 nm.
4. Interaktion zwischen elektrischen Quadrupolen entsprechend einem Linienemitter und einem Linienabsorber sollten im Festkörper wegen der geringen Reichweite von 0,2 nm keine Rolle spielen.
5. Entsprechend der Ionenabstände im Festkörper können Dipol-Dipol- und Dipol-Quadrupol-Wechselwirkungen zum Energietransfer führen.

Während in den bisher diskutierten Modellen der Energietransfer strahlungslos – also ohne Beteiligung von Photonen erfolgt – können bei den in dieser Arbeit untersuchten Leuchtstoffen auch strahlende Energieübertragungsprozesse erwartet werden. Dabei absorbiert der Aktivator vom Sensibilisator emittierte Photonen und konvertiert diese ein weiteres Mal. Rückschlüsse auf die Natur des vorliegenden Energietransfers können aus den Anregungs- und Emissionsspektren gezogen werden. Sofern dem Energietransfer ein – strahlender – Reabsorptionsprozess zugrunde liegt, wird die Intensität der Emissionsbande des Sensibilisators genau bei den Wellenlängen bzw. Energien verringert, die den absorbierenden Übergängen des Aktivators entsprechen. Nichtstrahlende Energieübertragungsprozesse können auf zweierlei Wegen identifiziert werden: Zum einen weist das Anregungsspektrum der Aktivatorremission auch Charakteristika der Sensibilisatoranregung auf. Zum anderen verringert sich die Abklingzeit der Sensibilisatorremission in Gegenwart des Aktivators, da mit dem Energieübertrag die Lebensdauer des angeregten Zustands für den Sensibilisator verkürzt wird. [43]

Neben den Prozessen zur Energieübertragung zwischen Sensibilisator und Aktivator dürfen auch solche zwischen gleichen Ionen, also jeweils zwischen Sensibilisatoren oder Aktivatoren – nicht außer Betracht gelassen werden. Je nach Ausmaß der Elektron-Phonon-Kopplung können unterschiedliche Effizienzen für die Übertragung von Energie zwischen den betreffenden Ionen erwartet werden. Für Übergänge, die auf die 4f-Orbitale beschränkt sind, sollte wegen der guten Abschirmung eben dieser von schwachen Wechselwirkungen ausgegangen werden. Zieht man aber den großen spektralen Überlapp – Zusammenfall von Anregungs- und Emissionslinien – in Kombination mit den langsamen,

weil quantenmechanisch verbotenen strahlenden Übergängen in Betracht, so liegt hier der Grund für die schon bei niedrigen Aktivatorkonzentrationen nachweisbare Konzentrationslöschung durch Migration der Anregungsenergie über schnelle Energieübertragungsschritte zu Löschzentren wie Defekten. Bei Ionen, die dem mittelstarken oder starken Kopplungsschema unterliegen und sich durch Bandenabsorption und -emission auszeichnen, hängt das Ausmaß der Konzentrationslöschung vom spektralen Überlapp zwischen Absorptions- und Emissionsbande ab. Nur wenn hier ein signifikanter Überlapp vorliegt, liegen Zustände gleicher Energie vor, die einen Energieübertrag ermöglichen.

Nicht nur die Migration der Anregungsenergie beispielsweise zu Defekten oder an die Oberfläche sorgt für Lumineszenzlöschung, auch die Kreuzrelaxation führt zur Dissipation auch von Teilen der Anregungsenergie. Im Fall von Kreuzrelaxation wird nicht gesamte, sondern nur ein Teil der Energie übertragen, wobei auch hier die Resonanzbedingung – also gleiche Energieabstände für beide Übergänge – gelten muss. Sofern ein nichtstrahlender Energieübertrag auf ein Ion mit passenden, insgesamt niedriger liegenden Zuständen möglich ist, wird dieser mit hoher Wahrscheinlichkeit zum dominierenden Pfad. Abbildung 6 zeigt diese Art von Energietransfer am Beispiel von  $Tb^{3+}$ . Die Energie des Übergangs von  $^5D_3$  nach  $^5D_4$  (links) wird auf ein weiteres Terbiumion übertragen und verursacht den Übergang von  $^7F_6$  nach  $^7F_0$  (rechts), worauf hin die Rückkehr von  $^7F_0$  nach  $^7F_6$  strahlungslos über Phononen erfolgt. Dies ist der Grund, warum die grüne Terbiumemission resultierend aus  $^5D_4$  nach  $^7F_5$  dominiert und die im blauen Spektralbereich liegenden  $Tb^{3+}$ -Übergänge gemäß  $^5D_3$  nach  $^7F_1$  oft nur geringe Intensitäten aufweisen. [43]

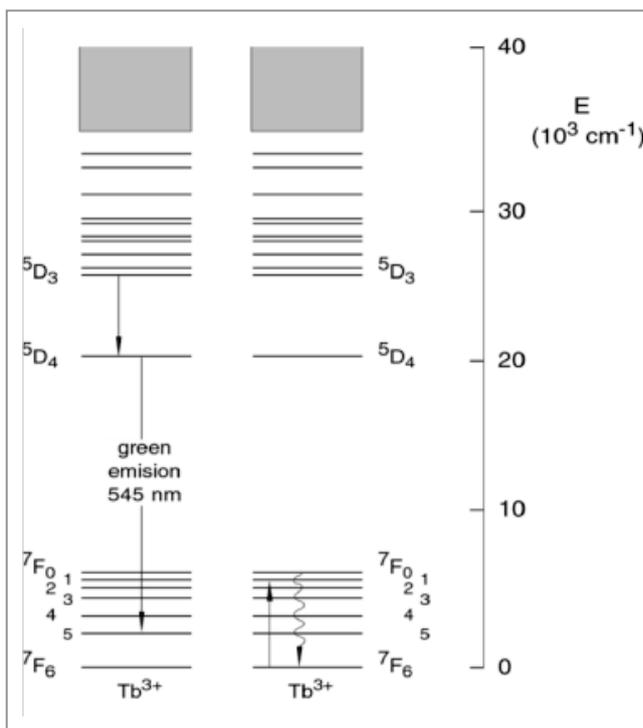


Abbildung 6. Kreuzrelaxation am Beispiel von  $Tb^{3+}$  [81]

### 2.1.4 Strahlende Relaxation

Um aus dem durch die Absorption eines Photons erreichten angeregten Zustand in den Grundzustand zurückkehren zu können, muss die überschüssige Energie wieder abgegeben werden. Neben

dem Transfer zu Löschzentren und der Umwandlung in thermische Energie in Form von Phononen stellt die Freisetzung eines Photons eine weitere Möglichkeit dar. Der Fokus in dieser Arbeit liegt auf der sogenannten spontanen Emission, welche von der stimulierten Emission, wie sie in Lasern genutzt wird, zu unterscheiden ist.

Abbildung 7 zeigt ein Konfigurationskoordinatendiagramm für einen Grundzustand  $g$  und einen angeregten Zustand  $e$ ; die jeweiligen Schwingungszustände sind durch waagerechte Linien gekennzeichnet. Die Absorption ursächlich für den Übergang des Elektrons in ein höheres Schwingungsniveau des angeregten Zustands wird hier der Einfachheit halber durch einen dem Übergang mit höchster Intensität entsprechenden Pfeil (ABS.) von  $g$  nach  $e$  gekennzeichnet. Die Verschiebung der Parabel für den angeregten Zustand resultiert aus der Einstellung eines neuen Gleichgewichtsabstandes  $\Delta R$  als Folge der veränderten elektronischen Situation. Anschließend erfolgt strahlungslos – also durch Phononen – der Übergang in das niedrigste Schwingungsniveau des angeregten Zustands  $v' = 0$ . Die Rückkehr in den Grundzustand erfolgt durch die Emission eines Photons, wobei das erreichte Schwingungsniveau in  $g$  von Null verschieden sein kann. Gemäß der Näherung von Franck und Condon (Franck-Condon-Prinzip) [44] sind die Elektronenübergänge um ein Vielfaches schneller als die Kernbewegungen, so dass die Einstellung eines neuen Gleichgewichtsabstandes erst erfolgt ist, nachdem der elektronische Übergang stattgefunden hat. Daher können Übergänge als vertikale Übergänge visualisiert werden. Zur Überwindung der Energiedifferenz zwischen dem angeregten Zustand mit  $v' = 0$  und den über einen vertikalen Übergang erreichbaren Schwingungszuständen von  $g$  wird ein Photon (EM.) emittiert, bevor dann die Rückkehr zu  $v = 0$  über Phononen erfolgt. [43]

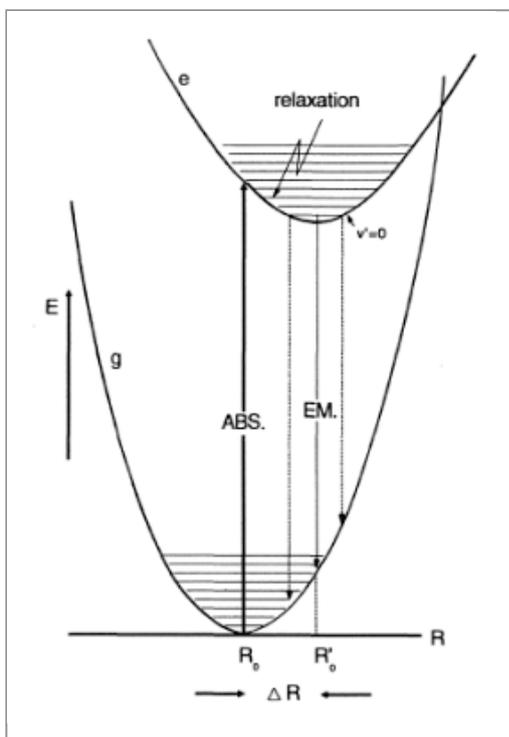


Abbildung 7. Konfigurationskoordinatendiagramm mit Schwingungszuständen [43]

Je nachdem, welche Orbitale an der Absorption beteiligt sind, ergeben sich mehr oder weniger starke Auswirkungen auf die Wechselwirkung des jeweiligen Aktivators mit seiner chemischen Umgebung. Sind die elektronischen Übergänge auf die 4f-Orbitale beschränkt, haben diese aufgrund der Ab-

schirmung der 4f-Orbitale gegenüber der chemischen Umgebung nahezu keinen Effekt auf die nächsten Nachbarn im Festkörper. Sobald jedoch äußere Orbitale beteiligt sind, muss im Falle des Übergangs eines Elektrons in einen angeregten Zustand – beispielsweise in ein 5d-Orbital – sich die Änderung des elektronischen Zustands auch in der Wechselwirkung mit der unmittelbaren Umgebung auswirken. Der Gleichgewichtsabstand vergrößert sich infolge der Wechselwirkung der nun mehr Raum beanspruchenden Elektronenhüllen. Abbildung 8 zeigt die Konfigurationskoordinatendiagramme für die Ionen mit schwacher, mittelstarker und starker Elektron-Phonon-Kopplung. Dargestellt wird hier die Energie von Grundzustand (a) und angeregtem Zustand (e) als Funktion des Abstands  $r$ . Während für Ionen mit schwacher Elektron-Phonon-Wechselwirkung der Gleichgewichtsabstand  $\Delta R = r - r_0$  nahezu Null ist, nimmt  $\Delta R$  in den beiden anderen Fällen Werte von größer Null an. Aus spektroskopischer Sicht sind Ionen mit schwacher Kopplung durch Linienemission gekennzeichnet, während Ionen mit mittelstarker Kopplung schmale Banden und solche mit starker Kopplung breite Banden emittieren. [84]

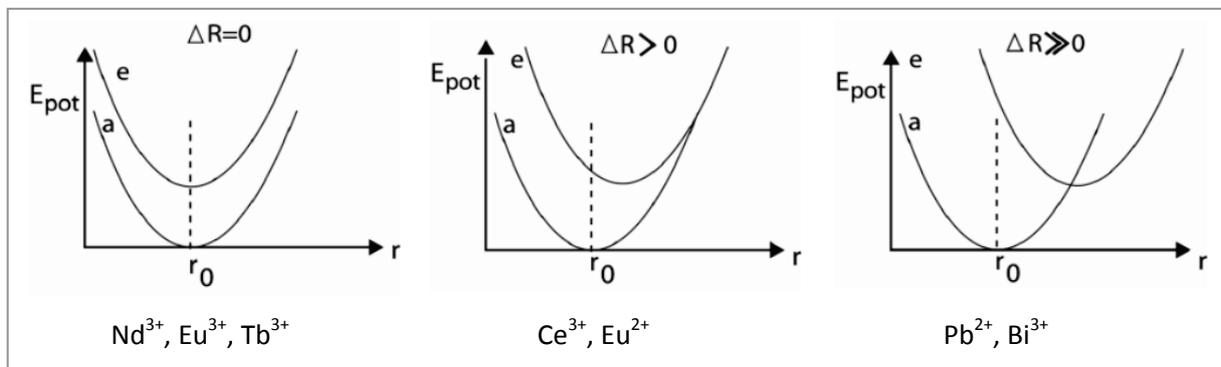


Abbildung 8. Konfigurationskoordinatendiagramme für schwache (links), mittelstarke (Mitte) und starke (rechts) Elektron-Phonon-Kopplung sowie Beispiele für typische Aktivatoren [84]

Vor dem Hintergrund, dass der Großteil der Wirtsmaterialien positive thermische Expansionskoeffizienten aufweisen, erhöhen sich mit steigender Temperatur sowohl  $r_0$  als auch  $r$ . Des Weiteren nimmt mit Erreichen einer material- und aktivatorspezifischen Temperatur die Emissionsintensität deutlich ab. Grund dafür ist die thermisch induzierte Population höherer Schwingungsniveaus im angeregten Zustand. Damit werden zunehmend vibronische Zustände oberhalb des Schnittpunktes der Parabeln besetzt, sodass Wege zur strahlungslosen Relaxation und damit zur thermischen Löschung der Lumineszenz eröffnet werden. [43]

Der strahlende Übergang zurück in den Grundzustand konkurriert mit anderen Relaxationsprozessen, wobei die jeweiligen Übergangsraten einen wesentlichen Einfluss auf den dominierenden Mechanismus ausüben. Während Emissionsprozesse je nach Erfüllung der quantenmechanischen Auswahlregeln im Fall von  $\text{Ce}^{3+}$  Übergangsraten im Bereich von  $10^7 \text{ s}^{-1}$  erreichen, liegen vibronische Übergänge bei bis zu  $10^{13} \text{ s}^{-1}$  und sind damit um Größenordnungen schneller. Daraus leitet sich die Schlussfolgerung ab, dass strahlende Übergänge nur dann beobachtet werden können, wenn der Energieunterschied nicht durch multiphononassistierte Übergänge überwunden werden kann. Die Energieabstandsregel (engl.: energy gap law) gemäß Gleichung (1) setzt die Rate für nichtstrahlende Übergänge  $W_{nr}$  zur höchsten Phononenfrequenz  $p$  des Wirtsmaterials in Beziehung.

$$W_{nr} = \frac{e^{-B \cdot p}}{A} \quad \text{Gleichung (1)}$$

$A$  und  $B$  sind empirisch modellierte Parameter. Als grundlegende Regel wird davon ausgegangen, dass für einen strahlenden Übergang durch ein Photon mindestens ein Energieunterschied vom Fünffachen der höchsten Phononenfrequenz zu überwinden ist. [85–89] Daraus ergeben sich direkte Konsequenzen für mögliche Kombinationen von Aktivatoren mit Wirtsmaterialien insbesondere für langwellige Emissionen im (nah-)infraroten Spektralbereich. Während die schwereren Halogenide sich durch geringe Phononenfrequenzen auszeichnen und auch bei Übergängen mit geringer Energiedifferenz der notwendige Fünf-Phononen-Abstand überschritten wird, sieht das bei Oxiden deutlich anders aus, sodass effiziente IR-Emitter mit Emissionswellenlängen von mehr als ca. 1500 nm im überwiegenden Fall Halogenide sind. [90] Grundsätzlich gilt, dass mit steigender Bindungsenergie und abnehmendem Atomgewicht die Phononenfrequenzen steigen, so dass in der Reihe Oxide – Fluoride – Sulfide – Chloride – Bromide die Phononenfrequenzen abnehmen. [91] Tabelle 7 zeigt für einige kristalline Wirtsmaterialien die jeweils höchsten Phononenfrequenzen.

Tabelle 7. Auswahl einiger kristalliner Wirtsmaterialklassen mit ihren maximalen Phononenfrequenzen [92]

Kristallines Wirtsmaterial	Höchste Phononenfrequenz (cm <sup>-1</sup> )
Oxide	600 – 1200
Fluoride	350 – 650
Selenide	≈ 250
Chloride	200 – 300
Iodide	≈ 160
Bromide	≈ 140

Neben der strahlungslosen Relaxation über Multiphononenprozesse kann die Emission auch durch Photoionisation gelöscht werden. Voraussetzung dafür ist, dass der angeregte Zustand so nah am Leitungsband liegt, dass eine thermische Anregung der Elektronen vom angeregten Zustand in das Leitungsband erfolgen kann. Sofern dies passiert, steigt die Wahrscheinlichkeit, dass die Relaxation strahlungslos an Defektzuständen erfolgt. [43]

### 2.1.5 Energieabstände

Da die für Lumineszenzprozesse relevanten elektronischen Übergänge in den (äußeren) Orbitalen der Elektronenhülle lokalisiert sind, hat die kristallografische Umgebung eines Sensibilisators oder Aktivators unmittelbaren Einfluss auf die Lumineszenzeigenschaften. Die letztlich beobachteten Prozesse sind das Ergebnis eines komplexen Zusammenspiels der folgenden Phänomene:

- Wechselwirkung zwischen Kationen und Anionen des Wirtsmaterials (Bandlücke, thermische Expansion)
- Kovalenz (Ausmaß des ionischen Charakters der Wechselwirkung auf den Aktivator)
- Kristallfeldaufspaltung (Symmetrie des Kristallplatzes)
- Stokesche Verschiebung (Ausmaß der Elektron-Phonon-Kopplung)

Die Eigenschaften des Wirtsmaterials legen den Rahmen fest, innerhalb dessen Lumineszenz über Aktivatoren – die als Dotierung eingebracht und gegen Ionen mit ähnlicher Größe ausgetauscht werden – stattfinden kann. Zunächst muss der energetische Abstand zwischen Valenz- und Leitungsband so groß sein, dass er den Energieunterschied der erwünschten Lumineszenz überschreitet. Anderenfalls wären die Lumineszenzeigenschaften durch die Bandlücke bestimmt. Wesentlich bei der Kombination von Aktivatoren mit verschiedenen Wirtsmaterialien ist der Abstand des niedrigsten angeregten Zustands vom Leitungsband. Dieser muss so groß sein, dass ein thermisch induzierter Übergang vom angeregten Zustand in das Leitungsband nicht stattfindet (siehe Abbildung 9). Sofern es hier zur Ionisierung kommt, migriert die Anregungsenergie zu Zuständen, von denen aus eine strahlungslose Relaxation möglich ist. [91]

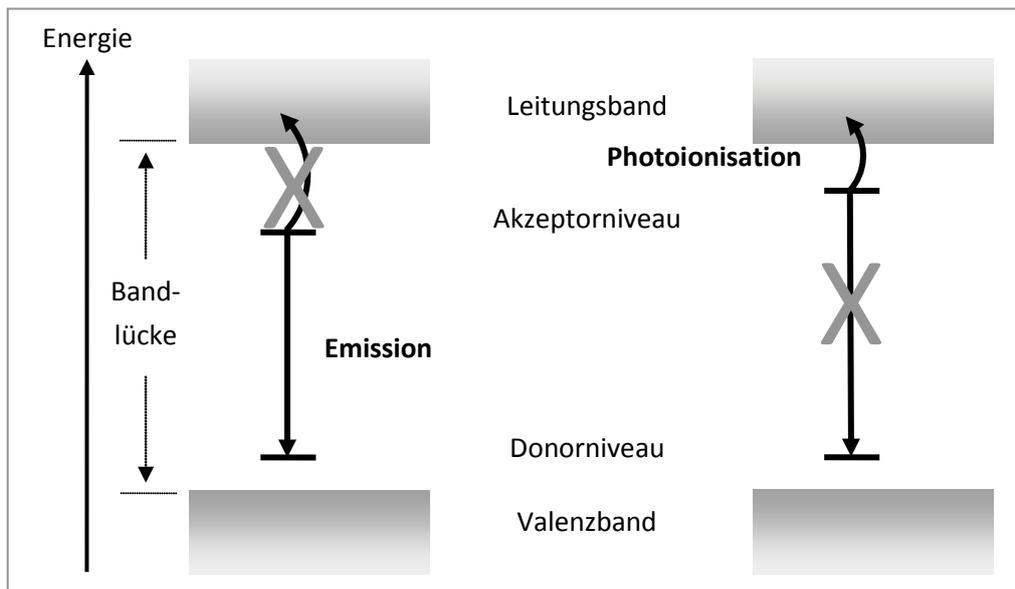


Abbildung 9. Emissive Abregung vs. Photoionisation

Während für die 4f-4f-Übergänge der Seltenen Erden die Energieabstände der einzelnen Zustände nur sehr geringe Abhängigkeiten von der chemischen Umgebung zeigen, gilt dies für die 4f-5d-Übergänge nicht. Die 5d-Orbitale sind an den Bindungen zu den benachbarten Ionen beteiligt und stehen in unmittelbarer Wechselwirkung mit den sie umgebenden Ionen, d. h. sie unterliegen bezüglich ihrer Energien deutlichen Schwankungen. So liegen im freien Ion, bei dem nur die elektronische Wechselwirkung innerhalb der jeweiligen Orbitale berücksichtigt werden muss, der Abstand zwischen den besetzten 4f-Orbitalen und den leeren 5d-Orbitalen bei einigen zehntausend Wellenzahlen. Wird dieses Kation nun in ein Wirtsmaterial eingebracht, so findet zwischen den Anionen in der ersten Koordinationssphäre (abgeschwächt auch durch die Ionen in den weiteren Koordinationssphären) und dem Kation eine elektrostatische Wechselwirkung statt, bei der Elektronendichte in Richtung des Kations verschoben wird. Die Konsequenz – nämlich die Absenkung der Energie der 5d-Orbitale um einige tausend Wellenzahlen – wird als nephelauxetischer Effekt (Elektronenwolken erweiternder Effekt oder Kovalenz) bezeichnet.

Typische Kristallplätze für Seltene Erden weisen Koordinationszahlen zwischen acht und zwölf auf, so dass aufgrund der Abweichung von der Kugelsymmetrie die jeweiligen 5d-Orbitale unterschiedlich starken Wechselwirkungen je nach ihrer Orientierung im Kristall unterliegen. In der Konsequenz wer-

den – je nach Symmetrie – einige 5d-Orbitale energetisch abgesenkt, andere energetisch angehoben. Dieser Effekt wird als Kristallfeldaufspaltung bezeichnet und liegt ebenfalls im Bereich von einigen tausend Wellenzahlen. Diejenigen Ionen, die einer mittelstarken Elektron-Phonon-Kopplung unterliegen, zeigen darüber hinaus eine signifikante Verschiebung zwischen Anregungs- und Emissionsbande, die als Stokesche Verschiebung (engl.: Stokes Shift) bezeichnet wird. [43, 84] Abbildung 10 zeigt eine schematische Übersicht.  $\epsilon_c$  steht dabei für die Kovalenz als zur spektroskopischen Polarisierbarkeit proportionale Rückbindungsenergie,  $\epsilon_{cfs}$  kennzeichnet die Kristallfeldaufspaltung.

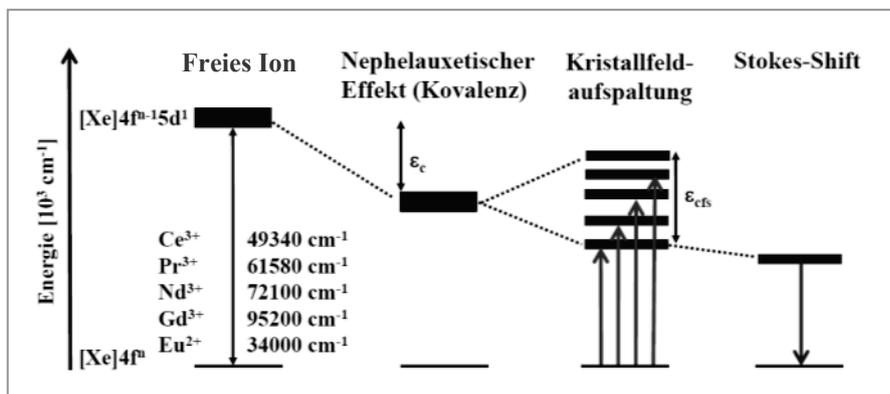


Abbildung 10. Energieabstände zwischen den  $[Xe]4f^n 5d^0$  und  $[Xe]4f^{n-1} 5d^1$  Zuständen [84]

Die nach oben zeigenden Pfeile in Abbildung 10 repräsentieren die möglichen Zustände, über die eine Absorption von Photonen gefolgt von einem elektronischen Übergang gemäß  $[Xe]4f^n 5d^0$  nach  $[Xe]4f^{n-1} 5d^1$  erfolgen kann. Sofern dieser Übergang zu einer Emission führt, sind – je nach relativer Lage der 5d-Orbitale zur Bandlücke des Wirtsmaterials – einige oder alle dieser Banden im Anregungsspektrum identifizierbar. Die Emissionsbande entspricht im Grenzfall eines sehr großen Huang-Rhys-Faktors entsprechend einer starken Elektron-Phonon-Kopplung mit einem angeregten und einem Grundzustand einer Gaußschen Glockenkurve mit dem Maximum entsprechend dem Übergang vom niedrigsten Schwingungsniveau des angeregten Zustands in das niedrigste erreichbare Schwingungsniveau des Grundzustands. Liegen jetzt aber beispielsweise mehrere Kristallgitterplätze unterschiedlicher Symmetrie und unterschiedlicher Energie für den niedrigsten 5d-Zustand oder ein aufgespaltener Grundzustand vor, so besteht die beobachtete Gesamtemissionsbande aus mehreren sich überlagernden Einzelbanden für jeden der möglichen Übergänge.

Das tatsächliche Ausmaß der beschriebenen Effekte wird bestimmt durch die direkt den Elementen bzw. Ionen zugeordneten Eigenschaften. So korreliert die Kovalenz mit der Elektronegativitätsdifferenz zwischen den beteiligten Elementen und ist für Verbindungen mit geringeren Elektronegativitätsdifferenzen infolge des geringeren ionischen Bindungscharakters deutlich höher. [93] Das Kristallfeld kann als statisches elektrisches Feld beschrieben werden, dass aus der Anordnung von negativ geladenen Liganden (Anionen) um das betreffende Aktivatorion resultiert. Sowohl die Ladung der Anionen als auch die Ordnungszahl sowie die Ladung des Aktivatorions haben Einfluss auf die Stärke des Kristallfeldes – mit steigenden Ladungen und Ordnungszahlen erhöht sich die vom Kristallfeld verursachte Aufspaltung. [94] Nicht zuletzt hängt die Stärke des Kristallfeldes auch von der Größe des vom Aktivatorion besetzten Kristallplatzes und vom Koordinationspolyeder ab. Während kleine Kristallplätze stärkere Kristallfelder erzeugen, nimmt deren Stärke von oktaedrisch über kubische / dodekaedrisch / quadratisch-antiprismatisch hin zu tetraedrisch koordinierten Plätzen ab. [43]

Über die letztliche Eignung einer Kombination aus Wirtsmaterial und Aktivator – gegebenenfalls unter Beteiligung eines Sensibilisators – als Lumineszenzkonversionsmaterial entscheiden also folgende Parameter:

- Bandlücke des Wirtsmaterials
- Höchste Phononenfrequenz des Wirtsmaterials
- Für den Aktivator passender Platz im Kristallgitter (Größenabweichungen von zehn Prozent in der Regel mit vernachlässigbaren Auswirkungen [95, 96]; bei abweichender Ladung unter Umständen Kompensation notwendig)
- Lage der Energieniveaus relativ zur Bandlücke
  - Innerionische Wechselwirkungen (Spin-Spin-; Bahn-Bahn- und Spin-Bahn-Kopplung)
  - Bei Bandenemittern zusätzlich Einfluss von Kovalenz und Kristallfeld

Die Aufzählung ist aus Anwendersicht nicht abschließend, schließlich muss zum Beispiel auch eine gewisse chemische Stabilität unter Betriebsbedingungen gewährleistet sein.

## 2.2 Lumineszenzeigenschaften als Funktion der Temperatur

### 2.2.1 Photolumineszenz – Festkörper als Konversionsmaterialien

Auch wenn es in Abschnitt 2.1 nicht explizit erwähnt wurde, geht die Wellenlängenkonversion eines absorbierten zu einem emittierten Photon mit der Dissipation von Energie in das Wirtsmaterial einher. Dies sorgt für eine Erwärmung, die ihrerseits wiederum Einfluss auf die Lumineszenzprozesse hat. Die mit der Erwärmung einhergehende thermische Expansion führt zu einer Vergrößerung der Abstände zwischen den Ionen im Wirtsmaterial und verändert somit die Position der Parabeln im Konfigurationskoordinatendiagramm (siehe Abbildung 8). Im Fall der Ionen mit mittelstarker Elektron-Phonon-Kopplung werden mit steigender Temperatur vermehrt Pfade zur strahlungslosen Relaxation über thermisch populierte Schwingungszustände (Phononen) frei, so dass die Emissionsintensität mit steigender Temperatur abnimmt. Im Fall von 4f-5d-Übergängen sorgt die Expansion des Kristalls sowohl für eine Verbreiterung der Emissionsbande als auch eine Blauverschiebung der maximalen Emissionswellenlänge: Durch den vergrößerten mittleren Abstand verringert sich die Kristallfeldaufspaltung, so dass im Falle von  $\text{Ce}^{3+}$  oder  $\text{Eu}^{2+}$  das niedrigste 5d-Niveau wegen der geringeren Wechselwirkung bei höherer Energie liegt. [84, 97–99] Unter Berücksichtigung des Konfigurationskoordinatendiagramms für Ionen mit schwacher Elektron-Phonon-Kopplung wie  $\text{Eu}^{3+}$  oder  $\text{Nd}^{3+}$  wird deutlich, dass hier die thermische Löschung über Schwingungszustände erst ab vergleichsweise hohen Temperaturen eine Rolle spielt. [100] Für viele Halbleitermaterialien und für Ionen mit d-d-Übergängen hingegen wird eine Rotverschiebung bei steigender Temperatur beobachtet. Während im Falle der Halbleitermaterialien mit steigender Temperatur und der damit einhergehenden thermischen Ausdehnung sich die Bandlücke verkleinert [101–104], liegt die Ursache im Fall der Ionen mit d-d-Übergängen in der geringeren Kristallfeldaufspaltung und dem damit einhergehenden reduzierten Abstand der aufgespaltenen d-Orbitale [105, 106].

Eine Quantifizierung des thermischen Löschverhaltens für einen Leuchtstoff erfolgt beispielsweise über die Größe  $\text{TQ}_{50}$  bzw.  $\text{TQ}_{1/2}$ , also die Temperatur, bei der Emissionsintensität bzw. das Emissions-

integral auf 50 Prozent der ursprünglichen Intensität bei tiefer Temperatur (formal 0 K) abgesunken ist. Der genaue Wert von  $TQ_{50}$  hängt vom temperaturabhängigen Zusammenspiel aller für die Lumineszenzlöschung relevanten Parameter ab – also dem Ausmaß der Elektron-Phonon-Kopplung, der Aktivatorkonzentration, der Phononenfrequenz, der Defektdichte im Wirtsmaterial, usw. Ein geeignetes mathematisches Modell zur Berechnung von  $TQ_{50}$  aus den bei unterschiedlichen Temperaturen gemessenen Emissionsspektren steht mit der Fermi-Dirac-Statistik zur Verfügung. [84]

Mit der zunehmenden Beteiligung von Schwingungszuständen an der Relaxation geht eine Abnahme der Lumineszenzabklingzeiten einher. Wie bereits in Abschnitt 2.1.4 ausgeführt, sind vibronische Übergänge um Größenordnungen schneller als strahlende Übergänge, sodass die mit steigender Temperatur zunehmende Beteiligung von Schwingungsübergängen dazu führt, dass sich die Fluoreszenzlebensdauern verringern. Konsequenterweise wirkt sich dieser Effekt bei den Ionen mit mittlerer oder starker Elektron-Phonon-Kopplung stärker aus als bei solchen mit schwacher Kopplung. Im Kontext der Klassifizierung von Materialien nach ihren Phononenfrequenzen scheint auch die Berücksichtigung des Prinzips von ‚Harten und weichen Säuren und Basen‘ (Hard and soft acids and bases; HSAB) sinnvoll, weitere Ausführungen dazu in Abschnitt 2.2.2.

### 2.2.2 Elektrolumineszenz – Halbleitende Materialien in Dioden

Ein Vergleich der thermischen Eigenschaften von Halbleitern in blauen und roten bzw. nahinfraroten LEDs zeigt, dass erstere wesentlich weniger empfindlich auf Temperaturänderungen reagieren und auch bei Temperaturen von 100 °C oder mehr noch stabile Lumineszenzeigenschaften besitzen. Die Ursache dafür liegt in den unterschiedlichen Anionen in den Materialien – während blaue Dioden auf (In,Ga)N basieren, bestehen rote oder nahinfrarote LEDs aus (Al,Ga,In)(P,As). Das bereits in Abschnitt 2.2.1 erwähnte HSAB-Konzept korreliert das Verhalten bei Temperaturänderungen mit der Polarisierbarkeit der im Material enthaltenen Ionen. Während als ‚weich‘ klassifizierte Materialien eine hohe Polarisierbarkeit und somit starke Temperaturabhängigkeiten in ihren Eigenschaften aufweisen, gilt das für ‚harte‘ Materialien nicht. Gemäß der Theorie sind Anionen dann weich und gut polarisierbar, wenn diese ein großes Volumen und eine niedrige Elektronegativität aufweisen. Im direkten Vergleich wird schnell klar, dass das Nitridanion im Vergleich zu den ebenfalls dreifach negativ geladenen Phosphid- oder Arsenidanionen als das härtere und damit temperaturunempfindlichere Material einzustufen ist. [44, 107] Vor diesem Hintergrund erklärt sich auch, warum für rote oder nahinfrarote LEDs die maximale Betriebstemperatur auf 80 oder 85 °C beschränkt ist [8–14, 108] und blaue LEDs auch bei 150 °C [1, 109, 110] noch effizient elektromagnetische Strahlung emittieren.

## 2.3 Quantifizierung von Lumineszenzprozessen

### 2.3.1 Vorbemerkungen

Grundlage für die Analyse von Lumineszenzprozessen ist die Durchführung spektroskopischer Untersuchungen. Je nach zu beantwortender Fragestellung muss die Messung vor allem der Emission in Abhängigkeit von der Anregungsenergie (Wellenlänge, Anregungsdichte), der Temperatur (thermische Löschung) und der Zeit (Lumineszenzabklingzeiten) durchgeführt werden.

### 2.3.2 Emissionsintensität als Funktion der Energie

Die Messung von Emissions- und Anregungsspektren erlaubt die Identifizierung von energetischen Übergängen, die zur Emission von Photonen führen. Während in Absorptions- oder Reflexionsspektren lediglich Prozesse, die eine Absorption bewirken, nachgewiesen werden können, sind diejenigen Prozesse, die in Anregungs- und Emissionsspektren sichtbar werden, mit der Emission und somit mit der Konversion von Photonen verbunden. In standardmäßig gemessenen Anregungsspektren wird diejenige Emissionsintensität detektiert, die bei verschiedenen Anregungswellenlängen durch die Konversion von absorbierten Photonen erzeugt wird. Ein Anregungsspektrum zeigt demnach also nur solche Übergänge, die unter der Emission von Photonen (der gemessenen Emissionswellenlänge) strahlend in den Grundzustand relaxieren. Ein Emissionsspektrum dagegen erlaubt die Identifizierung von strahlenden Übergängen, welche für die eingestellte und während der Messung fixierte Anregungswellenlänge durch Wellenlängenkonversion der absorbierten Photonen sichtbar werden. [111]

Des Weiteren kann über die Variation der Anregungsdichte untersucht werden, ob und unter welchen Bedingungen ein Leuchtstoff Sättigungsverhalten zeigt, diese Analyse war nur am Rande Gegenstand der vorliegenden Arbeit. [112, 113]

### 2.3.3 Photolumineszenz als Funktion der Temperatur

Wie bereits in Abschnitt 2.2 ausgeführt, werden die beobachteten Lumineszenzprozesse durch die Temperatur beeinflusst. Daher erlaubt die Messung von Emissions- und auch Anregungsspektren bei verschiedenen Temperaturen die Analyse der Natur der Lumineszenzprozesse und vor allem der Wechselwirkungen von Aktivator und Wirtsmaterial. Die vorhandene spektroskopische Ausstattung erlaubte in dieser Arbeit die Messung bei Temperaturen zwischen 77 K (flüssiger Stickstoff) und 500 K (entsprechend  $\approx 223$  °C) und deckt damit auch den üblichen Betriebsbereich von Leuchtdioden ab. [114]

Diese Messungen sind nicht nur für die Analyse der Lumineszenzmechanismen von großem Interesse, sondern dienen auch als Kriterium zur Bewertung eines Lumineszenzmaterials hinsichtlich seiner Eignung für den Einsatz unter Anwendungsbedingungen. Die beschriebene Verschiebung des Emissionsmaximums bei gleichzeitiger thermischer Löschung einhergehend mit einer Reduzierung der Konversionseffizienz (siehe 2.3.5) ist materialabhängig und führt in Leuchtstoffmischungen zur Veränderung des Gesamtspektrums bei Temperaturänderungen. [43] Damit ändern sich auch die Lichtfarbe bzw. die mathematisch bestimmbaren Farbpunkte gemäß des CIE-Normfarbsystems [115], sodass die Stabilität eines Emissionsspektrums bei Temperaturänderungen in aller Regel nur in gewissen Grenzen gegeben ist. [112]

### 2.3.4 Emissionsintensität als Funktion der Zeit

Ein weiteres wesentliches Werkzeug zur Analyse der Lumineszenzeigenschaften ist die zeitabhängige Spektroskopie vor allem der Emission. Dazu werden gepulste Anregungsquellen verwendet und für die gewählte Emissionswellenlänge nach dem Anregungspuls in Abhängigkeit von der Zeit die Intensität des Emissionssignals erfasst. Durch eine Kurvenanpassung gemäß

$$I(t) = A_0 + B_1 \cdot e^{-t/\tau_1} + B_2 \cdot e^{-t/\tau_2} \quad \text{Gleichung (2)}$$

können dann die Abklingkonstanten  $\tau_1$  und  $\tau_2$  für die Reduzierung der Anfangsintensität auf  $1/e$  ermittelt werden. Während  $I(t)$  für die zum jeweiligen Zeitpunkt gemessene Intensität des Emissionssignals steht, repräsentiert  $t$  die Zeit und  $\tau$  die jeweilige Abklingkonstante.  $A_0$  und  $B_n$  sind Konstanten. Dabei gilt für ein monoexponentielles Abklingen  $B_2 = 0$ . Dies wird immer dann beobachtet, wenn nur ein oder ein deutlich dominierender Pfad zur strahlenden Relaxation existiert. Im Fall von sensibilisierter Lumineszenz können biexponentielle Prozesse beobachtet werden, außerdem reduziert sich die Abklingzeit des Sensibilisators (siehe 2.1.3). [84, 112, 114, 116]

### 2.3.5 Konversionseffizienz

Zentrales Kriterium in der Bewertung von Lumineszenzmaterialien ist ihre Konversionseffizienz, also der Anteil der absorbierten Photonen, der tatsächlich nach der Wellenlängenkonversion wieder emittiert wird. Der Quotient aus der Anzahl der emittierten und absorbierten Photonen wird auch als externe Photolumineszenz-Quantenausbeute (kurz: Quantenausbeute) bezeichnet:

$$\text{Quantenausbeute} = \frac{\text{Anzahl emittierter Photonen}}{\text{Anzahl absorbierter Photonen}} \quad \text{Gleichung (3)}$$

Die Quantenausbeute bezieht sich per Definition auf ein lumineszierendes Material und bietet somit eine makroskopische Sicht auf die Konversionseffizienz unter Berücksichtigung aller Prozesse zwischen Absorption des anregenden und Emission des konvertierten Photons einschließlich der im Konversionsmaterial stattfindende Prozesse wie Energieübertragungen, Reabsorption, Totalreflexion an der Partikeloberfläche usw.

Die externe ist von der internen Quantenausbeute abzugrenzen, letztere setzt die tatsächlich beobachtete Abklingzeit – die durch Löschprozesse mehr oder weniger stark verkürzt ist – ins Verhältnis zur idealisierten Abklingzeit des Aktivators ohne jeglichen nichtstrahlenden Prozess. Damit erlaubt die interne Quantenausbeute eine mikroskopische Sicht allein auf ein Lumineszenzzentrum wie z.B. ein Aktivatorion. Rein methodisch wird dazu die Abhängigkeit der Abklingzeit von der Aktivatorkonzentration gemessen und anschließend auf eine unendliche Verdünnung im Sinne eines einzelnen, ungestörten Aktivators extrapoliert. [112]

Da für diese Arbeit die Bestimmung der externen Photolumineszenz-Quantenausbeute für die hergestellten pulverförmigen Materialien wesentlich war, soll in der Folge auf die Untersuchung eben dieser näher eingegangen werden. Grundsätzlich kann die Quantenausbeute von Pulvern entweder über die Messung der beiden in Gleichung (3) genannten Größen oder über die Quantifizierung der Verlustprozesse erfolgen. Für ersteres stehen zwei Messmethoden zur Verfügung [39]:

1. Anwendung eines Referenzmaterials mit bekannter externer Quantenausbeute [112, 117, 118]

Aus den Reflexionsspektren von halbumendlich dicken Schichten von Probe und Referenz wird unter der Annahme, dass die Energieerhaltung (Summe aus Absorption, Reflexion und Transmission ist 1) gilt und keine Transmission stattfindet, die Absorption bei der Anregungswellenlänge ermittelt. Die Anzahl der emittierten Photonen ist proportional zum Emissionsintegral und kann aus den unter identischen Bedingungen aufgenommenen Emissionsspektren von Probe und Referenz ermittelt werden. Die Quantenausbeute der Referenz wird als Korrekturfaktor berücksichtigt. Das verwendete Referenzmaterial sollte ähnliche Lumineszenzeigenschaften wie die untersuchte Probe aufweisen, weil alle Messungen unter identischen Bedingungen erfolgen müssen.

2. Messung in einer Ulbrichtkugel [119–126]

Bei dieser Methode kann auf die Vermessung einer Referenzsubstanz verzichtet werden. In einer Ulbrichtkugel, die mit einem hochreflektiven Weißstandard wie BaSO<sub>4</sub> oder Spectralon® beschichtet ist, wird zunächst ein Reflexionsspektrum des Weißstandards aufgenommen, wobei dieses sowohl den Wellenlängenbereich der Anregung als auch der eigentlichen Emission der Probe einschließt. Anschließend wird unter identischen Bedingungen die Messung für die Probe wiederholt. Aus der Verringerung des Emissionsintegrals für die Anregungswellenlänge kann die Absorption bestimmt werden, die Anzahl der emittierten Photonen entspricht dem Emissionsintegral. Das Emissionsintegral des Weißstandards dient dazu, die Einflüsse der Ulbrichtkugel und des Messaufbaus herauszurechnen.

Soll die Quantenausbeute indirekt über die Messung der Verlustprozesse bestimmt werden, so geschieht dies unter der Annahme, dass die Energie der absorbierten, aber nicht konvertierten Photonen thermalisiert wird. [127] Demzufolge richten sich diese Methoden auf die Quantifizierung der vom Wirtsmaterial aufgenommenen Wärmeenergie. Dazu können sowohl kalorische Methoden wie auch optoakustische Methoden verwendet werden. [128, 129]

## 2.4 Lumineszenzeigenschaften ausgewählter Lanthanoidionen

### 2.4.1 Ce<sup>3+</sup>

Cer hat die Ordnungszahl 58 und gehört somit zu den f-Block-Elementen. Im atomaren Zustand weist es die Elektronenkonfiguration [Xe]4f<sup>1</sup>5d<sup>1</sup>6s<sup>2</sup> auf und gehört zur Gruppe der Lanthanoiden, welche wiederum zu den Seltenen Erden gezählt werden. Für Lumineszenzanwendungen ist vor allem das trivalente Cer-Kation Ce<sup>3+</sup> mit der Elektronenkonfiguration [Xe]4f<sup>1</sup> von Interesse. Des Weiteren sind Cer(IV)-Verbindungen wie CeO<sub>2</sub> oder Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> bekannt, die als Oxidationsmittel, bspw. in der Cerimetrie, Verwendung finden. [44, 130–132]

Unter den Lanthanoidkationen hat Ce<sup>3+</sup> die einfachste Elektronenkonfiguration [Xe]4f<sup>1</sup>. Seine Lumineszenzeigenschaften werden also durch einen Ein-Elektron-Zustand verursacht. Der Grundzustand von Ce<sup>3+</sup> ist aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung aufgespalten; die entsprechenden Russel-Saunders-

Terme lauten  ${}^2F_{5/2}$  und  ${}^2F_{7/2}$ . Die Energiedifferenz zwischen den beiden Grundzuständen beträgt in Fluoriden rund  $2000\text{ cm}^{-1}$  und zeigt sich im Emissionsspektrum durch zwei sich überlagernde Emissionsbanden. Abbildung 11 zeigt am Beispiel von YAG:Ce die relative energetische Lage der Zustände – sowohl die des Wirtsmaterials mit Valenz- und Leitungsband als auch die des trivalenten Cerions mit dem aufgespaltenen 4f-Grundzustand und den durch das Kristallfeld aufgespaltenen 5d-Orbitalen. Die tatsächlich beobachtbare Anzahl der 5d-Orbitale des angeregten Zustands hängt von der Symmetrie des vom  $\text{Ce}^{3+}$  besetzten Kristallplatzes ab. [43]

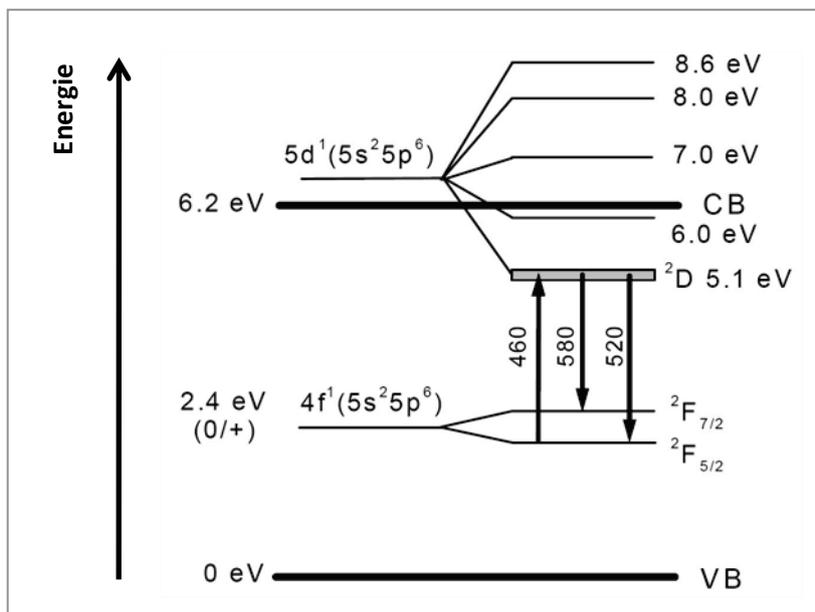


Abbildung 11. Schematische Darstellung der Energiezustände in YAG:Ce [84]

Neben divalentem Europium (siehe 2.4.2) ist  $\text{Ce}^{3+}$  das einzige Lanthanoidion, das 4f-5d-Übergänge mit Energien im Bereich der sichtbaren elektromagnetischen Strahlung zeigt. Gemäß Abbildung 10 müssen dafür zwei Bedingungen erfüllt sein:  $\text{Ce}^{3+}$  muss in einem Wirtsmaterial eingebaut sein, welches eine hohe Kovalenz aufweist und eine große Kristallfeldaufspaltung erzeugt, um die im angeregten Zustand populierte 5d-Orbitale weit genug abzusenken.

Tabelle 8 zeigt eine Auswahl von  $\text{Ce}^{3+}$ -Leuchtstoffen einschließlich der Wellenlängen des jeweiligen Emissionsmaximums, die vom tiefen UV für  $\text{LiCaAlF}_6:\text{Ce}^{3+}$  mit 280 nm bis hin zu rot-orange für  $\text{Y}_3\text{Mg}_2\text{AlSi}_2\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$  oder  $\text{Sr}_6\text{Y}_2\text{Al}_4\text{O}_{15}:\text{Ce}^{3+}$  mit 600 nm reichen.

Tabelle 8.  $Ce^{3+}$ -aktivierte Lumineszenzkonversionsmaterialien (absteigend nach dem Maximum der Wellenlänge der Emissionsbande(n))

Leuchtstoff	Maximum der Emissionsbande(n) (nm)	Referenz
$Sr_6Y_2Al_4O_{15}:Ce^{3+}$	600	[133]
$Y_3Mg_2AlSi_2O_{12}:Ce^{3+}$	600	[134]
$Tb_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$	570	[135]
$Gd_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$	565	[136]
$Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$	550	[137]
$CaLu_2Al_4SiO_{12}:Ce^{3+}$	540	[138]
$Gd_3Ga_3Al_2O_{12}:Ce^{3+}$	530	[139]
$Lu_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$	520	[140]
$Ca_3Sc_2Si_3O_{12}:Ce^{3+}$	505	[141]
$Sr_3Al_2O_6:Ce^{3+}$	480	[142]
$LuI_3:Ce^{3+}$	472; 535	[81]
$Sr_4Al_{14}O_{25}:Ce^{3+}$	472; 511	[143]
$Gd_2SiO_5:Ce^{3+}$	440	[81]
$Lu_2SiO_5:Ce^{3+}$	420	[81]
$Ca_4P_2O_9:Ce^{3+}$	420	[144]
$LuBO_3:Ce^{3+}$	410	[81]
$YBO_3:Ce^{3+}$	390; 415	[145]
$Lu_2Si_2O_7:Ce^{3+}$	385	[81]
$YOCl:Ce^{3+}$	380	[145]
$LuAlO_3:Ce^{3+}$	365	[81]
$LuPO_4:Ce^{3+}$	360	[81]
$LaBr_3:Ce^{3+}$	360	[81]
$YAlO_3:Ce^{3+}$	350	[146]
$YAl_3B_4O_{12}:Ce^{3+}$	345; 365	[145]
$LaMgAl_{11}O_{19}:Ce^{3+}$	345	[147]
$Sc_2Si_2O_7:Ce^{3+}$	335;390; 420	[145]
$YPO_4:Ce^{3+}$	335; 355	[145]
$LaCl_3:Ce^{3+}$	330	[81]
$ScBO_3:Ce^{3+}$	330; 385; 420	[145]
$GdPO_4:Ce^{3+}$	320; 345	[148]
$LaBO_3:Ce^{3+}$	315; 355; 380	[145]
$LaPO_4:Ce^{3+}$	315; 335	[148]
$LuF_3:Ce^{3+}$	310	[81]
$SrAl_{12}O_{19}:Ce^{3+}$	285; 315	[148]
$LiCaAlF_6:Ce^{3+}$	280	[149]

Aus

Tabelle 8 geht hervor, dass  $Ce^{3+}$  in eher ionischen Materialien – also Halogeniden, Phosphaten oder Boraten – kurzweilige Emission im ultravioletten Spektralbereich und in kovalenten Materialien Emission bis ins Rote oder Nahinfrarote zeigen kann. Die stark rotverschobene Emission geht einher mit starker Konzentrations- und thermischer Löschung. [134, 135, 150–155] Eine von van Uitert 1984 [156] veröffentlichte Gleichung

$$E(cm^{-1}) = Q \left[ 1 - \left( \frac{V}{4} \right)^{\frac{1}{V}} \right] \times 10^{\frac{-(nE_0r)}{80}} \quad \text{Gleichung (4)}$$

erlaubt die theoretische Vorhersage der  $\text{Ce}^{3+}$ -Emissionsbande  $E$  in  $\text{cm}^{-1}$  resultierend aus dem Übergang von  $[\text{Xe}]4f^05d^1$  nach  $[\text{Xe}]4f^15d^0$  anhand ausgewählter Parameter des Wirtsmaterials. Dabei steht  $Q$  für die Energie der Unterkante des 5d-Bandes im freien Ion (für  $\text{Ce}^{3+}$ :  $50000 \text{ cm}^{-1}$ ),  $V$  für die Valenz des Aktivatorions (für  $\text{Ce}^{3+}$ :  $V = 3$ ),  $n$  für die Anzahl der Anionen in der ersten Koordinationssphäre des Aktivatorions (Koordinationsszahl),  $E_a$  für die Elektronenaffinität in eV der Anionen und  $r$  für den Radius des Kations in Å, das durch den Aktivator ersetzt wurde.

Für die Anwendung als Konvertermaterial in Leuchtdioden spielt auch die Breite der Emissionsbande eine wesentliche Rolle. Besetzen die trivalenten Cerionen mit ihrem bereits aufgespaltenen Grundzustand Kristallplätze mit unterschiedlicher Symmetrie und daraus resultierenden unterschiedlichen Kristallfeldern, so besteht die letztlich erzeugte Emissionsbande aus mehreren Einzelbanden, was im Endeffekt zu einer deutlichen Verbreiterung führt. Dies ist insbesondere dann von Nachteil, wenn durch die Verbreiterung Teile der Emissionsbande im tiefroten Spektralbereich mit geringer Augenempfindlichkeit lokalisiert sind, weil dadurch das Lumenäquivalent deutlich reduziert wird. Insbesondere bei höheren Cer-Konzentrationen tritt außerdem vermehrt thermische Löschung auf, welche für eine deutliche Verringerung der Emissionsintensität sorgt. [157]

#### 2.4.2 $\text{Eu}^{2+}$

Europium mit der Ordnungszahl 63 gehört ebenfalls zu den leichten f-Block-Elementen. Im atomaren Zustand weist es die Elektronenkonfiguration  $[\text{Xe}]4f^76s^2$  auf und gehört zur Gruppe der Lanthanoiden, welche wiederum zu den Seltenen Erden gezählt werden. Für Lumineszenzanwendungen sind sowohl das trivalente Europium-Kation  $\text{Eu}^{3+}$  mit der Elektronenkonfiguration  $[\text{Xe}]4f^6$  als Linienemitter als auch das divalente Europium-Kation  $\text{Eu}^{2+}$  mit der Elektronenkonfiguration  $[\text{Xe}]4f^7$  als Bandenemitter von Interesse. [44, 130, 131]

Analog zum  $\text{Ce}^{3+}$  zeigt  $\text{Eu}^{2+}$  in bestimmten, hoch kovalenten Wirtsmaterialien 4f-5d-Absorptionen auch im sichtbaren Spektralbereich. So sind alle warmweißen marktüblichen LEDs mit rot-orange emittierenden  $\text{Eu}^{2+}$ -Leuchtstoffen ausgestattet, die unter Ausnutzung des erlaubten 4f-5d-Übergangs hohe Absorptionsquerschnitte im gewünschten blauen Spektralbereich aufweisen. Tabelle 9 zeigt eine Auswahl an  $\text{Eu}^{2+}$ -aktivierten Leuchtstoffen inklusive der Wellenlänge des jeweiligen Emissionsmaximums. Es wird deutlich, dass die Emission von  $\text{Eu}^{2+}$  über einen weiten Spektralbereich variiert und vom UV-A im  $\text{SrB}_4\text{O}_7$  bis ins Tiefröte für  $\text{CaO}$  beobachtet wird.

Tabelle 9.  $\text{Eu}^{2+}$ -aktivierte Lumineszenzkonversionsmaterialien absteigend nach dem Maximum der Emissionsbande

Leuchtstoff	Maximum der Emissionsbande (nm)	Referenz
$\text{CaO}:\text{Eu}^{2+}$	733	[158]
$\text{SrSiN}_2:\text{Eu}^{2+}$	685	[159]
$\text{CaS}:\text{Eu}^{2+}$	655	[160]
$\text{Sr}[\text{LiAl}_3\text{N}_4]:\text{Eu}^{2+}$	650	[161]
$\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$	650	[162]
$(\text{Ca},\text{Sr})\text{AlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$	635	[162]
$\text{BaSiN}_2:\text{Eu}^{2+}$	630	[159]
$\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$	620	[163]
$\text{CaSiN}_2:\text{Eu}^{2+}$	620	[159]
$\text{SrS}:\text{Eu}^{2+}$	610	[160]
$\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$	610	[164]
$\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$	580	[165]
$\text{SrLi}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$	575	[166]
$\text{SrSi}_2\text{N}_2\text{O}_2:\text{Eu}^{2+}$	540	[167]
$\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$	535	[168]
$\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$	520	[169]
$\text{MgSiN}_2:\text{Eu}^{2+}$	517	[159]
$\text{Ca}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$	510	[170]
$\text{Ba}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$	505	[170]
$\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}$	490	[171]
$\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$	453	[172]
$\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$	420	[173]
$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$	416	[174]
$(\text{Sr},\text{Mg})_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$	394	[175]
$\text{CaSO}_4:\text{Eu}^{2+}$	387	[176]
$\text{SrSO}_4:\text{Eu}^{2+}$	377	[176]
$\text{BaSO}_4:\text{Eu}^{2+}$	374	[176]
$\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$	368	[177]

Wie auch beim  $\text{Ce}^{3+}$  verschiebt sich die  $\text{Eu}^{2+}$ -Emission mit steigendem kovalenten Charakter hin zu größeren Wellenlängen. Auch der bereits diskutierte Einfluss der Größe des Kristallplatzes auf die Kristallfeldaufspaltung findet sich für  $\text{Eu}^{2+}$  bestätigt. So emittiert  $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$  bei 580 nm, während das isostrukturelle  $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$  bei 620 nm sein Emissionsmaximum hat. Grund ist hier die geringere Kristallfeldaufspaltung und daraus resultierend das bei höherer Energie liegende niedrigste 5d-Niveau in der Bariumverbindung, die wegen des höheren Ionenradius von Barium und den demzufolge größeren Plätzen im Kristall eine geringere Kristallfeldaufspaltung aufweist.

Der für die Nutzung der Gleichung von van Uitert (Gleichung (4)) relevante Wert für  $Q$  beträgt im Fall des  $\text{Eu}^{2+}$   $34000 \text{ cm}^{-1}$ ,  $V$  ist 2. Die Breite der  $\text{Eu}^{2+}$ -Emissionsbande ist außerdem auch durch die Härte des Wirtsmaterials bestimmt. Insbesondere vor dem Hintergrund der Nutzung von  $\text{Eu}^{2+}$ -aktivierten Oxiden wie  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$  und Nitriden wie  $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$  wird deutlich, dass der Kondensationsgrad der Baueinheiten, hier  $[\text{AlO}_6]^{9-}$  bzw.  $[\text{SiN}_4]^{8-}$ , ebenfalls Einfluss auf die Breite der Emissionsbande nimmt. In hochkondensierten, harten Wirtsmaterialien liegt ein deutlich geringerer Einfluss von Phononen vor, so dass sich neben einer schmalen Emissionsbande auch Vorteile bezogen auf die thermische Löschung ergeben. [178]

### 2.4.3 Nd<sup>3+</sup>

Neodym mit der Ordnungszahl 60 gehört wie Cer und Europium zu den leichten f-Block-Elementen. Im atomaren Zustand weist es die Elektronenkonfiguration [Xe]4f<sup>4</sup>6s<sup>2</sup> auf und gehört zur Gruppe der Lanthanoiden, welche wiederum zu den Seltenen Erden gezählt werden. Neodym findet vielfach Anwendung in Permanentmagneten, die auf einer Neodym-Eisen-Bor-Legierung beruhen. Darüber hinaus ist trivalentes Neodym mit der Elektronenkonfiguration [Xe]4f<sup>3</sup> ein Aktivator, der in vielen Lasermaterialien eingesetzt wird.[44, 130] Während die Hauptemissionsmultipletts resultierend aus strahlenden 4f-4f-Übergängen zwischen 1064 nm in YAG:Nd und um 1100 nm in bspw. LiNbO<sub>3</sub> liegen [90], sind vom Nd<sup>3+</sup> auch strahlende 5d-4f-Übergänge mit Emissionswellenlängen im tiefen UV [179] bekannt.

Vor dem Hintergrund der intensiven Untersuchungen von Nd<sup>3+</sup>-aktivierten Materialien als Lasermedien sind die Lumineszenzprozesse intensiv erforscht worden. So existieren umfassende Studien zur Analyse der Verzweigungsverhältnisse der Neodymemission in verschiedenen Wirtsmaterialien, insbesondere im YAG:Nd. Die Berechnungen der in Tabelle 10 dargestellten Werte für den prozentualen Anteil der einzelnen Übergänge an der Gesamtemission erfolgte auf der Grundlage von Absorptionsmessungen an Einkristallen oder transparenten Keramiken und unter Anwendung der Judd-Ofelt-Theorie. Aus den Werten kann entnommen werden, dass mit steigender Neodym-Konzentration der Anteil des Übergangs von <sup>4</sup>F<sub>3/2</sub> nach <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> zunimmt. Für Nd<sup>3+</sup>-dotiertes LuAG werden leicht andere Werte berichtet, hier ist der Übergang von <sup>4</sup>F<sub>3/2</sub> nach <sup>4</sup>I<sub>9/2</sub> zugunsten desjenigen nach <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> abgeschwächt.

Tabelle 10. Verzweigungsverhältnisse für die Neodymemission in YAG und LuAG [180, 181]

Wirtsmaterial	Cer-Konzentration in %	Verzweigungsverhältnisse in %		
		$\beta_{9/2}$ ( <sup>4</sup> F <sub>3/2</sub> - <sup>4</sup> I <sub>9/2</sub> )	$\beta_{11/2}$ ( <sup>4</sup> F <sub>3/2</sub> - <sup>4</sup> I <sub>11/2</sub> )	$\beta_{13/2}$ ( <sup>4</sup> F <sub>3/2</sub> - <sup>4</sup> I <sub>13/2</sub> )
YAG	0,6	38,0	48,5	13,3
	1,0	40,9	48,1	10,8
	2,0	38,7	52,2	9,0
	4,0	37,3	54,4	9,2
LuAG	1,0	26,6	58,7	11,6

Der naturgemäß geringe Absorptionsquerschnitt der 4f-4f-Übergänge des Neodyms kann durch eine geeignete Sensibilisierung überwunden werden. Erste Berichte zur Kombination von Ce<sup>3+</sup> und Nd<sup>3+</sup> in YAG mit dem Ziel einer Erhöhung der Neodymemission stammen aus dem Jahr 1969 [38]. Die dem Energieübertrag zugrundeliegende Mechanismen wurden in der Folge von verschiedenen Forschergruppen analysiert. Abbildung 12 zeigt eine schematische Darstellung der möglichen Pfade für den strahlungslosen Energieübertrag von Cer auf Neodym. Nach der Absorption eines Photons über den erlaubten 4f-5d-Übergang des Ce<sup>3+</sup> ① erfolgt der Energieübertrag ② in einen der höheren angeregten Zustände des Neodyms, von wo aus zunächst unter der Beteiligung von Phononen eine Relaxation in den <sup>4</sup>F<sub>3/2</sub>-Zustand ③ erfolgt. Von dort schließlich erfolgt die Rückkehr in die <sup>4</sup>I<sub>j</sub>-Grundzustände

über die Emission eines Photons ④ und ggf. weiterer Phononen ⑤. Allerdings ist der Energieübertrag von  $\text{Ce}^{3+}$  auf  $\text{Nd}^{3+}$  nicht auf strahlungslose Prozesse beschränkt. Es wird außerdem über strahlende Prozesse – also die Reabsorption eines durch  $\text{Ce}^{3+}$  bereits von blau nach gelb konvertierten Photons – unter Beteiligung der  ${}^2\text{G}_J$  und  ${}^4\text{G}_J$ -Zustände des Neodyms berichtet. [182–191]

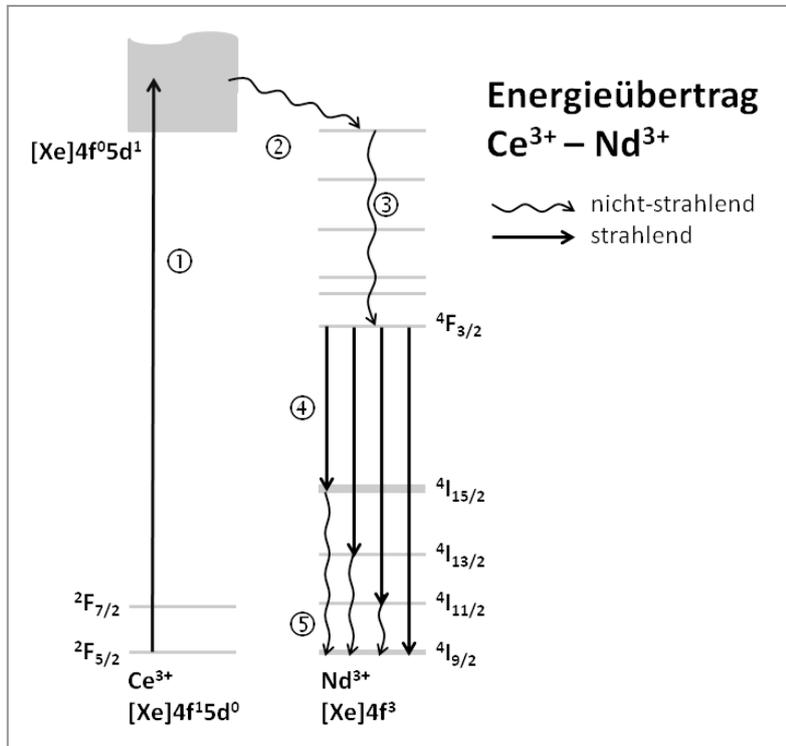


Abbildung 12. Schematische Darstellung des Energieübertrags von  $\text{Ce}^{3+}$  auf  $\text{Nd}^{3+}$

## 2.5 Grundlegendes zu den untersuchten Materialklassen

### 2.5.1 Verbindungen mit kubischer Granatstruktur

Die erste analytische Beschreibung und Lösung der Granatstruktur wurde 1926 von G. Menzer veröffentlicht und bezog sich auf das Mineral Grossular mit der Zusammensetzung  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ . [192] Er wies nach, dass Verbindungen mit der Granatstruktur in kubischen Kristallen vorliegen und die Raumgruppe # 230 gemäß  $Ia\bar{3}d$  aufweisen. Die allgemeine Formel von Verbindungen mit Granatstruktur kann dargestellt werden als  $\{\text{A}_3\}\{\text{B}_2\}(\text{C}_3)\text{O}_{12}$ , wobei  $\{\}$  dodekaedrisch,  $[\ ]$  oktaedrisch und  $(\ )$  tetraedrisch koordinierte Kristallplätze repräsentieren. [193]

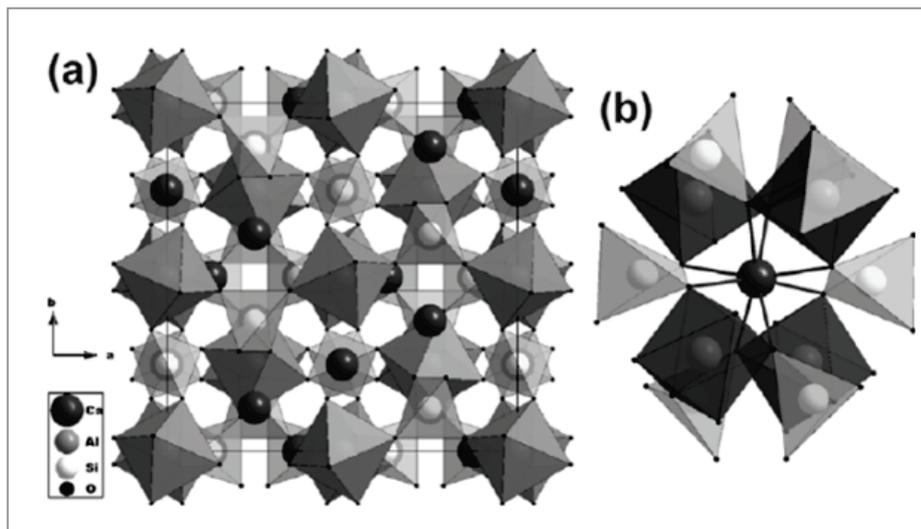


Abbildung 13. (a) Elementarzelle von  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  entlang der  $c$ -Achse; (b) lokale Umgebung des dodekaedrisch koordinierten Platzes [59]

Abbildung 13a zeigt die Elementarzelle von Grossular. Die oktaedrisch koordinierten Plätze sind durch dunkelgraue, die tetraedrisch koordinierten Plätze durch hellgraue Polyeder gekennzeichnet. Abbildung 13b stellt die lokale Symmetrie eines dodekaedrisch koordinierten Platzes dar, der letztlich durch die trivalenten Seltenerd kationen wie  $\text{Ce}^{3+}$  und  $\text{Nd}^{3+}$  besetzt wird. Es wird deutlich, dass jedes Dodekaeder mit vier Tetraedern eckenverknüpft und mit zwei Tetraedern, vier Oktaedern und vier weiteren Dodekaedern kantenverknüpft ist. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Granatstruktur aus zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpften  $[\text{BO}_6]$ -Oktaedern und  $(\text{CO}_4)$ -Tetraedern besteht und darüber hinaus in achtfach koordinierten Zwischenräumen Platz für größere Kationen  $\{\text{AO}_8\}$  bietet. [194]

### 2.5.2 Nitride der allgemeinen Zusammensetzung $\text{Me}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ mit $\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$

$\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$  mit der Raumgruppe # 9 ( $C1c1$ ) entsprechend einer monoklinen Elementarzelle ist aus allseitig eckenverknüpften  $[\text{SiN}_4]$ -Tetraedern aufgebaut, die eine kovalent gebundene Raumnetzstruktur erzeugen. Dabei sind die  $[\text{SiN}_4]$ -Tetraeder so angeordnet, dass senkrecht zur  $a$ -Achse zwischen den gebildeten Schichten röhrenartige Hohlräume entstehen, die durch die  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen besetzt werden. Die lokale Symmetrie der beiden identifizierten Calciumplätze (Abbildung 14) – die auch vom  $\text{Eu}^{2+}$  besetzt werden – entspricht dabei einem überkappten Tetraeder mit der Koordinationszahl 5. Die Bindungslängen zwischen  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{N}^{3-}$  liegen hier zwischen 231,5 pm und 267,6 pm für Ca1 sowie zwischen 239,7 pm und 284,8 pm für Ca2. Ebenfalls in unmittelbarer Nähe befinden sich je zwei weitere Nitridanionen (bei Ca1 in 295,6 pm und 305,9 pm, bei Ca2 in 307,0 pm und 312,8 pm), die von den Entdeckern der Struktur aber nicht zur unmittelbaren Koordinationssphäre gerechnet werden. [195]

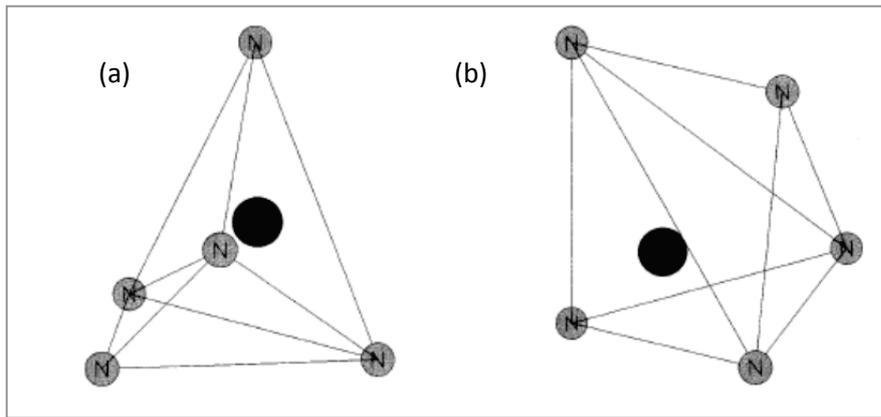


Abbildung 14. Koordinationspolyeder der beiden Calciumplätze Ca1 (a) und Ca2 (b) in  $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$  (überkappte Tetraeder) [195]

$\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$  und  $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8$  kristallisieren isotyp in der Raumgruppe # 31 ( $Pmn21$ ) entsprechend einer orthorhombischen Elementarzelle. Bauelement der kovalent gebundenen Raumnetze sind allseitig eckenverknüpfte  $[\text{SiN}_4]$ -Tetraeder, die senkrecht zur b-Achse gewellte Schichten aus Dreier-Ringen ausbilden. In Richtung der a-Achse finden sich röhrenartige Hohlräume aus Vierer- und Sechser-Ringen, wobei nur letztere durch  $\text{Sr}^{2+}$  bzw.  $\text{Ba}^{2+}$  besetzt werden. Auch hier existieren zwei verschiedene  $\text{Sr}^{2+}$  bzw.  $\text{Ba}^{2+}$ -Plätze (Abbildung 15), wobei einer der Plätze die Koordinationszahl 6 mit einer verzerrten pentagonalen Pyramide (Sr1, Ba1) und einer der Plätze die Koordinationszahl 7 mit einer verzerrten hexagonalen Pyramide (Sr2, Ba2) aufweist. Die ermittelten Abstände liegen für  $\text{Sr}^{2+} - \text{N}^{3-}$  zwischen 254 pm und 296 pm, für  $\text{Ba}^{2+} - \text{N}^{3-}$  liegen sie zwischen 268 pm und 300 pm. Auch hier befinden sich je zwei weitere Nitridanionen in der Nähe (für Sr1 in 323 pm, für Sr2 in 318 pm, für Ba1 in 317 pm, für Ba2 in 316 pm), die aber nicht zur Ermittlung der Koordinationszahl herangezogen werden. [196]

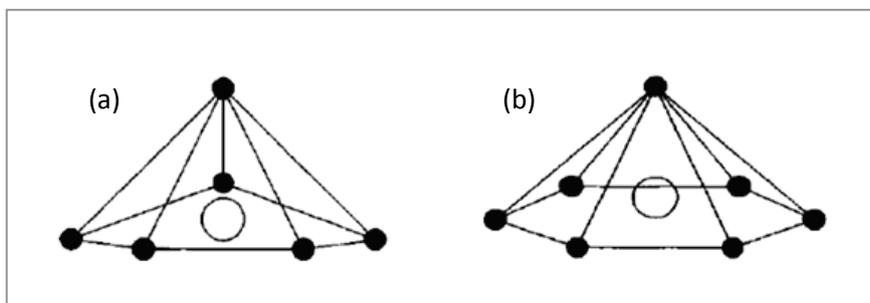


Abbildung 15. Koordinationspolyeder der beiden  $\text{Me}^{2+}$ -Plätze Me1 (a) und Me2 (b) in  $\text{Me}_2\text{Si}_5\text{N}_8$  mit  $\text{Me} = \text{Sr}, \text{Ba}$  (verzerrte pentagonale bzw. hexagonale Pyramide) [196]

## 3 Experimentelle Arbeiten

### 3.1 Präparative Arbeiten

#### 3.1.1 Synthese der Granate

Die in der Arbeit untersuchten Granate wurden über nasschemische Syntheserouten hergestellt, um Pulvervorstufen und damit auch Leuchtstoffpulver mit hoher Homogenität zu erzeugen. Dazu wurde eine salpetersaure, wässrige Lösung der in den entsprechenden stöchiometrischen Verhältnissen eingewogenen Metalloxide bzw. -nitrate mit einem Brennstoff wie 1,1,1-Tris(hydroxymethyl)aminomethan (TRIS) umgesetzt. Unter ständigem Rühren bei erhöhter Temperatur wurde das Wasser verdampft, schließlich entzündete sich das verbleibende Gemisch im Becherglas und bildete ein poröses, schwammähnliches Zwischenprodukt. Dieses wurde nach dem Trocknen im Achatmörser gemahlen und in zwei Stufen kalziniert. Abbildung 16 zeigt in einer schematischen Übersicht den Herstellungsprozess.

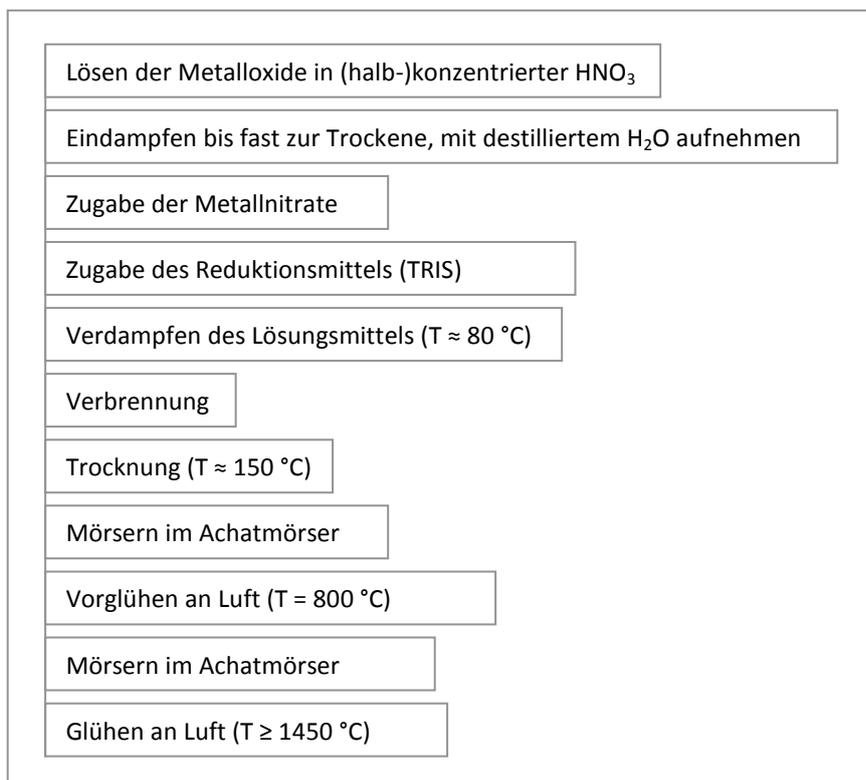
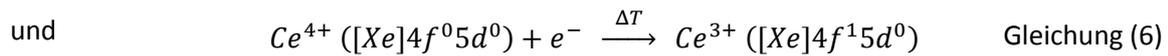


Abbildung 16. Schematische Darstellung der Synthese von Oxiden mit kubischer Granatstruktur.

Während der erste Sinterschritt in Korundtiegel bei Temperaturen um 800 °C das Austreiben möglicher Stickstoff-, Wasserstoff- und Kohlenstoffreste als NO/NO<sub>2</sub> bzw. H<sub>2</sub>O bzw. CO/CO<sub>2</sub> sowie die Ausbildung der Granatphase zum Ziel hatte, erfolgte der zweite Sinterschritt – ebenfalls in Korundtiegel und je nach Zusammensetzung bei Temperaturen oberhalb von 1450 °C – mit dem Ziel, zum Einen das Cer gemäß



von der vier- in die dreiwertige und damit lumineszierende Oxidationsstufe zu überführen und zum anderen die Kristallinität der Granatphase zu erhöhen. Nach dem finalen Kalzinieren wurden die Proben erneut im Achatmörser homogenisiert und anschließend kristallographisch und optisch charakterisiert (siehe Abschnitte 3.2 und 3.3). Eine Gesamtübersicht der hergestellten Granate einschließlich Einwaagen und Synthesebedingungen findet sich in den Anhängen A (YAG:Ce,Nd, (Y,Lu)AG:Ce,Nd und LuAG:Ce,Nd) und B (Modifizierte Granatstrukturen); Tabelle 11 zeigt eine zusammenfassende Übersicht mit den phasenrein in Granatstruktur hergestellten oxidischen Materialsystemen. Zu allen Materialsystemen wurden sowohl undotierte als auch cer- und/oder neodymdotierte Proben zur Analyse der Eigenschaften des Wirtsmaterials und des Einflusses der Dotierungen hergestellt.

Tabelle 11. Untersuchte  $Ce^{3+}$  sensibilisierte und  $Nd^{3+}$  aktivierte Oxide mit Granatstruktur (\* undotierte Proben)

Wirtsgitter	Probennummern	
	von	bis
$Y_3Al_5O_{12}$	2009-SeSch-001	004
	2010-SeSch-001	010 (004*)
	AH-001	AH-051
	AH-055	
	DK-141	DK-146
	MK-194*	
$(Y_{0,75}Lu_{0,25})_3Al_5O_{12}$	AH-075	
	DK-129	DK-134
	DK-147	DK-153
	DK169	
	AH-187*	
$(Y_{0,5}Lu_{0,5})_3Al_5O_{12}$	AH-076	
	AH-183	AH-186
	AH-188*	
$(Y_{0,25}Lu_{0,75})_3Al_5O_{12}$	AH-077	
	AH-135	AH-140
	DK-154	DK-158
	AH-170	AH-171
	AH-189*	
$Lu_3Al_5O_{12}$	AH-052	
	AH-063	AH-071
	AH-091	AH-094
	AH-096*	
	AH-107	AH-109
	DK-159	DK-168
	AH-172	AH-176
$Tb_3Al_5O_{12}$	AH-054	
$Gd_3Ga_5O_{12}$	AH-086	
	AH-100*	
$Lu_3Ga_5O_{12}$	AH-087	
	AH-099*	
$Y_3MgAl_3SiO_{12}$	AH-061	
	AH-097*	
	AH-116	AH-118
$Lu_3MgAl_3SiO_{12}$	AH-119	AH-121
	AH-190*	
$CaY_2Al_4SiO_{12}$	AH-062	
	AH-098*	
	AH-110	AH-112
$CaLu_2Al_4SiO_{12}$	AH-113	AH-115
	AH-191*	
$Y_3(Mg_{1/3}Al_{1/3}Si_{1/3})_5O_{12}$	AH-122	AH-124
	AH-192*	
$Lu_3(Mg_{1/3}Al_{1/3}Si_{1/3})_5O_{12}$	AH-125	AH-127
	AH-193*	

### 3.1.2 Synthese der (Oxy-)Nitride

Die in dieser Arbeit untersuchten Nitride und Oxynitride wurden in Festkörperreaktionen hergestellt. Dazu wurden die ggf. im Überschuss eingesetzten und entsprechend der angestrebten Zusammensetzung abgewogenen Edukte – binäre Nitride und  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  als  $\text{Nd}^{3+}$ -Quelle – im Handschuhkasten in getrockneter Stickstoffatmosphäre gründlich vermahlen, in Korundschiffchen gefüllt und in ebenfalls mit getrocknetem Stickstoff gefluteten Transportbehältern in einen Rohrofen überführt. Dort wurden die Proben unter einer  $\text{N}_2/\text{H}_2$ -Atmosphäre (90/10, Formiergas) für acht Stunden bei Temperaturen oberhalb von 1500 °C gesintert.

Die Synthese unter reduzierend wirkendem Schutzgas war aus zwei Gründen notwendig: Zum einen sind die entsprechenden oxidischen Verbindungen thermodynamisch bevorzugt – daher muss zur Verhinderung der Entstehung dieser die Synthese soweit wie möglich unter Sauerstoffausschluss erfolgen. Zum anderen muss das als Sensibilisator eingesetzte Europium im zweiwertigen Oxidationszustand gemäß  $\text{Eu}^{2+}$  bzw.  $[\text{Xe}]4f^7$  erzeugt werden, was vollständig nur in stärker reduzierender Atmosphäre gelingt. Eine Gesamtübersicht einschließlich Einwaage und Synthesebedingungen der hergestellten (Oxy-)Nitride findet sich in Anhang C; Tabelle 12 zeigt eine Übersicht der in dieser Arbeit untersuchten (Oxy-)Nitride.

Tabelle 12. Untersuchte  $\text{Eu}^{2+}$  sensibilisierte und  $\text{Nd}^{3+}$  aktivierte (Oxy-)Nitride (\* undotierte Proben)

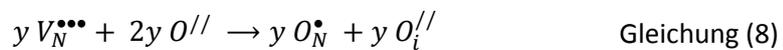
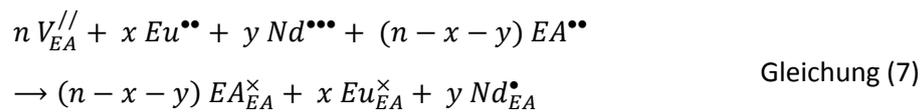
Wirtsgitter	Probennummern	
	Von	bis
$\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$	AK-N043*	
	AK-N046	
	AK-N078	
	AK-N217	AK-N218
	AK-N221	AK-N222
$\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$	AK-N044*	
	AK-N047	
	AK-N080	AK-N081
	AK-N192	
	AK-N194	
$\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8$	AK-N198	AK-N202
	AK-N045*	
	AK-N048	
	AK-N079	
	AK-N193	
	AK-N195	
	AK-N203	AK-N204
	AK-N215	AK-N216
	AK-N219	AK-N220
	AK-N223	AK-N226

Die in dieser Arbeit untersuchten – weil experimentell zugänglich – (Oxy-)Nitride weisen in ihrer kristallographischen Struktur keinen explizit dreiwertigen und damit vollumfänglich für das  $\text{Nd}^{3+}$  geeigneten Platz auf. Ein Vergleich der Ionenradien (Tabelle 13) der beteiligten Elemente in den jeweiligen Oxidationsstufen und für die ermittelten Koordinationszahlen legt den Schluss nahe, dass sowohl die divalenten Europiumionen als auch die trivalenten Neodymionen die Erdalkaliplätzte besetzen.

Tabelle 13. Ionenradien [197]

Element	Valenz	Koordinationszahl	Ionenradius (pm)
Calcium	2+	8	126
Strontium	2+	8	140
Barium	2+	8	156
Silizium	4+	4	40
Europium	2+	8	139
Neodym	3+	8	125
Stickstoff	3-	4	132
Sauerstoff	2-	4	124

Im Fall des Einbaus von  $Nd^{3+}$  anstelle eines divalenten Erdalkalikalions entsteht ein einfach positiv geladener Gitterplatz. Vorhandener Restsauerstoff sowie der Einsatz von  $Nd_2O_3$  als Edukt erlaubt eine Ladungskompensation für die beim Einbau von  $Nd^{3+}$  auf einem divalenten Gitterplatz entstehende positive Ladung durch die Substitution von bspw. einem Nitridion durch zwei Oxidionen. Die folgenden Gleichungen zeigen die Ladungskompensation in der Kröger-Vink-Notation. [198]



Während in Gleichung (7) die aus dem Einbau von  $Nd^{3+}$  auf einem Erdalkalipplatz (EA) resultierende positive Ladung erläutert wird, zeigt Gleichung (8) einen möglichen Mechanismus zur Ladungskompensation durch die Substitution von einem Nitridanion durch zwei Oxidationen, von denen eines auf einem Zwischengitterplatz (i für Interstitial) eingebaut wird und somit in Summe die negative Ladung erzeugt wird, die für die Kompensation des Einbaus von Neodym im Sinne der Elektroneutralität notwendig ist. Elementaranalysen der Proben auf ihren Stickstoff- und Sauerstoffgehalt liefern Ergebnisse, welche die aufgestellte These stützen. In Abbildung 17 sind die Sauerstoff- und Stickstoffgehalte der  $Sr_2Si_5N_8$ -Proben als Funktion der Neodymkonzentration dargestellt. Trotz der relativ großen Streuung der Ergebnisse für den Sauerstoffgehalt ist zu erkennen, dass mit steigendem Neodymgehalt auch der Sauerstoffgehalt der Pulverproben steigt.

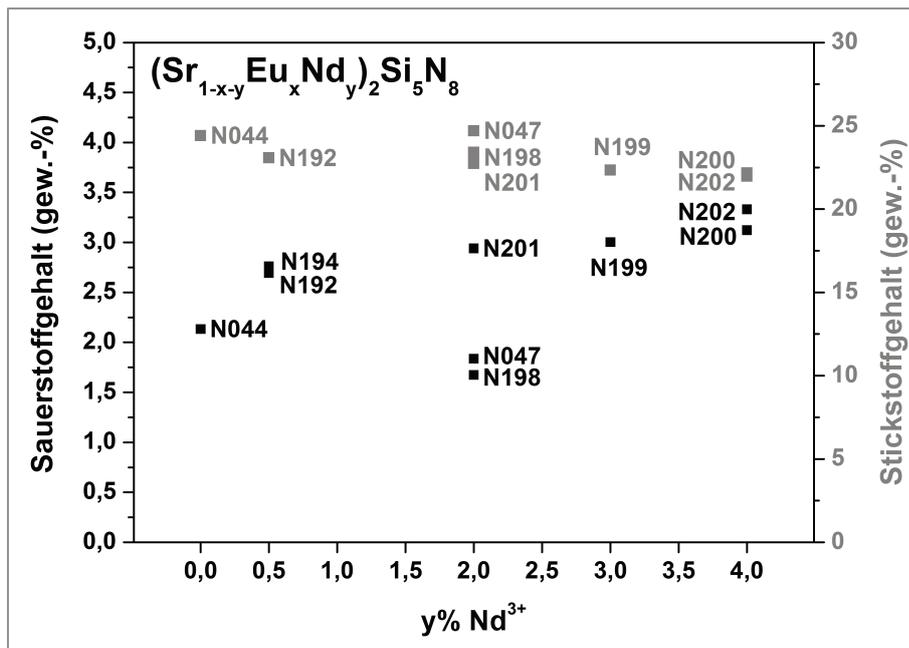


Abbildung 17. Ergebnisse der Analyse des Stickstoff- und Sauerstoffgehaltes als Funktion des  $\text{Nd}^{3+}$ -Gehaltes am Beispiel von  $(\text{Sr}_{1-x-y}\text{Eu}_x\text{Nd}_y)_2\text{Si}_5\text{N}_8$

### 3.2 Kristallstrukturanalyse mittels Röntgenpulverdiffraktometrie

Zur Analyse der kristallografischen Struktur der synthetisierten Pulverproben wurden diese der Röntgendiffraktometrie unterzogen. Dazu werden die Pulverproben unter variablen Winkeln einer monochromatischen Strahlung mit einer Wellenlänge im Bereich der Dimensionen der kristallografischen Struktur motive – hier vor allem die Abstände der Ebenen im angenommenen Kristallgitter – ausgesetzt und die auftretenden Beugungsmuster aufgezeichnet und analysiert. Über einen Abgleich der gemessenen Beugungsmuster, die in der Form der Zählrate der gebeugten Strahlung als Funktion des Einstrahlwinkels protokolliert werden, mit den in Datenbanken abgelegten Referenzen ist es möglich, die Bildung der entsprechenden kristallografischen Phase nachzuweisen.

Alle Diffraktogramme für Proben in dieser Arbeit wurden mit einem Diffraktometer des Typs Miniflex II vom Hersteller Rigaku in Bragg-Brentano-Geometrie gemessen. Die Nickel-gefilterte Kupfer- $K_\alpha$ -Strahlung weist eine Wellenlänge von 154,18 pm auf. Das Messintervall umfasst in der Regel den Bereich von  $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$  in  $0,02^\circ$ -Schritten, als Messdauer wurde eine Integrationszeit von 1 s pro Messpunkt gewählt.

### 3.3 Optische Charakterisierung

#### 3.3.1 Reflexionsspektroskopie

##### 3.3.1.1 Nutzen der Reflexionsspektroskopie

Die Messung der diffusen Reflexion an Pulverproben erlaubt Rückschlüsse auf die elektronische Struktur des Materials. Ausgangspunkt ist die Annahme, dass einfallende Photonen von einer Probe entweder (1) diese ohne Wechselwirkung durchdringen (Transmission) oder (2) unter Änderung des elektronischen Zustandes der Probe von ihr aufgenommen (Absorption) oder (3) ohne Änderung des elektronischen Zustandes der Probe zurückgestrahlt (Reflexion) werden. Die Präparation der Probe in einer unendlich dicken Schicht erlaubt die Vernachlässigung der Transmission, so dass einfallende Photonen entweder als absorbiert oder reflektiert betrachtet werden können.

Überall dort, wo die Probe Strahlung absorbiert, müssen auch Zustände entsprechender Energieabstände vorhanden sein, welche durch die Energie des absorbierten Photons ihre Besetzung ändern können. Tabelle 14 zeigt elektronische Übergänge, die optisch – also durch Absorption von Photonen passender Energie – aktiviert und somit in Reflexionsspektren identifiziert werden.

Tabelle 14. Elektronische Übergänge und deren Identifizierung im Reflexionsspektrum

Lokalisierung	Bezeichnung	Beispiele	Auswahlregeln	Effekt im Reflexionsspektrum
Wirtsmaterial	Bandkantenabsorption	Bandlücke (Ligand – Metall bzw. Valenzband – Leitungsband)	Erlaubt	Nahezu vollständige Absorption
	Energietransfer zu Defekten (Fehlstellen, Oberfläche)	Vergrauung	Erlaubt	Deutliche Abnahme der Reflexion über weiten Spektralbereich
Dotierung	Interkonfigurationsübergang	$s \leftrightarrow p$ ( $\text{Pb}^{2+}$ ) $d \leftrightarrow f$ ( $\text{Ce}^{3+}$ )	Erlaubt	Breite Banden mit hoher Absorptionsstärke
	Intrakonfigurationsübergang	$d \leftrightarrow d$ ( $\text{Cr}^{3+}$ ) $f \leftrightarrow f$ ( $\text{Eu}^{3+}$ )	Nicht erlaubt	Schmale Banden oder Linien mit sehr geringer Absorptionsstärke
Wirtsmaterial – Dotierung	Ladungsübertrag (Charge Transfer)	Ligand – Metall ( $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ ) Metall – Ligand Metall – Metall ( $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$ )	Erlaubt	Banden mit hoher Absorptionsstärke

Somit liefern die ermittelten Reflexionsspektren eine Übersicht über solche energetischen Zustände und Prozesse, die zur Absorption von Photonen führen. Diese Informationen sind für die Materialanalyse und für die Aufklärung von Lumineszenzmechanismen essentiell.

##### 3.3.1.2 Reflexionsspektroskopie im ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich

Die Messung der diffusen Reflexion wurde mit einem Spektrometer vom Typ FS 900 des Herstellers Edinburgh Instruments (Reflexionsspektrometer) durchgeführt. Das Gerät ist mit einer 450 Watt-Xenon-Entladungslampe, einem Einzelphotonen zählenden Sekundärelektronenvervielfacher vom Typ Hamamatsu R928 als Detektor, Monochromatoren vom Typ TMS300 mit entsprechenden Beugungsgittern im Czerny-Turner-Aufbau sowie einer mit  $\text{BaSO}_4$  als Weißstandard beschichteten Ulb-

richt-Kugel ausgestattet. Der verfügbare Messbereich umfasst die Wellenlängen  $250 \text{ nm} \leq \lambda \leq 800 \text{ nm}$ . Zur Ermittlung eines Reflexionsspektrums müssen zwei Messungen im Synchronmodus – also einfallende Wellenlänge entspricht der detektierten Wellenlänge – durchgeführt werden: Zum einen wird ein Weißstandard, hier  $\text{BaSO}_4$  (Sigma Aldrich, 99,99 %), gemessen, um mit Hilfe dieses Referenzspektrums die Einflüsse von Lampe, Ulbricht-Kugel und anderer Geräteparameter zu erfassen. Zum anderen wird nun die Probe unter identischen Bedingungen vermessen und dieses Spektrum schließlich mit Hilfe des Referenzspektrums gemäß Gleichung (9) korrigiert.

$$\text{Reflexion(Probe)} = \frac{\text{Synchronscan (Probe)}}{\text{Synchronscan (BaSO}_4\text{)}} \quad \text{Gleichung (9)}$$

Die Pulverproben wurden dazu in die entsprechenden Probenhalter aus Teflon präpariert und durch Kompaktierung mit einem Papiertuch an der Oberfläche so strukturiert wie auch das  $\text{BaSO}_4$  als Weißstandard. Die eigentliche Messung sowohl von Weißstandard als auch Probe erfolgte in zwei Schritten: Der Wellenlängenbereich von 250 bis 500 nm wurde ohne Filter zwischen Anregungsmonochromator und Ulbrichtkugel gemessen, während für den längerwelligen Bereich von 480 bis 800 nm ein 455-nm-Langpassfilter verwendet wurde. Die beiden Teilspektren wurden dann an geeigneter Stelle im Überlappungsbereich zwischen 480 und 500 nm ohne weitere Korrektur zusammengefügt.

### 3.3.1.3 Reflexionsspektroskopie im Vakuum-ultravioletten Spektralbereich

Eine Erweiterung der Reflexionsspektroskopie in den Vakuum-ultravioletten (VUV) Spektralbereich stellt höhere Anforderungen an die Messtechnik, da unterhalb von 200 nm die bekannten hochreflektiven Weißstandards wie  $\text{BaSO}_4$  oder  $\text{CaCO}_3$  selbst absorbieren. Außerdem absorbieren sowohl der Wasserdampf wie auch der Sauerstoff in der Luft Strahlung mit Wellenlängen unterhalb von 200 nm. Die hier angewendete Methode unter Nutzung eines Edinburgh Instruments Spektrometer vom Typ FS920 umgeht die genannten Probleme und beruht auf einer modifizierten Messmethodik. [199]

Als Strahlungsquelle kommt eine Deuterium-Lampe (DS-775) zum Einsatz, außerdem wird mit Hilfe einer Turbomolekularpumpe (Pfeiffer TMH071P) der VUV-Anregungsmonochromator (Acton Research Corp. VM504) evakuiert, um die Transparenz für Wellenlängen unterhalb von 200 nm sicherzustellen. Mit Hilfe eines über gesamten VUV- und UV-Spektralbereich absorbierenden und im UV- oder sichtbaren Spektralbereich emittierenden Lumineszenzkonversionsmaterials wie  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$  (Abbildung 18) gelingt es, die von der Probe nicht absorbierten und somit reflektierten VUV- und UV-Photonen zu blauen Photonen zu konvertieren und einer Messung mit standardmäßigem Monochromator und Detektor – das heißt hier nicht-evakuiert – zugänglich zu machen.

Die Pulverproben wurden dazu in die entsprechenden Probenhalter aus Teflon präpariert und durch Kompaktieren mit einem Papiertuch an der Oberfläche so strukturiert wie auch das  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$  als Referenzleuchtstoff. Die zu wählende Emissionswellenlänge entspricht der Emissionswellenlänge des  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ , nämlich 450 nm; außerdem wird zwischen Probenkammer und Emissionsmonochromator ein Langpassfilter mit einer Bandkante von 410 nm platziert. Die Probenkammer einschließlich der für die Messungen verwendeten Ulbricht-Kugel wird mit getrocknetem Stickstoff

(99,999 %) gespült. Jetzt wird von der Probe in einer mit dem Referenzleuchtstoff beschichteten Ulbricht-Kugel ein Anregungsspektrum von 120 bis 220 nm gemessen. Vervollständigt wird die Messung durch die Aufnahme eines Anregungsspektrums von 200 bis 400 nm ohne Stickstoffspülung, d.h. in Luft, wobei schließlich die beiden Teilspektren ohne Skalierung zu einem Anregungsspektrum von 120 bis 400 nm zusammengeführt werden.

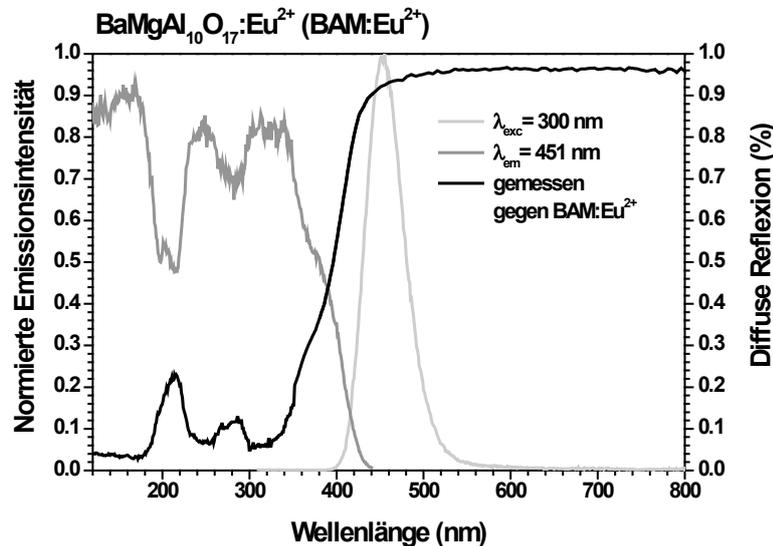


Abbildung 18. Emissions- (schwarz), Anregungs- (dunkelgrau) und Reflexionsspektrum (hellgrau) des zur Messung der VUV-Reflexion genutzten Referenzleuchtstoffes  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$

Das bei der Messung der Probe aufgenommene Anregungsspektrum für  $120 \text{ nm} \leq \lambda \leq 400 \text{ nm}$  bei der Emissionswellenlänge des Referenz-Leuchtstoffes (hier: 450 nm) zeigt die blaue BAM-Emission nur in den Wellenlängenbereichen, in denen die zu messende Probe die Strahlung reflektiert und so überhaupt Photonen zur Anregung der blauen  $\text{Eu}^{2+}$ -Emission auf den Referenzleuchtstoff treffen. Um schließlich zu einem VUV-Reflexionsspektrum zu gelangen, muss eine zweite Messung mit dem Referenzleuchtstoff im Probenträger unter sonst identischen Bedingungen durchgeführt werden, mit Hilfe derer die Einflüsse von Lampe und Messaufbau wie in Gleichung 10 gezeigt korrigiert werden.

$$\text{Reflexion (Probe)} = \frac{\text{Anregungsscan mit } \lambda_{\text{em,Referenz}} \text{ (Probe)}}{\text{Anregungsscan mit } \lambda_{\text{em,Referenz}} \text{ (Referenz)}} \quad \text{Gleichung (10)}$$

Im Ergebnis liegt dann ein Reflexionsspektrum auch für den Wellenlängenbereich vor, der mit dem standardmäßigen Reflexionsspektrometer nicht zugänglich wäre.

### 3.3.2 Lumineszenzspektroskopie

#### 3.3.2.1 Nutzen der Lumineszenzspektroskopie

Eine fundamentale Fragestellung im Bereich der Lumineszenzmaterialien wird durch die energieaufgelöste bzw. wellenlängenabhängige Spektroskopie untersucht: Die Antwort auf die Frage, aus welcher Anregungsenergie bzw. -wellenlänge welche Emission resultiert, liefern Anregungs- und Emissionsspektren. Während für erstere die Anregungswellenlänge variiert und für eine feste Emissionswellenlänge die entsprechende Emissionsintensität aufgezeichnet wird, bildet ein Emissionsspektrum

die Emissionsintensität für verschiedene Wellenlängen als Funktion einer festen Anregungswellenlänge ab. Die so gewonnenen Daten erlauben ebenfalls Einsicht in die elektronische Struktur eines Leuchtstoffes und erweitern das in den Reflexionsspektren gewonnene Bild dahingehend, dass hiermit die Prozesse beobachtet werden können, die letztlich in der Emission von Photonen (strahlende Prozesse) resultieren. [111]

Die zeitabhängige Lumineszenzspektroskopie erlaubt die Analyse der Kinetik strahlender Prozesse. Bei der Messung von Abklingzeiten wird untersucht, innerhalb welcher Zeitspanne nach einem Anregungspuls die Lumineszenzintensität auf einen definierten Wert wie bspw.  $1/10$  oder  $1/e$  abgeklungen ist. Diese Messung erlaubt die Bestimmung der für den jeweiligen Aktivator in dem jeweiligen Wirtsmaterial typischen Abklingzeit, die für quantenmechanisch vollständig erlaubte Übergänge bei einigen (zehn) Nanosekunden und für quantenmechanisch verbotene Übergänge bei einigen hundert Mikro- bis hin zu Millisekunden liegen kann. [112]

Vor dem Hintergrund einer potenziellen Anwendung in leuchtstoffkonvertierten LEDs kommt der Temperaturabhängigkeit der Lumineszenzeigenschaften eine besondere Bedeutung zu. Typische Temperaturen am Halbleiterchip liegen bei 150 bis 180 °C, sodass für den Einsatz nur solche Leuchtstoffe in Frage kommen, deren Lumineszenzeigenschaften zumindest bis zu diesem Temperaturbereich nicht oder nur wenig temperaturabhängig sind. Hintergrund des als ‚thermische Löschung‘ bezeichneten Effektes ist die mit der Temperatur zunehmende Dissipation der Anregungsenergie über Phononen – also über nicht-strahlende Prozesse. Sobald die thermische Energie den Bereich der Phononenfrequenzen des Wirtsmaterials erreicht, konkurrieren die strahlenden Prozesse mit der Relaxation über Gitterschwingungen. Darüber hinaus ist die Analyse der Temperaturabhängigkeit der Lumineszenzeigenschaften für Sensibilisator-Aktivator-Systeme mit dem angestrebten Energietransfer wesentlicher Bestandteil der Analyse der Wechselwirkungen zwischen Sensibilisator und Aktivator. [43]

### *3.3.2.2 Verfügbare Messaufbauten des modularen Spektrometersystems*

Zur übersichtlichen Darstellung der nutzbaren Optionen des verfügbaren Spektrometersystems – wie das Reflexionsspektrometer basierend auf einem Gerät vom Typ FS 900 des Herstellers Edinburgh Instruments – sind in Tabelle 15 die verfügbaren Anregungsquellen, Messaufbauten in der Probenkammer sowie die Emissionsmonochromatoren und Detektoren aufgeführt. Diese Darstellung erlaubt in der Folge, die genutzten Messparameter in einer reduzierten Form zu referenzieren.

Tabelle 15. Modulares Spektrometersystem für Lumineszenzmessungen (Kursiv: Benennung im weiteren Text)

<b>Anregungsquelle</b>	Edinburgh Instruments EPL-445 <i>Blaue ps-Laserdiode</i> $t_{\text{puls}} = 74 \text{ ps}$ $2 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1} \leq n_{\text{Pulse}} \leq 2 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ $\lambda = 445 \text{ nm}$ $P = 5 \text{ mW}$	Edinburgh Instruments $\mu\text{F920H}$ <i><math>\mu\text{s}</math>-Blitzlampe</i> $t_{\text{puls}} \approx 1 \mu\text{s}$ $0,1 \text{ s}^{-1} \leq n_{\text{Pulse}} \leq 100 \text{ s}^{-1}$ $200 \text{ nm} \leq \lambda \leq 900 \text{ nm}$ $P = 60 \text{ W}$	Osram XBO 450 W / OFR <i>Xenonbogenlampe</i> (Korrektur über Referenzdetektor) $200 \text{ nm} \leq \lambda \leq 1600 \text{ nm}$ $P = 450 \text{ W}$	Fianium WL-SC-450-4 <i>Weißer cw-Laser</i> $t_{\text{puls}} \approx 6 \text{ ps}$ $n_{\text{Pulse}} = 4 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ $450 \text{ nm} \leq \lambda \leq 2400 \text{ nm}$ $P_{\text{opt}} > 4 \text{ W} (> 2 \text{ mW/nm})$	Coherent OBIS 445LX <i>Blauer cw-Diodenlaser</i> $t_{\text{puls}} \approx 5 \text{ ps}$ $n_{\text{Pulse}} = 1,5 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ $\lambda = 445 \text{ nm}$ $P_{\text{output}} = 75 \text{ mW}$
<b>Anregungsmonochromator</b>	Bentham TMS 300 <i>Anregungsgitter</i> 1800 Linien/mm $200 \text{ nm} \leq \lambda \leq 900 \text{ nm}$				
<b>Probenkammer</b>	Edinburgh Instruments <i>Aluminium-Probenteller</i> $T \approx 298 \text{ K}$ (Raumtemperatur) Spiegeloptik Optional: Langpassfilter	Oxford Instruments MicrostatN <i>Kupfer-Probenteller</i> $77 \text{ K} \leq T \leq 500 \text{ K}$ Spiegeloptik Optional: Langpassfilter	Eigenkonstruktion <i>Silber-Probenhalter</i> $T \approx 298 \text{ K}$ (Raumtemperatur) 45°-Geometrie (ohne Spiegel) Optional: Langpassfilter		
<b>Emissionsmonochromator</b>	Bentham TMS 300 <i>VIS-Gitter</i> 1200 Linien/mm $350 \text{ nm} \leq \lambda \leq 1200 \text{ nm}$		Bentham TMS 300 <i>NIR-Gitter</i> 830 Linien/mm $500 \text{ nm} \leq \lambda \leq 1800 \text{ nm}$		
<b>Detektor</b>	Hamamatsu R2658P <i>VIS-Detektor</i> Einzelphotonen zählender Photoelektronenvervielfacher $185 \text{ nm} \leq \lambda \leq 1010 \text{ nm}$		Hamamatsu G8605-25 <i>NIR-Detektor</i> (In,Ga)As-pin-Diode $900 \text{ nm} \leq \lambda \leq 1650 \text{ nm}$		

### 3.3.2.3 Energieaufgelöste Spektroskopie: Anregungs- und Emissionsspektren

In Abhängigkeit vom zu untersuchenden Messbereich wurde für die Aufnahme der Anregungs- und Emissionsspektren einer der beiden in Tabelle 16 dargestellten Messaufbauten verwendet, je nachdem ob die Emission im Bereich von  $350 \text{ nm} \leq \lambda \leq 1000 \text{ nm}$  oder  $900 \text{ nm} \leq \lambda \leq 1650 \text{ nm}$  zu detektieren ist.

Tabelle 16. Messaufbau für Anregungs- und Emissionsspektren

<b>Messbereich</b>	$350 \text{ nm} \leq \lambda \leq 1000 \text{ nm}$	$900 \text{ nm} \leq \lambda \leq 1650 \text{ nm}$
<b>Anregungsquelle</b>	Xenonbogenlampe	Weißer cw-Laser
<b>Anregungsmonochromator</b>	Anregungsgitter	
<b>Probenkammer</b>	Aluminium-Probenteller	
<b>Emissionsmonochromator</b>	VIS-Gitter	NIR-Gitter
<b>Detektoren</b>	VIS-Detektor	NIR-Detektor

Aufgrund der vergleichsweise geringen Empfindlichkeit des NIR-Detektors wurde für die Messung der NIR-Emission ein weißer Laser verwendet, um über die erhöhten Anregungsdichten eine ausreichende Signalintensität zu erreichen. Um für diesen Messaufbau den Nachweis der Linearität der Lumineszenzeigenschaften von der Anregungsdichte nachzuweisen, wurden außerdem Emissionsspektren mit verschiedenen Anregungsdichten gemessen. Neben dem erwähnten weißen Laser wurden weitere Messungen unter hohen Anregungsdichten mit Hilfe eines blauen cw-Diodenlasers durchgeführt, der unter Fokussierung im gegebenen Messaufbau Anregungsdichten bis zu  $800 \text{ W/mm}^2$  ermöglicht. Während die Laserleistung im Fall der Messung mit dem weißen Laser über ein Leistungsmessgerät (Coherent Thermopile Power Meter 300-2100 N) eingestellt wurde, erfolgt die Regelung des blauen cw-Diodenlasers über die elektronische Steuerung in Kombination mit der Vermessung des Strahldurchmessers auf dem Probenträger und unter Anwendung eines Korrekturfaktors für die Reflexionsverluste an der Linse. In Tabelle 17 und Tabelle 18 sind die jeweiligen Konfigurationen des Spektrometernaufbaus angegeben.

Tabelle 17. Messaufbau für die Emissionsmessungen unter variabler Anregungsdichte mit weißem Laser

<b>Messbereich</b>	$350 \text{ nm} \leq \lambda \leq 1000 \text{ nm}$	$900 \text{ nm} \leq \lambda \leq 1650 \text{ nm}$
<b>Anregungsquelle</b>	Weißer cw-Laser	
<b>Anregungsmonochromator</b>	Anregungsgitter	
<b>Probenkammer</b>	Aluminium-Probenteller + Leistungsmessgerät	
<b>Emissionsmonochromator</b>	VIS-Gitter	NIR-Gitter
<b>Detektoren</b>	VIS-Detektor	NIR-Detektor

Tabelle 18. Messaufbau für die Emissionsmessungen unter variabler Anregungsdichte mit blauem cw-Diodenlaser

<b>Messbereich</b>	$350 \text{ nm} \leq \lambda \leq 1000 \text{ nm}$	$900 \text{ nm} \leq \lambda \leq 1650 \text{ nm}$
<b>Anregungsquelle</b>	Blauer cw-Diodenlaser	
<b>Anregungsmonochromator</b>	Anregungsgitter	
<b>Probenkammer</b>	Silber-Probenhalter (45 °-Geometrie ohne Spiegel)	
<b>Emissionsmonochromator</b>	VIS-Gitter	NIR-Gitter
<b>Detektoren</b>	VIS-Detektor	NIR-Detektor

Zur Unterdrückung von Beugungseffekten höherer Ordnung am Gitter im Emissionsmonochromator und damit der Verfälschung der Messungen wurden diese unter Zuhilfenahme von Langpassfiltern durchgeführt. Bei den Anregungsmessungen wurde derjenige aus den verfügbaren Filtern gewählt, dessen Bandkante mindestens 20 nm kleiner als die detektierte Emissionswellenlänge ist. Für die Emissionsmessungen wurde dementsprechend derjenige Filter genutzt, dessen Bandkante mindestens 20 nm größer als die eingestellte Anregungswellenlänge ist. Sofern der Messbereich für das Emissionsspektrum auch die dreifache Anregungswellenlänge enthält, wurden die Emissionsspektren in mehreren Teilspektren aufgenommen werden, wobei die längerwellige Messung unter Nutzung eines weiteren Langpassfilters mit einer Bandkante mindestens 20 nm unterhalb der doppelten Anregungswellenlänge durchgeführt wird.

#### 3.3.2.4 Zeitaufgelöste Spektroskopie: Abklingkurven

Ein zur Aufnahme von Abklingkurven geeigneter Detektor steht nur für den Bereich bis 1000 nm zur Verfügung, der vorhandene NIR-Detektor lässt keine zeitaufgelösten Messungen zu. Während der angeregte  $\text{Eu}^{2+}$ -Zustand typischerweise Lebensdauern von  $\pm 1 \mu\text{s}$  aufweist, liegen die Abklingzeiten für  $\text{Nd}^{3+}$  bei Werten um  $100 \mu\text{s}$ . Daraus ergibt sich die Notwendigkeit, jeweils passende Anregungsquellen – hier eine ps-Laserdiode für die  $\text{Eu}^{3+}$ -Emission und eine  $\mu\text{s}$ -Blitzlampe für die  $\text{Nd}^{3+}$ -Emission – auszuwählen, um aussagekräftige Messergebnisse zu erhalten. Tabelle 19 zeigt die genutzten Module des Fluoreszenzspektrometers.

Tabelle 19. Messaufbau für die Messung von Abklingkurven

<b>Messbereich</b>	350 nm ≤ λ ≤ 1000 nm (λ <sub>em</sub> (Eu <sup>2+</sup> ) = 620 nm; λ <sub>em</sub> (Nd <sup>3+</sup> ) = 906 nm)	
<b>Anregungsquelle</b>	Blaue ps-Laserdiode	μs-Blitzlampe
<b>Anregungsmonochromator</b>	Anregungsgitter	
<b>Probenkammer</b>	Aluminium-Probenteller	
<b>Emissionsmonochromator</b>	VIS-Gitter	
<b>Detektoren</b>	VIS-Detektor	

Über Abklingkurven bei Raumtemperatur hinaus wurden außerdem auch Abklingkurven bei Temperaturen zwischen 77 und 500 K gemessen, dazu siehe Abschnitt 3.3.2.5.

### 3.3.2.5 *Temperaturaufgelöste Spektroskopie: Thermische Löschung*

Mit dem für die Kühlung durch flüssigen Stickstoff ausgelegten Probenhalter können Lumineszenzmessungen im Temperaturbereich von 77 bis 500 K durchgeführt werden. Da sich der Kupfer-Probenteller in einem isolierten sowie kühl- und heizbaren Gehäuse befindet und darüber hinaus die Pulverprobe zu Sicherstellung einer homogenen Temperaturverteilung möglichst dünn präpariert werden muss, liegt die Signalintensität deutlich unterhalb der bei Standardmessungen im Aluminium-Probenteller erreichbaren. Vor diesem Hintergrund waren aussagekräftige Messungen nur in Kombination mit dem wesentlich empfindlicheren VIS-Detektor möglich. Der entsprechende Messaufbau ist in Tabelle 20 dargestellt.

Tabelle 20. Messaufbau für temperaturabhängige Messungen

<b>Messbereich</b>	350 nm ≤ λ ≤ 1000 nm	
<b>Anregungsquelle</b>	Xenonbogenlampe	
<b>Anregungsmonochromator</b>	Anregungsgitter	
<b>Probenkammer</b>	Kupfer-Probenteller	
<b>Emissionsmonochromator</b>	VIS-Gitter	
<b>Detektoren</b>	VIS-Detektor	

Neben der Messung der Emissionsspektren bei verschiedenen Temperaturen wurden außerdem auch Abklingkurven bei unterschiedlichen Temperaturen unter Nutzung des temperierbaren Kupfer-Probentellers (siehe 3.3.2.4) gemessen und ausgewertet.

### 3.3.3 Bestimmung der externen Photolumineszenzquantenausbeute

Ein zentrales Kriterium für die Evaluation von Lumineszenzkonversionsmaterialien ist die externe Photolumineszenzquantenausbeute (im Folgenden auch Quantenausbeute bzw. QA). Die in dieser Arbeit untersuchten Materialien können hinsichtlich ihrer Quantenausbeute auf Grund der Lumineszenzeigenschaften in Verbindung mit dem verfügbaren Equipment nur in einem mehrstufigen Verfahren analysiert werden. Zunächst wird mit Hilfe der Absolutmethode [119–121, 200, 201] die Quantenausbeute für die Emission im sichtbaren Spektralbereich bestimmt. Dazu werden in einer mit BaSO<sub>4</sub> beschichteten Ulbricht-Kugel Emissionsspektren von Probe und hochreflektivem Referenzmaterial (hier: BaSO<sub>4</sub>) aufgenommen, deren Messbereich sowohl die Anregungswellenlänge  $\lambda_1 \leq \lambda_{\text{exc}} \leq \lambda_2$  als auch den Emissionsbereich mit  $\lambda_2 \leq \lambda_{\text{em}} \leq \lambda_3$  umfasst. Die Messung in der Ulbricht-Kugel erlaubt die Annahme, dass die von der Anregungsquelle kommenden Photonen entweder absorbiert und ggf. konvertiert oder reflektiert werden. Die Vergleichsmessung mit dem Weißstandard dient zur Ermittlung des Einflusses der Ulbricht-Kugel und des Messaufbaus. Die Quantenausbeute ist als Verhältnis von emittierten Photonen ( $N_{\text{em}}$ ) zu absorbierten Photonen ( $N_{\text{abs}}$ ) definiert (siehe Gleichung 11). Somit kann aus dem Verhältnis der Differenz der Integrale des ersten Intervalls (Anregung) auf die absorbierten und der Differenz der Integrale des zweiten Intervalls (Emission) auf die Konversionseffizienz des jeweiligen Leuchtstoffs geschlossen werden.

$$QA = \frac{N_{\text{em}}}{N_{\text{abs}}} = \frac{\int_{\lambda_2(\text{Probe})}^{\lambda_3(\text{Probe})} I(\lambda) d\lambda - \int_{\lambda_2(\text{Referenz})}^{\lambda_3(\text{Referenz})} I(\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda_1(\text{Referenz})}^{\lambda_2(\text{Referenz})} I(\lambda) d\lambda - \int_{\lambda_1(\text{Probe})}^{\lambda_2(\text{Probe})} I(\lambda) d\lambda} \quad \text{Gleichung (11)}$$

Eine vergleichbare Messung für den (nah-)infraroten Spektralbereich ist mit dem gegebenen Messaufbau nicht möglich, so dass zur Bestimmung der NIR-Quantenausbeuten das in Abschnitt 4.1.2.5 beschriebene Verfahren zunächst mit bekannten Materialien entwickelt und dann für neue Materialien angewendet wurde. Die Proportionalität von Emissionsintegral zur Quantenausbeute erlaubt, die für einen Teilbereich eines Emissionsspektrums bestimmte Quantenausbeute auf die anderen Bereiche zu übertragen. Durch die entsprechend skalierte Verknüpfung von Emissionsspektren, die mit verschiedenen Messaufbauten aufgenommen wurden, entsteht die Datenbasis, die dann auch die Ermittlung einer Gesamt- bzw. NIR-Quantenausbeute erlaubt.

### 3.3.4 Infrarotspektroskopie

#### 3.3.4.1 Nutzen der Infrarotspektroskopie

Während bei der optischen Spektroskopie im ultravioletten, sichtbaren und nahinfraroten Spektralbereich in der Regel elektronische Übergänge angeregt werden, beruht die Infrarotspektroskopie (IR-Spektroskopie) auf der Analyse der Wechselwirkung von infraroter Strahlung mit verschiedenen Schwingungszuständen im Molekül oder Festkörper. Die Absorption von IR-Photonen bestimmter Energie kann zur Anregung von Molekül- oder Atombindungen führen, so dass sich für bestimmte Bindungstypen spezifische Absorptionsmuster ergeben. In der Analyse von Festkörpern können mithilfe der IR-Spektroskopie die Energien der Gitterschwingungen (bzw. der entsprechenden Phono-

nen) bestimmt werden, die je nach energetischer Lage der strahlenden Übergänge mit diesen in Konkurrenz treten und die Lumineszenz über phononenassistierte strahlungslose Relaxation löschen können.

Da für diese Arbeit nicht die exakte quantitative Auswertung der IR-Spektren, sondern die Lage der Absorptionsbanden von Interesse ist, wurden die Pulverproben gemäß der diffusen Reflexionsfouriertransformationsinfrarotspektroskopie (DRIFTS) vermessen. Diese Technik erlaubt die Messung stark streuender und/oder absorbierender Proben, wie es auch Leuchtstoffpulver sind. Durch Detektion von sowohl der an der Oberfläche spiegelnd als auch der diffus, mehrfach gestreuten und dann reflektierten Strahlung und Abgleich mit dem Spektrum des Strahlers kann ein qualitatives Reflexionsspektrum aufgenommen werden. [202]

#### *3.3.4.2 Bestimmung der IR-aktiven Phononenfrequenzen*

Zur Aufnahme von IR-Spektren der präparierten Pulverproben stand ein IR-Spektrometer vom Hersteller Perkin-Elmer, Typ Spectrum 100, zur Verfügung. Für die Messung wird die getrocknete und gemörserte Probe im Verhältnis von 1:50 mit getrocknetem KBr vermahlen und anschließend in Reflexion vermessen. Als Referenz dient eine Messung von reinem KBr, das analog zur Probe vorbereitet werden muss. Besondere Bedeutung kommt dabei der Präparation einer reproduzierbaren Probenoberfläche zu, um vergleichbare Messbedingungen zu erreichen. Dazu sollten die Partikelmorphologie von Probe und KBr nach Möglichkeit weitestgehend übereinstimmen, um ähnliche Reflexions- und Streueigenschaften zu gewährleisten. Desweiteren muss für jede Messung der Fokus neu justiert werden, um auch ohne Ulbrichtkugel die entsprechende Signalintensität am Detektor zu gewährleisten. Aus dem korrigierten IR-Reflexionsspektrum können dann direkt oder nach einer Kubelka-Munk-Transformation [203–206] aus dem entsprechenden Absorptionsspektrum die IR-aktiven Phononenfrequenzen [207–210] ermittelt werden.

## 4 Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Ce<sup>3+</sup>-sensibilisierte und Nd<sup>3+</sup>-aktivierte Granate

#### 4.1.1 Vorbemerkungen

Wesentlicher Bestandteil der vorliegenden Dissertation war die Erarbeitung einer Methode zur Bestimmung der externen Quantenausbeute von Infrarotleuchtstoffen basierend zum einen auf der verfügbaren apparativen Ausstattung und zum anderen auf den Lumineszenzeigenschaften der untersuchten Aktivatoren. Um das Messverfahren beurteilen zu können, wurde zunächst das lange bekannte Lumineszenzkonversionsmaterial Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce<sup>3+</sup>,Nd<sup>3+</sup> als Modellverbindung gewählt. [38, 182–191, 211–213] YAG:Ce,Nd ist deshalb gut geeignet, weil dazu eine breite Datenbasis vorliegt, die eine Validierung der im Folgenden dargestellten Prozessschritte für die Bestimmung der externen Quantenausbeute erlaubt. Nach einer Konzentrationsoptimierung wurde ein Standardverfahren zur Aufbereitung der Messdaten und der daraus zu ermittelnden externen Quantenausbeute erarbeitet, das auch auf andere IR-Aktivatoren anwendbar ist, sofern diese die später dargestellten Voraussetzungen erfüllen.

Die Suche nach modifizierten oxidischen cer- und neodymkodierten Granatstrukturen war abgesehen von einigen Veröffentlichungen zu (Y,Lu)<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> wenig ergiebig. In dieser Arbeit wurden eine Vielzahl von bekannten oxidischen granatähnlichen Verbindungen, die mit Ce<sup>3+</sup> sensibilisiert und Nd<sup>3+</sup> aktiviert sind, untersucht und auf Grundlage der Ergebnisse Struktur-Eigenschaft-Beziehungen abgeleitet. Eine Übersicht über die analysierten Wirtsmaterialien findet sich in Tabelle 11.

#### 4.1.2 Untersuchungen an (Lu,Y)<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce<sup>3+</sup>,Nd<sup>3+</sup>

##### 4.1.2.1 Vorbemerkung

Die in diesem Abschnitt beschriebenen Ergebnisse sind bereits veröffentlicht und 2015 in der begutachteten (engl. peer-reviewed) Fachzeitschrift „Journal of Luminescence“ erschienen. Die genaue Referenz lautet J. Lumin. 158 (2015) 365.

##### 4.1.2.2 Kristallografische und optische Qualitätsanalyse der (Lu,Y)AG-Proben

Alle hergestellten Proben wurden durch Röntgenpulverdiffraktometrie auf ihre kristallografische und durch Reflexionsspektroskopie auf ihre optische Qualität hin untersucht. An dieser Stelle soll die Darstellung unter Beachtung der Prämisse einer kompakten Darstellung der wesentlichen Ergebnisse auf eine Auswahl von Diffraktogrammen beschränkt werden. Dies ist auch deshalb sinnvoll, weil die Granate mit der Zusammensetzung (Y,Lu)<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> überaus stabile und sich leicht bildende Oxide in einer lückenlosen Mischkristallreihe darstellen.

Abbildung 19 zeigt für eine festgelegte Konzentration an Ce<sup>3+</sup> (1,5 atom-%) und Nd<sup>3+</sup> (2 atom-%) die Ergebnisse der kristallografischen Analyse von Granaten mit variierendem Yttrium-Lutetium-Verhältnis. Für alle Proben stimmen die aufgenommenen Pulverdiffraktogramme mit den angegebene-

nen Referenzen überein; Sekundärphasen sind nicht erkennbar. Die Substitution von  $Y^{3+}$  ( $r_{KZ8} = 115,9 \text{ pm}$ ) durch  $Lu^{3+}$  ( $r_{KZ8} = 111,7 \text{ pm}$ ) führt aufgrund des etwas kleineren Ionenradius zu einer Verringerung der Gitterkonstanten. Dies hat wiederum zur Folge, dass die beobachteten Beugungswinkel erwartungsgemäß zu größeren 2-Theta-Werten verschoben sind.

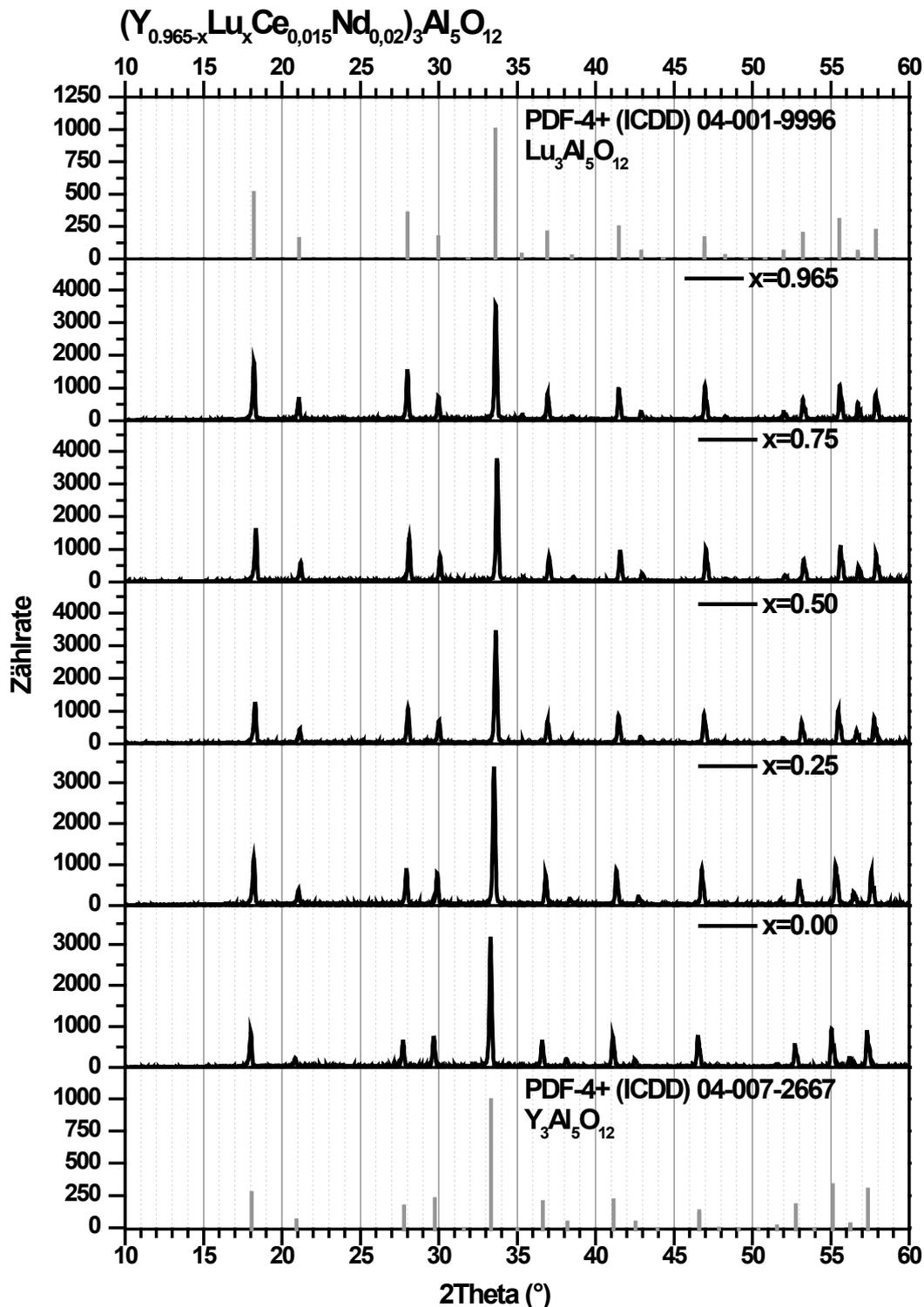


Abbildung 19. Röntgenpulverdiffraktogramme von Proben der Zusammensetzung  $(Y_{0.965-x}Lu_xCe_{0.015}Nd_{0.02})_3Al_5O_{12}$  mit  $x = 0; 0,25; \dots; 0,965$

Mit Hilfe von Reflexionsspektren wurden die synthetisierten Materialien ebenfalls auf ihre Qualität hin analysiert. Abbildung 20 zeigt neben den Reflexionsspektren der dotierten Proben (20a), deren

Pulverdiffraktogramme in Abbildung 19 dargestellt sind, auch die Reflexionsspektren von undotierten Verbindungen (20b) aus der (Lu,Y)AG-Mischkristallreihe.

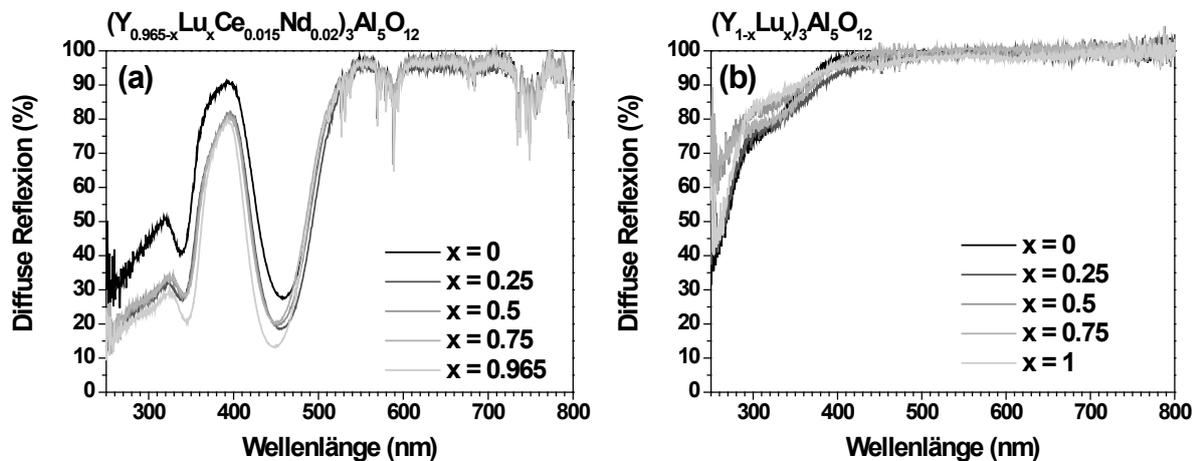


Abbildung 20. Reflexionsspektren von Proben der Zusammensetzung  $(Y_{0,965-x}Lu_xCe_{0,015}Nd_{0,02})_3Al_5O_{12}$  (a) und den entsprechenden undotierten Proben (b) mit  $x = 0; 0,25; \dots; 0,965$  bzw. 1

Bei einem Reflexionsgrad von nahezu 100 % über den gesamten sichtbaren Spektralbereich für die undotierten Proben kann davon ausgegangen werden, dass diese nur sehr geringe Defektdichten aufweisen und somit nicht nur kristallographisch, sondern auch optisch von hoher Qualität sind. Die in den Reflexionsspektren der dotierten Proben sichtbare breite Absorptionsbande des  $Ce^{3+}$  im Bereich um 450 nm ist die Ursache für gelbe Körperfarbe. Proben mit einer reinen  $Ce^{3+}$ -Dotierung sind intensiv gelb, während die  $Nd^{3+}$ -Kodotierung in weniger intensiv gelben Proben resultiert. Die im sichtbaren Spektralbereich liegenden Absorptionsbanden des  $Nd^{3+}$  verringern über einen weiten Bereich im sichtbaren Spektrum die Reflexion und sorgen so für einen geänderten Farbeindruck. Vor dem Hintergrund, dass diese Absorptionslinien deutlich identifizierbar sind und zwischen den Multipletts die Reflexion auf nahezu 100 % ansteigt, kann auch bei diesen Proben von einer hoher optischer Qualität einhergehend mit sehr geringen Defektdichten ausgegangen werden.

Bei der genauen Analyse der Reflexionsspektren von undotiertem (Y,Lu)AG in Abbildung 20b fallen bei den Proben angedeutete Absorptionsbanden bei 350 und 450 nm auf. Diese rühren von einer Kontamination mit Spuren von  $Ce^{3+}$  her, welche aus der Benutzung eines kontaminierten Ofens herühren können.

#### 4.1.2.3 Lumineszenzspektroskopie

Erwartungsgemäß können sowohl in den Lumineszenz- als auch in den Reflexionsspektren die typischen  $Ce^{3+}$ - und  $Nd^{3+}$ -Charakteristika identifiziert werden. Im Folgenden werden die in den Spektren sichtbaren Banden bzw. Linien an den Messungen der Probe AH-051 mit der Zusammensetzung  $(Y_{0,965}Ce_{0,015}Nd_{0,02})_3Al_5O_{12}$  zugeordnet. Abbildung 21 zeigt das entsprechende Reflexionsspektrum. Deutlich sind zwei unterschiedliche Arten von Absorptionsbanden zu erkennen: zum einen breite Banden bei 350 und 450 nm, die den erlaubten Interkonfigurationsübergängen des  $Ce^{3+}$  gemäß  $[Xe]4f^15d^0 \rightarrow [Xe]4f^05d^1$  zugeordnet werden können, zum anderen Linienmultipletts bei 575, 590, 675, 750 und 800 nm, die aus den quantenmechanisch verbotenen Intrakonfigurationsübergängen

innerhalb der 4f-Orbitale des  $\text{Nd}^{3+}$  resultieren. Deutlich zu erkennen ist der wesentlich höhere Absorptionsquerschnitt für die erlaubten  $\text{Ce}^{3+}$ -Übergänge.

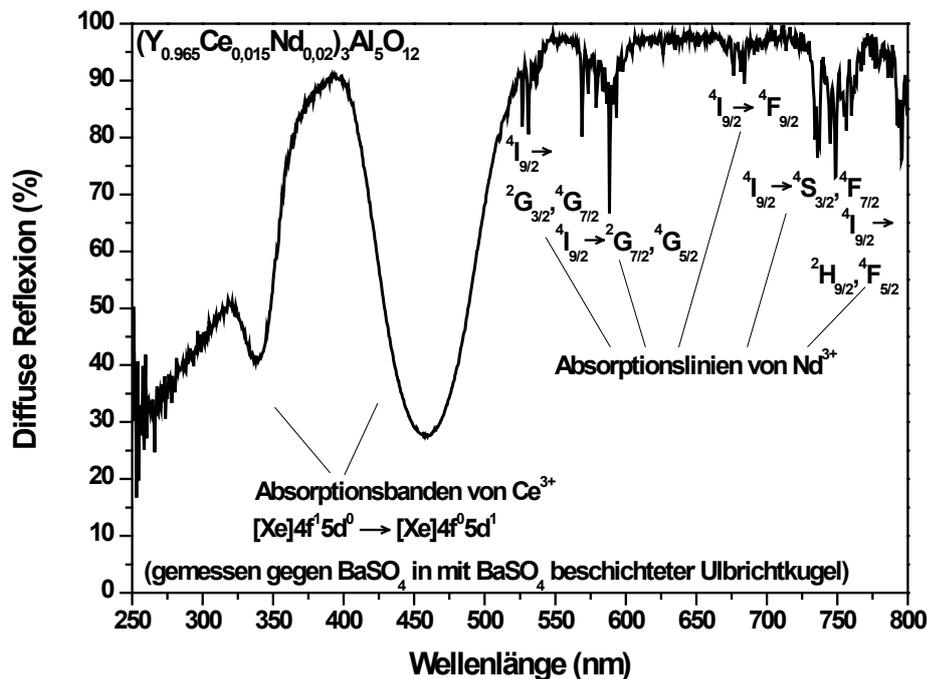


Abbildung 21. Reflexionsspektrum der Probe AH-051 einschließlich der zugeordneten elektronischen Übergänge von  $\text{YAG:Ce,Nd}$

Vor dem Hintergrund des im Projekt definierten Zieles einer Anregung mit blauen LEDs standen in der Folge die Emissionseigenschaften der  $\text{Nd}^{3+}$ -Ionen unter Anregung bei 450 nm – also über die Absorption der  $\text{Ce}^{3+}$ -Ionen – im Fokus der Arbeiten. Abbildung 22 zeigt dementsprechend ein Anregungsspektrum der Probe AH-051 für die  $\text{Nd}^{3+}$ -Emission bei 1064 nm resultierend aus dem Übergang von  ${}^4\text{F}_{3/2}$  nach  ${}^4\text{I}_{11/2}$ . Es ist ersichtlich, dass die  $\text{Nd}^{3+}$ -Emission sowohl über die  $\text{Nd}^{3+}$ - als auch die  $\text{Ce}^{3+}$ -Übergänge angeregt werden kann. Dabei ist die gemessene Emissionsintensität bei Anregung auf dem Cer deutlich höher als bei direkter Anregung des Neodyms. Weiterhin wird deutlich, dass über beide Cerbanden – bei 350 und bei 450 nm – nahinfrarote  $\text{Nd}^{3+}$ -Emission erzeugt werden kann. Der besondere Vorteil einer Anregung über das  $\text{Ce}^{3+}$  liegt außerdem im großen Überlapp der Absorptionsbande mit dem Emissionsspektrum einer blauen LED, wodurch im Vergleich zur Anregung direkt über das  $\text{Nd}^{3+}$  wesentlich höhere Absorptionsquerschnitte realisierbar sind, sodass die vorhandene Anregungsenergie effizienter zur Konversion genutzt werden kann.

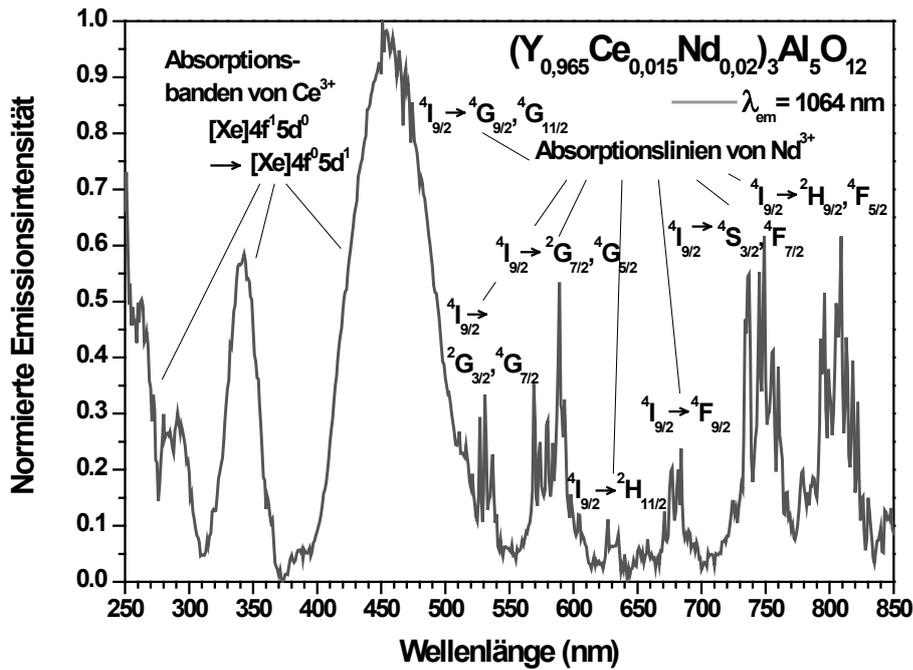


Abbildung 22. Anregungsspektrum einschließlich der zugeordneten elektronischen Übergänge von YAG:Ce,Nd

Zur weiteren Absicherung des bekannten Standes der Technik und der Eignung der hergestellten Proben wurden schließlich Emissionsspektren für die Anregung bei 450 nm und damit über die  $Ce^{3+}$ -Absorption mit den in 3.3.2.3 genannten Detektoren aufgenommen und entsprechend skaliert aneinandergefügt. Das Emissionsspektrum in Abbildung 23 zeigt sowohl die aus dem nicht vollständigen Energietransfer resultierende  $Ce^{3+}$ -Emission gemäß dem Übergang  $[Xe]4f^15d^1$  zu  $[Xe]4f^15d^0$  im sichtbaren Spektralbereich als auch die  $Nd^{3+}$ -Emission in drei Multipletts um 890 nm ( ${}^4F_{3/2}$  nach  ${}^4I_{9/2}$ ), um 1060 nm ( ${}^4F_{3/2}$  nach  ${}^4I_{11/2}$ ) und um 1340 nm ( ${}^4F_{3/2}$  nach  ${}^4I_{13/2}$ ) im nahinfraroten Spektralbereich. Außerdem zeigen sich in der Ceremissionsbande Hinweise auf die Reabsorption der Ceremission durch das Neodym.

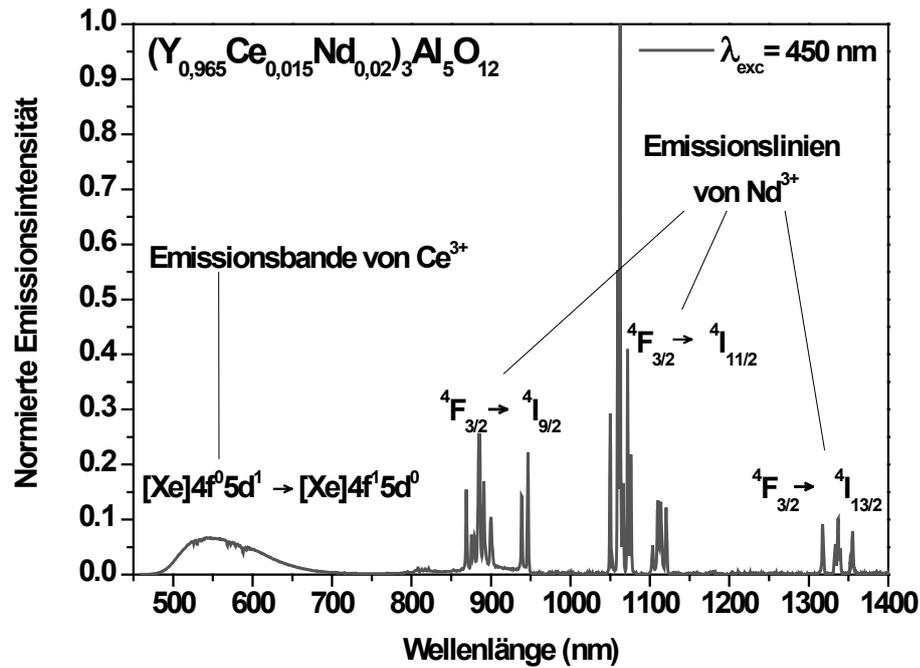


Abbildung 23. Emissionsspektrum der Probe AH-051 einschließlich der zugeordneten elektronischen Übergänge von YAG:Ce,Nd

Dass die ‚Einkerbungen‘ in der Cerbande tatsächlich aus der Reabsorption der Ceremission durch die Neodymübergänge herrühren, wird in Abbildung 24 deutlich. Die spektrale Lage der Übergänge von  $^4I_{9/2}$  zu  $^2G_J$  bzw.  $^4G_J$  im Reflexionsspektrum ist deckungsgleich mit der beobachteten Reabsorption bei 535 bzw. 590 nm im Emissionsspektrum.

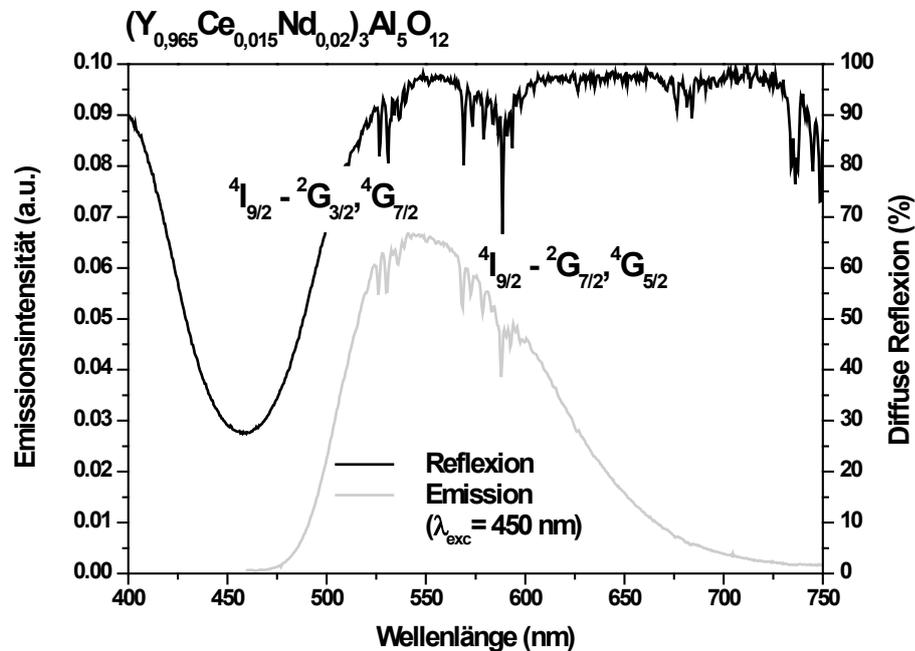


Abbildung 24. Gemeinsame Darstellung von Reflexions- und Emissionsspektrums von Probe AH-051 ( $(Y_{0,965}Ce_{0,015}Nd_{0,02})_3Al_5O_{12}$ )

Schließlich gilt es, auf eine Konsequenz der Substitution von Yttrium durch Lutetium hinzuweisen. Während die cerdotierten Yttrium-Aluminium-Granate von gelber Körperfarbe und Emission gekennzeichnet sind, weisen cerdotierte Lutetium-Aluminium-Granate eine grüne Körperfarbe und Emission auf, die aus einem größeren Energieabstand des im angeregten Zustand besetzten 5d-Orbitals zu den energetisch tiefer liegenden Komponenten der 4f-Orbitale – also mithin aus einer reduzierten Kristallfeldaufspaltung der 5d-Orbitale – resultieren. Abbildung 25 liefert eine vergleichende Darstellung der  $\text{Ce}^{3+}$ -Emissionsbande in  $(\text{Y,Lu})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+},\text{Nd}^{3+}$  für die Proben AH-051, AH-052 und AH-075 bis AH-077, aus der hervorgeht, dass mit zunehmender Substitution von Yttrium durch Lutetium die Emissionsbande eine Blauverschiebung erfährt. Ursache dafür ist außerdem der im LuAG reduzierte kovalente Charakter, der von der höheren Ladungsdichte des aufgrund der Lanthanoidenkontraktion [214] kleineren  $\text{Lu}^{3+}$ -Ions herrührt und letztlich eine geringere Elektronendichte auf dem  $\text{Ce}^{3+}$  zur Folge hat.

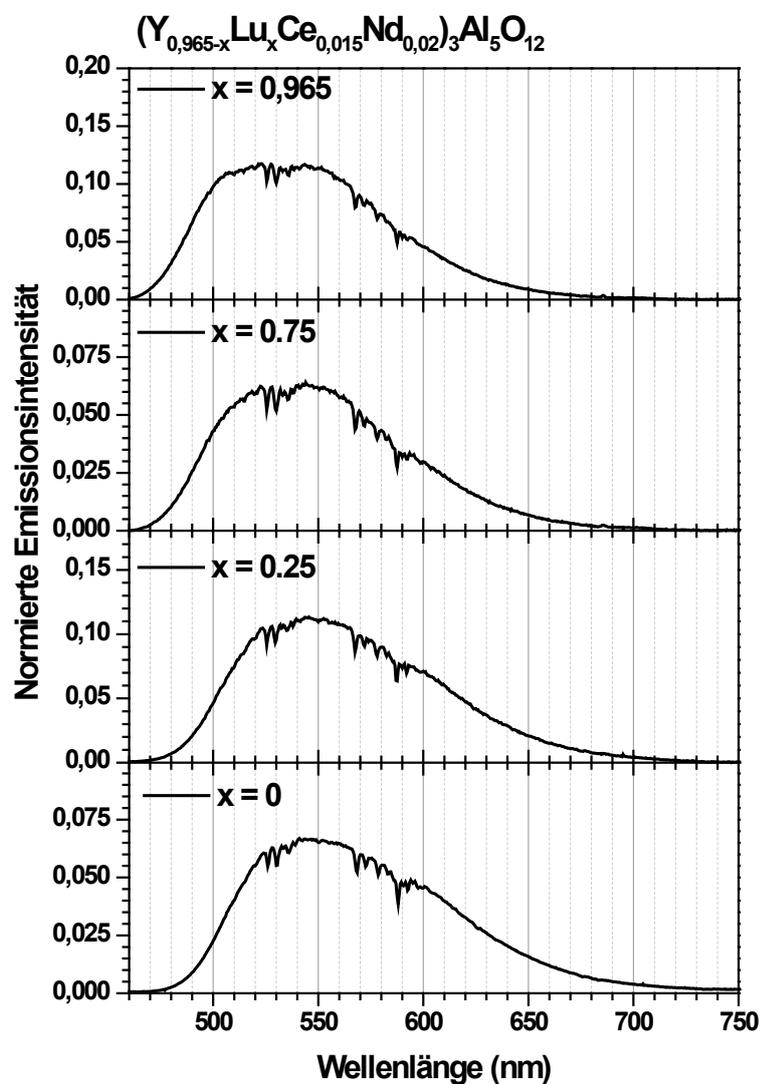


Abbildung 25. Vergleichende Darstellung der  $\text{Ce}^{3+}$ -Emissionsbande in  $(\text{Y,Lu})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+},\text{Nd}^{3+}$  für die Proben AH-051, AH-052, AH-075 und AH-077 mit verschiedenen Verhältnissen von Yttrium und Lutetium

Des Weiteren wird auch die  $\text{Nd}^{3+}$ -Emission durch die Substitution von  $\text{Y}^{3+}$  durch  $\text{Lu}^{3+}$  beeinflusst, wenn auch das Ausmaß aufgrund der Abschirmung der 4f-Orbitale von der chemischen Umgebung geringer ist. Im  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  weist der Übergang  $^4\text{F}_{3/2}$  zu  $^4\text{I}_{9/2}$  des  $\text{Nd}^{3+}$  eine geringere Stark-Aufspaltung auf (Abbildung 26), die ein Resultat der geringeren Kristallfeldaufspaltung ist. Die Abschirmung der 4f-Orbitale hat zur Folge, dass die beim  $\text{Ce}^{3+}$  zu beobachtende Verringerung der Kovalenz für das  $\text{Nd}^{3+}$  nicht beobachtet werden kann.

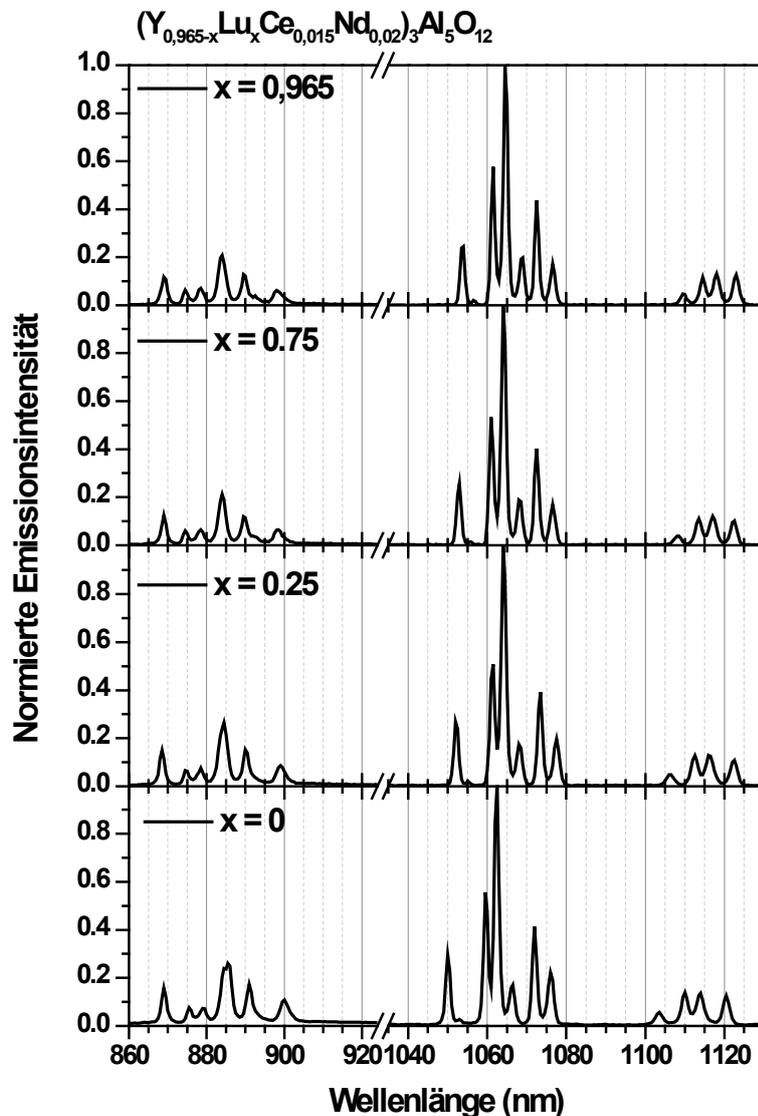


Abbildung 26. Vergleichende Darstellung der Neodym-Emissionsbande in  $(\text{Y},\text{Lu})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+},\text{Nd}^{3+}$  für die Proben AH-051, AH-052, AH-075 und AH-077 mit verschiedenen Verhältnissen von Yttrium und Lutetium

Um trotz der geringen Empfindlichkeit des NIR-Detektors gut nutzbare Emissionsspektren auch mit wenigen Wiederholungen zu erhalten, wurden die Proben, wie in Abschnitt 3.3.2.3 dargestellt, durch einen wellenlängenselektierten weißen Laser angeregt. Dieser Messaufbau geht mit deutlich höheren Anregungsdichten im Vergleich zur Messung mit der Xenon-Lampe einher. Daher wurde der interne Standard (Probe AH-051) auf die Linearität der Emission bei verschiedenen Anregungsdichten

hin untersucht. Abbildung 27 zeigt die Ergebnisse dieser Messung und liefert die Bestätigung eines linearen Verhaltens der Neodym-Emission unter Anregung bei 445 nm mit nachfolgendem Energie-transfer vom Cer auf das Neodym bei den für diese Arbeit relevanten Anregungsdichten bis  $100 \text{ mW/mm}^2$ . Demzufolge können Einflüsse der Messung unter Laseranregung auf die Emissionsspektren ausgeschlossen werden.

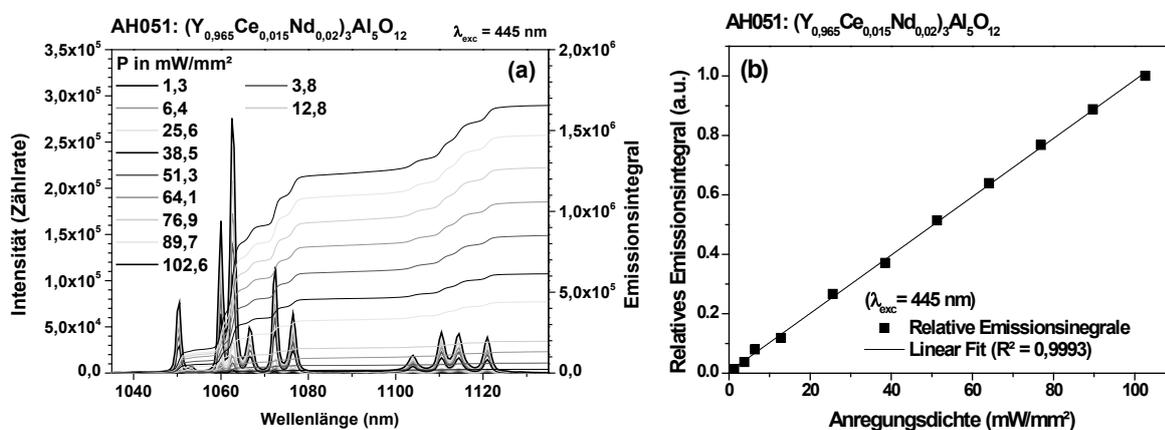


Abbildung 27. Ergebnisse der Linearitätsmessung für AH-051 (YAG:1.5%Ce,2%Nd) bei Anregung mit  $\lambda_{\text{exc}} = 445 \text{ nm}$  unter verschiedenen Anregungsdichten ( $P$  in  $\text{mW/mm}^2$ ): Emissionsspektren und entsprechende Integrale (a) und relative Emissionsintegrale als Funktion der Anregungsdichte (b)

#### 4.1.2.4 Konzentrationsoptimierung

In einem ersten Schritt lag das Ziel zunächst darin, für die Verwendung von YAG:Ce,Nd als konventionellem Pulverleuchtstoff die optimalen Konzentrationsverhältnisse zu identifizieren. Dazu wurde eine große Anzahl von Proben mit verschiedenen Konzentrationsverhältnissen von  $\text{Ce}^{3+}$  und  $\text{Nd}^{3+}$  synthetisiert und spektroskopisch analysiert. Abbildung 28 zeigt die aus den Ergebnissen der vergleichenden Emissionsmessungen unter Anregung bei 450 nm mit Hilfe einer Matrixinterpolation generierte 2D-Darstellung. Aufgetragen ist die absolute Emissionsintensität bei 1064 nm resultierend aus dem  $\text{Nd}^{3+}$ -Übergang  ${}^4\text{F}_{3/2} - {}^4\text{I}_{11/2}$  als Funktion der  $\text{Ce}^{3+}$ - und  $\text{Nd}^{3+}$ -Konzentration. Um Messgeräteschwankungen weitestgehend auszuschließen, wurden alle Messungen unter Verwendung der Probe ( $\text{Y}_{0,965}\text{Ce}_{0,015}\text{Nd}_{0,02}\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (interner Standard mit der Probennummer AH-051) durchgeführt und anschließend für eine bessere Vergleichbarkeit der Resultate auf diese normiert.

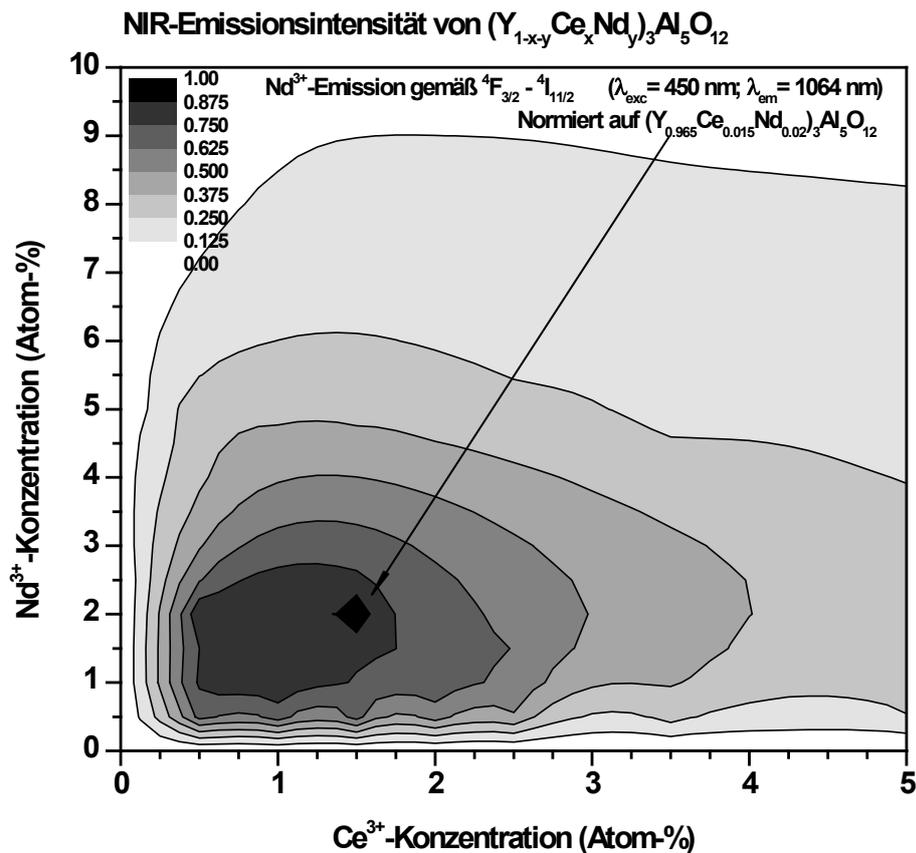


Abbildung 28. Absolute NIR-Emissionsintensität für 1064 nm unter Anregung mit 450 nm für YAG-Proben mit unterschiedlichen Ce<sup>3+</sup> und Nd<sup>3+</sup>-Konzentrationen

Die als interne Referenz benutzte Probe ist diejenige mit der optimalen Zusammensetzung bezogen auf die absolute Emissionsintensität. Oberhalb von Dotierungskonzentrationen mit 3 Atom-% Ce<sup>3+</sup> und 4 Atom-% Nd<sup>3+</sup> fällt die absolute Emissionsintensität auf unter 50 % des Maximalwertes ab. Die Ursache dafür liegt in der dann dominierenden Kreuzrelaxation hervorgerufen durch die zunehmende Nähe der Aktivatoren. Im Vergleich zum gelb emittierenden LED-Leuchtstoff YAG:Ce liegt die ideale Cerkonzentration hier deutlich unter 3 Atom-%, eben weil über die zusätzlich hinzukommenden Nd<sup>3+</sup>-Ionen die zur Löschung sowohl der Ceremission im sichtbaren als auch der Neodymemission im nahinfraroten Spektralbereich führende Wechselwirkung verstärkt wird.

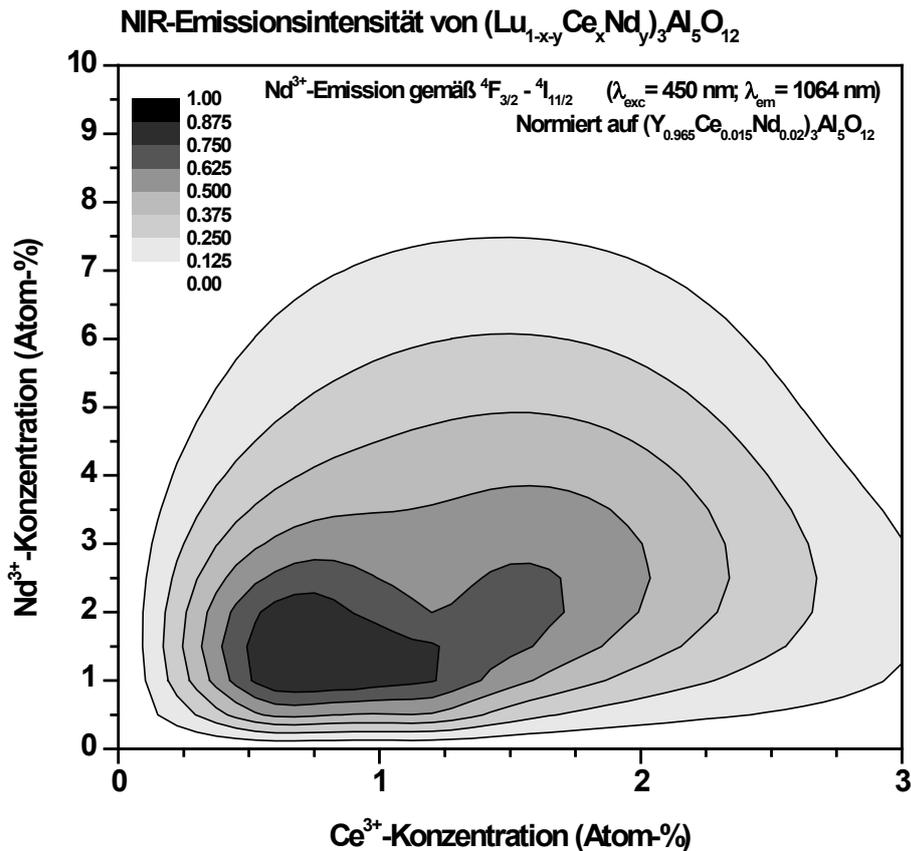


Abbildung 29. Absolute NIR-Emissionsintensität für 1064 nm unter Anregung mit 450 nm für LuAG-Proben mit unterschiedlichen  $\text{Ce}^{3+}$ - und  $\text{Nd}^{3+}$ -Konzentrationen

Abbildung 29 zeigt die analog durchgeführte Konzentrationsoptimierung für Proben mit der Zusammensetzung  $(\text{Lu}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Nd}_y)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ . Erwartungsgemäß liegt das Konzentrationsoptimum hier bei deutlich niedrigeren Cerkonzentrationen, da aufgrund des kleineren Lutetiumplatzes im Kristall das Cer eine deutlich geringere Löslichkeit im Wirtsmaterial aufweist und schon bei vergleichsweise geringen Konzentrationen Nebenphasen der Zusammensetzung  $\text{CeAlO}_3$  mit deutlich anderen Lumineszenzeigenschaften [215] gebildet werden. Die Probe mit der höchsten Emissionsintensität bei 1064 nm hat die Zusammensetzung  $(\text{Lu}_{0,976}\text{Ce}_{0,009}\text{Nd}_{0,015})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  und erreicht relativ zum internen Standard 86 % der Emissionsintensität. Der Grund für die niedrigere absolute Emissionsintensität im LuAG:Ce,Nd ist der geringeren Löslichkeit von Cer im LuAG geschuldet. Die niedrigere Cerkonzentration hat zur Folge, dass insgesamt weniger blaue Photonen absorbiert werden und somit auch weniger Energie für den Transfer auf das Neodym zur Verfügung steht.

#### 4.1.2.5 Entwicklung einer Methode zur Bestimmung der externen Photolumineszenz-quantenausbeute

Neben der absoluten Emissionsintensität ist als Maß zur Bewertung eines Leuchtstoffes die externe Photolumineszenz-Quantenausbeute (in der Folge: Quantenausbeute, QA) von großem Interesse. Mit den verfügbaren Messaufbauten stand keine Methode zur direkten Bestimmung der Quantenausbeute zur Verfügung. Im Folgenden wird die entwickelte Methode beschrieben und bewertet. Vor dem Hintergrund der vergleichsweise geringen Empfindlichkeit des NIR-Detektors wurde die Be-

stimmung der NIR-Quantenausbeuten nur für die jeweils besten Proben bezüglich der absoluten Emissionsintensitäten durchgeführt. Die Quantenausbeute der Ceremission im sichtbaren Spektralbereich zwischen 470 und 750 nm wurde durch Anwendung einer Absolutmethode – also ohne Einbeziehung eines Referenzmaterials – mit Hilfe von Messungen in einer Ulbrichtkugel, wie in Abschnitt 3.3.3 der vorliegenden Arbeit beschrieben, ermittelt. Abbildung 30 zeigt das Verfahren zur Ermittlung der NIR-Quantenausbeute schematisch.

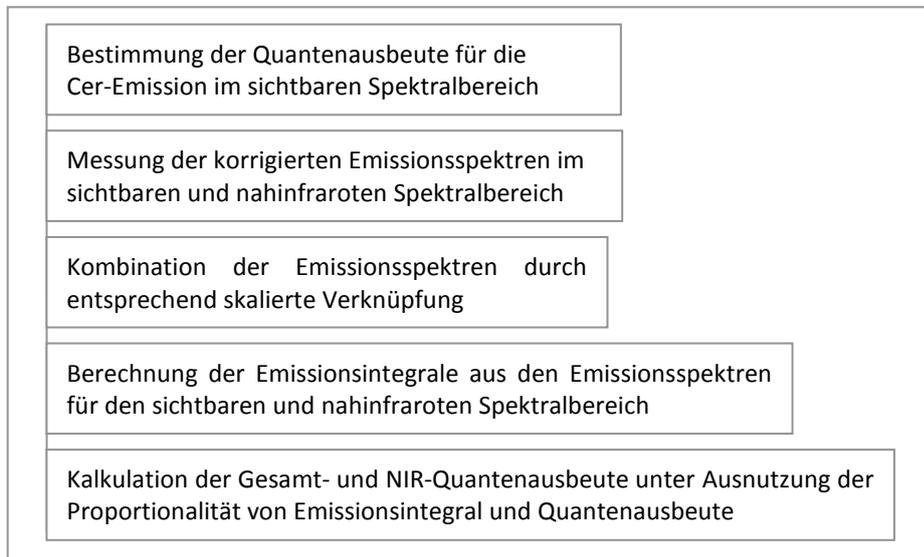


Abbildung 30. Schematische Darstellung der Methode zur Bestimmung der externen Quantenausbeute.

Grundlage für die Ermittlung der NIR- wie auch der Gesamtquantenausbeute für VIS- und NIR-Emission sind weiterhin Emissionsspektren in der Form Zählrate über Wellenlänge, weil in diesem Fall das ermittelte Emissionsintegral direkt mit der Quantenausbeute korreliert und die für die Ceremission bestimmte Quantenausbeute als Proportionalitätsfaktor genutzt werden kann. Dazu wurden sowohl die Emissionsspektren für die Emission im sichtbaren Spektralbereich und bis 1000 nm mit dem als VIS-Detektor bezeichneten Detektor als auch im nahinfraroten Spektralbereich von 900 bis 1500 nm unter Einsatz des NIR-Detektors aufgenommen und entsprechend intensitätskorrigiert. Abbildung 31 zeigt für die interne Referenzprobe AH-051 beispielhaft eben solche Spektren. Zur besseren Sichtbarkeit sind die im Überlapp der beiden Detektoren liegenden Emissionslinien zusätzlich in höherer Auflösung dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die gemessenen Emissionsintensitäten deutlich unterschiedlich sind.

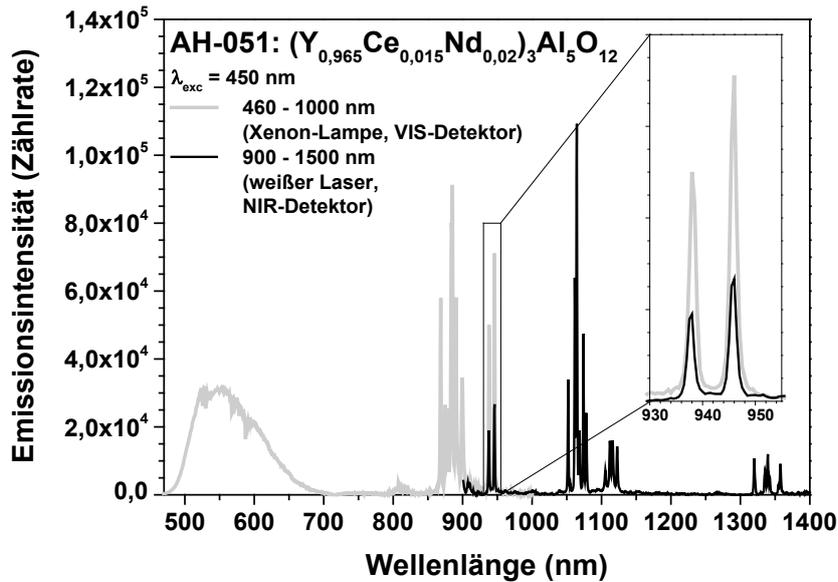


Abbildung 31. VIS- und NIR-Emissionsspektren nach der Intensitätskorrektur.

Vor dem Hintergrund der unterschiedlichen Empfindlichkeiten beider Detektoren und den daraus resultierenden Unterschieden in der Signalintensität war es nun notwendig, die ermittelten Teilspektren zu skalieren, um diese anschließend zu einem Gesamtspektrum zusammenführen zu können. Dazu wurden für die beiden Emissionslinien im Überlappbereich bei  $\pm 938$  und  $\pm 946$  nm die jeweiligen Emissionsintegrale ermittelt und auf Basis dieser der entsprechende Skalierungsfaktor ermittelt. Die Nutzung der Emissionsintegrale bietet im Gegensatz zur Kombination über die absoluten Intensitäten den Vorteil, dass der durch die gewählte Auflösung (hier: Schrittweite: 0,5 nm) verursachte Messfehler begrenzt werden kann. Die Anwendung des Skalierungsfaktors erfolgte immer so, dass das NIR-Spektrum auf das VIS-Spektrum angeglichen wurde. Dies geschah aus zwei Gründen:

- (1) Der Überlappbereich ist bei beiden Detektoren durch vergleichsweise geringe Empfindlichkeiten gekennzeichnet. Nichtsdestotrotz weist der VIS-Detektor bauartbedingt eine wesentlich höhere Empfindlichkeit auf, sodass hier die Anpassung der Intensität des NIR-Spektrums an die des mit dem VIS-Detektor gemessenen sinnvoll erscheint.
- (2) Auch die Quantenausbeute, die in der Folge als Proportionalitätsfaktor eingesetzt wird, beruht auf der Emission im sichtbaren Spektralbereich.

Das vorliegende Emissionsspektrum erlaubt es nun, die Quantenausbeute durch Anwendung der einfachen Verhältnisgleichung gemäß

$$QA(NIR) = \frac{QA(VIS)}{\text{Emissionsintegral}(VIS)} \cdot \text{Emissionsintegral}(NIR) \quad \text{Gleichung (12)}$$

zu berechnen. Dabei ist  $QA(VIS)$  die über die Absolutmethode ermittelte Quantenausbeute der Ceremission im sichtbaren Spektralbereich, die proportional zum Integral der Ceremission ist, und  $QA(NIR)$  die aus dem NIR-Emissionsintegral zu bestimmende Quantenausbeute im nahinfraroten Spektralbereich. Die Ergebnisse für die ermittelten Quantenausbeuten finden sich in Tabelle 21.

Tabelle 21. Ergebnisse der Quantenausbeute-Bestimmung für Proben der Zusammensetzung (Y,Lu)AG:Ce,Nd

Wirts- material	Proben- nummer	Ce <sup>3+</sup> in mol-%	Nd <sup>3+</sup> in mol-%	Quantenausbeute		
				(VIS) in %	(NIR) in %	(gesamt) in %
Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> (int. Referenz)	AH-051	1,5	2	18	<b>14,5</b>	32,5
Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	AH-049	0,5	0,75	37,1	10,5	47,6
	AH-011	1	1,5	12,9	9,1	22,1
	AH-015	0,5	2	11,0	9,7	20,7
	AH-016	1	2	9,0	8,9	17,9
(Y <sub>0,75</sub> Lu <sub>0,25</sub> ) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	DK-147	0,75	1,25	20,1	9,5	29,6
	DK-150	0,75	1,5	15,0	8,2	23,2
	DK-151	0,75	1,75	11,7	9,0	20,6
	AH-169	0,75	1	25,0	7,6	32,5
(Y <sub>0,25</sub> Lu <sub>0,5</sub> ) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	DK-154	0,75	1,75	12,4	14,3	26,7
	DK-155	0,75	2	10,3	11,1	21,4
	AH-170	0,75	1,25	19,6	10,1	29,7
	AH-171	0,75	1,5	14,5	9,1	23,6
Lu <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	AH-091	0,6	1,75	13,3	9,0	22,2
	AH-107	0,75	1	28,2	9,9	38,1
	DK-162	0,6	1	26,0	13,5	39,5
	DK-163	0,9	1	21,9	12,1	34,3
	DK-164	0,6	1,25	21,0	14,0	34,9
	DK-165	0,9	1,25	17,5	11,7	29,2
	DK-166	0,6	1,5	16,9	<b>15,5</b>	32,4
	DK-167	0,9	1,5	14,2	7,9	22,1
	DK-168	0,75	1,75	11,9	10,4	22,3
	DK-172	1,2	0,75	25,2	9,0	34,2
	DK-173	1,2	1	19,9	8,8	28,7
	DK-174	1,2	1,25	14,7	7,9	22,6
	DK-175	1,2	1,5	12,7	8,1	20,8
	DK-176	0,75	1,5	15,39	8,5	23,8

Zur besseren Übersicht finden sich die Ergebnisse der Proben mit der Zusammensetzung Lu<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce,Nd in gesonderter Darstellung in Abbildung 32. Die höchste NIR-Quantenausbeute wurde für die Probe mit 0,6 mol-% Cer und 1,5 mol-% Neodym gefunden und beträgt 15,5 %. Damit liegt diese höher als die der als interne Referenz dienenden Probe Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:1.5%Ce,2%Nd. Deutlich ist der Trend zu erkennen, dass mit steigender Neodymkonzentration für niedrige Cerkonzentrationen die NIR-Quantenausbeute trotz abnehmender Gesamtquantenausbeute zunimmt. Eine Erhöhung der Cerkonzentration führt dagegen weder zu einer Erhöhung der NIR-Quantenausbeute noch zu einer Erhöhung der Gesamtquantenausbeute, da es hier dann zunehmend aufgrund der hohen Aktivator-dichte zur Konzentrationslöschung kommt.

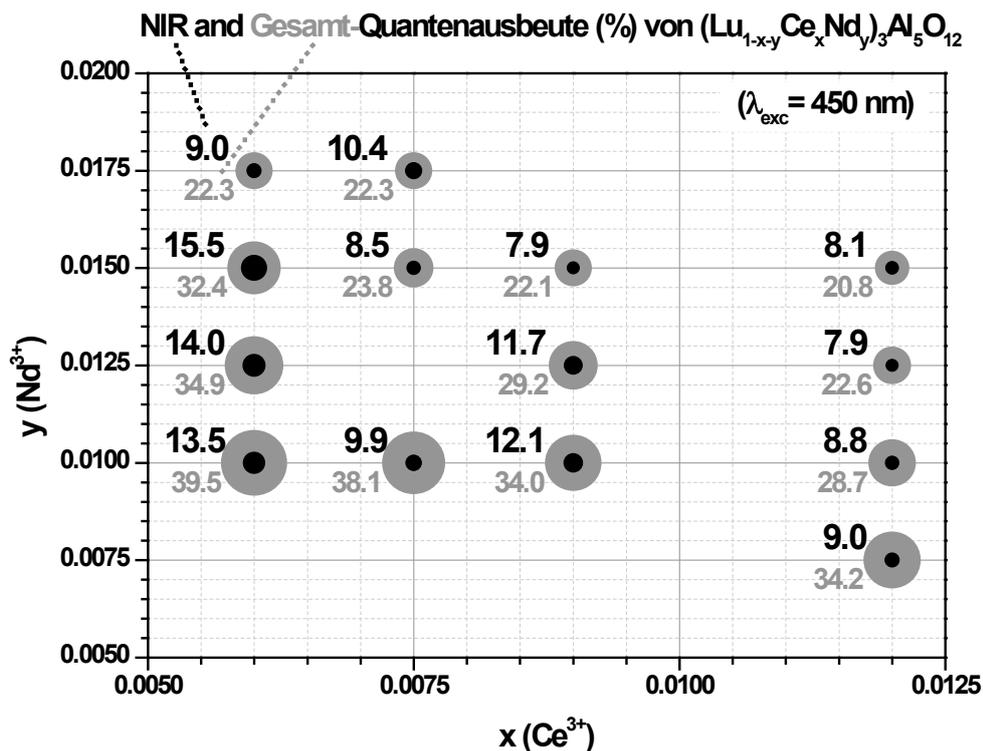


Abbildung 32. NIR- und Gesamt-Quantenausbeute der Proben mit der Zusammensetzung LuAG:Ce,Nd.

Grundsätzlich sind die beobachteten Quantenausbeuten insofern überraschend, als dass das System (Y,Lu)AG sowohl für Cer als auch Neodym als sehr gut geeignetes Wirtsmaterial bekannt ist und für die einfach aktivierten Materialien regelmäßig Quantenausbeuten von 90 % oder mehr berichtet werden. Vor diesem Hintergrund liegt die Vermutung nahe, dass sich bei den in dieser Arbeit untersuchten kodotierten Materialien Pfade zur Lumineszenzlöschung eröffnen, die in den einfach dotierten Materialien nicht vorhanden sind bzw. nicht zum Tragen kommen.

Die aus der wiederholten Messung der als interne Referenz dienenden Probe AH-051 gewonnenen Daten bildeten die Grundlage für die Bestimmung der Messunsicherheit für die vorgestellte Methode. Die dafür notwendigen grundlegenden statistischen und Fehlerfortpflanzungsrechnungen wurden für alle relevanten Zwischenschritte des Verfahrens durchgeführt. Aus den Mehrfachmessungen der internen Referenz wurden die jeweiligen Mittelwerte der Messreihe, die Standardabweichungen (mittlere Fehler der Einzelmessungen) und als Voraussetzung für die Fehlerfortpflanzungsrechnung die Vertrauensbereiche der jeweiligen Mittelwerte (mittlerer Fehler des Mittelwerte) bestimmt. [42]

Zunächst wurde aus der Vielzahl der Messungen für die als Referenzwert verwendete Quantenausbeute für die  $\text{Ce}^{3+}$ -Emission im sichtbaren Spektralbereich ein relativer mittlerer Fehler des Mittelwerts in Höhe von 1,9 % bestimmt. Der zweite Schritt in der Ermittlung der Quantenausbeute mit starkem Einfluss ist die Kombination der auf den unterschiedlichen Detektoren gemessenen Emissionsspektren. Aus dem Vergleich der für verschiedene Messungen ermittelten Verhältnisse der Emissionsintegrale im sichtbaren und NIR-Spektralbereich ergibt sich ein relativer mittlerer Fehler für die skalierte Spektrenkombination in Höhe von 4,3 %. Vor dem Hintergrund der in ihrer Höhe zwar unbekannt, aber ebenfalls nicht zu vernachlässigenden systematischen Fehler scheint für die vorgestellte Methode zur Bestimmung der Quantenausbeute die Angabe eines relativen Messfehlers in Höhe von  $\pm 10$  Prozent angemessen.

Zur Absicherung der Validität der verwendeten Skalierungsfaktoren für die Spektrenkombination wurden die Verzweigungsverhältnisse – also die prozentualen Anteile der den drei Multipletts  ${}^4F_{3/2} - {}^4I_{13/2}$ ;  ${}^4F_{3/2} - {}^4I_{11/2}$  und  ${}^4F_{3/2} - {}^4I_{9/2}$  zugeordneten Emissionsintegrale an der Gesamtemission – berechnet und mit Literaturwerten verglichen. Die Nutzung dieser Daten ist vor allem deshalb sinnvoll, weil das Multiplett des Übergangs  ${}^4F_{3/2} - {}^4I_{9/2}$  auf dem VIS-Detektor und das des Übergangs  ${}^4F_{3/2} - {}^4I_{11/2}$  auf dem NIR-Detektor gemessen wurden. Die aus dem Übergang  ${}^4F_{3/2} - {}^4I_{13/2}$  resultierende Emissionsintensität ist vergleichsweise niedrig und soll daher an dieser Stelle nicht weiter betrachtet werden. In Tabelle 22 werden für einige der untersuchten Proben die aus den entsprechend skalierten und kombinierten Emissionsspektren ermittelten Verzweigungsverhältnisse dargestellt. Es fällt auf, dass mit zunehmender Dotierungskonzentration der prozentuale Anteil des aus dem Übergang  ${}^4F_{3/2} - {}^4I_{11/2}$  resultierenden Multipletts zunimmt, während das anteilige Emissionsintegral des Übergangs  ${}^4F_{3/2} - {}^4I_{9/2}$  kleiner wird.

Tabelle 22. Verzweigungsverhältnisse der  $Nd^{3+}$ -Emission für ausgewählte Proben der Zusammensetzung YAG:Ce,Nd und LuAG:Ce,Nd, jeweils aufsteigend nach Gesamtdotierungsgrad sortiert

Wirtsmaterial	Probennummer	Dotierungskonzentration in Prozent			Prozentualer Anteil am Emissionsintegral		
		Ce <sup>3+</sup>	Nd <sup>3+</sup>	Gesamt	${}^4F_{3/2} - {}^4I_{9/2}$	${}^4F_{3/2} - {}^4I_{11/2}$	${}^4F_{3/2} - {}^4I_{13/2}$
YAG	AH-005	0,5	0,75	1,25	40,4	52,2	7,4
	AH-011	1,0	1,5	2,5	37,1	53,8	9,1
	AH-015	0,5	2,0	2,5	36,7	54,3	9,0
	AH-016	1,0	2,0	3,0	36,0	54,8	9,2
	AH038	1,5	2,0	3,5	35,3	55,7	9,0
LuAG	DK-162	0,6	1,0	1,6	37,3	53,1	9,6
	DK-163	0,9	1,0	1,9	36,9	54,1	9,0
	DK-165	0,9	1,25	2,15	36,1	56,4	7,5
	DK-173	1,2	1,0	2,2	34,7	55,6	9,7
	DK-168	0,75	1,75	2,5	29,2	61,0	9,8

Diese Beobachtung befindet sich in guter Übereinstimmung mit den Untersuchungen von Kumar [180] und Wang [181], wie Tabelle 23 zeigt. Mit steigender Dotierungskonzentration ist auch hier eine Zunahme des prozentualen Anteils des aus dem Übergang  ${}^4F_{3/2} - {}^4I_{11/2}$  resultierenden Multipletts am Gesamtemissionsintegral nachgewiesen worden. Des Weiteren stimmen auch die berechneten Zahlenwerte mit den Angaben aus der Literatur im Rahmen der Messunsicherheit überein. Dies lässt den Schluss zu, dass die mit zwei unterschiedlich empfindlichen Detektoren ermittelten Emissionsspektren eine ausreichende Validität aufweisen.

Tabelle 23. In der Literatur dokumentierte Verzweigungsverhältnisse der  $Nd^{3+}$ -Emission in YAG und LuAG

Wirtsmaterial	Dotierungskonzentration in Prozent Nd <sup>3+</sup>	Prozentualer Anteil am Emissionsintegral			Referenz
		${}^4F_{3/2} - {}^4I_{9/2}$	${}^4F_{3/2} - {}^4I_{11/2}$	${}^4F_{3/2} - {}^4I_{13/2}$	
YAG	0,6	38,0	48,5	13,3	[180]
	1,0	40,9	48,1	10,8	
	2,0	38,7	52,2	9,0	
	4,0	37,3	54,4	9,2	
LuAG	1,0	26,6	58,7	11,6	[181]

Abschließend muss zur vorgestellten Methode festgehalten werden, dass diese sehr eng nicht nur an die verfügbare Ausstattung, sondern auch an die Luminezenzeigenschaften der untersuchten Proben gebunden ist. Ohne Emission im Überlappungsbereich der beiden verwendeten Detektoren – mithin also im Bereich zwischen 900 und 1000 nm – können die Teilspektren nicht entsprechend skaliert werden, um dann unter Ausnutzung der Proportionalität von Emissionsintegral und Quantenausbeute die Gesamtquantenausbeute auf Basis der im sichtbaren Spektralbereich bestimmten Quantenausbeute zu errechnen. Darüber hinaus arbeiten beide Detektoren im Überlappungsbereich am Rande der nutzbaren Empfindlichkeit, so dass der Korrektur der gemessenen Daten mit Hilfe von entsprechenden mit Hilfe einer Kalibrierlampe aufgenommenen Korrekturdateien entscheidende Bedeutung zukommt.

### 4.1.3 Untersuchungen an modifizierten Granatstrukturen

#### 4.1.3.1 *Kristallografische und optische Qualitätsanalyse der synthetisierten Proben*

Ebenso wie für die Proben aus dem System  $(Y,Lu)_3Al_5O_{12}$  wurden auch für die modifizierten Granatstrukturen Röntgenpulverdiffraktogramme und Reflexionsspektren zur Evaluierung der Probenqualität herangezogen. Neben Verbindungen aus der Gruppe der erdalkali- und siliziumhaltigen Granate wurden außerdem galliumhaltige Oxide mit Granatstruktur sowie  $Tb_3Al_5O_{12}$  mit und ohne Dotierung hergestellt. Die an dieser Stelle abgebildeten Diffraktogramme der undotierten Verbindungen stehen dabei auch stellvertretend für diejenigen der mit Cer und Neodym dotierten Proben.

Im Fall von Verbindungen mit der Zusammensetzung  $Ca(Y,Lu)_2(Al,Si)_5O_{12}$  und  $(Y,Lu)_3(Mg,Al,Si)_5O_{12}$  standen keine Referenzdaten zur Verfügung, daher wurde hier auf Referenzen von ähnlichen Verbindungen mit Granatstruktur zurückgegriffen. Wie in Abbildung 33 und Abbildung 34 ersichtlich ist, hat sich für alle Proben die angestrebte kubische Granatstruktur ohne Fremdphasen gebildet.

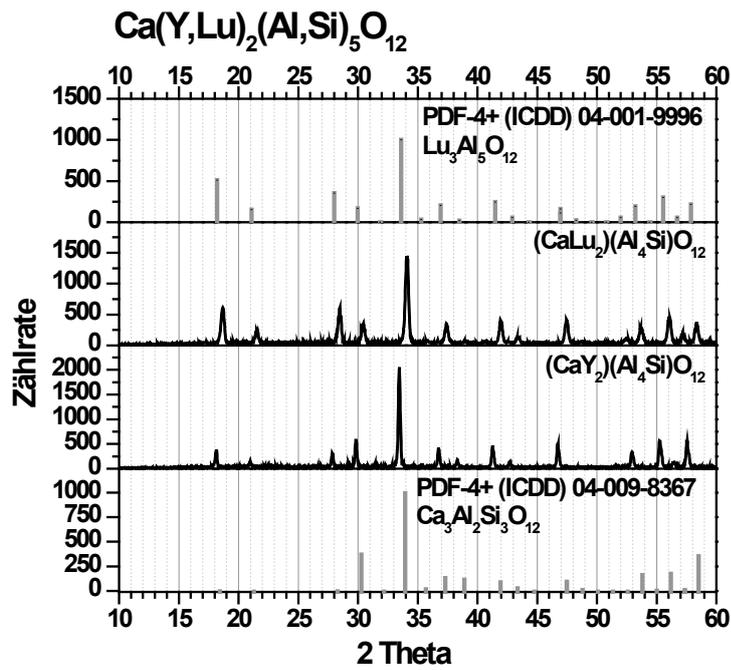


Abbildung 33. Röntgenpulverdiffraktogramme der undotierten Proben aus der Serie  $\text{Ca}(\text{Y,Lu})_2(\text{Al,Si})_5\text{O}_{12}$

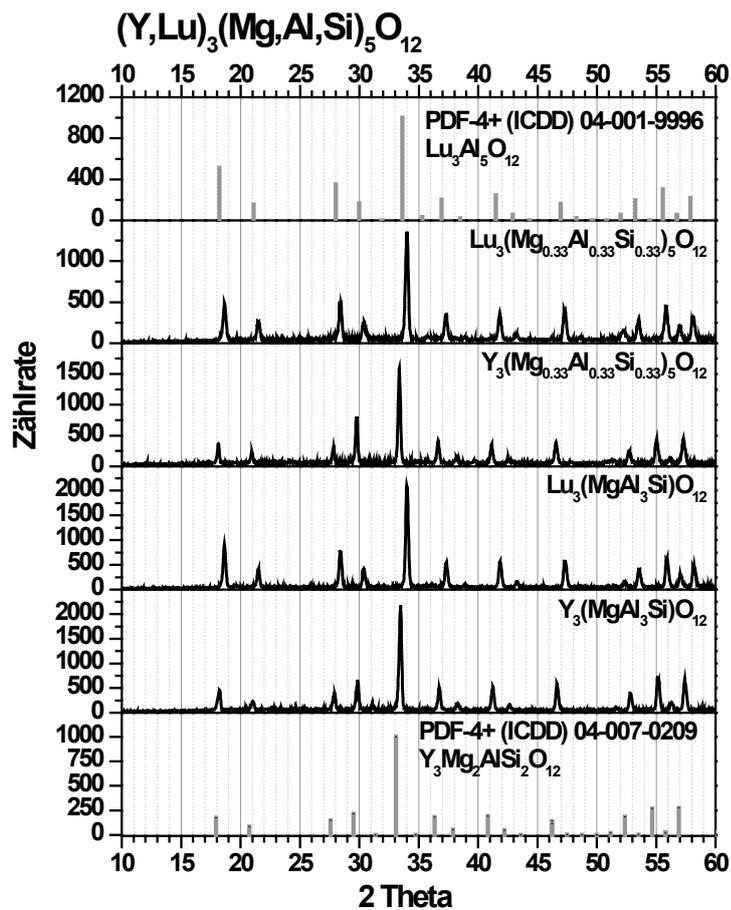


Abbildung 34. Röntgenpulverdiffraktogramme der undotierten Proben aus der Serie  $(\text{Y,Lu})_3(\text{Mg,Al,Si})_5\text{O}_{12}$

Wie Abbildung 35 entnommen werden kann, weisen sowohl der Lutetium- als auch der Gadolinium-Gallium-Granat die typische Granatstruktur ohne Fremdphasen auf. Die unterschiedlichen Zählraten resultieren aus unterschiedlichen Messeinstellungen am Gerät, wobei die Intensitätsverhältnisse der einzelnen Reflexe in den aufgenommenen Diffraktogrammen den Nachweis der Bildung einer Phase und die Identifikation gegebenenfalls vorhandener Fremdphasen erlauben.

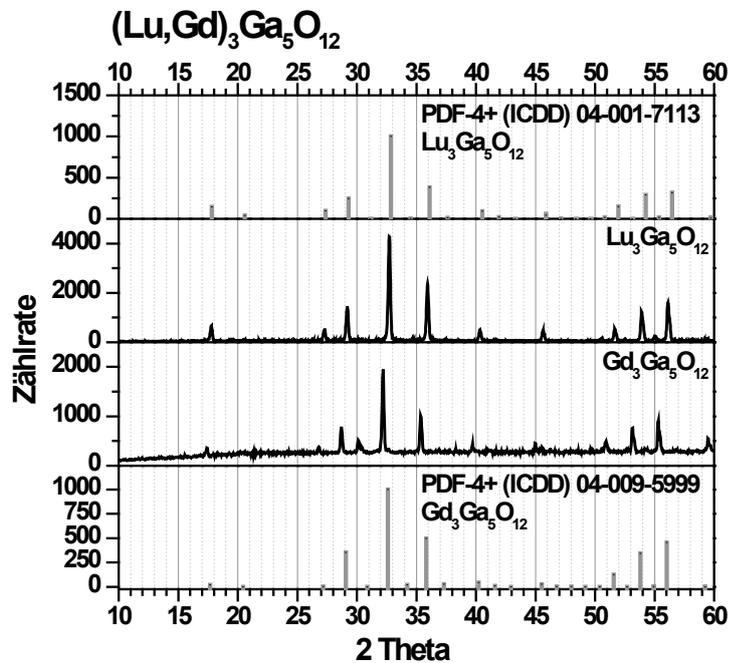


Abbildung 35. Röntgenpulverdiffraktogramme der undotierten Proben aus der Serie  $(\text{Gd,Lu})_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$

Schlussendlich konnte auch für die Probe mit der Zusammensetzung  $\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  die Bildung der Granatstruktur ohne erkennbare Fremdphasen (siehe Abbildung 36) nachgewiesen werden.

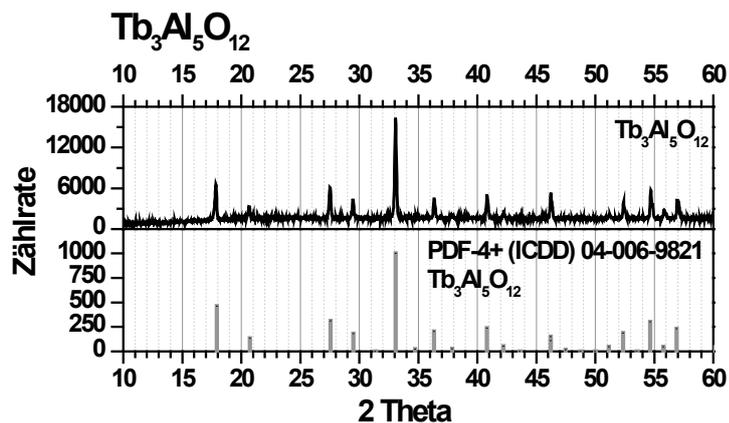


Abbildung 36. Röntgenpulverdiffraktogramm der undotierten Proben mit der Zusammensetzung  $\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$

Um auch die optische Qualität der präparierten, undotierten Verbindungen mit Granatstruktur zu beurteilen, wurden sowohl mit VUV- (120 bis 400 nm) als auch mit VIS-Reflexion (250 bis 800 nm) bezeichnete Spektren aufgenommen, welche in der Folge diskutiert werden.

Abbildung 37 zeigt die für den VUV-Bereich (schwarz) und den UV-VIS-Bereich (grau) gemessenen Spektren für die galliumhaltigen Granate. In beiden Spektren kann das der Bandlücke zugeordnete Absorptionsband um 220 nm identifiziert werden. Über den sichtbaren Spektralbereich weisen die Proben nahezu keine Vergrauung auf, was eine geringe Defektdichte der Materialien nahelegt. Des Weiteren zeigt sich im VUV-Reflexionsspektrum der Probe  $\text{Lu}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  um 300 nm eine Absorption (mit \* markiert), die einem nicht näher identifizierbaren Messartefakt zuzuschreiben ist und im VIS-Reflexionsspektrum nicht auftaucht. Außerdem ist hervorzuheben, dass die beiden auf unterschiedlichen Spektrometern und mit unterschiedlichen Methoden gemessenen Spektren eine gute Übereinstimmung bezüglich der spektralen Lage aufweisen.

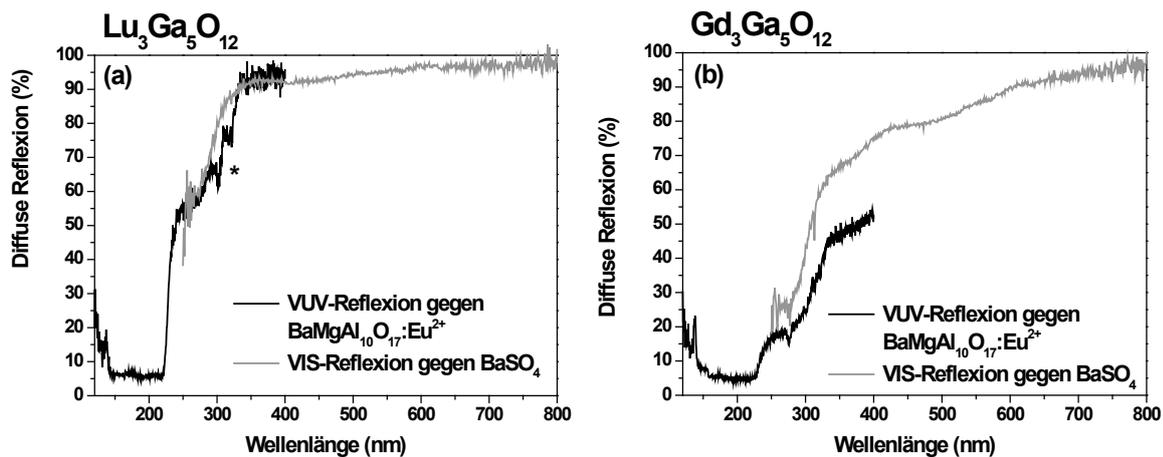


Abbildung 37. Reflexionsspektren der undotierten Proben mit den Zusammensetzungen  $\text{Lu}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  (a) und  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  (b)

Die lange als Wirtsmaterial für optische Materialien bekannten Lutetium- und Yttrium-Aluminium-Granate wurden ebenfalls per Reflexionsspektroskopie untersucht. In Abbildung 38 sind die jeweiligen Spektren abgebildet. Auch hier sind sowohl die der Bandlücke zugeordnete Absorption unterhalb von 200 nm als auch die nahezu vollständige Reflexion im sichtbaren Spektralbereich, die wiederum eine hohe optische Qualität indiziert, zu erkennen. Auch hier weist das VUV-Reflexionsspektrum des LuAGs bereits oben beschriebenes Messartefakt (\*) auf.

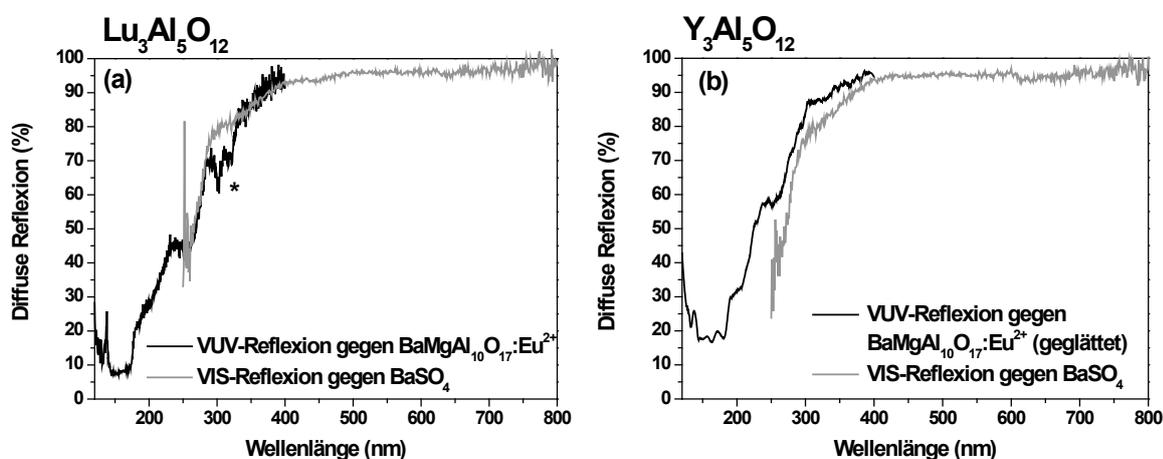


Abbildung 38. Reflexionsspektren der undotierten Proben mit den Zusammensetzungen  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (a) und  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (b)

Terbium gehört zu den Seltenerdionen, die in verschiedenen Oxidationsstufen vorkommen und für die neben den typischen 4f-4f-Übergängen auch 4f-5d-Übergänge im ultravioletten Spektralbereich bekannt sind. Im Gegensatz zu den bisher diskutierten Reflexionsspektren weisen demzufolge die des  $Tb_3Al_5O_{12}$  neben der auch hier sichtbaren Absorption über die Bandlücke unterhalb von 200 nm bei 385 und 485 nm bzw. bei  $26.000$  und  $20.500\text{ cm}^{-1}$  charakteristische Multipletts auf, die den 4f-4f-Übergängen vom Grundzustand  $^7F_6$  in die angeregten Zustände  $^5D_3$  und  $^5D_4$  zugeordnet sind. Darüber hinaus können bei 225, 275 und 325 nm bzw. bei  $44.500$ ,  $36.400$  und  $30.800\text{ cm}^{-1}$  Absorptionsbanden identifiziert werden, die Übergängen zwischen dem Grundzustand  $^7F_6$  und den aufgespaltenen und unbesetzten 5d-Orbitalen der Terbiumionen zugeordnet werden können.

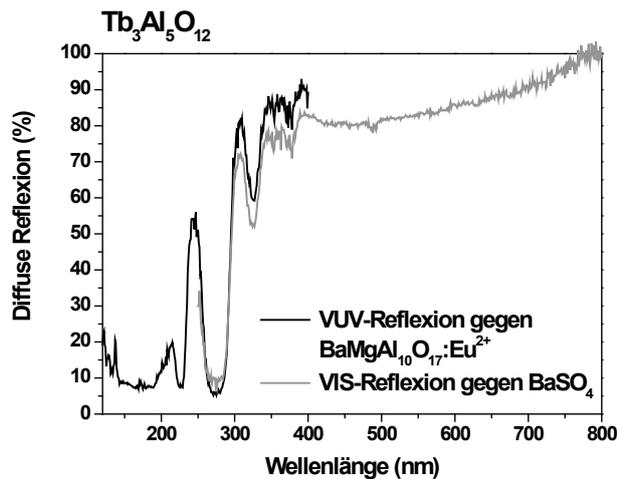


Abbildung 39. Reflexionsspektren der undotierten Probe mit der Zusammensetzung  $Tb_3Al_5O_{12}$

In Abbildung 40, Abbildung 41 und Abbildung 42 finden sich die entsprechenden Reflexionsspektren für die siliziumhaltigen Granate, die ebenfalls für alle Proben eine hohe optische Qualität erkennen lassen. Auch in diesen Reflexionsspektren finden sich das bereits angesprochene und durch \* gekennzeichnete Messartefakt in den VUV-Reflexionsspektren.

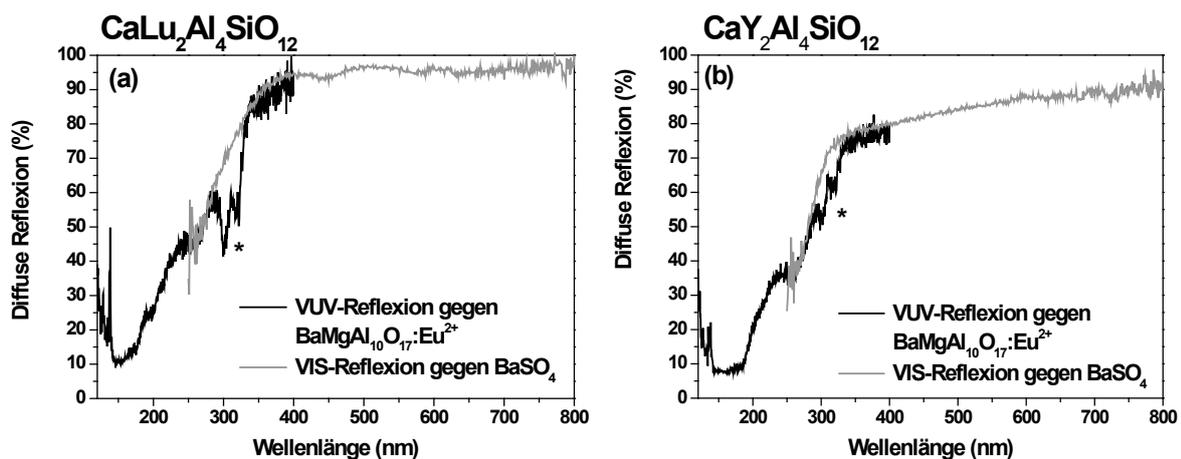


Abbildung 40. Reflexionsspektren der undotierten Proben mit den Zusammensetzungen  $CaLu_2Al_4SiO_{12}$  (a) und  $CaY_2Al_4SiO_{12}$  (b)

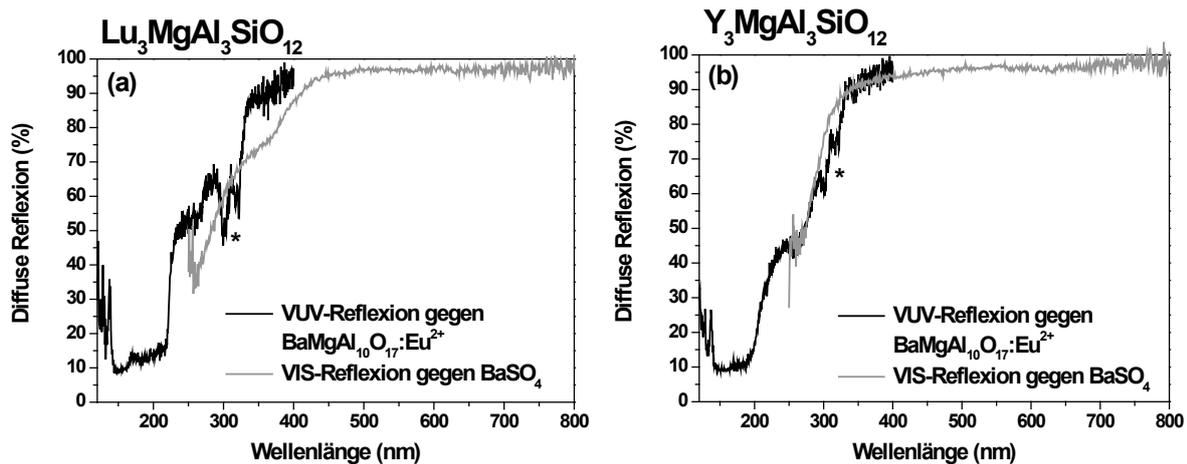


Abbildung 41. Reflexionsspektren der undotierten Proben mit den Zusammensetzungen  $\text{Lu}_3\text{MgAl}_3\text{SiO}_{12}$  (a) und  $\text{Y}_3\text{MgAl}_3\text{SiO}_{12}$  (b)

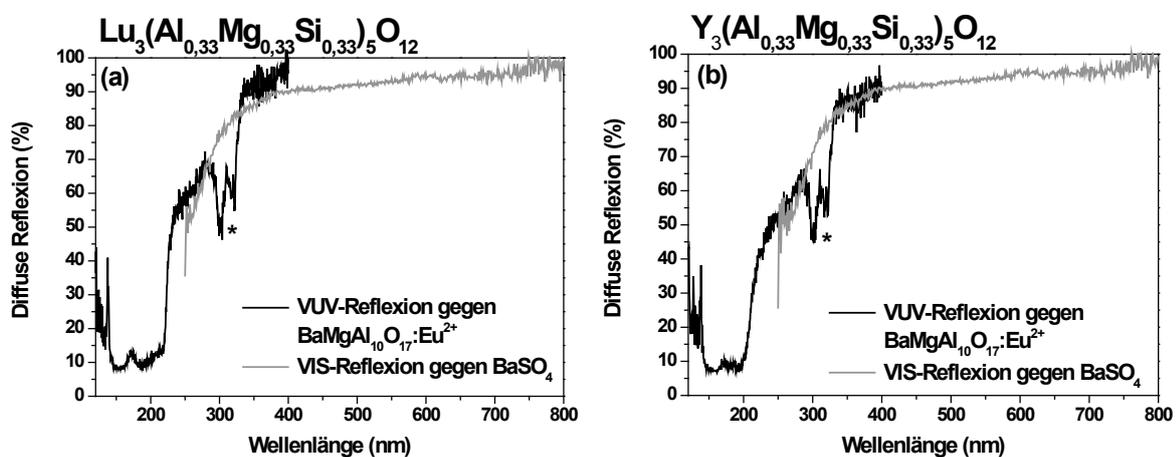


Abbildung 42. Reflexionsspektren der undotierten Proben mit den Zusammensetzungen  $\text{Lu}_3(\text{Mg}_{0,33}\text{Al}_{0,33}\text{Si}_{0,33})_5\text{O}_{12}$  (a) und  $\text{Y}_3(\text{Mg}_{0,33}\text{Al}_{0,33}\text{Si}_{0,33})_5\text{O}_{12}$  (b)

#### 4.1.3.2 Lumineszenzspektroskopie

Wie die cer- und neodymdotierten Yttrium/Lutetium-Aluminium-Granate wurden auch die modifizierten und cer- und neodymdotierten Granatstrukturen auf ihre Photolumineszenz im sichtbaren und nahinfraroten Spektralbereich hin untersucht. Dabei stellte sich heraus, dass für die modifizierten Materialien keine oder nahezu keine Neodymemission unter Anregung über das Cer bei 450 nm beobachtbar ist. Während in den Emissionsspektren der siliziumhaltigen Verbindungen (Abbildung 43, Abbildung 44 und Abbildung 45) zumindest Ansätze einer Neodymemission resultierend aus dem Übergang  $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$  zu erkennen sind, fehlen diese in den Emissionsspektren vom  $\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  und den galliumhaltigen Granaten (Abbildung 46) völlig.

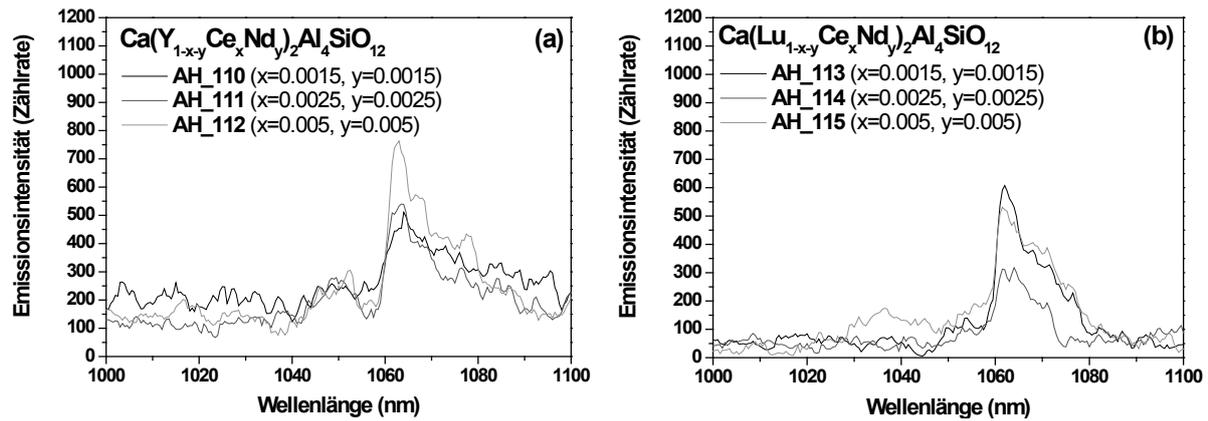


Abbildung 43. NIR-Emissionsspektren (Anregung bei 450 nm) der Proben mit der Zusammensetzung  $\text{Ca}(\text{Y,Ce,Nd})_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}$  (a) und  $\text{Ca}(\text{Lu,Ce,Nd})_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}$  (b)

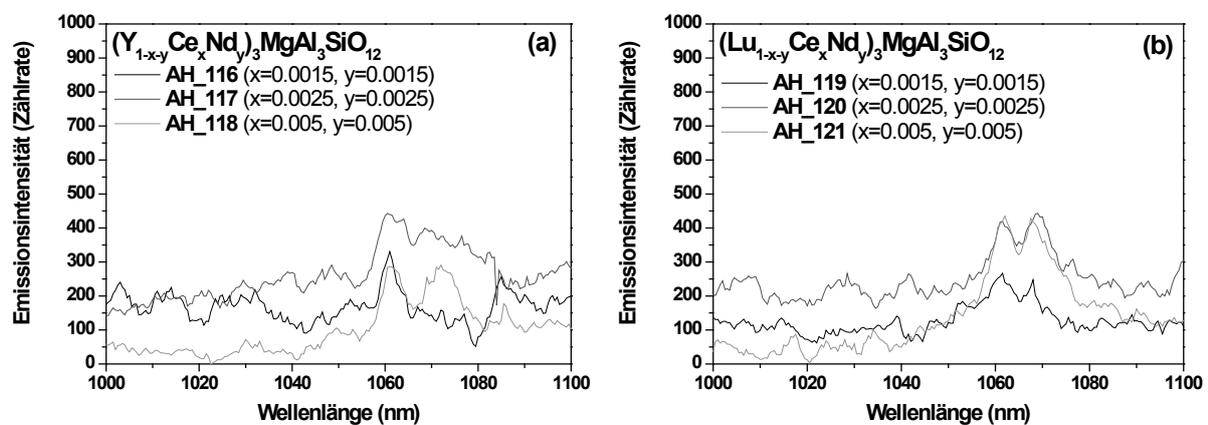


Abbildung 44. NIR-Emissionsspektren (Anregung bei 450 nm) der Proben mit der Zusammensetzung  $(\text{Y,Ce,Nd})_3\text{MgAl}_3\text{SiO}_{12}$  (a) und  $(\text{Lu,Ce,Nd})_3\text{MgAl}_3\text{SiO}_{12}$  (b)

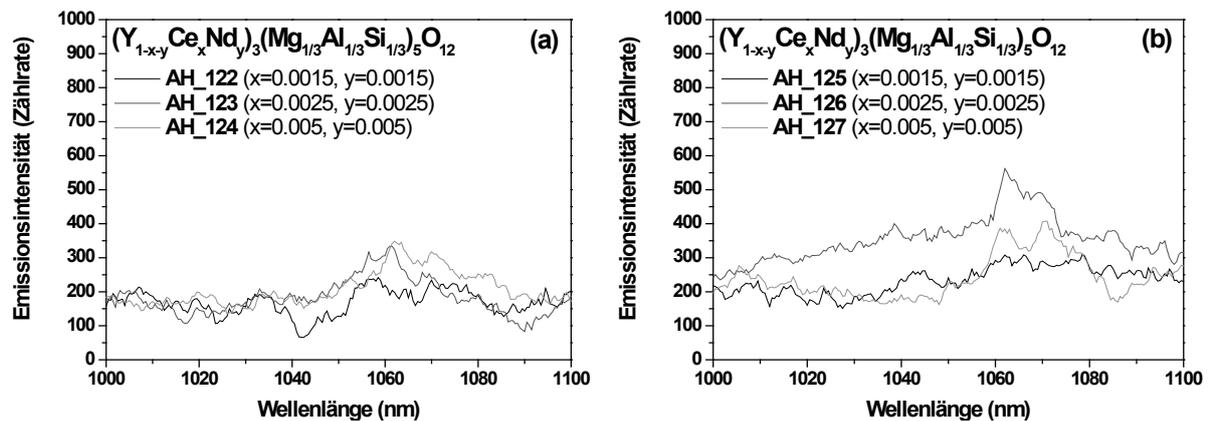


Abbildung 45. NIR-Emissionsspektren (Anregung bei 450 nm) der Proben mit der Zusammensetzung  $(\text{Y,Ce,Nd})_3(\text{Mg}_{1/3}\text{Al}_{1/3}\text{Si}_{1/3})_5\text{O}_{12}$  (a) und  $(\text{Y,Ce,Nd})_3(\text{Mg}_{1/3}\text{Al}_{1/3}\text{Si}_{1/3})_5\text{O}_{12}$  (b)

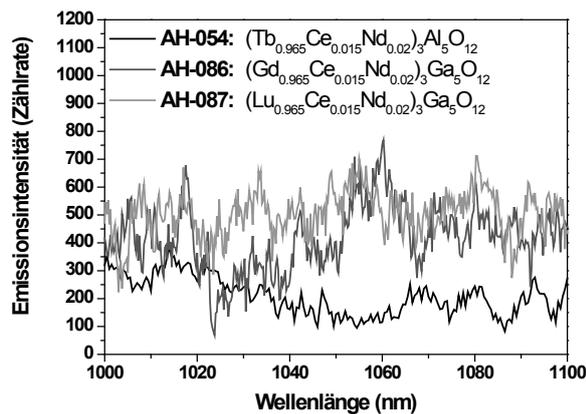


Abbildung 46. NIR-Emissionsspektren (Anregung bei 450 nm) der Proben mit der Zusammensetzung  $(Tb,Ce,Nd)_3Al_5O_{12}$ ,  $(Gd,Ce,Nd)_3Ga_5O_{12}$  und  $(Lu,Ce,Nd)_3Ga_5O_{12}$

Vor dem Hintergrund der geringen Löslichkeit von Cer in den siliziumhaltigen Granaten wurden diese Materialien nur mit sehr geringen Konzentrationen an Cer und auch Neodym dotiert, um die Bildung von lokalen Neodymclustern zu verhindern und somit Konzentrationslöschung als Ursache für die fehlende Neodymemission auszuschließen. Somit muss die Ursache für die Löschung der Neodymemission in den intrinsischen Materialeigenschaften des Wirtsgitters zu finden sein, die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden in Abschnitt 4.1.3.3 vorgestellt.

Im Fall des Terbium-Aluminium-Granates liegt die Ursache für die Löschung der Neodymemission in der Wechselwirkung des Aktivators  $Nd^{3+}$  mit den  $Tb^{3+}$ -Ionen im Wirtsmaterial. Abbildung 47 illustriert einen möglichen Mechanismus für diesen als Kreuzrelaxation (engl.: cross relaxation) bezeichneten Prozess. Nach dem Energieübertrag vom angeregten Cer ① auf das Neodym ② und dem nachfolgenden strahlungslosen Übergang in den  ${}^4F_{3/2}$ -Zustand ③ interagieren die  $Nd^{3+}$ -Ionen mit den in nächster Nähe vorhandenen  $Tb^{3+}$ -Ionen ④ und übertragen ihre Energie strahlungslos. Die Energiedifferenz für den Übergang von  $Nd^{3+}$  gemäß  ${}^4F_{3/2} - {}^4I_{9/2}$  mit ca.  $5000\text{ cm}^{-1}$  entspricht dem Abstand der beiden mit  ${}^7F_6$  und  ${}^7F_0$  bezeichneten Zustände des Terbiums, so dass das  $Nd^{3+}$  ohne Emission eines Photons in die  ${}^4I_J$ -Zustände relaxieren kann. Deren energetischer Abstand ist ebenso wie der der  ${}^7F_J$ -Zustände des Terbiums so gering, dass die Rückkehr in die jeweiligen Grundzustände ( ${}^4I_{9/2}$  bzw.  ${}^7F_6$ ) strahlungslos über phononenassistierte Abregung ⑤ erfolgt.

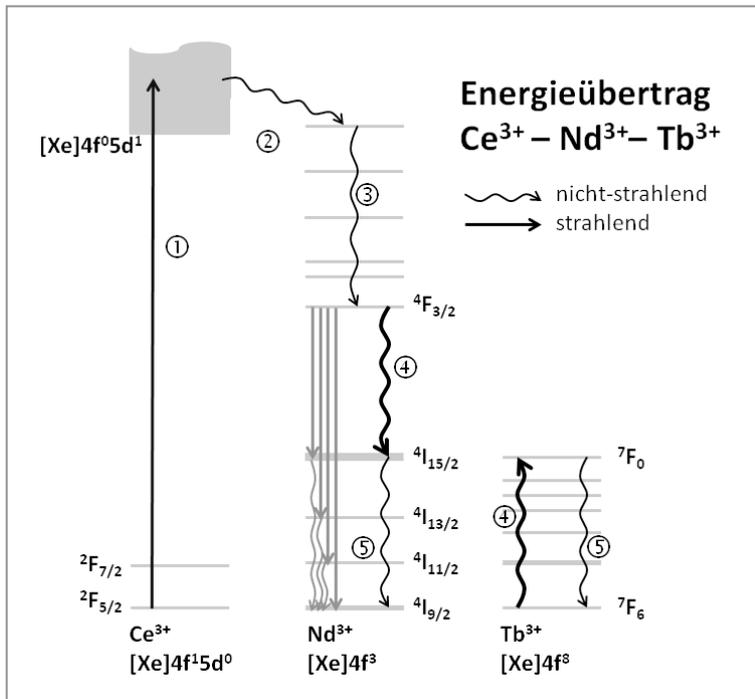


Abbildung 47. Schematische Darstellung des Energieübertrags im System Ce<sup>3+</sup> – Nd<sup>3+</sup> – Tb<sup>3+</sup>

Anders stellt sich die Situation für die galliumhaltigen Granate dar. Aus Untersuchungen zur Photoleitfähigkeit an ceraktivierten Granaten [15, 139] weiß man, dass diese Materialien unter Bestrahlung Photoionisation zeigen und so nicht nur die Lumineszenz des Neodyms, sondern auch die Lumineszenz des Cers (Abbildung 48) gelöscht wird. Ursache für die Lumineszenzlöschung über Photoionisation ist eine nicht ausreichende Trennung des angeregten Ce<sup>3+</sup>-Zustandes [Xe]4f<sup>0</sup>5d<sup>1</sup> vom Leitungsband. Dadurch wandert die Anregungsenergie zu Löschzentren wie Defekten im Kristallgitter, so dass der angeregte Zustand schließlich strahlungslos relaxiert.

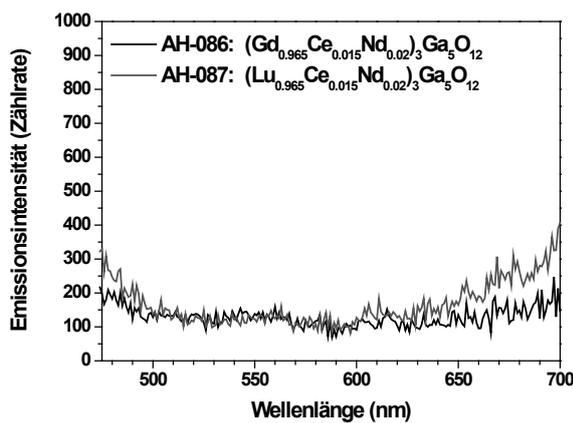


Abbildung 48. Emissionsspektren der cerdotierten galliumhaltigen Granate für die Anregung bei 450 nm

#### 4.1.3.3 Bestimmung ausgewählter Materialkonstanten der undotierten modifizierten Granate

Wie in Abschnitt 2.1.5 ausgeführt, müssen eine Reihe von Anforderungen durch ein Material erfüllt werden, um für einen bestimmten Aktivator als Matrixmaterial geeignet zu sein. Um herauszufinden, warum die siliziumhaltigen Granate zwar eine Cer-, aber keine Neodymemission unter Anregung mit 450 nm zeigen, wurden die undotierten Materialien auf zwei für die Lumineszenz wesentliche Eigenschaften – nämlich Bandlücke und höchste Phononenfrequenz – hin untersucht.

Dazu wurden von den undotierten Pulverproben zunächst Reflexionsspektren im Wellenlängenbereich von 120 bis 800 nm gemessen, wobei dies in zwei Einzelmessungen (VUV-Reflexion von 120 bis 400 nm und VIS-Reflexion von 250 bis 800 nm) erfolgte. Zur Ermittlung der Bandlücke wurde der Wendepunkt der Absorptionsbande bestimmt. Abbildung 49 zeigt am Beispiel  $\text{Lu}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  das Vorgehen.

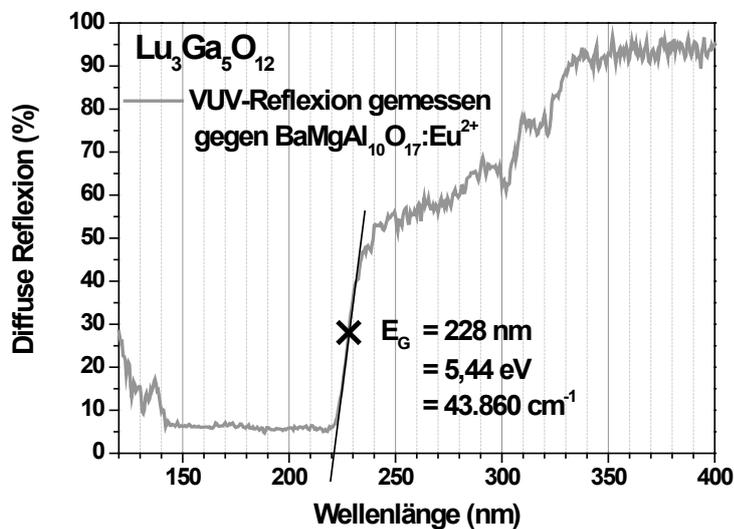


Abbildung 49. VUV-Reflexionsspektrum von  $\text{Lu}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  mit Wendepunkt als Maß für die Bandlücke

Aus den semiquantitativen IR-Reflexionsspektren, die unter Anwendung der DRIFTS-Methode gewonnen wurden, lassen sich die höchsten Phononenfrequenzen bestimmen. Dazu wird ebenfalls der Wendepunkt der am höchsten liegenden Absorptionsbande resultierend aus Gitterschwingungen herangezogen. Abbildung 50 illustriert – ebenfalls am Beispiel  $\text{Lu}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  – das Vorgehen.

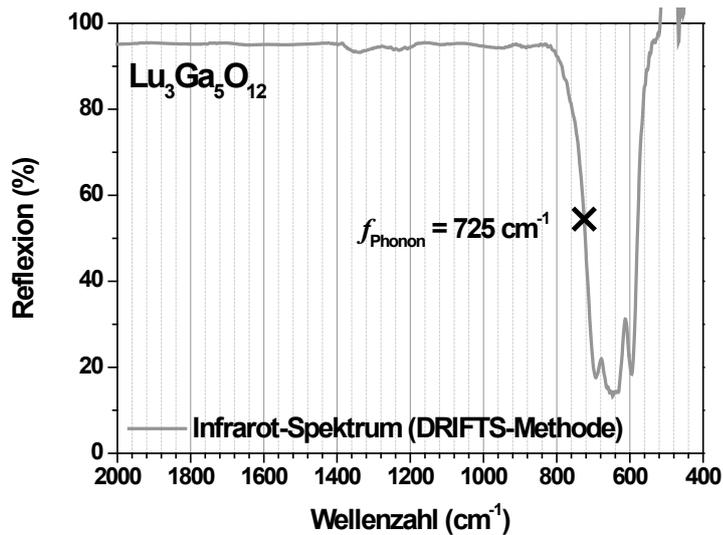


Abbildung 50. IR-Reflexionsspektrum (DRIFTS-Methode) von  $\text{Lu}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  mit Wendepunkt als Maß für die höchste Phononenfrequenz

Schließlich wurden die so ermittelten Bandlücken und höchsten Phononenfrequenzen für alle phasenrein hergestellten modifizierten Granatstrukturen sowie die Proben mit der Zusammensetzung  $(\text{Y,Lu})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  in einer gemeinsamen Darstellung zusammengeführt. Abbildung 51 zeigt die Ergebnisse in der Auftragung der Bandlücke in eV über der jeweils höchsten Phononenfrequenz in  $\text{cm}^{-1}$ .

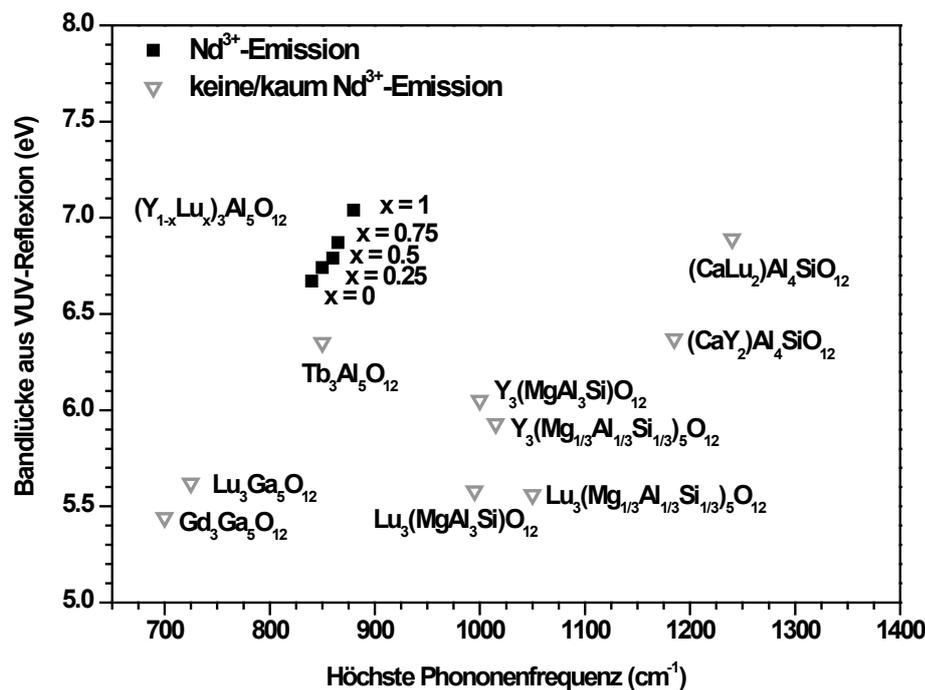


Abbildung 51. Bandlücken und höchste Phononenfrequenzen der untersuchten modifizierten Granatstrukturen

Es zeigt sich, dass die Zusammensetzungen mit einem in NIR-Emission resultierenden Energietransfer vom Cer auf das Neodym in der gewählten Auftragung deutlich separiert von den anderen Zusammensetzungen positioniert sind und sich durch vergleichsweise große Bandlücken und geringe Phononenfrequenzen auszeichnen. Ersteres verhindert die Photoionisation, da in diesem Fall das Leitungsband des Materials deutlich oberhalb der im angeregten Zustand besetzten d-Zustände des Cers lokalisiert ist. Somit wird ein Übergang der Elektronen vom angeregten Zustand in das Leitungs-

band gefolgt von der Wanderung zu Defekten und der dortigen strahlungslosen Relaxation verhindert.

Vor dem Hintergrund des gemäß Dieke [56, 57] ungefähr  $5000\text{ cm}^{-1}$  umfassenden Energieunterschieds zwischen den beiden  ${}^4F_{3/2}$  und  ${}^4I_{15/2}$ -Zuständen des Neodyms wird die Relaxation unter Aussendung eines Photons umso unwahrscheinlicher, je höher die Phononenfrequenz ist. Alle siliziumhaltigen Granate, die in dieser Arbeit untersucht wurden, weisen Phononenfrequenzen von  $1000\text{ cm}^{-1}$  oder mehr auf und verletzen damit die aus dem so genannten ‚energy gap law‘ abgeleitete „5-Phononen-Regel“. Danach muss der Energieunterschied zwischen Anregungs- und Grundzustand für eine strahlende Relaxation mindestens das Fünffache der höchsten Phononenfrequenz betragen, um eine ausreichende Wahrscheinlichkeit für einen Übergang unter Emission eines Photons zu erreichen. Unterschreitet der Energieabstand das Fünffache der höchsten Phononenfrequenz, steigt die Wahrscheinlichkeit einer strahlungslosen Relaxation in Form von Gitterschwingungen (Phononen) resultierend in der Löschung der Emission.

#### 4.1.4 Zusammenfassung zu $(\text{Lu,Y})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+},\text{Nd}^{3+}$ und weiteren modifizierten Granaten

Die vorgestellten Ergebnisse lassen folgende Schlüsse zu:

- (1) Während die Ceremission auch in siliziumhaltigen Granaten mit vergleichsweise hohen Phononenfrequenzen beobachtet werden kann, wird die Neodymemission in diesen Wirtsmaterialien weitgehend gelöscht. Die Ursache dafür liegt in der niedrigeren Energie der vom Neodym emittierten NIR-Photonen, für welche die 5-Phononen-Regel anwendbar ist.
- (2) In cer- und neodymkodierten Granaten mit vergleichsweise geringer Bandlücke, in diesem Fall also galliumhaltige Granate, die bei Bestrahlung mit blauem Licht Photoleitfähigkeit zeigen, wird nicht nur die NIR-Emission, sondern auch die Cer-Emission im sichtbaren Spektralbereich gelöscht. Hier wandert die Anregungsenergie im Leitungsband zu Defekten im Kristallgitter, wo dann eine strahlungslose Relaxation erfolgt, welche sowohl die Cer- als auch die Neodymemission löscht.

## 4.2 **Eu<sup>2+</sup>-sensibilisierte und Nd<sup>3+</sup>-aktivierte Nitride**

### 4.2.1 **Vorbemerkungen**

Für die Nutzung von blauen LEDs zu Erzeugung von NIR-Strahlung bietet es sich an, neben den mit trivalentem Cer aktivierten Granaten auch mit divalentem Europium aktivierte Nitride zu untersuchen. Die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen des Energietransfers vom Eu<sup>2+</sup> auf Nd<sup>3+</sup> konzentrieren sich auf die sogenannten 2-5-8-Nitride mit der allgemeinen Zusammensetzung (Ca,Sr,Ba)<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>, wobei die calcium- und bariumbhaltigen Verbindungen wesentlich geringere Emissionsintensitäten aufweisen und daher der Fokus auf die Analyse der Verbindungen mit der Zusammensetzung Sr<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub> :Eu<sup>2+</sup>,Nd<sup>3+</sup> gerichtet ist. Vor dem Hintergrund von möglichen Anwendungen z. B. in der medizinischen Bildgebung wurden die Arbeiten durch das Bundesministerium für Bildung und Forschung gefördert. Teile der Ergebnisse dieser Untersuchungen sind bereits publiziert, die Referenz lautet J. Lumin. 172 (2016) 185.

### 4.2.2 **Kristallografische und optische Qualitätsanalyse**

Bevor in Abschnitt 4.2.3 auf die Resultate der lumineszenzspektroskopischen Untersuchungen eingegangen wird, erfolgt in diesem Abschnitt die Darstellung von Auszügen aus den Ergebnissen der kristallographischen und reflexionsspektroskopischen Analysen. Abbildung 52 zeigt eine Auswahl der Röntgenpulverdiffraktogramme von undotierten, einfach und zweifach dotierten Proben der Zusammensetzung (Sr,Eu,Nd)<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>, aus denen ersichtlich wird, dass das gewünschte Material ohne sichtbare Anteile von Fremdphasen hergestellt wurde.

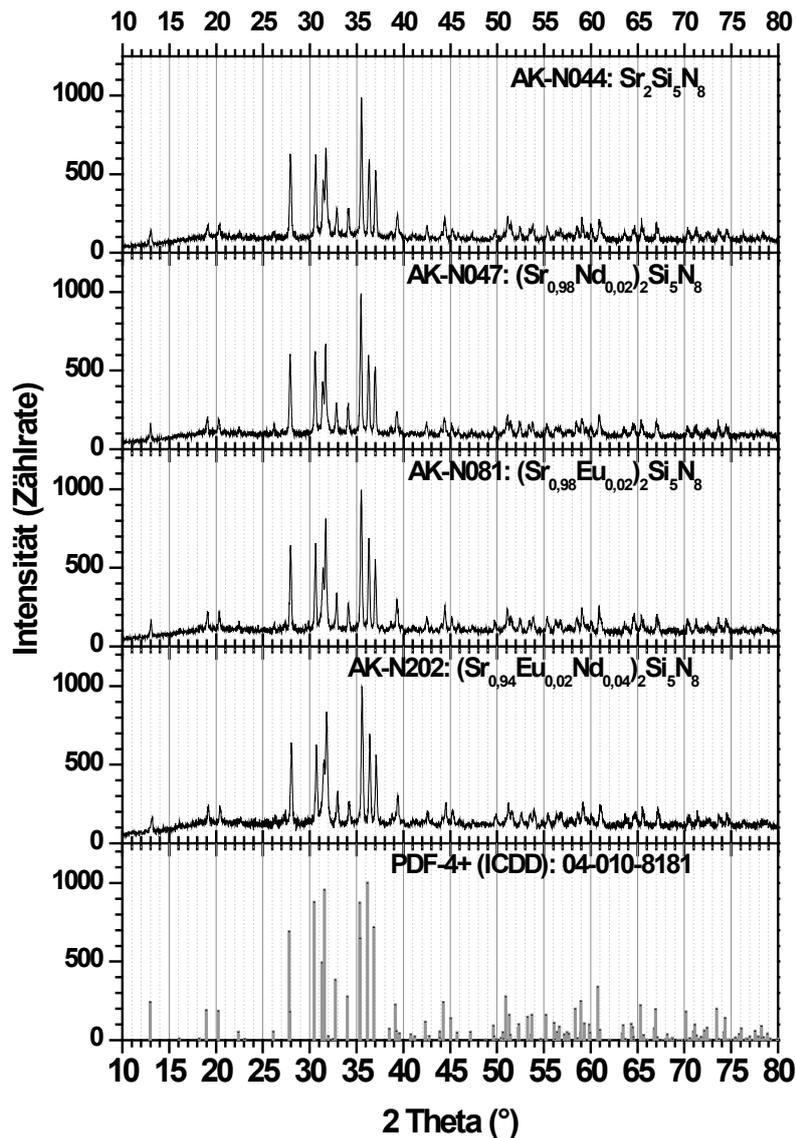


Abbildung 52. Röntgenpulverdiffraktogramme der hergestellten 2-5-8-Nitride am Beispiel von Verbindungen mit der allgemeinen Zusammensetzung  $(\text{Sr},\text{Eu},\text{Nd})_2\text{Si}_5\text{N}_8$

Zur Beurteilung der optischen Qualität der hergestellten Proben wurden Reflexionsspektren herangezogen. Für die undotierten Proben werden im sichtbaren Spektralbereich Reflexionsgrade von mehr als 90 % erreicht, was den Schluss auf eine hohe optische Qualität zulässt. Die entsprechenden Reflexionsspektren sind in Abbildung 53a dargestellt. Lediglich die Bariumverbindung weist um 350 nm deutliches Urbach-Tailing [216, 217] auf, was auf den Einbau von Sauerstoff wegen der höheren Alkalität hinweist. Auch die mit  $\text{Eu}^{2+}$  und/oder  $\text{Nd}^{3+}$  dotierten strontiumhaltigen Proben weisen eine hohe optische Qualität auf, wie aus Abbildung 53b hervorgeht.

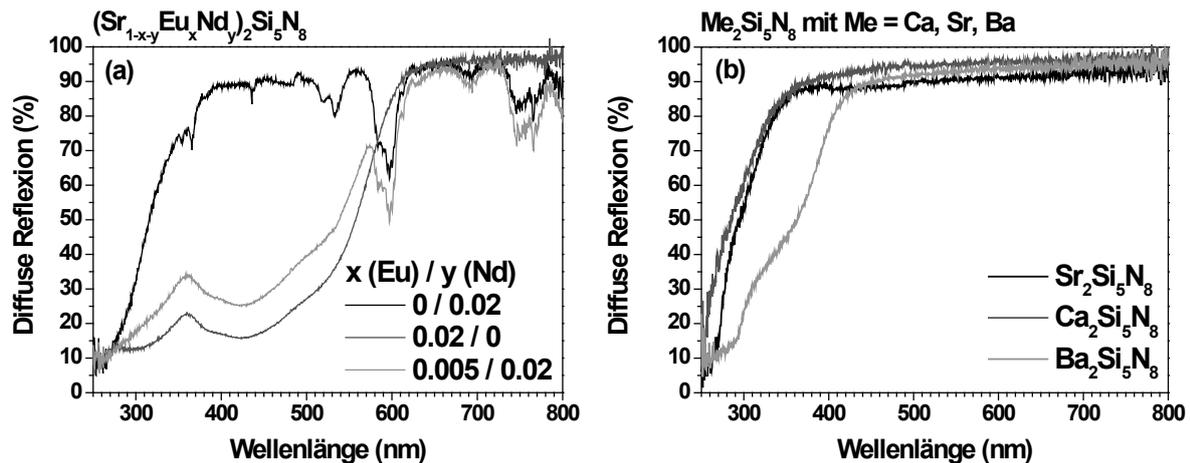


Abbildung 53. Reflexionsspektren von ein- und zweifach-dotiertem  $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$  (a) sowie undotierten 2-5-8-Nitriden (b) der allgemeinen Zusammensetzung  $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ ,  $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$  und  $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ .

Trotz der infolge der Neodymsubstitution anzunehmenden und mit der Entstehung von Defekten einhergehenden Ladungskompensation durch den Einbau von Sauerstoff ist keine stärkere Vergrauung der mit Neodym dotierten Proben im Vergleich zu den undotierten festzustellen, was ebenfalls die hohe optische Qualität der Proben belegt.

### 4.2.3 Lumineszenzspektroskopie

#### 4.2.3.1 Diffuse Reflexion

Im Reflexionsspektrum der neodymdotierten Probe  $(\text{Sr}_{0,98}\text{Nd}_{0,02})_2\text{Si}_5\text{N}_8$  können alle gemäß Dieke-Diagramm zu erwartenden Übergänge innerhalb der 4f-Orbitale des Neodyms identifiziert werden. Eine entsprechende Zuordnung der Absorptionscharakteristika findet sich in Abbildung 54. Des Weiteren fällt beim Vergleich der Reflexionsspektren von undotierter mit neodymdotierter Probe auf, dass es eine Verschiebung der Absorptionsbande bei Wellenlängen unterhalb von 300 nm gibt. Diese kann dem Übergang eines Elektrons aus dem Grundzustand  $[\text{Xe}]4f^35d^0$  in das energetisch am niedrigsten liegende 5d-Orbital des Neodyms gemäß  $[\text{Xe}]4f^25d^1$  bzw. gemäß  $^4I_{9/2}$  nach  $^4J_{11/2}$  zugeordnet werden. Um diese Vermutung zu belegen, wurden Anregungs- und Emissionsspektren der neodymdotierten Proben aufgenommen, deren Auswertung findet sich in Abschnitt 4.2.3.2.

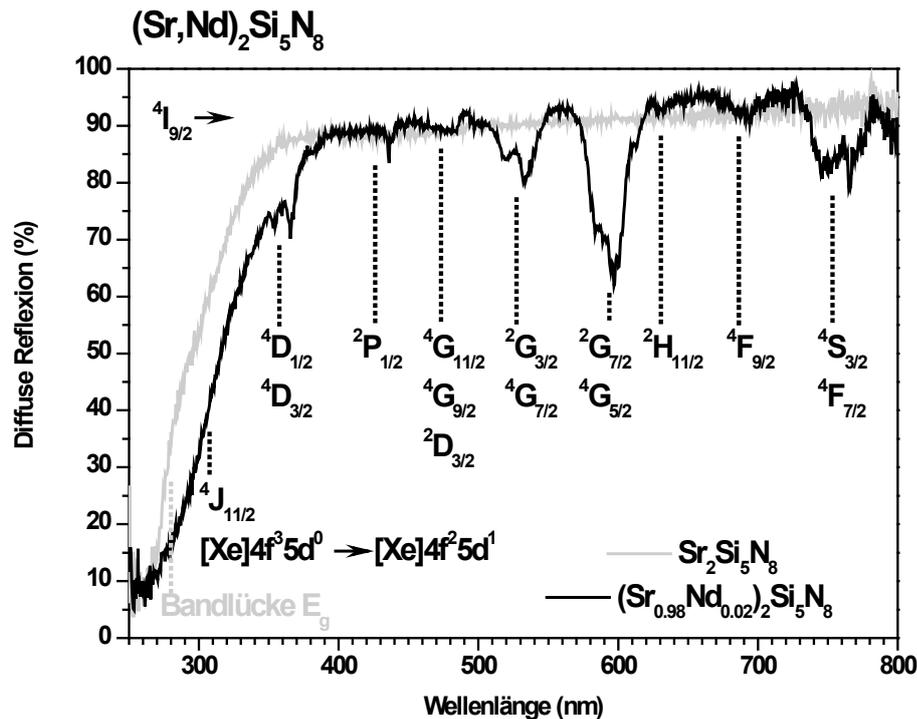


Abbildung 54. Diffuse Reflexion im sichtbaren Spektralbereich für undotiertes und neodymdotiertes  $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$

Die in Abbildung 54 identifizierten 4f-4f-Übergänge sind auch in den entsprechenden Calcium- und Bariumnitriden erkennbar. Der in den hier untersuchten Nitriden bei vergleichsweise niedriger Energie liegende 4f-5d-Übergang des Neodyms findet sich, wie aus Abbildung 55 hervorgeht, dort ebenfalls. Außerdem verstärkt der Einbau von Neodym das bereits erwähnte Urbach-Tailing für die Bariumverbindung, was den Schluss nahelegt, dass tatsächlich die Alkalität in Verbindung mit der Neodymdotierung für einen vermehrten Einbau von Sauerstoff und damit für eine Abflachung der bandlückenassoziierten Absorptionsbande sorgt. Im Einklang damit ist hier der 4f-5d-Übergang des Neodyms im Reflexionsspektrum nicht mehr nachweisbar.

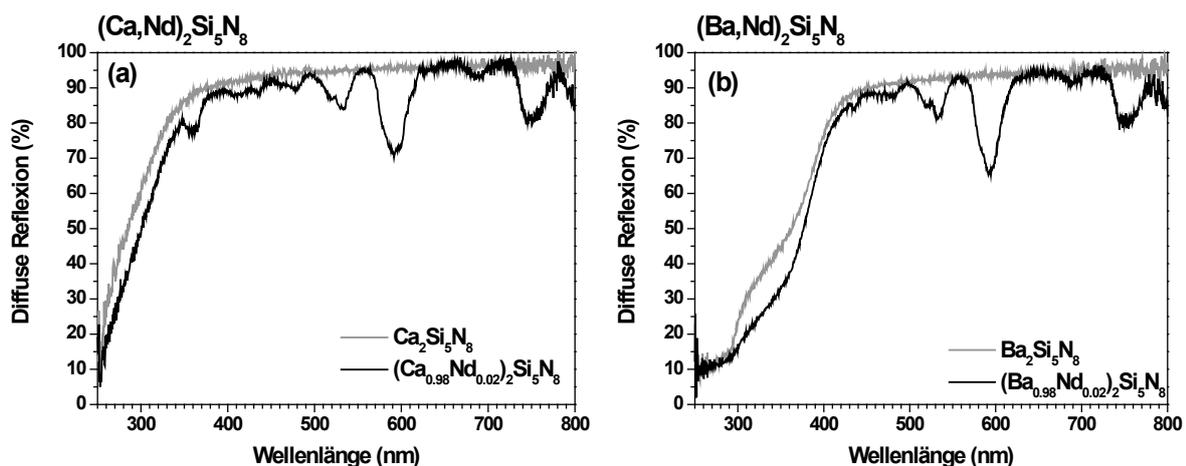


Abbildung 55. Diffuse Reflexionsspektren im sichtbaren Spektralbereich für undotiertes und neodymdotiertes  $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$  (a) und  $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8$  (b)

Die Kodotierung der neodymaktivierten Nitride mit Europium zeigt sich im Reflexionsspektrum in einer breiten Absorptionsbande im ultravioletten und blauen Spektralbereich, die eine Folge des erlaubten Übergangs eines Elektrons vom 4f-Orbital des Europiums in ein 5d-Orbital ist. In Abbildung

56 ist dieser Übergang mit  ${}^8S_{7/2}$  nach  ${}^8H_J$  gekennzeichnet. Der wesentliche höhere Absorptionsquerschnitt im Vergleich zu den quantenmechanisch verbotenen 4f-4f-Übergängen des Neodyms sorgt dafür, dass die Absorptionsbanden des Neodyms unterhalb von 550 nm in den Reflexionsspektren der mit  $\text{Eu}^{2+}$  kodotierten Proben nicht mehr sichtbar sind.

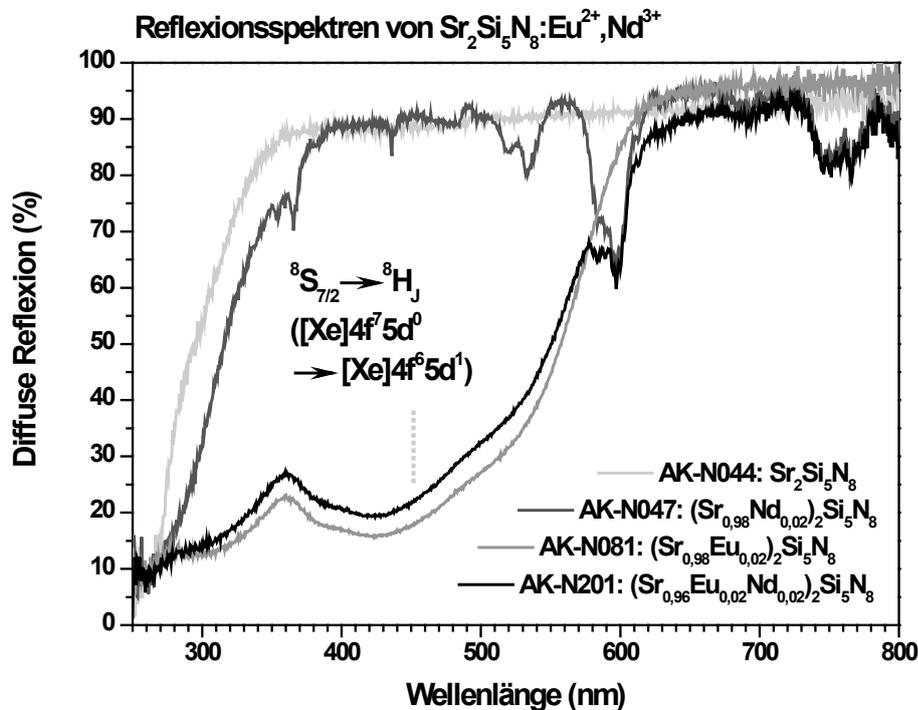


Abbildung 56. Diffuse Reflexionsspektren im sichtbaren Spektralbereich für europium- und europium-neodymdotiertes  $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ , zum Vergleich sind zusätzlich die Reflexionsspektren der undotierten und neodymdotierten Probe dargestellt.

#### 4.2.3.2 Emission und Anregung

Unter Berücksichtigung der vorgegebenen Prämisse einer Anregung mit blauem Licht standen Emissionsmessungen unter Anregung mit eben diesem Spektralbereich am Anfang der Photolumineszenzmessungen. Abbildung 57 zeigt das Emissionsspektrum einer  $\text{Eu}^{2+}$ -sensibilisierten und  $\text{Nd}^{3+}$ -aktivierten  $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ -Probe sowie die den Emissionsbanden und -linien zugeordneten elektronischen Übergänge. Zunächst fällt die typische breitbandige  $\text{Eu}^{2+}$ -Emission im sichtbaren Spektralbereich mit einem Emissionsmaximum bei 620 nm auf. Des Weiteren finden sich bei 900 und 1100 nm Linienmultipletts, die aus der Neodymission stammen. Im Vergleich zur Neodymission in den oxidischen Granaten (siehe Abbildung 23) ist hier eine deutliche Verbreiterung der Multipletts zu beobachten. Zwei mögliche Ursachen kommen dafür in Frage: Zum einen der für den Ladungsausgleich notwendige Einbau von Sauerstoff auch auf Zwischengitterplätzen und damit einhergehende Verzerrungen im Kristallgitter, zum anderen existieren im  $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$  zwei bezüglich der Koordinationsgeometrie unterschiedliche Strontiumplätze, die zu leicht unterschiedlichen Neodymissionen führen, die sich wiederum in den Emissionsspektren überlagern und so für die Verbreiterung verantwortlich sind.

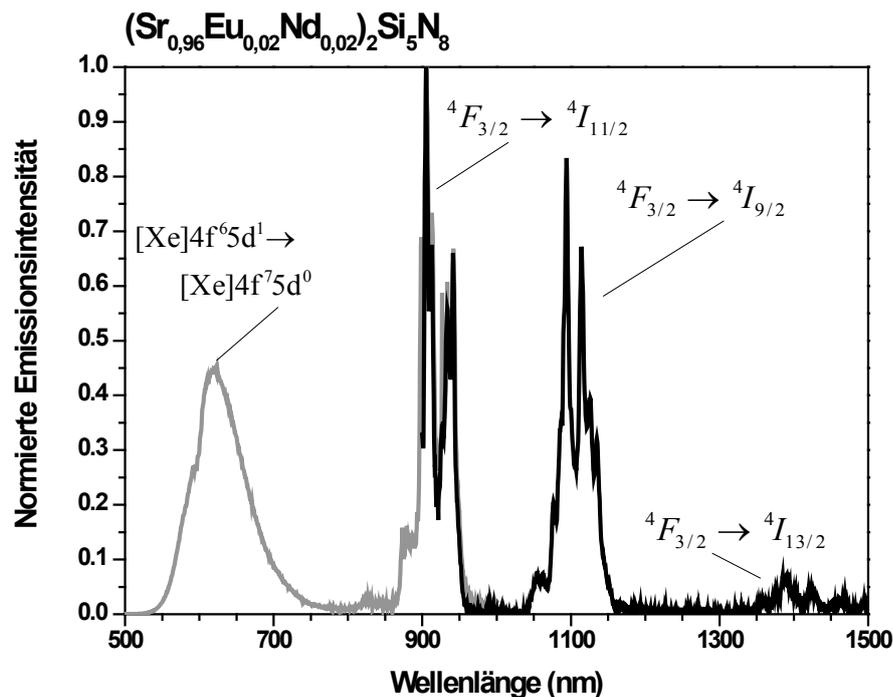


Abbildung 57. Emissionsspektrum von  $Sr_2Si_5N_8:2\%Eu,2\%Nd$  unter Anregung mit 450 nm

In der Lage der Emissionsmaxima bei 906 und 1094 nm für die beiden Multipletts resultierend aus den Übergängen  ${}^4F_{3/2} - {}^4I_{11/2}$  bzw.  ${}^4F_{3/2} - {}^4I_{9/2}$  offenbart sich ein weiterer wesentlicher Unterschied zu den in Abschnitt 4.1.2.3 diskutierten oxidischen Granaten: In beiden Fällen sind die Energieiveaus der Stark-Aufspaltung mit niedrigerer Energie ursächlich für die Emission, so dass die Emission im Vergleich zur großen Vielzahl der bekannten  $Nd^{3+}$ -aktivierten Lumineszenzmaterialien rotverschoben ist. Ebenfalls ein Emissionsmaximum im Bereich um 1090 nm weisen bspw. neodymdotiertes  $LiNbO_5$ ,  $TiO_2$ ,  $Si_3N_4$  oder  $AlN$  auf, wobei hier auffällt, dass all diese Materialien keinen dezidiert für das Neodym passenden Platz in ihrer Kristallstruktur aufweisen. [90, 218–229]

Bezüglich ihrer Intensität übersteigen beide Neodymmultipletts in ihrer Emissionsintensität die der Europiumbande, was auf einen vergleichsweise effizienten Energieübertrag vom Europium auf das Neodym schließen lässt. Diese Vermutung bestätigt sich, wenn das entsprechende Anregungsspektrum (Abbildung 58) betrachtet wird. Deutlich lassen sich sowohl eine breite Anregungsbande über den ultravioletten und blauen Spektralbereich sowie Linienmultipletts im orange-roten Spektralbereich ausmachen. Erstere kann dem erlaubten Übergang des divalenten Europiums ( $[Xe]4f^75d^0 - [Xe]4f^65d^1$ ) zugeordnet werden, letztere sind typisch für das Neodym. Es fällt auf, dass die bei Anregung über die Europiumbande erzeugte Neodymemission deutlich intensiver als über die direkte Anregung erreichbare Emissionsintensität ist. Damit ist nachgewiesen, dass mit divalentem Europium ein geeigneter Sensibilisator für Neodym zur Verfügung steht.

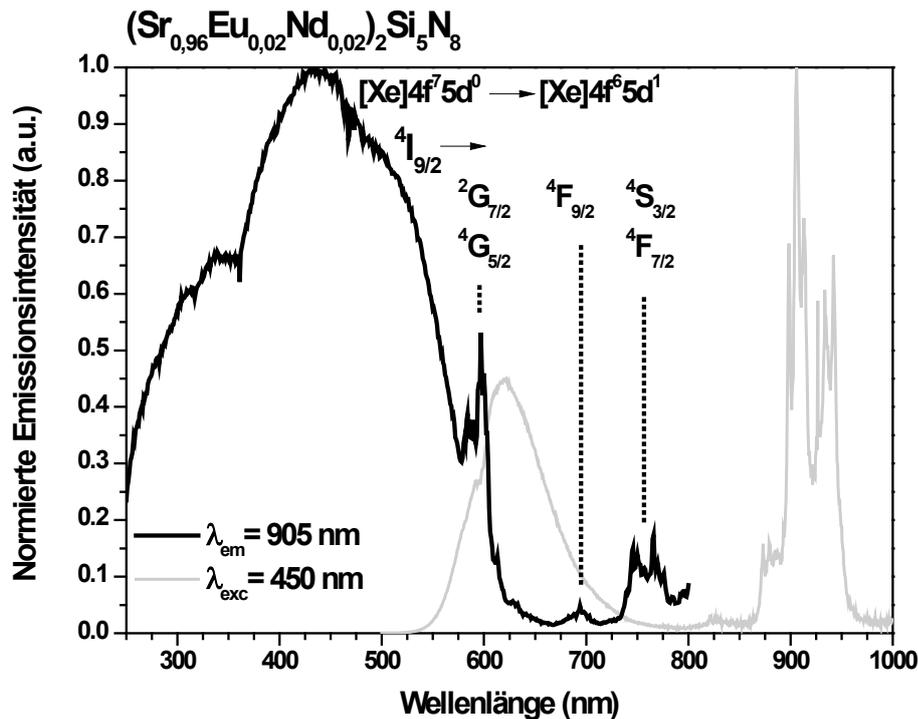


Abbildung 58. Anregungs- (schwarz) und VIS-Emissionsspektrum (grau) von  $Sr_2Si_5N_8:2\%Eu,2\%Nd$

Ein möglicher Mechanismus für die Übertragung der Anregungsenergie vom Europium auf das Neodym kann mithilfe von Abbildung 58 abgeleitet werden. Deutlich ist in der breiten Emissionsbande des Europiums eine Struktur zu erkennen, die auf eine Reabsorption durch das Neodym schließen lässt. Bei 595 nm liegen die 4f-4f-Übergänge des Neodyms von  $^4I_{9/2}$  nach  $^2G_{7/2}$  bzw. nach  $^4G_{5/2}$ , die auch im Anregungsspektrum zugeordnet werden können. Inwieweit neben diesem strahlenden Energieübertrag auch nichtstrahlende Prozesse am Energietransfer beteiligt sind, wird in Abschnitt 4.2.3.5 eingehend diskutiert.

Vergleicht man die Anregungsspektren von  $Nd^{3+}$  dotiertem Nitrid und dem  $Eu^{2+}$  sensibilisierten und  $Nd^{3+}$  dotiertem Nitrid (Abbildung 59), fällt eine weitere Besonderheit ins Auge: Im Anregungsspektrum der nur mit  $Nd^{3+}$  dotierten Probe zeigt sich neben den bereits diskutierten Linienmultipletts eine Anregungsbande, die bei 275 nm ihr Maximum erreicht. Diese Bande kann dem bereits in Abbildung 54 identifizierten Übergang des Neodyms gemäß  $[Xe]4f^35d^0 - [Xe]4f^25d^1$  bzw.  $^4I_{9/2}$  nach  $^4J_{11/2}$  zugeordnet werden und bietet auf Grund des hohen Absorptionsquerschnitts eine vergleichsweise effiziente Möglichkeit zur Anregung der Neodymemission, wenn auch die Energieeffizienz aufgrund der großen Stokeschen Verschiebung bei der Konversion von UV- zu NIR-Photonen naturgemäß gering bleibt.

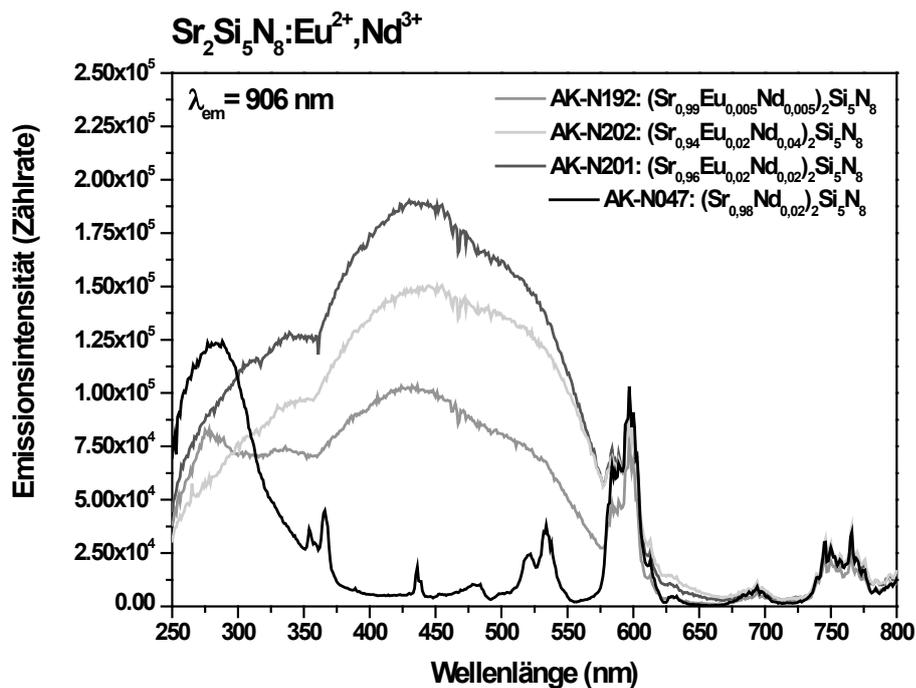


Abbildung 59. Anregungsspektren von verschieden dotiertem Sr<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>: Eu<sup>2+</sup>,Nd<sup>3+</sup> für die Emission von Neodym bei 906 nm

Nachdem der Nachweis für eine funktionierende Sensibilisierung der Neodymemission durch Kodotierung mit divalentem Europium geführt ist, stellt sich die Frage nach den optimalen Konzentrationsverhältnissen von Sensibilisator zu Aktivator. Abbildung 60 zeigt die aus den auf dem VIS-Detektor gemessenen Emissionsspektren ermittelten Emissionsintegrale für die Emission des Sensibilisators Eu<sup>2+</sup> (500 bis 780 nm) und des Aktivators Nd<sup>3+</sup> (850 bis 975 nm) sowie die daraus berechneten Verhältnisse der beiden. Aus der Abbildung lassen sich mehrere Schlussfolgerungen ziehen. Zunächst wird deutlich, dass mit steigender Neodymkonzentration die Europiumemission abnimmt, was für ein solches System auch erwartet werden kann. Ein Vergleich der Proben mit unterschiedlichen Europium- und identischen Neodymkonzentrationen lässt den Schluss zu, dass die Intensität der Europiumemission direkt von der Neodymkonzentration und somit von der Menge der verfügbaren Empfänger der Anregungsenergie abhängt. Bezüglich der gewünschten Emissionsintensität im NIR bleibt festzuhalten, dass diese vorrangig von der Neodymkonzentration abhängt. So weisen die Proben mit zwei Atomprozent Neodym die höchste NIR-Emission auf, bei höheren Neodymkonzentrationen kommt es zum bekannten Effekt der Konzentrationslöschung. [230]

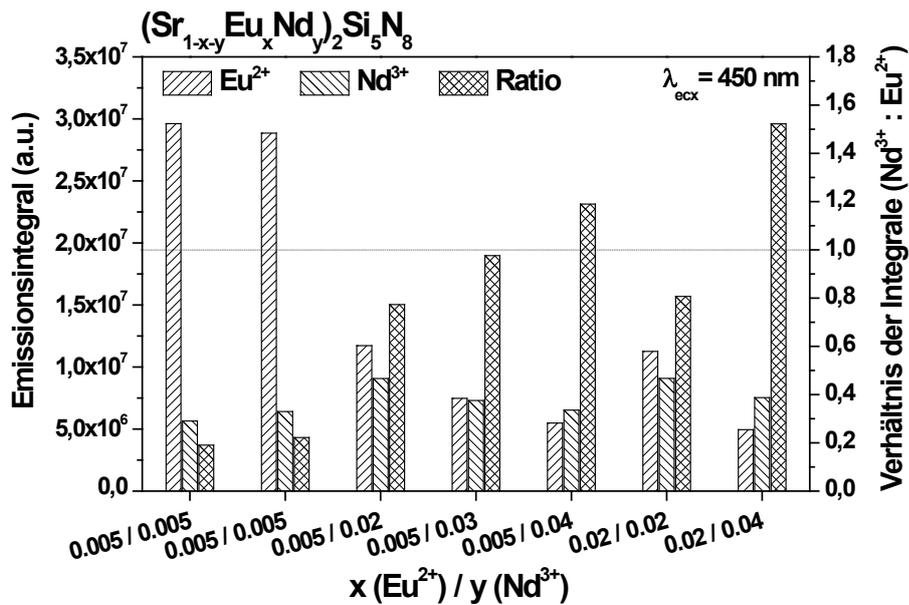


Abbildung 60. Emissionsintegrale und deren Verhältnisse für verschieden dotierte  $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ :  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$  unter Anregung bei 450 nm

Neben den kodotierten Strontiumverbindungen wurden auch entsprechende Calcium- und Bariumnitride mit der allgemeinen Zusammensetzung  $(\text{Me}_{1-x-y}\text{Eu}_x\text{Nd}_y)_2\text{Si}_5\text{N}_8$  mit  $\text{Me} = \text{Ca}, \text{Ba}$  untersucht. Abbildung 61 zeigt die unter sonst gleichen Bedingungen aufgenommenen Anregungsspektren für die Neodymmission bei 905, 906 bzw. 920 nm. Deutlich ist zu erkennen, dass das Strontiumnitrid sowohl bei Anregung über den Sensibilisator – also bei 450 nm über das  $\text{Eu}^{2+}$  – als auch bei direkter Anregung die höchste NIR-Emissionsintensität aufweist.

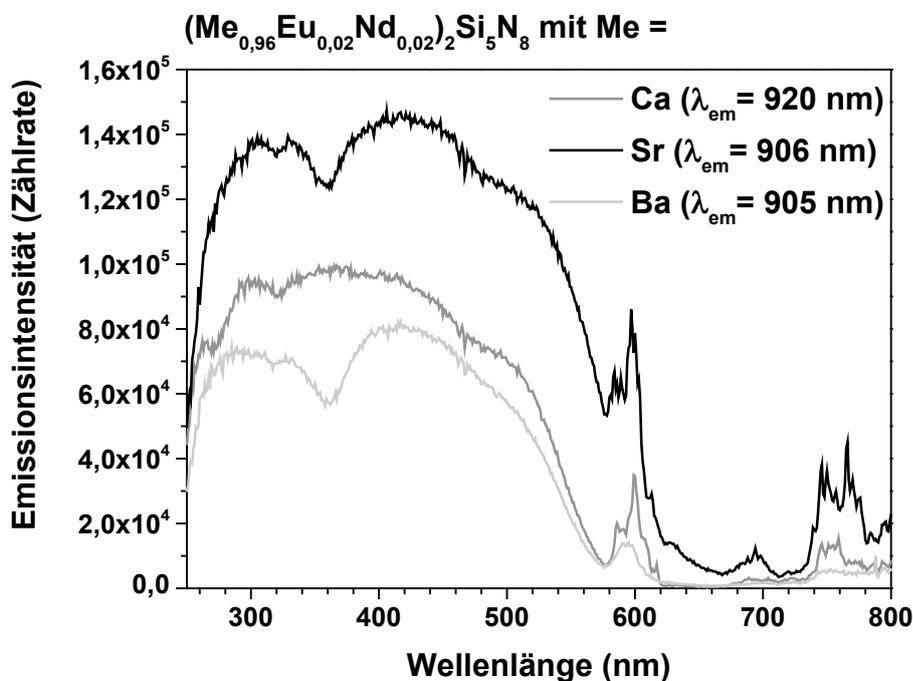


Abbildung 61. Anregungsspektren für die Neodymmission in den verschiedenen 2-5-8-Nitriden

In Abbildung 62 finden sich die entsprechenden Emissionsspektren für die Anregung bei 450 nm, wobei diese hier normiert und im Sinne einer besseren Vergleichbarkeit entsprechend skaliert dargestellt sind. Beim Vergleich der jeweiligen Spektren fällt zunächst die Blauverschiebung der Europiumbande im bariumhaltigen Nitrid auf. Ursache dafür ist die geringere Kristallfeldaufspaltung mit höher liegendem niedrigsten 5d-Orbital in Folge des größeren Kationenplatzes in der Bariumverbindung. Darüber hinaus weisen sowohl die Calcium- als auch die Bariumverbindung die weiter oben beschriebene stärkere Beteiligung der Stark-Niveaus mit geringerer Energie resultierend in rotverschobenen Emissionsmaxima um 1090 nm auf.

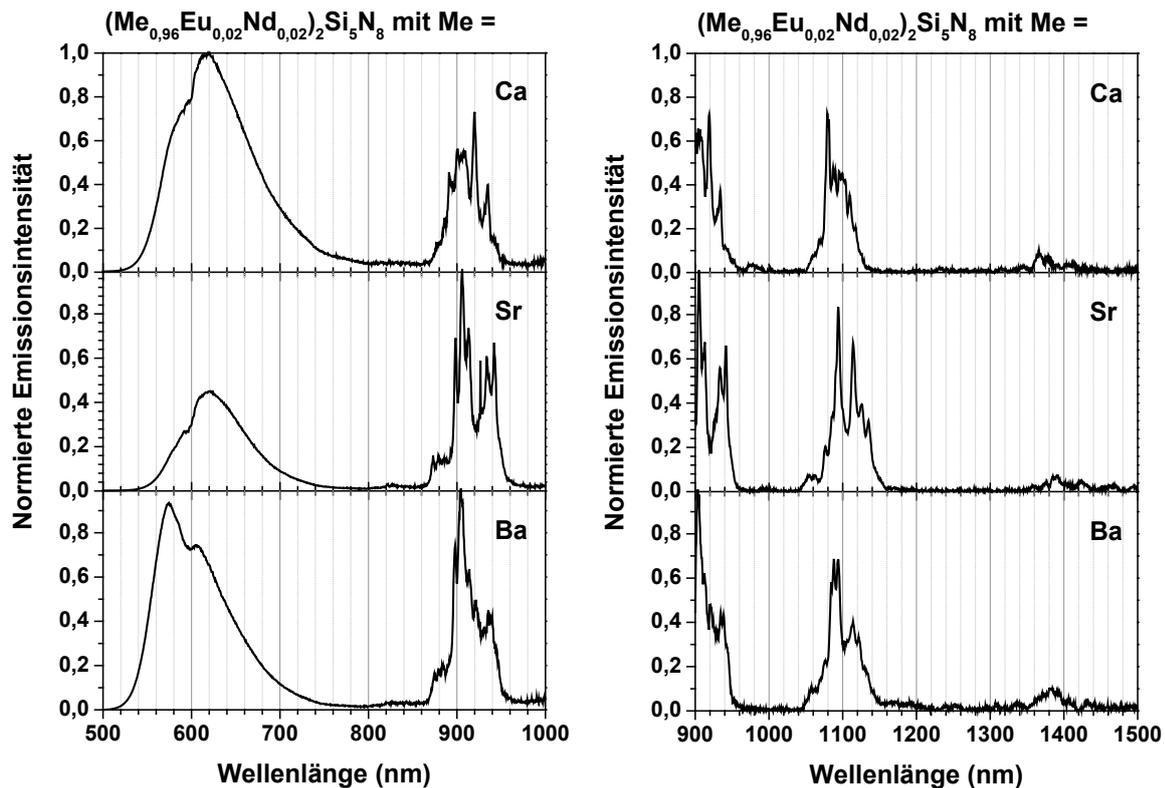


Abbildung 62. Emissionsspektren der verschiedenen 2-5-8-Nitride für die Anregung bei 450 nm (zur besseren Vergleichbarkeit normiert und entsprechend skaliert)

Zieht man nun für den Vergleich der Effizienz des Energietransfers die jeweiligen Verhältnisse von Europium- zu Neodymiumemission hinzu, fällt auf, dass die Vermutung hinsichtlich der Strontiumverbindung bestätigt wird. In Relation weist das kodotierte  $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$  den höchsten Anteil an Neodymiumemission bei gleichzeitig höchster Neodymiumemissionsintensität auf. Sowohl in der Barium- als auch in der Calciumverbindung ist die Neodymiumemission wesentlich schwächer ausgeprägt.

#### 4.2.3.3 Bestimmung der externen Quantenausbeute

Zur weitergehenden Quantifizierung der hergestellten Verbindungen wurden in der Folge unter Zuhilfenahme der entwickelten Methode (siehe Abschnitt 4.1.2.5) die externen Quantenausbeuten der Strontiumverbindungen bestimmt. Die vergleichsweise schwachen NIR-Emissionen in Verbindung mit der geringen Empfindlichkeit des NIR-Detektors führten zu der Entscheidung, die Barium- und Calciumverbindungen zugunsten einer detaillierten Untersuchung der Strontiumverbindungen hier nicht weiter zu berücksichtigen.

Abbildung 63 fasst die Ergebnisse dieser Messungen zusammen. Es zeigt sich, dass für die mit 2 Atom-% Neodym dotierten Proben die Quantenausbeute der Neodymmission im NIR oberhalb von 20 % liegt und damit die für die besten Granate erzielten Werte von ca. 15 % - bestimmt mit der gleichen Methode - deutlich übersteigt. Die Messergebnisse lassen darüber hinaus drei Trends erkennen, die in der Folge diskutiert werden sollen. Zum ersten ist festzustellen, dass für jede  $\text{Eu}^{2+}$ -Konzentration die Gesamtquantenausbeute des Leuchtstoffes – also die kombinierten Effizienzen von  $\text{Eu}^{2+}$ - und  $\text{Nd}^{3+}$ -Emission – mit steigender  $\text{Nd}^{3+}$ -Konzentration abnimmt. Diese Beobachtung deutet darauf hin, dass die Erhöhung der Neodymkonzentration mit einem Lösungsmechanismus verbunden ist, der umso bedeutender wird, je höher die Neodymkonzentration ist. Zum zweiten ergeben die Messungen, dass die Proben mit einer Neodymkonzentration von 2 Atom-% die höchsten Quantenausbeuten für die NIR-Emission aufweisen. Bei höheren Neodymkonzentrationen nimmt die NIR-Quantenausbeute ab, was sich in guter Übereinstimmung zum bereits für den ersten Trend genannten Lösungsmechanismus befindet. Auch niedrigere Neodymkonzentrationen resultieren in einer geringeren NIR-Quantenausbeute. Hier ist einer Verringerung der Effizienz des Energietransfers vom Europium auf das Neodym bei abnehmenden Neodymkonzentrationen die Ursache. Diese Schlussfolgerung kann aus dem dritten identifizierten Trend gezogen werden: Mit steigender Neodymkonzentration verringert sich die Quantenausbeute der Europiumemission. Diese Beobachtung entspricht den Erwartungen für ein sensibilisiertes Lumineszenzkonversionsmaterial, da höhere Aktivatorkonzentrationen (hier:  $\text{Nd}^{3+}$ ) zu einer verstärkten Löschung der Emission des Sensibilisators (hier:  $\text{Eu}^{2+}$ ) führen.

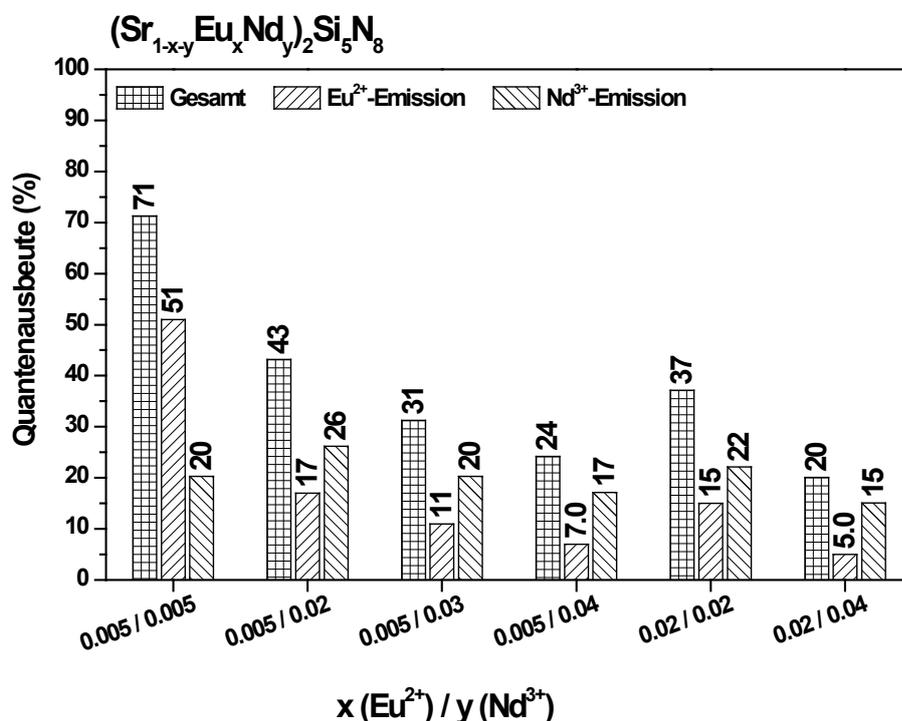


Abbildung 63. Quantenausbeuten der  $\text{Eu}^{2+}$  und  $\text{Nd}^{3+}$  kodotierten Verbindungen basierend auf  $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$  ( $\text{Eu}^{2+}$ -Emission von 500 bis 780 nm;  $\text{Nd}^{3+}$ -Emission von 850 bis 975 und 1040 bis 1175 nm)

Abschließend ist festzustellen, dass eine Erhöhung der Europiumkonzentration auf über 0,5 Atom-% nicht zu einer höheren Quantenausbeute der NIR-Emission des Neodyms führt. Um diese Beobachtung weiter zu analysieren, wurde die Emission von Sensibilisator und Aktivator temperaturabhängig gemessen (siehe Abschnitt 4.2.3.5).

#### 4.2.3.4 Emission als Funktion der Temperatur

Die Ergebnisse der Messung der Emissionsspektren bei unterschiedlichen Temperaturen sind in Abbildung 64 und Abbildung 65 dargestellt. Während erstere die Emissionsspektren und -integrale für die Temperaturen 77, 200, 300, 400 sowie 500 K zeigt, finden sich in letzterer die den jeweiligen Aktivator zugeordneten Emissionsintegrale sowie deren Verhältnisse. Höhere Temperaturen resultieren in einer stärkeren Besetzung der höherenergetischen Schwingungszustände des Neodyms, die an höheren Emissionsintensitäten im Bereich von 800 bis 880 nm des Übergangs von  $^4F_{3/2}$  nach  $^4I_{9/2}$  und verringerter Emission im Bereich von 920 bis 950 nm nachgewiesen werden können. Die Emissionsintegrale der  $Nd^{3+}$ -Emission bleiben nahezu konstant.

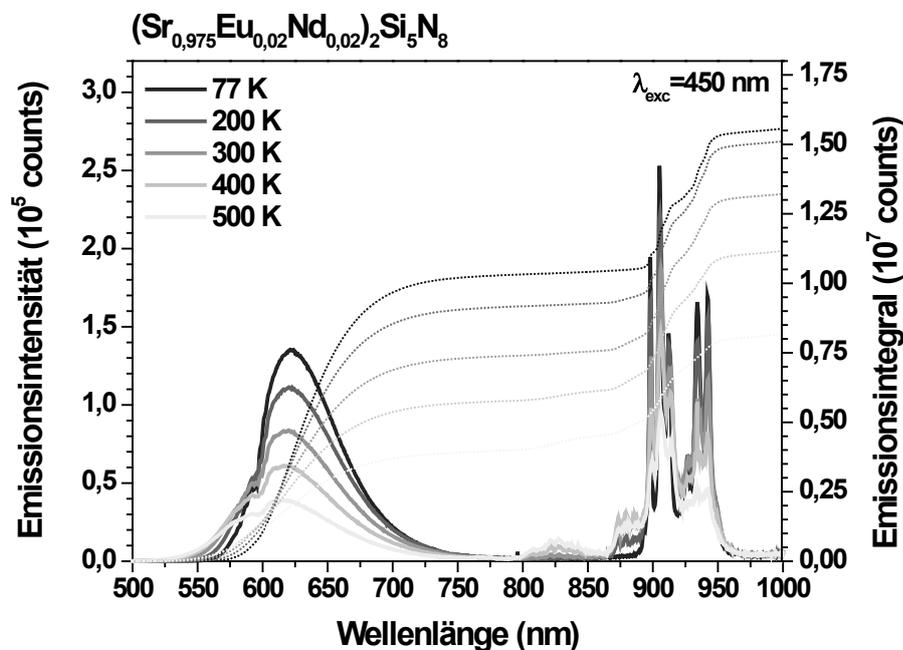


Abbildung 64. Emissionsspektren (durchgezogene Linien) und Emissionsintegrale (gepunktete Linien) der Probe  $(Sr_{0,96}Eu_{0,02}Nd_{0,02})_2Si_5N_8$  gemessen bei Temperaturen zwischen 77 und 500 K

Wie aus Abbildung 65 entnommen werden kann, bleibt das Emissionsintegral des Neodyms im NIR auch bei steigenden Temperaturen nahezu konstant. Im Gegensatz dazu zeigt die Europiumemission im sichtbaren Spektralbereich deutliche thermische Löschung, was sich wiederum in einer Verlagerung des Verhältnisses der Emissionsintegrale zugunsten der NIR-Emission des Neodyms äußert. Dieser Befund entspricht den Erwartungen, denn während die Neodymmission aus Intrakonfigurationsübergängen innerhalb der gut abgeschirmten und somit von temperaturinduzierten Effekten nahezu unbeeinflussten 4f-4f-Orbitale resultiert, sind die für die Europiummission ursächlichen 5d-4f-Übergänge deutlich von der kristallographischen Umgebung und somit auch von Temperatureffekten abhängig.

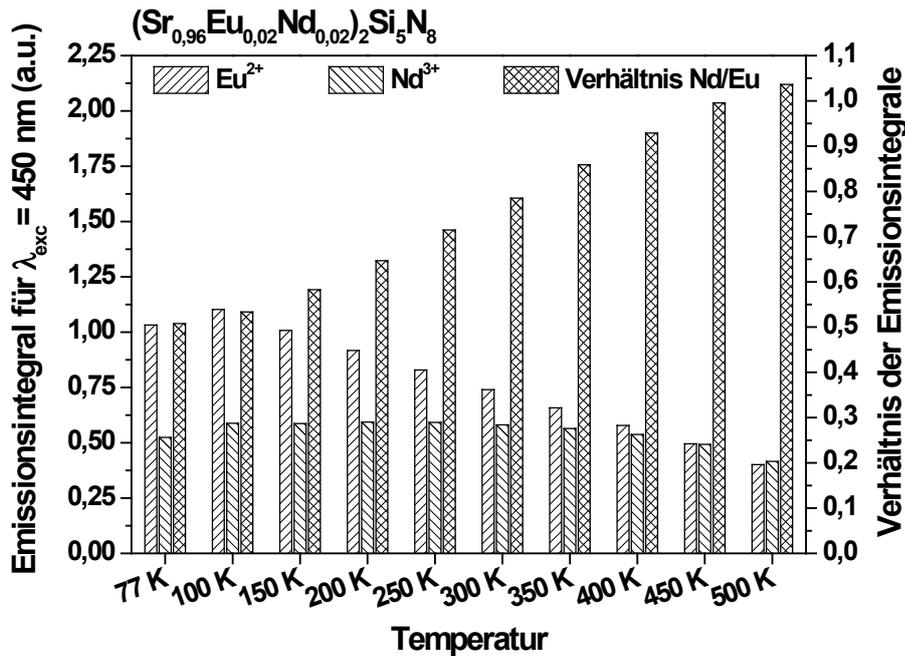


Abbildung 65. Emissionsintegrale der  $\text{Eu}^{2+}$ - (500 bis 800 nm) und der  $\text{Nd}^{3+}$ -Emission (800 bis 975 nm) sowie deren Verhältnisse der Probe  $(\text{Sr}_{0,96}\text{Eu}_{0,02}\text{Nd}_{0,02})_2\text{Si}_5\text{N}_8$  gemessen bei Temperaturen zwischen 77 und 500 K

Unter Berücksichtigung des Konfigurationskoordinatendiagramms (Abbildung 8) kann darauf geschlossen werden, dass im Fall des Europiums strahlungslose Relaxationsprozesse über Multiphononenwechselwirkung mit zunehmender Temperatur dominieren. Im Gegensatz dazu sind die an der Emission beteiligten 4f-Zustände des Neodyms unempfindlich gegenüber der thermischen Expansion des Wirtsmaterials, so dass hier die Auswirkungen auf die Emissionseigenschaften im untersuchten Temperaturbereich nur marginal sind.

#### 4.2.3.5 Emission als Funktion der Zeit

Zur weiteren Charakterisierung der Lumineszenzeigenschaften der  $\text{Eu}^{2+}$ -sensibilisierten und  $\text{Nd}^{3+}$ -aktivierten strontiumhaltigen 2-5-8-Nitride wurden die Abklingkurven sowohl der einfach- als auch der kodotierten Proben bei verschiedenen Temperaturen zwischen 77 und 500 K gemessen. Abbildung 66 zeigt die Abklingkurven der Europiumemission für die mit 2 Atom-%  $\text{Eu}^{2+}$  dotierte Probe bei 77, 200, 300, 400 und 500 K unter Anregung bei 450 nm. Deutlich ist zu erkennen, dass das Abklingverhalten auch bei mit steigender Temperatur unverändert bleibt und nahezu monoexponentiell ist. Dies deutet darauf hin, dass es neben der Emission bei 620 nm keine weiteren Prozesse gibt, die zur Relaxation in den Grundzustand führen. Die über eine monoexponentielle Anpassung bestimmte Abklingkonstante liegt bei 1240 ns und somit entspricht den aus der Literatur bekannten Werten.

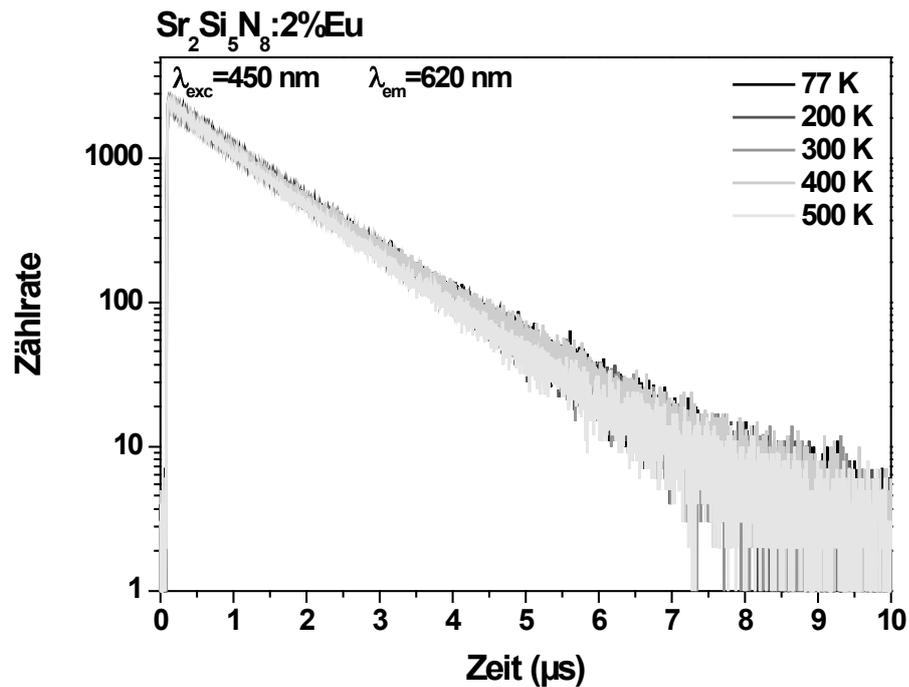


Abbildung 66. Abklingkurven für die  $\text{Eu}^{2+}$ -Emission ( $\lambda_{exc} = 450 \text{ nm}$ ) der Probe  $(\text{Sr}_{0,98}\text{Eu}_{0,02})_2\text{Si}_5\text{N}_8$  für Temperaturen zwischen 77 und 500 K

Auch die nur mit Neodym dotierte Probe, deren Abklingkurven unter Anregung bei 597 nm in Abbildung 67 dargestellt sind, zeigt ein nahezu monoexponentielles und nur wenig von der Temperatur beeinflusstes Abklingverhalten im untersuchten Temperaturbereich. Auch hier wurde die Abklingkonstante über eine entsprechende Anpassung bestimmt und liegt mit Werten zwischen 100  $\mu\text{s}$  bei 77 K und 92  $\mu\text{s}$  bei 500 K in dem Bereich, der in der Literatur für andere Wirtsgitter mit ähnlichen Lumineszenzeigenschaften (Emissionsmaximum bei 1100 nm) beschrieben ist. So wird für  $\text{LiNbO}_3$  mit 0,33 Atom-%  $\text{Nd}^{3+}$  eine Abklingzeit von 105  $\mu\text{s}$  und für  $\text{TiO}_2$  mit 0,5 Atom-%  $\text{Nd}^{3+}$  eine Abklingzeit von 130  $\mu\text{s}$  bei Raumtemperatur angegeben. [223, 229] Die leichte Abnahme der Abklingkonstanten kann durch die zunehmende Depopulation von angeregten Neodymzuständen mit steigender Temperatur erklärt werden.

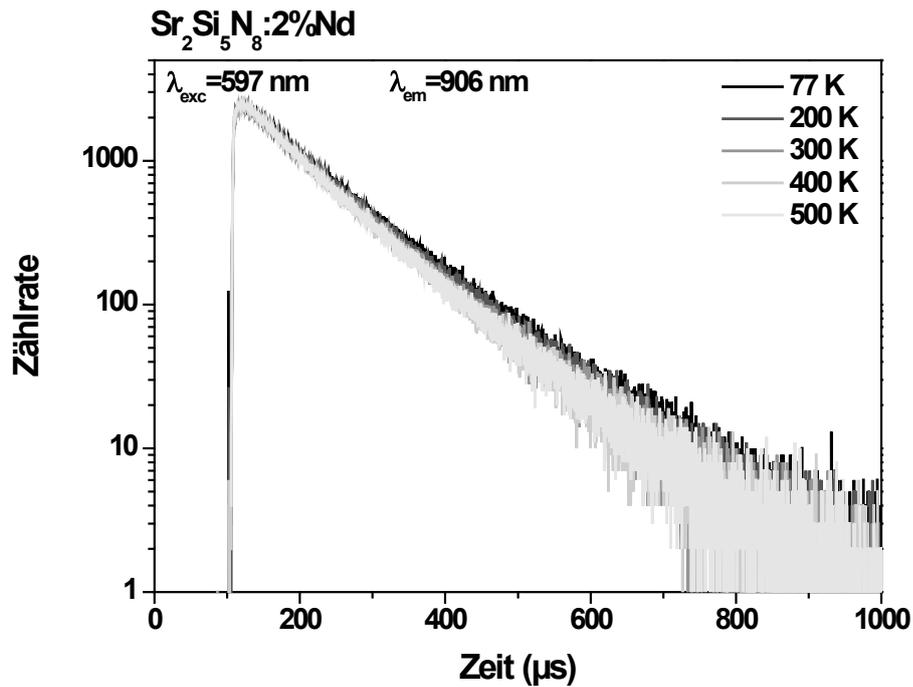


Abbildung 67. Abklingkurven für die  $\text{Nd}^{3+}$ -Emission ( $\lambda_{\text{exc}} = 597 \text{ nm}$ ) der Probe  $(\text{Sr}_{0,98}\text{Nd}_{0,02})_2\text{Si}_5\text{N}_8$  für Temperaturen zwischen 77 und 500 K

Untersucht man dagegen das Abklingverhalten einer kodotierten Probe, so beobachtet man deutliche Änderungen insbesondere für die Europiumemission. Abbildung 68 zeigt stellvertretend die Abklingkurven der Europiumemission für die mit je 2 Atom-%  $\text{Eu}^{2+}$  und  $\text{Nd}^{3+}$  dotierten Strontiumsiliciumnitrid-Probe unter Anregung bei 450 nm. Deutlich ist eine Beschleunigung des Abklingens mit steigender Temperatur zu erkennen. So verringert sich dann auch die Abklingkonstante von 720 ns bei 77 K auf 440 ns bei 500 K. Damit übt nicht nur die Temperatur einen starken Einfluss auf und verringert die Lebensdauer des angeregten Zustands, sondern es wird auch deutlich, dass die Kodotierung mit Neodym das Abklingen der Europiumemission beschleunigt.

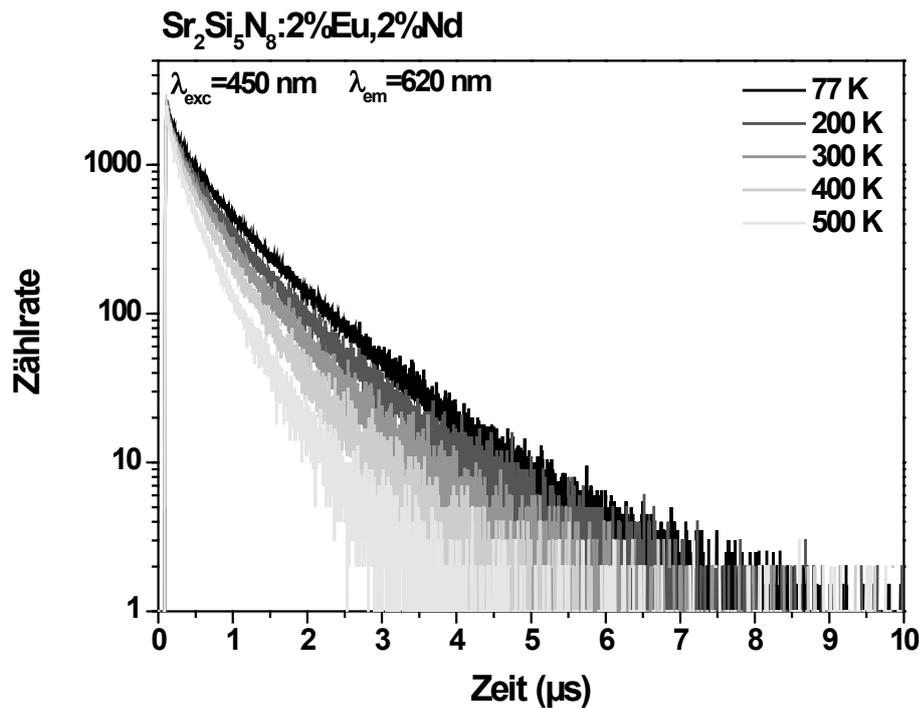


Abbildung 68. Abklingkurven der  $\text{Eu}^{2+}$ -Emission ( $\lambda_{exc} = 450 \text{ nm}$ ) der Probe  $(\text{Sr}_{0,96}\text{Eu}_{0,02}\text{Nd}_{0,02})_2\text{Si}_5\text{N}_8$  für mehrere Temperaturen zwischen 77 und 500 K

Im Gegensatz dazu haben in der kodotierten Probe weder die Temperatur noch die Europiumkodotierung größeren Einfluss auf das Abklingverhalten des Neodyms. Trotz Sensibilisierung der Neodymemission durch divalentes Europium weist diese ein nahezu monoexponentielles Abklingverhalten ohne deutliche Einflussnahme durch die Temperatur auf. Die Abklingkonstante liegt wie bei der ausschließlich mit 2 Atom-% Neodym dotierten Probe im Bereich um  $100 \mu\text{s}$ .

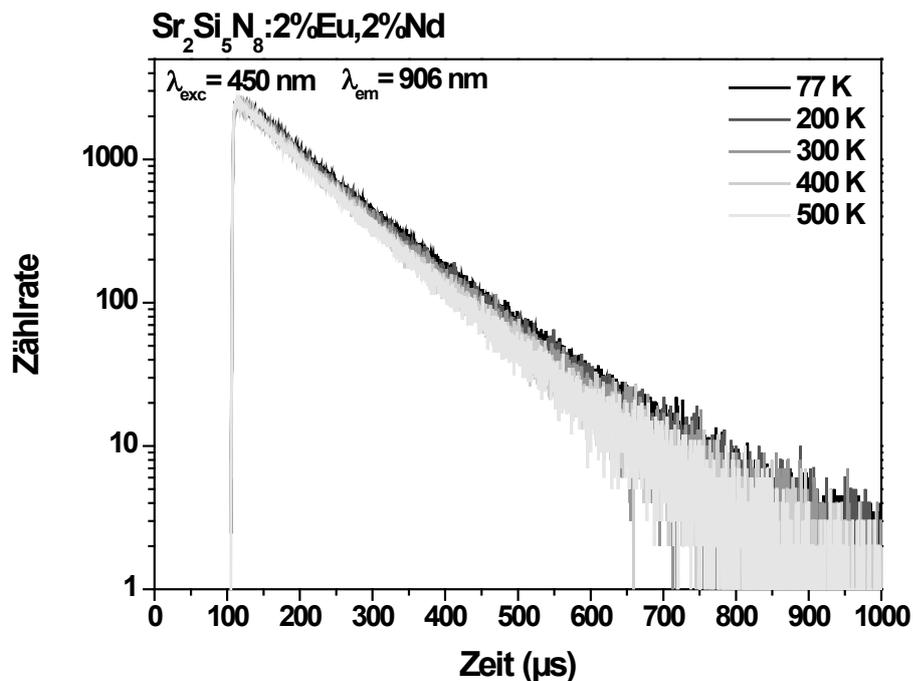


Abbildung 69. Abklingkurven für die  $\text{Nd}^{3+}$ -Emission ( $\lambda_{exc} = 450 \text{ nm}$ ) der Probe  $(\text{Sr}_{0,96}\text{Eu}_{0,02}\text{Nd}_{0,02})_2\text{Si}_5\text{N}_8$  für Temperaturen zwischen 77 und 500 K

Wie aus Abbildung 70 hervorgeht, werden die Abklingkonstanten der Neodymmission vorrangig durch die Neodymkonzentration beeinflusst, während weder Temperatur noch Europiumkonzentration einen vergleichbar starken Einfluss ausüben. Mit steigender Neodymkonzentration verringert sich der Abstand der Neodymionen, so dass es vermehrt zu Kreuzrelaxation kommt, was sich wiederum in abnehmenden Abklingkonstanten und auch Quantenausbeuten (siehe 4.2.3.3) äußert. Nicht zuletzt deuten die Befunde darauf hin, dass mit zunehmender Dotierungskonzentration die Defektdichte im Material als Resultat des Neodymeinbaus auf einem divalenten Kristallplatz zunimmt. Auch wenn die Auswertung der Reflexionsspektren (siehe Abschnitt 4.1.3.1) hier keine eindeutigen Belege dafür liefert, kann vermutet werden, dass durch die so erhöhte Zahl an Löschungszentren das Abklingen der Lumineszenz beschleunigt wird.

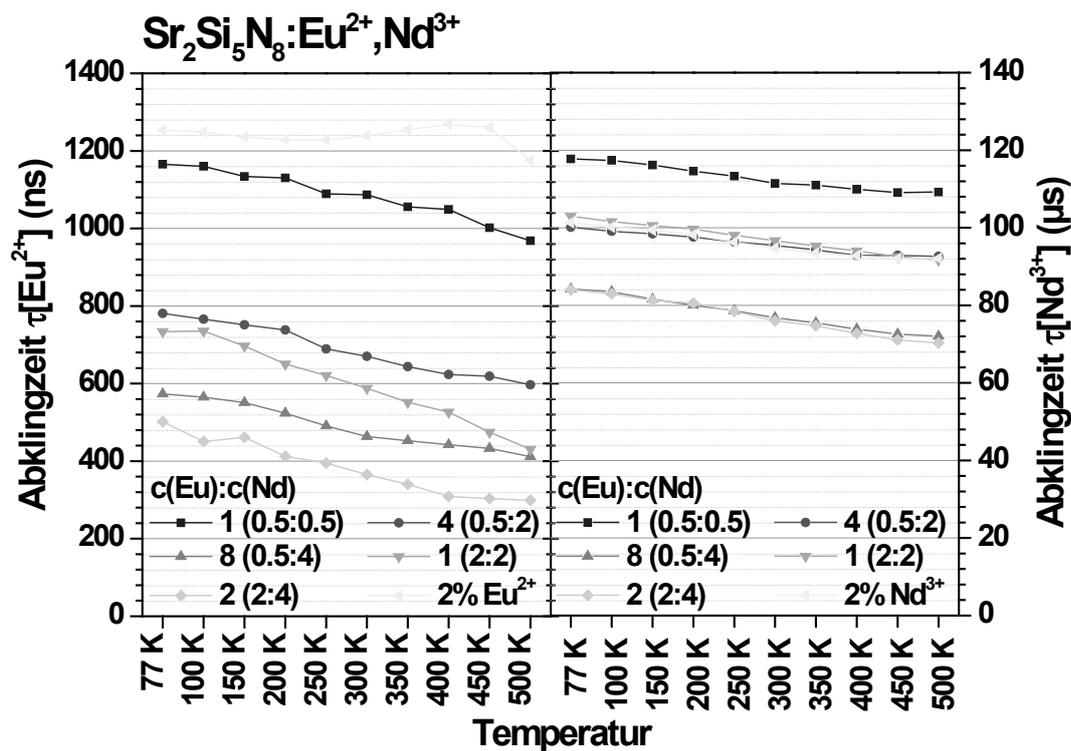


Abbildung 70. Abklingkonstanten für die Eu<sup>2+</sup> und Nd<sup>3+</sup>-Emission ( $\lambda_{exc} = 450$  nm) in Proben der allgemeinen Zusammensetzung  $(Sr_{1-x-y}Eu_xNd_y)_2Si_5N_8$  für Temperaturen zwischen 77 und 500 K unter Anregung bei 450 nm (Ausnahme: Sr<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>:2%Nd unter Anregung bei 597 nm)

In der vergleichenden Darstellung der Abklingkonstanten bei verschiedenen Temperaturen für die unterschiedlich dotierten Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung  $(Sr_{1-x-y}Eu_xNd_y)_2Si_5N_8$  in Abbildung 70 bestätigt sich der bereits angedeutete Trend: Die Abklingkonstanten der Europiumemission hängen sowohl von der Gesamtkonzentration der Dotierungen als auch der Temperatur ab. Für die nur mit 2 Atom-% Europium dotierte Probe liegt die Abklingzeit für 77 K bei 1240 ns, während für die höchstdotierte Probe der Serie –  $(Sr_{0,94}Eu_{0,02}Nd_{0,04})_2Si_5N_8$  – die Abklingzeit bei 500 K nur noch 300 ns beträgt. Diese Abnahme der Abklingzeiten kann für ein sensibilisiertes System wie das hier untersuchte erwartet werden, denn die höhere Neodymkonzentration beschleunigt die Entleerung der angeregten Europiumzustände. Aus Abbildung 70 geht weiterhin hervor, dass mit steigender Europiumkonzentration die Abklingzeiten ebenfalls abnehmen. Da die Erhöhung der Eu<sup>2+</sup>-Konzentration nicht zu einer Erhöhung der Quantenausbeute der Neodymmission

führt, muss hier angenommen werden, dass die Anregungsenergie schneller und effizienter zu Löschzentren migriert, je höher die Europiumkonzentration ist.

#### 4.2.4 Zusammenfassung der Ergebnisse zu $(\text{Ca,Sr,Ba})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+},\text{Nd}^{3+}$

Die beschriebenen Beobachtungen lassen den Schluss zu, dass neben dem Energietransfer durch Reabsorption auch nichtstrahlende Prozesse bei der Sensibilisierung des Neodyms durch Europium eine Rolle spielen. Abbildung 71 zeigt einen möglichen Mechanismus für den nichtstrahlenden Energieübertrag von  $\text{Eu}^{2+}$  auf  $\text{Nd}^{3+}$ . Nach Absorption der Anregungsenergie ① durch das divalente Europiumion verbunden mit dem Übergang vom Grundzustand gemäß  $[\text{Xe}]4f^75d^0$  in den angeregten Zustand  $[\text{Xe}]4f^65d^1$  findet der Energieübertrag auf ein hochliegendes Energieniveau des  $\text{Nd}^{3+}$  statt ②, von wo aus zunächst eine strahlungslose Relaxation in den  ${}^4\text{F}_{3/2}$ -Zustand ③ erfolgt. Unter Aussendung von NIR-Photonen kehrt das Neodym dann in einen der  ${}^4\text{I}_j$ -Zustände zurück ④, wobei dem Übergang  ${}^4\text{F}_{3/2} - {}^4\text{I}_{9/2}$  die Emission um 930 nm, dem Übergang  ${}^4\text{F}_{3/2} - {}^4\text{I}_{11/2}$  die Emission bei 1100 nm und dem Übergang  ${}^4\text{F}_{3/2} - {}^4\text{I}_{13/2}$  die Emission bei 1400 nm zugeordnet werden können. Damit ähnelt der vorgeschlagene Mechanismus dem der Sensibilisierung des Neodyms durch trivalentes Cer in den Yttrium-Lutetium-Aluminium-Granaten. Auch hier erfolgt die Rückkehr in den Grundzustand  ${}^4\text{F}_{9/2}$  ggf. unter Beteiligung von Phononen ⑤.

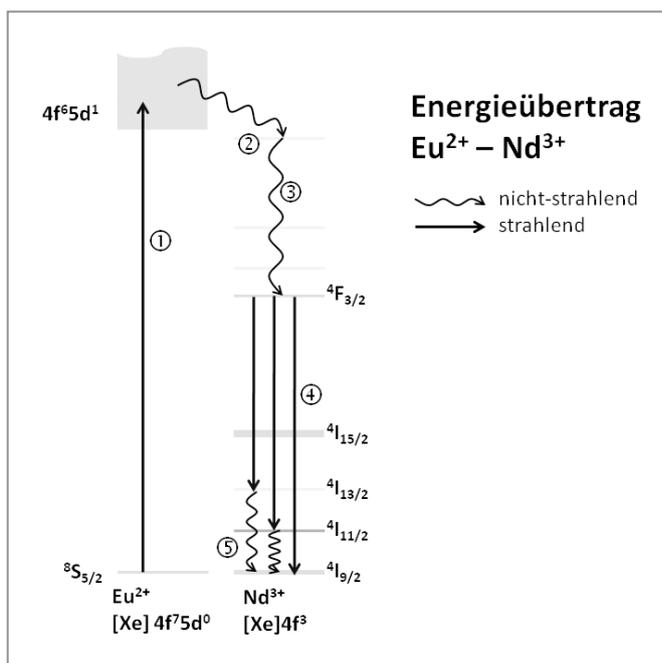


Abbildung 71. Schematische Darstellung des Energieübertrags im System  $\text{Eu}^{2+} - \text{Nd}^{3+}$

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

Auf der Suche nach neuen Lumineszenzkonversionsmaterialien für die Umwandlung von blauer in nahinfrarote Strahlung wurden zwei Materialsysteme untersucht. Dazu wurde zunächst eine Methode zur Bestimmung der externen Quantenausbeute für nahinfrarot emittierende Photolumineszenzkonverter auf Grundlage der vorhandenen apparativen Ausstattung etabliert und auf ihre Verlässlichkeit hin zu untersucht. Dazu wurden die bereits bekannten Granate  $(Y,Lu)_3Al_5O_{12}:Ce^{3+},Nd^{3+}$  verwendet.

Die hergestellten und charakterisierten modifizierten Granatstrukturen zeigen aus verschiedenen Gründen keine erfolgreiche Sensibilisierung der  $Nd^{3+}$ -Emission durch  $Ce^{3+}$ . Im Falle von  $Tb_3Al_5O_{12}:Ce^{3+},Nd^{3+}$  wird die Anregungsenergie durch Kreuzrelaxation unter Beteiligung des  $Tb^{3+}$  vollständig gelöscht. Die Energiedifferenz für den Übergang von  $Nd^{3+}$  gemäß  ${}^4F_{3/2} - {}^4I_{9/2}$  mit ca.  $5000\text{ cm}^{-1}$  entspricht dem Abstand der beiden mit  ${}^7F_6$  und  ${}^7F_0$  bezeichneten Zustände des Terbiums, so dass das  $Nd^{3+}$  ohne Emission eines Photons in die  ${}^4I_j$ -Zustände relaxieren kann. Im Falle der Verbindungen gemäß  $M_3Ga_5O_{12}$  mit  $M = Gd,Lu$  verhindert die Photoionisation über  $Ga^{3+}$  eine effiziente Emission des  $Nd^{3+}$ . Hier reicht die Anregungsenergie aus, um ein Elektron in das Leitungsband anzuregen, wo es dann zu Defektzuständen migriert. Die hohen Phononenfrequenzen führen vermutlich im Fall der siliziumhaltigen Granate zu einer Löschung der Neodymemission. Gemäß der Fünf-Phononen-Regel muss der Energieabstand zwischen Grund- und angeregtem Zustand mindestens das Fünffache der höchsten Phononenfrequenz betragen, damit ein ausreichend hohe Wahrscheinlichkeit für einen strahlenden Übergang gegeben ist.

Deutlich höhere Emissionsintensitäten als in den Granaten aus der Gruppe  $(Y,Lu)_3Al_5O_{12}:Ce^{3+},Nd^{3+}$  zeigt  $Nd^{3+}$  in den  $Eu^{2+}$ -kdotierten Nitriden der Zusammensetzung  $Sr_2Si_5N_8:Eu^{2+},Nd^{3+}$ . Vor dem Hintergrund, dass diese ähnlich hohe Phononenfrequenzen deutlich oberhalb von  $1000\text{ cm}^{-1}$  und gleichzeitig deutlich geringere Bandlücken als die siliziumhaltigen Granate besitzen, in welchen keine Neodymemission nachgewiesen werden konnte, konnte dieses Resultat nicht erwartet werden. Abbildung 72 fasst die Ergebnisse zusammen. Der besondere Vorteil dieser neuen, nitridischen Materialien liegt in ihrer thermischen Stabilität – sowohl in Bezug auf die geringe thermische Löschung als auch die stabile Lage des Emissionsmaximums.

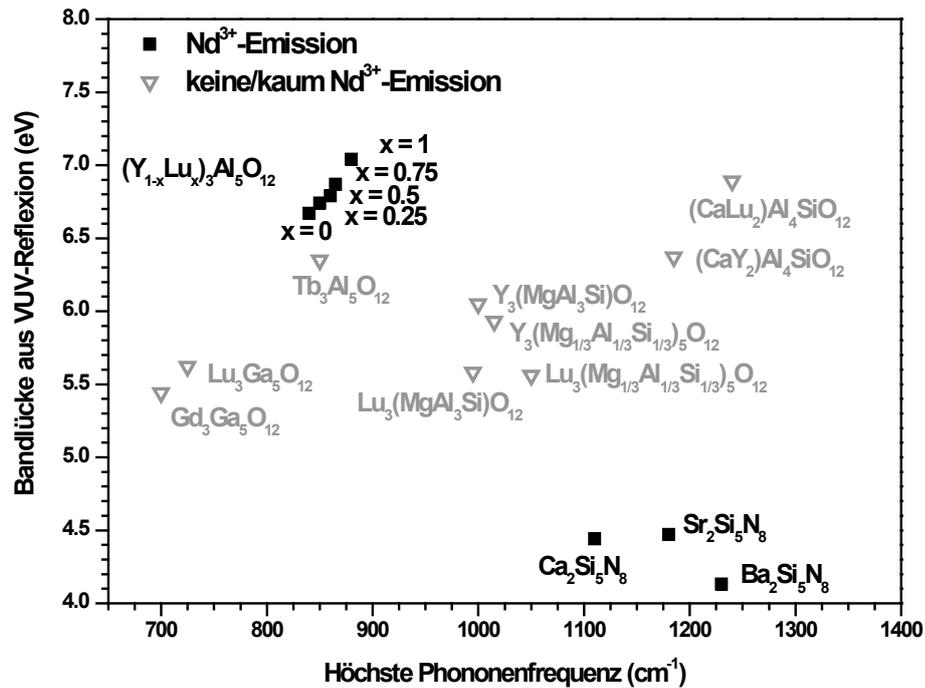


Abbildung 72. Bandlücken und höchste Phononenfrequenzen der untersuchten oxidischen und nitridischen Materialien

Abschließend kann festgestellt werden, dass die für die vorliegende Arbeit im Rahmen des vom Bundesministerium für Bildung und Forschung geförderten Forschungsprojektes „CoMaMed – Converter Materials for Laser Diodes in Medical Applications“ (Förderkennzeichen 17PNT009) angestrebten Ziele erreicht wurden.

Eine Fortführung der hier begonnenen Arbeit sollte sich der Untersuchung weiterer nitridischer Wirtsmaterialien widmen, wobei der Fokus auf solche Materialien gerichtet werden sollte, die einen gut passende kristallografische Lage für dreiwertige Lanthanoidionen aufweisen. In Frage kommen hier beispielsweise Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung  $\text{SrLnSi}_4\text{N}_7$  mit  $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Lu}$ . Ebenfalls nicht außer Acht gelassen werden sollte der Nachweis von 4f-5d-Übergängen von  $\text{Nd}^{3+}$  bei Wellenlängen deutlich oberhalb von 250 nm. Es ergeben sich also durchaus vielfältige Ansätze für weitergehende Untersuchungen zur Lage der 4f-5d-Übergänge von Neodym in verschiedenen Wirtsmaterialien.

Im Hinblick auf die aktuellen Entwicklungen im Bereich der bildgebenden Diagnostik sowie dem Einsatz von elektromagnetischer Strahlung für Materialprüfung und -analyse gibt es Bedarf für weitere neue NIR-emittierende Materialien. Auch wenn unter Anregung im blauen Spektralbereich die Energieeffizienz per se nicht über 45 % bezogen auf die Konversion von blau (450 nm) zu nahinfrarot (1000 nm) liegen kann, bieten (In,Ga)N-LEDs in Bezug auf ihre optische Leistung, Temperatur- sowie Langzeitstabilität deutliche Vorteile. Nicht zuletzt fehlt es aber an passenden, breitbandig im nahinfraroten Spektralbereich emittierenden Emittoren für die medizinische Bildgebung und die analytische Chemie, deren Entwicklung in Anschlussprojekten erfolgen sollte.

## 6 Literatur

- [1] S. Nakamura, Y. Tatazu, *JP05-152609*.
- [2] A. Rickman, *Electronic Times* **2000**.
- [3] Royal Swedish Academy of Sciences, *Announcement of the Nobel Prize in Physics 2014* **2014**.
- [4] G. E. Moore, *Electronics* **1965**, 38, 4.
- [5] D. C. Brock, G. E. Moore, *Understanding Moore's law - Four decades of innovation: Chapter 7: Moore's Law at 40*, Chemical Heritage Foundation, Philadelphia (US) **2006**.
- [6] R. Haitz, J. Y. Tsao, *phys. stat. sol. (a)* **2011**, 208, 17.
- [7] R. Haitz, *The Case for a National Research Program on Semiconductor Lighting*, Annual Forum of the Optoelectronics Industry Development Association, Washington, DC **1999**.
- [8] J. D. Lambkin et al., *Appl. Phys. Lett.* **1990**, 57, 1986.
- [9] A. R. Pratt, T. Takamori, T. Kamijoh, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1998**, 37, L275.
- [10] Toshiba, *Modell TLN110 / TLx156*.
- [11] Osram Opto Semiconductors GmbH, *Modell SFH4650*.
- [12] Opto Diode Corp., *Modell OD-110LISOLHT*.
- [13] Fairchild Semiconductor Corp., *Modell QED121 / QED122 / QED123*.
- [14] Everlight Electronics Co., *Model IR33-A, HIR2004*.
- [15] J. Ueda, S. Tanabe, T. Nakanishi, *J. Appl. Phys.* **2011**, 110, 53102.
- [16] Y. Q. Li, Structure and Luminescence Properties of Novel Rare-Earth Doped Silicon Nitride Based Materials, *Dissertation*, Technische Universität **2005**.
- [17] S. Dimitrov, H. Haas, *Principles of LED light communications: Towards networked Li-Fi*.
- [18] N. Acito et al., in *SPIE Europe Security + Defence*, SPIE Proceedings, SPIE **2009**.
- [19] D. Agrawal, V. Karar, P. Kapur, G. S. Singh, *IETE Techn. Rev.* **2014**, 1.
- [20] J. R. Gilchrist, T. Hyvärinen, *Hyperspectral Imaging Spectroscopy - A Look at Real-Life Applications*, Pittsfield (US), <http://www.photonics.com/EDU/Handbook.aspx?Tag=Imaging&AID=25139> **2014**.
- [21] M. Hain, J. Bartl, V. Jacko, *Measurem. Sci. Rev.* **2005**, 5, 10.
- [22] M. H. Ettenberg, D. S. Malchow, *Short-wave IR Imaging: An Industrial Processing Tool*, Pittsfield (US), <http://www.photonics.com/EDU/Handbook.aspx?Tag=Imaging&AID=25134> **2014**.
- [23] J. C. Owrutsky et al., *Fire Safety Journal* **2006**, 41, 315.
- [24] S. Li, R. Chu, S. Liao, L. Zhang, *IEEE Trans. Pattern Anal. Machine Intell.* **2007**, 29, 627.
- [25] Y. Luo, J. Remillard, D. Hoetzer, in *2010 IEEE Intelligent Vehicles Symposium (IV)*.

- [26] J. Staples, *Surveillance System Enables 24-Hour Target Acquisition*, <http://www.photonics.com/Article.aspx?AID=52490> **2014**.
- [27] Y. Zheng, W. Dong, E. P. Blasch, *Opt. Eng.* **2012**, *51*, 087004-1.
- [28] S. Tsuchikawa, *Appl. Spectros. Rev.* **2007**, *42*, 43.
- [29] R. R. Anderson, J. A. Parrish, *J. Investig. Dermat.* **1981**, *77*, 13.
- [30] A. N. Bashkatov, E. A. Genina, V. I. Kochubey, V. V. Tuchin, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2005**, *38*, 2543.
- [31] J.-L. Boulnois, *Laser Med. Sci.* **1986**, *1*, 47.
- [32] L. Fass, *Molec. Oncology* **2008**, *2*, 115.
- [33] M. Friebel, J. Helfmann, U. Netz, M. Meinke, *J. Biomed. Opt.* **2009**, *14*, 34001.
- [34] J. A. Parrish, *J. Investig. Dermat.* **1981**, *77*, 45.
- [35] M. Rudin, R. Weissleder, *Nat. Rev. Drug Discov.* **2003**, *2*, 123.
- [36] A. M. Smith, M. C. Mancini, S. Nie, *Nature Nanotech.* **2009**, *4*, 710.
- [37] F. Scholkmann et al., *NeuroImage* **2014**, *85*, 6.
- [38] W. W. Holloway, M. Kestigian, *J. Opt. Soc. Am.* **1969**, *59*, 60.
- [39] S. Möller et al., *J. Lumin.* **2015**, *158*, 365.
- [40] S. Möller, A. Katelnikovas, M. Haase, T. Jüstel, *J. Lumin.* **2016**, *172*, 185.
- [41] F. Heywang, H. Schmiedel, J. Süß, *Physik für technische Berufe*, 29th ed., Handwerk und Technik, Vol. 1113, Handwerk u. Technik, Hamburg **1988**.
- [42] H. Kuchling, *Taschenbuch der Physik*, 16th ed., Fachbuchverl. Leipzig im Carl-Hanser-Verl, Leipzig, München, Wien **1996**.
- [43] G. Blasse, B. C. Grabmaier, *Luminescent materials*, Springer-Verlag, Berlin, New York **1994**.
- [44] E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 101st ed., Walter de Gruyter, Berlin **1995**.
- [45] J.-C. G. Bünzli, S. V. Eliseeva, in *Lanthanide Luminescence*, Vol. 7, Springer Series on Fluorescence (Eds: P. Hänninen, H. Härmä), Springer Berlin Heidelberg. Berlin, Heidelberg **2011**.
- [46] H. N. Russell, A. G. Shenstone, L. A. Turner, *Phys. Rev.* **1929**, *33*, 900.
- [47] *Handbook of atomic, molecular, and optical physics* (Eds: Drake, G. W. F), Springer, New York **2006**.
- [48] J. Stark, *Ann. Phys.* **1914**, *348*, 965.
- [49] J. Stark, H. Kirschbaum, *Ann. Phys.* **1914**, *348*, 991.
- [50] J. Stark, G. Wendt, *Ann. Phys.* **1914**, *348*, 983.
- [51] B. G. Wybourne, L. Smentek, *Optical spectroscopy of lanthanides: Magnetic and hyperfine interactions*, CRC Press, Boca Raton **2007**.

- [52] S. V. Eliseeva, J.-C. G. Bünzli, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 189.
- [53] F. Hund, *Z. Physik* **1927**, *40*, 742.
- [54] F. Hund, *Z. Physik* **1927**, *42*, 93.
- [55] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **1929**, *34*, 1293.
- [56] G. H. Dieke, H. M. Crosswhite, H. Crosswhite, *Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals*, Interscience Publishers, New York **1968**.
- [57] R. T. Wegh, A. Meijerink, R.-J. Lamminmäki, J. Hölsä, *J. Lumin.* **2000**, *87-89*, 1002.
- [58] W. T. Carnall, G. L. Goodman, K. Rajnak, R. S. Rana, *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 3443.
- [59] A. Katelnikovas, *Synthesis and Characterization of Luminescent Materials for Solid State Light Sources*, *Dissertation*, Universität Vilnius **2012**.
- [60] P. Zeeman, *Verhandlungen der Physikalischen Gesellschaft zu Berlin*, 1896, 127.
- [61] H. Ibach, H. Lüth, *Solid-state physics: An introduction to principles of materials science*, 4th ed., *Advanced texts in physics*, Springer, Berlin, New York **2009**.
- [62] V. Y. Davydov et al., *phys. stat. sol. (b)* **2002**, *229*, R1.
- [63] T. Inushima, *Sci. Techn. Adv. Mat.* **2006**, *7*, S112.
- [64] G. Blasse, A. Bril, *J. Chem. Phys.* **1967**, *47*, 5139.
- [65] Y.-C. Li et al., *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 10682.
- [66] W. T. Carnall, *J. Chem. Phys.* **1971**, *54*, 1476.
- [67] W. Demtröder, *Atoms, molecules and photons: An introduction to atomic-, molecular-, and quantum-physics*, 2nd ed., *Graduate texts in physics*, Springer, Heidelberg, London **2010**.
- [68] B. R. Judd, *Phys. Rev.* **1962**, *127*, 750.
- [69] G. S. Ofelt, *J. Chem. Phys.* **1962**, *37*, 511.
- [70] M. P. Hehlen, M. G. Brik, K. W. Krämer, *J. Lumin.* **2013**, *136*, 221.
- [71] B. M. Walsh, *Judd-Ofelt Theory: Principles and Practices*, *International School of Atomic and Molecular Spectroscopy*, Erice, Italy **2005**.
- [72] W. M. Yen, S. Shionoya, H. Yamamoto, *Phosphor Handbook*, 2nd ed., *CRC Press/Taylor and Francis*, Boca Raton, FL **2007**.
- [73] A. R. West, *Grundlagen der Festkörperchemie*, VCH, Weinheim, New York etc **1992**.
- [74] M. Nic, J. Jirat, B. Kosata, *IUPAC Compendium on Chemical Terminology: Gold Book*, <http://goldbook.iupac.org/about.html> **2014**.
- [75] T. Förster, *Naturwissenschaften* **1946**, *33*, 166.
- [76] T. Förster, *Ann. Phys.* **1948**, *437*, 55.
- [77] T. Förster, *Z. Naturforsch.* **1949**, *4a*, 321.

- [78] T. Förster, *Z. Elektrochem.* **1949**, 53, 93.
- [79] D. L. Dexter, *J. Chem. Phys.* **1953**, 21, 836.
- [80] D. L. Dexter, R. S. Knox, T. Förster, *phys. stat. sol. (b)* **1969**, 34, K159.
- [81] C. R. Ronda, *Luminescence: From theory to applications*, Wiley-VCH, Weinheim **2008**.
- [82] A. S. Davydov, *phys. stat. sol. (b)* **1968**, 30, 357.
- [83] G. Blasse, *Phys. Lett. A* **1968**, 28, 444.
- [84] T. Jüstel, *Inkohärente Lichtquellen*, Steinfurt **Sommersemester 2016**.
- [85] M. J. Weber, *Phys. Rev. B* **1973**, 8, 54.
- [86] L. A. Riseberg, W. B. Gandrud, H. W. Moos, *Phys. Rev.* **1967**, 159, 262.
- [87] H. W. Moos, *J. Lumin.* **1970**, 1,2, 106.
- [88] G. Blasse, *Int. Rev. Phys. Chem.* **1992**, 11, 71.
- [89] van Dijk, J. M. F., *J. Chem. Phys.* **1983**, 78, 5317.
- [90] A. A. Kaminskii, *Laser & Photon. Rev.* **2007**, 1, 93.
- [91] C. Fouassier, in *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry* (Eds: R. A. Scott), John Wiley & Sons, Ltd. Chichester, UK **2011**.
- [92] I. T. Sorokina, *Topics Appl. Phys.* **2003**, 89, 255.
- [93] V. Bachmann, *Studies on Luminescence and Quenching Mechanisms in Phosphors for Light Emitting Diodes, Dissertation*, Universität Utrecht **2007**.
- [94] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Inorganic chemistry: Principles of structure and reactivity*, 4th ed., HarperCollins College Publishers, New York, NY **1993**.
- [95] L. Vegard, *Z. Physik* **1921**, 5, 17.
- [96] A. R. Denton, N. W. Ashcroft, *Phys. Rev. A* **1991**, 43, 3161.
- [97] X. Piao, T. Horikawa, H. Hanzawa, K.-i. Machida, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, 88, 161908.
- [98] J. S. Kim et al., *Sol. State Commun.* **2005**, 133, 445.
- [99] Y. Q. Li et al., *J. Alloys Comp.* **2006**, 417, 273.
- [100] G. Blasse, *Mater. Chem. Phys.* **1987**, 16, 201.
- [101] D. Wolpert, P. Ampadu, *Managing Temperature Effects in Nanoscale Adaptive Systems*, Springer New York, New York, NY **2012**.
- [102] J. I. Pankove, *Optical processes in semiconductors*, Solid state physical electronics series, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J **1971**.
- [103] K. P. O'Donnell, X. Chen, *Appl. Phys. Lett.* **1991**, 58, 2924.
- [104] N. Nepal et al., *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 87, 242104.
- [105] C. P. Poole, *J. Phys. Chem. Sol.* **1964**, 25, 1169.

- [106] D. D. Ragan, R. Gustavsen, D. Schiferl, *J. Appl. Phys.* **1992**, 72, 5539.
- [107] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 3533.
- [108] M. Pilkuhn, H. Rupprecht, S. Blum, *Solid-State Electronics* **1964**, 7, 905.
- [109] S. Nakamura, T. Mukai, N. Iwasa, *US5578839*.
- [110] S. Nakamura, M. Senoh, N. Iwasa, S. Nagahama, *Appl. Phys. Lett.* **1995**, 67, 1868.
- [111] T. Jüstel, S. Möller, H. Winkler, W. Adam, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Weinheim, Germany **2000**.
- [112] T. Jüstel, *Materialcharakterisierung - Optische Spektroskopie*, Steinfurt **Wintersemester 2015/16**.
- [113] T. Jansen, D. Böhnisch, T. Jüstel, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **2016**, 5, R91.
- [114] W. Schmidt, *Optische Spektroskopie: Eine Einführung*, 2nd ed., Wiley-VCH, Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto **2000**.
- [115] Internationale Beleuchtungskommission, *Colorimetry*, 3rd ed., Technical report / CIE, Vol. 15, CIE Central Bureau, Vienna **2004**.
- [116] A. H. Kitai, *Solid State Luminescence*, Springer Netherlands, Dordrecht **1993**.
- [117] S. Fery-Forgues, D. Lavabre, *J. Chem. Educ.* **1999**, 76, 1260.
- [118] M. Grabolle et al., *Anal. Chem.* **2009**, 81, 6285.
- [119] de Mello, J. C., H. F. Wittmann, R. H. Friend, *Adv. Mater.* **1997**, 9, 230.
- [120] Y. Kawamura, H. Sasabe, C. Adachi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2004**, 43, 7729.
- [121] T. Schüttrigkeit, *Photonik* **2007**, 4, 76.
- [122] T.-S. Ahn et al., *Rev. Sci. Instrum.* **2007**, 78, 86105.
- [123] L. S. Rohwer, J. E. Martin, *J. Lumin.* **2005**, 115, 77.
- [124] A. K. Gaigalas, L. Wang, *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* **2008**, 113, 17.
- [125] G. Flachenecker, U. Resch-Genger, *DE10 2009 025 561 A1*, **2009**.
- [126] K. Suzuki et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, 11, 9850.
- [127] G. A. Crosby, J. N. Demas, *J. Phys. Chem.* **1971**, 75, 991.
- [128] J. Olmsted, *J. Phys. Chem.* **1979**, 83, 2581.
- [129] E. P. Tomasini, E. San Román, S. E. Braslavsky, *Langmuir* **2009**, 25, 5861.
- [130] B. T. Kilbourn, *A Lanthanide Lanthology*, White Plains **1993**.
- [131] D. A. Atwood, *The rare earth elements: Fundamentals and applications*, EIBC books.
- [132] G. Jander, E. Blasius, R. Rossi, E. Schweda, *Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie: Mit 45 Tabellen*, 15th ed., Hirzel, Stuttgart, Leipzig **2002**.
- [133] Y. Kawano et al., *Opt. Mater. Express* **2014**, 4, 1770.

- [134] A. Katelnikovas et al., *J. Lumin.* **2009**, *129*, 1356.
- [135] C. C. Chiang, M. S. Tsai, M. H. Hon, *J. Alloys Comp.* **2007**, *431*, 298.
- [136] J. Ogiegło, Luminescence and Energy Transfer in Garnet Scintillators, *Dissertation*, Universität Utrecht **2012**.
- [137] G. Blasse, *Appl. Phys. Lett.* **1967**, *11*, 53.
- [138] A. Katelnikovas et al., *Opt. Mater.* **2012**, *34*, 1195.
- [139] J. M. Ogiegło et al., *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 2479.
- [140] H.-L. Li, X.-J. Liu, L.-P. Huang, *Opt. Mater.* **2007**, *29*, 1138.
- [141] Y. Shimomura et al., *J. Electrochem. Soc.* **2007**, *154*, J35.
- [142] M. Misevidius, J. E. Jorgensen, A. Kareiva, *Mater. Sci.* **2013**, *19*, 438.
- [143] S. K. Sharma et al., *J. Lumin.* **2009**, *129*, 140.
- [144] X. Zhao et al., *Opt. Express* **2013**, *21*, 31660.
- [145] A. Bril, G. Blasse, de Poorter, J. A., *J. Electrochem. Soc.* **1970**, *117*, 346.
- [146] T. Takeda, *J. Electrochem. Soc.* **1980**, *127*, 438.
- [147] T. Jüstel, S. Schwung, *Leuchtstoffe, Lichtquellen, Laser, Lumineszenz*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg **2016**.
- [148] T. Jüstel, W. Mayr, P. J. Schmidt, *US 8,173,230 B2*.
- [149] D. Alderighi et al., *Appl. Phys. B* **2006**, *83*, 51.
- [150] A. Katelnikovas, H. Winkler, A. Kareiva, T. Jüstel, *Opt. Mater.* **2011**, *33*, 992.
- [151] M. C. Maniquiz, K. Y. Jung, S. M. Jeong, *J. Electrochem. Soc.* **2010**, *157*, H1135.
- [152] Z. Jiang, Y. Wang, L. Wang, *J. Electrochem. Soc.* **2010**, *157*, J155.
- [153] M. Maniquiz, K. Y. Jung, *ECS Trans.* **2010**, *28*, 175.
- [154] A. A. Setlur et al., *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 3314.
- [155] M. S. Kishore, N. P. Kumar, R. G. Chandran, A. A. Setlur, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2010**, *13*, J77.
- [156] L. G. van Uitert, *J. Lumin.* **1984**, *29*, 1.
- [157] V. Bachmann, C. Ronda, A. Meijerink, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 2077.
- [158] N. Yamashita, *J. Electrochem. Soc.* **1993**, *140*, 840.
- [159] C. J. Duan et al., *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 1597.
- [160] Y. Hu et al., *J. Lumin.* **2005**, *111*, 139.
- [161] P. Pust et al., *Nat. Mater.* **2014**, *13*, 891.
- [162] Y.-T. Tsai et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 8936.

- [163] Van den Eeckhout, K., P. F. Smet, D. Poelman, *Materials* **2011**, *4*, 980.
- [164] K. Uheda, N. Hirotsuki, H. Yamamoto, *phys. stat. sol. (a)* **2006**, *203*, 2712.
- [165] H. A. Höpfe et al., *J. Phys. Chem. Sol.* **2000**, *61*, 2001.
- [166] P. J. Schmidt, T. Jüstel, W. Mayr, *EP1824944 (A2)*, **2004**.
- [167] R.-S. Liu, Y.-H. Liu, N. C. Bagkar, S.-F. Hu, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91*, 61119.
- [168] S. Yang et al., *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *72*, 158.
- [169] E. Nakazawa, Y. Murazaki, S. Saito, *J. Appl. Phys.* **2006**, *100*, 113113.
- [170] T. L. Barry, *J. Electrochem. Soc.* **1968**, *115*, 1181.
- [171] M. Peng, Z. Pei, G. Hong, Q. Su, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *371*, 1.
- [172] B. Liu et al., *J. Appl. Phys.* **2009**, *106*, 53102.
- [173] R. Pang, C. Li, L. Shi, Q. Su, *J. Phys. Chem. Sol.* **2009**, *70*, 303.
- [174] R. Pang, C. Li, S. Zhang, Q. Su, *Mater. Chem. Phys.* **2009**, *113*, 215.
- [175] D. S. Thakare et al., *phys. stat. sol. (a)* **2004**, *201*, 574.
- [176] N. Yamashita et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **1985**, *24*, 1174.
- [177] R. Stefani et al., *J. Sol. State. Chem.* **2006**, *179*, 1086.
- [178] R.-J. Xie, *Nitride phosphors and solid-state lighting*, Series in optics and optoelectronics, CRC/Taylor & Francis, Boca Raton [Fla.] **2011**.
- [179] J. Becker et al., *J. Alloys Comp.* **1998**, *275-277*, 205.
- [180] G. A. Kumar et al., *IEEE J. Quantum Electron.* **2004**, *40*, 747.
- [181] X.-D. Wang et al., *J. Inorg. Mat.* **2010**, *25*, 435.
- [182] N. S. Kovaleva, B. G. Ivanov, *J. Appl. Spectrosc.* **1977**, *27*, 1219.
- [183] J. Mareš, *Czech. J. Phys.* **1985**, *35*, 883.
- [184] J. Mares, B. Jacquier, C. Pédrini, G. Boulon, *Rev. Phys. Appl.* **1987**, *22*, 145.
- [185] J. A. Mareš, B. Jacquier, C. Pédrini, G. Boulon, *Czech. J. Phys.* **1988**, *38*, 802.
- [186] J. A. Mareš, J. Kubelka, J. Kvapil, *Czech. J. Phys.* **1986**, *36*, 1079.
- [187] Y. Orlovskii, *J. Lumin.* **2003**, *101*, 211.
- [188] P. Samuel et al., *J. Alloys Comp.* **2010**, *507*, 475.
- [189] Y. Shenghui, Y. Guoqiang, Z. Yongcheng, *Cryst. Res. Technol.* **1992**, *27*, 869.
- [190] Y. Li et al., *Opt. Mater.* **2010**, *32*, 1223.
- [191] J. X. Meng, J. Q. Li, Z. P. Shi, K. W. Cheah, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *93*, 221908.
- [192] G. Menzer, *Z. Kristallogr.* **1926**, *63*, 157.
- [193] A. Beltran, J. Andres, J. A. Igualada, J. Carda, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 6493.

- [194] A. F. Wells, *Structural inorganic chemistry*, 5th ed., Clarendon Press; Oxford University Press, Oxford [Oxfordshire], New York **1984**, ©**1975**.
- [195] T. Schlieper, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 1037.
- [196] T. Schlieper, W. Milius, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 1380.
- [197] R. D. Shannon, *Acta Cryst A* **1976**, *32* (5), 751.
- [198] F. A. Kröger, H. J. Vink, *Sol. State Phys.* **1956**, *3*, 307.
- [199] D. Enseling et al., *J. Appl. Spectros.* **2014**, *81*, 341.
- [200] N. C. Greenham et al., *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *241*, 89.
- [201] H. Mattoussi et al., *J. Appl. Phys.* **1999**, *86*, 2642.
- [202] M. B. Mitchell, in *Structure-Property Relations in Polymers*, Vol. 236, Advances in Chemistry (Eds: M. W. Urban, C. D. Craver), American Chemical Society. Washington, DC **1993**.
- [203] P. Kubelka, F. Munk, *Z. Techn. Physik* **1931**, *12*, 593.
- [204] L. Yang, B. Kruse, *J. Opt. Soc. Am. A* **2004**, *21*, 1933.
- [205] L. Yang, B. Kruse, S. J. Miklavcic, *J. Opt. Soc. Am. A* **2004**, *21*, 1942.
- [206] L. Yang, S. J. Miklavcic, *J. Opt. Soc. Am. A* **2005**, *22*, 1866.
- [207] J. P. Hurrell et al., *Phys. Rev.* **1968**, *173*, 851.
- [208] A. M. Hofmeister, K. R. Campbell, *J. Appl. Phys.* **1992**, *72*, 638.
- [209] P. Tarte, *Spectrochim. Acta A* **1967**, *23*, 2127.
- [210] K. Papagelis, S. Ves, *J. Phys. Chem. Sol.* **2003**, *64*, 599.
- [211] J. Kvapil, J. Kvapil, B. Perner, K. Hamal, *Czech. J. Phys.* **1987**, *37*, 1277.
- [212] S. M. Kaczmarek et al., *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **1997**, *132*, 647.
- [213] R. Atrata, P. Schauer, J. Kvapil, J. Kvapil, *Cryst. Res. Technol.* **1983**, *18*, 907.
- [214] V. M. Goldschmidt, in *Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente*, (ohne nähere Angabe).
- [215] M. J. Weber, *J. Appl. Phys.* **1973**, *44*, 3205.
- [216] F. Urbach, *Phys. Rev.* **1953**, *92*, 1324.
- [217] I. Studenyak, M. Kranjec, M. Kurik, *Int. J. Opt. Appl.* **2014**, *4*, 76.
- [218] K. G. Belabaev, A. A. Kaminskii, S. E. Sarkisov, *phys. stat. sol. (a)* **1975**, *28*, K17.
- [219] J. O. Tocho et al., *Sol. State Commun.* **1991**, *80*, 575.
- [220] J. O. Tocho et al., *Appl. Phys. Lett.* **1992**, *60*, 3206.
- [221] J. O. Tocho, J. A. Sanz-Garcia, F. Jaque, J. Garcia-Solé, *J. Appl. Phys.* **1991**, *70*, 5582.
- [222] J. G. Solé, T. Petit, H. Jaffrezic, G. Boulon, *Europhys. Lett.* **1993**, *24*, 719.

- [223] H. Loro et al., *J. Appl. Phys.* **1995**, *77*, 5929.
- [224] H. J. Lee, J. W. Shur, O. Nakamura, D. H. Yoon, *Funct. Mater.* **2007**, *14*, 536.
- [225] S. Kim et al., *Phys. Rev. B* **1998**, *57*, 14588.
- [226] R. Li et al., *Opt. Express* **2011**, *19*, 5379.
- [227] G. D. Metcalfe et al., *Opt. Mater. Express* **2011**, *1*, 78.
- [228] P. Pirasteh et al., *J. Appl. Phys.* **2013**, *114*, 14906.
- [229] W. Luo, R. Li, X. Chen, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 8772.
- [230] J. Dong et al., *phys. stat. sol. (a)* **2005**, *202*, 2565.

# Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1. Visualisierung [6] des Haitzschens Gesetzes: Während der Lichtstrom pro LED exponentiell ansteigt und sich pro Jahrzehnt verzwanzigfacht, fällt der Preis pro Lumen im selben Zeitraum auf ein Zehntel. ....	1
Abbildung 2. Die relative Emissionsintensität als Funktion der Chiptemperatur für typische thermische Koeffizienten als Maß für die thermische Lösung.....	2
Abbildung 3. Zusammenfassende Übersicht zur Ableitung spektroskopischer Energieniveaus aus der Elektronenkonfiguration am Beispiel von $\text{Eu}^{3+}$ [59] .....	7
Abbildung 4. Zusammenhang von Bandlücke und Gitterkonstante für verschiedene Halbleitermaterialien [61–63] .....	8
Abbildung 5. Energien für 4f-5d-Übergänge trivalenter Lanthanoidionen in $\text{CaF}_2$ (schwarze Quadrate) und für Ligand-Metall-Ladungsüberträge in $\text{Ln}_2\text{O}_3$ vom 2p-Orbital des Sauerstoffs in das 4f-Orbital der Seltenen Erde (graue Dreiecke) [45] .....	11
Abbildung 6. Kreuzrelaxation am Beispiel von $\text{Tb}^{3+}$ [81] .....	14
Abbildung 7. Konfigurationskoordinatendiagramm mit Schwingungszuständen [43] .....	15
Abbildung 8. Konfigurationskoordinatendiagramme für schwache (links), mittelstarke (Mitte) und starke (rechts) Elektron-Phonon-Kopplung sowie Beispiele für typische Aktivatoren [84] .....	16
Abbildung 9. Emissive Abregung vs. Photoionisation .....	18
Abbildung 10. Energieabstände zwischen den $[\text{Xe}]4f^n5d^0$ und $[\text{Xe}]4f^{n-1}5d^1$ Zuständen [84] .....	19
Abbildung 11. Schematische Darstellung der Energiezustände in $\text{YAG}:\text{Ce}$ [84].....	25
Abbildung 12. Schematische Darstellung des Energieübertrags von $\text{Ce}^{3+}$ auf $\text{Nd}^{3+}$ .....	30
Abbildung 13. (a) Elementarzelle von $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ entlang der c-Achse; (b) lokale Umgebung des dodekaedrisch koordinierten Platzes [59] .....	31
Abbildung 14. Koordinationspolyeder der beiden Calciumplätze Ca1 (a) und Ca2 (b) in $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ (überkappte Tetraeder) [195] .....	32
Abbildung 15. Koordinationspolyeder der beiden $\text{Me}^{2+}$ -Plätze Me1 (a) und Me2 (b) in $\text{Me}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ mit $\text{Me} = \text{Sr}, \text{Ba}$ (verzerrte pentagonale bzw. hexagonale Pyramide) [196].....	32
Abbildung 16. Schematische Darstellung der Synthese von Oxiden mit kubischer Granatstruktur.....	33
Abbildung 17. Ergebnisse der Analyse des Stickstoff- und Sauerstoffgehaltes als Funktion des $\text{Nd}^{3+}$ -Gehaltes am Beispiel von $(\text{Sr}_{1-x-y}\text{Eu}_x\text{Nd}_y)_2\text{Si}_5\text{N}_8$ .....	38
Abbildung 18. Emissions- (schwarz), Anregungs- (dunkelgrau) und Reflexionsspektrum (hellgrau) des zur Messung der VUV-Reflexion genutzten Referenzleuchtstoffes $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ .....	41
Abbildung 19. Röntgenpulverdiffraktogramme von Proben der Zusammensetzung $(\text{Y}_{0,965-x}\text{Lu}_x\text{Ce}_{0,015}\text{Nd}_{0,02})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ mit $x = 0; 0,25; \dots; 0,965$ .....	50

Abbildung 20. Reflexionsspektren von Proben der Zusammensetzung $(Y_{0,965-x}Lu_xCe_{0,015}Nd_{0,02})_3Al_5O_{12}$ (a) und den entsprechenden undotierten Proben (b) mit $x = 0; 0,25; \dots; 0,965$ bzw. 1.....	51
Abbildung 21. Reflexionsspektrum der Probe AH-051 einschließlich der zugeordneten elektronischen Übergänge von YAG:Ce,Nd.....	52
Abbildung 22. Anregungsspektrum einschließlich der zugeordneten elektronischen Übergänge von YAG:Ce,Nd .....	53
Abbildung 23. Emissionsspektrum der Probe AH-051 einschließlich der zugeordneten elektronischen Übergänge von YAG:Ce,Nd.....	54
Abbildung 24. Gemeinsame Darstellung von Reflexions- und Emissionsspektrums von Probe AH-051 $((Y_{0,965}Ce_{0,015}Nd_{0,02})_3Al_5O_{12})$ .....	54
Abbildung 25. Vergleichende Darstellung der $Ce^{3+}$ -Emissionsbande in $(Y,Lu)_3Al_5O_{12}:Ce^{3+},Nd^{3+}$ für die Proben AH-051, AH-052, AH-075 und AH-077 mit verschiedenen Verhältnissen von Yttrium und Lutetium .....	55
Abbildung 26. Vergleichende Darstellung der Neodym-Emissionsbande in $(Y,Lu)_3Al_5O_{12}:Ce^{3+},Nd^{3+}$ für die Proben AH-051, AH-052, AH-075 und AH-077 mit verschiedenen Verhältnissen von Yttrium und Lutetium .....	56
Abbildung 27. Ergebnisse der Linearitätsmessung für AH-051 (YAG:1.5%Ce,2%Nd) bei Anregung mit $\lambda_{exc} = 445$ nm unter verschiedenen Anregungsdichten (P in mW/mm <sup>2</sup> ): Emissionsspektren und entsprechende Integrale (a) und relative Emissionsintegrale als Funktion der Anregungsdichte (b)..	57
Abbildung 28. Absolute NIR-Emissionsintensität für 1064 nm unter Anregung mit 450 nm für YAG-Proben mit unterschiedlichen $Ce^{3+}$ und $Nd^{3+}$ -Konzentrationen.....	58
Abbildung 29. Absolute NIR-Emissionsintensität für 1064 nm unter Anregung mit 450 nm für LuAG-Proben mit unterschiedlichen $Ce^{3+}$ - und $Nd^{3+}$ -Konzentrationen.....	59
Abbildung 30. Schematische Darstellung der Methode zur Bestimmung der externen Quantenausbeute.....	60
Abbildung 31. VIS- und NIR-Emissionsspektren nach der Intensitätskorrektur.....	61
Abbildung 32. NIR- und Gesamt-Quantenausbeute der Proben mit der Zusammensetzung LuAG:Ce,Nd. ....	63
Abbildung 33. Röntgenpulverdiffraktogramme der undotierten Proben aus der Serie $Ca(Y,Lu)_2(Al,Si)_5O_{12}$ .....	66
Abbildung 34. Röntgenpulverdiffraktogramme der undotierten Proben aus der Serie $(Y,Lu)_3(Mg,Al,Si)_5O_{12}$ .....	66
Abbildung 35. Röntgenpulverdiffraktogramme der undotierten Proben aus der Serie $(Gd,Lu)_3Ga_5O_{12}$ .....	67
Abbildung 36. Röntgenpulverdiffraktogramm der undotierten Proben mit der Zusammensetzung $Tb_3Al_5O_{12}$ .....	67

Abbildung 37. Reflexionsspektren der undotierten Proben mit den Zusammensetzungen $\text{Lu}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ (a) und $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ (b) .....	68
Abbildung 38. Reflexionsspektren der undotierten Proben mit den Zusammensetzungen $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (a) und $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (b) .....	68
Abbildung 39. Reflexionsspektren der undotierten Probe mit der Zusammensetzung $\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ .....	69
Abbildung 40. Reflexionsspektren der undotierten Proben mit den Zusammensetzungen $\text{CaLu}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}$ (a) und $\text{CaY}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}$ (b) .....	69
Abbildung 41. Reflexionsspektren der undotierten Proben mit den Zusammensetzungen $\text{Lu}_3\text{MgAl}_3\text{SiO}_{12}$ (a) und $\text{Y}_3\text{MgAl}_3\text{SiO}_{12}$ (b) .....	70
Abbildung 42. Reflexionsspektren der undotierten Proben mit den Zusammensetzungen $\text{Lu}_3(\text{Mg}_{0,33}\text{Al}_{0,33}\text{Si}_{0,33})_5\text{O}_{12}$ (a) und $\text{Y}_3(\text{Mg}_{0,33}\text{Al}_{0,33}\text{Si}_{0,33})_5\text{O}_{12}$ (b) .....	70
Abbildung 43. NIR-Emissionsspektren (Anregung bei 450 nm) der Proben mit der Zusammensetzung $\text{Ca}(\text{Y,Ce,Nd})_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}$ (a) und $\text{Ca}(\text{Lu,Ce,Nd})_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}$ (b) .....	71
Abbildung 44. NIR-Emissionsspektren (Anregung bei 450 nm) der Proben mit der Zusammensetzung $(\text{Y,Ce,Nd})_3\text{MgAl}_3\text{SiO}_{12}$ (a) und $(\text{Lu,Ce,Nd})_3\text{MgAl}_3\text{SiO}_{12}$ (b) .....	71
Abbildung 45. NIR-Emissionsspektren (Anregung bei 450 nm) der Proben mit der Zusammensetzung $(\text{Y,Ce,Nd})_3(\text{Mg}_{1/3}\text{Al}_{1/3}\text{Si}_{1/3})_5\text{O}_{12}$ (a) und $(\text{Y,Ce,Nd})_3(\text{Mg}_{1/3}\text{Al}_{1/3}\text{Si}_{1/3})_5\text{O}_{12}$ (b) .....	71
Abbildung 46. NIR-Emissionsspektren (Anregung bei 450 nm) der Proben mit der Zusammensetzung $(\text{Tb,Ce,Nd})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , $(\text{Gd,Ce,Nd})_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ und $(\text{Lu,Ce,Nd})_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ .....	72
Abbildung 47. Schematische Darstellung des Energieübertrags im System $\text{Ce}^{3+} - \text{Nd}^{3+} - \text{Tb}^{3+}$ .....	73
Abbildung 48. Emissionsspektren der cerdotierten galliumhaltigen Granate für die Anregung bei 450 nm .....	73
Abbildung 49. VUV-Reflexionsspektrum von $\text{Lu}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ mit Wendepunkt als Maß für die Bandlücke .....	74
Abbildung 50. IR-Reflexionsspektrum (DRIFTS-Methode) von $\text{Lu}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ mit Wendepunkt als Maß für die höchste Phononenfrequenz .....	75
Abbildung 51. Bandlücken und höchste Phononenfrequenzen der untersuchten modifizierten Granatstrukturen .....	75
Abbildung 52. Röntgenpulverdiffraktogramme der hergestellten 2-5-8-Nitride am Beispiel von Verbindungen mit der allgemeinen Zusammensetzung $(\text{Sr,Eu,Nd})_2\text{Si}_5\text{N}_8$ .....	78
Abbildung 53. Reflexionsspektren von ein- und zweifach-dotiertem $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ (a) sowie undotierten 2-5-8-Nitriden (b) der allgemeinen Zusammensetzung $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ , $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ und $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ . .....	79
Abbildung 54. Diffuse Reflexion im sichtbaren Spektralbereich für undotiertes und neodymdotiertes $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ .....	80
Abbildung 55. Diffuse Reflexionsspektren im sichtbaren Spektralbereich für undotiertes und neodymdotiertes $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ (a) und $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ (b) .....	80

Abbildung 56. Diffuse Reflexionsspektren im sichtbaren Spektralbereich für europium- und europium-neodymdotiertes $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ , zum Vergleich sind zusätzlich die Reflexionsspektren der undotierten und neodymdotierten Probe dargestellt. ....	81
Abbildung 57. Emissionsspektrum von $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:2\%\text{Eu},2\%\text{Nd}$ unter Anregung mit 450 nm.....	82
Abbildung 58. Anregungs- (schwarz) und VIS-Emissionsspektrum (grau) von $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:2\%\text{Eu},2\%\text{Nd}$ ....	83
Abbildung 59. Anregungsspektren von verschieden dotiertem $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8: \text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$ für die Emission von Neodym bei 906 nm .....	84
Abbildung 60. Emissionsintegrale und deren Verhältnisse für verschieden dotierte $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8: \text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$ unter Anregung bei 450 nm .....	85
Abbildung 61. Anregungsspektren für die Neodymmission in den verschiedenen 2-5-8-Nitriden ....	85
Abbildung 62. Emissionsspektren der verschiedenen 2-5-8-Nitride für die Anregung bei 450 nm (zur besseren Vergleichbarkeit normiert und entsprechend skaliert) .....	86
Abbildung 63. Quantenausbeuten der $\text{Eu}^{2+}$ und $\text{Nd}^{3+}$ kodotierten Verbindungen basierend auf $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ ( $\text{Eu}^{2+}$ -Emission von 500 bis 780 nm; $\text{Nd}^{3+}$ -Emission von 850 bis 975 und 1040 bis 1175 nm) .....	87
Abbildung 64. Emissionsspektren (durchgezogene Linien) und Emissionsintergrale (gepunktete Linien) der Probe $(\text{Sr}_{0,96}\text{Eu}_{0,02}\text{Nd}_{0,02})_2\text{Si}_5\text{N}_8$ gemessen bei Temperaturen zwischen 77 und 500 K.....	88
Abbildung 65. Emissionsintegrale der $\text{Eu}^{2+}$ - (500 bis 800 nm) und der $\text{Nd}^{3+}$ -Emission (800 bis 975 nm) sowie deren Verhältnisse der Probe $(\text{Sr}_{0,96}\text{Eu}_{0,02}\text{Nd}_{0,02})_2\text{Si}_5\text{N}_8$ gemessen bei Temperaturen zwischen 77 und 500 K.....	89
Abbildung 66. Abklingkurven für die $\text{Eu}^{2+}$ -Emission ( $\lambda_{\text{exc}} = 450 \text{ nm}$ ) der Probe $(\text{Sr}_{0,98}\text{Eu}_{0,02})_2\text{Si}_5\text{N}_8$ für Temperaturen zwischen 77 und 500 K.....	90
Abbildung 67. Abklingkurven für die $\text{Nd}^{3+}$ -Emission ( $\lambda_{\text{exc}} = 597 \text{ nm}$ ) der Probe $(\text{Sr}_{0,98}\text{Nd}_{0,02})_2\text{Si}_5\text{N}_8$ für Temperaturen zwischen 77 und 500 K.....	91
Abbildung 68. Abklingkurven der $\text{Eu}^{2+}$ -Emission ( $\lambda_{\text{exc}} = 450 \text{ nm}$ ) der Probe $(\text{Sr}_{0,96}\text{Eu}_{0,02}\text{Nd}_{0,02})_2\text{Si}_5\text{N}_8$ für mehrere Temperaturen zwischen 77 und 500 K.....	92
Abbildung 69. Abklingkurven für die $\text{Nd}^{3+}$ -Emission ( $\lambda_{\text{exc}} = 450 \text{ nm}$ ) der Probe $(\text{Sr}_{0,96}\text{Eu}_{0,02}\text{Nd}_{0,02})_2\text{Si}_5\text{N}_8$ für Temperaturen zwischen 77 und 500 K.....	92
Abbildung 70. Abklingkonstanten für die $\text{Eu}^{2+}$ und $\text{Nd}^{3+}$ -Emission ( $\lambda_{\text{exc}} = 450 \text{ nm}$ ) in Proben der allgemeinen Zusammensetzung $(\text{Sr}_{1-x-y}\text{Eu}_x\text{Nd}_y)_2\text{Si}_5\text{N}_8$ für Temperaturen zwischen 77 und 500 K unter Anregung bei 450 nm (Ausnahme: $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:2\%\text{Nd}$ unter Anregung bei 597 nm) .....	93
Abbildung 71. Schematische Darstellung des Energieübertrags im System $\text{Eu}^{2+} - \text{Nd}^{3+}$ .....	94
Abbildung 72. Bandlücken und höchste Phononenfrequenzen der untersuchen oxidischen und nitridischen Materialien .....	96

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1. Definition zentraler Begriffe .....	4
Tabelle 2. Anzahl der möglichen Elektronenkonfigurationen in trivalenten Lanthanoidionen.....	5
Tabelle 3. Schrittweise Ermittlung der Termsymbole der Grundzustände von $Ce^{3+}$ , $Nd^{3+}$ und $Eu^{2+}$ .....	6
Tabelle 4. Auswahlregeln für verschiedene elektronische Übergänge [52] .....	10
Tabelle 5. Gegenüberstellung der Modelle von Förster und Dexter zum strahlungslosen Energietransfer [81] .....	12
Tabelle 6. Reichweite von elektrostatischen Wechselwirkungen in Bezug auf resonanten Energietransfer .....	13
Tabelle 7. Auswahl einiger kristalliner Wirtsmaterialklassen mit ihren maximalen Phononenfrequenzen [92] .....	17
Tabelle 8. $Ce^{3+}$ -aktivierte Lumineszenzkonversionsmaterialien (absteigend nach dem Maximum der Wellenlänge der Emissionsbande(n)).....	26
Tabelle 9. $Eu^{2+}$ -aktivierte Lumineszenzkonversionsmaterialien absteigend nach dem Maximum der Emissionsbande.....	28
Tabelle 10. Verzweigungsverhältnisse für die Neodymemission in YAG und LuAG [180, 181] .....	29
Tabelle 11. Untersuchte $Ce^{3+}$ sensibilisierte und $Nd^{3+}$ aktivierte Oxide mit Granatstruktur (* undotierte Proben).....	35
Tabelle 12. Untersuchte $Eu^{2+}$ sensibilisierte und $Nd^{3+}$ aktivierte (Oxy-)Nitride (* undotierte Proben)	36
Tabelle 13. Ionenradien [197] .....	37
Tabelle 14. Elektronische Übergänge und deren Identifizierung im Reflexionsspektrum.....	39
Tabelle 15. Modulares Spektrometersystem für Lumineszenzmessungen (Kursiv: Benennung im weiteren Text) .....	43
Tabelle 16. Messaufbau für Anregungs- und Emissionsspektren .....	44
Tabelle 17. Messaufbau für die Emissionsmessungen unter variabler Anregungsdichte mit weißem Laser .....	44
Tabelle 18. Messaufbau für die Emissionsmessungen unter variabler Anregungsdichte mit blauem cw-Diodenlaser.....	45
Tabelle 19. Messaufbau für die Messung von Abklingkurven.....	46
Tabelle 20. Messaufbau für temperaturabhängige Messungen .....	46
Tabelle 21. Ergebnisse der Quantenausbeute-Bestimmung für Proben der Zusammensetzung (Y,Lu)AG:Ce,Nd .....	62

---

Tabelle 22. Verzweungsverhältnisse der $\text{Nd}^{3+}$ -Emission für ausgewählte Proben der Zusammensetzung YAG:Ce,Nd und LuAG:Ce,Nd, jeweils aufsteigend nach Gesamtdotierungsgrad sortiert.....	64
Tabelle 23. In der Literatur dokumentierte Verzweungsverhältnisse der $\text{Nd}^{3+}$ -Emission in YAG und LuAG .....	64

# Lebenslauf

## Persönliche Daten:

Name: Stephanie Möller  
 Geburtstag: 14. Juni 1978  
 Geburtsort: Güstrow (Mecklenburg-Vorpommern)  
 Anschrift: Zum Rott 5a  
 48485 Neuenkirchen  
 Telefon: 01 79/ 100 43 27  
 E-Mail: smoeller678@gmail.com

## Schulbildung:

9/1985 – 8/1991 Polytechnische Oberschule „Ludwig Renn“ Diekhof  
 9/1991 – 6/1997 Gymnasium Laage  
 6/1997 Abitur  
 (Leistungskurse Mathematik und Englisch, Note 1,1)

## Hochschulausbildung:

9/1997 bis 9/2001 Internationaler Studiengang Fachjournalistik mit dem Schwerpunkt  
 Technikwissenschaften an der Hochschule Bremen  
 5/2001 bis 8/2001 Diplomarbeit  
 Thema: Umweltberichterstattung an Tageszeitungen  
 11/2001 Abschluss als Diplom-Journalistin (FH) (Note 1,9)  
 9/2003 bis 7/2006 Bachelor-Studiengang Chemical Engineering mit dem Schwerpunkt Ma-  
 terialwissenschaften an der Fachhochschule Münster  
 3/2006 bis 7/2006 Bachelor-Arbeit für die Merck KGaA, Darmstadt  
 Thema: Sub- $\mu\text{m}$ -Granatleuchtstoffe für pcLED-Anwendungen  
 7/2006 Abschluss als Bachelor of Science (Note 1,1)  
 9/2006 bis 9/2008 Master-Studiengang „Applied Chemistry“ an der Fachhochschule Müns-  
 ter  
 4/2008 bis 9/2008 Master-Arbeit für Philips Lighting B.V., Maarheeze, NL  
 Thema: Recovery of Rare Earth Elements from Phosphors used in Flu-  
 orescent Lamps  
 9/2008 Abschluss als Master of Science (Note 1,0)  
 Seit 09/2009 Doktorandin an der Universität Osnabrück (Fachbereich Biologie /  
 Chemie)  
 Thema: Sensibilisierung von  $\text{Nd}^{3+}$  durch  $\text{Ce}^{3+}$  und  $\text{Eu}^{2+}$  – Effiziente Materia-  
 lien für die Konversion von blauer in nahinfrarote Strahlung  
 Herbst 2016 Geplanter Abschluss des Promotionsverfahrens: Erlangung des Grades  
 Dr. rer. nat.

## Preise und Auszeichnungen:

6/1997 Landkreis Güstrow: Auszeichnung für das beste Abitur am Gymnasium  
 Laage  
 Förderverein des Gymnasiums Laage: Auszeichnung für die besten Abi-  
 turprüfungen  
 3/2009 Verein Deutscher Ingenieure – Bezirksverein Münsterland: Förderpreis  
 2009 für die Master-Arbeit

**Berufsausbildung:**

9/2001 – 9/2003

Volontariat in der Pressestelle der Fachhochschule Münster

**Berufstätigkeit:**

seit 8/2006

Fachhochschule Münster: wissenschaftliche Mitarbeiterin in der Arbeitsgruppe Prof. Dr. Thomas Jüstel

- Synthese von Leuchtstoffen und anderen Funktionsmaterialien
- Charakterisierung von optischen Materialien (XRD, Reflexions- und Lumineszenzspektroskopie, Quantenausbeutebestimmung)
- Literatur- und Patentrecherchen
- Projektakquise und -management  
(maßgebliche Beteiligung an Akquise und Durchführung folgender Projekte:
  - CoMaMed – Converter Materials for Laser Diodes in Medical Applications  
(BMBF – Profil-NT, 10/2009 – 1/2013, 260.000 EUR)
  - Wandlungsfähige Symbolbeleuchtung  
(BMW – ZIM, 1/2013 – 2/2015, 130.000 EUR)
  - Thermochrome Pigmente  
(Schott AG Mainz, 1/2013 – 12/2014, > 70.000 EUR)
  - Wasserreinigung mit UV- bzw. NIR-Strahlung  
(Kärcher-Förderstiftung, 1/2012 – 12/2013, 70.000 EUR)
  - DNA-Typ codierte Polymere  
(LMU München, 1/2013 – 5/2015, 150.000 EUR)
  - RecoLEDs – Remote Ceramic Converters for LED comprising Light Sources  
(Seaborough Research B.V., seit 11/2013, > 500.000 EUR)

**Lehrtätigkeit:**

10/2004 – 2/2006

Studentische Tutorin für Mathematik am Fachbereich Chemieingenieurwesen der Fachhochschule Münster

10/2005 – 2/2006

Studentische Tutorin für Allgemeine Chemie am Fachbereich Chemieingenieurwesen der Fachhochschule Münster

3/2007 – 9/2011

Fachhochschule Münster: zunächst Lehrauftrag (bis 9/2008) und anschließend wissenschaftliche Mitarbeiterin (ab 10/2008) im Fachbereich Energie – Gebäude – Umwelt (Unterstützung der Lehre im Modul Mathematik)

SoSe 2012

Lehrauftrag: Chemie für Physiker – Organische Chemie (2 SWS Vorlesung und Übung, Praktikum, Klausur)

Seit SoSe 2013

Lehrauftrag: Chemie für Physiker – Allgemeine, Anorganische und Organische Chemie (4 SWS Vorlesung und Übung, Praktikum, Klausur)

Seit WiSe 2013/2014

Lehrauftrag: Analytische Chemie (2 SWS Vorlesung und Übung, Praktikum, Klausur)

Lehrauftrag: Allgemeine Chemie – Anorganische Chemie (2 SWS Vorlesung und Übung, Klausur)

Seit 2014

Blockseminar: Wissenschaftliches Schreiben (Doktoranden des Promotionskollegs der FH Münster, Bachelor-Studierende im 5. Semester)

**Praktika:**

8/1999 – 12/1999	Praxissemester bei der Ostfriesen-Zeitung in Leer
1997 bis 2001	diverse Praktika bei Zeitung und Fernsehen
7/2004 – 8/2004	Praktikum bei Nordenia Deutschland Gronau GmbH im Bereich Qualitätssicherung
7/2005 – 9/2005	Praxisphase am Institut für Hochdruckphysik der Polnischen Akademie der Wissenschaften in Warschau (Arbeitsgruppe Prof. Dr. Witold Lojkowski: Nanomaterialien)

**Auslandsaufenthalte:**

1/2000 – 5/2000	Kemi-Tornio-Polytechnic in Kemi, Finnland (Auslandssemester)
7/2005 – 9/2005	Institut für Hochdruckphysik der Polnischen Akademie der Wissenschaften in Warschau, Polen (siehe Praktika)

**Kenntnisse und Fähigkeiten:**

Fremdsprachen:	Englisch (sicher in Wort und Schrift) Russisch (Basiskenntnisse)
Führerschein:	Klasse B
Computer:	Microsoft Office, Origin

**Sonstiges:**

6/2004-5/2006	Mitglied im Fachbereichsrat des Fachbereiches Chemieingenieurwesen der Fachhochschule Münster
1/2004 – 2/2006	Studentische Hilfskraft (bis 3/2005 im Bereich Hochschulmarketing (Dezernat Hochschulkommunikation), ab 4/2005 im Labor für Anorganische Chemie und Angewandte Materialwissenschaft am Fachbereich Chemieingenieurwesen der Fachhochschule Münster)

## Publikationen

### Patente

3/2007 (Offenlegung)	Leuchtstoffe bestehend aus dotierten Granaten für pcLEDs (EP2115092 B1, US8088304 B2 u.a.)
3/2016 (Offenlegung)	Lichtemittierende Vorrichtung (DE10 2014 113 068)
6/2016 (Offenlegung)	Thermochrome Pigmente, thermochrome Beschichtung, Verfahren zur Herstellung sowie deren Verwendung (DE10 2014 018 464)
06/2015 (Anmeldung)	Phosphorkeramik (Anmeldenummer DE10 2015 110 187.4)
06/2015 (Anmeldung)	Lichtemittierende Vorrichtung (Anmeldenummer DE10 2015 110 188.2)
06/2015 (Anmeldung)	Phosphorkeramik (Anmeldenummer DE10 2015 110 189.0)

### Fachartikel

2007	Particle Size Distribution of $ZrO_2:Pr^{3+}$ - Influences of pH, High Power Ultra Sound, Surfactant and Dopant Quantity (Solid State Phenomena 128 (2007) 97)
2012	Luminescent Materials (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (2012))
2012	Synthesis and Optical Properties of Green Emitting Garnet Phosphors for Phosphor-converted Light Emitting Diodes (Opt. Mat. 34 (2012) 1195)
2014	Powder Reflection Spectroscopy in the Vacuum UV Range (J. Appl. Spectroscopy 81 (2014) 341)
2015	$Ce^{3+}$ Sensitized Emission of $Nd^{3+}$ in Garnet Structures (J. Lumin. 158 (2015) 365)
2016	Luminescence of $Nd^{3+}$ in Sensitized $Sr_2Si_5N_8$ Powders – High Efficiency up to 180 °C (J. Lumin. 172 (2016) 185)

### Konferenzbeiträge – Vorträge

5/2014	SinOxyNIR – Abbau von Medikamentenrückständen durch Bestrahlung mit LED (DAfP-Symposium, Nürnberg, Deutschland)
--------	--

**Konferenzbeiträge - Poster**

- 9/2007                      Colour on Demand YAG:Ce for Application in White pcLEDs  
(Euromat, Nürnberg, Deutschland)
- 9/2009                      Lanthanide Containing Pigments with Cubic Crystal Structure  
(Euromat, Glasgow, Schottland)
- 12/2010                    Ce<sup>3+</sup> Sensitized Emission of Nd<sup>3+</sup> in Garnet Structures  
(Laser Ceramic Symposium, Münster, Deutschland)
- 5/2011                      Emission of Trivalent Neodymium in Sensitized Garnet Type Materials  
(E-MRS Spring Meeting, Nizza, Frankreich)
- 5/2011                      NIR-Strahlungsquellen auf Basis leuchtstoffkonvertierter InGaN LEDs  
(DAfP-Symposium, Weimar, Deutschland)
- 9/2012                      Luminescence of Nd<sup>3+</sup> in Sensitized Sr<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub> Powders  
(Rare Earth Elements and Compounds, Münster, Deutschland)
- 7/2013                      Determination of Quantum Yields for Luminescent Materials Emitting in  
the Near Infrared Range  
(ECSSC, Bordeaux, Frankreich)
- 9/2013                      Determination of Quantum Yields for Luminescent Materials Emitting in  
the Near Infrared Range  
(Rare Earth Elements and Compounds, Münster, Deutschland)

## **Anhänge**

Material- klasse	Proben- nummer	Zusammensetzung							Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> x 6 H <sub>2</sub> O	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> x 9 H <sub>2</sub> O	1,1,1-Tris(hydroxy- methyl)methylamin	Vorglühen	Hauptglühen
		(Y		Ce		Nd		) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>							
YAG:Ce,Nd	2009-SeSch-001	(Y	0,9700	Ce	0,0200	Nd	0,0100	) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	1,6428	0,1297	0,0252	9,3786	9,7122	800°C; 6h; an Luft	1700°C; 4h; an Luft
YAG:Ce,Nd	2009-SeSch-002	(Y	0,9300	Ce	0,0200	Nd	0,0500	) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	1,5749	0,1297	0,1262	9,3791	9,7129	800°C; 4h; an Luft	1700°C; 4h; an Luft
YAG:Ce,Nd	2009-SeSch-003	(Y	0,8800	Ce	0,0200	Nd	0,1000	) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	1,4903	0,1297	0,2523	9,3788	9,7124	800°C; 4h; an Luft	1700°C; 4h; an Luft
YAG:Ce,Nd	2009-SeSch-004	(Y	0,8800	Ce	0,0200	Nd	0,1000	) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	1,4902	0,1297	0,2523	9,3777	9,7111	800°C; 4h; an Luft	1700°C; 4h; an Luft
YAG:Ce,Nd	2010-SeSch-001	(Y	0,9700	Ce	0,0200	Nd	0,0100	) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	1,6427	0,1297	0,0252	9,3788	9,7114	800°C; 3h; an Luft	1700°C; 4h; an Luft
YAG:Ce,Nd	2010-SeSch-002	(Y	0,9300	Ce	0,0200	Nd	0,0500	) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	1,5750	0,1297	0,1262	9,3773	9,7111	800°C; 3h; an Luft	1700°C; 4h; an Luft
YAG:Ce,Nd	2010-SeSch-003	(Y	0,8800	Ce	0,0200	Nd	0,1000	) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	1,4904	0,1297	0,2524	9,3790	9,7128	800°C; 3h; an Luft	1700°C; 4h; an Luft
YAG:Ce,Nd	2010-SeSch-004	(Y	1,0000	Ce	0,0000	Nd	0,0000	) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	1,6937	0,0000	0,0000	9,3789	9,7114	800°C; 4h; an Luft	1700°C; 4h; an Luft
YAG:Ce,Nd	2010-SeSch-005	(Y	0,9950	Ce	0,0050	Nd	0,0000	) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	1,6852	0,0324	0,0000	9,3780	9,7115	800°C; 4h; an Luft	1700°C; 4h; an Luft
YAG:Ce,Nd	2010-SeSch-006	(Y	0,9900	Ce	0,0100	Nd	0,0000	) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	1,6767	0,0648	0,0000	9,3790	9,7127	800°C; 4h; an Luft	1700°C; 4h; an Luft
YAG:Ce,Nd	2010-SeSch-007	(Y	0,9650	Ce	0,0350	Nd	0,0000	) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	1,6344	0,2269	0,0000	9,3777	9,7123	800°C; 4h; an Luft	1700°C; 4h; an Luft
YAG:Ce,Nd	2010-SeSch-008	(Y	0,9500	Ce	0,0500	Nd	0,0000	) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	1,6089	0,3242	0,0000	9,3785	9,7115	800°C; 4h; an Luft	1700°C; 4h; an Luft
YAG:Ce,Nd	2010-SeSch-009	(Y	0,9950	Ce	0,0000	Nd	0,0050	) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	1,6852	0,0000	0,0126	9,3777	9,7129	800°C; 3h; an Luft	1700°C; 4h; an Luft
YAG:Ce,Nd	2010-SeSch-010	(Y	0,9900	Ce	0,0050	Nd	0,0050	) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	1,6768	0,0324	0,0126	9,3775	9,7117	800°C; 3h; an Luft	1700°C; 4h; an Luft
YAG:Ce,Nd	AH-001	(Y	0,9850	Ce	0,0100	Nd	0,0050	) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	1,6680	0,0648	0,0126	9,3778	9,7119	800°C; 3h; an Luft	1700°C; 4h; an Luft
YAG:Ce,Nd	AH-002	(Y	0,9600	Ce	0,0350	Nd	0,0050	) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	1,6258	0,2269	0,0126	9,3791	9,7113	800°C; 3h; an Luft	1700°C; 4h; an Luft
YAG:Ce,Nd	AH-003	(Y	0,9450	Ce	0,0500	Nd	0,0050	) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	1,6004	0,3242	0,0126	9,3780	9,7119	800°C; 3h; an Luft	1700°C; 4h; an Luft
YAG:Ce,Nd	AH-004	(Y	0,9925	Ce	0,0000	Nd	0,0075	) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	1,6808	0,0000	0,0189	9,3787	9,7118	800°C; 3h; an Luft	1700°C; 4h; an Luft
YAG:Ce,Nd	AH-005	(Y	0,9875	Ce	0,0050	Nd	0,0075	) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	1,6724	0,0324	0,0189	9,3784	9,7112	800°C; 3h; an Luft	1700°C; 4h; an Luft
YAG:Ce,Nd	AH-006	(Y	0,9825	Ce	0,0100	Nd	0,0075	) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	1,6640	0,0648	0,0189	9,3791	9,7123	800°C; 3h; an Luft	1700°C; 4h; an Luft
YAG:Ce,Nd	AH-007	(Y	0,9575	Ce	0,0350	Nd	0,0075	) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	1,6215	0,2269	0,0189	9,3787	9,7117	800°C; 3h; an Luft	1700°C; 4h; an Luft
YAG:Ce,Nd	AH-008	(Y	0,9425	Ce	0,0500	Nd	0,0075	) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	1,5962	0,3242	0,0189	9,3787	9,7119	800°C; 3h; an Luft	1700°C; 4h; an Luft
YAG:Ce,Nd	AH-009	(Y	0,9850	Ce	0,0000	Nd	0,0150	) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	1,6682	0,0000	0,0379	9,3780	9,7126	800°C; 3h; an Luft	1700°C; 4h; an Luft
YAG:Ce,Nd	AH-010	(Y	0,9800	Ce	0,0050	Nd	0,0150	) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	1,6598	0,0324	0,0379	9,3787	9,7122	800°C; 3h; an Luft	1700°C; 4h; an Luft
YAG:Ce,Nd	AH-011	(Y	0,9750	Ce	0,0100	Nd	0,0150	) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	1,6512	0,0648	0,0379	9,3788	9,7129	800°C; 3h; an Luft	1700°C; 4h; an Luft
YAG:Ce,Nd	AH-012	(Y	0,9500	Ce	0,0350	Nd	0,0150	) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	1,6088	0,2269	0,0379	9,3779	9,7126	800°C; 3h; an Luft	1700°C; 4h; an Luft
YAG:Ce,Nd	AH-013	(Y	0,9350	Ce	0,0500	Nd	0,0150	) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	1,5835	0,3241	0,0379	9,3786	9,7119	800°C; 3h; an Luft	1700°C; 4h; an Luft
YAG:Ce,Nd	AH-014	(Y	0,9800	Ce	0,0000	Nd	0,0200	) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	1,6598	0,0000	0,0505	9,3782	9,7116	800°C; 3h; an Luft	1700°C; 4h; an Luft
YAG:Ce,Nd	AH-015	(Y	0,9750	Ce	0,0050	Nd	0,0200	) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	1,6513	0,0324	0,0505	9,3790	9,7127	800°C; 3h; an Luft	1700°C; 4h; an Luft
YAG:Ce,Nd	AH-016	(Y	0,9700	Ce	0,0100	Nd	0,0200	) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	1,6427	0,0648	0,0505	9,3788	9,7123	800°C; 3h; an Luft	1700°C; 4h; an Luft
YAG:Ce,Nd	AH-017	(Y	0,9450	Ce	0,0350	Nd	0,0200	) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	1,6003	0,2269	0,0505	9,3781	9,7113	800°C; 3h; an Luft	1700°C; 4h; an Luft
YAG:Ce,Nd	AH-018	(Y	0,9300	Ce	0,0500	Nd	0,0200	) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	1,5749	0,3242	0,0505	9,3790	9,7111	800°C; 3h; an Luft	1700°C; 4h; an Luft
YAG:Ce,Nd	AH-019	(Y	0,9500	Ce	0,0000	Nd	0,0500	) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	1,6090	0,0000	0,1262	9,3788	9,7116	800°C; 3h; an Luft	1650°C; 4h; an Luft

Material- klasse	Proben- nummer	Zusammensetzung							Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> x 6 H <sub>2</sub> O	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> x 9 H <sub>2</sub> O	1,1,1-Tris(hydroxy- methyl)methylamin	Vorglühen	Hauptglühen
		(Y		Ce		Nd		) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>							
YAG:Ce,Nd	AH-020	(Y	0,9450	Ce	0,0050	Nd	0,0500	) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	1,6004	0,0324	0,1262	9,3783	9,7114	800°C; 3h; an Luft	1650°C; 4h; an Luft
YAG:Ce,Nd	AH-021	(Y	0,9400	Ce	0,0100	Nd	0,0500	) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	1,5919	0,0648	0,1262	9,3789	9,7121	800°C; 3h; an Luft	1650°C; 4h; an Luft
YAG:Ce,Nd	AH-022	(Y	0,9150	Ce	0,0350	Nd	0,0500	) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	1,5496	0,2269	0,1262	9,3789	9,7130	800°C; 3h; an Luft	1650°C; 4h; an Luft
YAG:Ce,Nd	AH-023	(Y	0,9000	Ce	0,0500	Nd	0,0500	) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	1,5243	0,3242	0,1262	9,3781	9,7121	800°C; 3h; an Luft	1650°C; 4h; an Luft
YAG:Ce,Nd	AH-024	(Y	0,9000	Ce	0,0000	Nd	0,1000	) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	1,5241	0,0000	0,2524	9,3784	9,7120	800°C; 3h; an Luft	1650°C; 4h; an Luft
YAG:Ce,Nd	AH-025	(Y	0,8950	Ce	0,0050	Nd	0,1000	) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	1,5157	0,0324	0,2524	9,3778	9,7119	800°C; 3h; an Luft	1650°C; 4h; an Luft
YAG:Ce,Nd	AH-026	(Y	0,8900	Ce	0,0100	Nd	0,1000	) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	1,5073	0,0648	0,2524	9,3776	9,7116	800°C; 3h; an Luft	1650°C; 4h; an Luft
YAG:Ce,Nd	AH-027	(Y	0,8650	Ce	0,0350	Nd	0,1000	) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	1,4649	0,2269	0,2524	9,3780	9,7127	800°C; 3h; an Luft	1650°C; 4h; an Luft
YAG:Ce,Nd	AH-028	(Y	0,8500	Ce	0,0500	Nd	0,1000	) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	1,4396	0,3242	0,2524	9,3778	9,7123	800°C; 3h; an Luft	1650°C; 4h; an Luft
YAG:Ce,Nd	AH-029	(Y	0,9800	Ce	0,0150	Nd	0,0050	) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	1,6597	0,0972	0,0126	9,3788	9,7127	800°C; 3h; an Luft	1700°C; 4h; an Luft
YAG:Ce,Nd	AH-030	(Y	0,9750	Ce	0,0200	Nd	0,0050	) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	1,6514	0,1297	0,0126	9,3781	9,7128	800°C; 3h; an Luft	1700°C; 4h; an Luft
YAG:Ce,Nd	AH-031	(Y	0,9700	Ce	0,0250	Nd	0,0050	) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	1,6428	0,1621	0,0126	9,3785	9,7117	800°C; 3h; an Luft	1700°C; 4h; an Luft
YAG:Ce,Nd	AH-032	(Y	0,9775	Ce	0,0150	Nd	0,0075	) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	1,6556	0,0973	0,0189	9,3787	9,7129	800°C; 3h; an Luft	1700°C; 4h; an Luft
YAG:Ce,Nd	AH-033	(Y	0,9725	Ce	0,0200	Nd	0,0075	) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	1,6469	0,1297	0,0189	9,3785	9,7123	800°C; 3h; an Luft	1700°C; 4h; an Luft
YAG:Ce,Nd	AH-034	(Y	0,9675	Ce	0,0250	Nd	0,0075	) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	1,6386	0,1621	0,0189	9,3773	9,7114	800°C; 3h; an Luft	1700°C; 4h; an Luft
YAG:Ce,Nd	AH-035	(Y	0,9700	Ce	0,0150	Nd	0,0150	) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	1,6427	0,0972	0,0379	9,3786	9,7124	800°C; 3h; an Luft	1650°C; 4h; an Luft
YAG:Ce,Nd	AH-036	(Y	0,9650	Ce	0,0200	Nd	0,0150	) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	1,6342	0,1297	0,0379	9,3778	9,7117	800°C; 3h; an Luft	1650°C; 4h; an Luft
YAG:Ce,Nd	AH-037	(Y	0,9600	Ce	0,0250	Nd	0,0150	) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	1,6260	0,1621	0,0379	9,3778	9,7127	800°C; 3h; an Luft	1650°C; 4h; an Luft
YAG:Ce,Nd	AH-038	(Y	0,9650	Ce	0,0150	Nd	0,0200	) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	1,6341	0,0973	0,0505	9,3775	9,7111	800°C; 3h; an Luft	1650°C; 4h; an Luft
YAG:Ce,Nd	AH-039	(Y	0,9600	Ce	0,0200	Nd	0,0200	) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	1,6259	0,1297	0,0505	9,3787	9,7127	800°C; 3h; an Luft	1650°C; 4h; an Luft
YAG:Ce,Nd	AH-040	(Y	0,9550	Ce	0,0250	Nd	0,0200	) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	1,6172	0,1621	0,0505	9,3781	9,7115	800°C; 3h; an Luft	1650°C; 4h; an Luft
YAG:Ce,Nd	AH-041	(Y	0,9350	Ce	0,0150	Nd	0,0500	) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	1,5834	0,0973	0,1262	9,3774	9,7111	800°C; 3h; an Luft	1650°C; 4h; an Luft
YAG:Ce,Nd	AH-042	(Y	0,9300	Ce	0,0200	Nd	0,0500	) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	1,5750	0,1297	0,1262	9,3779	9,7122	800°C; 3h; an Luft	1650°C; 4h; an Luft
YAG:Ce,Nd	AH-043	(Y	0,9250	Ce	0,0250	Nd	0,0500	) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	1,5667	0,1621	0,1262	9,3791	9,7113	800°C; 3h; an Luft	1650°C; 4h; an Luft
YAG:Ce,Nd	AH-044	(Y	0,9700	Ce	0,0150	Nd	0,0150	) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	1,6427	0,0973	0,0379	9,3774	9,7120	800°C; 3h; an Luft	1700°C; 4h; an Luft
YAG:Ce,Nd	AH-045	(Y	0,9775	Ce	0,0150	Nd	0,0075	) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	1,6554	0,0973	0,0189	9,3774	9,7113	800°C; 3h; an Luft	1700°C; 4h; an Luft

Material- klasse	Proben- nummer	Zusammensetzung							Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> x 6 H <sub>2</sub> O	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> x 9 H <sub>2</sub> O	1,1,1-Tris(hydroxy- methyl)methylamin	Vorglühen	Hauptglühen
		(Y		Ce		Nd		) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>							
YAG:Ce,Nd	AH-046	(Y	0,9800	Ce	0,0050	Nd	0,0150	) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	1,6597	0,0324	0,0379	9,3785	9,7121	800°C; 3h; an Luft	1700°C; 4h; an Luft
YAG:Ce,Nd	AH-047	(Y	0,9650	Ce	0,0150	Nd	0,0200	) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	1,6345	0,0973	0,0505	9,3783	9,7118	800°C; 3h; an Luft	1700°C; 4h; an Luft
YAG:Ce,Nd	AH-048	(Y	0,9700	Ce	0,0150	Nd	0,0150	) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	1,6428	0,0973	0,0379	9,3774	9,7113	800°C; 3h; an Luft	1700°C; 4h; an Luft
YAG:Ce,Nd	AH-049	(Y	0,9775	Ce	0,0150	Nd	0,0075	) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	1,6555	0,0972	0,0189	9,3785	9,7120	800°C; 3h; an Luft	1700°C; 4h; an Luft
YAG:Ce,Nd	AH-050	(Y	0,9800	Ce	0,0050	Nd	0,0150	) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	1,6598	0,0324	0,0379	9,3786	9,7120	800°C; 3h; an Luft	1700°C; 4h; an Luft
YAG:Ce,Nd	AH-051	(Y	0,9650	Ce	0,0150	Nd	0,0200	) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	1,6344	0,0972	0,0505	9,3788	9,7121	800°C; 3h; an Luft	1700°C; 4h; an Luft
YAG:Ce,Nd	AH-055	(Y	0,9850	Ce	0,0150	Nd	0,0000	) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	1,6682	0,0973	0,0000	9,3790	9,7125	800°C; 3h; an Luft	1700°C; 4h; an Luft
YAG:Ce,Nd	DK-141	(Y	0,9675	Ce	0,0150	Nd	0,0175	) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	1,6385	0,0973	0,0442	9,3790	9,7115	800°C; 3h; an Luft	1700°; 4h; an Luft
YAG:Ce,Nd	DK-142	(Y	0,9625	Ce	0,0150	Nd	0,0225	) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	1,6300	0,0972	0,0568	9,3780	9,7123	800°C; 3h; an Luft	1700°; 4h; an Luft
YAG:Ce,Nd	DK-143	(Y	0,9600	Ce	0,0150	Nd	0,0250	) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	1,6259	0,0972	0,0631	9,3783	9,7119	800°C; 3h; an Luft	1700°; 4h; an Luft
YAG:Ce,Nd	DK-144	(Y	0,9650	Ce	0,0175	Nd	0,0175	) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	1,6342	0,1134	0,0442	9,3791	9,7123	800°C; 3h; an Luft	1700°; 4h; an Luft
YAG:Ce,Nd	DK-145	(Y	0,9625	Ce	0,0175	Nd	0,0200	) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	1,6301	0,1134	0,0505	9,3776	9,7112	800°C; 3h; an Luft	1700°; 4h; an Luft
YAG:CE,Nd	DK-146	(Y	0,9600	Ce	0,0175	Nd	0,0225	) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	1,6258	0,1135	0,0568	9,3780	9,7112	800°C; 3h; an Luft	1700°; 4h; an Luft

Material- klasse	Proben- nummer	Zusammensetzung				Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> x 6 H <sub>2</sub> O	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> x 9 H <sub>2</sub> O	1,1,1-Tris(hydroxy- methyl)methylamin	Vorglühen	Hauptglühen			
Material- klasse	Proben- nummer	Zusammensetzung				Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> x 6 H <sub>2</sub> O	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> x 9 H <sub>2</sub> O	1,1,1-Tris(hydroxy- methyl)methylamin	Vorglühen	Hauptglühen			
LuAG:Ce,Nd	AH-052	(Lu	0,9650	Ce	0,0150	Nd	0,0200	) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	2,8800	0,0973	0,0505	9,3776	9,7123	800°C; 5h; an Luft	1700°C; 4h; an Luft
LuAG:Ce,Nd	AH-063	(Lu	0,9920	Ce	0,0030	Nd	0,0050	) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	2,9609	0,0194	0,0126	9,3774	9,7129	800°C; 5h; an Luft	1700°C; 4h; an Luft
LuAG:Ce,Nd	AH-064	(Lu	0,9860	Ce	0,0090	Nd	0,0050	) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	2,9425	0,0583	0,0126	9,3785	9,7127	800°C; 5h; an Luft	1700°C; 4h; an Luft
LuAG:Ce,Nd	AH-065	(Lu	0,9800	Ce	0,0150	Nd	0,0050	) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	2,9246	0,0972	0,0126	9,3780	9,7123	800°C; 5h; an Luft	1700°C; 4h; an Luft
LuAG:Ce,Nd	AH-066	(Lu	0,9795	Ce	0,0030	Nd	0,0175	) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	2,9232	0,0194	0,0442	9,3775	9,7118	800°C; 5h; an Luft	1700°C; 4h; an Luft
LuAG:Ce,Nd	AH-067	(Lu	0,9735	Ce	0,0090	Nd	0,0175	) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	2,9057	0,0583	0,0442	9,3789	9,7113	800°C; 5h; an Luft	1700°C; 4h; an Luft
LuAG:Ce,Nd	AH-068	(Lu	0,9675	Ce	0,0150	Nd	0,0175	) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	2,8878	0,0972	0,0442	9,3778	9,7119	800°C; 5h; an Luft	1700°C; 4h; an Luft
LuAG:Ce,Nd	AH-069	(Lu	0,9470	Ce	0,0030	Nd	0,0500	) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	2,8262	0,0195	0,1262	9,3784	9,7122	800°C; 5h; an Luft	1700°C; 4h; an Luft
LuAG:Ce,Nd	AH-070	(Lu	0,9410	Ce	0,0090	Nd	0,0500	) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	2,8082	0,0583	0,1262	9,3779	9,7121	800°C; 5h; an Luft	1700°C; 4h; an Luft
LuAG:Ce,Nd	AH-071	(Lu	0,9350	Ce	0,0150	Nd	0,0500	) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	2,7904	0,0972	0,1262	9,3774	9,7115	800°C; 5h; an Luft	1700°C; 4h; an Luft
LuAG:Ce,Nd	AH-091	(Lu	0,9765	Ce	0,0060	Nd	0,0175	) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	2,9145	0,0389	0,0442	9,3782	9,7123	800°C; 5h; an Luft	1700°C; 4h; an Luft
LuAG:Ce,Nd	AH-092	(Lu	0,9690	Ce	0,0060	Nd	0,0250	) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	2,8921	0,0389	0,0631	9,3786	9,7116	800°C; 5h; an Luft	1700°C; 4h; an Luft
LuAG:Ce,Nd	AH-093	(Lu	0,9660	Ce	0,0090	Nd	0,0250	) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	2,8833	0,0584	0,0631	9,3786	9,7125	800°C; 5h; an Luft	1700°C; 4h; an Luft
LuAG:Ce,Nd	AH-094	(Lu	0,9705	Ce	0,0120	Nd	0,0175	) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	2,8966	0,0778	0,0442	9,3791	9,7113	800°C; 5h; an Luft	1700°C; 4h; an Luft
LuAG:Ce,Nd	AH-096	(Lu	1,0000	Ce	0,0000	Nd	0,0000	) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	2,9845	0,0000	0,0000	9,3781	9,7112	800°C; 5h; an Luft	1700°C; 4h; an Luft
LuAG:Ce,Nd	AH-107	(Lu	0,9825	Ce	0,0075	Nd	0,0100	) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	2,9324	0,0486	0,0252	9,3782	9,7112	800°C; 5h; an Luft	1700°C; 4h; an Luft
LuAG:Ce,Nd	AH-108	(Lu	0,9800	Ce	0,0075	Nd	0,0125	) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	2,9248	0,0486	0,0315	9,3773	9,7126	800°C; 5h; an Luft	1700°C; 4h; an Luft
LuAG:Ce,Nd	AH-109	(Lu	0,9775	Ce	0,0075	Nd	0,0150	) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	2,9171	0,0486	0,0379	9,3780	9,7113	800°C; 5h; an Luft	1700°C; 4h; an Luft

Material- klasse	Proben- nummer	Zusammensetzung						Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> x 6 H <sub>2</sub> O	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> x 9 H <sub>2</sub> O	1,1,1-Tris(hydroxy- methyl)methylamin	Vorglühen	Hauptglühen	
LuAG:Ce,Nd	DK-159	(Lu	0,9865	Ce	0,0060	Nd	0,0075	) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	2,9440	0,0389	0,0189	9,3790	9,7111	800°C; 5h; an Luft	1700°C; 4h; an Luft
LuAG:Ce,Nd	DK-160	(Lu	0,9850	Ce	0,0075	Nd	0,0075	) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	2,9398	0,0486	0,0189	9,3791	9,7118	800°C; 5h; an Luft	1700°C; 4h; an Luft
LuAG:Ce,Nd	DK-161	(Lu	0,9835	Ce	0,0090	Nd	0,0075	) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	2,9355	0,0584	0,0189	9,3779	9,7114	800°C; 5h; an Luft	1700°C; 4h; an Luft
LuAG:Ce,Nd	DK-162	(Lu	0,9840	Ce	0,0060	Nd	0,0100	) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	2,9369	0,0389	0,0252	9,3784	9,7122	800°C; 5h; an Luft	1700°C; 4h; an Luft
LuAG:Ce,Nd	DK-163	(Lu	0,9810	Ce	0,0090	Nd	0,0100	) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	2,9280	0,0583	0,0252	9,3783	9,7128	800°C; 5h; an Luft	1700°C; 4h; an Luft
LuAG:Ce,Nd	DK-164	(Lu	0,9815	Ce	0,0060	Nd	0,0125	) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	2,9295	0,0389	0,0315	9,3783	9,7126	800°C; 5h; an Luft	1700°C; 4h; an Luft
LuAG:Ce,Nd	DK-165	(Lu	0,9785	Ce	0,0090	Nd	0,0125	) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	2,9204	0,0583	0,0315	9,3778	9,7129	800°C; 5h; an Luft	1700°C; 4h; an Luft
LuAG:Ce,Nd	DK-166	(Lu	0,9790	Ce	0,0060	Nd	0,0150	) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	2,9218	0,0389	0,0379	9,3783	9,7123	800°C; 5h; an Luft	1700°C; 4h; an Luft
LuAG:Ce,Nd	DK-167	(Lu	0,9760	Ce	0,0090	Nd	0,0150	) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	2,9128	0,0583	0,0379	9,3774	9,7115	800°C; 5h; an Luft	1700°C; 4h; an Luft
LuAG:Ce,Nd	DK-168	(Lu	0,9750	Ce	0,0075	Nd	0,0175	) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	2,9102	0,0486	0,0442	9,3783	9,7115	800°C; 5h; an Luft	1700°C; 4h; an Luft
LuAG:Ce,Nd	DK-172	(Lu	0,9805	Ce	0,0120	Nd	0,0075	) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	2,9261	0,0778	0,0189	9,3782	9,7125	800°C; 5h; an Luft	1700°C; 4h; an Luft
LuAG:Ce,Nd	DK-173	(Lu	0,9780	Ce	0,0120	Nd	0,0100	) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	2,9187	0,0778	0,0252	9,3779	9,7126	800°C; 5h; an Luft	1700°C; 4h; an Luft
LuAG:Ce,Nd	DK-174	(Lu	0,9755	Ce	0,0120	Nd	0,0125	) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	2,9112	0,0778	0,0315	9,3784	9,7115	800°C; 5h; an Luft	1700°C; 4h; an Luft
LuAG:Ce,Nd	DK-175	(Lu	0,9730	Ce	0,0120	Nd	0,0150	) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	2,9040	0,0778	0,0379	9,3778	9,7111	800°C; 5h; an Luft	1700°C; 4h; an Luft
LuAG:Ce,Nd	DK-176	(Lu	0,9775	Ce	0,0075	Nd	0,0150	) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	2,9175	0,0486	0,0379	9,3774	9,7119	800°C; 5h; an Luft	1700°C; 4h; an Luft

Material-klasse	Probennummer	Zusammensetzung								Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> x 6 H <sub>2</sub> O	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> x 9 H <sub>2</sub> O	1,1,1-Tris(hydroxymethyl)methylamin	Vorglühen	Hauptglühen	
		Y	Lu	Ce	Nd	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> x 6 H <sub>2</sub> O									Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
(Y,Lu)AG:Ce,Nd	AH-075	Y	0,7150	Lu	0,2500	Ce	0,0150	Nd	0,0200	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,2109	0,7461	0,0973	0,0505	9,3774	9,7121	800°C; 3h; an Luft	1700°C; 4h; an Luft
(Y,Lu)AG:Ce,Nd	AH-129	Y	0,7250	Lu	0,2500	Ce	0,0100	Nd	0,0150	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,2278	0,7461	0,0648	0,0379	9,3775	9,7122	800°C; 3h; an Luft	1700°C; 4h; an Luft
(Y,Lu)AG:Ce,Nd	AH-130	Y	0,7200	Lu	0,2500	Ce	0,0100	Nd	0,0200	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,2193	0,7461	0,0648	0,0505	9,3783	9,7126	800°C; 3h; an Luft	1700°C; 4h; an Luft
(Y,Lu)AG:Ce,Nd	AH-131	Y	0,7200	Lu	0,2500	Ce	0,0150	Nd	0,0150	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,2194	0,7461	0,0972	0,0379	9,3790	9,7114	800°C; 3h; an Luft	1700°C; 4h; an Luft
(Y,Lu)AG:Ce,Nd	AH-132	Y	0,7150	Lu	0,2500	Ce	0,0150	Nd	0,0200	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,2110	0,7462	0,0972	0,0505	9,3773	9,7115	800°C; 3h; an Luft	1700°C; 4h; an Luft
(Y,Lu)AG:Ce,Nd	AH-133	Y	0,7150	Lu	0,2500	Ce	0,0200	Nd	0,0150	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,2108	0,7461	0,1297	0,0379	9,3782	9,7118	800°C; 3h; an Luft	1700°C; 4h; an Luft
(Y,Lu)AG:Ce,Nd	AH-134	Y	0,7100	Lu	0,2500	Ce	0,0200	Nd	0,0200	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,2024	0,7461	0,1297	0,0505	9,3779	9,7114	800°C; 3h; an Luft	1700°C; 4h; an Luft
(Y,Lu)AG:Ce,Nd	DK-147	Y	0,7300	Lu	0,2500	Ce	0,0075	Nd	0,0125	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,2364	0,7462	0,0486	0,0315	9,3777	9,7123	800°C; 3h; an Luft	1700°C; 4h; an Luft
(Y,Lu)AG:Ce,Nd	DK-148	Y	0,7275	Lu	0,2500	Ce	0,0100	Nd	0,0125	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,2321	0,7461	0,0648	0,0315	9,3775	9,7122	800°C; 3h; an Luft	1700°C; 4h; an Luft
(Y,Lu)AG:Ce,Nd	DK-149	Y	0,7225	Lu	0,2500	Ce	0,0150	Nd	0,0125	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,2236	0,7461	0,0972	0,0315	9,3781	9,7112	800°C; 3h; an Luft	1700°C; 4h; an Luft
(Y,Lu)AG:Ce,Nd	DK-150	Y	0,7275	Lu	0,2500	Ce	0,0075	Nd	0,0150	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,2321	0,7461	0,0486	0,0379	9,3789	9,7115	800°C; 3h; an Luft	1700°C; 4h; an Luft
(Y,Lu)AG:Ce,Nd	DK-151	Y	0,7250	Lu	0,2500	Ce	0,0075	Nd	0,0175	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,2279	0,7461	0,0486	0,0442	9,3786	9,7125	800°C; 3h; an Luft	1700°C; 4h; an Luft
(Y,Lu)AG:Ce,Nd	DK-152	Y	0,7225	Lu	0,2500	Ce	0,0100	Nd	0,0175	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,2237	0,7462	0,0648	0,0442	9,3773	9,7115	800°C; 3h; an Luft	1700°C; 4h; an Luft
(Y,Lu)AG:Ce,Nd	DK-153	Y	0,7175	Lu	0,2500	Ce	0,0150	Nd	0,0175	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,2152	0,7461	0,0972	0,0442	9,3780	9,7117	800°C; 3h; an Luft	1700°C; 4h; an Luft
(Y,Lu)AG:Ce,Nd	AH-076	Y	0,4650	Lu	0,5000	Ce	0,0150	Nd	0,0200	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,7874	1,4922	0,0972	0,0505	9,3778	9,7112	800°C; 3h; an Luft	1700°C; 4h; an Luft
(Y,Lu)AG:Ce,Nd	AH-183	Y	0,4825	Lu	0,5000	Ce	0,0075	Nd	0,0100	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,8172	1,4924	0,0486	0,0252	9,3775	9,7118	800°C; 3h; an Luft	1700°C; 4h; an Luft
(Y,Lu)AG:Ce,Nd	AH-184	Y	0,4750	Lu	0,5000	Ce	0,0100	Nd	0,0150	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,8045	1,4923	0,0648	0,0379	9,3791	9,7117	800°C; 3h; an Luft	1700°C; 4h; an Luft
(Y,Lu)AG:Ce,Nd	AH-185	Y	0,4825	Lu	0,5000	Ce	0,0075	Nd	0,0100	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,8172	1,4923	0,0486	0,0252	9,3776	9,7129	800°C; 3h; an Luft	1700°C; 4h; an Luft
(Y,Lu)AG:Ce,Nd	AH-186	Y	0,4750	Lu	0,5000	Ce	0,0100	Nd	0,0150	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,8044	1,4922	0,0648	0,0379	9,3779	9,7127	800°C; 3h; an Luft	1700°C; 4h; an Luft
(Y,Lu)AG:Ce,Nd	AH-077	Y	0,9650	Lu	0,7500	Ce	0,0150	Nd	0,0200	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,6344	2,2382	0,0972	0,0505	9,3789	9,7128	800°C; 3h; an Luft	1700°C; 4h; an Luft
(Y,Lu)AG:Ce,Nd	AH-135	Y	0,9750	Lu	0,7500	Ce	0,0100	Nd	0,0150	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,6512	2,2382	0,0648	0,0379	9,3775	9,7118	800°C; 3h; an Luft	1700°C; 4h; an Luft
(Y,Lu)AG:Ce,Nd	AH-136	Y	0,9700	Lu	0,7500	Ce	0,0100	Nd	0,0200	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,6427	2,2384	0,0648	0,0505	9,3788	9,7120	800°C; 3h; an Luft	1700°C; 4h; an Luft
(Y,Lu)AG:Ce,Nd	AH-137	Y	0,9700	Lu	0,7500	Ce	0,0150	Nd	0,0150	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,6426	2,2383	0,0972	0,0379	9,3775	9,7119	800°C; 3h; an Luft	1700°C; 4h; an Luft
(Y,Lu)AG:Ce,Nd	AH-138	Y	0,9650	Lu	0,7500	Ce	0,0150	Nd	0,0200	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,6344	2,2384	0,0972	0,0505	9,3783	9,7117	800°C; 3h; an Luft	1700°C; 4h; an Luft
(Y,Lu)AG:Ce,Nd	AH-139	Y	0,9650	Lu	0,7500	Ce	0,0200	Nd	0,0150	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,6343	2,2382	0,1297	0,0379	9,3786	9,7124	800°C; 3h; an Luft	1700°C; 4h; an Luft
(Y,Lu)AG:Ce,Nd	AH-140	Y	0,9600	Lu	0,7500	Ce	0,0200	Nd	0,0200	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,6257	2,2382	0,1297	0,0505	9,3784	9,7125	800°C; 3h; an Luft	1700°C; 4h; an Luft
(Y,Lu)AG:Ce,Nd	DK-154	Y	0,9750	Lu	0,7500	Ce	0,0075	Nd	0,0175	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,6512	2,2385	0,0486	0,0442	9,3787	9,7114	800°C; 3h; an Luft	1700°C; 4h; an Luft
(Y,Lu)AG:Ce,Nd	DK-155	Y	0,9725	Lu	0,7500	Ce	0,0075	Nd	0,0200	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,6469	2,2382	0,0486	0,0505	9,3791	9,7119	800°C; 3h; an Luft	1700°C; 4h; an Luft
(Y,Lu)AG:Ce,Nd	DK-156	Y	0,9675	Lu	0,7500	Ce	0,0075	Nd	0,0250	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,6385	2,2385	0,0486	0,0631	9,3778	9,7114	800°C; 3h; an Luft	1700°C; 4h; an Luft
(Y,Lu)AG:Ce,Nd	DK-157	Y	0,9725	Lu	0,7500	Ce	0,0100	Nd	0,0175	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,6471	2,2385	0,0648	0,0442	9,3791	9,7124	800°C; 3h; an Luft	1700°C; 4h; an Luft
(Y,Lu)AG:Ce,Nd	DK-158	Y	0,9650	Lu	0,7500	Ce	0,0100	Nd	0,0250	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,6342	2,2382	0,0648	0,0631	9,3785	9,7118	800°C; 3h; an Luft	1700°C; 4h; an Luft
(Y,Lu)AG:Ce,Nd	AH-170	Y	0,9800	Lu	0,7500	Ce	0,0075	Nd	0,0125	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,6599	2,2383	0,0486	0,0315	9,3775	9,7127	800°C; 3h; an Luft	1700°C; 4h; an Luft
(Y,Lu)AG:Ce,Nd	AH-171	Y	0,9775	Lu	0,7500	Ce	0,0075	Nd	0,0150	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,6555	2,2383	0,0486	0,0379	9,3786	9,7123	800°C; 3h; an Luft	1700°C; 4h; an Luft

Materialsystem	Probennummer	Zusammensetzung	Stoffmenge, Einwaagen	Vorglühen	Hauptglühen
TAG	AH-054	$(\text{Tb}_{0,965}\text{Ce}_{0,015}\text{Nd}_{0,02})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	n = 3,8 mmol $m(\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \times 6 \text{H}_2\text{O}) = 4,9839 \text{ g}$ $m(\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \times 6 \text{H}_2\text{O}) = 0,0741 \text{ g}$ $m(\text{Nd}_2\text{O}_3) = 0,0383 \text{ g}$ $m(\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}) = 7,1278 \text{ g}$ $m(\text{TRIS}) = 12,1321 \text{ g}$	800 °C; 3 h; in Luft	1600 °C; 3 h; in CO
GGG	AH-086	$(\text{Gd}_{0,965}\text{Ce}_{0,015}\text{Nd}_{0,02})_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$	n = 4,9 mmol $m(\text{Gd}_2\text{O}_3) = 2,5711 \text{ g}$ $m(\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \times 6 \text{H}_2\text{O}) = 0,0953 \text{ g}$ $m(\text{Nd}_2\text{O}_3) = 0,0495 \text{ g}$ $m(\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}) = 8,9142 \text{ g}$ $m(\text{TRIS}) = 15,7274 \text{ g}$	800 °C; 5 h; in Luft	1450 °C; 4 h; in Luft
	AH-100	$\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$	n = 2,8 mmol $m(\text{Gd}_2\text{O}_3) = 1,5227 \text{ g}$ $m(\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}) = 5,0939 \text{ g}$ $m(\text{TRIS}) = 9,2491 \text{ g}$	800 °C; 5 h; in Luft	1450 °C; 4 h; in Luft
LGG	AH-087	$(\text{Lu}_{0,965}\text{Ce}_{0,015}\text{Nd}_{0,02})_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$	n = 3 mmol $m(\text{Lu}_2\text{O}_3) = 1,7281 \text{ g}$ $m(\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \times 6 \text{H}_2\text{O}) = 0,0586 \text{ g}$ $m(\text{Nd}_2\text{O}_3) = 0,0304 \text{ g}$ $m(\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}) = 5,4578 \text{ g}$ $m(\text{TRIS}) = 10,2658 \text{ g}$	800 °C; 5 h; in Luft	1500 °C; 4 h; in Luft
	AH-099	$\text{Lu}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$	n = 2,8 mmol $m(\text{Lu}_2\text{O}_3) = 1,6715 \text{ g}$ $m(\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}) = 5,0936 \text{ g}$ $m(\text{TRIS}) = 9,2883 \text{ g}$	800 °C; 5 h; in Luft	1500 °C; 4 h; in Luft

Materialsystem	Probennummer	Zusammensetzung	Stoffmenge, Einwaagen	Vorglühen	Hauptglühen
./.	AH-061	$(Y_{0,9650}Ce_{0,0150}Nd_{0,020})_3MgAl_3SiO_{12}$	n = 5 mmol $m(Y_2O_3) = 1,6344 \text{ g}$ $m(Ce(NO_3)_3 \times 6 H_2O) = 0,0976 \text{ g}$ $m(Nd_2O_3) = 0,0506 \text{ g}$ $m(Mg(NO_3)_3 \times 6 H_2O) = 1,2827 \text{ g}$ $m(Al(NO_3)_3 \times 9H_2O) = 5,6274 \text{ g}$ $m(SiO_2) = 0,3005 \text{ g}$ $m(TRIS) = 16,0253 \text{ g}$	800 °C; 3 h; in Luft	1600 °C; 4 h; in Luft
	AH-097	$Y_3MgAl_3SiO_{12}$	n = 5 mmol $m(Y_2O_3) = 1,6938 \text{ g}$ $m(Mg(NO_3)_3 \times 6 H_2O) = 1,2822 \text{ g}$ $m(Al(NO_3)_3 \times 9H_2O) = 5,6271 \text{ g}$ $m(SiO_2) = 0,3006 \text{ g}$ $m(TRIS) = 16,0251 \text{ g}$	800 °C; 5 h; in Luft	1550 °C; 6 h; in Luft
	AH-116	$(Y_{0,9970}Ce_{0,0015}Nd_{0,0015})_3MgAl_3SiO_{12}$	n = 5 mmol $m(Y_2O_3) = 1,6885 \text{ g}$ $m(Ce(NO_3)_3 \times 6 H_2O) = 0,0098 \text{ g}$ $m(Nd_2O_3) = 0,0039 \text{ g}$ $m(Mg(NO_3)_3 \times 6 H_2O) = 1,2825 \text{ g}$ $m(Al(NO_3)_3 \times 9H_2O) = 5,6270 \text{ g}$ $m(SiO_2) = 0,3004 \text{ g}$ $m(TRIS) = 16,0250 \text{ g}$	800 °C; 6 h; in Luft	1550 °C; 6 h; in Luft
	AH-117	$(Y_{0,9950}Ce_{0,0025}Nd_{0,0025})_3MgAl_3SiO_{12}$	n = 5 mmol $m(Y_2O_3) = 1,6852 \text{ g}$ $m(Ce(NO_3)_3 \times 6 H_2O) = 0,0163 \text{ g}$ $m(Nd_2O_3) = 0,0064 \text{ g}$ $m(Mg(NO_3)_3 \times 6 H_2O) = 1,2823 \text{ g}$ $m(Al(NO_3)_3 \times 9H_2O) = 5,6269 \text{ g}$ $m(SiO_2) = 0,3007 \text{ g}$ $m(TRIS) = 16,0249 \text{ g}$	800 °C; 6 h; in Luft	1550 °C; 6 h; in Luft
	AH-118	$(Y_{0,9900}Ce_{0,0050}Nd_{0,0050})_3MgAl_3SiO_{12}$	n = 5 mmol $m(Y_2O_3) = 1,6766 \text{ g}$ $m(Ce(NO_3)_3 \times 6 H_2O) = 0,0326 \text{ g}$ $m(Nd_2O_3) = 0,0127 \text{ g}$ $m(Mg(NO_3)_3 \times 6 H_2O) = 1,2821 \text{ g}$ $m(Al(NO_3)_3 \times 9H_2O) = 5,6271 \text{ g}$ $m(SiO_2) = 0,3008 \text{ g}$ $m(TRIS) = 16,0257 \text{ g}$	800 °C; 6 h; in Luft	1550 °C; 6 h; in Luft

Materialsystem	Probennummer	Zusammensetzung	Stoffmenge, Einwaagen	Vorglühen	Hauptglühen
./.	AH-119	$(\text{Lu}_{0,9970}\text{Ce}_{0,0015}\text{Nd}_{0,0015})_3\text{MgAl}_3\text{SiO}_{12}$	n = 5 mmol $m(\text{Lu}_2\text{O}_3) = 2,9757 \text{ g}$ $m(\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \times 6 \text{ H}_2\text{O}) = 0,0097 \text{ g}$ $m(\text{Nd}_2\text{O}_3) = 0,0038 \text{ g}$ $m(\text{Mg}(\text{NO}_3)_3 \times 6 \text{ H}_2\text{O}) = 1,2822 \text{ g}$ $m(\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}) = 5,6271 \text{ g}$ $m(\text{SiO}_2) = 0,3006 \text{ g}$ $m(\text{TRIS}) = 16,0256 \text{ g}$	800 °C; 6 h; in Luft	1550 °C; 6 h; in Luft
	AH-120	$(\text{Lu}_{0,9950}\text{Ce}_{0,0025}\text{Nd}_{0,0025})_3\text{MgAl}_3\text{SiO}_{12}$	n = 5 mmol $m(\text{Lu}_2\text{O}_3) = 2,9695 \text{ g}$ $m(\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \times 6 \text{ H}_2\text{O}) = 0,0164 \text{ g}$ $m(\text{Nd}_2\text{O}_3) = 0,0065 \text{ g}$ $m(\text{Mg}(\text{NO}_3)_3 \times 6 \text{ H}_2\text{O}) = 1,2826 \text{ g}$ $m(\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}) = 5,6272 \text{ g}$ $m(\text{SiO}_2) = 0,3005 \text{ g}$ $m(\text{TRIS}) = 16,0251 \text{ g}$	800 °C; 6 h; in Luft	1550 °C; 6 h; in Luft
	AH-121	$(\text{Lu}_{0,9900}\text{Ce}_{0,0050}\text{Nd}_{0,0050})_3\text{MgAl}_3\text{SiO}_{12}$	n = 5 mmol $m(\text{Lu}_2\text{O}_3) = 2,9547 \text{ g}$ $m(\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \times 6 \text{ H}_2\text{O}) = 0,0327 \text{ g}$ $m(\text{Nd}_2\text{O}_3) = 0,0128 \text{ g}$ $m(\text{Mg}(\text{NO}_3)_3 \times 6 \text{ H}_2\text{O}) = 1,2822 \text{ g}$ $m(\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}) = 5,6273 \text{ g}$ $m(\text{SiO}_2) = 0,3005 \text{ g}$ $m(\text{TRIS}) = 16,0254 \text{ g}$	800 °C; 6 h; in Luft	1550 °C; 6 h; in Luft
	AH-190	$\text{Lu}_3\text{MgAl}_3\text{SiO}_{12}$	n = 3,5 mmol $m(\text{Lu}_2\text{O}_3) = 2,0892 \text{ g}$ $m(\text{MgCO}_3) = 0,3318 \text{ g}$ $m(\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}) = 3,9389 \text{ g}$ $m(\text{SiO}_2) = 0,2105 \text{ g}$ $m(\text{TRIS}) = 11,8954 \text{ g}$	800 °C; 6 h; in Luft	1600 °C; 4 h; in Luft

Materialsystem	Probennummer	Zusammensetzung	Stoffmenge, Einwaagen	Vorglühen	Hauptglühen
./.	AH-062	$\text{Ca}(\text{Y}_{0,9650}\text{Ce}_{0,0150}\text{Nd}_{0,020})_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}$	n = 5,5 mmol $m(\text{Y}_2\text{O}_3) = 1,1769 \text{ g}$ $m(\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \times 6 \text{ H}_2\text{O}) = 0,1072 \text{ g}$ $m(\text{Nd}_2\text{O}_3) = 0,0557 \text{ g}$ $m(\text{CaCO}_3) = 0,5508 \text{ g}$ $m(\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}) = 8,2530 \text{ g}$ $m(\text{SiO}_2) = 0,3305 \text{ g}$ $m(\text{TRIS}) = 14,0048 \text{ g}$	800 °C; 5 h; in Luft	1500 °C; 4 h; in Luft
	AH-098	$\text{CaY}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}$	n = 5,5 mmol $m(\text{Y}_2\text{O}_3) = 1,2421 \text{ g}$ $m(\text{Ca}(\text{NO}_3)_3 \times 4 \text{ H}_2\text{O}) = 1,2989 \text{ g}$ $m(\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}) = 8,2530 \text{ g}$ $m(\text{SiO}_2) = 0,3308 \text{ g}$ $m(\text{TRIS}) = 17,6275 \text{ g}$	800 °C; 5 h; in Luft	1500 °C; 4 h; in Luft
	AH-110	$\text{Ca}(\text{Y}_{0,9970}\text{Ce}_{0,0015}\text{Nd}_{0,0015})_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}$	n = 5 mmol $m(\text{Y}_2\text{O}_3) = 1,1241 \text{ g}$ $m(\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \times 6 \text{ H}_2\text{O}) = 0,0099 \text{ g}$ $m(\text{Nd}_2\text{O}_3) = 0,0038 \text{ g}$ $m(\text{Ca}(\text{NO}_3)_3 \times 4 \text{ H}_2\text{O}) = 1,1809 \text{ g}$ $m(\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}) = 7,5028 \text{ g}$ $m(\text{SiO}_2) = 0,3005 \text{ g}$ $m(\text{TRIS}) = 16,0262 \text{ g}$	800 °C; 6 h; in Luft	1500 °C; 4 h; in Luft
	AH-111	$\text{Ca}(\text{Y}_{0,9950}\text{Ce}_{0,0025}\text{Nd}_{0,0025})_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}$	n = 5 mmol $m(\text{Y}_2\text{O}_3) = 1,1207 \text{ g}$ $m(\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \times 6 \text{ H}_2\text{O}) = 0,0164 \text{ g}$ $m(\text{Nd}_2\text{O}_3) = 0,0063 \text{ g}$ $m(\text{Ca}(\text{NO}_3)_3 \times 4 \text{ H}_2\text{O}) = 1,1811 \text{ g}$ $m(\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}) = 7,5027 \text{ g}$ $m(\text{SiO}_2) = 0,3006 \text{ g}$ $m(\text{TRIS}) = 16,0252 \text{ g}$	800 °C; 6 h; in Luft	1500 °C; 4 h; in Luft
	AH-112	$\text{Ca}(\text{Y}_{0,9900}\text{Ce}_{0,0050}\text{Nd}_{0,0050})_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}$	n = 5 mmol $m(\text{Y}_2\text{O}_3) = 1,1123 \text{ g}$ $m(\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \times 6 \text{ H}_2\text{O}) = 0,0325 \text{ g}$ $m(\text{Nd}_2\text{O}_3) = 0,0128 \text{ g}$ $m(\text{Ca}(\text{NO}_3)_3 \times 4 \text{ H}_2\text{O}) = 1,1810 \text{ g}$ $m(\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}) = 7,5029 \text{ g}$ $m(\text{SiO}_2) = 0,3008 \text{ g}$ $m(\text{TRIS}) = 16,0254 \text{ g}$	800 °C; 6 h; in Luft	1500 °C; 4 h; in Luft

Materialsystem	Probennummer	Zusammensetzung	Stoffmenge, Einwaagen	Vorglühen	Hauptglühen
./.	AH-113	$\text{Ca}(\text{Lu}_{0,9970}\text{Ce}_{0,0015}\text{Nd}_{0,0015})_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}$	n = 5 mmol $m(\text{Lu}_2\text{O}_3) = 1,9808 \text{ g}$ $m(\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \times 6 \text{ H}_2\text{O}) = 0,0098 \text{ g}$ $m(\text{Nd}_2\text{O}_3) = 0,0040 \text{ g}$ $m(\text{Ca}(\text{NO}_3)_3 \times 4 \text{ H}_2\text{O}) = 1,1807 \text{ g}$ $m(\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}) = 7,5026 \text{ g}$ $m(\text{SiO}_2) = 0,3005 \text{ g}$ $m(\text{TRIS}) = 16,0252 \text{ g}$	800 °C; 6 h; in Luft	1500 °C; 4 h; in Luft
	AH-114	$\text{Ca}(\text{Lu}_{0,9950}\text{Ce}_{0,0025}\text{Nd}_{0,0025})_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}$	n = 5 mmol $m(\text{Lu}_2\text{O}_3) = 1,9748 \text{ g}$ $m(\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \times 6 \text{ H}_2\text{O}) = 0,0163 \text{ g}$ $m(\text{Nd}_2\text{O}_3) = 0,0065 \text{ g}$ $m(\text{Ca}(\text{NO}_3)_3 \times 4 \text{ H}_2\text{O}) = 1,1809 \text{ g}$ $m(\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}) = 7,5026 \text{ g}$ $m(\text{SiO}_2) = 0,3004 \text{ g}$ $m(\text{TRIS}) = 16,0249 \text{ g}$	800 °C; 6 h; in Luft	1500 °C; 4 h; in Luft
	AH-115	$\text{Ca}(\text{Lu}_{0,9900}\text{Ce}_{0,0050}\text{Nd}_{0,0050})_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}$	n = 5 mmol $m(\text{Lu}_2\text{O}_3) = 1,9598 \text{ g}$ $m(\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \times 6 \text{ H}_2\text{O}) = 0,0326 \text{ g}$ $m(\text{Nd}_2\text{O}_3) = 0,0127 \text{ g}$ $m(\text{Ca}(\text{NO}_3)_3 \times 4 \text{ H}_2\text{O}) = 1,1808 \text{ g}$ $m(\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}) = 7,5027 \text{ g}$ $m(\text{SiO}_2) = 0,3005 \text{ g}$ $m(\text{TRIS}) = 16,0247 \text{ g}$	800 °C; 6 h; in Luft	1500 °C; 4 h; in Luft
	AH-191	$\text{CaLu}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}$	n = 3,5 mmol $m(\text{Lu}_2\text{O}_3) = 1,8571 \text{ g}$ $m(\text{CaCO}_3) = 0,1169 \text{ g}$ $m(\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}) = 5,2521 \text{ g}$ $m(\text{SiO}_2) = 0,2104 \text{ g}$ $m(\text{TRIS}) = 11,8963 \text{ g}$	800 °C; 6 h; in Luft	1500 °C; 4 h; in Luft

Materialsystem	Probennummer	Zusammensetzung	Stoffmenge, Einwaagen	Vorglühen	Hauptglühen
./.	AH-122	$(Y_{0,9970}Ce_{0,0015}Nd_{0,0015})_3(Mg_{1/3}Al_{1/3}Si_{1/3})_5O_{12}$	n = 5 mmol $m(Y_2O_3) = 1,6887 \text{ g}$ $m(Ce(NO_3)_3 \times 6 H_2O) = 0,0098 \text{ g}$ $m(Nd_2O_3) = 0,0039 \text{ g}$ $m(Mg(NO_3)_3 \times 6 H_2O) = 2,1369 \text{ g}$ $m(Al(NO_3)_3 \times 9H_2O) = 3,1260 \text{ g}$ $m(SiO_2) = 0,5009 \text{ g}$ $m(TRIS) = 16,0246 \text{ g}$	800 °C; 6 h; in Luft	1450 °C; 8 h; in Luft
	AH-123	$(Y_{0,9950}Ce_{0,0025}Nd_{0,0025})_3(Mg_{1/3}Al_{1/3}Si_{1/3})_5O_{12}$	n = 5 mmol $m(Y_2O_3) = 1,6850 \text{ g}$ $m(Ce(NO_3)_3 \times 6 H_2O) = 0,0163 \text{ g}$ $m(Nd_2O_3) = 0,0064 \text{ g}$ $m(Mg(NO_3)_3 \times 6 H_2O) = 2,1368 \text{ g}$ $m(Al(NO_3)_3 \times 9H_2O) = 3,1260 \text{ g}$ $m(SiO_2) = 0,5007 \text{ g}$ $m(TRIS) = 16,0249 \text{ g}$	800 °C; 6 h; in Luft	1450 °C; 8 h; in Luft
	AH-124	$(Y_{0,9900}Ce_{0,0050}Nd_{0,0050})_3(Mg_{1/3}Al_{1/3}Si_{1/3})_5O_{12}$	n = 5 mmol $m(Y_2O_3) = 1,6769 \text{ g}$ $m(Ce(NO_3)_3 \times 6 H_2O) = 0,0325 \text{ g}$ $m(Nd_2O_3) = 0,0127 \text{ g}$ $m(Mg(NO_3)_3 \times 6 H_2O) = 2,1369 \text{ g}$ $m(Al(NO_3)_3 \times 9H_2O) = 3,1263 \text{ g}$ $m(SiO_2) = 0,5006 \text{ g}$ $m(TRIS) = 16,0252 \text{ g}$	800 °C; 6 h; in Luft	1450 °C; 8 h; in Luft
	AH-192	$Y_3(Mg_{1/3}Al_{1/3}Si_{1/3})_5O_{12}$	n = 5 mmol $m(Y_2O_3) = 1,6938 \text{ g}$ $m(MgCO_3) = 0,7897 \text{ g}$ $m(Al(NO_3)_3 \times 9H_2O) = 3,1262 \text{ g}$ $m(SiO_2) = 0,5008 \text{ g}$ $m(TRIS) = 9,9612 \text{ g}$	800 °C; 6 h; in Luft	1450 °C; 8 h; in Luft

Materialsystem	Probennummer	Zusammensetzung	Stoffmenge, Einwaagen	Vorglühen	Hauptglühen
./.	AH-125	$(\text{Lu}_{0,9970}\text{Ce}_{0,0015}\text{Nd}_{0,0015})_3(\text{Mg}_{1/3}\text{Al}_{1/3}\text{Si}_{1/3})_5\text{O}_{12}$	n = 5 mmol $m(\text{Lu}_2\text{O}_3) = 2,9756 \text{ g}$ $m(\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \times 6 \text{ H}_2\text{O}) = 0,0097 \text{ g}$ $m(\text{Nd}_2\text{O}_3) = 0,0040 \text{ g}$ $m(\text{Mg}(\text{NO}_3)_3 \times 6 \text{ H}_2\text{O}) = 2,1368 \text{ g}$ $m(\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}) = 3,1262 \text{ g}$ $m(\text{SiO}_2) = 0,5011 \text{ g}$ $m(\text{TRIS}) = 16,0251 \text{ g}$	800 °C; 6 h; in Luft	1450 °C; 8 h; in Luft
	AH-126	$(\text{Lu}_{0,9950}\text{Ce}_{0,0025}\text{Nd}_{0,0025})_3(\text{Mg}_{1/3}\text{Al}_{1/3}\text{Si}_{1/3})_5\text{O}_{12}$	n = 5 mmol $m(\text{Lu}_2\text{O}_3) = 2,9696 \text{ g}$ $m(\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \times 6 \text{ H}_2\text{O}) = 0,0163 \text{ g}$ $m(\text{Nd}_2\text{O}_3) = 0,0065 \text{ g}$ $m(\text{Mg}(\text{NO}_3)_3 \times 6 \text{ H}_2\text{O}) = 2,1369 \text{ g}$ $m(\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}) = 3,1263 \text{ g}$ $m(\text{SiO}_2) = 0,5006 \text{ g}$ $m(\text{TRIS}) = 16,0253 \text{ g}$	800 °C; 6 h; in Luft	1450 °C; 8 h; in Luft
	AH-127	$(\text{Lu}_{0,9900}\text{Ce}_{0,0050}\text{Nd}_{0,0050})_3(\text{Mg}_{1/3}\text{Al}_{1/3}\text{Si}_{1/3})_5\text{O}_{12}$	n = 5 mmol $m(\text{Lu}_2\text{O}_3) = 2,9547 \text{ g}$ $m(\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \times 6 \text{ H}_2\text{O}) = 0,0326 \text{ g}$ $m(\text{Nd}_2\text{O}_3) = 0,0127 \text{ g}$ $m(\text{Mg}(\text{NO}_3)_3 \times 6 \text{ H}_2\text{O}) = 2,1369 \text{ g}$ $m(\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}) = 3,1263 \text{ g}$ $m(\text{SiO}_2) = 0,5008 \text{ g}$ $m(\text{TRIS}) = 16,0252 \text{ g}$	800 °C; 6 h; in Luft	1450 °C; 8 h; in Luft
	AH-193	$\text{Lu}_3(\text{Mg}_{1/3}\text{Al}_{1/3}\text{Si}_{1/3})_5\text{O}_{12}$	n = 3,5 mmol $m(\text{Lu}_2\text{O}_3) = 2,0892 \text{ g}$ $m(\text{Mg}(\text{NO}_3)_3 \times 6 \text{ H}_2\text{O}) = 1,4959 \text{ g}$ $m(\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}) = 2,1883 \text{ g}$ $m(\text{SiO}_2) = 0,3506 \text{ g}$ $m(\text{TRIS}) = 10,0146 \text{ g}$	800 °C; 6 h; in Luft	1500 °C; 8 h; in Luft

Material-klasse	Proben-nummer	Zusammensetzung						Ca <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	EuN	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	1. Glühung	2. Glühung	Anmerkungen
		Ca	Eu	Nd	Si	N	O							
Ca-2-5-8-Nitrid	AK-N043	(Ca 1,0000	Eu 0,0000	Nd 0,0000	Si 2,0000	N 8,0000	0,4942	0,0000	0,0000	1,1695	1600°C; 8h; inN <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> (90/10)		5 % Ca Überschuss	
Ca-2-5-8-Nitrid	AK-N046	(Ca 0,9800	Eu 0,0000	Nd 0,0200	Si 2,0000	N 8,0000	0,4843	0,0000	0,0338	1,1695	1600°C; 8h; inN <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> (90/10)		5 % Ca Überschuss	
Ca-2-5-8-Nitrid	AK-N078	(Ca 0,9800	Eu 0,0200	Nd 0,0000	Si 2,0000	N 8,0000	0,4842	0,0332	0,0000	1,1691	1500°C; 8h; inN <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> (90/10)		5 % Ca Überschuss	
Ca-2-5-8-Nitrid	AK-N217	(Ca 0,9600	Eu 0,0200	Nd 0,0200	Si 2,0000	N 8,0000	0,4744	0,0333	0,0336	1,1691	1500°C; 8h; inN <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> (90/10)			
Ca-2-5-8-Nitrid	AK-N218	(Ca 0,9400	Eu 0,0200	Nd 0,0400	Si 2,0000	N 8,0000	0,4645	0,0335	0,0673	1,1693	1500°C; 8h; inN <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> (90/10)			
Ca-2-5-8-Nitrid	AK-N221	(Ca 0,9600	Eu 0,0200	Nd 0,0200	Si 2,0000	N 8,0000	0,4744	0,0333	0,0336	1,1695	1500°C; 8h; inN <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> (90/10)	1500°C; 8h; inN <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> (90/10)		
Ca-2-5-8-Nitrid	AK-N222	(Ca 0,9400	Eu 0,0200	Nd 0,0400	Si 2,0000	N 8,0000	0,4645	0,0332	0,0674	1,1690	1500°C; 8h; inN <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> (90/10)	1500°C; 8h; inN <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> (90/10)		

Material-klasse	Proben-nummer	Zusammensetzung						Sr <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	EuN	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	1. Glühung	2. Glühung	Anmerkungen
		Sr	Eu	Nd	Si	N	O							
Sr-2-5-8-Nitrid	AK-N044	(Sr 1,0000	Eu 0,0000	Nd 0,0000	Si 2,0000	N 8,0000	0,9695	0,0000	0,0000	1,1692	1600°C; 8h; inN <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> (90/10)		5 % Sr Überschuss	
Sr-2-5-8-Nitrid	AK-N047	(Sr 0,9800	Eu 0,0000	Nd 0,0200	Si 2,0000	N 8,0000	0,9502	0,0000	0,0335	1,1689	1600°C; 8h; inN <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> (90/10)		5 % Sr Überschuss	
Sr-2-5-8-Nitrid	AK-N080	(Sr 0,9800	Eu 0,0200	Nd 0,0000	Si 2,0000	N 8,0000	0,9502	0,0331	0,0000	1,1689	1600°C; 8h; inN <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> (90/10)		5 % Sr Überschuss	
Sr-2-5-8-Nitrid	AK-N081	(Sr 0,9800	Eu 0,0200	Nd 0,0000	Si 2,0000	N 8,0000	0,9501	0,0332	0,0000	1,1691		1600°C; 8h; inN <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> (90/10)	4g N080 + 0,8g Sr <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	
Sr-2-5-8-Nitrid	AK-N192	(Sr 0,9900	Eu 0,0050	Nd 0,0050	Si 2,0000	N 8,0000	0,9599	0,0083	0,0086	1,1690	1600°C; 8h; inN <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> (90/10)		20 % Sr <sub>3</sub> N <sub>2</sub> Überschuss	
Sr-2-5-8-Nitrid	AK-N194	(Sr 0,9900	Eu 0,0050	Nd 0,0050	Si 2,0000	N 8,0000	0,9599	0,0085	0,0085	1,1692		1600°C; 8h; inN <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> (90/10)	2. Glühung von N192	
Sr-2-5-8-Nitrid	AK-N198	(Sr 0,9750	Eu 0,0050	Nd 0,0200	Si 2,0000	N 8,0000	0,9454	0,0084	0,0335	1,1690	1600°C; 8h; inN <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> (90/10)		20 % Sr <sub>3</sub> N <sub>2</sub> Überschuss	
Sr-2-5-8-Nitrid	AK-N199	(Sr 0,9650	Eu 0,0050	Nd 0,0300	Si 2,0000	N 8,0000	0,9357	0,0086	0,0506	1,1694	1600°C; 8h; inN <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> (90/10)		20 % Sr <sub>3</sub> N <sub>2</sub> Überschuss	
Sr-2-5-8-Nitrid	AK-N200	(Sr 0,9550	Eu 0,0050	Nd 0,0400	Si 2,0000	N 8,0000	0,9259	0,0083	0,0674	1,1690	1600°C; 8h; inN <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> (90/10)		20 % Sr <sub>3</sub> N <sub>2</sub> Überschuss	
Sr-2-5-8-Nitrid	AK-N201	(Sr 0,9600	Eu 0,0200	Nd 0,0200	Si 2,0000	N 8,0000	0,9308	0,0332	0,0336	1,1691	1600°C; 8h; inN <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> (90/10)		20 % Sr <sub>3</sub> N <sub>2</sub> Überschuss	
Sr-2-5-8-Nitrid	AK-N202	(Sr 0,9400	Eu 0,0200	Nd 0,0400	Si 2,0000	N 8,0000	0,9114	0,0335	0,0678	1,1693	1600°C; 8h; inN <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> (90/10)		20 % Sr <sub>3</sub> N <sub>2</sub> Überschuss	

Material-klasse	Proben-nummer	Zusammensetzung						Ba <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	EuN	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	1. Glühung	2. Glühung	Anmerkungen
		Ba	Eu	Nd	Si	N	O							
Ba-2-5-8-Nitrid	AK-N045	(Ba 1,0000	Eu 0,0000	Nd 0,0000	Si 2,0000	N 8,0000	3,2999	0,0000	0,0000	1,1694	1600°C; 8h; inN <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> (90/10)		5 % Ba Überschuss	
Ba-2-5-8-Nitrid	AK-N048	(Ba 0,9800	Eu 0,0200	Nd 0,0000	Si 2,0000	N 8,0000	3,2338	0,0336	0,0000	1,1694	1600°C; 8h; inN <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> (90/10)		5 % Ba Überschuss	
Ba-2-5-8-Nitrid	AK-N079	(Ba 0,9800	Eu 0,0000	Nd 0,0200	Si 2,0000	N 8,0000	3,2340	0,0000	0,0336	1,1693	1500°C; 8h; inN <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> (90/10)		5 % Ba Überschuss	
Ba-2-5-8-Nitrid	AK-N193	(Ba 0,9900	Eu 0,0050	Nd 0,0050	Si 2,0000	N 8,0000	3,2666	0,0084	0,0084	1,1690	1600°C; 8h; inN <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> (90/10)		20 % Sr <sub>3</sub> N <sub>2</sub> Überschuss	
Ba-2-5-8-Nitrid	AK-N195	(Ba 0,9900	Eu 0,0050	Nd 0,0050	Si 2,0000	N 8,0000	3,2667	0,0086	0,0086	1,1691		1600°C; 8h; inN <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> (90/10)	2. Glühung von N195	
Ba-2-5-8-Nitrid	AK-N203	(Ba 0,9750	Eu 0,0050	Nd 0,0200	Si 2,0000	N 8,0000	3,2174	0,0085	0,0339	1,1694	1600°C; 8h; inN <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> (90/10)			
Ba-2-5-8-Nitrid	AK-N204	(Ba 0,9550	Eu 0,0050	Nd 0,0400	Si 2,0000	N 8,0000	3,1517	0,0084	0,0674	1,1695	1600°C; 8h; inN <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> (90/10)			
Ba-2-5-8-Nitrid	AK-N215	(Ba 0,9600	Eu 0,0200	Nd 0,0200	Si 2,0000	N 8,0000	3,1681	0,0335	0,0335	1,1692	1600°C; 8h; inN <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> (90/10)			
Ba-2-5-8-Nitrid	AK-N216	(Ba 0,9400	Eu 0,0200	Nd 0,0400	Si 2,0000	N 8,0000	3,1021	0,0334	0,0678	1,1690	1600°C; 8h; inN <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> (90/10)			
Ba-2-5-8-Nitrid	AK-N219	(Ba 0,9600	Eu 0,0200	Nd 0,0200	Si 2,0000	N 8,0000	3,1679	0,0332	0,0339	1,1694	1600°C; 8h; inN <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> (90/10)	1600°C; 8h; inN <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> (90/10)		
Ba-2-5-8-Nitrid	AK-N220	(Ba 0,9400	Eu 0,0200	Nd 0,0400	Si 2,0000	N 8,0000	3,1023	0,0333	0,0675	1,1690	1600°C; 8h; inN <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> (90/10)	1600°C; 8h; inN <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> (90/10)		
Ba-2-5-8-Nitrid	AK-N223	(Ba 0,9600	Eu 0,0200	Nd 0,0200	Si 2,0000	N 8,0000	3,1680	0,0334	0,0337	1,1693	1600°C; 8h; inN <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> (90/10)	1600°C; 8h; inN <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> (90/10)		
Ba-2-5-8-Nitrid	AK-N224	(Ba 0,9400	Eu 0,0200	Nd 0,0400	Si 2,0000	N 8,0000	3,1018	0,0332	0,0674	1,1694	1500°C; 8h; inN <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> (90/10)			
Ba-2-5-8-Nitrid	AK-N225	(Ba 0,9400	Eu 0,0200	Nd 0,0400	Si 2,0000	N 8,0000	3,1019	0,0336	0,0675	1,1693	1500°C; 8h; inN <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> (90/10)	1500°C; 8h; inN <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> (90/10)		
Ba-2-5-8-Nitrid	AK-N226	(Ba 0,9400	Eu 0,0200	Nd 0,0400	Si 2,0000	N 8,0000	3,1019	0,0332	0,0672	1,1691	1500°C; 8h; inN <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> (90/10)	1500°C; 8h; inN <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> (90/10)		